

# Entwicklung spezieller Holzwerkstoffe für die Herstellung Silicium-infiltrierter Siliciumkarbid-Keramik

Dissertation von  
Andreas Florian Hofenauer



Technische Universität München  
Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt  
Department für Biogene Rohstoffe und Technologie der Landnutzung  
Fachgebiet Angewandte Holzbiologie

## Entwicklung spezieller Holzwerkstoffe für die Herstellung Silicium-infiltrierter Siliciumkarbid-Keramik

Andreas Florian Hofenauer

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Walter Warkotsch  
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Jörg Fromm  
2. Univ.-Prof. Dr. Dr. habil. Dr. h.c. Gerd Wegener  
3. Univ.-Prof. Dr. Walter Krenkel, Universität Bayreuth  
(schriftliche Beurteilung)

Die Dissertation wurde am 18.11.2004 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 25.02.2005 angenommen.



## **Vorwort:**

Die vorliegende Dissertation entstand in der Zeit von August 2001 bis November 2004. Viele Menschen haben zur Vollendung dieser Arbeit beigetragen, und ich möchte hier die Gelegenheit nutzen, meinen Dank dafür auszusprechen.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Jörg Fromm, der mir das äußerst interessante Projekt anvertraut hat, mir viel Freiraum gewährte und zudem für die nötige Unterstützung sorgte. Ebenso zum Dank verpflichtet bin ich meinem Zweitkorrektor Herrn Prof. Dr. Dr. habil. Dr. h.c. Gerd Wegener, der das Projekt mit begleitet hat. Herrn Prof. Dr. Walter Warkotsch danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Ebenso gilt mein besonderer Dank Herrn Dipl. Holzwirt Fritz Tröger, der nicht nur fachlich die Arbeit erheblich bereichert hat, sondern auch menschlich eine wichtige Unterstützung war. Herrn Peter Hainzinger bin ich für die große Unterstützung und für die Einweisung in die Holzwerkstoffherstellung sehr dankbar.

Einen erheblichen Anteil an dem Gelingen dieser Arbeit hat Herr Dr. Olaf Treusch. Als Mitdoktorand prägte er bei mir nachhaltig das wissenschaftliche Arbeiten und sorgte durch vorbildlich kameradschaftliches Verhalten für ein sehr angenehmes Arbeitsklima.

Frau Monika Rinas danke ich für das Anfertigen zahlreicher Mikrotomschnitte, welche dieser Arbeit Farbe verliehen haben. Herrn Dr. Matthias Arendt danke ich für die Unterstützung bei der Elektronenmikroskopie. Frau Brigitte Hadler schulde ich großen Dank für die Präparation und die mikroskopische Ablichtung der C-Template und Keramiken, was diese Arbeit erst ermöglicht hat.

Von großer Wichtigkeit in diesem Projekt waren die Werkstätten der Holzforschung München. Ich möchte Herrn Bruno Fischer, Herrn Roland Braun, Herrn Wolfgang Weber, Herrn Manfred Binder sowie Herrn Hans Schulze für deren hervorragende Arbeit meinen Dank aussprechen.

Mein besonderer Dank gilt unserem Projektpartner, dem Institut für Bauweisen und Konstruktionsforschung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt in Stuttgart, wo die HT-Pyrolyse und die Silicierung der C-Template stattfand. Ich möchte in diesem Zusammenhang Frau Dipl. Mineralogin Michaela Gahr, Herrn Dr. Jens Schmidt sowie Herrn Prof. Dr. Walter Krenkel für die gute Zusammenarbeit und die große fachliche Unterstützung meinen besonderen Dank aussprechen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Hans-Dietrich Quednau für die Unterstützung bei statistischen Fragen. Ebenso danke ich Herrn PD. Dr. Dietmar Matthies und Herrn PD. Dr. Hans-Jörg Vogel für wichtige Denkanstöße bei der Bildanalyse. Großen Dank schulde ich Herrn Dipl. Forstwirt Olaf Strehl für die Einweisung in die C-Programmierung und für die Unterstützung bei der Bildanalyse. Danken möchte ich auch Herrn Dr. Cordt Zollfrank für seine fachliche Unterstützung im Bereich biogene Keramik.

Ebenso will ich Herrn Dr. Klaus Henrichs meinen großen Dank aussprechen, der durch seine Ratschläge zum Gelingen dieser Arbeit einen wichtigen Beitrag geleistet hat.

Besonders möchte ich auch meinen Eltern danken, die gerade in der letzten Phase dieser Arbeit eine wichtige Unterstützung darstellten.

Schließlich sei auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung des Projektes gedankt.

# INHALTSVERZEICHNIS

Seite

<b>1 EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>2 GRUNDLAGEN</b>	<b>4</b>
2.1 Technische Keramik - Siliciumkarbid (SiC)	4
2.1.1 Siliciumkarbidwerkstoffe auf der Basis von Pulversintertechnik (SSiC/HPSiSiC)	6
2.1.2 Siliciumkarbidwerkstoffe auf der Basis von Siliciuminfiltration	6
2.1.3 Biomorphe Siliciumkarbid-Keramik	13
2.1.4 SiC-Keramik auf der Basis von Holzwerkstoffen und verpressten Naturfasern	15
2.2 Holzwerkstoffe	18
2.2.1 Definition	18
2.2.2 Rohstoffe	20
2.2.3 Wichtige Einflussparameter bei Holzwerkstoffen	30
2.3 Pyrolyse	33
2.3.1 Pyrolyse von Holz	33
2.3.2 Pyrolyse von Duroplasten	37
2.3.3 Pyrolyse von Holzwerkstoffen	39
2.4 Formen des Kohlenstoffes	39
2.5 Siliciuminfiltration - Bildung des Siliciumkarbids	41
<b>3 VORGEHENSWEISE</b>	<b>44</b>
3.1 "Screening"	45
3.2 Herstellung optimierter Holzwerkstoffe	45
3.3 "Upscaling" und Einsatz von Additiven	46
<b>4 MATERIAL UND METHODEN</b>	<b>47</b>
4.1 Material	47
4.1.1 "Screening"	47
4.1.2 Herstellung optimierter Holzwerkstoffe	47
4.2 Realisierte Prüfreiien	52
4.2.1 Prüfreiien auf der Basis von Buchenfasern (HW 630 PU)	53
4.2.2 Prüfreiien auf der Basis von Fichtenspänen (BK40/90)	53
4.2.3 Prüfreiien auf der Basis von Fichtenfasern (S 150 tr)	55
4.2.4 Prüfreiien auf der Basis von Cellulosefasern (Vivapur 105)	56
4.3 Methoden	57
4.3.1 Hochtemperaturprozesse	57
4.3.1.1 Pyrolyse	57
4.3.1.2 Silicierung	59
4.3.2 Analytik	59
4.3.2.1 Mikroskopische Untersuchungen	59
4.3.2.2 Bildanalyse	60
4.3.2.3 Physikalische Untersuchungen	65
4.3.2.4 Bestimmung der Phasenzusammensetzung der Keramik	72

<b>5</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	<b>74</b>
5.1	"Screening" herkömmlicher Holzwerkstoffe	74
5.1.1	Struktur und Isotropie der kommerziellen Holzwerkstoffe	74
5.1.2	Dichteprofil	80
5.1.3	Veränderungen während der Pyrolyse	81
5.1.4	Silicierung	84
5.2	Selbst hergestellte spezielle Holzwerkstoffe	86
5.2.1	Auswahl des Bindemittels und Herstellung eines gradientenfreien Plattenquerschnitts	86
5.2.2	Einfluss der Holzwerkstoffparameter auf die Struktur der Holzwerkstoffe	90
5.2.2.1	Einfluss der Rohdichte	91
5.2.2.2	Einfluss der Bindemittelmenge	93
5.2.2.3	Einfluss der Partikelgestalt	95
5.2.3	Einfluss der Holzwerkstoffparameter auf die Veränderungen bei der Pyrolyse	98
5.2.3.1	Einfluss der Rohdichte	98
5.2.3.2	Einfluss der Bindemittelmenge	105
5.2.3.3	Einfluss der Partikelgestalt	120
5.2.4	Einfluss der Holzwerkstoffparameter auf die Struktur der C-Template	136
5.2.4.1	Einfluss der Rohdichte	137
5.2.4.2	Einfluss der Bindemittelmenge	147
5.2.4.3	Einfluss der Partikelgestalt	155
5.2.5	Einfluss der Holzwerkstoffparameter auf das Infiltrationsverhalten der C-Template	168
5.2.5.1	Einfluss der Rohdichte	168
5.2.5.2	Einfluss der Bindemittelmenge	177
5.2.5.3	Einfluss der Partikelgestalt	185
5.2.6	Einfluss der Holzwerkstoffparameter auf die SiSiC-Keramik	191
5.2.6.1	Einfluss der Rohdichte	191
5.2.6.2	Einfluss der Bindemittelmenge	204
5.2.6.3	Einfluss der Partikelgestalt	210
<b>6</b>	<b>SCHLUSSFOLGERUNGEN</b>	<b>219</b>
6.1	Bedeutung der Partikelgestalt	219
6.1.1	Herstellung des Grünkörpers	219
6.1.2	Pyrolyse	219
6.1.3	Silicierung	220
6.2	Bedeutung des Bindemittels	221
6.2.1	Herstellung des Grünkörpers	221
6.2.2	Pyrolyse	222
6.2.3	Silicierung	222
6.3	Bedeutung der Rohdichte	224
6.3.1	Herstellung des Grünkörpers	224
6.3.2	Pyrolyse	225
6.3.3	Silicierung	227
6.4	Gezielte Herstellung der Holzwerkstoffe	237

6.5 Vergleich mit herkömmlicher SiSiC-Keramik . . . . .	242
6.5.1 Kosten. . . . .	242
6.5.2 Formgebung . . . . .	243
6.5.3 Eigenschaften der Keramik . . . . .	244
<b>7 AUSBLICK . . . . .</b>	<b>246</b>
7.1 Additive . . . . .	246
7.2 Einsatz von Pressformen . . . . .	251
<b>8 ZUSAMMENFASSUNG . . . . .</b>	<b>253</b>
<b>9 LITERATURVERZEICHNIS . . . . .</b>	<b>255</b>
<b>10 DARSTELLUNGSVERZEICHNIS . . . . .</b>	<b>265</b>
<b>11 ANHANG . . . . .</b>	<b>274</b>
<b>12 VORTRÄGE UND VERÖFFENTLICHUNGEN . . . . .</b>	<b>314</b>
12.1 Vorträge . . . . .	314
12.2 Veröffentlichungen . . . . .	314

## 1 EINLEITUNG

Keramik stellt einen sehr alten, bereits in der Frühgeschichte der Menschheit bekannten Werkstoff dar. Davon zeugen 24.000 Jahre alte Keramikfiguren. In Mitteleuropa wurden vor 7.000 bis 8.000 Jahren keramische Nutzgefäße aus bildsamen keramischen Massen geformt und gebrannt. Mit dem Sesshaftwerden der Menschen entstanden erste Ziegelsteine. Als Hochtemperaturwerkstoff kam Keramik als kaolinitisch oder kieselig gebundener Sandstein in der Hüttentechnik für den Bau von Schmelz- und Prozessöfen bereits im Mittelalter zum Einsatz. Zu dieser Zeit begann auch die Bedeutung der Keramik als Korrosionsschutzstoff in Form von säurefestem Steinzeug und Porzellan. In der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts stellte die Elektrokeramik eine wichtige Triebfeder für die industrielle Entwicklung dar (2).

In der heutigen Zeit ist die Entwicklung von Keramik im technischen Bereich bei weitem noch nicht abgeschlossen. Die Anforderungen an Hochleistungswerkstoffe steigen rasant, und keramische Werkstoffe gewinnen aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften mehr und mehr im High-Tech-Bereich an Bedeutung.

Siliciumkarbid zählt im technischen Bereich zu den wichtigsten keramischen Werkstoffen. Es ist hochwarm- und abriebsfest und zeigt eine geringe thermische Ausdehnung bei guter Wärmeleitfähigkeit. Seine hohe Härte und geringe Dichte runden die außergewöhnlich guten mechanischen Eigenschaften ab. Zusätzlich weist Siliciumkarbid eine hervorragende Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit gegenüber Säuren und Laugen bzw. Aschen und Schlackenbestandteilen auf. All diese Eigenschaften machen Siliciumkarbid zu einem idealen Konstruktionswerkstoff für die Hochtemperaturtechnik, den Wärmemaschinenbau sowie den chemischen Apparatebau (30).

Neben der klassischen Pulversintertechnik stellt die Schmelzinfiltration von Formkörpern aus Siliciumkarbid und Kohlenstoff sowie von Kohlefaserfilzen oder porösen Kohlenstoffen petrochemischer Herkunft eine Herstellungsmöglichkeit von Siliciumkarbidkeramik dar. Diese so genannte reaktionsinfiltrierte Siliciumkarbidkeramik (SiSiC-Keramik) weist gegenüber der Pulversintertechnik den Vorteil auf, dass beim Keramisierungsprozess kein Schwund auftritt und somit große und komplexe Formteile mit präzisen Abmessungen hergestellt werden können (2).

Eine unkonventionelle Herstellungsrouten für SiSiC-Keramik stellten BYRNE und NAGLE (1997) vor (34). Diese berichteten von der Pyrolyse natürlicher Hölzer und der anschließenden Silicierung der resultierenden Kohlenstoffkörper. Seitdem beschäftigen sich weltweit Forscher mit der Umwandlung von Massivholz in SiSiC-Keramik (34,39,40,41,42,

46,47,81). Der besondere Charme dieser Herstellungsrouten besteht einerseits in dem billigen und nachwachsenden Rohstoff Holz und andererseits darin, dass sich die Struktur von Massivholz auf die resultierende Keramik überträgt.

### **Problemstellung und Zielsetzung:**

Der inhomogene Aufbau von Holz wie zum Beispiel verschiedene Zelltypen, Jahrringe und Holzfehler, die Anisotropie von Holz sowie die mangelnde Möglichkeit, gezielt Eigenschaften einzustellen und zu reproduzieren, gestalten den Einsatz dieser biomorphen Keramik im technischen Bereich schwierig.

Ziel für eine holzbasierende Keramikherstellung für technische Anwendung stellt demnach die Homogenisierung des Ausgangsstoffes Holz dar, um den Anforderungen an technische Keramik mehr gerecht zu werden.

### **Vorgehensweise:**

Der Einsatz technischer Hölzer (Holzwerkstoffe) als Vorkörper bei der Keramikherstellung bietet den Vorteil des günstigen und nachwachsenden Rohstoffes Holz einerseits, technische Hölzer weisen jedoch andererseits gegenüber Massivholz eine weitaus höhere Homogenität, Isotropie und Reproduzierbarkeit auf. Erste erfolgreiche Versuche der Keramisierung derartiger holzbasierender Werkstoffe wurden vom deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Institut für Bauweisen und Konstruktionsforschung vorgestellt (48,49). Aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse wurde in der Folge der Entschluss gefasst, in einem Gemeinschaftsprojekt mit der Holzforschung München, Technische Universität München das Potential von Holzwerkstoffen für die Herstellung von Siliciumkarbid grundlegend zu untersuchen. Im Rahmen dieses Gemeinschaftsprojektes entstand die hier vorgelegte Dissertationsarbeit.

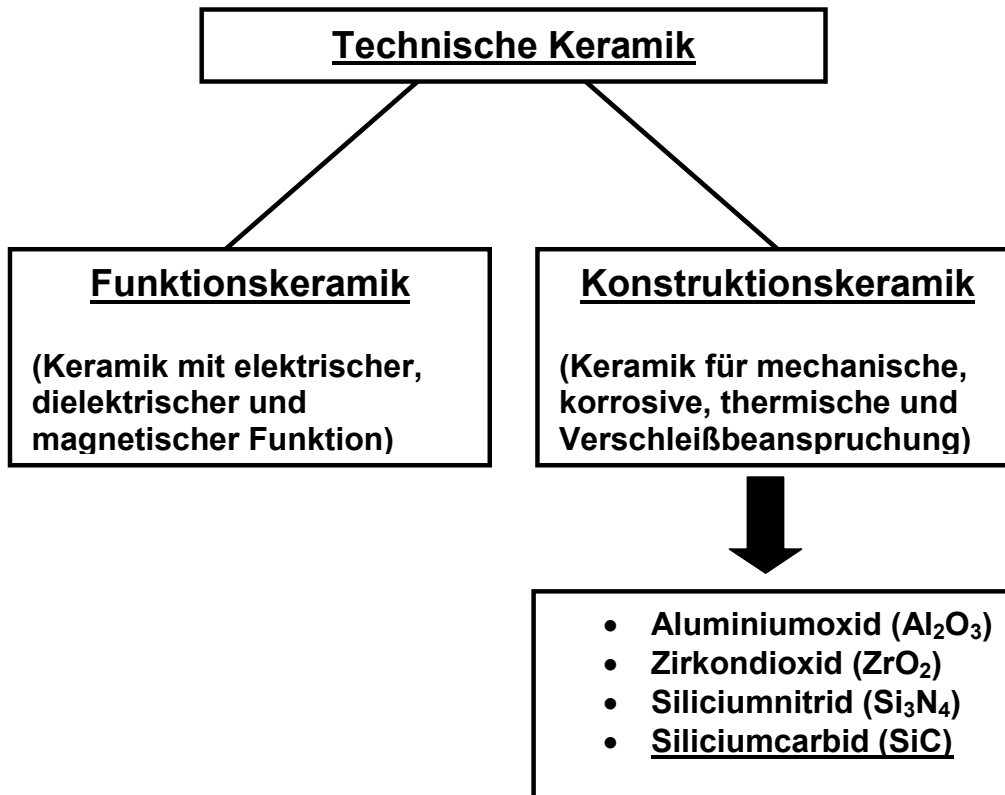
Ein Schwerpunkt des Projektes bestand zunächst darin, herkömmliche Holzwerkstoffe auf deren Tauglichkeit für die Keramisierung hin zu untersuchen. In einer zweiten Phase sollten gezielt Holzwerkstoffe hergestellt werden, die für die Umwandlung in Siliciumkarbidkeramik optimiert sind. Dazu wurde zunächst der Einfluss der wichtigsten Holzwerkstoffparameter Rohdichte, Bindemittelmenge und Partikelgestalt auf den Herstellungsprozess und die resultierende Keramik untersucht. Im Vordergrund standen dabei die Betrachtung der Struktur der Grünkörper, des Pyrolyseverhaltens, der Struktur der resultierenden Kohlenstoffkörper, des Infiltrationsverhaltens der resultierenden Kohlenstoffkörper sowie die Phasenzusammensetzung, Struktur und mechanischen Eigenschaften der resultierenden Keramik. Die Zielvorstellung dieser grundlegenden Versuche bestand darin, das Potential von

Holzwerkstoff-basierender Keramik aufzuzeigen und gezielt von dem Anforderungsprofil der Keramik eindeutig auf den dafür herzustellenden Holzwerkstoff schließen zu können.

## 2 GRUNDLAGEN

### 2.1 Technische Keramik - Siliciumkarbid (SiC)

*Allgemeines*



**Abb. 1:** Bereiche technischer Keramik

Unter Keramik versteht man im engeren Sinne alle durch Sintern hergestellten, anorganischen und nichtmetallischen Werkstoffe, die zu mindestens 30 % aus kristallinen Stoffen oder Stoffgemischen bestehen. Keramikwerkstoffe, die im High-Tech-Bereich zur Anwendung kommen, werden als "Technische Keramik" bezeichnet. Im Bereich der technischen Keramik



**Tab. 1:** Werkstoffvergleich für mechanische Kenngrößen (k.A.: keine Angabe)  
(Verband der Keramischen Industrie 1999 (2))

	<b>Dichte</b>	<b>Biege- festigkeit</b>	<b>Zug- festigkeit</b>	<b>Bruch- zähigkeit</b>	<b>Härte</b>	<b>Max. Einsatz- temperatur</b>
	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\sigma_b$ [Mpa]	$\sigma_z$ [Mpa]	$K_{1C}$ [Mpam <sup>-2</sup> ]	[HV]	$T_{max}$ [°C]
<b>Stahl</b>	7,8	$-\sigma_z$	360 - 700	140	200 - 400	400
<b>Gusseisen</b>	7,3	300 -600	150 - 400	15 - 25	150 - 250	400
<b>Kunststoff</b>	0,9 - 2,2	10 - 150	10 - 705	0,3 - 4	k.A.	200
<b>Holz</b>	0,2 - 1,2	50 - 150	70 - 130	0,5 - 1	35 - 150	180
<b>Technische Keramik</b>	2,25 - 5,98	30 - 1400	k.A.	1 - 10,5	1200 - 3200	1000 - 2000

unterscheidet man wiederum zwischen Funktionskeramik (elektrische, dielektrische, magnetische Funktion) und Konstruktionskeramik (Konstruktionselemente für mechanische, korrosive, thermische und Verschleißbeanspruchung). In der Konstruktionskeramik herrschen Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und Zirkondioxid (ZrO<sub>2</sub>) als Oxidkeramik sowie Siliciumnitrid (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) und Siliciumkarbid (SiC) als Nichtoxidkeramik vor (1,2). Technische Keramik weist gegenüber anderen Werkstoffen eine hohe Härte und Festigkeit bei geringer Rohdichte auf und kann auch bei hohen Temperaturen eingesetzt werden. Ein großer Nachteil von Technischer Keramik liegt jedoch in ihrer in der Regel geringen Schadenstoleranz (Tabelle 1),

### *Siliciumkarbid*

Siliciumkarbid liegt in der Hochtemperaturmodifikation als hexagonales  $\alpha$ -SiC und in der Tieftemperaturmodifikation als kubisches  $\beta$ -SiC vor, wobei die Umwandlungstemperatur mit 2100 °C angegeben wird (3). Großtechnisch wird SiC nach dem Acheson-Verfahren aus Quarzsand und Koks in elektrischen Öfen hergestellt ( $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$ ). Aufgrund der zahlreichen kovalenten Bindungen zeichnet sich SiC durch eine besonders hohe Härte aus (Moshärte 9,6). SiC zeigt eine hohe Temperaturbeständigkeit bis über 2000 °C und ist gegenüber den meisten Agenzien äußerst widerstandsfähig (3,4).

Die wichtigsten keramischen Werkstoffe auf SiC-Basis sind drucklos gesintertes Siliciumkarbid (SSiC), heiß gepresstes Siliciumkarbid (HPSiC) und reaktionsgebundenes siliciuminfiltriertes Siliciumkarbid (SiSiC) (Tabelle 2). Diese auf SiC basierenden Werkstoffe zeichnen sich besonders durch hervorragende Hochtemperatureigenschaften, sehr gute Temperaturwechselbeständigkeit, geringe Wärmedehnung, hohe Verschleißfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit aus (2).

**Tab. 2:** Kennwerte von Werkstoffen auf SiC-Basis nach TIETZ 1994 (1) (k.A.: keine Angabe)

	<b>Rohdichte</b>	<b>Biege- festigkeit 25 °C</b>	<b>Biege- festigkeit 1000 °C</b>	<b>Bruch- zähigkeit</b>	<b>Linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient</b>
	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\sigma_{b25^\circ\text{C}}$ [MPa]	$\sigma_{b1000^\circ\text{C}}$ [MPa]	$K_{\text{IC}}$ [MPa*m <sup>0,5</sup> ]	$\alpha_{20^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}}$ [10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ]
<b>SSiC</b>	3,10	400	475	3,0	4,3
<b>HPSiC</b>	3,21	930	820	4,4	4,8
<b>SiSiC</b>	3,08	360	k.A.	3,6	4,3

### 2.1.1 Siliciumkarbidwerkstoffe auf der Basis von Pulversintertechnik (SSiC/HPSiC)

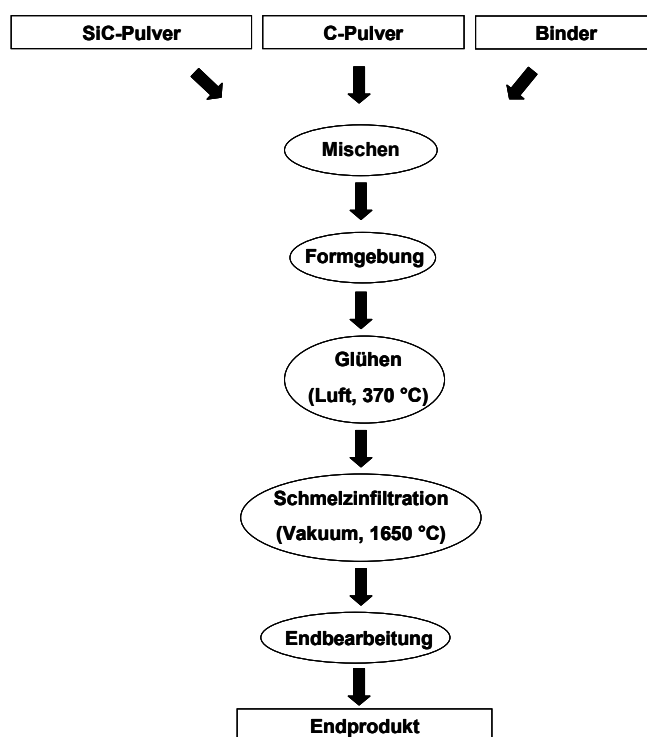
Beim drucklos gesinterten Siliciumcarbid (SSiC) wird mit Sinteradditiven versetztes feines SiC-Pulver (Korndurchmesser < 1 µm) nach der Formgebung bei Temperaturen bis 2200 °C gesintert. Die Dichte der resultierenden Keramik erreicht in der Regel über 95 Prozent des theoretischen Wertes und weist eine geschlossene Porosität auf (1,5). Werden beim Sintervorgang hohe Drücke angelegt (bis 1000 bar), erhält man heiß gepresstes Siliciumcarbid (HPSiC), welches mit einer Dichte von über 99 Prozent des theoretischen Wertes im Gegensatz zum SSiC nahezu porenfrei ist (6,7). Der Schwund des Werkstoffes bei dem Sinterprozess beträgt bis zu 20 % und limitiert aufgrund der Gefahr von Spannungen die Bauteilgröße (2,8). Typische Anwendungsgebiete dieser SiC-Keramik sind zum Beispiel Bauteile in Gasturbinen, Verbrennungsmotoren und Triebwerken (1).

### 2.1.2 Siliciumkarbidwerkstoffe auf der Basis von Siliciuminfiltration

#### *Herstellungsrouten mit primärem SiC*

Bei der Herstellung von reaktionsgebundener, siliciuminfiltrierter Siliciumkarbid-Keramik (SiSiC) wird in der Regel ein poröser Grünkörper bestehend aus SiC-Pulver und elementarem Kohlenstoff mit flüssigem Silicium im Vakuum drucklos infiltriert. Die Formgebung des Grünkörpers erfolgt nach klassischen keramischen Methoden wie z.B. Extrudieren, Spritzgießen oder Schlickerguß (9,10). Bei der Silicierung reagiert der Kohlenstoff des Grünkörpers mit dem eindringenden Silicium zu sekundärem SiC, welches die primären SiC-Körner miteinander verbindet ( $\text{Si}_{\text{flüssig}} + \text{C}_{\text{fest}} \rightarrow \text{SiC}_{\text{fest}} - 136 \text{ KJ/mol}$ ). Der restliche Porenraum wird mit elementarem Silicium gefüllt (1,2,11). Da die Volumenzunahme durch Bildung des sekundären SiC von dem Porenraum des Grünkörpers aufgefangen wird, erfährt

das Bauteil bei der Silicierung nahezu keine Veränderung der äußeren Abmessungen. Darin liegt einer der großen Vorteile dieses Herstellungsprozesses, da es somit möglich ist, größere und komplexere Formkörper mit präzisen Abmessungen herzustellen (2,9,12,13). Zudem ist eine deutlich geringere Prozesstemperatur (ca. 1425 - 1750 °C) im Gegensatz zur Pulversintertechnik nötig, wo Temperaturen von über 2000 °C üblich sind (9,14). Der SiC-Anteil kann in einem weiten Bereich variiert werden, liegt aber bei heute üblichen SiSiC-Qualitäten im Bereich von 85 - 90 % (9).



**Abb. 2:** Schema der klassischen SiSiC-Herstellung mit primärem SiC (REFEL-Verfahren)

Der Einsatzbereich von SiSiC ist aufgrund des Schmelzpunktes des elementaren Siliciums auf ca. 1380°C beschränkt, weist aber bis zu diesem Temperaturbereich eine sehr hohe Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit verbunden mit exzellenter Temperaturwechselbeständigkeit und Verschleißfestigkeit auf. Typische Anwendungen für diesen Werkstoff sind hochbelastete Brennerhilfsmittel (Rollen, Balken, Stützen usw.) sowie Brennerbauteile für direkte und indirekte Verbrennung (Flammrohre, Kekuperatoren und Strahlrohre). Zusätzlich kommt es im Maschinenbau als verschleißfestes und korrosionsbeständiges Bauteil (z.B. Gleitringdichtungen) zum Einsatz (2,11).

Als einer der ersten berichtete POPPER (1960) über die Herstellung von dichter reaktionsgebundener SiSiC-Keramik. Durch die Infiltration von SiC- und

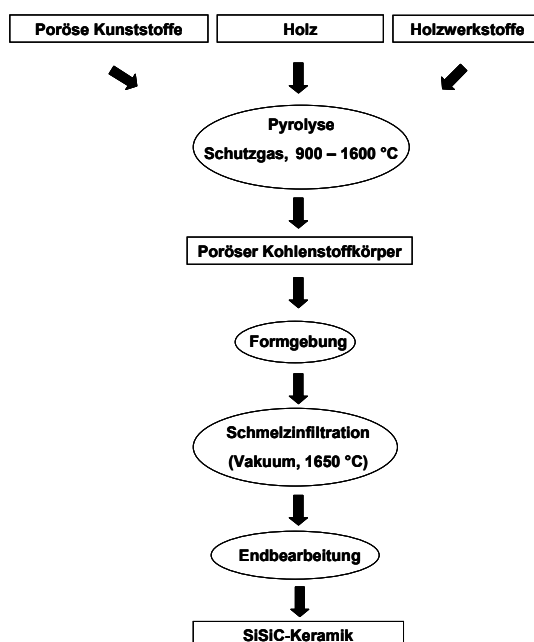
Kohlenstoffpulvergemischen mit Silicium stellte er Testbauteile wie z. B. Stäbe, Scheiben und Düsen mit Rohdichten über  $3,0 \text{ g/cm}^3$  her (15). Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde in England bei der U.K.A.E.A. Springfields das REFEL-SiSiC entwickelt, welches bis heute zu den besten SiSiC-Qualitäten zählt (11,16). Beim REFEL-Prozess (Abbildung 2) wird  $\alpha$ -SiC Pulver (Korndurchmesser  $< 15 \text{ }\mu\text{m}$ ), kolloidales Graphitpulver und Bindemittel auf Polymerbasis miteinander vermischt. Nach der Formgebung wird der Formkörper in Luft erhitzt, um das Bindemittel zu entfernen. Die dadurch entstehende Porosität dient bei der Silicierung ( $T = 1650 \text{ }^\circ\text{C}$ , Vakuum) als Transportkanäle für das Silicium. Die Mikrostruktur der resultierenden Keramik wurde als große  $\alpha$ -SiC-Körner ( $\varnothing 10 - 20 \text{ }\mu\text{m}$ ), die durch das neu gebildete  $\beta$ -SiC verbunden sind, und 10 - 15 Mass.-% elementares Silicium im Restporenraum beschrieben (16). In späteren Arbeiten konnte anhand von Rückstreu-Elektronenmikroskopie gezeigt werden, dass sich das bei der Silicierung neu bildende  $\beta$ -SiC größtenteils als kontinuierliche Schicht an die primären  $\alpha$ -SiC-Körner anlagert, welche dabei als Kristallisationskeime dienen. Feinkristallines  $\beta$ -SiC konnte nur in den Bereichen zwischen den primären SiC-Körnern nachgewiesen werden (17,18).

In zahlreichen weiteren Arbeiten wurde der Einfluss wichtiger Herstellungsparameter wie z.B. SiC-Korngröße oder Dichte und Bindemittelgehalt des Grünkörpers auf die Eigenschaften der resultierenden SiSiC-Keramik untersucht. KENNEDY (1986) konnte zeigen, dass im Korngrößenbereich  $800 - 100 \text{ }\mu\text{m}$  die Festigkeit der resultierenden Keramik mit abnehmender Größe der primären SiC-Körner stark zunimmt, und erklärt dies durch die Zunahme der Homogenität des Keramikgefüges. Unter  $100 \text{ }\mu\text{m}$  wurde eine deutlich geringere Zunahme der Festigkeit mit abnehmender Partikelgröße festgestellt. Dies führte KENNEDY (1986) auf eine Überlagerung des Partikelgrößeneffektes durch artifizielle Einflüsse bei der Präparation der Prüfkörper zurück (19). CHAKRABARTI et al. (1994) berichteten, dass bei sonst gleichen Bedingungen SiSiC-Keramik auf der Basis von  $\alpha$ -SiC-Körnern mit einem mittleren Durchmesser von  $0,2 \text{ }\mu\text{m}$  deutlich bessere mechanische Eigenschaften zeigte als Keramik, die aus SiC-Körnern mit einem mittleren Durchmesser von  $23,65 \text{ }\mu\text{m}$  hergestellt wurde (14). WILHELM, M. et al. (1999) untersuchten die Festigkeit von SiSiC-Keramik in Abhängigkeit der Korngröße des primären SiC im Bereich  $0,24 - 12,8 \text{ }\mu\text{m}$ . Dabei zeigte sich eine deutliche Steigerung der Festigkeit mit abnehmender Partikelgröße im Bereich  $12,8 - 1,5 \text{ }\mu\text{m}$  verursacht durch die zunehmende Homogenität des Gefüges. Unterhalb von  $1,5 \text{ }\mu\text{m}$  verschlechterte sich das Gefüge durch das Auftreten prozessbedingter Strukturfehler wie z.B. Pressfehler zunehmend, was zu einem deutlichen Rückgang der Festigkeit führte (12). Der Restsiliciumgehalt der Keramik wird maßgeblich von der Rohdichte und dem

Kohlenstoffgehalt des Grünkörpers beeinflusst. Dabei sinkt der Restsiliciumgehalt mit zunehmender Verdichtung und zunehmendem Bindemittelgehalt des Grünkörpers (20). Da die eigentliche Festigkeit der SiSiC-Keramik auf der SiC-Komponente beruht und Restporen gefüllt mit Silicium als Fehlerstellen des Gefüges zu werten sind, hat der Restsiliciumgehalt und die Größe der Restsiliciumaggregate einen wichtigen Einfluss auf die Eigenschaften der Keramik (19). KENNEDY (1986) konnte zeigen, dass wichtige mechanische Eigenschaften wie Biegefestigkeit, E-Modul, Bruchzähigkeit sowie Härte linear mit abnehmendem Restsiliciumgehalt im Restsiliciumbereich 25 - 5 Vol.-% zunehmen (19). CHAKRABARTI et al. (1994) bestätigten den linearen Zusammenhang für die Biegefestigkeit sowie Bruchzähigkeit im Restsiliciumbereich 10 - 50 Vol.-% (14). SUYAMA et al. (2003) erzielten durch den Einsatz von hochfeinem SiC-Pulver ( $\varnothing = 0,5 \mu\text{m}$ ) SiSiC-Keramik mit äußerst kleinen Restsiliciumaggregaten ( $\varnothing < 100 \text{ nm}$ ). Diese Keramiken zeigten aufgrund ihrer äußerst hohen Homogenität Biegefestigkeiten von über 1000 MPa bei einem Restsiliciumgehalt von 12 Vol.-% (21).

### *Herstellungsrouten ohne primäres SiC*

Neben der klassischen Route zur Herstellung reaktionsgebundener SiSiC Keramik, bei der ein Großteil der SiC-Komponente schon im Grünkörper in Form von SiC-Pulver vorhanden ist



**Abb. 3:** Mögliche Herstellungsrouten für SiSiC ohne Einsatz von primärem SiC

(z.B. REFEL-Verfahren), werden in der Literatur einige Herstellungsprozesse auf der Basis von Siliciuminfiltration reiner poröser Kohlenstoffkörper beschrieben. Das SiC der resultierenden Keramik stammt demnach ausschließlich aus der Reaktion des eindringenden Siliciums mit dem Kohlenstoff des Infiltrationskörpers. Eine Prozessroute für die Herstellung einer derartigen reaktionsinfiltrierten SiSiC-Keramik stellt die Schmelzinfiltration poröser amorpher Kohlenstoffkörper dar (Abbildung 3). Basisarbeit für Herstellung amorpher Kohlenstoffe auf der Basis von Polyfurfuryl-Alkohol leisteten FITZER et al. (1969) (22,23). CONSTANT et al. (1996) zeigten, dass durch die Pyrolyse von Gemischen aus Furfuryl-Alkohol und Ethylen-Glykol amorphe Kohlenstoffkörper mit maßgeschneiderter Mikroporosität hergestellt werden können. Dabei dient der Furfuryl-Alkohol als Kohlenstoffquelle und das Ethylen-Glykol als poren-schaffende Komponente. Mit Prozessparametern wie dem Mischungsverhältnis (Furfuryl : Glykol), dem Molekulargewicht des eingesetzten Glykols sowie dem Wasseranteil der Mischung, konnte das Mikroporensystem bezüglich Porosität, Porenkontinuität und Porengröße in einem weiten Bereich variiert werden (24). In zahlreichen Arbeiten wurde die Konvertierung derartiger für eine Infiltration mit Silicium optimierte Kohlenstoffkörper in reaktionsinfiltrierte SiSiC-Keramik beschrieben. SINGH et al. (1994) stellten auf der Basis von Furfuryl-Alkohol und Ethylen-Glykol Kohlenstoffkörper mit einer Rohdichte von  $0,87 \text{ g/cm}^3$  her. Bei diesen wurde eine enge Porengrößenverteilung mit einem mittleren Porendurchmesser von  $1,3 \text{ }\mu\text{m}$  eingestellt. Bei der Silicierung wurde nahezu der ganze Kohlenstoff konvertiert, und die resultierende SiSiC-Keramik zeigte bei einem Restsiliciumgehalt von 8 % eine mittlere Biegefestigkeit von  $369 \pm 28 \text{ MPa}$  (25). SANGSUWAN et al. (1999) beschrieben das Silicierverhalten derartiger Kohlenstoffkörper in Abhängigkeit der Porenmorphologie im Rohdichtebereich von  $0,70 - 0,77 \text{ g/cm}^3$  und einem mittlerem Porendurchmesser von etwa  $1,5 \text{ }\mu\text{m}$  (26). HOZER et al. (1995) silicierten amorphe Kohlenstoffkörper im Rohdichtebereich von  $0,65 - 0,80 \text{ g/cm}^3$  mit mittleren Porendurchmessern von  $1 - 3 \text{ }\mu\text{m}$ . Die mittels Mikrometer ermittelte lineare Dimensionsänderung bei der Silicierung lag dabei zwischen  $-0,41$  (Ausgangsdichte  $0,65 \text{ g/cm}^3$ ) und  $-0,06 \text{ %}$  (Ausgangsdichte  $0,80 \text{ g/cm}^3$ ). Aufgrund dieser geringen Dimensionsänderung und der guten Bearbeitbarkeit der Kohlenstoffkörper z.B. mit Graphitwerkzeugen unterstrichen HOZER et al. (1995) das Potential für endkonturnahe Produktion. Die resultierenden SiSiC-Werkstoffe wiesen Rohdichten im Bereich  $2,89 - 3,06 \text{ g/cm}^3$  und Restsiliciumgehalte im Bereich  $34,5 - 15,8 \text{ Vol.-%}$  auf. Die Biegefestigkeit lag zwischen  $400$  und  $600 \text{ MPa}$ , die Bruchzähigkeit im Bereich  $3,5 - 4,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  (27).

Neben dem Einsatz von reinem Silicium wird in der Literatur auch die Infiltration mit Silicium-Legierungen beschrieben. HOZER et al. (1996) infiltrierten auf Furfuryl-Alkohol und Glykol basierende Kohlenstoffe mit Silicium-Aluminium- und Silicium-Kupfer-Legierungen (Anteil Aluminium bis 28,6 mol-%, Anteil Kupfer bis 51,4 mol-%) und erzielten ein sich gegenseitig durchdringendes Gefüge von  $\beta$ -SiC (bis zu 85 Vol.-%) und einer zweiten Phase bestehend aus Silicium und dem duktilen Metall (28). SINGH et al. (1995) beschrieben den Einsatz von Silicium-Molybden-Legierungen (Molybden-Anteil bis 3,2 mol-%) für die Herstellung von reaktionsinfiltrierter SiC-Keramik. Anhand von Differenz-Thermoanalysen (DTA) sowie mikroskopischen und mechanischen Untersuchungen stellten sie fest, dass gegenüber der Infiltration mit reinem Silicium einerseits die Prozesstemperatur während der Keramisierung etwas sinkt ( $1478 \rightarrow 1436 \text{ }^\circ\text{C}$ ), was sie auf thermodynamische Effekte bei der Reaktion des Siliciums mit dem Kohlenstoff und bei der Ausbildung der zweiten Phase zurückführten, und zudem die Bruchzähigkeit der resultierenden Keramik von  $2,5 \pm 0,2$  auf  $3,3 \pm 0,2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  aufgrund der höheren Duktilität der Metallkomponente etwas ansteigt. Andererseits stellte sich heraus, dass je nach Molybden-Anteil eine größere Porosität des Kohlenstoffkörpers nötig ist, um eine komplette Konvertierung des Kohlenstoffes zu gewährleisten (29).

In einer umfassenden Arbeit hat GADOW (1986) unterschiedlich feste Kohlenstoffe sowie kohlenstoffgebundene Formkörper mit Kohlenstoff-Füllern auf deren Reaktionsverhalten mit flüssigem Silicium untersucht. Dabei zeigte sich, dass sich einkristallartige Graphite wie z.B. Naturgraphit oder pyrolytischer Graphit spontan und schnell umsetzen lassen. Während die Form des Feststoffes dabei grundsätzlich erhalten blieb, wurde eine Volumenzunahme von 160 % ermittelt. Die gute Umsetzbarkeit und die Volumenzunahme sind das Resultat von Delaminierungsprozessen der einzelnen Graphitschichten während der Silicierung. Amorphe glasartige Kohlenstoffe zeigten im Gegensatz dazu aufgrund der fehlenden Möglichkeit der Delaminierung und somit schweren Zugänglichkeit eine um etwa drei Zehnerpotenzen langsamere Umsetzungsgeschwindigkeit. Die Umsetzung kohlenstoffgebundener Formkörper mit Silicium führte zur Bildung maßhaltiger SiC-Formkörper. Der Grad der Umsetzung und die Umsetzungsgeschwindigkeit hingen stark von der Größe des zugänglichen Porenvolumenanteils, der Porenradienverteilung sowie der Korngröße der Kohlenstofffüller ab. Beim Einsatz von Kohlenstofffüllern mit einer Korngröße von 20 - 100  $\mu\text{m}$  konnte keine vollständige Konvertierung des Kohlenstoffes erreicht werden, was auf eine unzureichende offene Porosität des zu infiltrierenden Systems zurückgeführt wurde. Kompaktierte Ultrafeinkorn-Kohlenstoffkörper mit Gasrußen (Teilchendurchmesser 20 - 40 nm) und

synthetischen Graphitpulvern (Korndurchmesser 2,5 - 15  $\mu\text{m}$ ) als Füllstoffe ließen sich dagegen maßhaltig und schnell aufgrund hoher offener Porositäten (30 - 55 %) vollständig umsetzen (30).

Kohlenstofffasern in Form von Faserbündeln oder Filzen erleichtern die Herstellung komplex geformter und stabiler Vorkörper für die Schmelzinfiltration (31). MEHAN (1978) beschrieb die Herstellung von SiSiC-Keramik auf der Basis von Fasergerüsten aus Kohlenstoff. Dabei kamen sowohl unidirektional ausgerichtete Faserbündel als auch Faserfilze zum Einsatz. Der SiC-Gehalt der resultierenden Keramik lag zwischen 25 und 80 Vol.-% mit Restkohlenstoffgehalten von über 5 Vol.-%. Die Kohlenstofffaserbündel führten im Gegensatz zum Faserfilz zu einer deutlich anisotropen Keramik mit maximaler Biegefestigkeit von 501 MPa in axialer Richtung. Senkrecht zur Faserrichtung lag die Festigkeit deutlich niedriger. Die Erforschung derartig hergestellter SiSiC-Keramik führte zu den SILCOMP<sup>®</sup>-Werkstoffen von General Electric (32).

In einer umfassenden Arbeit beschrieb KRENKEL (2000) die Herstellung von keramischen Verbundwerkstoffen (ceramic matrix composites, CMC) auf der Basis des LSI-Prozesses (liquid silicon infiltration). Hierfür wurden Kohlenstofffaser-verstärkte Kunststoffe (CFK) pyrolysiert und anschließend mit flüssigem Silicium infiltriert. Die bei der Pyrolyse auftretenden Spannungen (Schrumpf der Kunststoffmatrix) führten zu einem Mikrorissystem des resultierenden C/C-Werkstoffes. Dieses Mikrorissystem ließ sich gezielt z.B. durch die Variation der Faser/Matrix-Bindung im CFK-Körper beeinflussen. Bei der Silicierung drang das Silicium kapillar über das Rissystem ein und reagierte mit anliegendem Matrixkohlenstoff sowie mit im Außenbereich der Kohlenstofffasersegmente liegenden Einzelfasern zu SiC. Die weitgehende Erhaltung der C/C-Faserbündel konnte dabei gewährleistet werden. Die typische Zusammensetzung eines aus diesem Herstellungsprozess stammenden C/C-SiC Standard-Laminats wurde mit 65,0 Vol.-% Kohlenstofffasern, 11,2 Vol.-% Kohlenstoffmatrix, 15,6 Vol.-% Siliciumkarbid, 4,2 Vol.-% Silicium und 4 Vol.-% Porosität angegeben. Typische Biegefestigkeiten von zwei-dimensional verstärkten C/C-SiC-Werkstoffen lagen im Bereich 80 - 300 MPa. Der große Vorteil dieses faserverstärkten keramischen Werkstoffes liegt in seiner gegenüber monolithischer SiSiC-Keramik deutlich erhöhten Schadenstoleranz aufgrund energiedissipierender Effekte wie Faser-Pullout, Rissumlenkung und multiplem Bruch (33).



### 2.1.3 Biomorphe Siliciumkarbid-Keramik

BYRNE und NAGLE (1997) beschrieben die Herstellung rissfreier monolithischer Kohlenstoffkörper durch die Pyrolyse von Holz. Bei dieser Untersuchung wurde ein breites Spektrum natürlicher Hölzer pyrolysiert, und die resultierenden Kohlenstoffkörper charakterisiert. Die Kohlenstoffkörper erwiesen sich als maßstäbliche Verkleinerung des Ausgangsholzes, behielten die Mikro- und Makrostruktur des Holzes bei und zeigten bis zu 28 % höhere Festigkeiten als das Ausgangsmaterial (34). Neben der Möglichkeit, auf diese Weise kostengünstige poröse monolithische Kohlenstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen herzustellen, beschrieben BYRNE und NAGLE (1997) den Einsatz derartiger biomorpher Kohlenstoffe als Ausgangsmaterial für weitere Werkstoffe. So wurde erstmals demonstriert, dass sich aus pyrolysiertem Holz C/C-Werkstoffe, Kohlenstoff-Epoxid-Werkstoffe sowie Siliciumkarbid-Werkstoffe herstellen lassen. Für die Umwandlung des biomorphen Kohlestoffes in Keramik wurde ein Sol-Gel-Infiltrationsprozess ( $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$ ), ein CVI-Prozess (chemical vapour infiltration) ( $\text{SiH}_4 + \text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{H}_2$ ) sowie eine Schmelzinfiltration mit Silicium ( $\text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{SiC}$ ) vorgeschlagen (35).

In den letzten Jahren ist die Keramisierung von Holz vielfach untersucht und in der Literatur beschrieben worden. GREIL et al. (1998) überführten verschiedene natürliche Hölzer wie Eiche (*Quercus robur* L.), Ahorn (*Acer pseudoplatanus* L.), Buche (*Fagus sylvatica* L.), Ebenholz (*Diospyros celebica* Bakh./D.), Balsaholz (*Ochroma lagopus* SW.) sowie Kiefer (*Pinus sylvestris* L.) mittels Schmelzinfiltration in biomorphe SiSiC-Keramik. Die Rohdichten der Kohlenstoffzwischenstufen lagen zwischen 0,06 - 0,87 g/cm<sup>3</sup>, die der resultierenden SiSiC-Keramik zwischen 2,02 und 2,58 g/cm<sup>3</sup> mit Restsiliciumgehalten zwischen 67 und 23 Mass.-%. Die resultierende Keramik war dabei dem Ausgangsgewebe bezüglich Mikro-, Meso- und Makrostruktur pseudomorph, d.h. die zellulare, hierarchische Struktur des Holzes wurde detailgetreu in den keramischen Werkstoff übertragen (36). Bei der mechanischen Charakterisierung der resultierenden Keramik stellten GREIL et al. (1998) ein gegenüber Holz etwas abgeschwächtes, aber immer noch deutlich ausgeprägtes anisotropes Verhalten fest. So lag z.B. die Biegefestigkeit des keramisierten Ahornholzes in axialer Richtung des ursprünglichen Holzes bei 200 MPa, senkrecht dazu nur bei 120 MPa. Dieses Verhalten wurde auf das anisotrope Porensystem der zellularen Holzstruktur zurückgeführt (37).

SHIN et al. (1999) keramisierten Eichenholz und erzielten eine SiSiC-Keramik mit einer mittleren Rohdichte von  $2,8 \text{ g/cm}^3$ , einer Biegefestigkeit von  $333 \pm 15 \text{ MPa}$  sowie einer Bruchzähigkeit von  $2,8 \pm 0,6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  (38).

MARTINEZ-FERNANDEZ et al. (2000) untersuchten die Druckfestigkeit biomorpher SiSiC-Keramik ausgehend von Mangobaumholz. Die Dichte der resultierenden Keramik lag bei  $2,69 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$  und der Restsiliciumgehalt bei  $35 \pm 4 \text{ Vol.-%}$ . Die Druckfestigkeit (Raumtemperatur) war in axialer Richtung mit  $1,3 \text{ GPa}$  deutlich höher als senkrecht zur Wachstumsrichtung des ursprünglichen Baumes mit  $400 \text{ MPa}$  (39).

SINGH et al. (2002) beschrieben die Herstellung von Holzkeramik auf der Basis von Ahorn- und Mahagoniholz. Dabei wurden Rohdichten der Keramik bis  $2,72 \text{ g/cm}^3$  erreicht. Die mittlere Biegefestigkeit der auf Ahorn basierenden Keramik lag bei  $344 \pm 58 \text{ MPa}$ , die Bruchzähigkeit bei  $2,6 \pm 0,2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  (40).

QUIAO et al. (2002) konvertierten Holz von Kiefer, Birke sowie Bambus in biomorphe SiSiC-Keramik. Dabei wurden Biegefestigkeiten der Keramik zwischen  $150 \text{ MPa}$  (Bambus) und  $250 \text{ MPa}$  (Birke) und Bruchzähigkeiten zwischen  $1,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  (Bambus) und  $3,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  (Birke) erzielt. Die Rohdichten der Keramik lagen dabei zwischen  $2,44$  und  $2,74 \text{ g/cm}^3$ . Während die Kohlenstoffkörper auf der Basis von Kiefer und Birke komplett in Keramik umgesetzt werden konnten, lag in der "Bambus-Keramik" mit  $26,6 \pm 1,5 \text{ Vol.-%}$  ein sehr hoher Restkohlenstoffgehalt vor (41).

Neben der Infiltration mit flüssigem Silicium wird in der Literatur auch die Umsetzung von Holzkohle in poröse Keramik mittels Gasphaseninfiltration beschrieben. So wurden unterschiedliche Hölzer wie Kiefer, Eiche, Buche sowie Ebenholz durch Pyrolyse und anschließender Infiltration mit gasförmigem Silicium, Siliciummonoxid (SiO) sowie Trichlormethylsilan ( $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ ) in hochporöse, zellulare SiC-Keramik überführt. Im Gegensatz zur Schmelzinfiltration sind die Zelllumina nicht mit elementarem Silicium gefüllt, so dass Porositäten der resultierenden Keramik bis  $80 \%$  erreicht wurden (42,43,44).

Ein weiterer Ansatz, poröse SiC-Keramik auf der Basis natürlicher Hölzer herzustellen, besteht in der  $\text{SiO}_2$ -Sol-Infiltration von Holzkohle mit anschließender carbothermischer Reduktion ( $3\text{C} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$ ). KLINGER et al. (2003) überführten mit diesem Verfahren Buchen- und Kiefernholz in poröse SiC-Keramik, wobei die makroskopische Porenstruktur des Ausgangsholzes exakt beibehalten wurde (45).

Die Vorteile biomorpher SiC-Keramik gegenüber konventioneller SiC-Sinterkeramik beschrieben ARELLANO-LOPEZ et al. (2004) wie folgt: 1. Geringere Kosten aufgrund niedrigerer Prozesstemperaturen. 2. Geringere Kosten aufgrund niedrigerer Ansprüche an die

Reinheit der Ausgangsmaterialien. 3. Keine Zuschlagstoffe beim Herstellungsprozess notwendig. 4. Schneller Keramisierungsprozess aufgrund des hohen Anteils offener Poren im biomorphen Kohlenstoffkörper. 5. Die bezüglich Dichte und Festigkeit optimierte Holzstruktur wird in die Keramik übertragen und zeigt ein sehr gutes Infiltrationsverhalten. 6. Die Vielzahl natürlicher Hölzer ermöglicht eine spezifische Materialauswahl für konkrete Anwendungen. 7. Das Potential für endkonturnahe Fertigung ist bei der Herstellung biomorpher SiC-Keramik vorhanden (46).

Als potentielle Anwendung für poröse biomorphe Keramik aus Holz schlägt GREIL (2001) aufgrund der speziellen und gerichteten Porenstruktur z.B. Filter, Katalysatorträger und Lüftungsstrukturen im Bereich der Abgas- und Luftreinigung sowie Mikroreaktoren und Fixierungsträger im Bereich der Medizin und Biotechnologie oder den Einsatz im Bereich elektrischer Sensoren vor (47). Konkrete Anwendungen für schmelzinfiltierte SiSiC-Keramik aus Holz führten ARELLANO-LOPEZ et al. (2004) auf. Neben keramischen Zementverstärkungselementen, z.B. aus Buchenholz, wurden bioSiC Absorber für Solar-kraftwerke aus schmelzinfiltierten Buchenholzplatten nach Entfernung des nicht reagierten Siliciums sowie potentielle Anwendungen im Bereich des Zahnersatzes und der orthopädischen Implantate diskutiert (46).

#### **2.1.4 SiC-Keramik auf der Basis von Holzwerkstoffen und verpressten Naturfasern**

Wie im vorherigen Kapitel erwähnt ist biomorphe SiC-Keramik dem ursprünglichen Holz pseudomorph, das heißt, die Mikro-, Meso- und Makrostruktur des Holzes wird detailgetreu in die Keramik übertragen (36). Dies hat zur Konsequenz, dass typische Unregelmäßigkeiten der Holzstruktur wie z.B. unterschiedliche Zelltypen (Faserzellen, Gefäßzellen, Harzkanäle, Parenchymzellen etc.), Jahrringaufbau oder anatomische Holzfehler (z.B. Äste, Harzgallen etc.) auch in der resultierenden Keramik zum Ausdruck kommen. Zudem zeigt die Keramik immer noch ein deutlich anisotropes Verhalten (37,39). Ein weiteres Problem ist, dass man die Eigenschaften des Ausgangskörpers nicht gezielt einstellen, sondern nur indirekt durch die Auswahl bestimmter Hölzer lenken kann. Darüber hinaus ist durch die natürliche Schwankung der Holzeigenschaften eine exakte Reproduzierbarkeit nicht gegeben.

Um den günstigen und nachwachsenden Rohstoff Holz weiterhin für Herstellung von reaktionsinfiltrierter SiC-Keramik einsetzen zu können und dem Anspruch bezüglich Homogenität, Isotropie sowie Reproduzierbarkeit vieler technischer Anwendungen zu genügen, wurde in den letzten Jahren in der Literatur der Einsatz technischer Hölzer

(Holzwerkstoffe) als Ausgangsstoffe für auf Holz basierende SiC-Keramik beschrieben. KRENKEL et al. (1999) berichteten erstmals von der Umwandlung einer kommerziellen, bidirektional verleimten (jede Schicht jeweils um 90° gedreht) Buchenfurniersperrholzplatte in reaktionsinfiltrierte SiSiC-Keramik mittels Pyrolyse und anschließender Schmelzinfiltration mit Silicium. Nach der erfolgreichen Pyrolyse lag die Rohdichte der Kohlenstoffkörper im Mittel bei 0,60 g/cm<sup>3</sup>. Diese ließen sich leicht infiltrieren und ergaben eine SiSiC-Keramik mit einer mittleren Rohdichte von 2,76 g/cm<sup>3</sup>, einem Restsiliciumgehalt von 37 Vol.-% sowie einem Restkohlenstoffgehalt von 3 Vol.-%. Die in 0° und 90° - Richtung getestete Biegefestigkeit erreichte einen mittleren Wert von 130 MPa (48).

SCHMIDT et al. (2001) wandelten sowohl kommerzielle Holzwerkstoffe wie Furnierhölzer, Span- und Faserplatten als auch erstmals selbst hergestellte, technische Hölzer in SiSiC-Keramiken um. Die kommerzielle Furnierplatte und Spanplatte ergaben inhomogene Keramiken mit Rohdichten von 2,82 bzw. 2,65 g/cm<sup>3</sup>, einem Restsiliciumgehalt von 39 bzw. 33 Vol.-% und einem Restkohlenstoffgehalt zwischen 1 und 5 Vol.-%. Die mittlere Biegefestigkeit wurde mit geringen 79 bzw. 19 MPa angegeben bei einem Weibull Modul von 2 bzw. 4. Die kommerzielle Faserplatte (MDF) ergab aufgrund ihrer deutlich homogeneren Struktur und höheren Ausgangsrohichte eine wesentlich bessere Keramik mit einer mittleren Rohdichte von 2,93 g/cm<sup>3</sup> und einem Restsiliciumgehalt von 9 Vol.-% sowie Restkohlenstoffgehalt unter 1 Vol.-%. Sie erreichte eine mittlere Biegefestigkeit von 220 MPa bei einem Weibull Modul von 8. Bei der eigenen Herstellung von Holzwerkstoffen wurde die Partikelgröße der Holzkomponente zwischen 25 und 2250 µm, der Anteil der mikrokristallinen Cellulose als Bindemittel zw. 0-100 % sowie der Pressdruck zwischen 10 und 85 bar variiert. Dabei stellte sich heraus, dass homogene Keramiken mit hoher Dichte und guten mechanischen Eigenschaften nur durch die Verwendung fein gemahlener Holzfasern (Partikelgröße ca. 80 µm) bei einem Pressdruck > 50 bar erzielt werden können. Die beste Variante zeigte dabei eine Rohdichte von 2,99 g/cm<sup>3</sup> bei einem Restsiliciumgehalt von 14 und einem Restkohlenstoffgehalt von < 2 Vol.-%. Aufgrund der gegenüber kommerziell verfügbaren Holzwerkstoffen weitaus homogeneren Struktur wurde eine mittlere Biegefestigkeit von 311 MPa erreicht (49).

QUIAO et al. (2002) konvertierten neben einer Reihe von Naturhölzern auch eine kommerzielle Faserplatte (MDF) in SiSiC-Keramik und erzeugten eine gegenüber Massivholz isotropere Keramik mit einer Rohdichte von 2,70 ± 0,02 g/cm<sup>3</sup> und einem Restsiliciumgehalt von 57,2 ± 0,9 Vol.-% ohne restlichen Kohlenstoff. Die mittlere Biegefestigkeit lag bei 180 MPa, die mittlere Bruchzähigkeit bei 2,75 MPa\*m<sup>1/2</sup> (41).

HOFFMANN et al. (2001) verpressten unterschiedliche Holz- und Cellulosefasern ohne Zugabe von Bindemittel im Partikelgrößenbereich 30 - 2000  $\mu\text{m}$  und untersuchten die Pyrolyse sowie die Silicierung der Presskörper. Bei dem uniaxialen Pressvorgang mit einem Pressdruck von 100 MPa ließen sich dabei die Fasern auf Holzbasis auf 0,8 bis 0,9  $\text{g}/\text{cm}^3$  verdichten, die Cellulosefasern auf 1,2  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Nach der Pyrolyse lagen die resultierenden Kohlenstoffkörper im Rohdichtebereich 0,40 bis 0,97  $\text{g}/\text{cm}^3$  und zeigten bei der Silicierung eine gute Infiltrier- und Konvertierbarkeit. Der Gehalt an Restkohlenstoff lag bei allen untersuchten Varianten unter 1 Masse-%. Je nach Rohdichte des Kohlenstoffkörpers ergab sich ein SiC-Anteil zwischen 50 und 80 Mass.-% sowie ein Anteil an Restsilicium zwischen 50 und 20 Mass.-%. Als erreichbare Biegefestigkeit der so hergestellten SiSiC-Werkstoffe wurde 220 MPa angegeben (50).

Einen weiteren Ansatz aus zerkleinertem natürlichen Fasermaterial siliciuminfiltrierte SiSiC-Keramik herzustellen, beschrieben SIEGEL et al. (2002). Ausgehend von Flachs-Naturfasern mit einem Kohlenstoffgehalt von über 40 Mass.-% wurde dieser durch eine Vorpyrolyse bei Temperaturen im Bereich von 300 °C auf 75 Mass.-% angereichert. Nach der Zerkleinerung des Fasermaterials erfolgte die Verdichtung zu Formkörpern unter der Zugabe organischer Additive. Durch eine Nachpyrolyse bis 1000 °C und einer folgenden Schmelzinfiltration wurden die Formkörper in eine SiSiC-Keramik mit einer Rohdichte von 3,03  $\text{g}/\text{cm}^3$  und einer Biegefestigkeit von 300 MPa umgesetzt. Durch den angereicherten Kohlenstoffgehalt der thermisch vorbehandelten Flachsfasern wurde der Schwund des Formkörpers bei der Nachpyrolyse verringert, was einen Vorteil im Hinblick endkonturnaher Fertigung bedeutet (51).

Schließlich berichteten SIEBER et al. (2003) von der Verpressung von Biokarbon-Pulver, welches als Nebenprodukt bei der Flash-Pyrolyse von Buchenmehl anfällt, mit einem organischen Binder. Im Anschluss erfolgte eine Pyrolyse bis 800 °C und eine Schmelzinfiltration. Im Gegensatz zum ebenfalls verpressten kommerziellen Graphitpulver führte das Biokarbonpulver bei der Silicierung zu einer nahezu vollständigen Konvertierung des Kohlenstoffes sowie in der resultierenden SiSiC-Keramik zu SiC-Korngrößen im Mikrometerbereich, jedoch auch zu großen Poren mit einem Durchmesser bis zu 50  $\mu\text{m}$  (52).

## 2.2 Holzwerkstoffe

### 2.2.1 Definition

Nach NATTERER et al. (2003) werden unter Holzwerkstoffen großflächige, plattenförmige Produkte verstanden, die durch Beileimung, Zusammenbringen und Heißverpressung mit Aushärtung des Klebstoffes von Furnieren, Leisten, Stäbchen, Holzwolle, Spänen, Fasern und/oder anderen lignocellulosehaltigen Faserrohstoffen entstehen. Die dabei gegenüber Vollholz veränderte Struktur im Holzwerkstoff führt zu einer Verbesserung bestimmter Eigenschaften des Vollholzes. Durch das Zerkleinern und Zusammenfügen wird eine

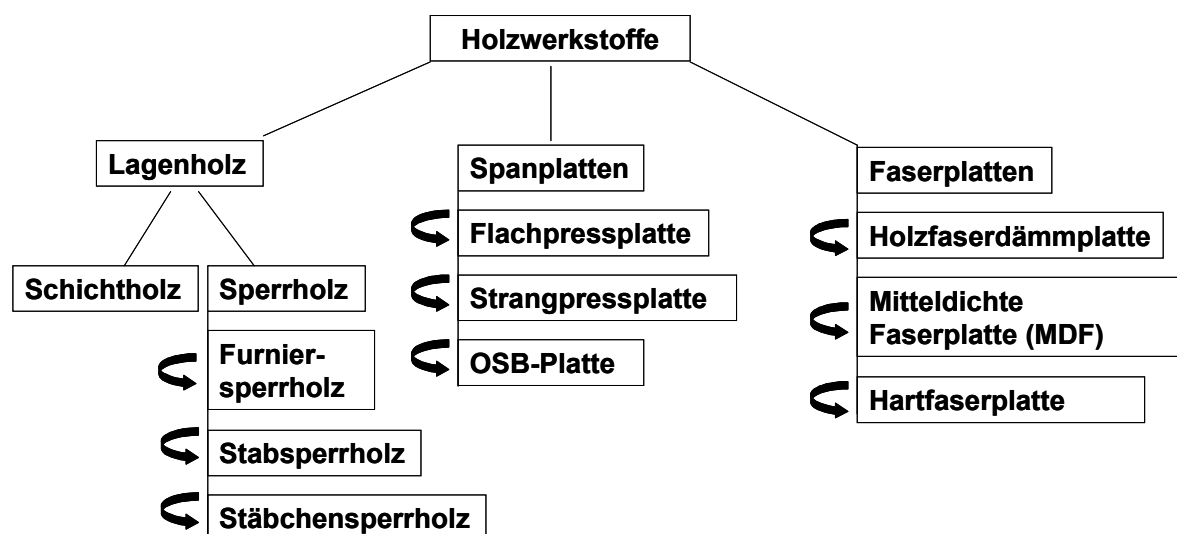


Abb. 4: Schematische Darstellung klassischer Holzwerkstoffe

Verkleinerung der richtungsabhängigen Holzeigenschaften erreicht, was bei den Holzwerkstoffen im Gegensatz zum Vollholz zu einer geringeren Streuung der Eigenschaften und einer weitgehenden Isotropie in Plattenebene führt (53). Holzwerkstoffe kommen in der Regel im Bauwesen und Innenausbau als konstruktive Elemente sowie im Bereich der Wärme- und Schalldämmung und beim Möbelbau zur Anwendung (54). Im folgenden werden kurz typische Holzwerkstoffe in Anlehnung an NATTERER et al. (2003) vorgestellt (Abb. 4 (55)):

- *Schichtholz*: Getrocknete Schäl furnierlagen bis etwa 3 mm Dicke werden beileimt, zusammengelegt und unter Wärmeinwirkung verpresst. Sind die Faserrichtungen der

einzelnen Furnierlagen um  $90^\circ$  gegeneinander versetzt, spricht man von Furniersperrholz.

- *Stab- und Stäbchensperrholz*: Eine Mittellage aus nebeneinander liegenden Holzleisten (vorwiegend Fichte) und mindestens ein Deckfurnier auf beiden Seiten werden miteinander verleimt. Dabei laufen die Faserrichtungen der Lagen im rechten Winkel zueinander. Besteht die Mittellage aus Leisten, spricht man von Stabsperrholz, sind es dagegen hochkant gestellte Schäl furniere, handelt es sich um Stäbchensperrholz.
- *Spanplatten*: Mit Bindemittel benetzte Späne aus vorwiegend Nadelholz werden mittels Streumaschinen zu Formlingen (sogenannte Spankuchen) gestreut und in beheizten hydraulischen Pressen zu Spanplatten verpresst. In der Regel besteht eine Spanplatte aus 3 oder 5 Schichten, wobei die Spangröße von den Deckschichten zu der Mittelschicht hin zunimmt. Sind die einzelnen Späne mit ihrer Längsachse parallel zu Plattenoberfläche ausgerichtet, spricht man von Flachpressplatten, sind sie senkrecht zu dieser angeordnet, liegen Strangpressplatten vor.
- *OSB-Platten*: Spanplatten mit gerichteten großen und langen Spänen, die mehrschichtig (Ausrichtung der Schichten um  $90^\circ$  versetzt) aufgebaut sind, werden als OSB-Platten (Oriented Strand Board) bezeichnet.
- *Faserplatten*: Für die Herstellung von Faserplatten werden Hackschnitzel aus Nadelholz mit Wasserdampf vorgeweicht und anschließend mittels rotierenden Mahlscheiben zerfasert. Das resultierende Fasermaterial wird mit Bindemittel versetzt, zu einem Faservlies verarbeitet und anschließend bis zur Zielrohddichte in einer Heißpresse verdichtet. Erfolgt das Zuführen des Bindemittels und die Faservliesbildung unter Zugabe von Wasser, spricht man vom Nassverfahren, wird das Vlies auf trockenem Wege geformt, vom Trocken-Verfahren. Typische Faserplatten im Nassverfahren hergestellt sind Hartfaserplatten mit Rohdichten  $> 0,9 \text{ g/cm}^3$  sowie Holzfaserdämmplatten im Dichtebereich  $< 0,3 \text{ g/cm}^3$ . Mitteldichte Faserplatten (MDF) liegen im Rohdichtebereich von  $0,75 - 0,85 \text{ g/cm}^3$  und werden im Trocken-Verfahren hergestellt.

### 2.2.2 Rohstoffe

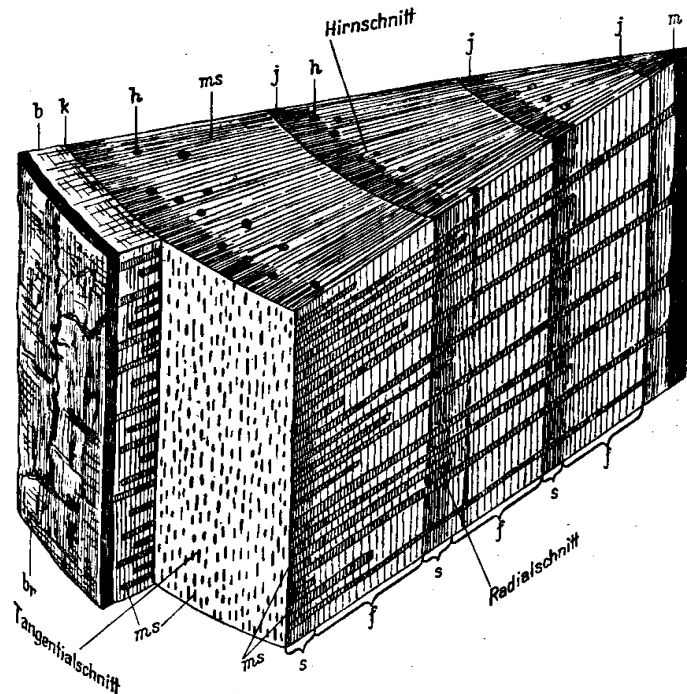
Holzwerkstoffe bestehen in der Regel aus den Komponenten Holz, Bindemittel sowie Additiven. Der Bindemittelanteil (bezogen auf die Holztrockenmasse) liegt bei kommerziellen Holzwerkstoffen normalerweise unter 10 Mass.-% (62).

#### *Holz*

Nach KOLLMANN (1951) gelten als Holz die entrindeten Stämme, Wurzeln und Äste der Bäume und Sträucher. In sich ist Holz kein gleichmäßiger, homogener Stoff mit einheitlichem Gefüge, sondern ein Gewebe aus sehr verschiedenartigen Zellen, die im lebenden Gewächs die Aufgaben der Wasserleitung, des Stoffwechsels, der Speicherung von Reservestoffen sowie der Festigung innehaben (56). Bei der Beschreibung der Holzstruktur unterscheidet man zwischen makroskopischer, mikroskopischer und submikroskopischer Betrachtung. Nach GROSSER (1977) sind im Holz *makroskopisch* folgende Einzelheiten in der Regel zu erkennen (Abbildung 5) (57):

- *Mark*: Parenchymgewebe im Stammzentrum (Hirnschnitt und Radialschnitt).
- *Jahrringe*: Radialer jährlicher Holzzuwachs, bestehend aus Frühholz (große Zelllumina, dünne Zellwände) und Spätholz (kleine Zelllumina, dicke Zellwände) (Hirnschnitt und Radialschnitt).
- *Holzstrahlen*: Radial verlaufende Parenchymbänder (Hirnschnitt, Radialschnitt, Tangentialschnitt).
- *Harzkanäle*: Helle oder dunkle Punkte bestehend aus Parenchymzellen bei einigen Nadelhölzern sowie tropischen Laubhölzern (Hirnschnitt).
- *Längsparenchym*: Helle Felder und Bänder unterschiedlicher Anordnung bei tropischen Hölzern bestehend aus Ansammlungen von Längsparenchymzellen (Hirnschnitt).
- *Farbkern*: Farblich deutlich vom restlichen Stammbereich (Splint) abgetrennter innerer Bereich vom Stamm (Hirnschnitt, Radialschnitt). Entsteht bei einigen Laub- und Nadelhölzern im Zuge des Verkernungsprozesses durch Einlagerung von farbigen Kernstoffen.





**Abb. 5:** Kreisstück aus 4-jährigem Kiefernstamm nach KOLLMANN (1951) (56). b Bast, br Borke, f Frühholz, h Harzkanal, j Jahringgrenze, k Kambium, m Mark, ms Markstrahl (Holzstrahl), s Spätholz

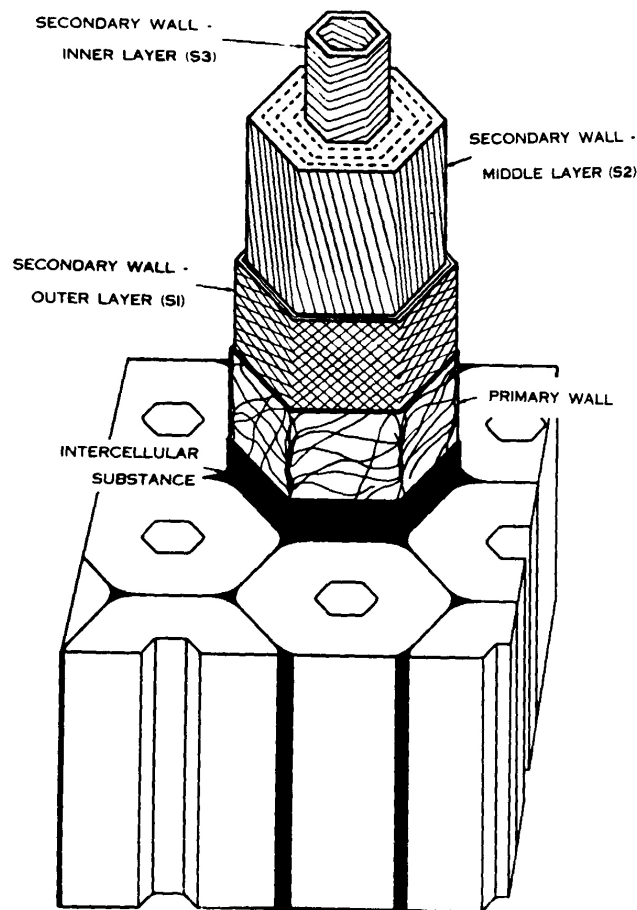
*Mikroskopisch* betrachtet bestehen die Nadelhölzer nach GROSSER (1977) aus axial ausgerichteten Längstracheiden mit Wasserleitungs- und Festigungsfunktion, aus Längsparenchym mit Speicherfunktion sowie aus Epitelzellen der vertikalen Harzkanäle für die Harzausscheidung. In radialer Ausrichtung sind Quertracheiden für die Wasserleitung, Holzstrahlparenchym mit Speicherfunktion sowie Epitelzellen der horizontalen Harzkanäle vorhanden. Die Längstracheiden nehmen dabei mit rund 90 - 95 % den weitaus größten Raum ein. Im Gegensatz zu den relativ einfach gebauten Nadelhölzern weisen Laubhölzer einen weitaus heterogeneren Holzaufbau auf. So sind axial ausgerichtet für die Wasserleitung Gefäße, Gefäßtracheiden und vasizentrische Tracheiden zu finden. Für die Festigung sind in axialer Ausrichtung Librifasern und Fasertracheiden verantwortlich. Das Längsparenchym erfüllt eine Speicherfunktion. In radialer Ausrichtung liegt Strahlenparenchym vor. Bei tropischen Laubhölzern sind zusätzlich Epitelzellen der vertikalen Harzkanäle (axial verlaufend) und horizontale Harzkanäle (radial verlaufend) zu finden (Tabelle 3) (57).

**Tab. 3:** Anordnung, Form und Funktion der Holzzellen nach GROSSER (1977) (57)

Holzart	Ausrichtung	Zellart	Form	Hauptfunktion
<b>Nadelholz</b>	<b>axial</b>	Längstracheiden	prosenchymatisch	Wasserleitung/Festigung
		Längsparenchym	parenchymatisch	Speicherung
		Epithelzellen der vertikalen Harzkanäle	parenchymatisch	Harzausscheidung
	<b>radial</b>	Quertracheiden	prosenchymatisch	Wasserleitung
		Strahlparenchym	parenchymatisch	Speicherung
		Epithelzellen der horizontalen Harzkanäle	parenchymatisch	Harzausscheidung
<b>Laubholz</b>	<b>axial</b>	Gefäße	prosenchymatisch	Wasserleitung
		Gefäßtracheiden	prosenchymatisch	Wasserleitung
		Vasizentrische Tracheiden	prosenchymatisch	Wasserleitung
		Längsparenchym	parenchymatisch	Speicherung
		Libriformfasern	prosenchymatisch	Festigung
		Fasertracheiden	prosenchymatisch	Festigung
	<b>radial</b>	Epithelzellen vertikaler Harzkanäle*	parenchymatisch	Harzausscheidung
		Strahlparenchym	parenchymatisch	Speicherung
		Epithelzellen horizontaler Harzkanäle*	parenchymatisch	Harzausscheidung

\*nicht bei heimischen Laubhölzern; prosenchymatisch: Langgestreckte, spitz zulaufende Zellen; parenchymatisch: Isodiametrische Zellen

Bei der submikroskopischen Betrachtung besteht nach WAGENFÜHR (1999) die Zellwand der Holzzellen aus einer Mittellamelle als Trennschicht zweier benachbarter Holzzellen, einer Primärwand, einer Sekundärwand sowie einer Tertiärwand. Die Mittellamelle mit einer Dicke zwischen 0,5 bis 1,5  $\mu\text{m}$  hat als Hauptbestandteile die amorphen Substanzen Pektin und Lignin. Die darauffolgende dünne Primärwand (0,1 - 0,2  $\mu\text{m}$ ) setzt sich aus Cellulosemikrofibrillen, Lignin, Pektin und Polyosen zusammen. Die Cellulosemikrofibrillen als Einheiten aneinandergelagerter Cellulosemoleküle zeigen dabei eine ungeordnete Streuungstextur. Die sich an die Primärwand anschließende Sekundärwand hat einen hohen Anteil an Cellulosemikrofibrillen und gliedert sich in drei Unterschichten (S1, S2, S3). In der S1-Schicht als Übergang zwischen Primär- und Sekundärwand zeigen die Fibrillen neben einer schwachen Streuungstextur bereits auch eine Paralleltextur. Der Fibrillenwinkel (Abweichung von der Zellachse) beträgt dabei 60 bis 80 °.



**Abb. 6:** Schematische Darstellung des Zellwandaufbaus von Holzzellen nach WARDROP and BLAND (1959) in COTE (1964) (109)

Die S2-Schicht ist mit einer Dicke von 1 bis 10  $\mu\text{m}$  die bedeutendste Schicht in der verholzten Zellwand. In ihr sind die Cellulosefibrillen parallel angeordnet (Paralleltextrur) und bilden zahlreiche Lamellen aus. Die Ausrichtung der Fibrillen in der Paralleltextrur weicht in etwa nur 10 bis 30  $^\circ$  von der Zellachse ab und bedingt die hohe Festigkeit von Holz in Faserrichtung. In die Räume zwischen den Fibrillen wird im Zuge der Verholzung der Holzzellen Lignin eingelagert. Schließlich folgt auf die S2-Schicht die innere S3-Schicht der Sekundärwand, auch Tertiärschicht genannt. Diese 0,5 bis 1  $\mu\text{m}$  dicke Schicht besteht aus Cellulosefibrillen in Paralleltextrur mit einem Fibrillenwinkel zur Zellachse zw. 60 und 90  $^\circ$  (Abbildung 6) (58).

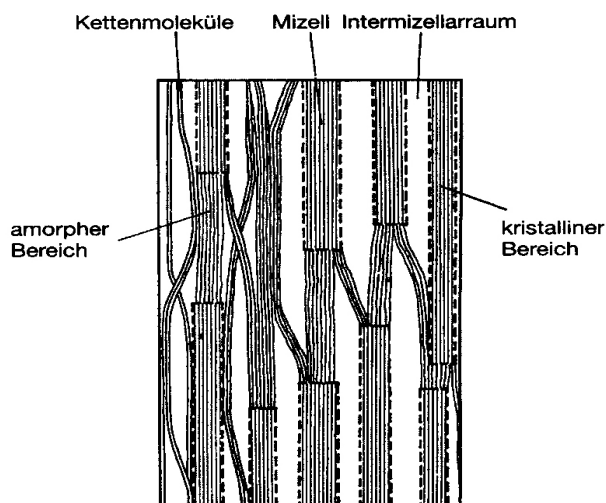


Abb. 7: Mizellargefüge von Cellulose nach FREY-WYSSLING in WAGENFÜHR (1999) (58)

Die *chemische* Zusammensetzung von Holz stellt sich nach FENGEL und WEGENER (1984) folgendermaßen dar (59): Holz besteht zum einen aus den makromolekularen Substanzen Cellulose, Polyosen und Lignin sowie zum anderen aus den niedermolekularen Substanzen, den Extraktstoffen und den anorganischen Bestandteilen, der Asche (Abbildung 8).

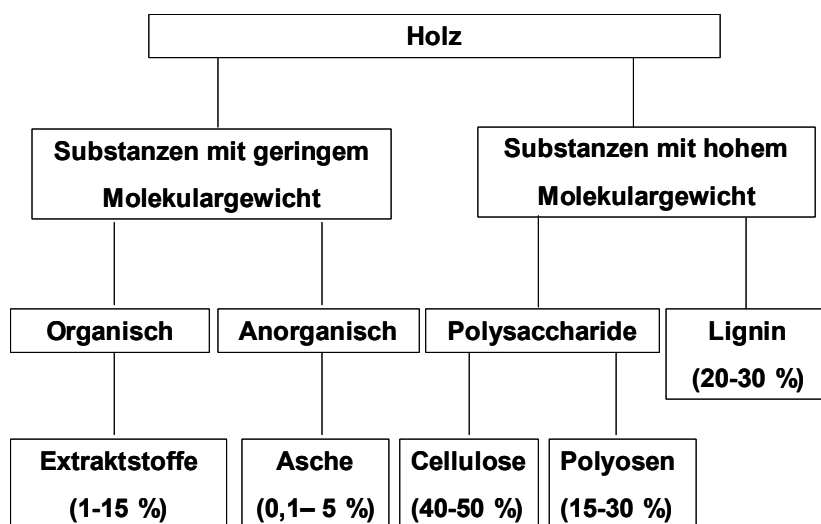


Abb. 8: Chemische Zusammensetzung von Holz Nach FENGEL und WEGENER (1984) (59)

Die Cellulose ist mit 40 bis 50 Mass.-% die am stärksten im Holz vertretene Holzkomponente und besteht aus dem Grundbaustein  $\beta$ -D-Glucose (Abbildung 9). Parallel angeordnete lineare Celluloseketten bilden Fibrillen unterschiedlicher Durchmesser mit kristallinen Bereichen aus (Abbildung 7).

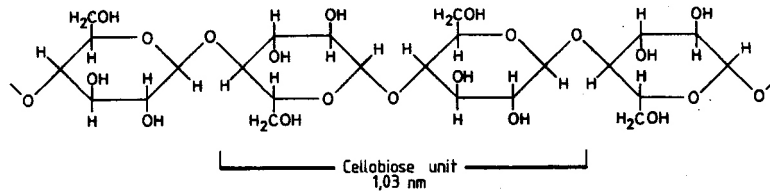


Abb. 9: Ausschnitt aus einem Cellulosemolekül nach FENGEL und WEGENER (1984) (59)

Lignin ist aufgrund seiner festigkeitssteigernden Eigenschaft ein bedeutender chemischer Bestandteil der Zellwand höherer Pflanzen. Sein Anteil liegt zwischen 20 und 30 Mass.-%. Lignin ist ein dreidimensional vernetztes amorphes Biopolymer, zusammengesetzt aus aromatischen Phenylpropan-Einheiten. Die Grundbausteine von Lignin sind Coumarylalkohol, Coniferylalkohol und Sinapylalkohol (Abbildung 10).

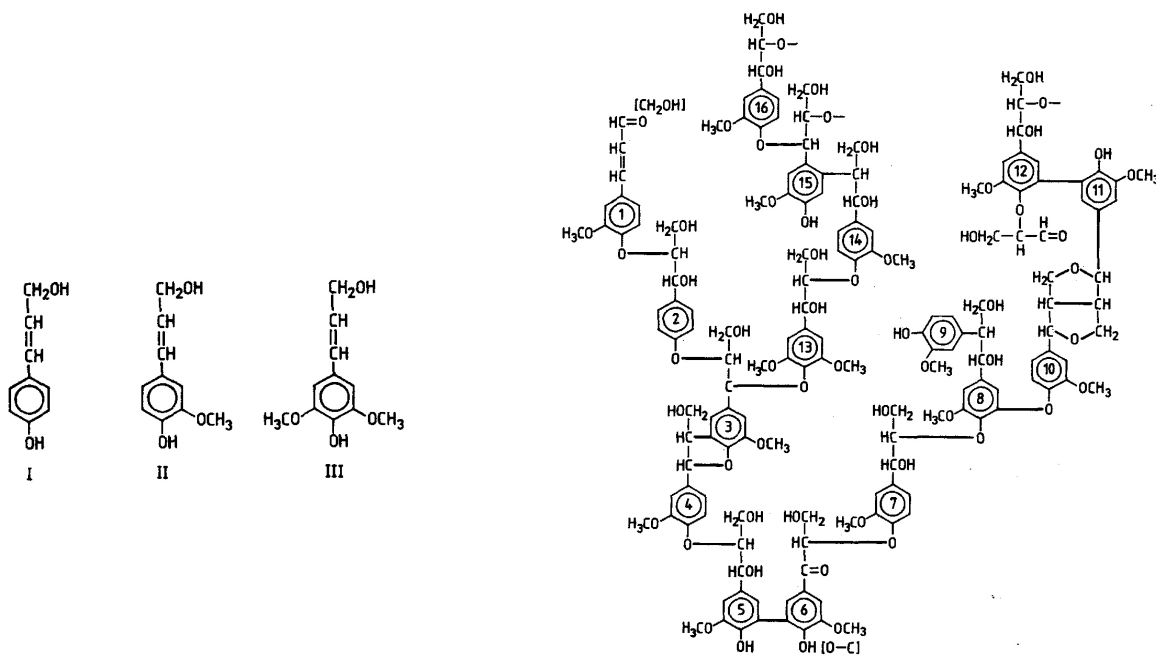


Abb. 10: Links: Bausteine des Lignins (I: Coumarylalkohol, II: Coniferylalkohol, III: Sinapylalkohol) nach FENGEL und WEGENER (1984) (59) Rechts: Strukturschema von Lignin (Fichte) nach ADLER (1977) in FENGEL und WEGENER (1984) (59)

Polyosen sind im Holz mit 15 bis 30 Mass.-% vertreten. Die Hauptbestandteile sind die Hexosen Glucose, Mannose und Galactose sowie die Pentosen Xylose und Arabinose, welche teilweise verzweigte und gegenüber Cellulose deutlich kürzere Molekülketten ausbilden.

Extraktstoffe sind die Holzinhaltstoffe, die mittels polarer und unpolarer Lösungsmittel aus dem Holz extrahiert werden können. Typische Extraktstoffe sind Tannine, Terpene, aliphatische Säuren, Fette, Wachse und Alkohole. Extraktstoffe sind in der Regel

Stoffwechselnebenprodukte und sind in Zellvacuolen, als Imprägnierschutz in Zellwänden oder in Exkretträumen (Harzkanäle) zu finden und dienen in erster Linie aufgrund ihrer toxischen Wirkung als Schutz vor pathogenen Organismen. Der Anteil an Extraktstoffen kann je nach Holzart zwischen 1 bis 15 Mass.-% schwanken.

Anorganische Bestandteile (Asche) im Holz stellen in erster Linie die Elemente Kalium, Kalzium und Magnesium dar. Diese Elemente zählen zu den Makronährstoffen von Pflanzen und werden in relativ großen Mengen für den Stoffwechsel benötigt. Im Holz kommen anorganische Bestandteile vor allem in den Holzstrahlen und Harzkanälen vor. Zusätzlich sind sie in der Mittellamelle und Tertiärwand von Tracheiden, in Verstärkungselementen von Gefäßzellen sowie in den Lumina von Parenchymzellen und Libriformfasern zu finden. In Hölzern der gemäßigten Klimazonen liegt der Ascheanteil zwischen 0,1 und 1 Mass.-%. Tropische Hölzer weisen aufgrund anderer Elemente wie z.B. Silicium einen Ascheanteil bis 5 Mass.-% auf.

Die durchschnittlichen Anteile der organischen Elemente im Holz werden in der Literatur mit 50 Mass.-% für Kohlenstoff, 44 Mass.-% für Sauerstoff und 6 Mass.-% für Wasserstoff beziffert (60).

### *Bindemittel*

Bindemittel, allgemein auch Klebstoffe genannt, sind nach DIN 16920 nichtmetallische Stoffe, die Füge­teile durch Flächenhaftung und innere Festigkeit (Adhäsion und Kohäsion) verbinden können. Grundsätzlich werden organische und anorganische Klebstoffe unterschieden (61). Für die Herstellung von Holzwerkstoffen werden in erster Linie Bindemittel auf organischer Basis eingesetzt. Der Festharzanteil liegt bei kommerziellen Holzwerkstoffen in der Regel bei ca. 8 bis 10 Masse-%. Besondere Bedeutung haben die Klebstoffsysteme Harnstoff-Formaldehyd-Harz (UF-Harz), Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harz (MUF-Harz), Phenol-Formaldehyd-Harz (PF-Harz) sowie Isocyanat-Harz (62).

Das bedeutendste Bindemittel für die Holzwerkstoffindustrie stellt Harnstoff-Formaldehyd-Harz dar. Für die Herstellung werden Harnstoff und Formaldehyd in wässriger Lösung unter Verwendung saurer Katalysatoren unter Wärmeeinwirkung vorkondensiert. Die vollständige Kondensation dieses Vorkondensats erfolgt bei der Holzwerkstoffherstellung während der

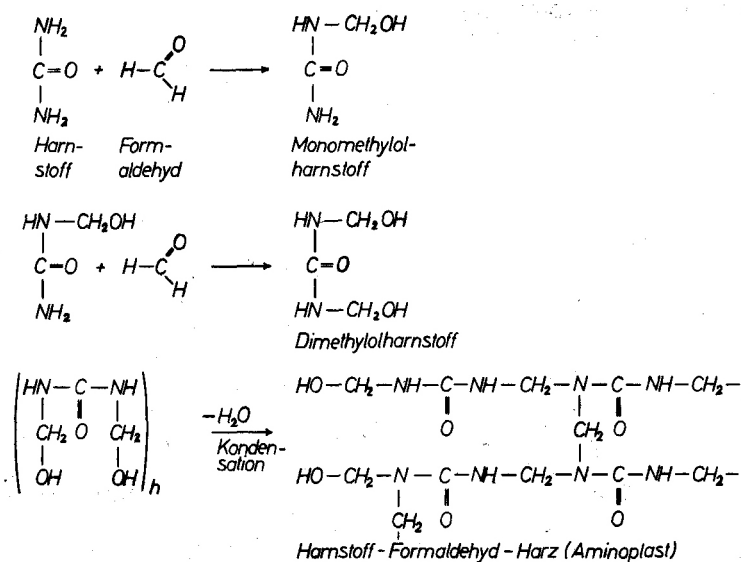
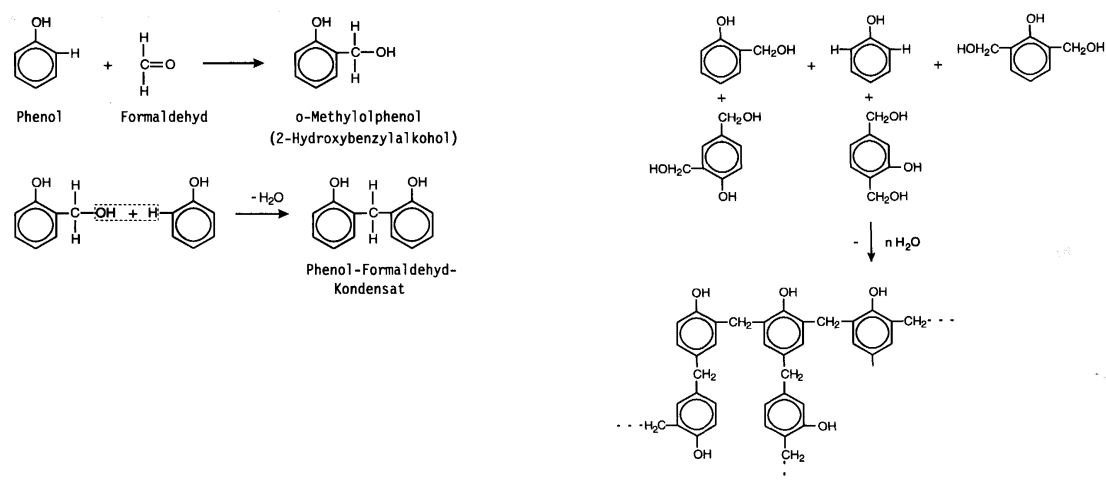


Abb. 11: Kondensationsverlauf von Harnstoff-Formaldehyd-Harz nach DEPPE et al. (1991) (62)

Heißpressung. Der Ablauf dieser Kondensationsreaktion ist in Abbildung 11 dargestellt. Zunächst erfolgt eine Additionsreaktion zwischen dem Harnstoff und dem Formaldehyd. Die eigentliche Polykondensationsreaktion findet dann zwischen den entstandenen Alkoholverbindungen statt und führt zu stark vernetzten Polymerverbindungen. Das Molverhältnis Harnstoff : Formaldehyd liegt üblicherweise zwischen 1:1,15 und 1:1,25 (62). UF-Harz ist ein günstiges und mit einer Presszeit von 0,15 bis 0,20 min/mm Plattendicke ein schnellhärtendes Bindemittel, zeigt jedoch eine geringe Wasserfestigkeit (54). Zur Verbesserung der Feuchtebeständigkeit kann dem UF-Harz Melaminharz beigemischt werden. Da Melamin-Formaldehydharze deutlich teurer sind, ist die Verwendung reiner MF-Harze nicht üblich. Die üblichen Mischkondensate enthalten etwa 45 % Melamin- und 55 % Harnstoffharz (62).

Phenol-Formaldehyd-Harze haben neben den Harnstoffharzen ebenfalls eine große Bedeutung bei der Holzwerkstoffherstellung. Unter Zugabe von Natriumhydroxid als Härter erfolgt zunächst die elektrophile Addition des Formaldehydes an den aromatischen Ring des Phenols (Hydroxymethylierung). Im alkalischen erfolgt diese Anlagerung in ortho- oder parastellung bezüglich der Hydroxylgruppe des Phenols (Abbildung 12). Das Ergebnis sind Methylolphenole, die in einer Kondensationsreaktion entweder mit einem Phenol unter Bildung einer Methylen-Brücke reagieren oder mit einem weiteren Methylolphenol eine Dimethylen-Etherbrücke ausbilden. Diese unterschiedlichen Verknüpfungsmöglichkeiten ergeben nach Abschluss der Kondensation ein dreidimensional vernetztes Polymer (61).

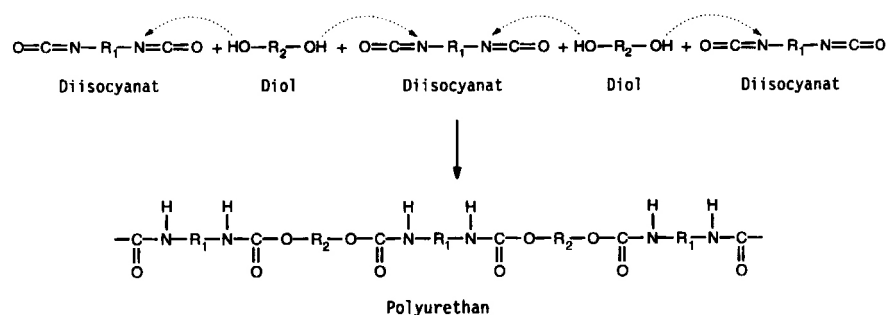


**Abb. 12:** Polykondensation von Phenol-Formaldehydharz nach HABENICHT (1997) (61)

Das Molverhältnis Phenol : Formaldehyd beträgt üblicherweise 1 : 1,25 (62). Bei den Phenolharzen unterscheidet man Resole und Novolake. Resole sind Gemische von Methylolphenolen, die über Methylen- und Methylether-Brücken verknüpft sind. Resole sind über die reaktiven Methylol-Gruppen selbsthärtend und nur begrenzt haltbar. Novolake sind dagegen nicht selbsthärtende und lagerstabile Phenolharze. Sie bestehen aus Methylol-Gruppen-freien Phenolen, deren Phenyl-Kerne über Methylen-Brücken miteinander verknüpft sind. Novolake werden unter Zugabe von Härtern (vorzugsweise Formaldehyd) oder von Verbindungen wie z.B. Hexamethylentetramin, die Formaldehyd abspalten, bei erhöhter Temperatur unter Vernetzung gehärtet (4). PF-Harz-verleimte Holzwerkstoffe härten mit einer Presszeit von 0,2 bis 0,3 min/mm Plattendicke etwas langsamer als UF-Harz verleimte, zeigen jedoch eine deutlich höhere Feuchtebeständigkeit (54,62).

Im Gegensatz zu den beschriebenen Polykondensationsharzen stellt das Isocyanat ein Polyadditionsharz dar. Zum Einsatz kommt dabei das Diphenyl-Methan-Diisocyanat (MDI). Dieses reagiert mit Alkoholen zu Polyurethanverbindungen (Abbildung 13). Werden trifunktionelle Alkohole eingesetzt, kommt es zur dreidimensionalen Vernetzung (61). Da das Isocyanat auch mit den Hydroxylgruppen der Holzpolymere reagiert, entstehen kovalente Bindungen zwischen Holz und Bindemittel und dies führt zu besonders festen Bindungen mit guter Feuchtebeständigkeit (55). Die Aushärtungsgeschwindigkeit ist mit UF-Harz vergleichbar, allerdings ist die Isocyanatverleimung deutlich kostenintensiver (54,55).





**Abb. 13:** Ablauf der Polyaddition bei der Polyurethanbildung nach HABENICHT (1997) (61)

### *Hilfs- und Zuschlagsstoffe*

Neben den bei den Bindemitteln bereits angesprochenen Härtern können bei kommerziellen Holzwerkstoffen noch Hydrophobierungsmittel sowie Feuerschutzmittel und Fungizide zum Einsatz kommen. Als wasserabweisendes Mittel wird in der Regel Paraffin verwendet. Die erforderliche Dosis beträgt dabei 0,3 bis 1 Mass.-% bezogen auf das Holztrockenmasse. Platten für Außenanwendungen können auch höhere Gehalte aufweisen (55,62).

Als Feuerschutzmittel kommt normalerweise Ammoniumphosphat mit einer Dosierung von 10 bis 20 Mass.-% bezogen auf das Holztrockengewicht zum Einsatz. Als Fungizid beim Einsatz der Platten im Feuchtebereich hat sich Xyligen und Kaliumhydrogenfluorid bewährt (55).

### 2.2.3 Wichtige Einflussparameter bei Holzwerkstoffen

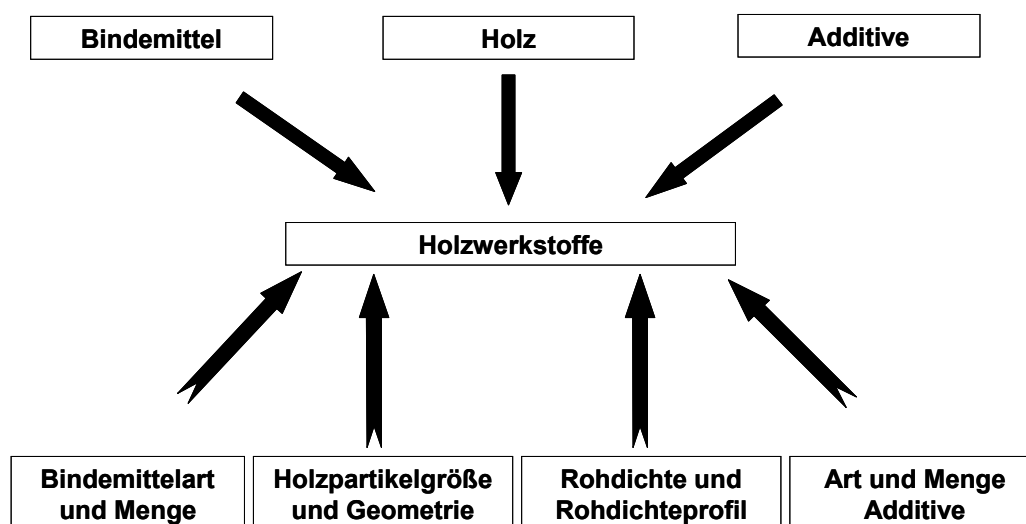


Abb. 14: Komponenten und Hauptinflussgrößen von Holzwerkstoffen

Die Struktur und mechanischen Eigenschaften von Holzwerkstoffen werden in erster Linie von den Parametern Partikelgröße sowie Partikelgeometrie der Holzkomponente, Bindemittelart und Menge und schließlich der Rohdichte sowie dem Rohdichteprofil bestimmt (54). In der Literatur wird in zahlreichen Arbeiten auf den Einfluss dieser Parameter eingegangen. Beispielhaft seien folgende erwähnt:

NIEMZ (1982) untersuchte den Einfluss des Partikelformates (Spanlänge 5-100 mm, Spanbreite 3-30 mm, Spandicke 0,1-1,5 mm) anhand von Modellspänen aus Kiefer. Er konnte zeigen, dass bei sonst gleichen Bedingungen in dem untersuchten Bereich die Biegefestigkeit stetig mit der Spanlänge zunimmt. So bewirkte die Erhöhung der Spanlänge von 5 auf 95 mm eine nahezu Verdreifachung der Biegefestigkeit. Dieses Verhalten wurde auf die Zunahme der zwischenpartikulären Kontaktflächen mit steigender Partikellänge zurückgeführt. Auch der Biege-E-Modul zeigte in dem Spanlängenbereich einen deutlichen Anstieg bis 60 %. Der Einfluss der Spanbreite war bei weitem nicht so deutlich ausgeprägt. Zunächst erfolgte ausgehend von 3 mm ein leichter Anstieg der Biegefestigkeit mit zunehmender Spanbreite, jedoch oberhalb einer Spanbreite von 8 - 10 mm wurde ein deutlicher Festigkeitsverlust verzeichnet. Als Ursache dafür wurden die erhöhte Sperrigkeit und der größere Verformungswiderstand bei breiter werdenden Spänen angeführt. Der Einfluss der Spandicke verhielt sich ähnlich. Nach einem geringen Anstieg der Biegefestigkeit erfolgte ab einer Spandicke von 1 mm ein deutlicher Rückgang der Festigkeit. Als Grund dafür wurde der

zunehmend geringere Klebstoffauftrag auf der Spanoberfläche mit größer werdender Spandicke diskutiert (66).

WALTER et al. (1979) beschrieben bei OSB-Platten parallel zur Orientierung der Späne eine Erhöhung der Biegefestigkeit um 12 % im Rohdichtebereich  $0,65\text{-}0,75\text{ g/cm}^3$  bei der Zunahme der Spanlänge von 30 auf 50 mm. Der Einsatz von 80 mm langen Spänen führte allerdings zu einem leichten Rückgang der Biegefestigkeit, was auf Probleme bei der Beleimung derartig langer Späne zurückgeführt wurde. Im Spandickenbereich 0,58 bis 0,25 mm wurde in dem untersuchten Rohdichtebereich parallel zur Spanorientierung eine Steigerung der Biegefestigkeit um 36 % mit abnehmender Spandicke beobachtet (67).

Der Einfluss des Bindemittelanteils auf die Festigkeit und Struktur ist ebenso zahlreich in der Literatur beschrieben. NIEMZ (1982) berichtete z.B. von einem Anstieg der Biegefestigkeit von Spanplatten im Bereich 4 - 12 Mass.-% Festharzanteil (Harnstoff-Formaldehydharz) durch die zunehmend bessere Verklebung der einzelnen Holzpartikel. Im Bereich 12 - 20 Mass.-% Festharzanteil wurde allerdings ein Rückgang der Biegefestigkeit verzeichnet, was auf eine zunehmende Versprödung des Holzwerkstoffes aufgrund allzu dicker Klebfugen zurückgeführt wurde. Im Gegensatz dazu zeigte die Querkzugfestigkeit einen stetigen, linearen Anstieg im Bereich 4 - 20 Mass.-% Festharzanteil (66).

KEHR (1993) untersuchte unter anderem den Einfluss des Festharzanteiles (Harnstoff-Formaldehydharz) auf Biege- und Querkzugfestigkeit bei MDF-Platten. Es wurde eine gesicherte Steigerung beider Festigkeiten mit zunehmendem Harzanteil im untersuchten Bereich von 7 bis 11 Mass.-% bestimmt (68).

NIEMZ et al. (1996) untersuchten die Schallgeschwindigkeit in Spanplatten in Abhängigkeit von der Rohdichte und dem Bindemittelanteil (Harnstoff-Formaldehydharz). Er konnte zeigen, dass mit zunehmendem Harzanteil der Deckschicht im Bereich 7,5 - 10,5 Mass.-% die Schallgeschwindigkeit deutlich ansteigt. Zudem wurde durch die Korrelation der Biegefestigkeit sowie des Biege-E-Moduls mit der Schallgeschwindigkeit indirekt eine Erhöhung dieser mechanischen Kennwerte mit zunehmendem Harzanteil aufgezeigt (69).

SCHWEIZER et al. (1991) untersuchten den Einfluss des Festharzanteiles (Harnstoff-Formaldehydharz) auf die Porenstruktur von Spanplatten mittels Quecksilberporosimetrie. Dabei wurde festgestellt, dass die Erhöhung des Festharzanteiles zu einer Verkleinerung der Poren führte. So bewirkte die Steigerung des Festharzanteiles von 6 auf 12 Mass.-% einen Rückgang des mittleren Porendurchmessers der Spanplatte (Rohdichte  $0,6\text{ g/cm}^3$ ) von 14,1 auf 12,8  $\mu\text{m}$ , was auf das Eindringen des Klebstoffes in die Holzspäne zurückgeführt wurde (70).

Die Rohdichte wird in der Literatur als die insgesamt dominierende Einflussgröße beschrieben. NIEMZ (1982) beobachtete einen linearen Anstieg der Biegefestigkeit von Spanplatten von 7,5 auf 40 MPa bei der Erhöhung der Rohdichte von 0,45 auf 0,85 g/cm<sup>3</sup>. Der Biege-E-Modul und die Querkzugfestigkeit stiegen in diesem Dichtebereich um etwa 300 % (66). Auch WALTER et al. (1979) berichteten von einem deutlichen, linearen Anstieg der Biegefestigkeiten parallel und senkrecht zur Streuungsrichtung sowie der Querkzugfestigkeit mit steigender Rohdichte im Bereich 0,65 bis 0,75 g/cm<sup>3</sup> bei OSB-Platten (67). KEHR (1993) berichtete ebenso von einem deutlich positiven, linearen Zusammenhang zwischen der Rohdichte im Bereich von etwa 0,6 g/cm<sup>3</sup> bis etwa 0,75 g/cm<sup>3</sup> und der Biegefestigkeit, dem Biege-E-Modul und der Querkzugfestigkeit bei MDF-Platten (68). Schließlich sei auf die Untersuchung von SCHWEIZER et al. (1991) verwiesen. Diese stellten bei Spanplatten mittels Quecksilberporosimetrie fest, dass mit zunehmender Rohdichte sowohl die Gesamtporosität als auch der mittlere Porendurchmesser zurückgeht. So führte die Erhöhung der Rohdichte von 0,58 g/cm<sup>3</sup> auf 0,75 g/cm<sup>3</sup> zu einer Reduktion der Porosität von 61,4 auf 49,7 % sowie zu einem Rückgang des mittleren Porendurchmessers von 14,1 auf 9,9 µm (70). Bei der Berücksichtigung der Rohdichte ist neben der Rohdichte an sich auch das Rohdichteprofil (Dichteverteilung über den Querschnitt) von Bedeutung. In der Regel sind bei kommerziellen Span- und MDF-Platten die Deckschichten höher verdichtet als die Mittelschicht und weisen somit ein symmetrisches, U-förmiges Dichteprofil auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass beim klassischen Heißpressen die äußeren Schichten schneller erhitzt und damit schneller plastifiziert werden als die Mittelschicht. Aufgrund des dadurch geringeren Verdichtungswiderstandes in den Deckschichten erfolgt dort ein überproportionaler Anteil der Verdichtung (54,71). Durch die Variation der Pressbedingungen wie Verdichtungszeit, stufenweises Verdichten, Wärmezufuhr (Hochfrequenzzusatzbeheizung, Dampfinjektionsverfahren) kann das Dichteprofil modifiziert, abgeschwächt oder ganz aufgehoben werden (Abbildung 15) (55, 63,64,65). Das Dichteprofil wirkt sich unter anderem auf die mechanischen Eigenschaften aus. WONG. et al. (1999) verglichen die Biege- und Querkzugfestigkeit von Spanplatten mit und ohne klassischem Dichteprofil. Dabei stellte sich heraus, dass die Platten mit Dichteprofil eine höhere Biegefestigkeit, aber eine geringere Querkzugfestigkeit aufwiesen als diejenigen ohne vertikalen Dichtegradienten (65).

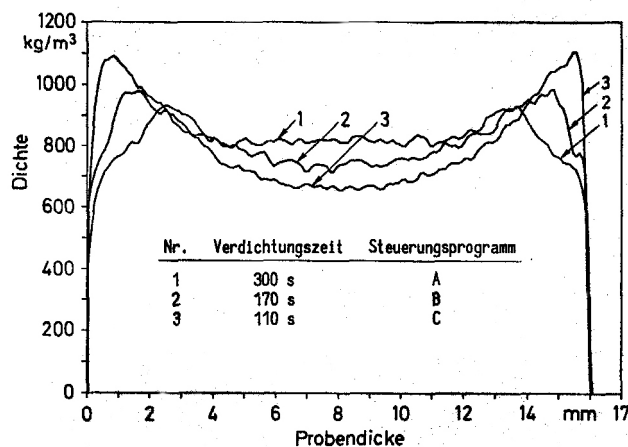


Abb. 15: Dichteprofil von MDF-Platten in Abhängigkeit der Verdichtungszeit nach BUCHHOLZER (1990) (63)

## 2.3 Pyrolyse

Pyrolyse bedeutet allgemein die thermische Zersetzung zusammengesetzter Stoffe. Mit der Pyrolyse geht in der Regel der Bruch chemischer Bindungen einher, wobei aus komplizierten Verbindungen kleinere und eventuell einfacher gebaute Moleküle entstehen (4).

### 2.3.1 Pyrolyse von Holz

Unter der Pyrolyse von Holz versteht man in der Regel die thermische Zersetzung unter Inert-Bedingungen. Anhand von thermogavimetrischen Untersuchungen unterteilten BYRNE und NAGLE (1997) den Ablauf der Pyrolyse in 5 Phasen (Abbildung 16) (34):

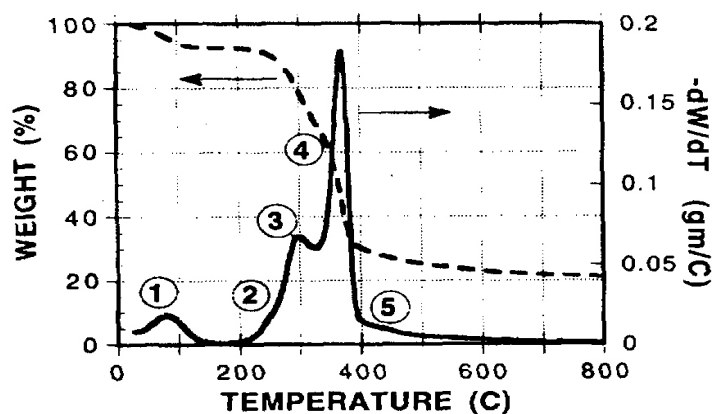
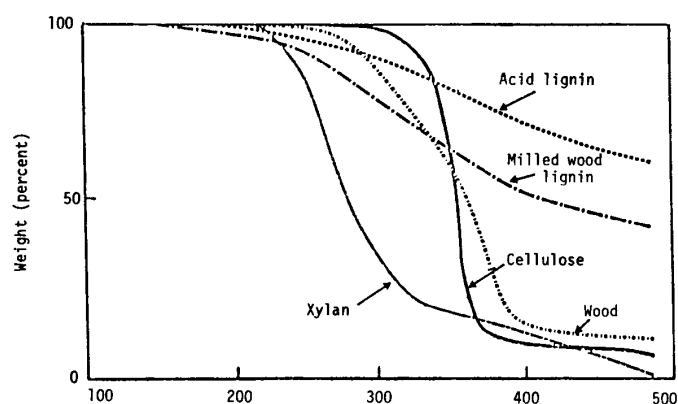


Abb. 16: Thermogravimetrische Analyse (TGA) von Laubholz nach BYRNE und NAGLE. (1997) (34)

Die erste Phase bis 100 °C ist gekennzeichnet durch den Masseverlust aufgrund der Verdunstung von adsorbiertem Wasser. Oberhalb von 200 °C (Phase 2) steigt die Rate der

Massenveränderung rapide an, was BYRNE und NAGLE auf die Zersetzung der Polyosen zurückführten. Bei ungefähr 290 °C (Phase 3) sind die Polyosen größtenteils zersetzt, was sich als leichter Rückgang der Massenveränderungsrate bemerkbar macht. Steigt die Temperatur weiter an (Phase 4), kommt es zu einem weiteren steilen Anstieg der Massenveränderungsrate aufgrund der Zersetzung von Cellulose und Lignin. Die maximale Rate der Massenveränderung ist bei ca. 360 °C erreicht. Ab dieser Temperatur fällt diese steil ab. In der Phase 5 ab 400 °C kommt es schließlich zu der Zersetzung des restlichen Lignins. Diese Untersuchung und die daraus schlussgefolgte Zersetzungsreihenfolge der Holzkomponenten Polyosen → Cellulose → Lignin deckt sich mit den Untersuchungen von SHAFIZADEH et al. (1977). Diese gaben als Temperaturbereich der thermischen Zersetzung der Holzbestandteile für Polyose 225 - 325 °C, für Cellulose 325 - 375 °C sowie für Lignin 250 - 500 °C an (Abbildung 17) (72). Allerdings sei darauf hingewiesen, dass Wechselwirkungen zwischen den Holzkomponenten im Zellwandverbund bei der thermischen Zersetzung nicht auszuschließen sind.



**Abb. 17:** Masseverlust mittels TGA von Holz und seinen Bestandteilen nach SHAFIZADEH et al. (1977) (72)

Auch bezüglich der Kohlenstoffausbeute sind erhebliche Unterschiede zwischen den Holzpolymeren zu finden. Nach KAINDL (2000) führt die Pyrolyse bis 1600 °C der linearen Biopolymeren Polyosen und Cellulose zu einer Masseausbeute von etwa 20 %. Lignin zeigt dagegen eine deutlich höhere Ausbeute von rund 45 %, was auf den hohen Kohlenstoffanteil sowie die dreidimensionale Vernetzung des Ligninpolymers zurückgeführt wird (Tabelle 4) (81).

**Tab. 4:** Temperaturbereich der thermischen Zersetzung und Kohlenstoffausbeute der Holzkomponenten nach SHAFIZADEH et al. (1977) und KAINDL (2000) (72,81)

<b>Holzbestandteile</b>	<b>Temperaturbereich der thermischen Zersetzung</b>	<b>Kohlenstoffausbeute (N<sub>2</sub>, 1600°C)</b>
<b>Polyosen</b>	225 - 325 °C	20 %
<b>Cellulose</b>	325 - 375 °C	20 %
<b>Lignin</b>	250 - 500 °C	45 %

Die typischen Pyrolyseprodukte von Holz sind Holzkohle, Essigsäure, Methanol, Teer und flüchtige Gase (59). Je nach Ausbeuteziel unterscheidet man zwischen den beiden extremen Formen der Holzpyrolyse, der Schnellpyrolyse (Flash-Pyrolyse) und der Holzverkohlung (Karbonisierung) (73,74).

### *Schnellpyrolyse*

Bei der Flash-Pyrolyse von Holz versucht man durch schnelle Temperaturzufuhr (Aufheizraten bis über 300 K/s) und durch rasches Abführen der gasförmigen Pyrolyseprodukte in eine Kältefalle eine möglichst hohe Ausbeute an organischen Flüssigkeiten als chemischen und energetischen Rohstoff zu erreichen. Der Anteil der flüssigen Reaktionsprodukte liegt im Bereich 50-70 Mass.-%, teilweise bis 77 Mass.-%, der der gasförmigen Produkte zwischen 8-15 Mass.-% und der der Holzkohle in der Regel unter 10 Mass.-% (74,75,76,86).

### *Karbonisierung*

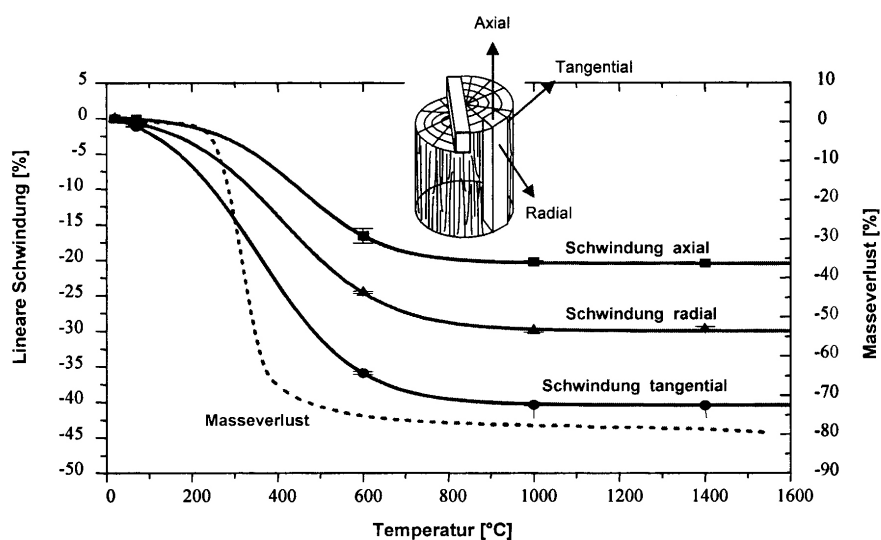
Bei Karbonisierung von Holz steht eine möglichst hohe Ausbeute von Holzkohle im Vordergrund. Bei der traditionellen Kohlegewinnung aus Biomasse sind Kohleausbeuten im Bereich 20 % realistisch, in modernen Industrieanlagen liegen die Ausbeuten im Bereich 25 - 37 % (77). In der Literatur werden Pyrolyseverfahren beschrieben, die noch eine weit höhere Kohlenausbeute ermöglichen. Dabei ist eine möglichst lange Einwirkzeit der flüchtigen Pyrolyseprodukte auf den festen Pyrolyserückstand wichtig. Dies wird beispielsweise durch die Pyrolyse großer Partikel, durch langsame Aufheizraten sowie durch das Anlegen erhöhter Drücke beim Pyrolyseprozess erreicht (34,77,78,79).

Bei der Karbonisierung von Holz zur Herstellung poröser, biomorpher Kohlenstofftemplate wird in der Literatur von Kohlenstoffausbeuten je nach Holzart im Bereich von 25 bis 35 % berichtet. BYRNE und NAGLE (1997) erzielten bei der Pyrolyse großer Holzproben

(5 x 10 x 15 cm<sup>3</sup>) in einer Stickstoffatmosphäre mit einer Maximaltemperatur von 900 °C rissfreie Kohlenstoffkörper bei einer sehr geringen Aufheizrate von 5 °C/h. Die Kohlenstoffausbeute lag bei den unterschiedlichen Hölzern im Schnitt bei 28 % (34). GREIL et al. (1998) berichteten von der Pyrolyse von Balsa-, Kiefern-, Eichen-, Ahorn-, Buchen- sowie Ebenholz für die anschließende Umwandlung in biomorphe SiSiC-Keramik. Bei der Karbonisierung unter Stickstoff mit einer Aufheizrate von 1 °C/min bis 500 °C (Abbau von Polyosen, Cellulose und Lignin) und 5 °C/min bis 1800 °C lag die Holzkohleausbeute zwischen 25,1 % (Ahorn) und 35,4 % (Ebenholz) (36). VARELA-FERIA et al. (2002) karbonisierten Kiefernholz für die Herstellung biomorpher SiC-Keramik. Nach der Pyrolyse in einer Argonatmosphäre mit einer Spitztemperatur von 1000 °C lag die Massenausbeute des Kohlenstoffkörpers bei 26 % (80). KLINGER et al. (2003) berichteten von der Pyrolyse von Buchen- und Kiefernholz für eine anschließende SiO<sub>2</sub>-Sol-Infiltration. Bei der zweistufigen Pyrolyse unter Stickstoff bis 800 °C und anschließend bis 1400 °C wurde bei beiden Hölzern eine mittlere Massenausbeute von 26 % erreicht (45).

Der mit dem Masseverlust einhergehende Schwund ist ebenfalls in der Literatur zahlreich beschrieben worden. KAINDL (2000) stellte bei der Pyrolyse unterschiedlicher Hölzer unter Stickstoff bei einer Maximaltemperatur von 1600 °C ein anisotropes Schrumpfverhalten fest, was in der Regel zum Verzug der Proben führte (Abbildung 18). Die axiale, lineare Dimensionsänderung bewegte sich bei den untersuchten Hölzern im Bereich 15 - 22 %, während der Schwund in tangentialer Richtung Werte zwischen 22 und 44 % erreichte. Die Dimensionsänderung in radialer Richtung lag zwischen den Werten der tangentialen und axialen Schnittrichtung. Der geringe Schrumpf in axialer Richtung wird durch den dominierenden Einfluss der Celluloseketten, die größtenteils axial orientiert sind, erklärt. Gemäß dem Mechanismus der longitudinalen Celluloserepolymerisation während der Pyrolyse nach BACON et al. (1964) ist ein axialer, linearer Schrumpf je nach Fibrillenwinkel von 17 % zu erwarten (82). Die deutlich stärker ausgeprägte Dimensionsänderung senkrecht zur Wachstumsrichtung wird durch den Verlust des zwischen den Celluloseketten eingelagerten Wassers sowie durch den Übergang des amorphen Lignins in eine höher geordnete Kohlenstoffstruktur erklärt (81). In vielen weiteren Arbeiten ist ein derartiges anisotropes





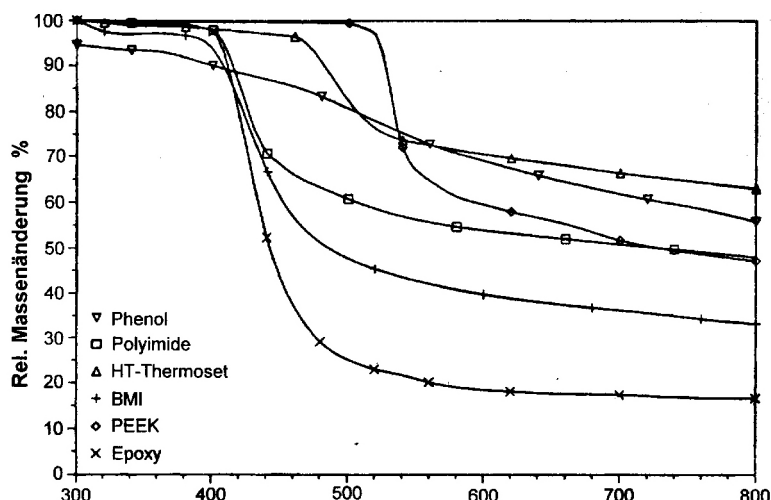
**Abb. 18:** Schwundverhalten und Masseverlust von Massivholz bei der Pyrolyse nach KAINDL (2000) (81)

Schwindverhalten von Massivholz während der Pyrolyse bestätigt worden (34,42,43,44,45,96).

Neben Masseverlust und Dimensionsänderung ist bei der Pyrolyse von Massivholz auch die Veränderung der Rohdichte erwähnenswert. BYRNE und NAGLE (1997) stellten bei der Karbonisierung ( $N_2$ -Atmosphäre, 900 °C) von Hölzern unterschiedlicher Rohdichte im Bereich 0,15 bis 1,3 g/cm<sup>3</sup> eine konstante relative Dichtereduktion von etwa 18 % fest (34).

### 2.3.2 Pyrolyse von Duroplasten

Die typischen Bindemittel bei der Holzwerkstoffherstellung sind duroplastische Harzsysteme. In der Literatur wird größtenteils auf die Pyrolyse von duroplastischen Polymeren in Bezug auf die Herstellung monolithischer Glaskohlenstoffe sowie auf die Bereitstellung der Matrixkomponente bei C/C-Werkstoffen eingegangen. In der Regel wird in diesem Zusammenhang die Pyrolyse von Phenolharzen, Polyimiden oder Furfurylalkoholen behandelt (22,23,83,84,85,87). Die Kohlenstoffausbeuten liegen dabei im Bereich von 50 bis 85 %. Für die Auswahl geeigneter Matrixwerkstoffe für die Herstellung von C/C-Werkstoffen untersuchte KRENKEL (2000) gravimetrisch die Pyrolyse ( $N_2$ -Atmosphäre, 800 °C) verschiedener duroplastischer Reinharze (Abbildung 19).



**Abb. 19:** Masseverlust mittels TGA von unterschiedlichen duroplastischen Harzsystemen nach KRENKEL (2000) (33)

Dabei zeigte sich, dass die Hauptumsatzraten der meisten untersuchten Harze im Bereich 400 bis 550 °C lagen. Die Kohlenstoffausbeuten bewegten sich zwischen 15 und 65 %, wobei das Epoxidharz am schlechtesten und das Phenolharz als einer der besten abschnitt. Die Umwandlung des Phenolharzes erstreckt sich jedoch über einen deutlich größeren Temperaturbereich als bei den restlichen untersuchten Harzen (33). Die thermische Zersetzung von Phenolharzen gilt erst bei Temperaturen zwischen 800 und 900 °C als nahezu abgeschlossen (87,88). Als Hauptzersetzungsbereich wird in der Literatur die Temperaturspanne zwischen 300 und 600 °C genannt (Tabelle 5) (87,89). Die Kohlenstoffausbeute bei der Pyrolyse von Phenolharzen liegt je nach Pyrolysebedingungen typischerweise zwischen 45 und 60 % (89). Die Ursache für die relativ hohe Kohlenstoffausbeute ist ähnlich wie bei dem Naturpolymer Lignin in dem hohen Kohlenstoffanteil in den Phenolmolekülen sowie in den thermisch stabilen gut vernetzten aromatischen Ringsystemen zu sehen. Je besser die aromatischen Ringe über stabile Methylenbrücken miteinander verknüpft sind, desto resistenter sind diese Kohlenstoffringe gegen thermische Zersetzung und desto verlustfreier verläuft die molekulare Umstrukturierung zum Kohlenstoffmaterial (23,33). Nach Fitzer et al. (1969) schrumpfen Phenolharze bei der Pyrolyse (N<sub>2</sub>-Atmosphäre, 1100 °C) isotrop, wobei die lineare Dimensionsänderung mit 20 % und die Volumenreduktion mit 50 % angegeben wird. Die Rohdichte des resultierenden monolithischen Glaskohlenstoffes lag bei allen untersuchten Phenolharzvarianten bei 1,55 g/cm<sup>3</sup> (22).

**Tab. 5:** Veränderung bei der Pyrolyse von Holz und Phenolharz nach Literaturangaben (22,34,36,46,81,83,87,89)

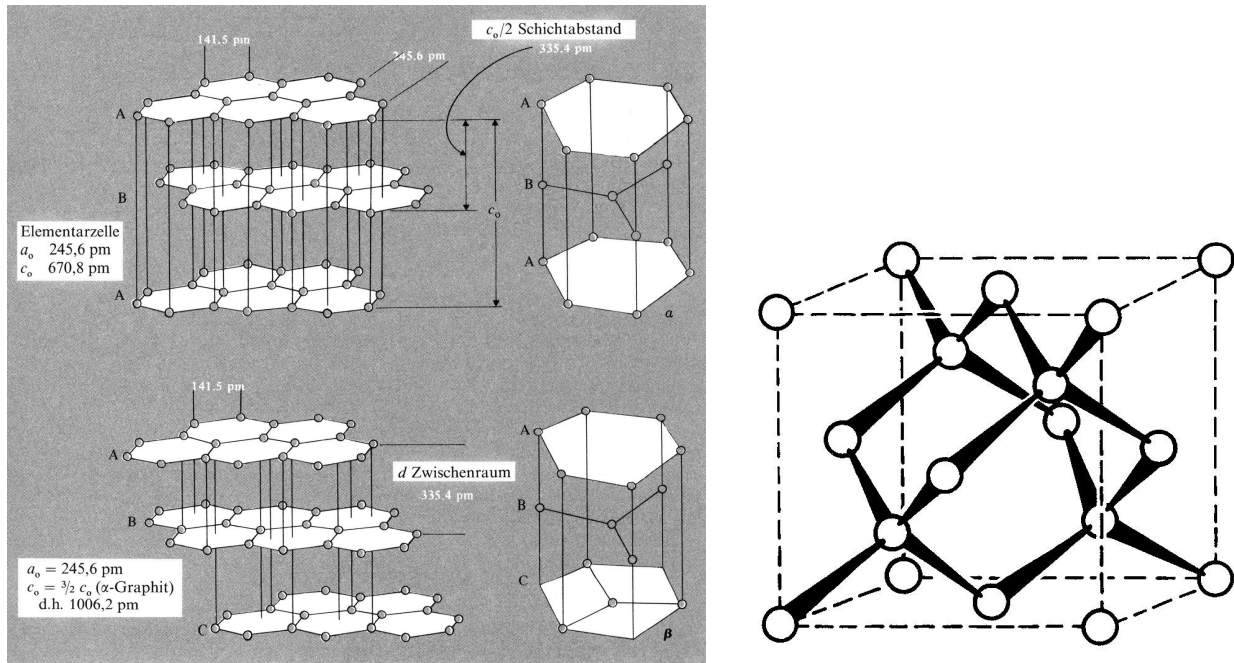
			<b>Holz</b>	<b>Phenolharz</b>
<b>Hauptzersetzungsbereich</b>	°C		225 - 500	300 - 600
<b>Kohlenstoffausbeute</b>	[%]		25 - 35	45 - 60
<b>Lineare Dimensionsänderung</b>	[%]	axial	15 - 20	15 - 30
		tangential	22 - 44	
		radial	Zwischen den Werten von axial und tangential	
<b>Volumenreduktion</b>	[%]		55 - 65	50

### 2.3.3 Pyrolyse von Holzwerkstoffen

Für die vorliegende Arbeit war kaum Literatur über die Pyrolyse von Holzwerkstoffen verfügbar. KERCHER et al. (2002/2003) stellten durch die Karbonisierung kommerzieller Faserplatten aus Kiefern und Eichenholz monolithische Kohlenstoffkörper für elektrische sowie adsorptive Anwendung (Elektroden, Aktivkohle) her. Bei der Pyrolyse unter Stickstoff bis 1000 °C lag die Kohlenstoffausbeute bei etwa 27 %. Zudem wurde ein flächenisotroper Schwund festgestellt. Die lineare Dimensionsänderung in der Plattenebene lag bei 23 % (90,91,92).

### 2.4 Formen des Kohlenstoffes

Elementarer Kohlenstoff tritt in den kristallinen Modifikationen Diamant und Graphit auf (Abbildung 20). Im Diamant sind die Kohlenstoffatome  $sp^3$ -hybridisiert und dreidimensional mit vier anderen Kohlenstoffatomen kovalent gebunden, woraus die hohe Härte und Dichte mit 3,5 g/cm<sup>3</sup> resultiert. Bei Graphit liegt dagegen eine  $sp^2$ -Hybridisierung der C-Atome vor, welche sechseckige Ringe mit konjugierten Doppelbindungen ausbilden.



**Abb. 20:** Kristalline Formen des Kohlenstoffes: Graphit (links), Diamant (rechts) nach GREENWOOD et al. (1988) (110)

Ein Graphitkristall ist aus ebenen Schichten aufgebaut, in denen diese regelmäßigen Sechsecke bienenwabenartig angeordnet sind. Zwischen diesen Schichten wirken nur relativ schwache London-Kräfte. Der Abstand der Schichten wird mit 335 pm angegeben. Im Gegensatz zu Diamant ist Graphit ein weicher, schwarzer Festkörper mit einem gewissen metallischen Glanz. Die Rohdichte von Graphit liegt bei  $2,3 \text{ g/cm}^3$  (93). Zum Graphit werden auch die Fullerene gezählt. In dieser Form bilden bis zu 70  $\text{sp}^2$ -hybridisierte C-Atome kugelförmige oder zylindrische Strukturen aus (94).

Ungestörter Graphit ist sehr selten. Der Großteil des Kohlenstoffes liegt in weniger geordneten Strukturen vor. Derartigen Kohlenstoff unterteilt man je nach Ordnungsgrad in graphitischen und nicht graphitischen Kohlenstoff (Abbildung 21). Graphitische Kohlenstoffe weisen eine dreidimensionale Kristallordnung mit variierendem Ordnungsgrad auf und sind wie echter Graphit anisotrop. Nicht-graphitische Kohlenstoffe (auch turbostratische Kohlenstoffe genannt) zeigen höchstens eine zweidimensionale Struktur. Eine abgestimmte Schichtfolge liegt nicht vor. Bei den nicht-graphitischen Kohlenstoffen werden wiederum graphitisierbare Formen ("cokes") und die nicht-graphitisierbaren Formen ("chars") unterschieden. Graphitisierbare Kohlenstoffe sind nicht graphitische Kohlenstoffe, die mittels Hitzebehandlung in graphitische Kohlenstoffe umgewandelt werden können. Dabei hängt der Grad der Graphitisierung von der Temperatur und der Einwirkzeit der Temperatur ab.

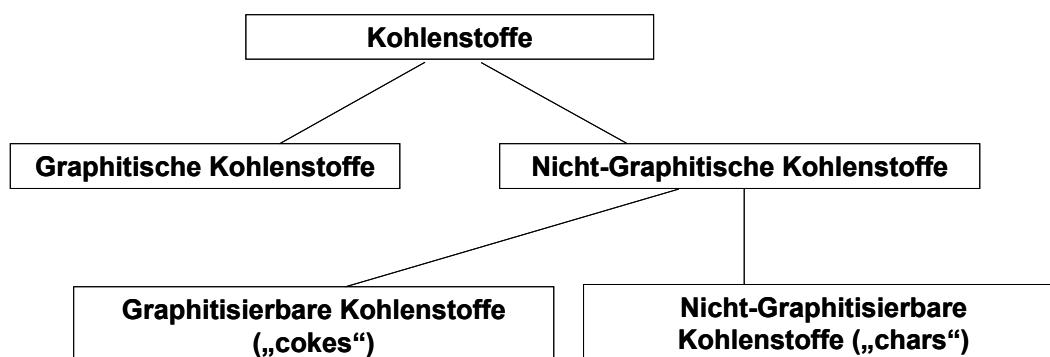


Abb. 21: Häufigste Formen des Kohlenstoffes nach BYRNE et al. (1995) (94)

Derartige Kohlenstoffe werden durch die Pyrolyse von z.B. aromatischem Petroleum oder PVC hergestellt. Die Pyrolyse und Karbonisierung von kohlenstoffhaltigen Stoffen, die bei der thermischen Umwandlung keine flüssige Phase durchlaufen, in welcher Ausrichtungsmechanismen stattfinden könnten, führt zu nicht-graphitisierbarem nicht-graphitischem Kohlenstoff (94). Die Pyrolyse bzw. Karbonisierung von Holz und Duroplasten wie z.B. Phenolharz führt zu dieser Form des Kohlenstoffes (81,83,93,94,95,97).

## 2.5 Siliciuminfiltration - Bildung des Siliciumkarbids

Das Eindringen der Siliciumschmelze in die porösen Kohlenstoffkörper erfolgt kapillar bei Temperaturen  $> 1400\text{ °C}$ . Die dafür notwendigen Kapillarkräfte sind in erster Linie von dem Porendurchmesser der Kapillaren und vom Benetzungsverhalten des Kohlenstoffes mit flüssigem Silicium abhängig. Flüssiges Silicium benetzt Kohlenstoff in der Regel sehr gut, wobei graphitischer Kohlenstoff mit etwa  $20^\circ$  einen deutlich kleineren Benetzungswinkel mit Silicium einnimmt als nicht-graphitischer Kohlenstoff mit Werten bis zu  $50^\circ$  (Tabelle 6) (98). Mit zunehmender Rauheit des graphitischen Kohlenstoffes geht der Kontaktwinkel weiter zurück (99).

Tab. 6: Physikalische Kennwerte des Elementes Silicium (33,81,98,108).

Größe	Abkürzung	Einheit	Wert
Ordnungszahl	N	-	14
Molmasse	M	g/mol	28,086
Dichte	$\rho$	g/cm <sup>3</sup>	2,33 - 2,34 (20°C) 2,53 - 2,55 (1420 °C)
Schmelztemperatur	T <sub>s</sub>	°C	1414 - 1420
Oberflächenspannung	$\sigma$	N/m	0,72 - 0,75 (1550 °C im Vakuum)
Benetzungswinkel	$\vartheta$	°	0 - 22 (gegenüber Graphit) 30- 50 (gegenüber amorphem Kohlenstoff) 35 - 45 (gegenüber Siliciumkarbid)
Dyn. Viskosität	$\eta$	Pas	5,10 - 7,65 x 10 <sup>-4</sup> (1440 °C) 4,59 - 6,38 x 10 <sup>-4</sup> (1560 °C)
Linearer Ausdehnungskoeffizient (293 K bis 800 K)	$\alpha$	1/K	4,151 x 10 <sup>-6</sup>

GREIL et al. (1998) gaben bei der Schmelzinfiltration biomorpher Kohlenstoffkörper ausgehend von einem Benetzungswinkel von 50° und kreisrunden Poren den Grenzdurchmesser für einen kapillaren Aufstieg von 10 cm mit 80  $\mu\text{m}$  an. Das bedeutet, dass bei allen Poren mit einem Durchmesser von maximal 80  $\mu\text{m}$  die Siliciumschmelze freiwillig kapillar mindestens 10 cm in dem Kohlenstoffkörper aufsteigt (36). Allerdings wird bei diesen Angaben die Verengung der Poren aufgrund der Bildung von Siliciumkarbid nicht berücksichtigt. GERN et al. (1997) entwickelten auf der Basis der Gibbs'schen Kapillaritätstheorie ein Simulationsmodell, welches das Infiltrationsverhalten unter Berücksichtigung der SiC-Bildung beschreibt (100).

Bei der Infiltration kommt es durch den ersten direkten Kontakt des flüssigen Siliciums mit dem festen Kohlenstoff schnell zu einer Ausbildung einer festen Siliciumkarbidschicht. (30,81). FAVRE et al. (2003) gaben die Dicke dieser rasch gebildeten Schicht mit etwa 10  $\mu\text{m}$  an (101). Im Anschluss erfolgt die Reaktion zwischen dem Silicium und dem Kohlenstoff durch den viel langsameren Prozess der Festkörperdiffusion. Dabei werden in der Literatur sowohl die Diffusion des Kohlenstoffes als auch die des Siliciums durch die SiC-Schicht diskutiert (102,103,104,105,106). HON et al. (1979/80) gaben den Selbstdiffusionskoeffizienten von Kohlenstoff um den Faktor 50 bis 100 größer an als den des Siliciums, was die Diffusion des Kohlenstoffes durch die SiC-Schicht und die

anschließende Reaktion mit dem Silicium als wahrscheinlicher erscheinen lässt (103,104). FITZER et al. (1986) berechneten das parabolische Wachstum der SiC-Schicht in Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von Kohlenstoff und Silicium (105).

Die Reaktion zwischen dem Kohlenstoff und dem Silicium und die Ausscheidung des gebildeten Siliciumkarbids wird in der Literatur in der Regel als zweistufiger Prozess beschrieben. Zunächst geht fester Kohlenstoff in der Siliciumschmelze in Lösung. Ist eine Übersättigung der Schmelze erreicht, erfolgt die Ausscheidung des Siliciumkarbids (99,106). Die Temperatur der Siliciumschmelze wird durch den insgesamt exothermen Löseprozess des Kohlenstoffes weiter erhöht, was zum Auftreten von Temperaturgradienten in der Schmelze und zu einer verstärkten Lösung des Kohlenstoffes in den heißeren Bereichen führt. Der Kohlenstoff diffundiert in der Schmelze in Bereiche geringerer Temperatur möglicherweise in Form von C-Si-Paaren oder als  $\text{CSi}_4$ -Einheiten, wo es dann nach der Überschreitung der Sättigung zur Ausscheidung von Siliciumkarbid kommt (18).

ZOLLFRANK und SIEBER (2004) beschrieben die Silicierung biomorpher Kohlenstoffkörper aus Buchen- und Kiefernholz. Während die zelluläre Struktur des ursprünglichen Frühholzes (große Zelllumina, dünne Zellwände) komplett zu SiC konvertiert wurde und in den Restporen elementares Silicium auftrat, lag im Bereich des Spätholzes (kleine Zelllumina, dicke Zellwände) nach der Silicierung reichlich unkonvertierter Kohlenstoff vor. Aufgrund der kleinen Zelllumina im Spätholz wurden die Poren durch das neu gebildete SiC geschlossen, und damit die Zufuhr von weiterem Silicium unterbunden, bevor der ganze Kohlenstoff konvertiert werden konnte. ZOLLFRANK und SIEBER (2004) beobachteten zwei Arten von gebildetem Siliciumkarbid: Grobkristallines SiC mit mittleren Korndurchmessern von  $15\ \mu\text{m}$  sowie nanokristallines SiC mit Korndurchmessern bis  $100\ \text{nm}$ . Das nanokristalline SiC wurde ausschließlich im Übergangsbereich zwischen dem grobkristallinen SiC und dem Restkohlenstoff gefunden. In Bereichen ohne Restkohlenstoff lag ausschließlich grobkristallines SiC vor. Diese Untersuchungen führten zu der Schlussfolgerung, dass nanokristallines SiC ganz am Anfang der Siliciuminfiltration und später aufgrund der Diffusion von Silicium durch die gebildete SiC-Schicht zum Kohlenstoff auf der Oberfläche des Kohlenstoffes gebildet wird. Das grobkristalline SiC wurde als Resultat von Lösungsprozessen bereits gebildeten Siliciumkarbids und Rekristallisation aus der Siliciumschmelze beschrieben (107).

### 3 VORGEHENSWEISE

Die hier vorgestellte Arbeit verlief im Rahmen eines DFG-Verbundprojektes zwischen dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (Institut für Bauweisen- und Konstruktionsforschung, Stuttgart) sowie der Technischen Universität München (Holzforschung). Um den Kontext der vorzustellenden Ergebnisse zu verdeutlichen, wird in diesem Kapitel kurz die Vorgehensweise in dem Projekt dargestellt.

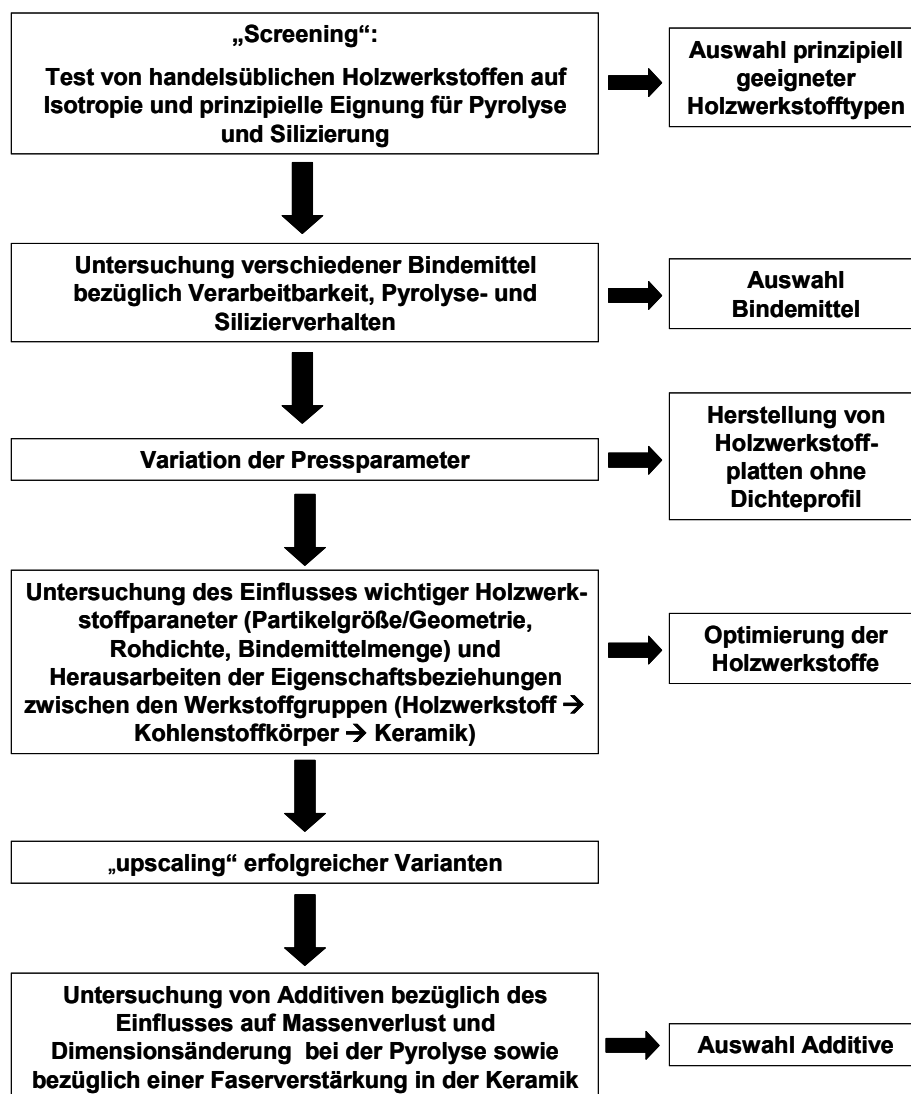


Abb. 22: Schematische Darstellung der Vorgehensweise im Projekt



### **3.1 Screening**

In einem ersten Schritt wurden typische handelsübliche Holzwerkstoffe (Spanplatte, MDF-Platte, OSB-Platte) sowie eine Strohplatte ausgewählt. Bei diesen wurden zunächst die Isotropie-Verhältnisse mittels Biegeprüfungen und Quellversuchen ermittelt. Im Anschluss erfolgte die Pyrolyse und, soweit möglich, die Silicierung dieser Werkstoffe, um herauszufinden, welcher Typ von Holzwerkstoff prinzipiell für die Konvertierung in SiC-Keramik geeignet ist.

### **3.2 Herstellung optimierter Holzwerkstoffe**

Nach Abschluss des Screenings galt es, gezielt optimierte Holzwerkstoffe für den Umwandlungsprozess in Keramik selbst herzustellen. Dazu wurden zunächst unterschiedliche Bindemittel, wie Harnstoffharz, Phenolharz und Pechharz bezüglich der Verarbeitbarkeit und des Einflusses auf das Pyrolyse- und Silicierverhalten selbst hergestellter Holzwerkstoffe untersucht, und ein Bindemittelsystem für die weiteren Versuche ausgewählt. Zusätzlich wurden die Pressparameter bei der Holzwerkstoffherstellung so eingestellt, dass die resultierenden Platten keinen Dichtegradient aufwiesen.

In den darauffolgenden Versuchsreihen sollte nun der Einfluss der wichtigsten Holzwerkstoffparameter Partikelgröße/Geometrie, Rohdichte und Bindemittelmenge auf folgende Punkte herausgearbeitet werden:

- Struktur der Holzwerkstoffe
- Veränderung bei der Pyrolyse (Massenverlust, Dimensionsänderung, Rohdichteänderung)
- Struktur der resultierenden Kohlenstoffkörper (Porosität, Porengrößenverteilung, Porenausrichtung, Kohlenstoffstegdichte, Homogenität)
- Infiltrationsverhalten der resultierenden Kohlenstoffkörper mit Vergleichsflüssigkeit (Infiltrationsgeschwindigkeit und Porenfüllungsgrad)
- Struktur und Phasenverteilung der resultierenden Keramik
- Mechanische Eigenschaften der resultierenden Keramik

Das Herausarbeiten der Eigenschaftsbeziehungen der drei Stoffsysteme (Holzwerkstoff → Kohlenstoffkörper → Keramik) sollte schließlich die Herstellung eines für die jeweilige zu erzielende Keramik optimierten Holzwerkstoffes ermöglichen (Abbildung 23).

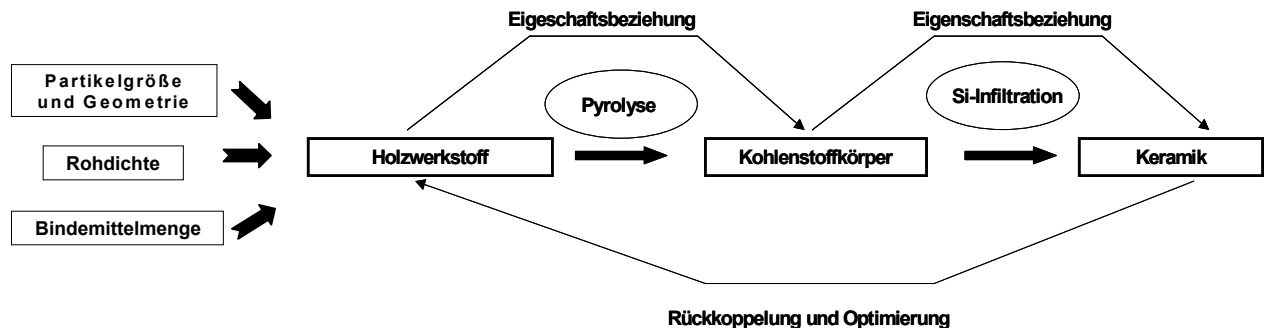


Abb. 23: Optimierungsprozess bei der Holzwerkstoffherstellung

### 3.3 "Upscaling" und Einsatz von Additiven

Zum Abschluss des Projektes wurde das "upscaling" erfolgreicher Holzwerkstoffvarianten versucht. Dies wurde in erster Linie durch das Erhöhen der Plattendicke durchgeführt. Zusätzlich wurde der Einsatz der Additive Ruß und Kohlenstoffkurzfasern untersucht. Im Mittelpunkt stand dabei die Frage, inwieweit der Massenverlust und die Dimensionsänderung bei der Pyrolyse durch derartige Additive reduziert werden können und inwieweit die Kohlenstofffasern in der resultierenden Keramik als Faserverstärkung erhalten bleiben.

Neben der Betrachtung der Keramisierbarkeit der Holzwerkstoffsysteme wurden die aus der Pyrolyse der Holzwerkstoffe resultierenden Kohlenstoffkörper grundlegend untersucht. In diesem Zusammenhang sei auf die Dissertation von Dr. O. TREUSCH (2004) verwiesen (131).

## 4 MATERIAL UND METHODEN

### 4.1 Material

#### 4.1.1 Screening

Für das Screening wurden typische kommerzielle Holzwerkstoffe mit einer Stärke von etwa 20 mm ausgewählt (Tabelle 7). Neben Werkstoffen aus groben Holzpartikeln (OSB-Platte, Spanplatten) wurden Platten aus feinerem Material wie gehäckseltem Weizenstroh und vereinzelt Nadelholzfaser (Strohplatte, MDF-Platte) untersucht. Bei diesen Werkstoffen lag eine typische Beileimung mit Harnstoff-Formaldehyd-, Phenol-Formaldehyd- sowie Diisocyanatharz mit einem Bindemittelgehalt  $< 12\%$  vor.

**Tab. 7:** Für das Screening ausgewählte kommerzielle Holzwerkstoffe

Werkstoff	Rohdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Herkunft	Verpresste Partikel	Bindemittelsystem
OSB-Platte	0,65	EGGER	Große flache Nadelholzspäne	Harnstoff-Formaldehydharz (UF) / Diisocyanatharz (PMDI)
Spanplatte	0,70	PFLEIDERER	Nadelholzspäne	Harnstoff-Formaldehydharz (UF)
Spanplatte	0,68	PFLEIDERER	Nadelholzspäne	Phenol-Formaldehydharz (PF)
Strohplatte	0,65	SIEMPEL-KAMP	Gehäckseltes Weizenstroh	Diisocyanatharz (PMDI)
MDF-Platte	0,74	EGGER	Nadelholzfaser	Harnstoff-Formaldehydharz (UF)

#### 4.1.2 Herstellung optimierter Holzwerkstoffe

##### *Rohstoffe*

Zur Auswahl des Standardbindemittelsystems für die Herstellung optimierter Holzwerkstoffe wurden fünf verschiedene Harze untersucht (Tabelle 8). Neben klassischen Harzsystemen wie Harnstoff- und Phenol-Formaldehydharz ist ein kohlenstoffreiches Pechharz erprobt worden. Die Bindemittel lagen entweder gelöst oder trocken in Form von Pulvern vor.

Tab. 8: Untersuchte Bindemittel für die Auswahl des Standardbindemittels

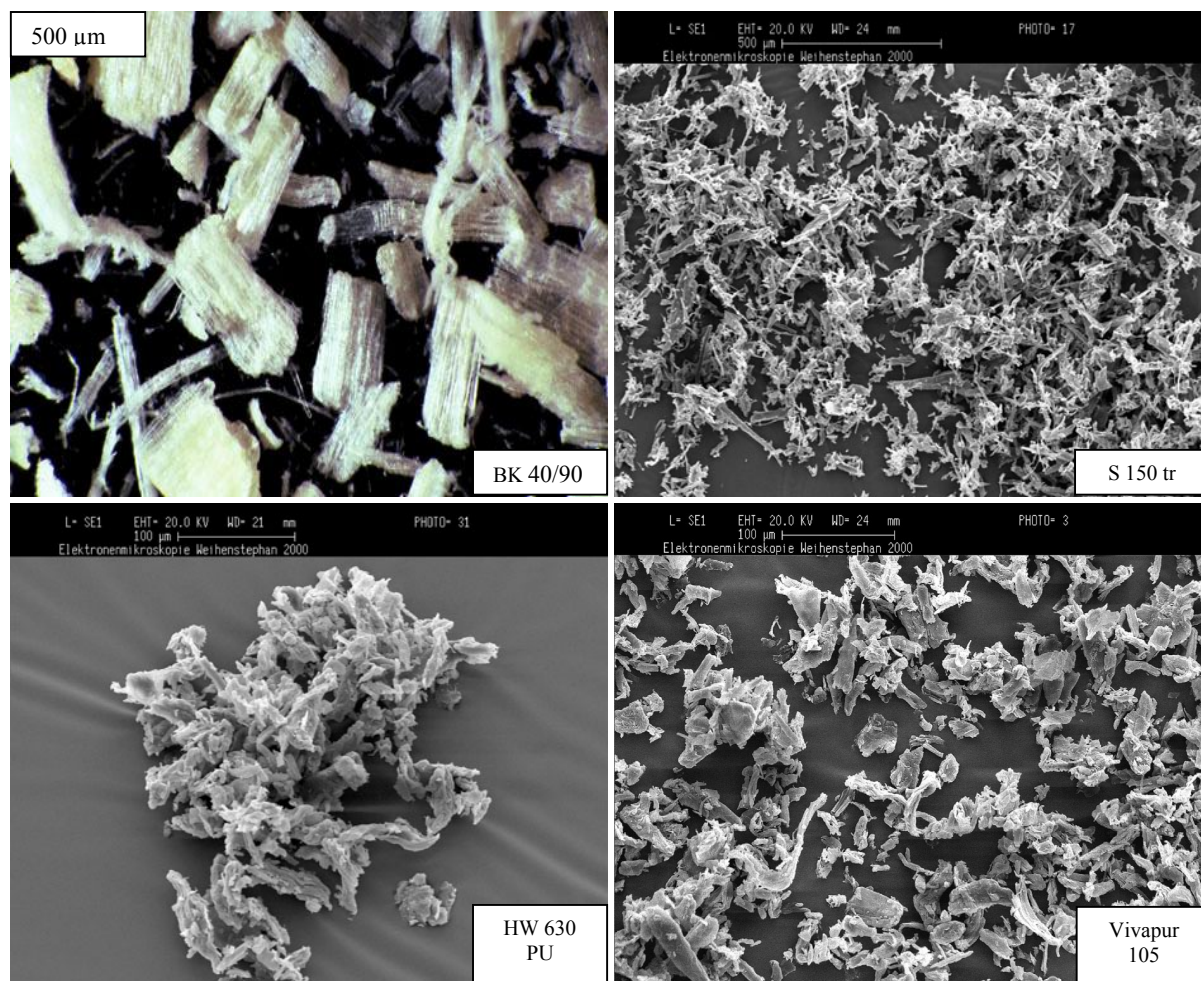
Bindemittel	Hersteller	Form der Verabreichung	Aufbringen auf Holzkomponente	Nötige Press-temperatur	Gesundheits-schädlichkeit
<b>Harnstoffharz Kaurit</b>	BASF	Gelöst in Wasser	Aufsprühen in Trommelmischer	185 °C	-----
<b>Phenol-Resol-Harz 1279 HW</b>	BAKELITE	Gelöst in Wasser	Aufsprühen in Trommelmischer	185 °C	-----
<b>Phenol-Resol-Harz JK 60</b>	BAKELITE	Gelöst in Aceton	Aufsprühen in Trommelmischer	185 °C	Giftig bei Hautkontakt und Verschlucken
<b>Phenol-Novolak-Harz JK 63</b>	BAKELITE	Trocken (Pulver) Partikel-Ø < 15 µm	Trocken in Rührmischer	185 °C	-----
<b>Pechharz Carbores P</b>	RÜTGERS	Trocken (Pulver) Partikel-Ø < 15 µm	Trocken in Rührmischer	220 °C	Giftig, Kanzerogen

Als Holz- bzw. Cellulosekomponente wurden feine Fichtenspäne (BK 40/90), Fichtenfasern (S 150 tr), gemahlene Buchenfasern (HW 630 PU) sowie gemahlener Chemiezellstoff (Vivapur 105) jeweils von der Firma RETTENMEIER UND SÖHNE eingesetzt (Tabelle 9, Abbildung 24).

Tab. 9: Verwendete Holz- bzw. Cellulosepartikel

Bezeichnung	Hersteller	Partikelart	Rohstoff	Partikelgestalt	Partikelbereich Hauptbestandteil <sup>1</sup>
<b>BK 40/90</b>	Rettenmeier u. Söhne	Späne	Fichtenholz ( <i>Picea abies</i> L.)	kubisch	300 - 500 µm
<b>S 150 tr</b>	Rettenmeier u. Söhne	Fasern	Fichtenholz ( <i>Picea abies</i> L.)	faserig	70 - 150 µm
<b>HW 630 PU</b>	Rettenmeier u. Söhne	Gemahlene Fasern	Buchenholz ( <i>Fagus sylvatica</i> L.)	faserig bis isodiametrisch	20 - 40 µm
<b>Vivapur 105</b>	Rettenmeier u. Söhne	Gemahlene Fasern	Mikrokristalline Cellulose	faserig bis isodiametrisch	20 µm

1: Angaben des Herstellers

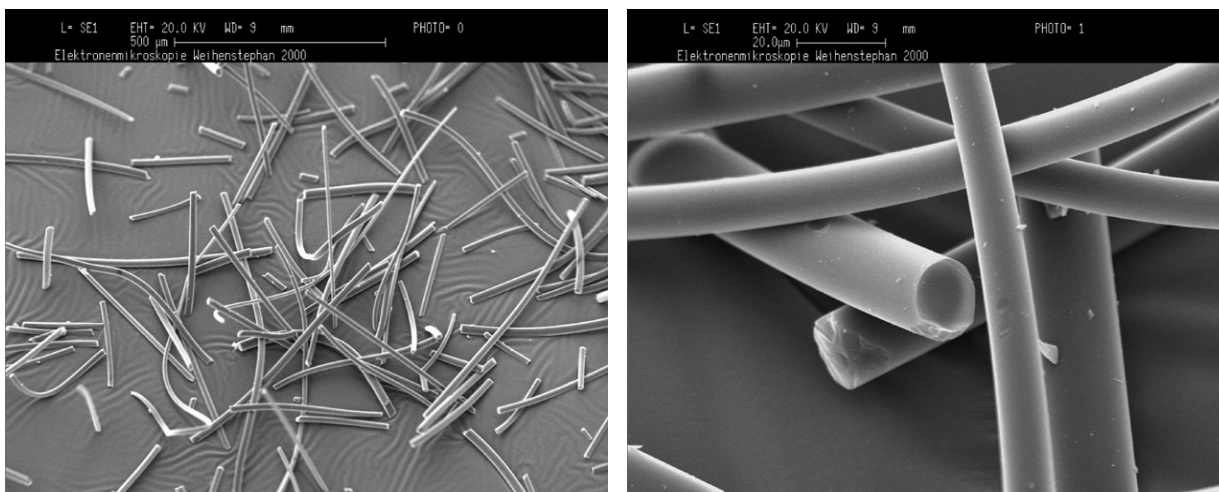


**Abb. 24:** Eingesetzte Holz- bzw. Cellulosekomponenten: Links oben Fichtenspäne BK 40/90 (Stereoskop), rechts oben Fichtenfasern S 150 tr (REM), links unten Buchenfasern HW 630 PU (REM), rechts unten Cellulosefasern Vivapur 105 (REM)

Als Additive kamen Flammruß und Kohlenstoffmikrofasern auf Pechbasis zum Einsatz (Tabelle 10, Abbildung 25)

**Tab. 10:** Verwendete Additive

Bezeichnung	Hersteller	Art des Additives	Partikelgestalt	Abmessung
Durex 0	DEGUSSA	Flammruß	isodiametrisch	Partikel- $\varnothing < 1\mu\text{m}$
Doncarbo S 242	ASHLAND-SÜDCHEMIE	Kohlenstofffasern	faserig	$13\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$



**Abb. 25:** Kohlenstofffasern Doncarbo S 242(REM)

### *Mischen*

Das Mischen der Holz- mit der Bindemittelkomponente erfolgte je nach Konsistenz des Bindemittels mittels einer Nass- oder Trockenbeimung. Bei der Nassbeimung erfolgte das Mischen in einer Mischtrommel. Die jeweilige Bindemittelmenge wurde mittels Pressluft über Sprühdüsen auf das in der Trommel aufgewirbelte Holzmaterial aufgebracht.

Bei der Trockenbeimung ist die Holzkomponente mit dem pulverförmigen Bindemittel in einem Friktionsmischer (System PAPANMEIER<sup>®</sup>) vermengt worden. Additive wurden nur bei den gemahlene Buchenfasern zusammen mit der pulverförmigen Phenolharzkomponente JK 63 beigemischt. Bei den Additiven Ruß und Kohlenstofffasern wurden die drei Komponenten Buchenfasern, Phenolharzpulver und Additiv in dem Friktionsmischer homogen miteinander vermengt.

### *Formgebung*

Bei der Formgebung wurde die Mischung vorsichtig möglichst gleichmäßig in eine rechteckige Vorform mit der Abmessung 21 x 17 cm<sup>2</sup> eingestreut. Durch wiederholtes Glattstreichen des frisch aufgestreuten Materials wurde eine homogene Verteilung gewährleistet. Die Menge der eingebrachten Mischung richtete sich nach der einzustellenden Rohdichte des Holzwerkstoffes. Da die Verpressung des Werkstoffes auf Weg erfolgte, stand das Volumen der resultierenden Werkstoffplatte fest. Dadurch konnte durch die

Trockenmasse der eingebrachten Mischung die Rohdichte des Werkstoffes gesteuert werden. Nach dem Streuen wurde die Vorform vorsichtig entfernt. Der resultierende Span- bzw. Faserkuchen stand dann für das Pressen bereit. Im Gegensatz zu nassbeleimtem Material, bei dem die sogenannte Kaltklebrigkeit des flüssigen Bindemittels die einzelnen Holzpartikel bereits etwas zusammenhielt und somit den Span- bzw. Faserkuchen stabilisierte, war der Span- bzw. Faserkuchen bei trockenbeleiteten Gemischen sehr instabil. In solchen Fällen wurde vor dem Streuen in die Vorform ein 1 - 1,5 cm breiter Stützrahmen aus Holzfaserdämmplatten eingefügt, der nach Entfernen der Vorform den Span- bzw. Faserkuchen stabilisierte.

#### *Pressen*

Das Pressen des Span- bzw. Faserkuchens erfolgte auf Weg mit einer elektrisch beheizbaren hydraulischen Presse der Firma BECKER & van HÜLLEN. Mit Hilfe von Abstandsleisten wurde eine Dicke von 10 mm der Holzwerkstoffplatte eingestellt. Für die Pressvorgänge war ein Pressdruck von maximal 150 bar nötig. Beim Pressen von trockenbeleiteten Span- bzw. Faserkuchen wurde der Stützrahmen aus Dämmstoffplattenmaterial mit verpresst. Durch das Einkeilen dieses Stützrahmens zwischen den Pressplatten beim Pressvorgang konnten die sonst bei trockenen Holz-Bindemittelgemischen stark auftretenden Fließerscheinungen größtenteils verhindert werden. Beim Zuführen der zur Aushärtung des Bindemittels notwendigen Temperatur kamen zwei unterschiedliche Verfahren zum Einsatz. Beim sogenannten Heißpressen lag beim Pressen bereits die maximale Zieltemperatur von 185 °C vor. Bei der anderen Variante erfolgte die Pressung bei kühler Presse bis zur maximalen Verdichtung. Anschließend wurde die Presse innerhalb von 20 Minuten gleichmäßig auf 185 °C aufgeheizt. In beiden Fällen ließ man die Zieltemperatur von 185 °C 10 Minuten lang auf die gepressten Span- bzw. Faserkuchen einwirken. Im Anschluss wurde die Presse innerhalb von 20 Minuten gleichmäßig auf 150 °C abgekühlt und schließlich der Werkstoff entnommen. Die Abkühlung diente zur Verringerung des Wasserdampfdruckes innerhalb des Holzwerkstoffes, damit beim Öffnen der Presse keine Risse (Dampfspalter) innerhalb der Werkstoffplatte durch schlagartiges Austreten von Wasserdampf entstanden. Beim Pressen mit dem Heißpressverfahren wurde ein für Holzwerkstoffe typisches Dichteprofil erzeugt. Das bedeutet, dass beim Holzwerkstoff im oberflächennahen Bereich im Querschnitt eine stark höhere Verdichtung als im mittleren Bereich vorliegt. Bei der anderen Variante ist eine homogene Verteilung der Dichte im Querschnitt erreicht worden.

## 4.2 Realisierte Prüfreiien

Die realisierten Prüfreiien sollten zum einen möglichst genau den Einfluss der wichtigen Werkstoffparameter Partikelgestalt, Bindemittelmenge sowie Rohdichte auf die Holzwerkstoffe und schließlich auf die resultierenden C-Template und Keramiken aufzeigen, zum anderen musste aber den aufwendigen Hochtemperaturprozessen der Pyrolyse und Silicierung Rechnung getragen werden, was die Anzahl der Varianten begrenzte. Für die Pyrolyse bis 1600 °C und anschließende Silicierung wurden pro Variante jeweils vier große Platten mit der Abmessung 140 x 140 x 10 mm<sup>3</sup> bereitgestellt. Zusätzlich sollte eine Pyrolyse bis 900 °C von jeweils vier kleineren Proben mit der Abmessung 80 x 60 x 10 mm<sup>3</sup> ohne anschließende Silicierung die Prüfreiien der großen Platten ergänzen. Die Pyrolyse der kleinen Proben erlaubte eine deutlich größere Anzahl von Varianten. Bei der Untersuchung der großen Proben, die für die Silicierung vorgesehen waren, standen folgende Gesichtspunkte im Vordergrund:

- Veränderung bei der Pyrolyse (Masseverlust, Dimensionsänderung)
- Infiltrationsverhalten der resultierenden C-Template
- Struktur und Phasenverteilung der resultierenden SiSiC-Keramik
- Mechanische Eigenschaften der resultierenden SiSiC-Keramik

Die Kleinproben dienten der ergänzenden Untersuchung von:

- Struktur der Holzwerkstoffe
- Veränderungen bei der Pyrolyse (Masseverlust, Dimensionsänderung)
- Struktur der resultierenden C-Template
- Infiltrationsverhalten der resultierenden C-Template

Im Folgenden werden die Prüfreiien auf der Basis der vier eingesetzten Holz- bzw. Cellulosepartikel dargestellt. Für diese Varianten kam ausschließlich das pulverförmige Phenolharz JK 63 zum Einsatz.



#### 4.2.1 Prüfreihe auf der Basis von Buchenfasern (HW 630 PU)

*Kleinproben (Pyrolyse bis 900 °C)*

Auf der Basis von Buchenfasern wurden 27 Varianten hergestellt (Tabelle 11). Diese Versuchsmatrix ermöglichte es, den Einfluss der Rohdichte im Bereich 0,5 bis 1,15 g/cm<sup>3</sup> bei drei unterschiedlichen Bindemittelgehalten (10, 30 und 50 Mass.-%) zu untersuchen. Bei den jeweiligen Bindemittelgehalten wurden neun Dichtestufen realisiert, wobei die Dichtestufen von 0,15 im Bereich 0,5 - 0,8 g/cm<sup>3</sup> auf 0,1 im Bereich 0,8 - 0,9 g/cm<sup>3</sup> und schließlich auf 0,05 g/cm<sup>3</sup> im Bereich 0,9 - 1,15 g/cm<sup>3</sup> mit zunehmender Rohdichte zurückgehen, um den kritischeren höheren Dichtebereich stärker aufzulösen.

**Tab. 11:** Varianten für die Pyrolyse bis 900°C auf der Basis von Buchenfasern (HW 630 PU)

		<b>Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm<sup>3</sup></b>								
		<b>0,50</b>	<b>0,65</b>	<b>0,80</b>	<b>0,90</b>	<b>0,95</b>	<b>1,00</b>	<b>1,05</b>	<b>1,1</b>	<b>1,15</b>
<b>Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%</b>	<b>10</b>	A6	A7	A8	A1	A9	A10	A11	A12	A13
	<b>30</b>	A14	A4	A15	A2	A16	A17	A18	A19	A5
	<b>50</b>	A20	A21	A22	A3	A23	A24	A25	A26	A27

*Großproben (Pyrolyse bis 1600°C + Silicierung)*

Bei den Großproben auf Basis der Buchenfasern, die für eine anschließende Silicierung vorgesehen waren, wurde eine dreistufige Prüfreihe des Bindemittels (A1,A2,A3) bei einer Rohdichte von 0,9 g/cm<sup>3</sup> sowie eine fünfstufige Prüfreihe der Rohdichte bei 10 % Bindemittelanteil (A6,A7,A8,A1,A9) und ein dreistufiger Trend bei 30 % Bindemittelanteil (A4,A2,A5) realisiert (Tabelle 12).

**Tab. 12:** Varianten für die Pyrolyse bis 1600°C und Silicierung auf der Basis von Buchenfasern (HW 630 PU)

	<b>Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm<sup>3</sup></b>									
		<b>0,50</b>	<b>0,65</b>	<b>0,80</b>	<b>0,90</b>	<b>0,95</b>	<b>1,00</b>	<b>1,05</b>	<b>1,1</b>	<b>1,15</b>
<b>Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%</b>	<b>10</b>	A6	A7	A8	A1	A9	-----	-----	-----	-----
	<b>30</b>	-----	A4	-----	A2	-----	-----	-----	-----	A5
	<b>50</b>	-----	-----	-----	A3	-----	-----	-----	-----	-----

*Varianten mit Additiven*

Als Additive kamen Flammruß (Durex 0, E-Varianten)) sowie Kohlenstoffmikrofasern auf Pechharzbasis (Doncarbo S 242, F-Varianten) zum Einsatz. Auf der Basis von Variante A2 wurde bei E1 bzw. F1 10 % bezogen auf die Holzmasse in absolut trockenem Zustand, bei E2 bzw. F2 30 % und bei E3 bzw. F3 50 % Ruß bzw. Mikrofasern beigemischt. Der Bindemittelanteil betrug jeweils 30 % bezogen auf die Summe der Trockenmassen der Holzkomponente und des Additivs.

**4.2.2 Prüfreihe auf der Basis von Fichtenspänen (BK40/90)***Kleinproben (Pyrolyse bis 900 ° C)*

Die Varianten der Kleinproben auf der Basis von den Fichtenfasern bestanden aus einer dreistufigen Prüfreihe des Bindemittels (B1,B2,B3) bei einer Rohdichte von 0,9 g/cm<sup>3</sup> und einer neunstufigen Prüfreihe der Rohdichte bei einem Bindemittelgehalt von 30 % (B14,B4,B15,B2,B16,B17,B18,B19,B5) (Tabelle 13).

**Tab. 13:** Varianten für die Pyrolyse bis 900°C auf der Basis von Fichtenspänen (BK 40/90)

		<b>Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm<sup>3</sup></b>								
		<b>0,50</b>	<b>0,65</b>	<b>0,80</b>	<b>0,90</b>	<b>0,95</b>	<b>1,00</b>	<b>1,05</b>	<b>1,1</b>	<b>1,15</b>
<b>Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%</b>	<b>10</b>	-----	-----	-----	B1	-----	-----	-----	-----	-----
	<b>30</b>	B14	B4	B15	B2	B16	B17	B18	B19	B5
	<b>50</b>	-----	-----	-----	B3	-----	-----	-----	-----	-----

*Großproben (Pyrolyse bis 1600°C + Silicierung)*

Bei den Großproben wurden aus den Fichtenspänen (BK40/90) fünf Varianten erstellt, so dass sich eine dreistufige Bindemittelreihe bei einer Rohdichte von 0,9 g/cm<sup>3</sup> (B1,B2,B3) und ein dreistufiger Rohdichtetrend bei einem Bindemittelgehalt von 30 % (B4,B2,B5) ergaben (Tabelle 14).

**Tab. 14:** Varianten für die Pyrolyse bis 1600°C und Silicierung auf der Basis von Fichtenspänen (BK 40/90)

		<b>Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm<sup>3</sup></b>								
		<b>0,50</b>	<b>0,65</b>	<b>0,80</b>	<b>0,90</b>	<b>0,95</b>	<b>1,00</b>	<b>1,05</b>	<b>1,1</b>	<b>1,15</b>
<b>Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%</b>	<b>10</b>	-----	-----	-----	B1	-----	-----	-----	-----	-----
	<b>30</b>	-----	B4	-----	B2	-----	-----	-----	-----	B5
	<b>50</b>	-----	-----	-----	B3	-----	-----	-----	-----	-----

**4.2.3 Prüfreiheiten auf der Basis von Fichtenfasern***Kleinproben (Pyrolyse bis 900 ° C)*

Wie bei den Fichtenspänen bestanden die Varianten auf der Basis der Fichtefasern bei den Kleinproben aus einem dreistufigen Bindemittelrend bei einer Rohdichte von 0,9 g/cm<sup>3</sup> (C1,C2,C3) sowie aus einer neunstufigen Prüfreihe der Rohdichte bei einem Bindemittelgehalt von 30 % (C14,C4,C15,C2,C16,C17,C18,C19,C5) (Tabelle 15).

**Tab. 15:** Varianten für die Pyrolyse bis 900°C auf der Basis von Fichtenfasern (S 150 tr)

		<b>Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm<sup>3</sup></b>								
		<b>0,50</b>	<b>0,65</b>	<b>0,80</b>	<b>0,90</b>	<b>0,95</b>	<b>1,00</b>	<b>1,05</b>	<b>1,1</b>	<b>1,15</b>
<b>Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%</b>	<b>10</b>	-----	-----	-----	C1	-----	-----	-----	-----	-----
	<b>30</b>	C14	C4	C15	C2	C16	C17	C18	C19	C5
	<b>50</b>	-----	-----	-----	C3	-----	-----	-----	-----	-----

*Großproben (Pyrolyse bis 1600°C + Silicierung)*

Aus den Fichtenfasern wurde für die Silicierung lediglich die Variante C2 hergestellt (Tabelle 16).

**Tab. 16:** Varianten für die Pyrolyse bis 1600°C und Silicierung auf der Basis von Fichtenfasern (S 150 tr)

		<b>Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm<sup>3</sup></b>								
		<b>0,50</b>	<b>0,65</b>	<b>0,80</b>	<b>0,90</b>	<b>0,95</b>	<b>1,00</b>	<b>1,05</b>	<b>1,1</b>	<b>1,15</b>
<b>Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%</b>	<b>10</b>	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	<b>30</b>	-----	-----	-----	C2	-----	-----	-----	-----	-----
	<b>50</b>	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

#### 4.2.4 Prüfreiheiten auf der Basis der Cellulosefasern (Vivapur 105)

*Kleinproben (Pyrolyse bis 900 ° C)*

Aus den Cellulosefasern wurde ohne Einsatz eines Bindemittels eine neunstufige Prüfreiheit der Rohdichte hergestellt (D1-D9) (Tabelle 17).

**Tab. 17:** Varianten für die Pyrolyse bis 900°C auf der Basis von Cellulosefasern (Vivapur 105)

		<b>Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm<sup>3</sup></b>								
<b>Anteil Bindemittel in Mass-%</b>		<b>0,50</b>	<b>0,65</b>	<b>0,80</b>	<b>0,90</b>	<b>0,95</b>	<b>1,00</b>	<b>1,05</b>	<b>1,1</b>	<b>1,15</b>
	<b>0</b>	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9

*Großproben (Pyrolyse bis 1600°C + Silicierung)*

Für die Umwandlung in die SiSiC-Keramik wurde aus den Cellulosefasern ein Prüfkörper mit der Rohdichte 1,0 g/cm<sup>3</sup> (D6) realisiert (Tabelle 18).

**Tab. 18:** Varianten für die Pyrolyse bis 1600°C und Silicierung auf der Basis von Cellulosefasern (Vivapur 105)

		<b>Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm<sup>3</sup></b>								
<b>Anteil Bindemittel in Mass-%</b>		<b>0,50</b>	<b>0,65</b>	<b>0,80</b>	<b>0,90</b>	<b>0,95</b>	<b>1,00</b>	<b>1,05</b>	<b>1,1</b>	<b>1,15</b>
	<b>0</b>	-----	-----	-----	-----	-----	-----	D6	-----	-----

## 4.3 Methoden

### 4.3.1 Hochtemperaturprozesse

#### 4.3.1.1 Pyrolyse

Bei der Pyrolyse der Holzwerkstoffe kamen zwei unterschiedliche Pyrolyseprozesse zum Einsatz.

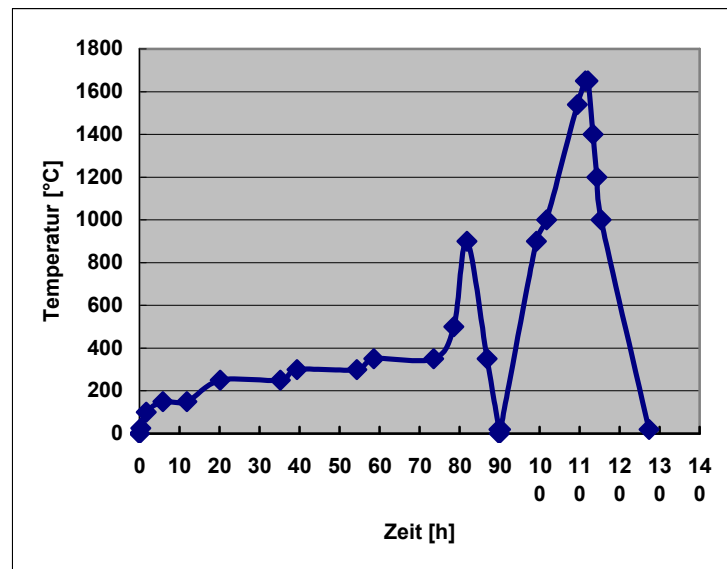
##### *Pyrolyse von Kleinproben*

Die Pyrolyse von Kleinproben (80 x 60 x 10 mm<sup>3</sup>) erfolgte in einem Rohrofen von Typ GERO SR 100-500/11SO mit einer selbst hergestellten Stahlretorte. Die Stahlretorte wies einen Innendurchmesser von 100 mm auf. Die Pyrolyse wurde in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Durchflussrate des Stickstoffes betrug 2-3 l/min. Das Temperaturprogramm stellte sich folgendermaßen dar:

- Zimmertemperatur - 500 °C → Aufheizrate 1 K/min
- 500 - 900 °C → Aufheizrate 5 K/min
- Haltezeit bei 900 °C 2 h
- 900 - Zimmertemperatur (Ausschalten des Ofens, keine aktive Kühlung)

### *Pyrolyse der für die Silicierung vorgesehenen Proben*

Die Pyrolyse der für die Silicierung vorgesehenen Proben erfolgte in einem Hochtemperaturofen der Firma IBV-Vakuumtechnik (Brennraum 0,9 m<sup>3</sup>) am Institut für Bauweisen und Konstruktionsforschung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt, Stuttgart. Die Pyrolyse der getrockneten Proben wurde in einer Stickstoffatmosphäre mit dem in Abbildung 26 dargestellten Temperaturprogramm mit einer Maximaltemperatur von ca. 1600 °C durchgeführt.



**Abb. 26:** Temperaturprogramm der Pyrolyse von den für die Silicierung vorgesehenen Proben

### 4.3.1.2 Silicierung

Die Silicierung der C-Template erfolgte in einem Hochtemperaturofen der Firma IBV-Vakuumtechnik (Brennraum 0,9 m<sup>3</sup>) am Institut für Bauweisen und Konstruktionsforschung des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt, Stuttgart. Das Silicium wurde in Granulatform angeboten. Die Silicierung ist unter Vakuum mit dem in Abbildung 27 dargestellten Temperaturprogramm durchgeführt worden.

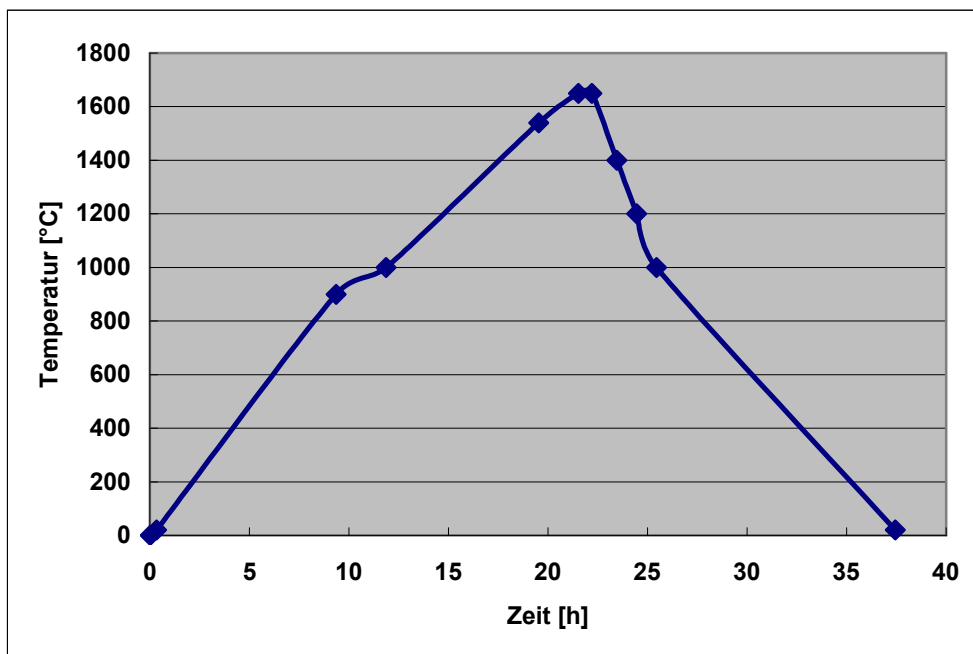


Abb. 27: Temperaturprogramm der Silicierung

### 4.3.2 Analytik

#### 4.3.2.1 Mikroskopische Untersuchungen

##### *Durchlichtmikroskopie*

Für die Untersuchungen mit dem Durchlichtmikroskop wurden von den jeweiligen Holzwerkstoffen kleine Proben (ca. 0,5 cm<sup>3</sup>) entnommen und mit dem Einbettungsharz LR White unter Vakuum infiltriert. Anschließend sind diese in mit LR White gefüllte Gelatine-Kapseln gegeben und zum Aushärten 24 Stunden in den Trockenschrank bei 60 °C gestellt worden. Nach dem Aushärten des Einbettmediums wurden die Gelatine-Kapseln

entfernt, und mit einem Ultramikrotom (MT6000-XL der Firma RMC, Inc. Mikrotomy & Cryobiology Products) mit einem Diamantmesser 1 Mikrometer dünne Semidünnschnitte angefertigt. Diese sind mittels Toluidin-Blau angefärbt und an einem Durchlichtmikroskop (Modell Axiophot der Firma ZEISS) mit installierter Digitalkamera untersucht worden.

### *Auflichtmikroskopie*

Mittels Auflichtmikroskopie wurden Kohlenstoffkörper und die resultierende Keramik untersucht. Dafür sind ca. 1 cm<sup>3</sup> große Proben unter Vakuum mit Epoxidharz (SpeciFix 20 der Firma STRUERS) infiltriert worden. Das Aushärten erfolgte im Anschluss innerhalb von 24 Stunden bei Raumtemperatur. Die eingebetteten Proben sind darauf schrittweise bis zur Korngröße 1 Mikrometer poliert und mit einem Auflichtmikroskop (Modell der Firma OLYMPUS) mit installierter Digitalkamera untersucht worden.

### *Rasterelektronenmikroskopie*

Nach Entnahme von ca. 1 cm<sup>3</sup> großen Proben von den zu untersuchenden Werkstoffen wurden bei diesen Bruchflächen parallel oder senkrecht zur Plattenebene erzeugt. Diese wurden im Anschluss mit Gold-Palladium beschichtet und mit einem Rasterelektronenmikroskop des Typs Stereoscan 360 der Firma CAMBRIDGE INSTRUMENTS untersucht.

#### **4.3.2.2 Bildanalyse**

Zur quantitativen Auswertung der mikroskopischen Abbildungen ist mittels der Programmiersprache C eine Bildanalyse entwickelt worden, die auf die Prinzipien digitaler Bildverarbeitung aufbaut. Mit Hilfe der bewährten bildanalytischen Verfahren Erosion und Dilatation sowie der statistischen Gitternetzmethodete konnten sowohl Größenverteilungen der Poren- und Kohlenstoffphase ermittelt als auch die Homogenität der räumlichen Porenverteilung quantifiziert werden (126, 127, 128, 129).

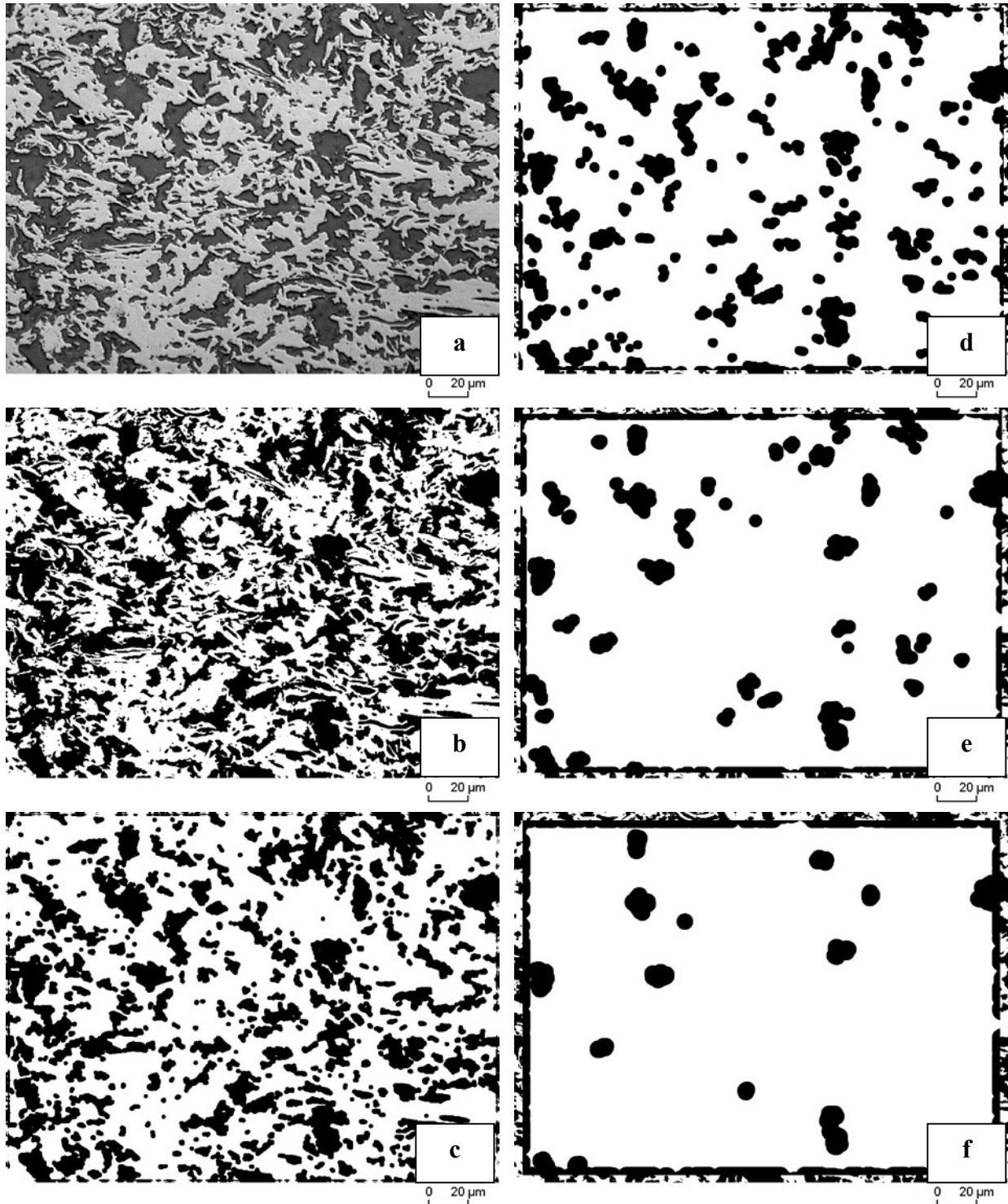


*Analysierte Bilder*

Für die Bildanalyse kamen die Strukturbilder der C-Template und Keramiken zum Einsatz, die mittels Auflichtmikroskopie erstellt wurden. Die analysierten Strukturaufnahmen stellten eine 200 bzw. 500-fache Vergrößerung dar. Die digitalen Aufnahmen umfassten 1530 x 1232 Pixel. Die Kantenlänge eines Pixels entsprach bei 200-facher Vergrößerung 0,41  $\mu\text{m}$  und bei 500-facher Vergrößerung 0,16  $\mu\text{m}$ . Die für die Bildanalyse notwendige Umwandlung der auf 256 Graustufen basierenden Strukturbilder in ein Binärbild erfolgte mittels eines globalen Schwellenwertes. Dieser wurde ausgehend von einer bimodalen Graustufenverteilung der Bildpixel mit der Hilfe des Bildanalyseprogrammes Scion Image (Version Beta 4.0.2) der Firma SCION COOPERATION ermittelt. Bei der Programmierung wurden C-Funktionen zur Bildanalyse aus dem Funktionspaket Quantim des Instituts für Umweltphysik der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg genutzt. Insbesondere handelte es sich hierbei um Funktionen zum Einlesen und zur Ausgabe von Bilddateien sowie zum Umwandeln der Aufnahmen in Binärbilder.

*Porengrößenverteilung der C-Template (C-Programm Anhang 40)*

Zur Ermittlung der Porengrößenverteilung auf Basis eines kreisförmigen Strukturelements wurde das Verfahren der "Opening-size distribution", welches auf den beiden grundlegenden Operatoren der mathematischen Morphologie, der Erosion und Dilatation beruht, angewandt (126). Hierfür wurde zunächst die digitalisierte Porenfläche mit einem kreisförmigen Strukturelement erodiert. Dies bedeutet, dass alle "Porenpixel" in "Substanzpixel" umgewandelt werden, deren Abstand zum nächsten "Substanzpixel" kleiner ist als der Radius des Strukturelements. Damit verkleinert sich zunächst die Porenfläche (Erosion). Bei der anschließenden Dilatation (= Erosion der Festsubstanz) erfolgt die gleiche Prozedur bei den "Substanzpixeln". Das bedeutet, dass alle "Substanzpixel" in "Porenpixel" umgewandelt werden, deren Abstand zum nächsten "Porenpixel" kleiner ist als der Radius des Strukturelements. Dadurch wird die Porenfläche wieder hergestellt bis auf solche Bereiche, in die das kreisförmige Strukturelement nicht hineingepasst hat. Wird dieses Verfahren mit verschiedenen Radien des Strukturelements angewandt, können verschiedene Bereiche entsprechend ihrer Größe herausgefiltert werden (Abbildung 28).



**Abb. 28:** Schritte bei der Ermittlung der Porengrößenverteilung mittels Bildanalyse (opening size distribution) bei einem Strukturbild der Variante A2 im C-Zustand: a: Graustufenbild (hellgrau: Kohlenstoff; dunkelgrau: Poren), b: Binärbild (weiß: Kohlenstoff; schwarz: Poren), c: Opening mit einem Kreisradius von 1  $\mu\text{m}$ , d: Opening mit einem Kreisradius von 2  $\mu\text{m}$ , e: Opening mit einem Kreisradius von 3  $\mu\text{m}$ , f: Opening mit einem Kreisradius von 4  $\mu\text{m}$ . Der erkennbare Rand der Bilder nach der opening-Prozedur resultiert aus der Notwendigkeit, je nach Kreisradius einen Abstand zum Bildrand einzuhalten, um Randeffekte auszuschließen.

Beginnend mit kleinen Kreisradien wird diese Prozedur mit größer werdenden Strukturelementen wiederholt und jedes Mal die Anzahl der übriggebliebenen Porenpixel

und damit die Restporenfläche ermittelt. Mit größer werdenden Strukturelementen bleibt immer weniger Porenfläche erhalten. Das Ergebnis ist eine kumulative Porengrößenverteilung, aus der eine nach Flächenanteilen gewichtete mittlere Porengröße abgeleitet werden kann. Das bedeutet, dass bei der Ermittlung der mittleren Porengröße jede Porengrößenklasse gemäß ihres Flächenanteils an der gesamten Porenfläche berücksichtigt wird. **Die Definition der Größe einer Pore an einem Punkt innerhalb des Porensystems ist der Durchmesser des größten Kreises, welcher diesen Punkt beinhaltet und dabei vollständig innerhalb des Porenraums liegt (130).** Der große Vorteil dieses Verfahren liegt darin, dass man den Porenraum als Kontinuum betrachtet und nicht versucht, anhand bestimmter Kriterien einzelne Poren auszuscheiden.

Pro Variante wurden fünf Strukturaufnahmen senkrecht und fünf parallel zur Plattenebene untersucht (Vergrößerung: A,C,D-Varianten 500-fach, B-Varianten 200 fach).

#### *Größenverteilung der Kohlenstoffaggregate (C-Programm Anhang 40)*

Die Ermittlung der Größenverteilung der Kohlenstoffaggregate erfolgte auf identische Weise wie bei der Porengrößenverteilung. Es wurde lediglich zuerst die Phase der Festsubstanz erodiert und im Anschluss die Porenphase. Nach jedem „opening“ erfolgte die Bestimmung der restlichen Fläche der Kohlenstoffphase. Pro Variante wurden fünf Strukturaufnahmen senkrecht und fünf parallel zur Plattenebene untersucht (Vergrößerung: A,C,D-Varianten 500-fach, B-Varianten 200 fach).

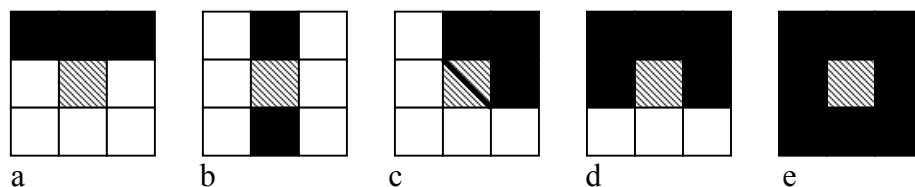
#### *Größenverteilung der Restsiliciumaggregate in der Keramik (C-Programm Anhang 40)*

Die Ermittlung der Größenverteilung der Restsiliciumaggregate in der Keramik erfolgt auf identische Weise wie bei der Porengrößenverteilung in den C-Templaten. Dabei stellte Silicium die untersuchte Phase und Siliciumkarbid, Restkohlenstoff sowie Restporen die korrespondierende Phase dar. Pro Variante wurden drei Strukturaufnahmen senkrecht zur Plattenebene untersucht (Vergrößerung 500-fach).

#### *Verhältnis Porenumfang/Porenfläche (C-Programm Anhang 41)*

Der Porenumfang wurde durch das Auszählen aller „Randpixel“ bestimmt. Als Randpixel werden solche „Substanzpixel“ bezeichnet, bei denen mindestens eine Seite an ein

„Porenpixel“ grenzt. Dabei wurden fünf verschiedene Typen von „Randpixel“ unterschieden. In Abbildung 29 sind die verschiedenen Typen dargestellt. Das betrachtete „Substanzpixel“ liegt jeweils in der Mitte der neun dargestellten Pixel (schraffiert). Beim Typ a hat das betrachtete „Substanzpixel“ lediglich mit einer Seite Kontakt zu einem „Porenpixel“ (schwarz). Es wird daher mit einer Kantenlänge berücksichtigt. Beim Typ b haben zwei gegenüberliegende Seiten Kontakt zum Porenraum. Dieses Pixel wird mit zwei Kantenlängen berücksichtigt. Bei Typ c haben auch zwei Seiten Kontakt zu „Porenpixel“. Diese grenzen aber aneinander. Ein derartiges „Stufenpixel“ wurde mit der Länge der Pixeldiagonale ( $2^{0,5} * \text{Kantenlänge}$ ) berücksichtigt. Bei den Typen d und e liegt ein drei- bzw. vierfacher Kontakt vor. Das jeweilige „Substanzpixel“ wurde mit drei bzw. vier Kantenlängen berücksichtigt.



**Abb. 29:** Darstellung fünf unterschiedlicher „Randpixeltypen“ (schraffiert)  
Substanzpixel: Weiß; Porenpixel: Schwarz

Bei den analysierten Strukturbildern lag bei einer 200-fachen Vergrößerung und der oben dargestellten Auflösung die Kantenlänge eines Pixels bei  $0,41 \mu\text{m}$ . Die Multiplikation dieses Längenwertes mit der Anzahl der berücksichtigten Kantenlängen ergab den gesamten Umfang des Porenraumes in  $\mu\text{m}$ . Die Fläche des Porenraumes ergab sich durch das Auszählen aller Porenpixel. Die Fläche eines Porenpixels betrug bei den analysierten Bildern  $(0,41 \mu\text{m})^2$ . Anschließend wurde der Quotient aus dem Umfang und der Fläche des Porenraumes gebildet. Pro Variante wurden fünf Strukturaufnahmen senkrecht und fünf parallel zur Plattenebene untersucht (Vergrößerung 200-fach).

#### *Homogenität der Porenverteilung im C-Templat (C-Programm Anhang 41)*

Für die Bestimmung der Homogenität der Porenverteilung wurden die digitalisierten Bilder in Planquadrate zerlegt. Innerhalb jedes Planquadrates wurde der Flächenanteil der Porenpixel als Maß für die Porosität ermittelt. Als Kennwert für die Homogenität wurde die Streuung (Variationskoeffizient) der Porositäten der einzelnen Planquadrate ermittelt. Ein inhomogenes Porensystem, welches ungleichmäßig über die Bildfläche verteilt ist, kommt durch einen

großen Variationskoeffizienten der Porosität der Planquadrate zum Ausdruck. Dieses Verfahren wurde mit unterschiedlich großen Planquadraten mit Kantenlängen von 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 und 50  $\mu\text{m}$  wiederholt.

Pro Variante wurden fünf Strukturaufnahmen senkrecht und fünf parallel zur Plattenebene untersucht (Vergrößerung 200-fach).

#### *Homogenität der Verteilung des Restsiliciums in der Keramik (C-Programm Anhang 41)*

Die Bestimmung der Homogenität der Verteilung des Restsiliciums in der Keramik verlief analog zur Bestimmung der Homogenität der Porenverteilung. Anstelle der Porenphase im C-Templat wurde die Phase des Restsiliciums in der Keramik betrachtet.

Pro Variante wurden drei Strukturaufnahmen senkrecht zur Plattenebene untersucht (Vergrößerung 200-fach).

### **4.3.2.3 Physikalische Untersuchungen**

#### *Bestimmung der Rohdichte*

Für die Bestimmung der Rohdichte wurde die Masse der Probekörper im absolut trockenen Zustand auf 1/100 g genau ermittelt. Das Volumen wurde geometrisch bestimmt. Dafür sind die Probekörper mit einem Messschieber auf 1/100 mm genau vermessen worden.

#### *Messung des Rohdichteprofiles*

Die Bestimmung der Rohdichteprofile erfolgte an einem Gerät der Firma RAYTEC, das mit einem Americium-Gammastrahler ausgestattet war, an der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft in Hamburg. Die Messungen wurden an Proben mit der Abmessung 50mm x 50mm x Plattendicke mit einer Genauigkeit von 1% durchgeführt.

#### *Bestimmung des Quellverhaltens*

Für die Bestimmung der Maßänderungen in Verbindung mit der relativen Luftfeuchte wurden gemäß EN 318 Proben von den Holzwerkstoffen mit der Abmessung 200 mm x 20 mm x Plattendicke in der Klimakammer bei 20 °C und 35 % relativer Luftfeuchte (Trockenklima) bis zur Gewichtskonstanz klimatisiert. Anschließend sind von den Proben die Länge, Breite

und Dicke mit einer Messschraube auf 1/100 mm genau erfasst worden. Dann erfolgte eine Klimatisierung im Feuchtklima (20 °C und 85 % relative Luftfeuchte) und wiederum die Bestimmung der Abmessungen. Die Differenz zu den Messungen im ersten Schritt ergab die quellungsbedingten Dimensionsveränderungen.

#### *Bestimmung der Heliumdichte*

Die Bestimmung der Heliumdichte (Reindichte) bei den C-Templaten erfolgte mit einem Helium-Pyknometer AccyPyc 1330 der Firma MICROMERITICS am Lehrstuhl für Feststoff- und Grenzflächenverfahrenstechnik der Technischen Universität München sowie am Lehrstuhl für Glas und Keramik der FAU-Erlangen. Es wurde die Heliumdichte an gemahlten Proben (Kugelmühle) und an Probekörpern mit der Abmessung 25 x 15 x 6 mm<sup>3</sup> im absolut trockenen Zustand ermittelt.

#### *Bestimmung der gesamten Porosität*

Die gesamte Porosität des untersuchten C-Templates ergibt sich aus Formel 1.

$$P_{C\text{-Templat}} = 1 - \frac{\rho_{C\text{-Templat}}}{\rho_C} \quad \text{Formel 1}$$

Darin bedeuten:

$P_{C\text{-Templat}}$  : Gesamte Porosität des C-Templates

$\rho_{C\text{-Templat}}$ : Rohdichte des C-Templates

$\rho_C$ : Reindichte des Kohlenstoffes (ermittelt mit He-Pyknometrie an gemahlten Proben)

#### *Bestimmung der offenen Porosität der C-Template*

Die Bestimmung der offenen Porosität erfolgte in Anlehnung an DIN 51918. Die dafür untersuchten bis 900 °C pyrolysierten Proben hatten eine Abmessung von 60 x 44 x 6 mm<sup>3</sup>. Als infiltrierte Flüssigkeit kam bei diesen Proben destilliertes Wasser zum Einsatz. Von den

bis 1600 °C pyrolysierten Varianten wurden Proben mit der Abmessung 25 x 15 x 6 mm<sup>3</sup> mit Ethanol infiltriert (Ethanol zeigt bessere Benetzung als destilliertes Wasser).

Die Proben wurden für die Messung in einen Exikator gegeben. In diesem ist mittels einer Vakuumpumpe ein Unterdruck erzeugt worden. Nach einer Stunde wurde das Wasser bzw. Ethanol unter Beibehaltung des Unterdruckes zugeführt. Nach weiteren 30 Minuten wurde der Druckausgleich hergestellt. Nach einer Einwirkzeit der Flüssigkeit von 24 Stunden wurden die Proben entnommen, deren Oberfläche von Flüssigkeitstropfen durch sorgsames Abtupfen befreit und gewogen.

Das gefüllte Porenvolumen des Prüfkörpers ergab sich nach Formel 2.

$$PV_{\text{gefüllt}} = \frac{m_{C\text{-Templat(gefüllt)}} - m_{C\text{-Templat(atro)}}}{\rho_{\text{Wasser(dest.) / Ethanol}}} \quad \text{Formel 2}$$

Darin bedeuten:

$PV_{\text{gefüllt}}$ : Gefülltes Porenvolumen

$m_{C\text{-Templat(gefüllt)}}$ : Masse des C-Templates im gefüllten Zustand

$m_{C\text{-Templat(atro)}}$ : Masse des C-Templates absolut trocken

$\rho_{\text{Wasser(dest.)}}$ : Rohdichte von destilliertem Wasser = 1 g/cm<sup>3</sup>

$\rho_{\text{Ethanol}}$ : Rohdichte von Ethanol = 0,80 g/cm<sup>3</sup> (95-prozentig)

Der Anteil des gefüllten Porenvolumens am gesamten Porenvolumen ergibt sich aus Formel 3.

$$PV[\%]_{\text{gefüllt}} = \frac{PV_{\text{gefüllt}}}{P_{C\text{-Templat}} \cdot v_{C\text{-Templat}}} \cdot 100 \quad \text{Formel 3}$$

Darin bedeuten:

$PV[\%]_{\text{gefüllt}}$ : Anteil des gefüllten Porenvolumens an dem gesamten Porenvolumen

$PV_{\text{gefüllt}}$ : Gefülltes Porenvolumen

$P_{C\text{-Templat}}$ : Gesamte Porosität des C-Templates

$v_{C\text{-Templat}}$ : Volumen des C-Templates

Bei den bis 1600 °C pyrolysierten Proben wurde die befüllbare (offene) Porosität zusätzlich durch Heliumpyknometrie ermittelt. Dazu wurde die Heliumdichte der Proben mit der Abmessung 25 x 15 x 6 mm<sup>3</sup> bestimmt. Die offene mit Helium gefüllte Porosität ergibt sich nach der Formel 4.

$$P_{C\text{-Templat(gefüllt)}} = P_{C\text{-Templat}} - \left( 1 - \frac{\rho_{\text{He(C-Templat)}}}{\rho_C} \right) \quad \text{Formel 4}$$

Darin bedeuten:

$P_{C\text{-Templat(gefüllt)}}$ : Mit Helium Gefüllte Porosität des C-Templates

$P_{C\text{-Templat}}$ : gesamte Porosität des C-Templates

$\rho_C$  Reindichte des Kohlenstoffes (ermittelt mit He-Pyknometrie an gemahlene Proben)

$\rho_{\text{He(C-Templat)}}$ : Heliumdichte des C-Templates

Der Anteil des mit Helium gefüllten Porenvolumens am gesamten Porenvolumen ergibt sich aus Formel 5.

$$PV[\%] = \frac{P_{C\text{-Templat(gefüllt)}}}{P_{C\text{-Templat}}} \quad \text{Formel 5}$$

Darin bedeuten:

$PV[\%]_{\text{gefüllt}}$ : Anteil des gefüllten Porenvolumens an dem gesamten Porenvolumen

$P_{C\text{-Templat(gefüllt)}}$ : Gefüllte Porosität des C-Templates

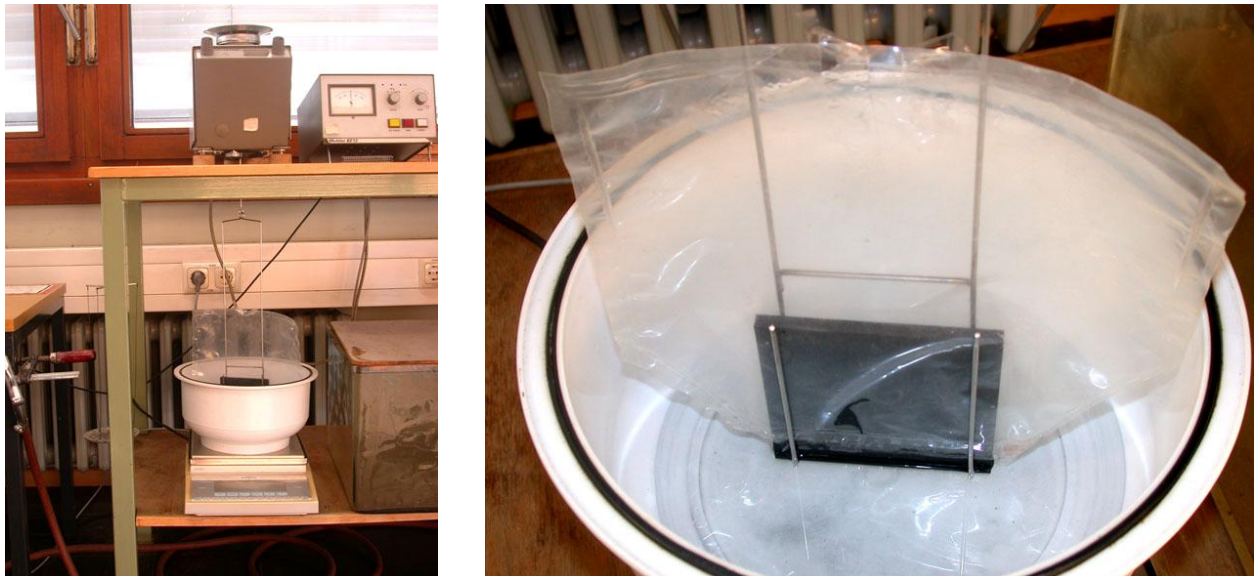
$P_{C\text{-Templat}}$ : Gesamte Porosität des C-Templates

#### *Bestimmung des Infiltrationsverlaufs bei den C-Templaten*

Die untersuchten Kleinproben hatten eine Abmessung von 60 x 44 x 6 mm<sup>3</sup> und wurden mittels einer speziellen Halterung zu 25 % ihrer Länge (15 mm) stehend in Ethanol (95-prozentig) eingetaucht. Die untersuchten großen Proben hatten eine Abmessung von 100 x 100 x 6 mm<sup>3</sup> und wurden zu 10 % ihrer Länge (10 mm) eingetaucht. Die Halterung war mit einer Waage verbunden, welche alle zwei Sekunden die Masse des Prüfkörpers auf 1/100 g



genau ermittelte (Abbildung 30). Um zu gewährleisten, dass die Eintauchtiefe des Prüfkörpers konstant blieb, befand sich das Gefäß mit dem Ethanol, in welches der Prüfkörper eintauchte, auf einer Waage. Durch ständiges Nachführen von Ethanol wurde der auf der Waage angezeigte Verlust an Ethanol, der durch das Eindringen des Ethanols in den Prüfkörper einerseits und durch Verdunstung andererseits zustande kam, ausgeglichen. Um die Verdunstung des Ethanols möglichst zu unterbinden, welches in den Prüfkörper kapillar eingedrungen war, wurde der nicht eingetauchte Teil des Prüfkörpers mit einer Schutzhülle aus Kunststoffolie umgeben (Abbildung 30). Der Infiltrationsvorgang wurde bei den Kleinproben eine Stunde lang, bei den größeren Proben sieben Stunden lang verfolgt.



**Abb. 30:** Vorrichtung zur Bestimmung des Infiltrationsverlaufs mit Ethanol als Vergleichsflüssigkeit

Das zu dem jeweiligen Zeitpunkt gefüllte Porenvolumen des Prüfkörpers ergab sich nach Formel 6.

$$PV_{\text{gefüllt}} = \frac{m_{C\text{-Templat(gefüllt)}} - m_{C\text{-Templat(atro)}}}{\rho_{\text{Ethanol}}} \quad \text{Formel 6}$$

Darin bedeuten:

$PV_{\text{gefüllt}}$ : Gefülltes Porenvolumen

$m_{C\text{-Templat(gefüllt)}}$ : Masse des C-Templates im gefüllten Zustand

$m_{C\text{-Templat(atro)}}$ : Masse des C-Templates absolut trocken

$\rho_{\text{Ethanol}}$ : Rohdichte von Ethanol = 0,80 g/cm<sup>3</sup> (95-prozentig)

Der Anteil des gefüllten Porenvolumens ergibt sich aus Formel 7.

$$PV[\%]_{\text{gefüllt}} = \frac{PV_{\text{gefüllt}}}{P_{C\text{-Templat}} \cdot v_{C\text{-Templat}}} \cdot 100 \quad \text{Formel 7}$$

Darin bedeuten:

$PV[\%]_{\text{gefüllt}}$ : Anteil des gefüllten Porenvolumens an dem gesamten Porenvolumen

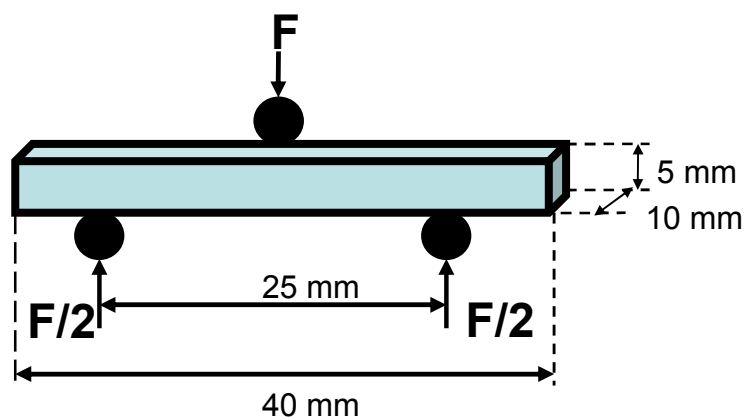
$PV_{\text{gefüllt}}$ : Gefülltes Porenvolumen

$v_{C\text{-Templat}}$ : Volumen des C-Templates

$P_{C\text{-Templat}}$ : Gesamte Porosität des C-Templates

#### *Bestimmung der Biegefestigkeit der Keramik*

Die Bestimmung der Biegefestigkeit der Keramik erfolgte an einer ZWICK Universaltestapparatur beim Institut für Bauweisen und Konstruktionsforschung des deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt, Stuttgart. Die Probenabmessungen betragen bei der 3-Punkt-Biegeprüfung 40 x 10 x 5 mm<sup>3</sup>. Der Abstand der Auflager lag bei 25 mm (Abbildung 31).



**Abb. 31:** Schematische Darstellung der 3-Punkt-Biegeprüfung

Die Biegefestigkeit wurde nach Formel 8 berechnet.

$$\sigma_B = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad \text{Formel 8}$$

Darin bedeuten:

$\sigma_B$ : Biegefestigkeit

F: maximale bis zum Bruch aufgebrachte Kraft

l: Abstand der Auflager (Stützweite)

b: Probenbreite

h: Probenhöhe

#### *Bestimmung des E-Moduls der Keramik*

Die Bestimmung des E-Moduls wurde in Anlehnung an DIN EN 843-2 beim Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik, Freiburg durchgeführt. Die Probenabmessungen betragen 45 x 5 x 3 mm<sup>3</sup>. Neben Biegetests erfolgte die Bestimmung des E-Moduls zusätzlich durch die Messung der Biegeresonanzfrequenz der Biegestäbchen ebenfalls nach DIN EN 843-2.

#### *Bestimmung der Bruchzähigkeit der Keramik*

Die Bestimmung der Bruchzähigkeit wurde nach der SEVNB-Methode beim Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik, Freiburg durchgeführt. Dazu wurde in der Mitte einer Biegeprobe mit den Abmessungen 45 x 5 x 3 mm<sup>3</sup> eine ca. 0,2 mm breite und 0,9 mm lange vertikale Kerbe eingesägt. Anschließend wurde diese Kerbe mit einer Rasierklinge und Diamantpaste in einer speziellen Kerbvorrichtung V-förmig verlängert. Der Kerbradius an der Spitze der V-Kerbe betrug weniger als 20 µm. Die Gesamtlänge der Kerbe betrug ca. 1,25 mm. Anschließend wurde die gekerbte Probe in einer 4-Punkt-Biegung bis zum Bruch belastet und die Bruchzähigkeit nach Formel 9 berechnet.

$$K_{IC} = \frac{F}{B \cdot \sqrt{W}} \cdot \frac{S1 - S2}{W} \cdot \frac{3 \cdot \sqrt{\alpha}}{2 \cdot (1 - \alpha)^{1,5}} \cdot Y^* \quad \text{Formel 9}$$

$$Y^* = 1,9887 - 1,326 \cdot \alpha - (3,49 - 0,68 \cdot \alpha + 1,35 \cdot \alpha^2) \cdot \alpha \cdot (1 - \alpha) \cdot (1 + \alpha)^{-2}$$

Darin bedeuten:

F: Bruchlast

W: Probenhöhe

B: Probenbreite

S1, S2: Äußerer und innerer Auflagerabstand

a: gesamte Kerbtiefe

$\alpha = a/W$

#### 4.3.2.4 Bestimmung der Phasenzusammensetzung der Keramik

Für die Berechnung der Phasenzusammensetzung der Keramik wurden die Rohdichten des C-Templates und der resultierenden Keramik sowie der Volumenanteil des Restkohlenstoffes in der Keramik als Ausgangsgrößen benötigt. Der Volumenanteil des Kohlenstoffes wurde mittels Bildanalyse anhand des Flächenanteiles der Kohlenstoffphase bei drei typischen Querschnittsaufnahmen mit 200-facher Vergrößerung ermittelt. Bei Volumenkonstanz des C-Werkstoffes beim Silicierungsprozess ergibt sich der Volumenanteil des Siliciumkarbides in der resultierenden Keramik aus Formel 10.

$$\phi_{SiC} = \left( \frac{\rho_{C-Templat}}{M_C} - \frac{\phi_C}{V_C} \right) \cdot V_{SiC} \quad \text{Formel 10}$$

Darin bedeuten:

$\phi_{SiC}$ : Volumenanteil des Siliciumkarbids

$\rho_{C-Templat}$ : Rohdichte des C-Templates in g/cm<sup>3</sup>

$M_C$ : Molmasse von Kohlenstoff in g/mol

$\phi_C$ : Volumenanteil Restkohlenstoff in der Keramik, ermittelt durch Bildanalyse

$V_C$ : Molvolumen von Kohlenstoff in cm<sup>3</sup>/mol (ermittelt auf der Basis von Heliumpyknometrie an gemahlene Proben)

$V_{SiC}$ : Molvolumen von Siliciumkarbid in cm<sup>3</sup>/mol

Der Volumenanteil des Restsiliciums kann anhand Formel 11 berechnet werden.

$$\phi_{Si} = \frac{\rho_{Keramik} - \phi_{SiC} \cdot \rho_{SiC} - \phi_C \cdot \rho_C}{\rho_{Si}} \quad \text{Formel 11}$$

Darin bedeuten:

$\phi_{Si}$ : Volumenanteil des Restsiliciums

$\rho_{Keramik}$ : Rohdichte der Keramik in  $\text{g/cm}^3$

$\phi_{SiC}$ : Volumenanteil des Siliciumkarbids

$\rho_{SiC}$ : Reindichte von Siliciumkarbid in  $\text{g/cm}^3$

$\phi_C$ : Volumenanteil des Restkohlenstoffs, ermittelt durch Bildanalyse

$\rho_C$ : Reindichte von Kohlenstoff in  $\text{g/cm}^3$  (ermittelt mit Heliumpyknometrie an gemahlene Proben)

$\rho_{Si}$ : Reindichte von Silicium (bei Raumtemperatur) in  $\text{g/cm}^3$

Daraus folgt für den Volumenanteil der Restporen ( $\phi_{Poren}$ ) in der Keramik:

$$\phi_{Poren} = 1 - \phi_{SiC} - \phi_{Si} - \phi_C \quad \text{Formel 12}$$

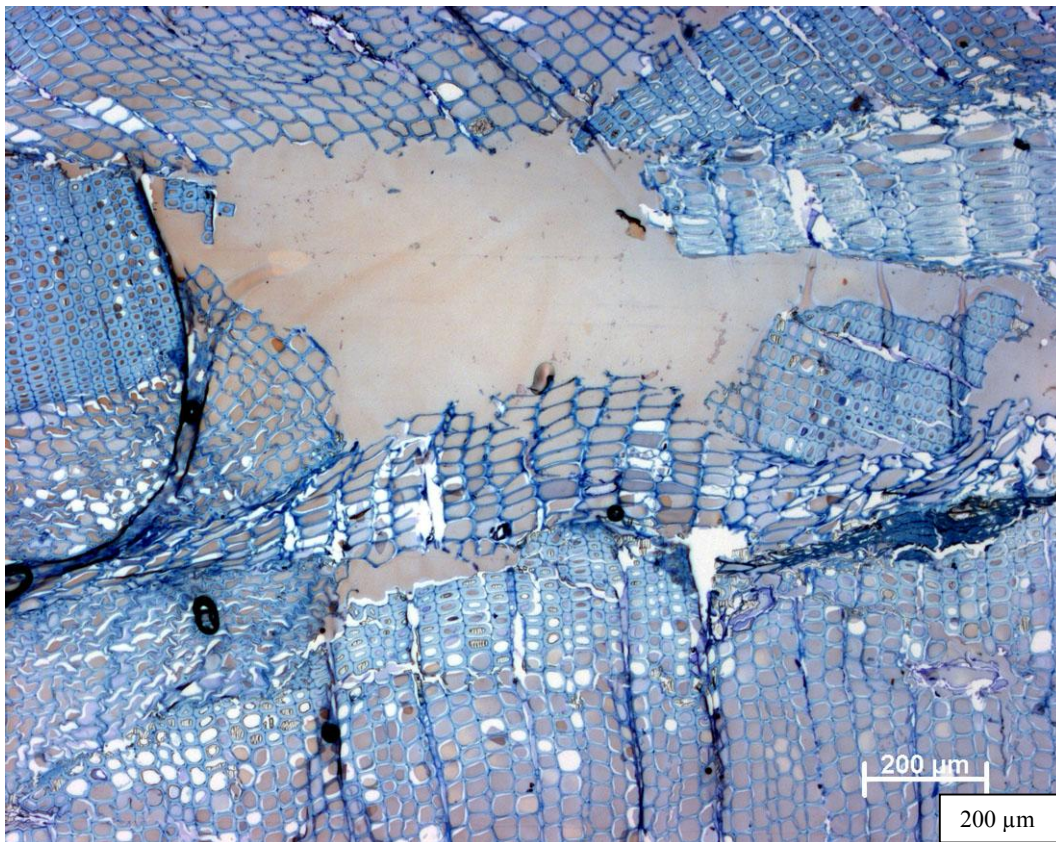
## 5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

### 5.1 Screening herkömmlicher Holzwerkstoffe

#### 5.1.1 Struktur und Isotropie der kommerziellen Holzwerkstoffe

##### *Struktur*

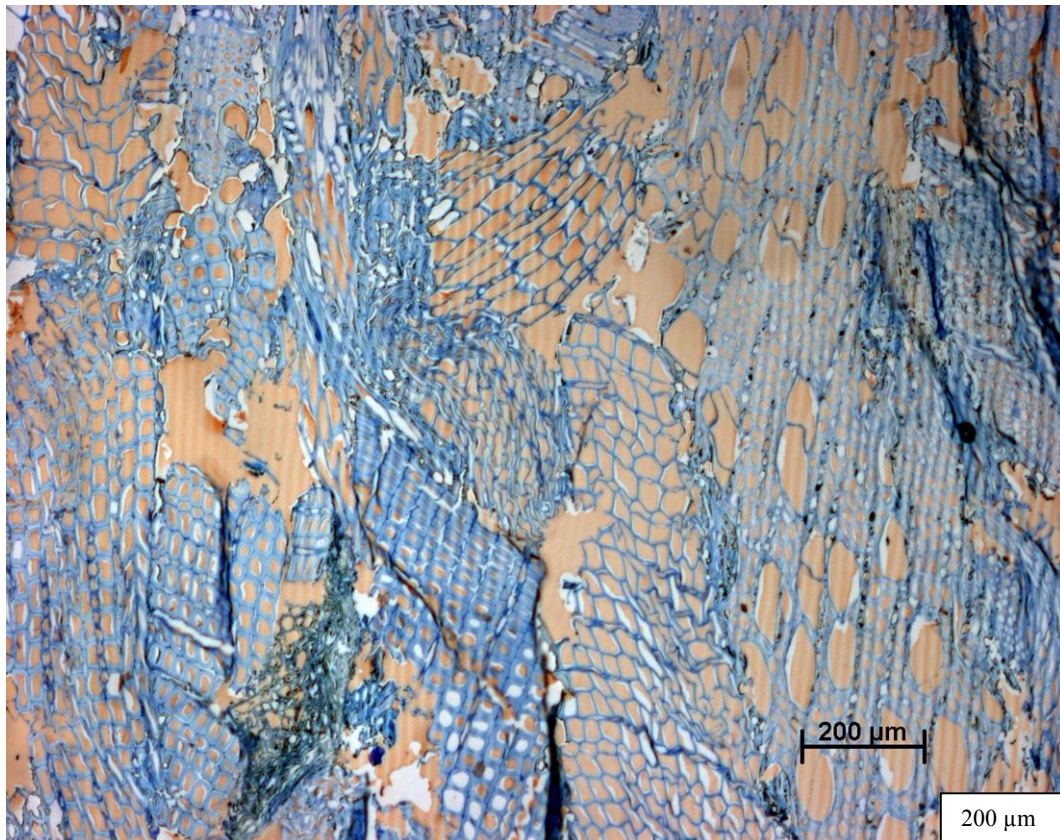
Die Homogenität der Holzwerkstoffstruktur ist in erster Linie abhängig von der Größe der verpressten Holzpartikel. Bei großen Holzspänen wie bei der OSB-Platte dominieren die intrapartikulären (primären) Poren (Zelllumina der Nadelholzspäne) mit Durchmessern bis zu 30  $\mu\text{m}$ . Zwischen den einzelnen Spänen sind große wenig zahlreiche interpartikuläre (sekundäre) Hohlräume mit Abmessungen bis zu ca. 600  $\mu\text{m}$  zu erkennen (Abbildung 32). Der starke Kontrast zwischen den zwei unterschiedlichen Porentypen lässt das Gefüge insgesamt äußerst inhomogen erscheinen.



**Abb. 32:** Querschnitt der kommerziellen OSB-Platte; Durchlichtmikroskopie: Blau: Holzspäne; rot und weiß: Poren

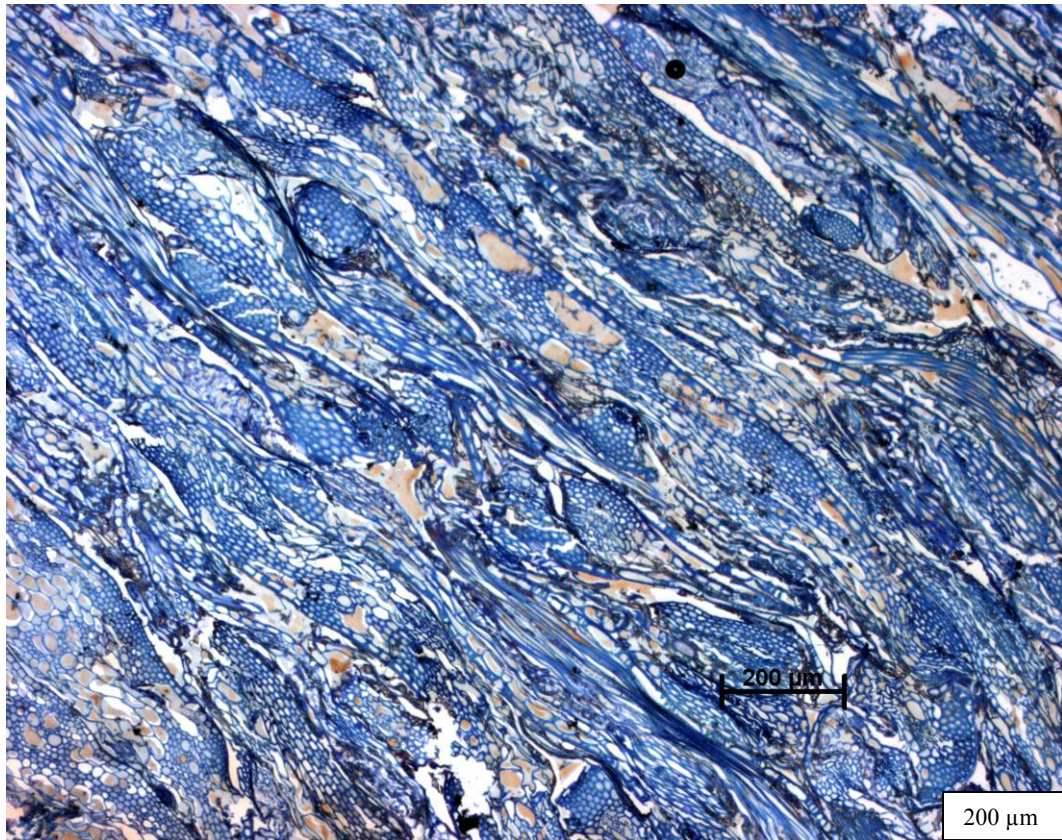


Werden wie bei einer Spanplatte kleinere Holzspäne verpresst, nimmt die Anzahl der sekundären Poren zu und deren Größe ab. Die maximalen Durchmesser der interpartikulären Poren liegen bei ca. 200  $\mu\text{m}$ , wodurch der Kontrast zu den Zelllumina der Späne verringert und die Homogenität des Gefüges erhöht wird (Abbildung 33).



**Abb. 33:** Querschnitt der kommerziellen Spanplatte; Durchlichtmikroskopie: Blau: Holzspäne; rot und weiß: Poren

Bei der Strohplatte erreichen die sekundären Poren Abmessungen bis zu 100  $\mu\text{m}$  und ergeben zusammen mit den Zelllumina der Leitbündel sowie des Festigungs- und Parenchymgewebes des zu der Familie der Poaceae (Süßgraser) gehörenden Weizens mit maximalen Durchmessern von ca. 50  $\mu\text{m}$  ein deutlich homogeneres Gefüge als die Spanplatten (Abbildung 34).

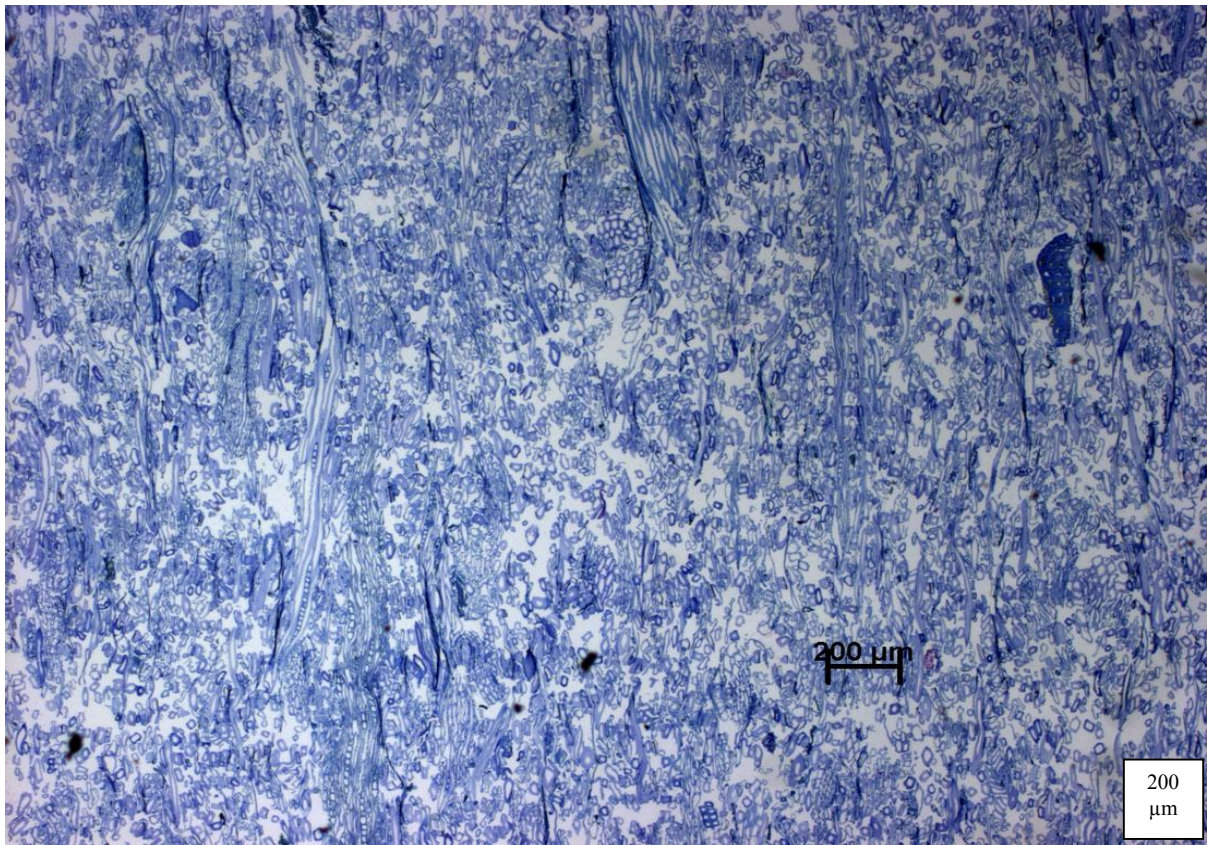


**Abb. 34:** Querschnitt der kommerziellen Strohplatte; Durchlichtmikroskopie: Blau: Holzspäne; rot und weiß: Poren

Die Struktur der MDF-Platte erweist sich als die gleichmäßigste (Abbildung 35). Die äußerst zahlreich vorhandenen interpartikulären Poren mit Abmessungen unter 100 µm sind homogen über den Querschnitt verteilt und bilden zusammen mit den Lumina der vereinzelt Nadelholztracheiden ein relativ homogenes Gefüge. Diese Homogenität ist neben der geringen Größe der Holzpartikel (zerfasertes Nadelholz) auch darauf zurückzuführen, dass im Gegensatz zur Strohplatte im Wesentlichen nur ein Zelltyp (Tracheiden) vorliegt.

Bei den untersuchten kommerziellen Holzwerkstoffen ist mikroskopisch weder das eingesetzte Bindemittel noch dessen Einfluss auf die Struktur deutlich erkennbar. Dies ist auf den geringen Bindemittelgehalt von unter 12 % sowie auf dessen gleichmäßige Verteilung im Holzwerkstoff zurückzuführen.



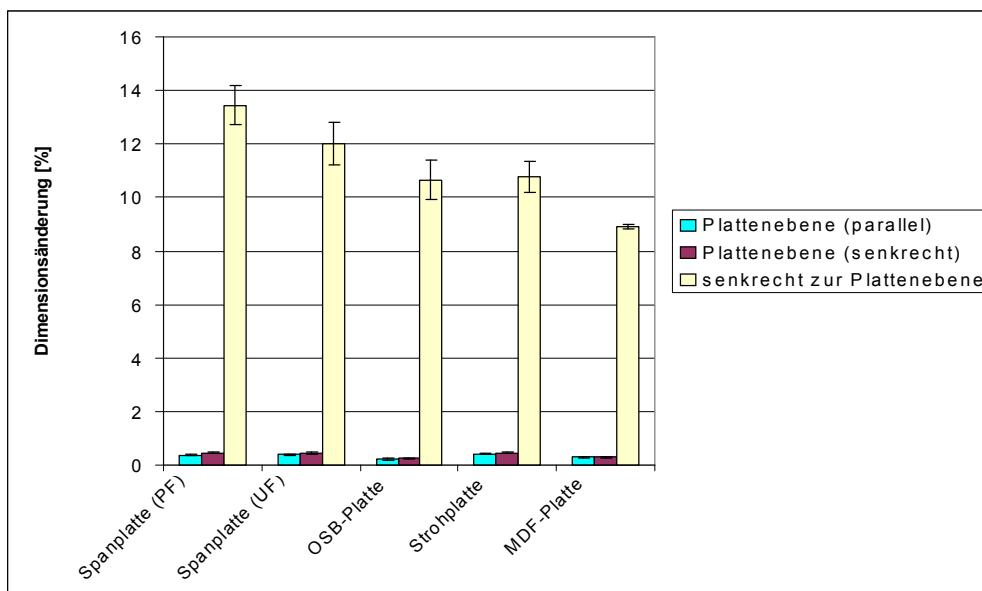


**Abb. 35:** Querschnitt der kommerziellen MDF-Platte; Durchlichtmikroskopie: Blau: Holzspäne; weiß: Poren

### *Isotropie*

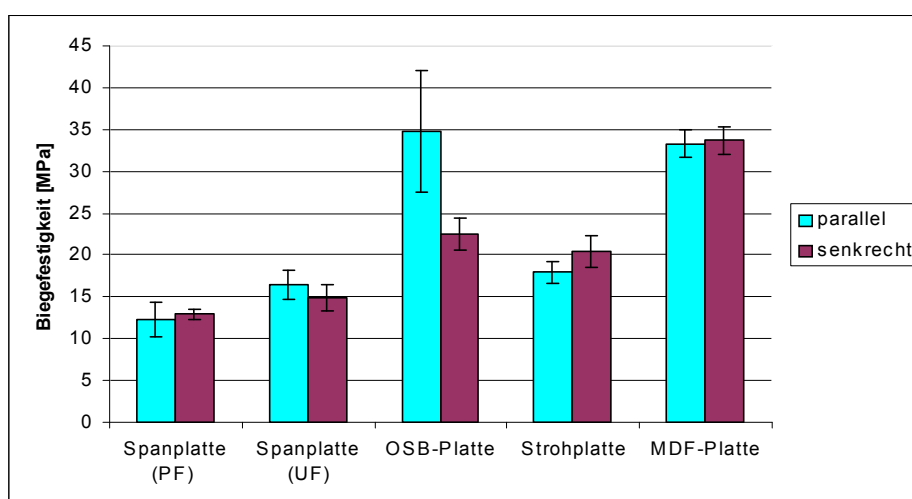
Ein großer Vorteil von Holzwerkstoffen gegenüber Massivholz liegt in ihrer höheren Isotropie. Das Quellverhalten von Holzwerkstoffen macht dies deutlich. Es ist bekannt, dass Massivholz ein stark anisotropes Quellverhalten zeigt. Die durchschnittliche Relation zwischen der linearen Quellung in axialer, radialer und tangentialer Richtung liegt bei 1:10:20 (56). Abbildung 36 zeigt das Quellverhalten der ausgewählten Holzwerkstoffe nach EN 318 im Klimabereich 20 °C / 30 % rel. Luftfeuchte bis 20 °C / 90 % rel. Luftfeuchte. Es ist ein starker Unterschied zwischen der Quellung in Plattenebene und senkrecht zu dieser erkennbar. Die starke Quellung senkrecht zur Plattenebene mit Werten zwischen 9 und 14 % ist unter anderem das Resultat der zur Plattenebene parallelen Ausrichtung der typischerweise länglich geformten Holzpartikel beim Streu- und Pressvorgang. Bei der sogenannten Dickenquellung kommt demnach fast ausschließlich die starke Quellung senkrecht zur Faserrichtung der Holzpartikel zum Ausdruck. In Plattenebene sollten die Holzpartikel mit Ausnahme der OSB-Platte in der Regel zufällig angeordnet vorliegen und somit zu einem flächenisotropen Charakter führen. Die lineare Ausdehnung in Plattenebene liegt bei allen untersuchten Platten unter 0,5 %. Der relative Unterschied zwischen der Ausdehnung parallel

zur Verarbeitungsrichtung und senkrecht zu dieser fällt mit 0,4 % (MDF-Platte) bis 19,0 % (Phenolharz-verleimte Spanplatte) weitaus geringer aus als der zwischen der Ausdehnung in



**Abb. 36:** Quellverhalten der kommerziellen Holzwerkstoffe nach EN 318

Plattenebene und senkrecht zu dieser. Dennoch ist dieser Unterschied bei allen ausgewählten Platten mit Ausnahme der MDF-Platte immer noch hoch signifikant ( $\alpha = 0,01$ ) (Tabelle 19). Das weist darauf hin, dass die Holzpartikel nicht vollkommen isotrop in der Plattenebene ausgerichtet sind. Während dies bei OSB-Platten durch die orientierte Spanstreuung beabsichtigt wird, ist diese Abweichung von der angestrebten Flächenisotropie bei den



**Abb. 37:** Biegefestigkeit in der Plattenebene der kommerziellen Holzwerkstoffe in Abhängigkeit der Verarbeitungsrichtung

Spanplatten und bei der Strohplatte auf eine Vorzugsrichtung der Holzpartikel aufgrund von Ausrichtungseffekten bei der in der Regel kontinuierlichen Plattenherstellung zurückzuführen. Die Untersuchung der Biegefestigkeit in beiden Hauptrichtungen der Plattenebene weist ebenso auf eine nicht vollkommen isotrope Ausrichtung der Holzpartikel in der Plattenebene hin (Abbildung 37). Bis auf die Phenolharz-verleimte Spanplatte sind die Biegefestigkeiten parallel und senkrecht zur Verarbeitungsrichtung hoch signifikant verschieden ( $\alpha = 0,01$ ) (Tabelle 19). Die Ursache für den nicht signifikanten Unterschied bei der Phenolharz-verleimten Spanplatte könnte jedoch in dem signifikanten Unterschied ( $\alpha = 0,05$ ) der Rohdichte der Prüfkörper parallel und senkrecht zur Verarbeitungsrichtung liegen. Der Effekt einer Vorzugsrichtung der Holzpartikel auf die Biegefestigkeit könnte durch den Einfluss der Rohdichte abgeschwächt sein.

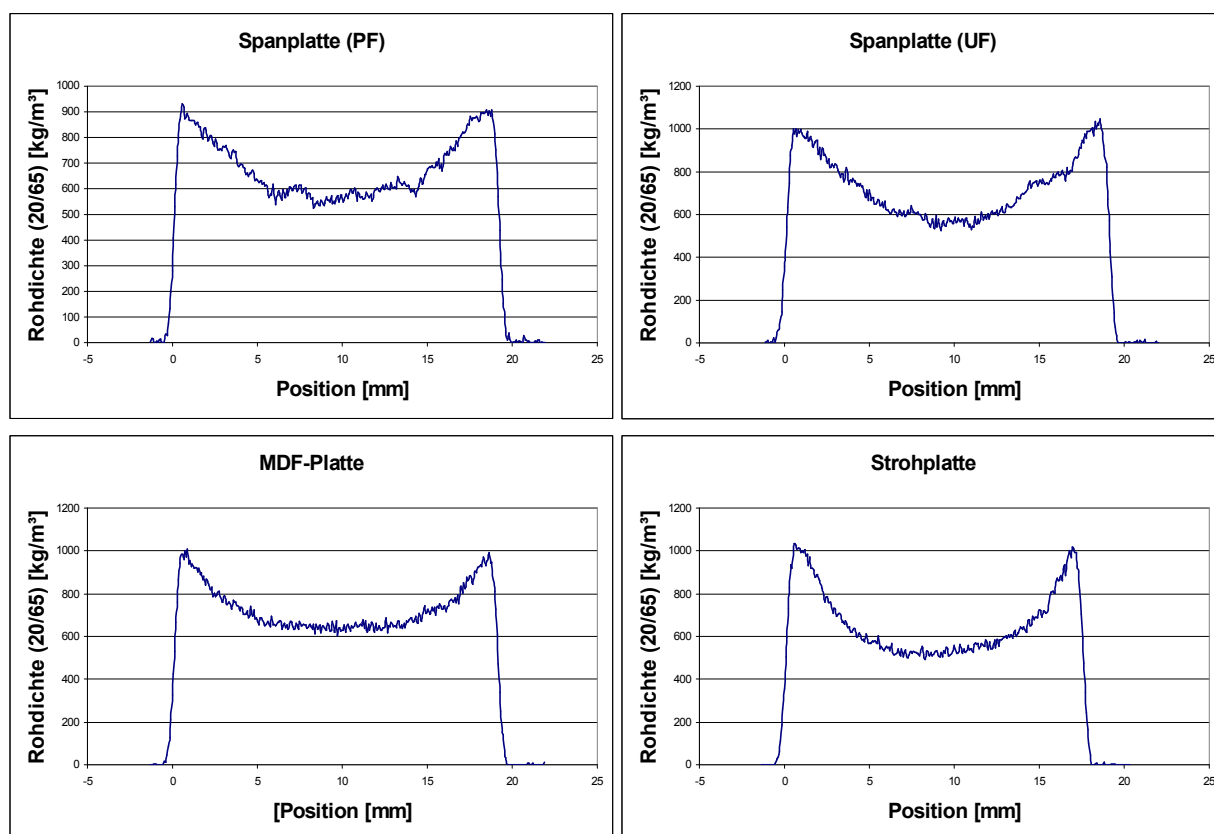
**Tab. 19:** Test der Signifikanz der Unterschiede zwischen der Rohdichte, Biegefestigkeit und Quellung parallel und senkrecht zur Verarbeitungsrichtung in der Plattenebene

		<b>Signifikanz der Unterschiede zwischen den Werten parallel und senkrecht zur Verarbeitungsrichtung</b>					
	<b>Anzahl Proben</b>	<b>Rohdichte</b>	<b>Testart</b>	<b>Biegefestigkeit</b>	<b>Testart</b>	<b>Quellung in Plattenebene</b>	<b>Testart</b>
<b>Spanplatte (PF)</b>	Je 10	<b>0,024</b>	Mann-Whitney	0,296	Mann-Whitney	<b>0,000</b>	T-Test
<b>Spanplatte (UF)</b>	Je 10	0,133	Mann-Whitney	<b>0,008</b>	T-Test	<b>0,000</b>	T-Test
<b>OSB-Platte</b>	Je 10	0,495	Mann-Whitney	<b>0,000</b>	Mann-Whitney	<b>0,015</b>	T-Test
<b>MDF-Platte</b>	Je 10	0,105	Mann-Whitney	<b>0,010</b>	Mann-Whitney	0,492	T-Test

Als Fazit kann festgehalten werden, dass die untersuchten kommerziellen Holzwerkstoffe sich durch eine deutlich höhere Flächenisotropie gegenüber Massivholz auszeichnen. Allerdings wird eine vollkommene Flächenisotropie nicht erreicht, was auf eine beabsichtigt orientierte Anordnung der Holzpartikel (OSB-Platte) oder auf Ausrichtungseffekte beim Herstellungsprozess zurückzuführen ist.

### 5.1.2 Dichteprofil

Die untersuchten Werkstoffe weisen ein für kommerzielle Holzwerkstoffe typisches symmetrisches Rohdichteprofil auf (siehe Kapitel 2.2.3). In den Deckschichten erreicht die Rohdichte die höchsten Werte und fällt bei allen Platten ähnlich rasch in Richtung Mittelschicht ab (Abbildung 38). Der relative Unterschied der Rohdichte zwischen Mittel- und Deckschicht ist bei der MDF-Platte mit 39,9 % am geringsten ausgeprägt (Tabelle 20). Die Spanplatten zeigen einen Rohdichteunterschied von 42,8 und 49,6 % und damit ein



**Abb. 38:** Rohdichteprofile kommerzieller Holzwerkstoffe bei Raumklima (20 °C, 65 % rel. Luftfeuchte)

stärker ausgeprägtes Dichteprofil als die MDF-Platte, was in der Literatur beim Vergleich von typischen Span- und MDF-Platten bestätigt wird (55). Das stärkste Rohdichteprofil liegt bei der Strohplatte vor. Der Unterschied der Rohdichte zwischen Deck- und Mittelschicht erreicht bei diesem Werkstoff 51,9 %.

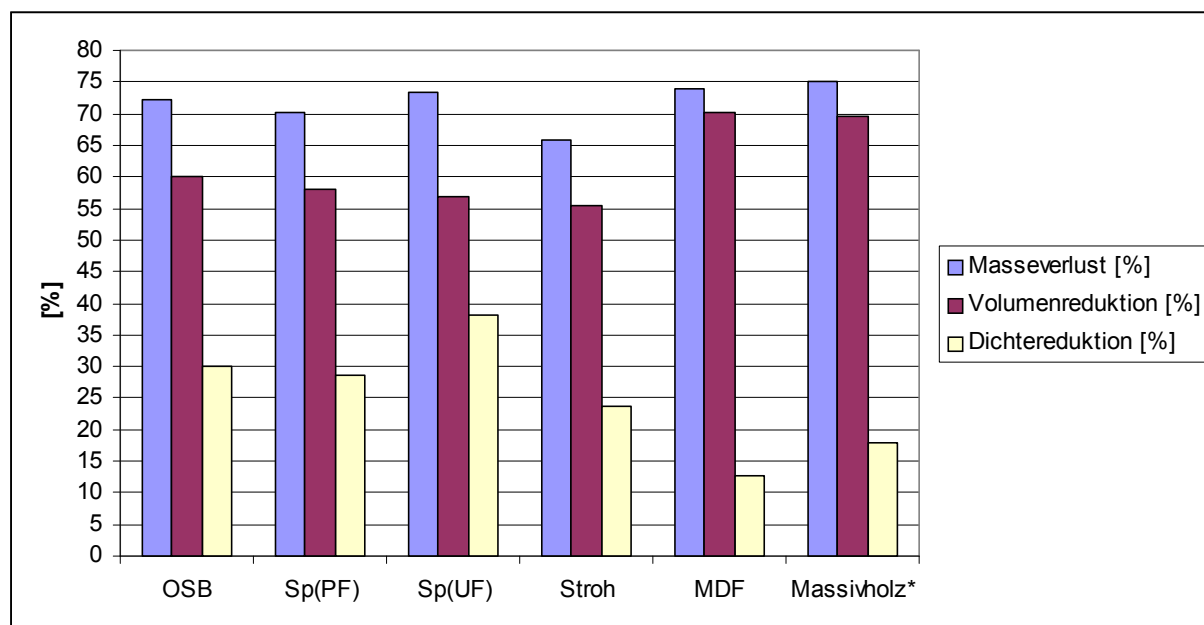
Derartig ausgeprägte Rohdichtegradienten im Werkstoffquerschnitt sind bei den üblichen plattenförmigen Holzwerkstoffen sinnvoll, da sie in der Regel eine Verbesserung der Biegefestigkeit zur Folge haben (65). Hinsichtlich der Herstellung möglichst homogener Keramiken stellen die Rohdichteprofile kommerzieller Holzwerkstoffe jedoch einen großen Nachteil dar.

**Tab. 20:** Kennwerte der Rohdichteprofile der kommerziellen Holzwerkstoffe bei Raumklima (20 °C, 65 % rel. Luftfeuchte)

	<b>Maximale Rohdichte</b>	<b>Minimale Rohdichte</b>	<b>Relativer Unterschied</b>	<b>Mittlere Rohdichte</b>
	[kg/m <sup>3</sup> ]	[kg/m <sup>3</sup> ]	[%]	[kg/m <sup>3</sup> ]
<b>Spanplatte (PF)</b>	916	524	42,8	674
<b>Spanplatte (UF)</b>	1045	527	49,6	713
<b>OSB</b>	911	522	42,7	673
<b>MDF</b>	1007	605	39,9	727
<b>Strohplatte</b>	1024	492	51,9	650

### 5.1.3 Veränderungen während der Pyrolyse

Die untersuchten kommerziellen Holzwerkstoffe zeigten bei der Pyrolyse bis 1600 °C einen Masseverlust zwischen 65,9 und 73,8 % und liegen damit in etwa im Bereich von Massivholz (Abbildung 39). Die Unterschiede bei den auf Nadelholz basierenden Holzwerkstoffen (Spanplatten, OSB-Platte, MDF-Platte) ist auf den unterschiedlich hohen Kohlenstoffanteil der eingesetzten Bindemittel zurückzuführen. Demnach zeigt die Phenolharz-verleimte Spanplatte mit 70,1 % aufgrund des hohen Kohlenstoffgehaltes des Phenolharzes einen geringeren Masseverlust als die Harnstoff- bzw. Harnstoff/Diisocyanat-verleimten Holzwerkstoffe mit Werten zwischen 72,1 und 73,8 %. Bei der Strohplatte wurde mit 65,9 % der geringste Masseverlust festgestellt, was einerseits auf die reine Verleimung mit dem kohlenstoffreichen Diisocyanat und andererseits auf den hohen Anteil an anorganischen Elementen des Strohs zurückgeführt wird.

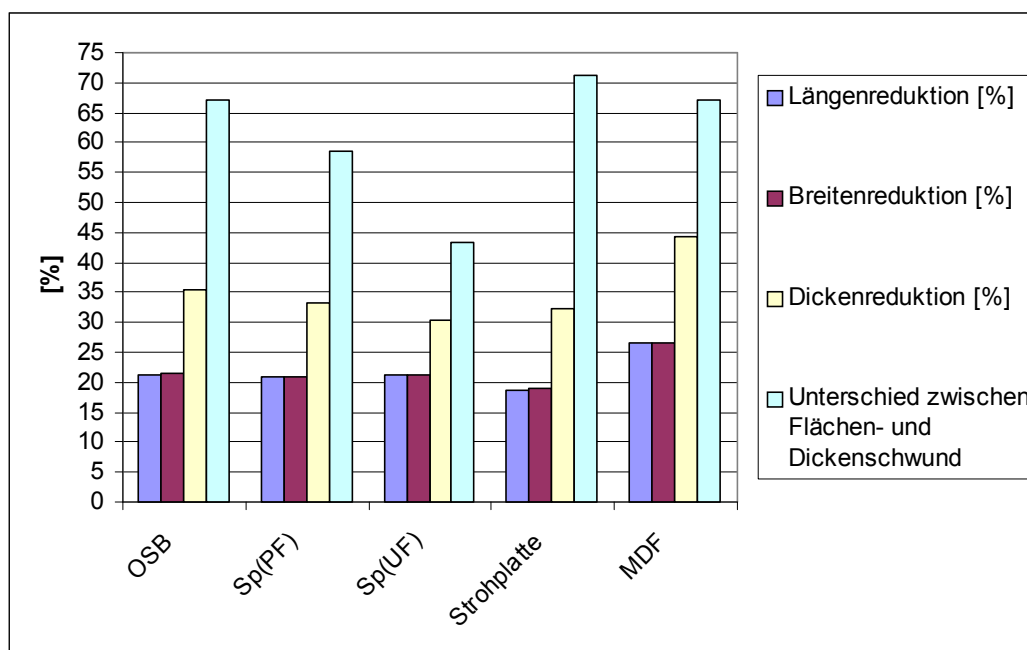


**Abb. 39:** Masseverlust, Volumen- und Dichtereduktion bei der Pyrolyse der kommerziellen Holzwerkstoffe ( $N_2$ , 1600 °C). \* Mittelwerte aus der Literatur (34,36,45,80,81).

Die Volumenreduktion bei der Pyrolyse lag mit Werten zwischen 55,3 und 70,1 % deutlich unter dem Masseverlust. Dies führt zu einer erheblichen Auflockerung des Gefüges, was in der starken Reduktion der Rohdichte zum Ausdruck kommt. Die Auflockerung der Struktur ist bei den Holzwerkstoffen aus größeren Holzpartikeln stärker ausgeprägt, was auch durch die verstärkt auftretenden Makrorisse (Abbildung 41) deutlich wird. Die Reduktion der Rohdichte lag bei den auf Holzspänen basierenden Werkstoffen zwischen 28,4 und 38,2 %. Der Rückgang der Rohdichte war bei der Stroh- und MDF-Platte mit 23,6 und 12,6 % erheblich geringer und liegt ungefähr im Bereich von Massivholz. Die Ursache dafür ist in dem besseren Verbund der Partikel in diesen Werkstoffen zu sehen, was einer Auflockerung beim Pyrolyseprozess entgegenwirkt.

Bei der Betrachtung der linearen Dimensionsänderung der Länge (parallel zur Verarbeitungsrichtung), der Breite (senkrecht zur Verarbeitungsrichtung) und der Dicke (senkrecht zur Plattenebene) der Werkstoffproben bei der Pyrolyse wird der flächenisotrope Charakter der untersuchten Werkstoffe deutlich (Abbildung 40). Während der Schwund in Plattenebene (senkrecht und parallel zur Verarbeitungsrichtung) annähernd gleich ist, liegt der senkrecht zur Plattenebene deutlich darüber. In Plattenebene liegen die linearen Dimensionsänderungen zwischen 18,7 und 26,7 %, senkrecht zur Plattenebene im Bereich von 30,2 und 44,4 %. Der Grund für diesen erheblichen Unterschied liegt in der Ausrichtung der zumeist länglichen Holzpartikel parallel zur Plattenebene beim Streu- und Pressvorgang bei der Plattenherstellung. Senkrecht zur Plattenebene kommt demnach fast ausschließlich der



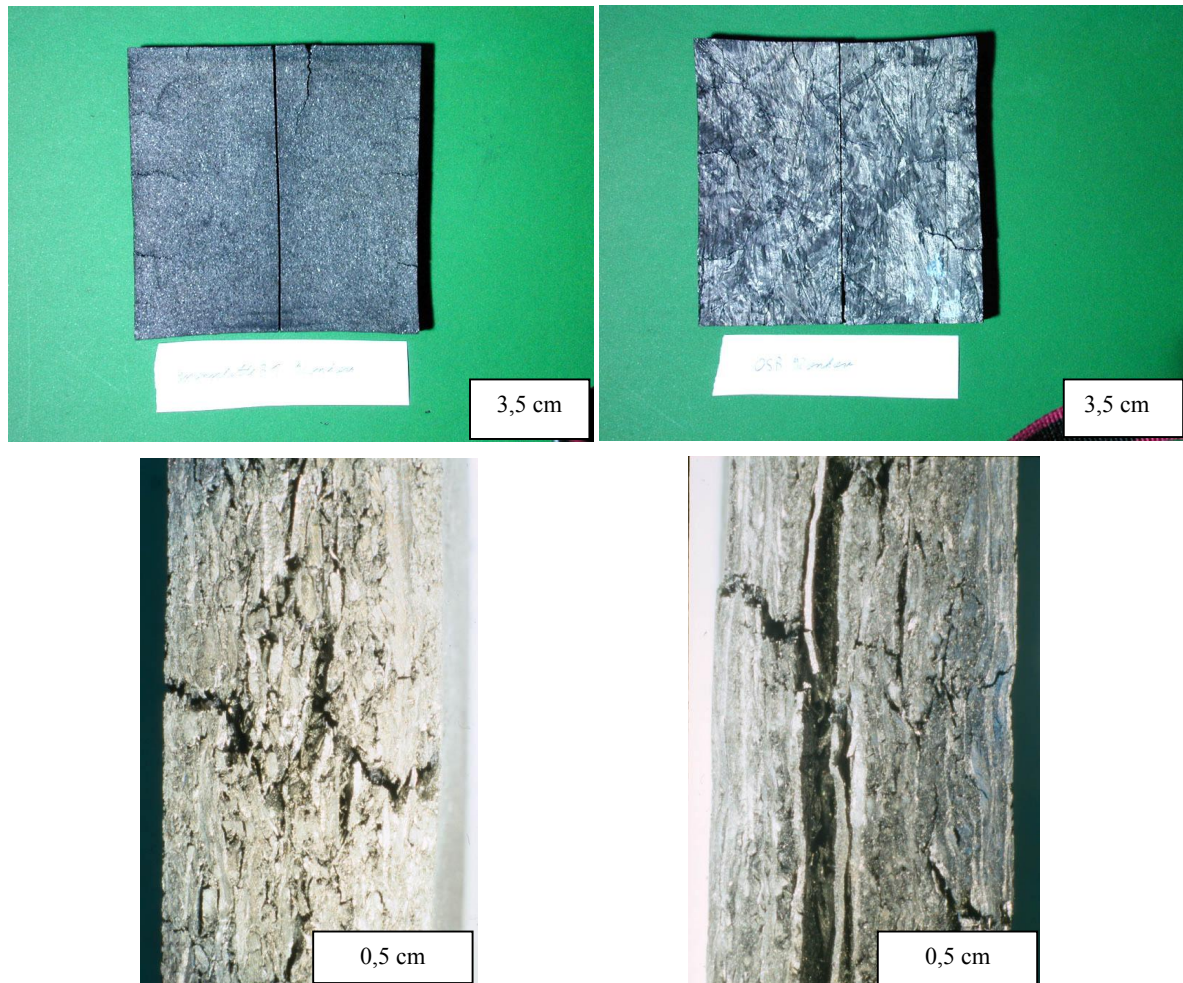


**Abb. 40:** Dimensionsänderung der kommerziellen Holzwerkstoffe bei der Pyrolyse ( $N_2$ , 1600 °C)

deutlich stärkere Schwund senkrecht zur Faserrichtung der einzelnen Holzpartikel zum Tragen (siehe Kapitel 2.3.1), während der Schwund in Plattenebene sich aus der Dimensionsänderung senkrecht und parallel zur Faserrichtung der einzelnen verpressten Partikel ergibt. Der Unterschied der Dimensionsänderung in Plattenebene und senkrecht zu dieser ist bei der OSB-, MDF- und Strohplatte mit Werten zwischen 66,4 und 71,1 % vermutlich aufgrund der länglicheren Gestalt und der damit stärkeren Ausrichtung der verpressten Partikel deutlicher ausgeprägt als bei den beiden Spanplatten mit relativen Unterschieden zwischen 43,3 und 58,6 %.

Die Pyrolyse der kommerziellen Holzwerkstoffe führte zu relativ starken Verformungen (z. B. Schüsselung) sowie zur Bildung von Delaminationen und Makrorissen (Abbildung 41). Diese unerwünschten Effekte waren bei den auf Holzspänen basierenden Holzwerkstoffen am stärksten ausgeprägt. Die erhöhte Schadensanfälligkeit der Kohlenstofftemple (C-Temple) der kommerziellen Holzwerkstoffe und besonders die der auf Holzspänen basierenden Span- und OSB-Platten ist vermutlich auf mehrere Faktoren zurückzuführen. In erster Linie scheint die Festigkeit dieser Holzwerkstoffe oft nicht auszureichen, um schadensfrei die bei der Pyrolyse auftretenden Spannungen zu überstehen. Zusätzlich könnte das für kommerzielle Holzwerkstoffe typische Dichteprofil die Spannungen beim Pyrolyseprozess erhöhen. Darüber hinaus scheint das gewählte Temperaturprogramm der Pyrolyse für derartige Holzwerkstoffe nicht schonend genug zu sein. In der Literatur wird allerdings von der schadensfreien Pyrolyse kommerzieller MDF-Platten berichtet, was auf den jeweils

verwendeten MDF-Typ bzw. auf eine besonders schonende Pyrolyse zurückzuführen ist (41,49,90,91,92).



**Abb. 41:** Beobachtete Verformungen und Makrorisse bei den pyrolysierten Holzwerkstoffen auf der Basis von Holzspänen. Links: Spanplatte (UF-verleimt); Rechts: OSB-Platte (UF/PMDI-verleimt). Oben: Draufsicht; unten: Querschnitt

#### 5.1.4 Silicierung

Aufgrund des schlechten Zustandes der pyrolysierten C-Template wurde lediglich die pyrolysierte Strohplatte einer Silicierung unterzogen (Abbildung 42). Die resultierenden Keramikplatten zeigen die gleichen Verformungen wie die Kohlenstoffkörper. Zusätzlich ist deutlich ein durch das Rohdichteprofil der Strohplatte verursachter Gradient im Querschnitt der Keramikplatten erkennbar. Die Anzahl und Größe der Restporen in der Keramik nimmt ausgehend von den Deckschichten in Richtung Mittelschicht deutlich zu, was auf den starken Dichteabfall in der Strohplatte zurückzuführen ist.





**Abb. 42:** Proben der silicierten Strohplatte

Dieses Beispiel macht deutlich, dass kommerzielle Holzwerkstoffe für die Herstellung homogener technischer SiC-Keramik in der Regel ungeeignet sind.

### *Fazit*

Folgende Nachteile des Einsatzes kommerzieller Holzwerkstoffe als Prekursoren für die Herstellung homogener Siliciumkarbidkeramik wurden beim Screening festgestellt:

- Kommerzielle Holzwerkstoffe auf Spanbasis zeigen aufgrund des Kontrastes zwischen kleineren primären Poren und großen sekundären Poren eine sehr inhomogene Porenstruktur
- Kommerzielle Holzwerkstoffe haben aufgrund ihres ausgeprägten Rohdichteprofiles einen sehr inhomogenen Querschnittsaufbau
- Kommerzielle Holzwerkstoffe zeigen zwar einen flächenisotropen Charakter in der Plattenebene, dennoch sind große Unterschiede der Eigenschaften zwischen Plattenebene und senkrecht zu dieser vorhanden

- Kommerzielle Holzwerkstoffe weisen aufgrund geringer Stabilität des Gefüges eine hohe Schadensanfälligkeit bei der Pyrolyse auf

Für die Herstellung optimierter Holzwerkstoffe ergaben sich demnach aus den Erkenntnissen des Screenings folgende Schlussfolgerungen:

- Für die Herstellung optimierter Holzwerkstoffe müssen möglichst kleine und isodiametrische Holzpartikel zum Einsatz kommen; dadurch soll eine möglichst homogene Porenstruktur erreicht und der Ausrichtungseffekt der Partikel verringert werden, um die Isotropie des Werkstoffes zu erhöhen
- Durch eine Veränderung der Pressparameter muss eine homogene Rohdichteverteilung über den Querschnitt erreicht werden
- Der Einsatz von mehr Bindemittel sowie das Einstellen höherer Rohdichten des Holzwerkstoffes soll dessen Gefügestabilität erhöhen und damit die Schadensanfälligkeit bei der Pyrolyse verringern

## **5.2 Selbst hergestellte spezielle Holzwerkstoffe**

### **5.2.1 Auswahl des Bindemittels und Herstellung eines gradientenfreien Plattenquerschnitts**

#### *Auswahl des Bindemittels*

Bei der Auswahl des Standardbindemittels für die Herstellung optimierter Holzwerkstoffe standen die Kriterien Verarbeitbarkeit, Aushärtetemperatur, Gesundheitsschädlichkeit sowie Pyrolyseverhalten im Vordergrund (Tabelle 21).

Am besten ließen sich die trockenen, pulverförmigen Harzsysteme (JK 63, Pechharz) verarbeiten. Mit einem Friktionsmischer konnten alle untersuchten Holzpartikelarten homogen mit dem Bindemittel vermischt werden. Das gleichmäßige Mischen mit der Holzkomponente durch Aufsprühen im Trommelmischer fällt bei den gelösten Bindemittelsystemen deutlich schwerer. Besonders bei sehr feinen Holzpartikeln besteht die Gefahr einer Klümpchenbildung.

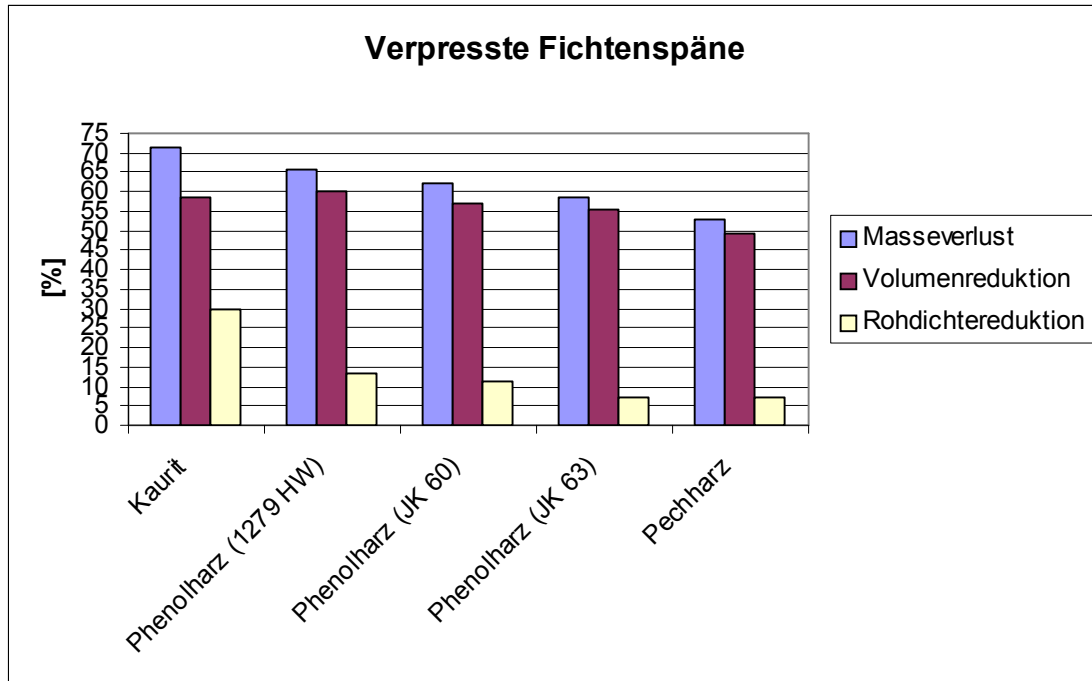
**Tab. 21:** Untersuchte Bindemittel für die Auswahl des Standardbindemittels

Bindemittel	Hersteller	Konsistenz	Aufbringen auf Holzkomponente	Presstemperatur	Gesundheits-schädlichkeit
<b>Harnstoff-Formaldehyd-Harz Kaurit</b>	BASF	Gelöst in Wasser	Aufsprühen in Trommelmischer	185 °C	-----
<b>Phenol-Formaldehyd-Harz (Resol) 1279 HW</b>	Bakelite	Gelöst in Wasser	Aufsprühen in Trommelmischer	185 °C	-----
<b>Phenol-Formaldehyd-Harz (Resol) JK 60</b>	Bakelite	Gelöst in Aceton	Aufsprühen in Trommelmischer	185 °C	Giftig bei Hautkontakt und Verschlucken
<b>Phenol-Formaldehyd-Harz (Novolak) JK 63</b>	Bakelite	Trocken (Pulver)	Trocken in Friktionsmischer	185 °C	-----
<b>Pechharz Carbores P</b>	Rütgers	Trocken (Pulver)	Trocken in Friktionsmischer	220 °C	Giftig, Canzerogen

Bis auf das Pechharz härten alle untersuchten Bindemittel problemlos bei der Presstemperatur von 185 °C aus. Beim Pechharz sind Presstemperaturen von mindestens 220 °C notwendig, was zu einer beginnenden thermischen Zersetzung des Holzes führt (Kapitel 2.3.1) und die Heizplatten stark beansprucht.

Als gesundheitsschädlich sind das in Aceton gelöste Phenolharz (JK 60) sowie das Pechharz einzustufen. Die Verarbeitung dieser Bindemittel erfordert demnach besondere Sicherheitsvorkehrungen, was sich negativ auf die Bewertung dieser Bindemittel auswirkt. Die anderen Bindemittel gelten als nicht besonders gesundheitsgefährdend.

Schließlich ist das Pyrolyseverhalten der untersuchten Harzsysteme mit ausschlaggebend. Um dieses zu beurteilen, wurden selbst hergestellte Holzwerkstoffe bestehend aus feinen Nadelholzspänen und jeweils 30 % der untersuchten Bindemittel bis 1600 °C pyrolysiert und der Masseverlust, die Volumenreduktion sowie der Rückgang der Rohdichte bestimmt (Abbildung 43a). Den höchsten Masseverlust zeigt dabei der Harnstoff (Kaurit)-verleimte Werkstoff mit über 70 %. Die Phenolharzplatten weisen mit Werten zwischen 58 und 66 % aufgrund des höheren Kohlenstoffanteils des Phenolharzes einen deutlich geringeren Masseverlust auf, wobei das Phenol-Novolak Harzsystem JK 63 unter den Phenolharzen bezüglich der Kohlenstoffausbeute am besten abschneidet. Mit 53 % zeigt die pechharzverleimte Platte mit Abstand den geringsten Wert, was auf die außerordentlich hohe Kohlenstoffausbeute des Pechharzes zurückzuführen ist. Bei allen Werkstoffen liegt die Volumenreduktion bei der Pyrolyse deutlich unter dem Masseverlust, was zu einer Reduktion der Rohdichte führt. Der Rückgang der Rohdichte fällt bei der mit dem Phenolharz JK 63 verleimten Platte mit 7 % am geringsten und bei der Harnstoffharz-Platte mit 30 % am höchsten aus.



**Abb. 43a:** Veränderung bei der Pyrolyse von unterschiedlich verleimten Spanplatten, Bindemittelanteil 30 %

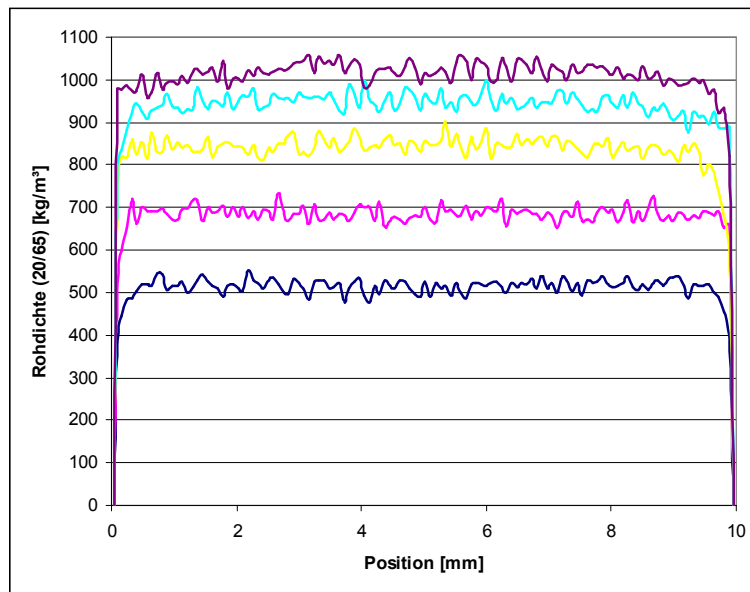
Unter Berücksichtigung aller Kriterien fiel die Wahl des Standardbindemittels für die Herstellung der optimierten Holzwerkstoffe auf das Phenol-Novolak Harzsystem JK 63 (Tabelle 22). Ausschlaggebend sind die gute Verarbeitbarkeit dieses Pulverharzes, die geringe Gesundheitsschädlichkeit, die niedrige Aushärtetemperatur sowie die hohe Kohlenstoffausbeute bei der Pyrolyse.

**Tab. 22:** Bewertung der untersuchten Bindemittel (-- sehr schlecht; - schlecht; +- neutral; + gut; ++ sehr gut)

Bindemittel	Verarbeitbarkeit	Aushärtung	Massenausbeute bei Pyrolyse	Gesundheits-schädlichkeit
Harnstoff-Formaldehyd-Harz Kaurit	+	+	--	+
Phenol-Formaldehyd-Harz (Resol) 1279 HW	+	+	+-	+
Phenol-Formaldehyd-Harz (Resol) JK 60	+-	+	+	-
Phenol-Formaldehyd-Harz (Novolak) JK 63	++	+	+	+
Pechharz Carbores P	++	-	++	--

### *Herstellung eines gradientenfreien Plattenquerschnitts*

Herkömmliche Holzwerkstoffe sind in der Regel durch ein stark ausgeprägtes Rohdichteprofil gekennzeichnet, welches in erster Linie prozesstechnisch bedingt ist (Abbildung 38). Beim Heißverpressen werden die weiter außen liegenden Schichten rascher erwärmt, was durch das schnellere Erweichen des Lignins zur Verringerung des Verdichtungswiderstandes in diesem Plattenbereich führt. Dadurch läuft ein Großteil der Verdichtung in den äußeren Schichten ab mit der Folge, dass die Rohdichte beginnend von den hoch verdichteten Deckschichten des Werkstoffes in Richtung Mittelschicht stark abfällt (Kapitel 2.2.3). Für eine über den Plattenquerschnitt gleichmäßige Verdichtung sind demnach Temperaturunterschiede im Plattenquerschnitt beim Pressvorgang zu vermeiden. Bei der Herstellung der in dieser Arbeit vorgestellten Holzwerkstoffvarianten erfolgte der Pressvorgang bei Raumtemperatur. Erst nach Abschluss der Verdichtung erfolgte die Zuführung der für die Aushärtung des Bindemittels notwendige Temperatur (Kapitel 4.1.2). In Abbildung 43b sind beispielhaft gradientenfreie Rohdichteprofile von verpressten Buchenfasern mit Phenolharz als Bindemittel (Bindemittelanteil 30 %) dargestellt.



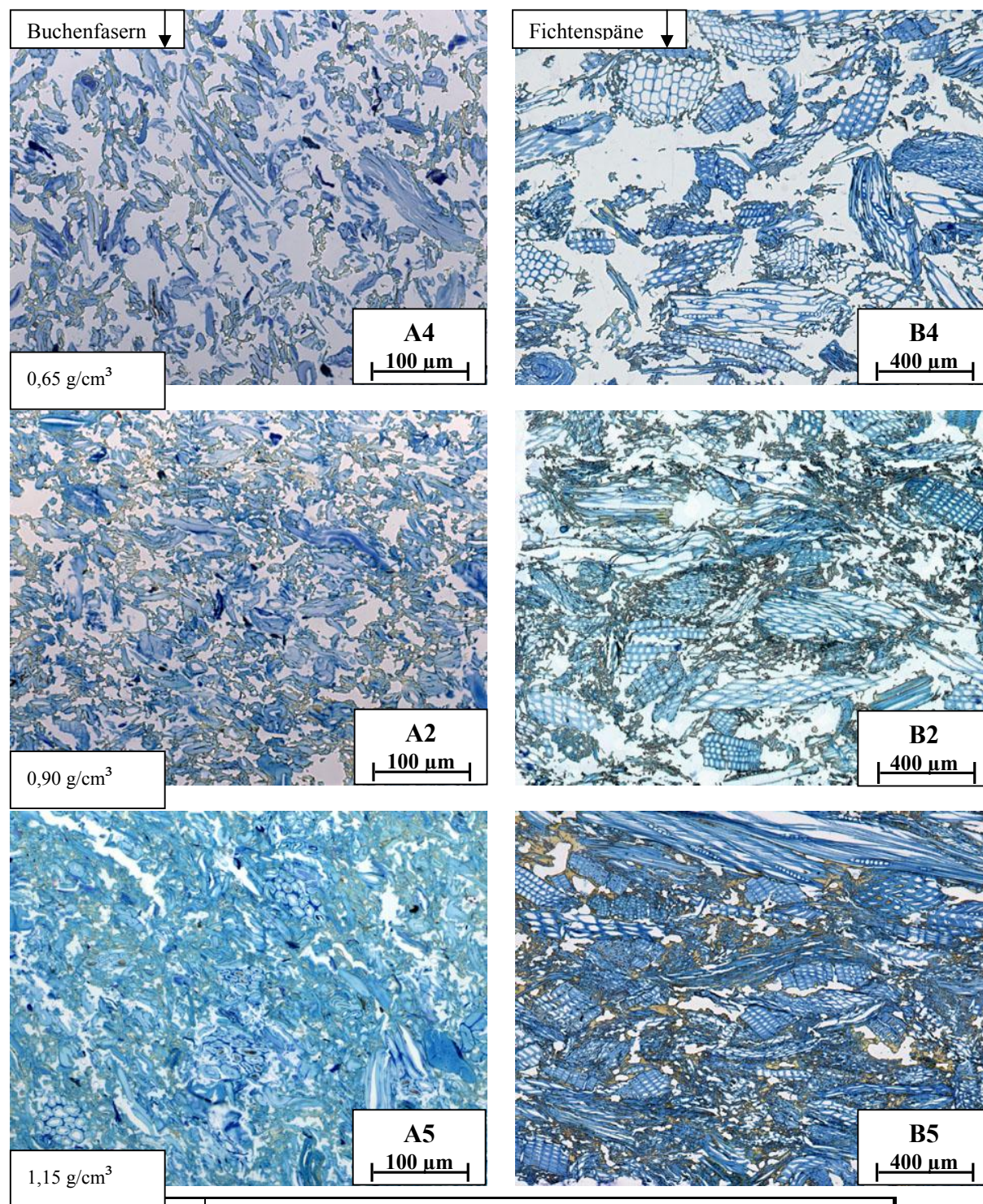
**Abb. 43b:** Typische Rohdichteprofile der für die Prüfreihen hergestellten Holzwerkstoffvarianten

### 5.2.2 Einfluss der Holzwerkstoffparameter auf die Struktur der Holzwerkstoffe

Im Folgenden wird der Einfluss der Holzwerkstoffparameter Rohdichte, Bindemittelmenge und Partikelgestalt auf die Struktur der selbst hergestellten speziellen Holzwerkstoffe qualitativ anhand ausgewählter Querschnittsaufnahmen dargestellt.



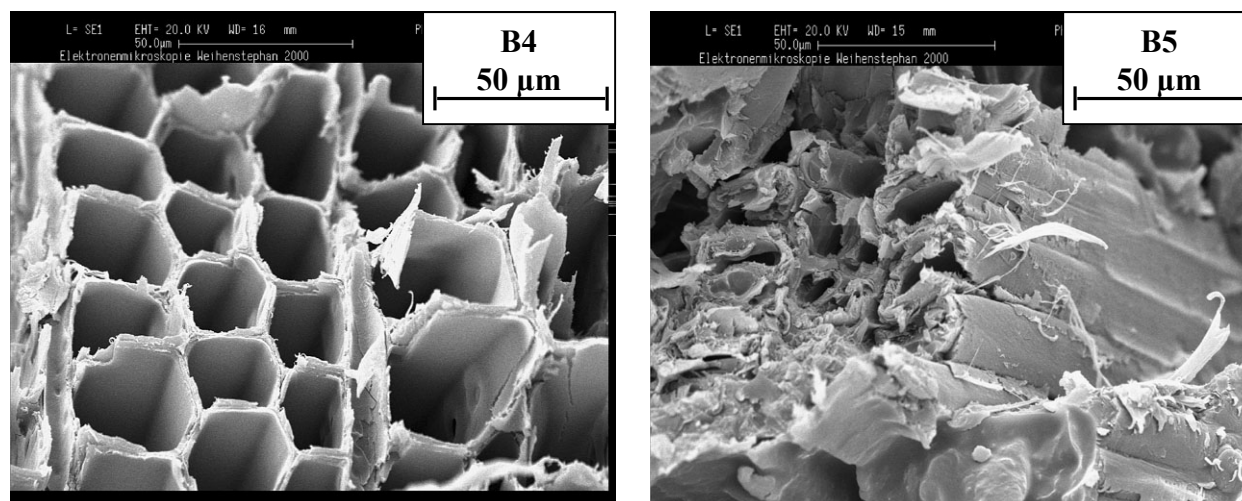
5.2.2.1 Einfluss der Rohdichte



		Rohdichte in g/cm <sup>3</sup>								
		0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,10	1,15
Anteil JK 63 in Mass- %	10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	30	-----	A 4/ B 4	-----	A 2/ B 2	-----	-----	-----	-----	A 5/ B 5
	50	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Abb. 44: Typische Querschnitte der HWS-Varianten A4,A2,A5 (Buchenfasern) sowie B4,B2,B5 (Fichtenspäne); Einfluss der Rohdichte. Durchlichtmikroskopie: Blau: Holz; olivgrün bis braun: Bindemittel; weiß: Poren

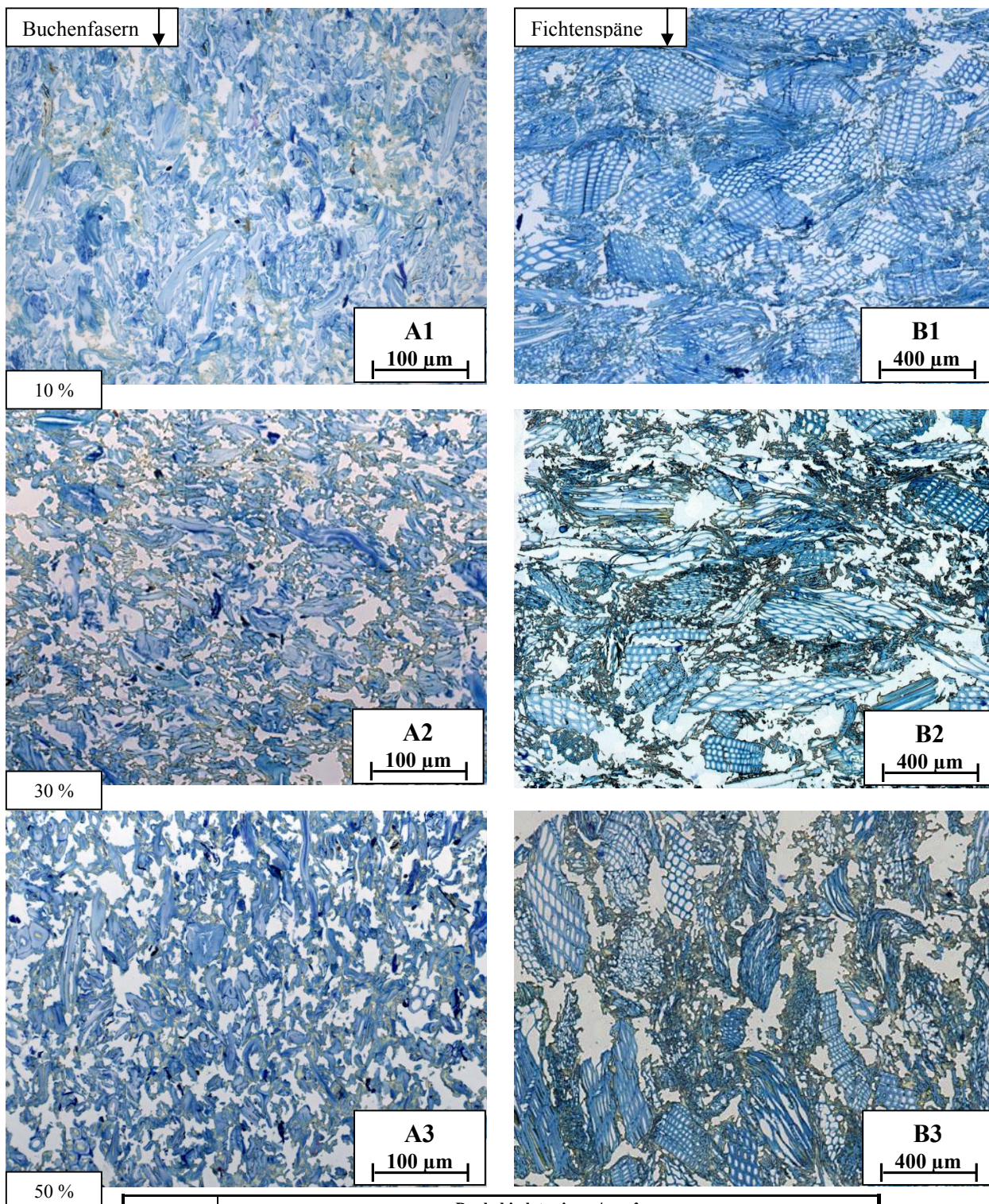
Die Rohdichte determiniert in hohem Maße die Struktur der Holzwerkstoffe. Mit zunehmender Rohdichte geht sowohl die Porosität als auch die durchschnittliche Porengröße zurück. In Abbildung 44 wird dies beispielhaft anhand der Varianten A4,A2,A5 (Buchenfasern HW 630 Pu) sowie B4,B2,B5 (Fichtenspäne BK 40/90) jeweils mit einem Bindemittelanteil von 30 % gezeigt (Strukturbilder der Varianten C4,C2,C5 siehe Anhang 1). Die Erhöhung der Rohdichte von  $0,65 \text{ g/cm}^3$  auf  $0,9 \text{ g/cm}^3$  und schließlich auf  $1,15 \text{ g/cm}^3$  führt unter Berücksichtigung der Reindichte des Komposits (Holz + 30 % Bindemittel) von  $1,43 \text{ g/cm}^3$  zu einem Rückgang der gesamten Porosität von 55 auf 37 und 20 %. Die maximalen Durchmesser der interpartikulären Poren (sekundären Poren) gehen dabei bei den A-Varianten von ca. 80 auf ca. 50 und schließlich auf ca. 20  $\mu\text{m}$  und bei den B-Varianten von ca. 400 auf ca. 200 und ca. 100  $\mu\text{m}$  zurück. Die zunehmende Verdichtung führt demnach in erster Linie zu einer Reduktion der interpartikulären Poren. Während bei geringer Rohdichte (A4 und B4) diese nahezu ein Porenkontinuum darstellen, kommt es bei steigender Verdichtung zunehmend zur Ausbildung einzelner, eher abgeschlossener sekundärer Poren. Erst bei höheren Rohdichten (A2,B2 und A5,B5) kommt es zusätzlich zu einer deutlichen Verdichtung und Deformation der primären (intrapartikulären) Poren (Abbildung 45).



**Abb. 45:** REM Querschnittsaufnahmen (Bruchpräparation): Links Variante B4 mit unverformten Zellulmina. Rechts Variante B5 mit deformierten Zellulmina aufgrund starker Verdichtung.



5.2.2.2 Einfluss der Bindemittelmenge

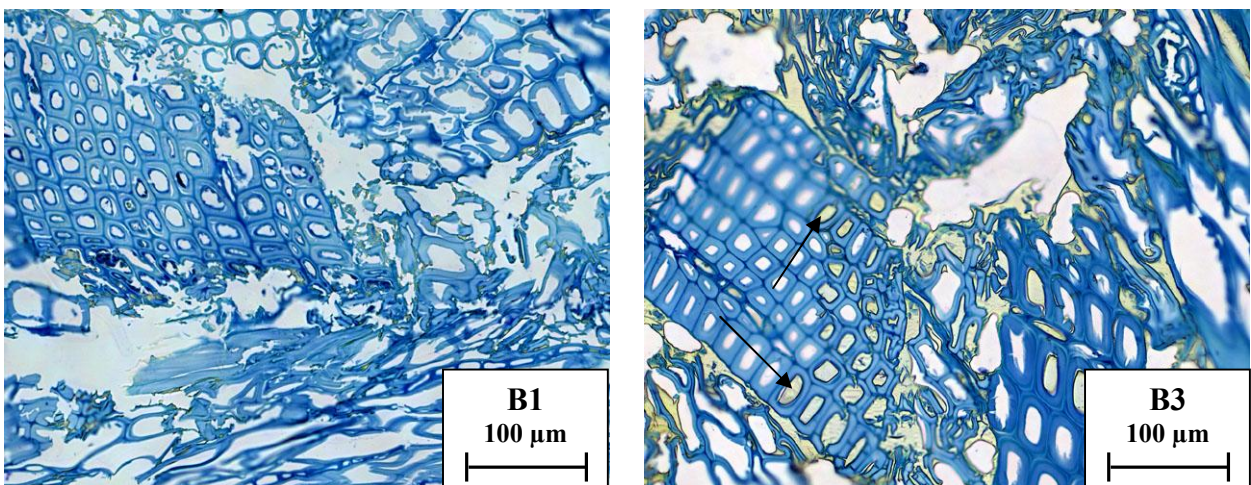


		Rohdichte in g/cm <sup>3</sup>								
		0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,10	1,15
Anteil JK 63 in Mass- %	10	-----	-----	-----	A 1/ B 1	-----	-----	-----	-----	-----
	30	-----	-----	-----	A 2/ B 2	-----	-----	-----	-----	-----
	50	-----	-----	-----	A 3/ B 3	-----	-----	-----	-----	-----

Abb. 46: Typische Querschnitte der HWS-Varianten A1,A2,A3 (Buchenfasern) sowie B1,B2,B3 (Fichtenspäne); Einfluss der Bindemittelmenge. Durchlichtmikroskopie: Blau: Holzspäne; olivgrün bis braun: Bindemittel; weiß: Poren



In Abbildung 46 ist das Bindemittel farblich als grau bis grünlich zu erkennen. Bei einem Anteil von 10 % (A1,B1) ist bereits ein leichter Bindemittelbelag auf den Holzpartikeln vorhanden. Mit steigendem Bindemittelanteil wird dieser deutlicher und die Verteilung des Klebstoffes wirkt zunehmend gleichmäßiger (A2,B2,A3,B3). Die Bindemittelphase erreicht selbst nicht die Abmessung in der Größenordnung der Holzpartikel, führt aber zur Ausbildung von Konglomeraten bestehend aus Holzpartikeln, die vom Bindemittel zusammengehalten werden. Dies hat zur Folge, dass mit steigendem Bindemittelgehalt sowohl bei den Buchenfasern als auch bei den Fichtenspänen der Anteil kleinerer interpartikulärer Poren zunehmend abnimmt und es zu einer vermehrten Ausbildung größerer sekundärer Poren zwischen den Konglomeraten kommt. Das interpartikuläre Porensystem erscheint mit steigendem Bindemittelgehalt zunehmend grob strukturiert. Zusätzlich ist bei ansteigendem Bindemittelanteil ein vermehrtes Eindringen von Klebstoff in die Zelllumina zu erkennen (Abbildung 47).

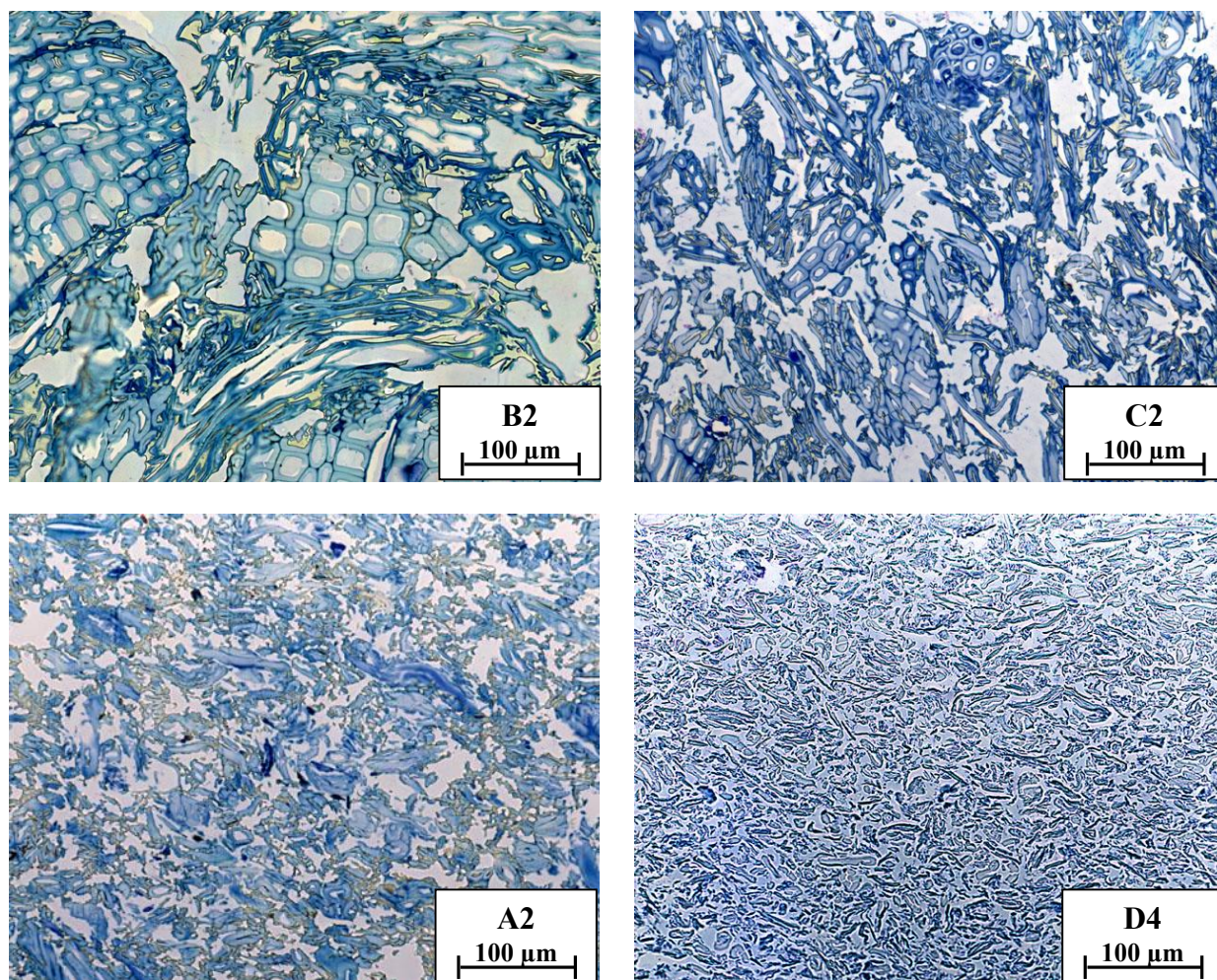


**Abb. 47:** Durchlichtmikroskop Querschnittsaufnahmen: Blau: Holzspäne; olivgrün bis braun: Bindemittel; weiß: Poren. Links: Variante B1: Zelllumina weitgehend ohne Bindemittel. Rechts: Variante B3: Zelllumina teilweise durch hohen Klebstoffanteil mit Bindemittel gefüllt.

Der Einfluss der Bindemittelmenge auf die Struktur der Holzwerkstoffe auf der Basis der Fichtenfasern ist anhand von Querschnittsaufnahmen im Anhang 2 dargestellt.



## 5.2.2.3 Einfluss der Partikelgestalt



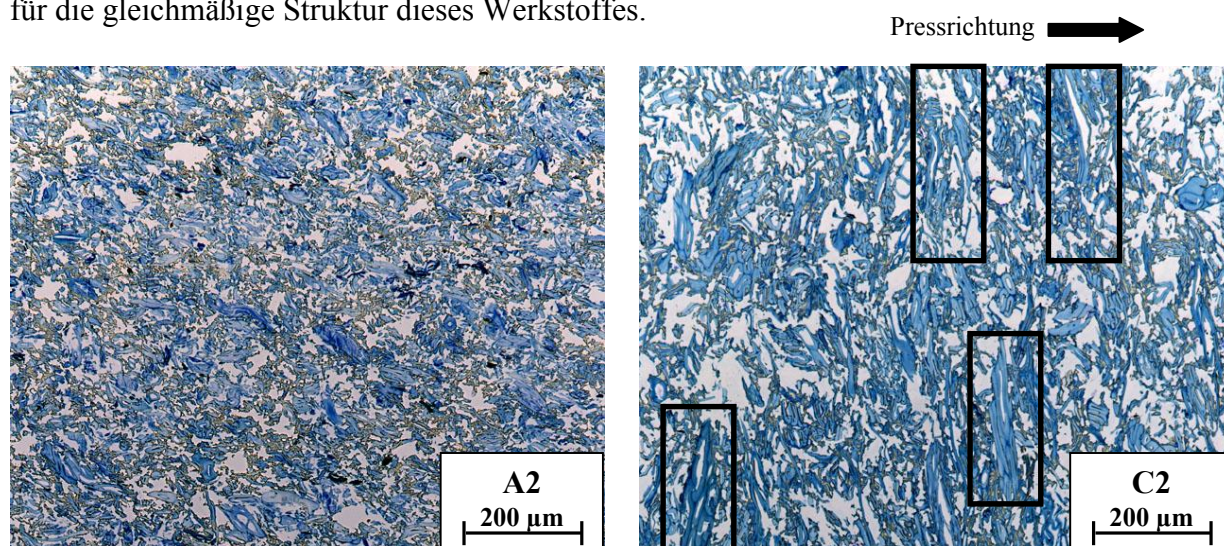
		Rohdichte in g/cm <sup>3</sup>								
		0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,10	1,15
A n t e i l J K 63 i n M a s s - %	0	-----	-----	-----	D 4	-----	-----	-----	-----	-----
	10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	30	-----	-----	-----	A 2 / B 2 / C 2	-----	-----	-----	-----	-----
	50	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

**Abb. 48:** Typische Querschnitte der HWS-Varianten B2 (Fichtenspäne), C2 (Fichtenfasern), A2 (Buchenfasern) sowie D4 (Cellulosefasern)); Einfluss der Partikelgestalt. Durchlichtmikroskopie: Blau: Holzspäne; olivgrün bis braun: Bindemittel; weiß und hellblau: Poren

Die Partikelabmessung hat wie bereits bei den kommerziellen Holzwerkstoffen beschrieben einen sehr großen Einfluss auf die Struktur und Homogenität. Beim Einsatz der Fichtenspäne (Variante B2), die deutlich geringere Abmessungen aufweisen als Späne für herkömmliche Spanplatten, sind immer noch große interpartikuläre Poren mit maximalen Abmessungen bis zu 100 µm zu erkennen (Abbildung 48). Zusätzlich ist die Struktur geprägt von



intrapartikulären Poren, den Zelllumina der vorwiegend vorhandenen und größtenteils intakten Nadelholztracheiden. Der große Kontrast zwischen diesen primären Poren mit Abmessungen bis zu ca. 30  $\mu\text{m}$  und den weitaus größeren sekundären Hohlräumen lässt die Struktur zusätzlich inhomogen erscheinen. Bei Variante C2 sind vereinzelte Fichtenfasern (vorwiegend Tracheiden) verpresst worden. Aufgrund der geringeren Abmessung dieser Holzpartikel nimmt die Anzahl der sekundären Poren deutlich zu und deren Abmessung mit maximalen Werten von ca. 70-80  $\mu\text{m}$  ab. Die Häufigkeit der primären Poren ist aufgrund der kleineren Anzahl intakter Tracheiden erheblich geringer. Es sind nur wenig kleine Faserbündel vorhanden. Dieser Trend setzt sich weiter fort, wenn nochmals kleinere Holzpartikel zum Einsatz kommen (Variante A2). Hier sind kaum noch Faserbündel erkennbar. Der Anteil intakter Zelllumina geht weiter zurück, so dass das Porensystem hauptsächlich von recht homogen verteilten sekundären Poren mit maximalen Durchmessern von ca. 50  $\mu\text{m}$  geprägt wird. Variante D4 weist die gleichmäßigste Struktur auf. Die mikrokristalline Cellulose besteht größtenteils aus von Lignin, Polyosen und amorpher Cellulose befreiten kleinen Zellwandbruchstücken, so dass im resultierenden Werkstoff so gut wie keine Zelllumina erkennbar sind und das Porensystem ausschließlich aus sehr kleinen homogen verteilten interpartikulären Poren mit Abmessungen deutlich unter 50  $\mu\text{m}$  besteht. Zusätzlich kommt die Tatsache zum Tragen, dass bei der Variante D4 aufgrund der Haftwirkung der Wasserstoffbrücken kein Bindemittel verwendet wurde. Wie beim Einfluss des Bindemittels auf die Holzwerkstoffstruktur beschrieben ist dies zusätzlich eine Ursache für die gleichmäßige Struktur dieses Werkstoffes.



**Abb. 49:** Durchlichtmikroskop Querschnittsaufnahmen: Blau: Holzspäne; Olivgrün bis braun: Bindemittel; Weiß: Poren. Links: Variante A2 (Buchenfasern): keine erhebliche Ausrichtung der Partikel erkennbar. Rechts: Variante C2 (längliche Fichtenfasern): Deutliche Ausrichtung längs geschnittener Fasern von oben nach unten erkennbar

Neben der Größe ist die Form der Partikel von Bedeutung. Bei einer uniaxialen Verdichtung zeigen nicht isodiametrische, längliche Partikel Ausrichtungseffekte senkrecht zur Pressrichtung. Abbildung 49 vergleicht die Struktur der Werkstoffvariante A2 (Buchenfasern) mit der von C2 (Fichtenfasern). Die Fichtenfasern zeigen aufgrund ihrer deutlich länglicheren Gestalt eine erheblich stärkere Ausrichtung als die Buchenfasern. Längs geschnittene, ausgerichtete Fasern sind in Abbildung 49 durch Rahmen hervorgehoben.

Für weitere Strukturaufnahmen, die den Einfluss der Partikelgestalt auf die Werkstoffstruktur veranschaulichen sollen, sei auf Anhang 3 und 4 verwiesen.

### *Fazit*

Die Struktur der selbst hergestellten Holzwerkstoffe lässt sich durch die Werkstoffparameter Rohdichte, Bindemittelmenge und Partikelgröße in erheblichem Maße beeinflussen und steuern (Tabelle 23).

Mit der Rohdichte wird der Grad der Verdichtung im Werkstoff gelenkt. Mit zunehmender Rohdichte gehen zunächst der Anteil und die Größe der interpartikulären Poren zurück. Während bei geringer Rohdichte die sekundären Poren nahezu ein Porenkontinuum darstellen, kommt es bei steigender Verdichtung zunehmend zur Ausbildung einzelner eher abgeschlossener Hohlräume. Erst bei höheren Rohdichten ist eine deutliche Deformation primärer Poren (falls vorhanden) zu erkennen.

Mit steigendem Bindemittelgehalt nimmt aufgrund der Ausbildung von Konglomeraten die Anzahl größerer sekundärer Poren auf Kosten kleiner interpartikulärer Hohlräume zu. Das Porensystem wirkt zunehmend grob strukturiert. Zusätzlich ist ein verstärktes Eindringen von Bindemittel in primäre Poren zu beobachten.

Mit abnehmender Partikelgröße geht die Größe der sekundären Poren zurück, während deren Anzahl steigt. Der Kontrast zwischen den großen primären Poren und kleineren sekundären Poren nimmt ab, wodurch die Struktur des Werkstoffes zunehmend an Homogenität gewinnt.

Nicht isodiametrische Partikel zeigen eine Ausrichtung beim uniaxialen Verdichtungsprozess. Diese Ausrichtungseffekte senkrecht zur Pressrichtung sind umso stärker ausgeprägt je länglicher die Partikelgestalt ist.

**Tab. 23:** Einfluss der Holzwerkstoffparameter Rohdichte, Bindemittelgehalt und Partikelgestalt auf die Struktur der Holzwerkstoffe

<b>Ursache</b>	<b>Wirkung</b>
Zunahme der Rohdichte	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Abnahme der Anzahl und der Größe der sekundären Poren</li> <li>• Übergang von einem Porenkontinuum der sekundären Poren zu vereinzelt, abgeschlossenen interpartikulären Hohlräumen</li> <li>• Erst bei stärkerer Verdichtung deutliche Deformation der primären Poren erkennbar</li> </ul>
Zunahme des Bindemittelanteils	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verstärkte Ausbildung von Konglomeraten</li> <li>• Verstärkte Ausbildung großer sekundärer Poren</li> <li>• Zunehmendes Eindringen von Bindemittel in primäre Poren</li> </ul>
Abnahme der Partikelgröße	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zunahme der Anzahl und Rückgang der Größe der sekundären Poren</li> <li>• Abnahme des Kontrastes zwischen primären und sekundären Poren</li> <li>• Zunahme der Homogenität</li> </ul>
Zunehmend längliche Gestalt der Partikel	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verstärkte Ausrichtungseffekte senkrecht zur Pressrichtung bei uniaxialer Verdichtung</li> </ul>

### 5.2.3 Einfluss der Holzwerkstoffparameter auf die Veränderungen bei der Pyrolyse

Die Analyse der Veränderungen von Masse, Abmessungen und Rohdichte, die mit dem Karbonisierungsprozess einhergehen, ist von großer Bedeutung. Denn diese stellt die Voraussetzung für die gezielte Herstellung spezieller Holzwerkstoffe je nach Anforderungsprofil der resultierenden Kohlenstoffkörper dar. Im Folgenden stehen der Masseverlust, die Volumenreduktion, die Veränderung der Rohdichte sowie der lineare Schwund in den drei Raumrichtungen im Vordergrund.

#### 5.2.3.1 Einfluss der Rohdichte

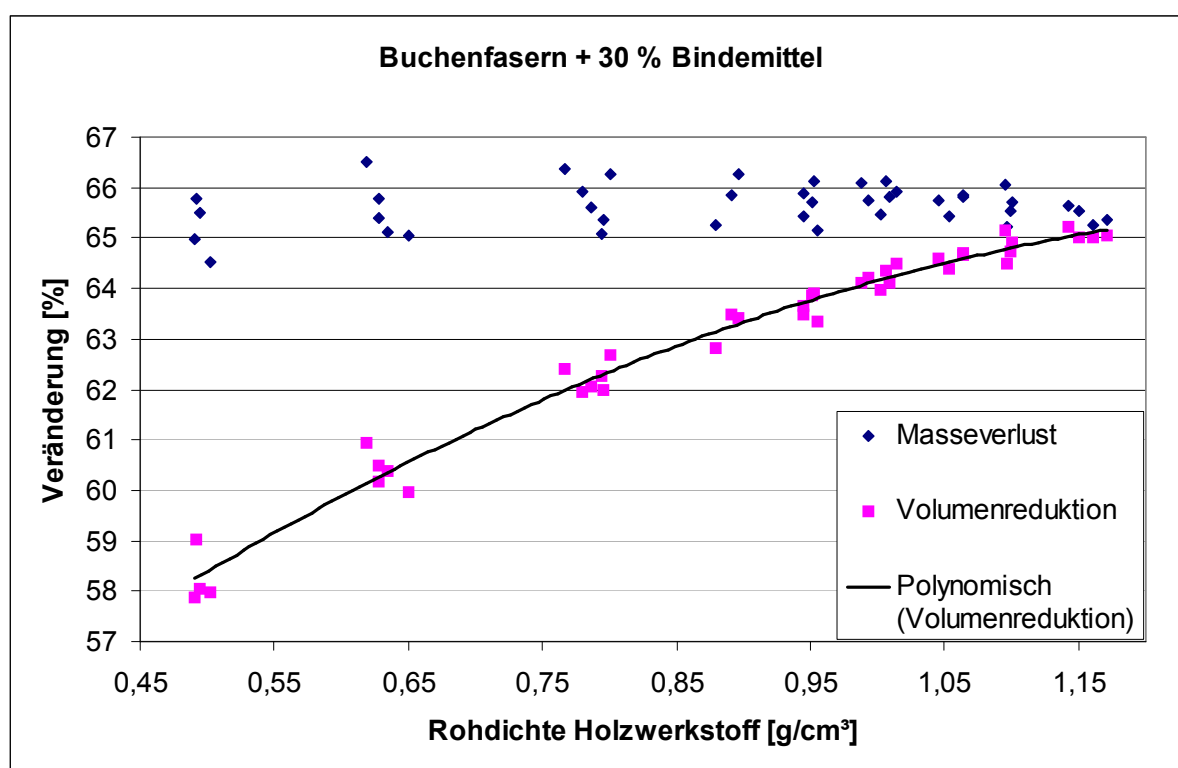
##### *Varianten*

Der Einfluss der Rohdichte wird zunächst anhand von Buchenfaservarianten im Rohdichtebereich 0,5 bis 1,15 g/cm<sup>3</sup> mit 30 % Bindemittelanteil (Tabelle 24) erläutert.

**Tab. 24:** Varianten auf Basis von Buchenfasern und 30 % Bindemittel für die Untersuchung des Einflusses der Rohdichte auf die Veränderung bei der Pyrolyse

		<b>Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm<sup>3</sup></b>								
		<b>0,50</b>	<b>0,65</b>	<b>0,80</b>	<b>0,90</b>	<b>0,95</b>	<b>1,00</b>	<b>1,05</b>	<b>1,1</b>	<b>1,15</b>
<b>Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%</b>	<b>10</b>	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	<b>30</b>	A14	A4	A15	A2	A16	A17	A18	A19	A5
	<b>50</b>	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

### *Masseverlust und Volumenreduktion*



**Abb. 50:** Masseverlust und Volumenreduktion bei der Pyrolyse in Abhängigkeit von der Rohdichte des Holzwerkstoffes im System Buchenfasern + 30 % Bindemittel (Pyrolyse 900°C)

Abbildung 50 zeigt den Masseverlust und die Volumenreduktion in Abhängigkeit der Rohdichte des Holzwerkstoffes im System Buchenfasern + 30 % Bindemittel. Man erkennt, dass der Masseverlust erwartungsgemäß unbeeinflusst von der Rohdichte ist. Er liegt im Bereich zwischen 64,5 und 66,5 %. Im Gegensatz dazu zeigt die Volumenreduktion eine deutliche Abhängigkeit von der Ausgangsrohichte. Ausgehend von 58 % bei 0,5 g/cm<sup>3</sup> steigt sie stetig an und nähert sich zunehmend dem Masseverlust.

**Tab. 25:** Quadratische Regressionsanalyse im System Buchenfasern + 30 % Bindemittel:  
Abhängige Variable: Relative Volumenänderung ( $\Delta v$ ); unabhängige Variable:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$

$\Delta v [\%] = 48,569 + 23,782 \rho_{\text{Holzwerkstoff}} - 8,198 \rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2 \quad (B = 0,981)$			
	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	b	Standardfehler	
Konstante	48,569	0,804	0,000
$\rho_{\text{C-Templat}}$	23,782	2,017	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$	-8,198	1,209	0,000

$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$  in  $[\text{g}/\text{cm}^3]$

Das hohe Bestimmtheitsmaß (B) von 98,1 % der quadratischen Regressionsfunktion (Tabelle 25) zeigt, dass im untersuchten Rohdichtebereich die mit der Pyrolyse einhergehende relative Volumenreduktion sehr gut aus der Rohdichte des Grünkörpers berechnet werden kann.

### *Reduktion der Rohdichte*

Die Veränderung der Rohdichte während der Pyrolyse ist mit dem Masseverlust und der Volumenreduktion nach Formel 13 verknüpft.

$$\Delta \rho = 1 - \frac{1 - \Delta m}{1 - \Delta v} \quad \text{Formel 13}$$

Darin bedeuten:

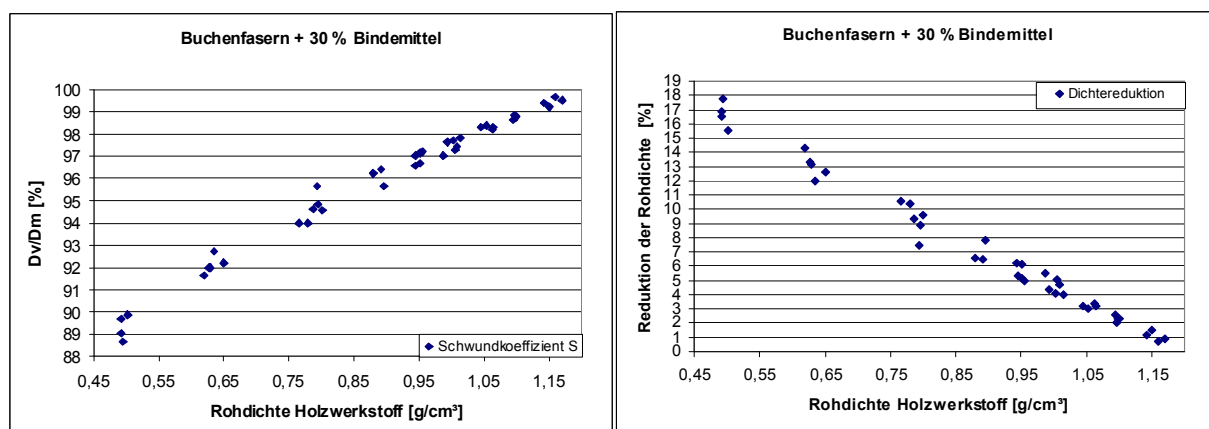
$\Delta \rho$ : relative Veränderung der Rohdichte bei der Pyrolyse

$\Delta m$ : Relativer Masseverlust bei der Pyrolyse

$\Delta v$ : Relative Volumenreduktion bei der Pyrolyse

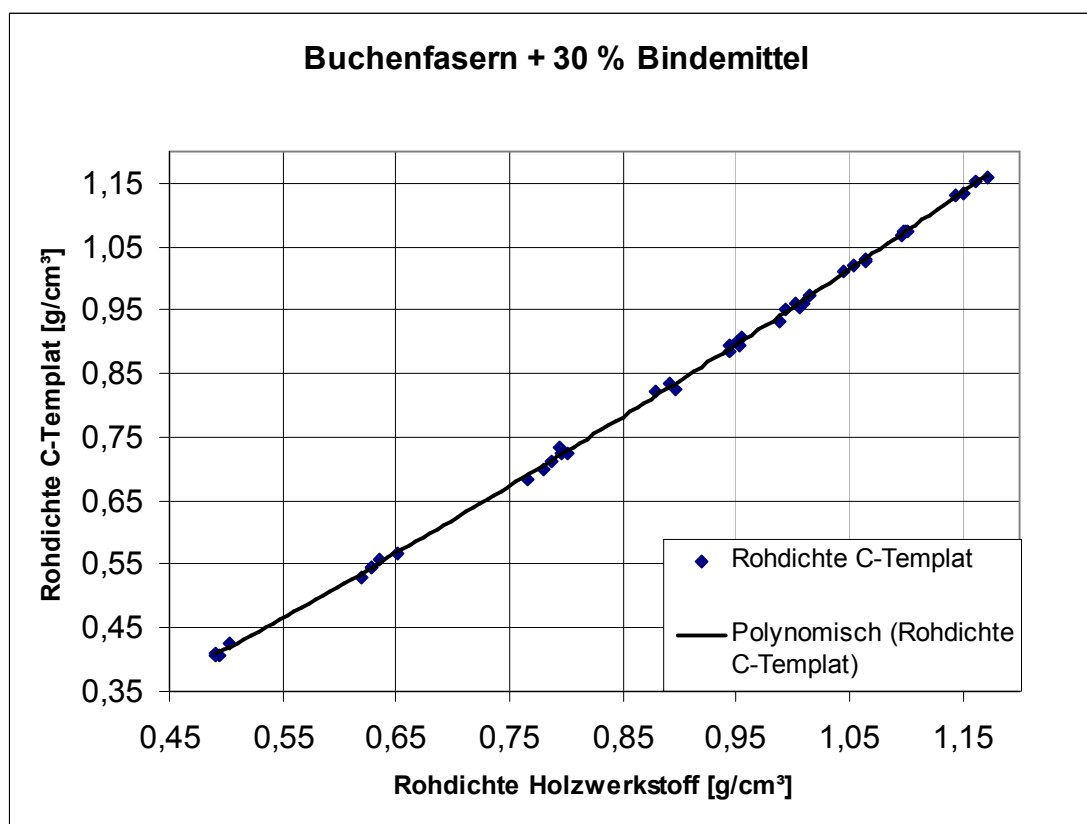
Daraus geht hervor, dass bei einem gegebenen Masseverlust  $\Delta m$  eine steigende Volumenreduktion  $\Delta v$  zu einer geringeren Rohdichtereduktion  $\Delta \rho$  führt. In Abbildung 51 ist rechts die entsprechende Reduktion der Rohdichte während der Pyrolyse dargestellt.





**Abb. 51:** Schwundkoeffizient (links) und relative Reduktion der Rohdichte (rechts) in Abhängigkeit der Rohdichte der Grünkörper im System Buchenfasern + 30 % Bindemittel (Pyrolyse 900°C)

Aufgrund des kleiner werdenden Unterschiedes zwischen Masseverlust und Volumenreduktion nimmt die Reduktion der Rohdichte stetig im untersuchten Rohdichtebereich ab (Abbildung 51 rechts). Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass mit zunehmender Verdichtung des Holzwerkstoffes der Kontakt und der Zusammenhalt zwischen den einzelnen Partikeln erhöht werden. Je stärker dieser Zusammenhalt ist, desto effektiver wirkt sich der Einzelschwund, welchen jeder Partikel bei der Pyrolyse erfährt, auf die Außenabmessung des Formkörpers aus. Die Volumenreduktion steigt und die Auflockerung der Werkstoffstruktur geht zurück. Der Schwundkoeffizient  $S = \Delta v / \Delta m$  (Abbildung 51 links) verdeutlicht diesen Sachverhalt. Bei geringer Rohdichte des Holzwerkstoffes von 0,5 g/cm<sup>3</sup> beträgt die Volumenreduktion während der Pyrolyse lediglich 89 % des Masseverlustes. Bei Erhöhung der Rohdichte bis 1,15 g/cm<sup>3</sup> steigt der Schwundkoeffizient stetig auf einen Wert von über 99 % an, so dass kaum eine Reduktion der Rohdichte erfolgt.



**Abb.52:** Abhängigkeit der Rohdichte des C-Templates von der Rohdichte des Holzwerkstoffes im System Buchfasern + 30 % Bindemittel (Pyrolyse 900°C)

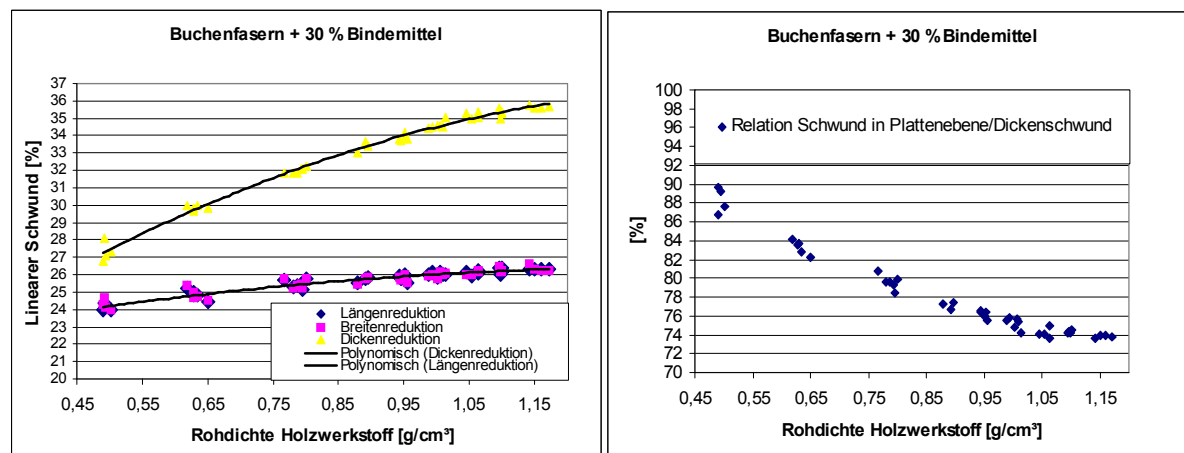
In Abbildung 52 sind die Rohdichten der Holzwerkstoffe denen der resultierenden C-Templates gegenüber gestellt. Man erkennt einen deutlichen Zusammenhang, der sehr gut durch eine quadratische Regression erklärt wird (Tabelle 26).

**Tab. 26:** Quadratische Regressionsanalyse im System Buchenfasern + 30 % Bindemittel: Abhängige Variable:  $\rho_{\text{C-Templat}}$ ; unabhängige Variable:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$

$\rho_{\text{C-Templat}}[\text{g}/\text{cm}^3] = -0,011 + 0,754 \rho_{\text{Holzwerkstoff}} + 0,213 \rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$ (B = 0,999)			
	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	b	Standardfehler	
Konstante	-0,011	0,018	0,539
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$	0,754	0,046	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$	0,213	0,028	0,000

$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$  in  $[\text{g}/\text{cm}^3]$

Das hohe Bestimmtheitsmaß (B) von 99,9 % macht deutlich, wie genau sich die Rohdichte der resultierenden C-Templates mit Hilfe dieser Regressionsfunktion aus den Rohdichten der entsprechenden Grünkörper berechnen lässt. Dies ist von sehr großer Bedeutung, da es dadurch auch möglich ist, die Rohdichten im Grünkörper zu berechnen, die für das Einstellen einer bestimmten Zielrohichte im C-Templat nötig sind.

*Lineare Dimensionsänderung*

**Abb. 53:** Veränderung während der Pyrolyse in Abhängigkeit der Rohdichte des Holzwerkstoffes im System Buchenfasern + 30 % Bindemittel: Links: Längenschwund, Breitenschwund, Dickenschwund; rechts: Relation Schwund in Plattenebene zum Dickenschwund (Pyrolyse 900°C)

Betrachtet man den linearen Schwund der Werkstoffe in den drei Raumrichtungen (Abbildung 53 links) erkennt man deutlich einen flächenisotropen Charakter. Während der Längenschwund und Breitenschwund (parallel zur Plattenebene) nahezu identisch sind, liegt der Dickenschwund (senkrecht zur Plattenebene) erheblich darüber. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die hier verpressten feinen Buchenfaserpartikel immer noch von einer eher länglichen Gestalt sind und sich demnach beim Pressvorgang plattenparallel ausrichten. Somit kommt senkrecht zur Plattenebene größtenteils der stärker ausgeprägte Schwund der Partikel senkrecht zur Faserachse zum Tragen (Kapitel 2.3.1). Mit zunehmender Rohdichte des Grünkörpers nimmt der lineare Schwund zu, was auch durch die bereits erwähnte Zunahme der Volumenreduktion bei steigender Rohdichte durch den besseren Zusammenhalt der einzelnen Partikel zum Ausdruck kommt. Interessant ist, dass die Zunahme des Dickenschwundes erheblich stärker ausfällt als der Schwund in Plattenebene. Im Rohdichtebereich 0,5 bis 1,15 g/cm<sup>3</sup> erhöht sich der Dickenschwund deutlich von 27 auf nahezu 36 %. Dies ist zum einen auf den mit zunehmender Verdichtung besseren Zusammenhalt der einzelnen Partikel zurückzuführen, wodurch der individuelle Schwund der einzelnen Partikel stärker auf die Außenabmessungen übertragen wird. Zum anderen nimmt die Ausrichtung der Partikel senkrecht zur Pressrichtung bei steigender Verdichtung zu, was zusätzlich den Dickenschwund verstärkt. Beim Schwund in Plattenebene ist in dem untersuchten Dichtebereich lediglich ein Anstieg von 24 auf 26 % festzustellen. Der zunehmende Zusammenhalt der Holzpartikel und die damit einhergehende bessere Übertragung des Schwundes auf die Außenabmessungen scheinen demnach in der

Plattenebene geringer ausgeprägt. Zudem wirkt diesem Effekt die mit steigender Verdichtung verstärkt auftretende Ausrichtung der Holzpartikel entgegen. Durch diese unterschiedlich ausgeprägte Reaktion des Dickenschwundes und des Schwundes in Plattenebene auf eine steigende uniaxiale Verdichtung nimmt das anisotrope Schwinden bei der Pyrolyse mit Erhöhung der Rohdichte des Grünkörpers zu. Während bei geringer Ausgangsrohichte von  $0,5 \text{ g/cm}^3$  der Schwund in der Plattenebene bis zu 90 % vom Dickenschwund beträgt, erniedrigt sich der Anteil auf 74 % bei einer Rohdichte des Grünkörpers von  $1,15 \text{ g/cm}^3$  (Abbildung 53 rechts). Zusätzlich ist zu beobachten, dass mit zunehmender Rohdichte des Grünkörpers sich die Relation zwischen Schwund in der Plattenebene und Dickenschwund immer weniger erniedrigt und sich auf einen festen Wert (74 %) einzupendeln scheint. Der Unterschied zwischen dem stärker ausgeprägten Dickenschwund und dem linearen Schwund in der Plattenebene fällt insgesamt jedoch erheblich geringer aus als bei der Pyrolyse von kommerziellen Holzwerkstoffen, wo die Relation lediglich Werte zwischen 60 und 70 % erreicht (Kapitel 5.1.3).

Der Zusammenhang des linearen Pyrolyseschwundes mit der Rohdichte des Grünkörpers im System Buchenfasern + 30 % Bindemittel wurde ebenfalls mit quadratischen Regressionen beschrieben (Tabelle 27). Es ergeben sich hohe Bestimmtheitsmaße von 93 und 99,1 %. Somit ist es möglich, in dem untersuchten Dichtebereich den bei der Pyrolyse zu erwartenden relativen Dicken- und Flächenschwund auf der Basis der jeweiligen Rohdichte des Grünkörpers zu berechnen.

**Tab. 27:** Quadratische Regressionsanalyse im System Buchenfasern + 30 % Bindemittel: Abhängige Variable: Relative Längenänderung ( $\Delta l$ ) bzw. relative Breitenänderung ( $\Delta b$ ) und relative Dickenänderung ( $\Delta d$ ); unabhängige Variable:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$

$\Delta l [\%] = \Delta b [\%] = 20,996 + 7,828 \rho_{\text{Holzwerkstoff}} - 2,800 \rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2 \quad (B = 0,930)$			
	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	b	Standardfehler	
Konstante	20,996	0,494	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$	7,828	1,239	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$	-2,8	0,743	0,000

$\Delta d [\%] = 15,842 + 27,887 \rho_{\text{Holzwerkstoff}} - 9,220 \rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2 \quad (B = 0,991)$			
	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	b	Standardfehler	
Konstante	15,842	0,664	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$	27,887	1,665	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$	-9,220	0,998	0,000

$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$  in  $[\text{g/cm}^3]$

### 5.2.3.2 Einfluss der Bindemittelmenge

#### *Varianten*

Der Einfluss der Bindemittelmenge auf die Veränderung bei der Pyrolyse soll anhand folgender Varianten, welche in Tabelle 28 aufgeführt sind, erläutert werden.

**Tab. 28:** Varianten auf Basis von Buchenfasern (A), Fichtenspänen (B) und Fichtenfasern (C) sowie Cellulosefasern (D) für die Untersuchung des Einflusses der Bindemittelmenge auf die Veränderung bei der Pyrolyse

	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
		0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15
<b>Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%</b>	<b>0</b>	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9
	<b>10</b>	A6	A7	A8	A1/B1 C1	A9	A10	A11	A12	A13
	<b>30</b>	A14	A4	A15	A2/B2 C2	A16	A17	A18	A19	A5
	<b>50</b>	A20	A21	A22	A3/B3 C3	A23	A24	A25	A26	A27

*Varianten A1-A27, D1-D9*

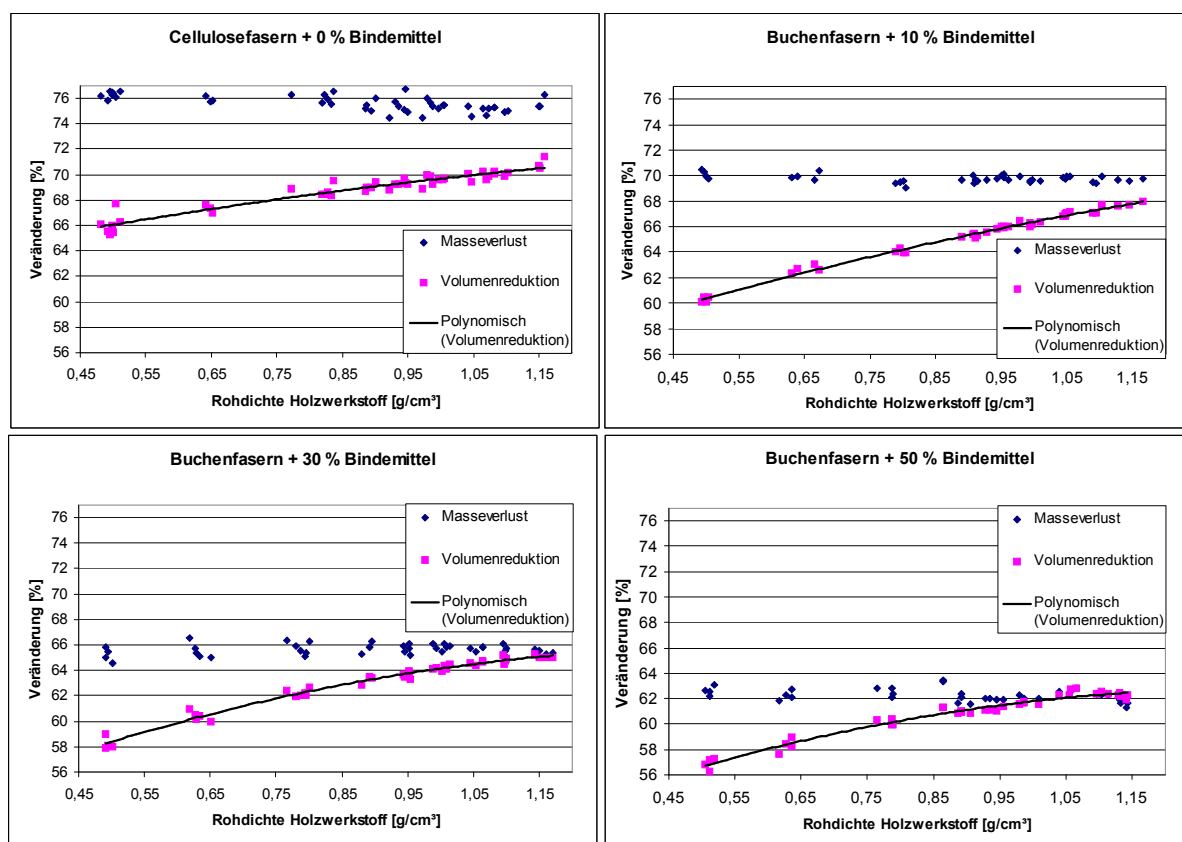
#### *Masseverlust und Volumenreduktion*

Abbildung 54 zeigt den Masseverlust und die Volumenreduktion der Varianten auf der Basis von Cellulosefasern und Buchenfasern mit 10, 30 und 50 % Bindemittelanteil in Abhängigkeit der Rohdichte des Grünkörpers.

**Tab. 29:** Gegenüberstellung des Masseverlustes verschiedener Holzwerkstoffsysteme (Pyrolyse 900 °C): Einfluss der Bindemittelmenge

System	Probenanzahl	Mittelwert des Masseverlustes [%]	Variationskoeffizient [%]
<b>Cellulosefasern + 0 % Bindemittel</b>	46	75,6	0,79
<b>Buchenfasern + 10 % Bindemittel</b>	39	69,8	0,4
<b>Buchenfasern + 30 % Bindemittel</b>	41	65,6	0,64
<b>Buchenfasern + 50 % Bindemittel</b>	38	62,3	0,77

Die Grünkörper auf Cellulosebasis zeigen mit über 75 % den höchsten Masseverlust. Dies ist auf das Fehlen der kohlenstoffreichen Komponenten Lignin und Phenolharz zurückzuführen. Bei den Varianten aus Buchenfasern sinkt mit zunehmendem Bindemittelgehalt (10 → 30 → 50 %) durch das Vorhandensein von Lignin und Phenolharz der Masseverlust auf 69,8, 65,6 und 62,3 % (Tabelle 29).



**Abb. 54:** Masseverlust und Volumenreduktion in Abhängigkeit von der Rohdichte des Holzwerkstoffes; Einfluss der Bindemittelmenge (Pyrolyse 900°C)

Bei allen vier Systemen ist der Masseverlust dabei unabhängig von der Rohdichte des Grünkörpers. Der Unterschied im Masseverlust zwischen den einzelnen Systemen ist höchst signifikant ( $\alpha = 0,001$ ) (Tabelle 30).

**Tab. 30:** Signifikanz der Unterschiede im Masseverlust. Einfluss der Bindemittelmenge

<b>Signifikanz des Unterschiedes im Masseverlust Bindemittelleffekt (T-Test)</b>				
	<b>Cellulosefasern + 0 % Bindemittel</b>	<b>Fichtenfasern + 10 % Bindemittel</b>	<b>Fichtenfasern +30 % Bindemittel</b>	<b>Fichtenfasern +50 % Bindemittel</b>
<b>Cellulosefasern + 0 % Bindemittel</b>	-----	0,000 (T-Wert: 59,07)	0,000 (T-Wert: 90,60)	0,000 (T-Wert: 113,60)
<b>Fichtenfasern + 10 % Bindemittel</b>	0,000 (T-Wert: 59,07)	-----	0,000 (T-Wert: 51,68)	0,000 (T-Wert: 83,57)
<b>Fichtenfasern +30 % Bindemittel</b>	0,000 (T-Wert: 90,60)	0,000 (T-Wert: 51,68)	-----	0,000 (T-Wert: 33,34)
<b>Fichtenfasern +50 % Bindemittel</b>	0,000 (T-Wert: 113,60)	0,000 (T-Wert: 83,57)	0,000 (T-Wert: 33,34)	-----

Die Volumenreduktion steht bei den einzelnen Systemen in einem engen Zusammenhang mit der Ausgangsrohichte und lässt sich gut mit quadratischen Regressionsfunktionen beschreiben (Tabelle 31).

**Tab. 31:** Quadratische Regressionsanalyse:

Abhängige Variable: Relative Volumenänderung ( $\Delta v$ ); unabhängige Variable:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$

#### **System: Cellulosefasern + 0 % Bindemittel**

<b><math>\Delta v [\%] = 61,045 + 11,478 \rho_{\text{Holzwerkstoff}} - 2,837 \rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2</math> (B = 0,919)</b>			
	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	b	Standardfehler	
Konstante	61,045	1,023	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$	11,478	2,697	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$	-2,837	1,680	0,099

#### **System: Buchenfasern + 10 % Bindemittel**

<b><math>\Delta v [\%] = 52,537 + 17,637 \rho_{\text{Holzwerkstoff}} - 3,784 \rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2</math> (B = 0,993)</b>			
	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	b	Standardfehler	
Konstante	52,537	0,545	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$	17,637	1,381	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$	-3,784	0,839	0,000

#### **System: Buchenfasern + 30 % Bindemittel**

<b><math>\Delta v [\%] = 48,569 + 23,782 \rho_{\text{Holzwerkstoff}} - 8,198 \rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2</math> (B = 0,981)</b>			
	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	b	Standardfehler	
Konstante	48,569	0,804	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$	23,782	2,017	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$	-8,198	1,209	0,000

**System: Buchenfasern + 50 % Bindemittel**

$\Delta v [\%] = 47,261 + 23,039 \rho_{\text{Holzwerkstoff}} - 8,521 \rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2 \quad (B = 0,966)$			
	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	b	Standardfehler	
Konstante	47,261	1,015	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$	23,039	2,531	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$	-8,521	1,510	0,000

$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$  in  $[\text{g}/\text{cm}^3]$

In Abbildung 54 erkennt man, dass mit zunehmendem Bindemittelgehalt die Volumenreduktion zurückgeht. Während bei den Varianten ohne Bindemittel Werte von über 70 % erreicht werden, liegt bei dem System Buchenfasern + 50 % Bindemittel der maximale Volumenschwund bei etwa 62 %. Dies ist wie beim Rückgang des Masseverlustes auf den steigenden Kohlenstoffgehalt des Grünkörpers zurückzuführen. Um diesen Einfluss des Bindemittelgehaltes auf die Volumenreduktion statistisch abzusichern, ist eine Kovarianzanalyse notwendig. Für die Ermittlung des reinen Einflusses des Bindemittelanteiles auf die Volumenreduktion muss der Einfluss der Rohdichte des Grünkörpers (quadratische Regressionsfunktion) varianzanalytisch herausgerechnet (herauspartialisiert) werden. Der Bindemittelgehalt wird als Faktor, und die Variablen Rohdichte und Rohdichte<sup>2</sup> des Grünkörpers werden als Kontrollvariablen (Kovariaten) berücksichtigt. In Tabelle 32 ist das Ergebnis der Kovarianzanalyse aufgeführt. Es zeigt sich, dass der Einfluss der Bindemittelmenge auf die relative Volumenreduktion nach dem Herausfiltern des Rohdichteeffektes höchst signifikant ist (Signifikanz < 0,001).

**Tab. 32:** Signifikanz der Unterschiede in der Volumenreduktion. Einfluss der Bindemittelmenge. Kovarianzanalyse (gesättigtes Modell): Abhängige Variable: Volumenreduktion ( $\Delta v$ ); Faktor: Bindemittelgehalt; Kovariaten:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$ ,  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$

	<b>Signifikanz des Unterschiedes in der Volumenreduktion Bindemittelleffekt (Kovarianzanalyse)</b>			
	<b>Cellulosefasern + 0 % Bindemittel</b>	<b>Buchenfasern + 10 % Bindemittel</b>	<b>Buchenfasern +30 % Bindemittel</b>	<b>Buchenfasern +50 % Bindemittel</b>
<b>Cellulosefasern + 0 % Bindemittel</b>	-----	0,000 (F-Wert: 915,07)	0,000 (F-Wert: 2708,88)	0,000 (F-Wert: 6435,64)
<b>Buchenfasern + 10 % Bindemittel</b>	0,000 (F-Wert: 915,07)	-----	0,000 (F-Wert: 1164,82)	0,000 (F-Wert: 2725,40)
<b>Buchenfasern +30 % Bindemittel</b>	0,000 (F-Wert: 2708,88)	0,000 (F-Wert: 1164,82)	-----	0,000 (F-Wert: 860,94)
<b>Buchenfasern +50 % Bindemittel</b>	0,000 (F-Wert: 6435,64)	0,000 (F-Wert: 2725,40)	0,000 (F-Wert: 860,94)	-----



Schließlich sei noch angemerkt, dass die Kovarianzanalyse gemäß dem gesättigten Modell durchgeführt wurde. Demnach wurden lediglich die Haupteffekte (Effekt des Faktors Bindemittelgehalt ( $\alpha$ ) sowie der Kovariaten ( $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$ ,  $\rho^2_{\text{Holzwerkstoff}}$ ) geprüft. Will man genauer untersuchen, ob der Bindemittelanteil den Y-Abschnitt und/oder die Form der quadratischen Ausgleichsfunktion beeinflusst, ist die Erweiterung des gesättigten Modells nötig. Hierbei wird die Wechselwirkung des Faktors Bindemittelmenge mit den jeweiligen Kovariaten  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$  bzw.  $\rho^2_{\text{Holzwerkstoff}}$  ( $\beta$  bzw.  $\gamma$ ) zusätzlich berücksichtigt (siehe Formel 14). Diese Erweiterung des Modells würde jedoch das Volumen dieser Arbeit deutlich erhöhen, ohne die bereits gewonnenen Erkenntnisse wesentlich zu bereichern.

$$\Delta v = b_0 + \alpha + (\beta + b_1) \cdot \rho_{HWS} + (\gamma + b_2) \cdot \rho^2_{HWS} \quad \text{Formel 14}$$

hierbei bedeuten:

$\Delta v$ : relative Volumenreduktion

$\rho_{HWS}$ : Rohdichte Holzwerkstoff

$b_0, b_1, b_2$ : Regressionskoeffizienten

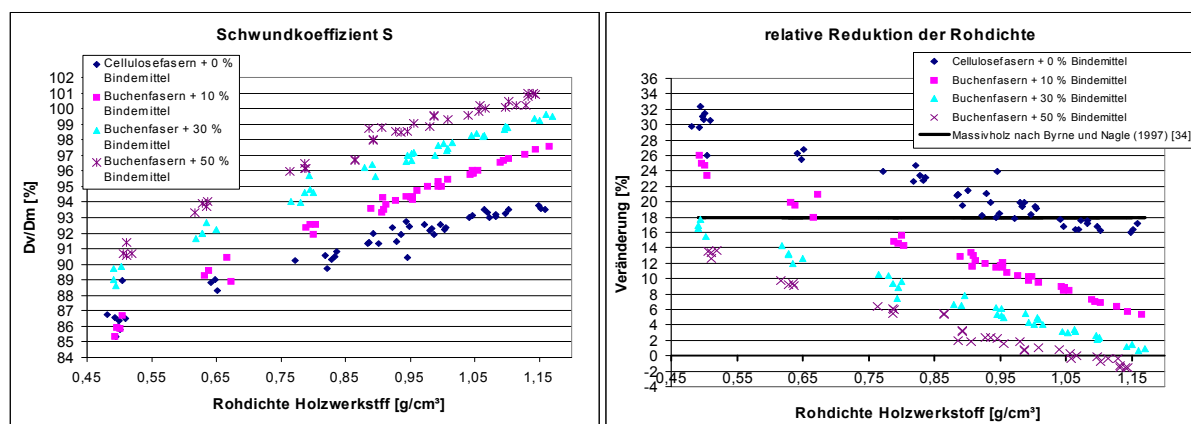
$\alpha$ : Effekt des Faktors Bindemittelgehalt

$\beta$ : Wechselwirkung des Faktors Bindemittelgehalt mit der Kovariaten  $\rho_{HWS}$

$\gamma$ : Wechselwirkung des Faktors Bindemittelgehalt mit der Kovariaten  $\rho^2_{HWS}$

#### *Reduktion der Rohdichte*

Zusätzlich ist von Bedeutung, dass mit Zunahme des Bindemittelanteils die Volumenreduktion näher an den Masseverlust heranreicht (Abbildung 54). Bei den Varianten auf Cellulosebasis ohne Bindemittel liegt auch bei starker Verdichtung die Volumenreduktion deutlich unter dem Masseverlust. Bei den Buchenfasern mit einem Bindemittelanteil von 50 % wird der Masseverlust dagegen ab einer Rohdichte von etwa 1,05 g/cm<sup>3</sup> von der Volumenreduktion sogar übertroffen. Der Verlauf des Schwundkoeffizienten verdeutlicht diesen Sachverhalt (Abbildung 55 links).



**Abb. 55:** Schwundkoeffizient (links) und relative Reduktion der Rohdichte (rechts) in Abhängigkeit der Rohdichte der Grünkörper; Einfluss der Bindemittelmenge (Pyrolyse 900°C)

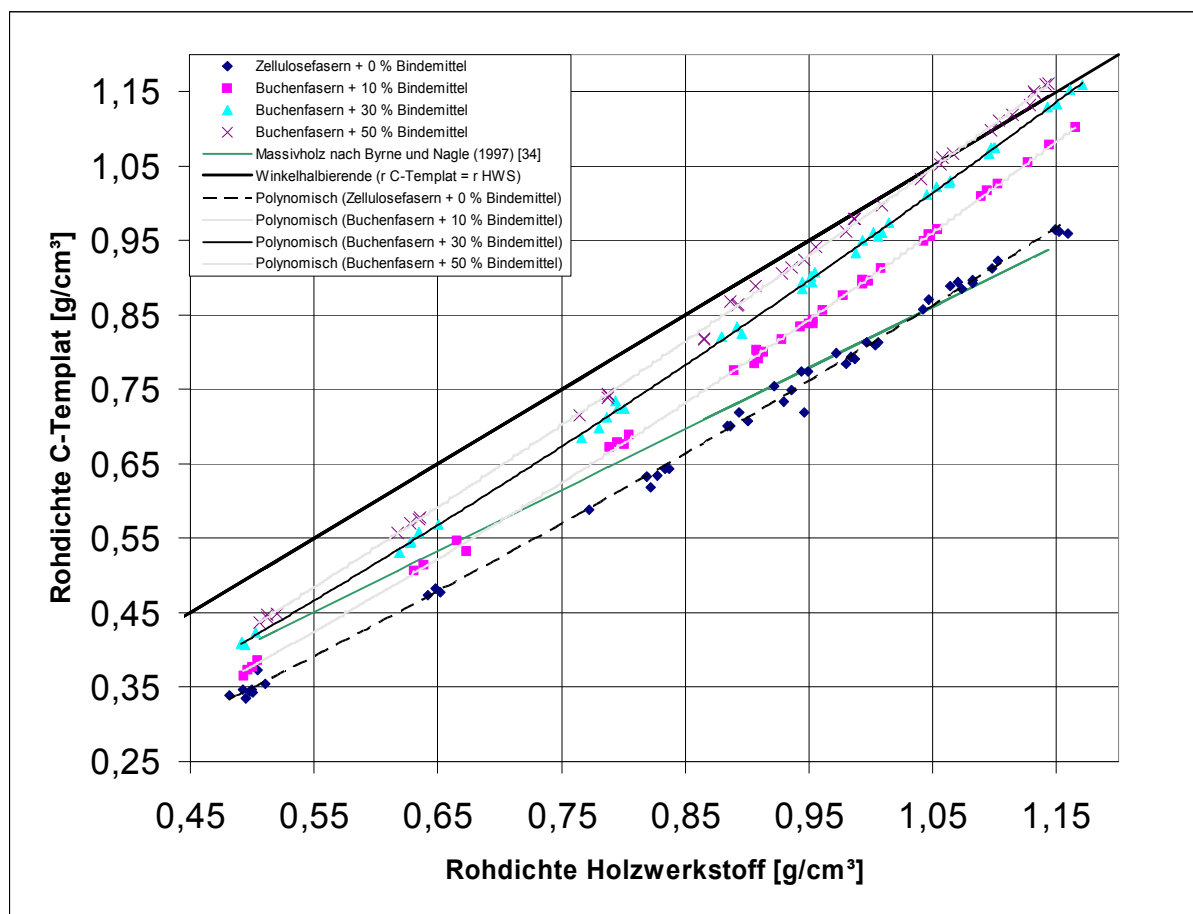
Tabelle 33 zeigt, dass mit zunehmendem Bindemittelgehalt die Schwundkoeffizienten höchst signifikant größer sind. Dieser Effekt des Bindemittelgehaltes spiegelt sich schließlich in der relativen Reduktion der Rohdichte wieder (Abbildung 55 rechts). Mit steigendem Bindemittelgehalt geht die Rohdichtereduktion deutlich zurück. Während beim System Cellulosefasern (ohne Bindemittel) im untersuchten Rohdichtebereich Werte zwischen 32 und 16 % erreicht werden, liegt die Reduktion der Rohdichte bei den Buchenfasern mit 50 % Bindemittelgehalt zwischen 14 und -2 %. Das bedeutet, dass die Auflockerung des Gefüges während der Pyrolyse deutlich mit zunehmendem Bindemittelanteil zurückgeht. Bei einem Bindemittelgehalt von 50 % und Ausgangsrohdsichten  $> 1,05 \text{ g/cm}^3$  übertrifft die Volumenreduktion sogar den Masseverlust, was zu einer Erhöhung der Rohdichte führt. Mittels einer Kovarianzanalyse (gesättigtes Modell), welcher eine quadratische Regressionsfunktion mit der Rohdichtereduktion als abhängiger und der Rohdichte des Holzwerkstoffes als unabhängiger Variablen zu Grunde liegt, wird der höchst signifikante Einfluss des Bindemittelgehaltes auf die relative Rohdichtereduktion bestätigt (Tabelle 33). Die Ursache für diesen Bindemittelleffekt liegt darin, dass der Kontakt und der Zusammenhalt der einzelnen Partikel ähnlich wie bei der Steigerung der Rohdichte durch einen größeren Bindemittelanteil erhöht wird, was einer Auflockerung des Gefüges während der Pyrolyse entgegengewirkt. Der steigende Zusammenhalt der Holzpartikel mit zunehmendem Bindemittelanteil und Erhöhung der Rohdichte wird in der Literatur bestätigt (66,69).

**Tab. 33:** Signifikanz der Unterschiede im Schwundkoeffizienten und in der relativen Rohdichtereduktion. Einfluss der Bindemittelmenge. Kovarianzanalyse (gesättigtes Modell): Abhängige Variable: Schwundkoeffizient ( $\Delta v/\Delta m$ ) bzw. relative Rohdichtereduktion ( $\Delta \rho$ ); Faktor: Bindemittelgehalt; Kovariaten:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$ ,  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$

<b>Signifikanz des Unterschiedes im Schwundkoeffizienten (<math>\Delta v/\Delta m</math>) Bindemittelleffekt (Kovarianzanalyse)</b>				
	<b>Cellulosefasern + 0 % Bindemittel</b>	<b>Buchenfasern + 10 % Bindemittel</b>	<b>Buchenfasern +30 % Bindemittel</b>	<b>Buchenfasern +50 % Bindemittel</b>
<b>Cellulosefasern + 0 % Bindemittel</b>	-----	0,000 (F-Wert: 149,59)	0,000 (F-Wert: 1105,83)	0,000 (F-Wert: 1621,69)
<b>Buchenfasern + 10 % Bindemittel</b>	0,000 (F-Wert: 149,59)	-----	0,000 (F-Wert: 835,22)	0,000 (F-Wert: 2248,37)
<b>Buchenfasern +30 % Bindemittel</b>	0,000 (F-Wert: 1105,83)	0,000 (F-Wert: 835,22)	-----	0,000 (F-Wert: 384,25)
<b>Buchenfasern +50 % Bindemittel</b>	0,000 (F-Wert: 1621,69)	0,000 (F-Wert: 2248,37)	0,000 (F-Wert: 384,25)	-----

<b>Signifikanz des Unterschiedes in der Rohdichtereduktion (<math>\Delta \rho</math>) Bindemittelleffekt (Kovarianzanalyse)</b>				
	<b>Cellulosefasern + 0 % Bindemittel</b>	<b>Buchenfasern + 10 % Bindemittel</b>	<b>Buchenfasern +30 % Bindemittel</b>	<b>Buchenfasern +50 % Bindemittel</b>
<b>Cellulosefasern + 0 % Bindemittel</b>	-----	0,000 (F-Wert: 887,03)	0,000 (F-Wert: 3829,68)	0,000 (F-Wert: 5408,78)
<b>Buchenfasern + 10 % Bindemittel</b>	0,000 (F-Wert: 887,03)	-----	0,000 (F-Wert: 1055,26)	0,000 (F-Wert: 2306,95)
<b>Buchenfasern +30 % Bindemittel</b>	0,000 (F-Wert: 3829,68)	0,000 (F-Wert: 1055,26)	-----	0,000 (F-Wert: 522,72)
<b>Buchenfasern +50 % Bindemittel</b>	0,000 (F-Wert: 5408,78)	0,000 (F-Wert: 2306,95)	0,000 (F-Wert: 522,72)	-----

Die starke Abhängigkeit der relativen Reduktion der Rohdichte während der Pyrolyse von dem Bindemittelgehalt sowie wie bereits beschrieben von der Rohdichte des Grünkörpers zeigt ein von Massivholz sehr unterschiedliches Pyrolyseverhalten auf. BYRNE und NAGLE (1997) stellten bei der Karbonisierung ( $N_2$ -Atmosphäre, 900 °C) von Hölzern unterschiedlicher Rohdichte im Bereich 0,15 bis 1,3 g/cm<sup>3</sup> eine konstante relative Reduktion der Rohdichte von etwa 18 % fest (34) (Abbildung 55 rechts). Während bei Holzwerkstoffen durch zunehmenden Bindemittelgehalt und Verdichtung der Zusammenhalt der Partikel erhöht und damit einer Auflockerung des Gefüges während der Pyrolyse entgegengewirkt wird, bedingt bei Massivholz der zelluläre Aufbau eine von der Rohdichte unabhängige Auflockerung (Rohdichtereduktion) während der Pyrolyse.



**Abb. 56:** Abhängigkeit der Rohdichte der C-Template von der Rohdichte der Holzwerkstoffe. Einfluss der Bindemittelmenge (Pyrolyse 900°C)

Stellt man den Rohdichten der Grünkörper die der resultierenden C-Template gegenüber (Abbildung 56), so erkennt man bei jedem System einen deutlich ausgeprägten Zusammenhang, welcher sehr gut mittels quadratischer Funktionen beschrieben werden kann (Tabelle 34). Anhand der resultierenden Regressionsfunktion ist es möglich, bei dem jeweiligen Holzwerkstoffsystem die Rohdichte des C-Template auf Basis der Rohdichte des Grünkörpers und umgekehrt zu berechnen. Es zeigt sich, dass mit zunehmendem Bindemittelgehalt die Regressionsfunktionen auf einem höheren Niveau liegen, was auf die geringere Rohdichtereduktion mit steigendem Bindemittelanteil zurückzuführen ist. Buchenmehl mit 50 % Bindemittel ist das einzige System, bei dem die Funktion die Winkelhalbierende ab einer Rohdichte von 1,05 g/cm<sup>3</sup> überschreitet. Ab dieser Rohdichte ist wie bereits erwähnt die Volumenreduktion größer als der Masseverlust. Zusätzlich ist in Abbildung 56 ergänzend zum Vergleich die Abhängigkeit der Rohdichte der C-Template von der Grünkörperdichte bei Massivholz (lineare Funktion mit der Steigung 0,82) nach BYRNE und NAGLE (1997) (34) dargestellt.

**Tab. 34:** Quadratische Regressionsanalyse:Abhängige Variable:  $\rho_{C\text{-Templat}}$ ; unabhängige Variable:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$ **System: Cellulosefasern + 0 % Bindemittel**

$$\rho_{C\text{-Templat}} [\text{g/cm}^3] = -0,021 + 0,651 \rho_{\text{Holzwerkstoff}} + 0,181 \rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2 \quad (\mathbf{B} = 0,996)$$

	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	b	Standardfehler	
Konstante	-0,021	0,028	0,460
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$	0,651	0,074	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$	0,181	0,046	0,000

**System: Buchenfasern + 10 % Bindemittel**

$$\rho_{C\text{-Templat}} [\text{g/cm}^3] = -0,023 + 0,681 \rho_{\text{Holzwerkstoff}} + 0,244 \rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2 \quad (\mathbf{B} = 0,999)$$

	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	b	Standardfehler	
Konstante	-0,023	0,018	0,196
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$	0,681	0,045	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$	0,244	0,027	0,000

**System: Buchenfasern + 30 % Bindemittel**

$$\rho_{C\text{-Templat}} [\text{g/cm}^3] = -0,011 + 0,754 \rho_{\text{Holzwerkstoff}} + 0,213 \rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2 \quad (\mathbf{B} = 0,999)$$

	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	b	Standardfehler	
Konstante	-0,011	0,018	0,539
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$	0,754	0,046	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$	0,213	0,028	0,000

**System: Buchenfasern + 50 % Bindemittel**

$$\rho_{C\text{-Templat}} [\text{g/cm}^3] = -0,035 + 0,850 \rho_{\text{Holzwerkstoff}} + 0,171 \rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2 \quad (\mathbf{B} = 0,999)$$

	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	b	Standardfehler	
Konstante	-0,035	0,019	0,074
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$	0,850	0,048	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$	0,171	0,028	0,000

 $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$  in  $[\text{g/cm}^3]$ *Lineare Dimensionsänderung*

In Abbildung 57 ist die relative Reduktion der Länge, Breite und Dicke in Abhängigkeit der Rohdichte der Grünkörper bei unterschiedlichem Bindemittelgehalt dargestellt. Man erkennt bei allen dargestellten Systemen einen Anstieg des linearen Schwundes mit steigender Rohdichte. Mit zunehmendem Bindemittelgehalt fällt dieser Schwund allerdings geringer aus. Dies deckt sich mit dem oben dargestellten Rückgang der Volumenreduktion bei steigendem

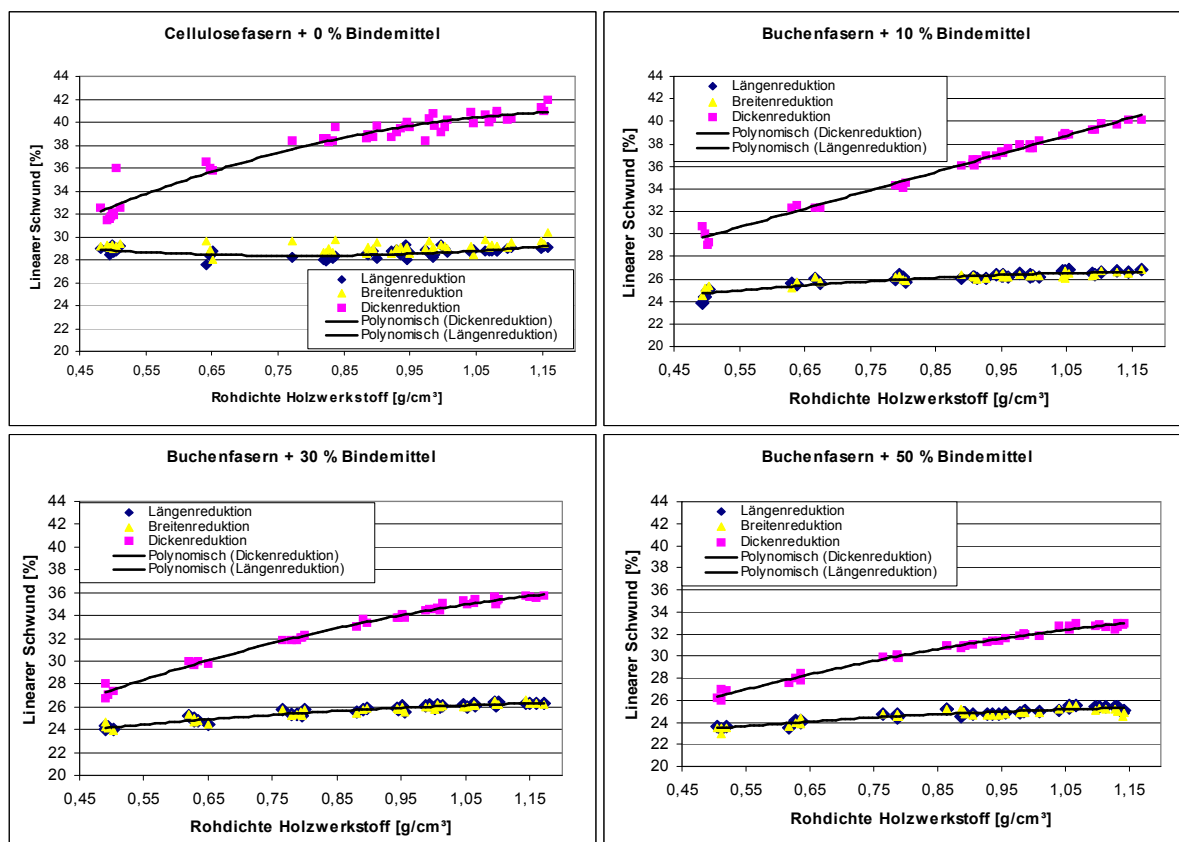


Abb. 57: Längenschwund und Dickenschwund während der Pyrolyse (900 °C) in Abhängigkeit der Rohdichte des Holzwerkstoffes; Einfluss der Bindemittelmenge

Kohlenstoffgehalt des Grünkörpers verursacht durch das Lignin (gegenüber den Cellulosevarianten) bzw. durch den zunehmenden Klebstoffanteil. Sowohl der Dickenschwund als auch der Schwund in der Plattenebene zeigen jeweils einen höchst signifikanten Rückgang bei der Steigerung des Bindemittelanteiles von 0 auf 10, 30 und 50 % (Tabelle 35).

Tab. 35: Signifikanz der Unterschiede in der Längen- und Dickenreduktion. Einfluss der Bindemittelmenge. Kovarianzanalyse (gesättigtes Modell): Abhängige Variable: Längenreduktion bzw. Dickenreduktion; Faktor: Bindemittelgehalt; Kovariaten:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$ ,  $\rho^2_{\text{Holzwerkstoff}}$

	Signifikanz des Unterschiedes in der Längenreduktion ( $\Delta l$ ) Bindemittelleffekt (Kovarianzanalyse)			
	Cellulosefasern + 0 % Bindemittel	Buchenfasern + 10 % Bindemittel	Buchenfasern +30 % Bindemittel	Buchenfasern +50 % Bindemittel
Cellulosefasern + 0 % Bindemittel	-----	0,000 (F-Wert: 746,47)	0,000 (F-Wert: 1095,44)	0,000 (F-Wert: 1958,49)
Buchenfasern + 10 % Bindemittel	0,000 (F-Wert: 746,47)	-----	0,000 (F-Wert: 78,79)	0,000 (F-Wert: 637,19)
Buchenfasern +30 % Bindemittel	0,000 (F-Wert: 1095,44)	0,000 (F-Wert: 78,79)	-----	0,000 (F-Wert: 412,89)
Buchenfasern +50 % Bindemittel	0,000 (F-Wert: 1958,49)	0,000 (F-Wert: 637,19)	0,000 (F-Wert: 412,89)	-----

	<b>Signifikanz des Unterschiedes in der Dickenreduktion (<math>\Delta d</math>) Bindemittelleffekt (Kovarianzanalyse)</b>			
	Cellulosefasern + 0 % Bindemittel	Buchenfasern + 10 % Bindemittel	Buchenfasern +30 % Bindemittel	Buchenfasern +50 % Bindemittel
Cellulosefasern + 0 % Bindemittel	-----	0,000 (F-Wert: 217,79)	0,000 (F-Wert: 1844,26)	0,000 (F-Wert: 2885,36)
Buchenfasern + 10 % Bindemittel	0,000 (F-Wert: 217,79)	-----	0,000 (F-Wert: 822,79)	0,000 (F-Wert: 1302,67)
Buchenfasern +30 % Bindemittel	0,000 (F-Wert: 1844,26)	0,000 (F-Wert: 822,79)	-----	0,000 (F-Wert: 875,34)
Buchenfasern +50 % Bindemittel	0,000 (F-Wert: 2885,36)	0,000 (F-Wert: 1302,67)	0,000 (F-Wert: 875,34)	-----

Eine Regressionsanalyse macht deutlich, dass bei allen untersuchten Systemen die Abhängigkeit des linearen Schwundes von der Rohdichte durch eine quadratische Ausgleichsfunktion gut beschrieben werden kann (Tabelle 36). Bei den Cellulosefasern stellt der Schwund in der Plattenebene eine Ausnahme dar. Bei diesen scheint eine zusätzliche Verdichtung den Längen- bzw. Breitenschwund kaum zu beeinflussen, was durch das geringe Bestimmtheitsmaß von 34,7 % zum Ausdruck kommt.

**Tab. 36:** Quadratische Regressionsanalyse: Abhängige Variable: Relative Längenänderung ( $\Delta l$ ) bzw. relative Breitenänderung ( $\Delta b$ ) und relative Dickenänderung ( $\Delta d$ ), unabhängige Variable:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$

**System: Cellulosefasern + 0 % Bindemittel**

<b><math>\Delta l [\%] = \Delta b [\%] = 31,957 - 9,281 \rho_{\text{Holzwerkstoff}} + 5,949 \rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2</math> (B = 0,347)</b>			
	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	b	Standardfehler	
Konstante	31,957	0,724	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$	- 9,281	1,910	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$	5,949	1,190	0,000

<b><math>\Delta d [\%] = 17,876 + 37,066 \rho_{\text{Holzwerkstoff}} - 14,854 \rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2</math> (B = 0,932)</b>			
	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	b	Standardfehler	
Konstante	17,876	1,817	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$	37,066	4,790	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$	- 14,854	2,984	0,000

**System: Buchenfasern + 10 % Bindemittel**

<b><math>\Delta l [\%] = \Delta b [\%] = 21,191 + 8,878 \rho_{\text{Holzwerkstoff}} - 3,629 \rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2</math> (B = 0,837)</b>			
	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	b	Standardfehler	
Konstante	21,191	0,737	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$	8,878	1,868	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$	- 3,629	1,135	0,003

<b><math>\Delta d</math> [%] = 21,451 + 16,856 <math>\rho</math> Holzwerkstoff - 0,374 <math>\rho^2</math> Holzwerkstoff (B = 0,988)</b>			
	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	b	Standardfehler	
Konstante	21,451	1,003	0,000
$\rho$ Holzwerkstoff	16,856	2,541	0,000
$\rho^2$ Holzwerkstoff	-0,374	1,544	0,810

**System: Buchenfasern + 30 % Bindemittel**

<b><math>\Delta l</math> [%] = <math>\Delta b</math> [%] = 20,996 + 7,828 <math>\rho</math> Holzwerkstoff - 2,800 <math>\rho^2</math> Holzwerkstoff (B = 0,930)</b>			
	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	b	Standardfehler	
Konstante	20,996	0,494	0,000
$\rho$ Holzwerkstoff	7,828	1,239	0,000
$\rho^2$ Holzwerkstoff	-2,800	0,743	0,001

<b><math>\Delta d</math> [%] = 15,842 + 27,887 <math>\rho</math> Holzwerkstoff - 9,220 <math>\rho^2</math> Holzwerkstoff (B = 0,992)</b>			
	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	b	Standardfehler	
Konstante	15,842	0,664	0,000
$\rho$ Holzwerkstoff	27,887	1,665	0,000
$\rho^2$ Holzwerkstoff	- 9,220	0,998	0,000

**System: Buchenfasern + 50 % Bindemittel**

<b><math>\Delta l</math> [%] = <math>\Delta b</math> [%] = 20,376 + 7,437 <math>\rho</math> Holzwerkstoff - 2,747 <math>\rho^2</math> Holzwerkstoff (B = 0,872)</b>			
	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	b	Standardfehler	
Konstante	20,376	0,669	0,000
$\rho$ Holzwerkstoff	7,437	1,667	0,000
$\rho^2$ Holzwerkstoff	- 2,747	0,994	0,009

<b><math>\Delta d</math> [%] = 17,121 + 21,578 <math>\rho</math> Holzwerkstoff - 6,733 <math>\rho^2</math> Holzwerkstoff (B = 0,985)</b>			
	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	b	Standardfehler	
Konstante	17,121	0,810	0,000
$\rho$ Holzwerkstoff	21,578	2,019	0,000
$\rho^2$ Holzwerkstoff	- 6,733	1,205	0,000

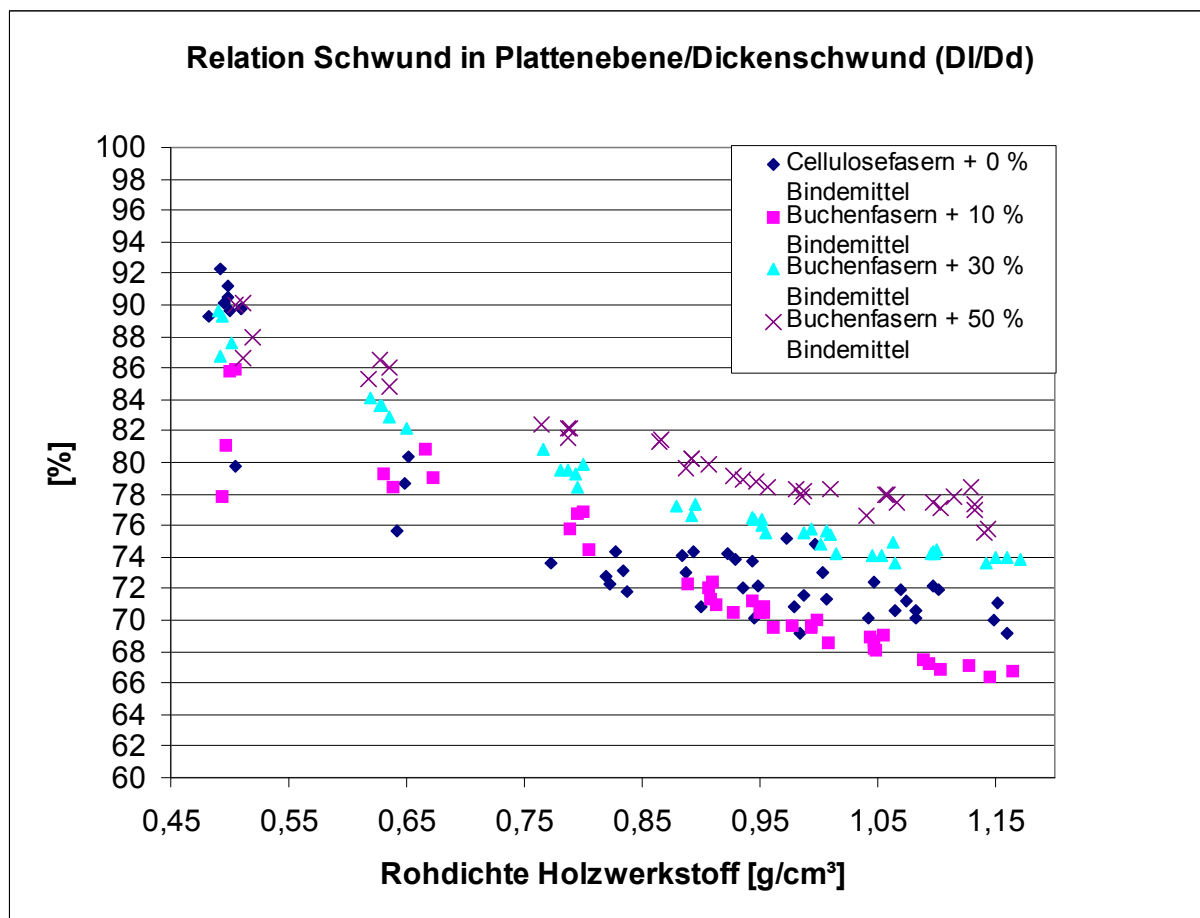
$\rho$

Holzwerkstoff in [g/cm<sup>3</sup>]

Der Dickenschwund wird bei den untersuchten Systemen von der Rohdichte wie bereits erwähnt deutlich stärker beeinflusst. Wie beim Rohdichteinfluss beschrieben (Kapitel 5.2.3.1) nimmt durch Ausrichtungseffekte sowie durch eine besonders große Steigerung der Kohäsion der Partikel senkrecht zur Plattenebene der Unterschied zwischen Flächen- und



Dickenschwund mit steigender Rohdichte zu. Bei der Betrachtung der Relation zwischen dem Schwund in Plattenebene und dem Dickenschwund fällt zusätzlich auf, dass bei den Buchenfasern mit zunehmendem Bindemittelgehalt die Relation zunimmt (Abbildung 58). Während bei 10 % Bindemittelgehalt der Schwund in Plattenebene 66 bis 86 % des



**Abb. 58:** Relation zwischen dem Schwund in Plattenebene und dem Dickenschwund während der Pyrolyse (900 °C) in Abhängigkeit der Rohdichte des Holzwerkstoffes; Einfluss der Bindemittelmenge

Dickenschwundes erreicht, liegt bei 50 % Klebstoffanteil die Relation zwischen 76 und 90 %. Bei erhöhtem Bindemittelanteil ist demnach der Unterschied im Schwund parallel und senkrecht zur Plattenebene geringer, und somit sind die Dimensionsänderungen während der Pyrolyse isotroper. Die Erhöhung der Isotropie mit steigendem Bindemittelanteil ist darauf zurückzuführen, dass das Phenolharz während der Pyrolyse im Gegensatz zu den Holz- bzw. Cellulosepartikeln isotrop schwindet (22). Je höher der Bindemittelanteil ist, desto stärker überträgt sich der isotrope Charakter auf das Komposit. Das System Cellulosefasern + 0 % Bindemittel zeigt trotz des Fehlens von Bindemittel teilweise ein isotropes Pyrolyseverhalten als Buchenfasern mit 10 % Bindemittel. Hier macht sich die im Vergleich zu den Buchenfasern isodiametrischere Gestalt der Cellulosefasern und die damit geringere

Ausrichtung der Partikel bemerkbar. Der Einfluss der Bindemittelmenge auf die Isotropie beim Pyrolyseschwund wurde mittels einer Kovarianzanalyse (gesättigtes Modell) auf der Basis einer quadratischen Ausgleichsfunktion mit der Relation zwischen dem Längen- und Dickenschwund als abhängiger und der Rohdichte des Holzwerkstoffes als unabhängiger Variablen abgesichert (Tabelle 37).

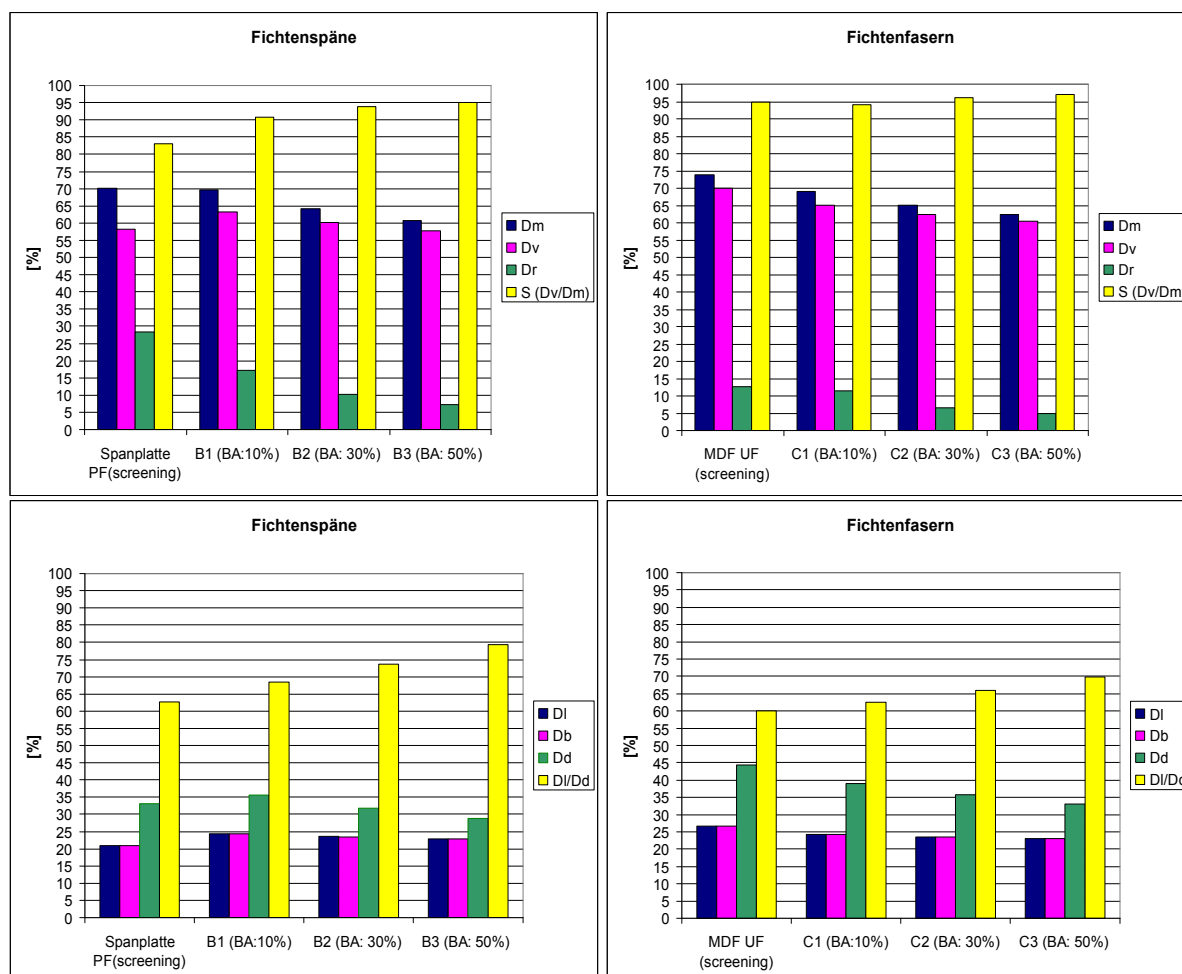
**Tab. 37:** Signifikanz der Unterschiede in der Relation zwischen der Längen- und Dickenreduktion ( $\Delta l/\Delta d$ ). Einfluss der Bindemittelmenge. Kovarianzanalyse (gesättigtes Modell): Abhängige Variable: Relation zwischen der Längen- und Dickenreduktion; Faktor: Bindemittelgehalt; Kovariaten:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$ ,  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$

	<b>Signifikanz des Unterschiedes in der Relation <math>\Delta l/\Delta d</math> Bindemittelleffekt (Kovarianzanalyse)</b>			
	<b>Cellulosefasern + 0 % Bindemittel</b>	<b>Buchenfasern + 10 % Bindemittel</b>	<b>Buchenfasern +30 % Bindemittel</b>	<b>Buchenfasern +50 % Bindemittel</b>
<b>Cellulosefasern + 0 % Bindemittel</b>	-----	0,000 (F-Wert: 20,33)	0,000 (F-Wert: 60,98)	0,000 (F-Wert: 169,59)
<b>Buchenfasern + 10 % Bindemittel</b>	0,000 (F-Wert: 20,33)	-----	0,000 (F-Wert: 391,76)	0,000 (F-Wert: 673,50)
<b>Buchenfasern +30 % Bindemittel</b>	0,000 (F-Wert: 60,98)	0,000 (F-Wert: 391,76)	-----	0,000 (F-Wert: 251,25)
<b>Buchenfasern +50 % Bindemittel</b>	0,000 (F-Wert: 169,59)	0,000 (F-Wert: 673,50)	0,000 (F-Wert: 251,25)	-----

#### *Varianten B1, B2, B3 und C1, C2, C3*

In einem deutlich geringerem Umfang wurde der Einfluss der Bindemittelmenge bei den Fichtenspänen (BK 40/90) und Fichtenfasern (S 150 tr) analysiert. Untersucht wurden hier der Effekt des Bindemittelgehaltes in den Stufen 10, 30 und 50 % lediglich bei der Rohdichte des Holzwerkstoffes von 0,9 g/cm<sup>3</sup> (Varianten B1,B2,B3 und C1,C2,C3 ) (Tabelle 28). Dabei konnten die bei den Cellulose- und Buchenfasern ermittelten Zusammenhänge grundsätzlich bestätigt werden (Abbildung 59). Mit zunehmendem Bindemittelgehalt geht der Masseverlust von etwa 70 (B1,C1) auf 62 % (B3,C3) zurück. Die Volumenreduktion verringert sich bei den Fichtenspänen von 63 auf 58 % und bei den Fichtenfasern von 65 auf 60,5 %. Zudem ist wie bei den Buchenfasern festzustellen, dass bei steigendem Bindemittelgehalt der Unterschied zwischen Masseverlust und Volumenreduktion zurückgeht, was sich in der Zunahme des Schwundkoeffizienten S von 91 auf 95 % (Fichtenspäne) bzw. von 94 bis 97 % (Fichtenfasern) sowie im erheblichen Rückgang der Rohdichtereduktion von 17 auf 7 % bzw. von 11,5 auf 5 % bemerkbar macht. Beim linearen Schwund (Abbildung 59 unten) verhalten sich die Werkstoffe flächenisotrop. Der Schwund in Plattenebene reduziert sich mit

zunehmendem Bindemittelgehalt bei den Fichtenspänen und Fichtenfasern jeweils von 24,5 auf 23 % . Der Dickenschwund geht bei den Fichtenspänen von 35,3 auf 29 % und bei den



**Abb. 59:** Masseverlust ( $\Delta m$ ), Volumenreduktion ( $\Delta v$ ), Längenreduktion ( $\Delta l$ ), Breitenreduktion ( $\Delta b$ ), Dickenreduktion ( $\Delta d$ ), Schwundkoeffizient S ( $\Delta v/\Delta m$ ), relative Rohdichtereduktion ( $\Delta r$ ) sowie Relation zwischen Längen- und Dickenschwund ( $\Delta l/\Delta d$ ) während der Pyrolyse (900 °C) bei den Varianten C1,C2,C3 bzw. B1,B2,B3 im Vergleich mit herkömmlichen Holzwerkstoffen; Einfluss der Bindemittelmenge

Fichtenfasern von 39 auf 33 % zurück. Mit steigendem Klebstoffanteil nähert sich der lineare Schwund in Plattenebene dem Dickenschwund an. Bei den verpressten Fichtenspänen erhöht sich dabei die Relation zwischen Längen- und Dickenschwund ( $\Delta l/\Delta d$ ) von 68,5 auf 79 % und bei den Fichtenfasern von 62,5 auf 70 %. Von der Ermittlung der Signifikanz der durch den Bindemittelgehalt verursachten Unterschiede wurde aufgrund des geringen Stichprobenumfangs (vier Versuchsplatten je Variante) abgesehen.

Beim Vergleich mit den herkömmlichen Holzwerkstoffen aus dem "Screening" wird zusätzlich deutlich, dass diese selbst erstellten Holzwerkstoffe bezüglich Masseverlust, Volumenreduktion sowie Auflockerung während der Pyrolyse und Isotropie bereits deutlich

besser abschneiden. Die Vorteile im Pyrolyseverhalten nehmen im untersuchten Bindemittelgehaltbereich mit steigendem Anteil des Bindemittels zu (Abbildung 59).

### 5.2.3.3 Einfluss der Partikelgestalt

#### *Varianten*

Der Einfluss der Partikelgestalt auf die Veränderungen beim Pyrolyseprozess wird anhand der in Tabelle 38 dargestellten Varianten erläutert.

**Tab. 38:** Varianten auf Basis von Buchenfasern (A), Fichtenspänen (B) sowie Fichtenfasern (C) für die Untersuchung des Einflusses der Partikelgestalt auf das Pyrolyseverhalten

		<b>Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm<sup>3</sup></b>								
		<b>0,50</b>	<b>0,65</b>	<b>0,80</b>	<b>0,90</b>	<b>0,95</b>	<b>1,00</b>	<b>1,05</b>	<b>1,10</b>	<b>1,15</b>
<b>Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%</b>	<b>10</b>	-----	-----	-----	A1 B1 C1	-----	-----	-----	-----	-----
	<b>30</b>	A14 B14 C14	A4 B4 C4	A15 B15 C15	A2 B2 C2	A16 B16 C16	A17 B17 C17	A18 B18 C18	A19 B19 C19	A5 B5 C5
	<b>50</b>	-----	-----	-----	A3 B3 C3	-----	-----	-----	-----	-----

*Varianten A4-A19, B4-B19, C4-C19*

#### *Masseverlust und Volumenreduktion*

Der Masseverlust des Holzwerkstoffsystems Buchenfasern + 30 % Bindemittel fällt mit einem mittleren Wert von 65,64 % etwas größer aus als bei den Varianten auf Basis von Fichtenholz mit 64,72 und 64,50 % (Tabelle 39). Bei der Durchführung eines T-Tests erweist sich dieser Unterschied als höchst signifikant (Tabelle 40).

**Tab. 39:** Gegenüberstellung des Masseverlustes verschiedener Holzwerkstoffsysteme (Pyrolyse 900 °C); Einfluss der Partikelgestalt

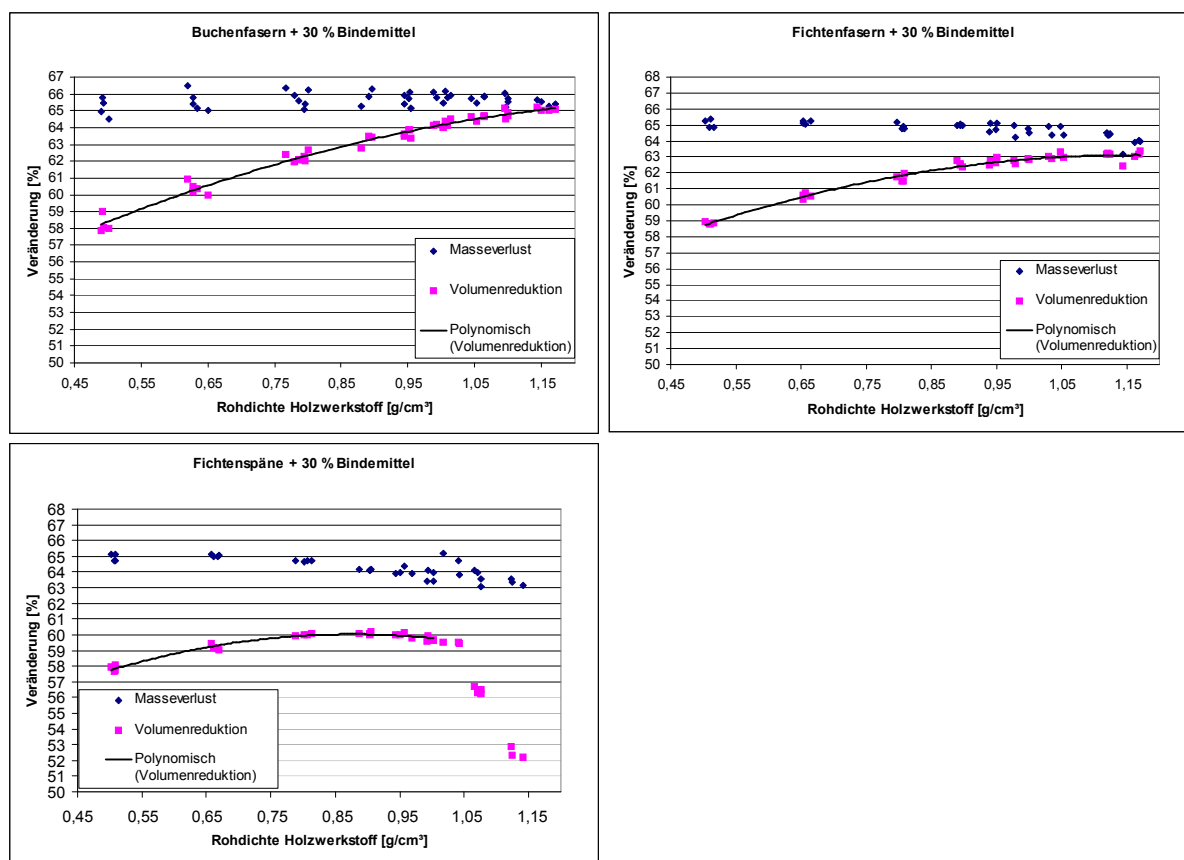
System	Probenanzahl	Mittelwert des Masseverlustes [%]	Variationskoeffizient [%]
<b>Buchenfasern + 30 % Bindemittel</b>	41	65,64	0,64
<b>Fichtenfasern + 30 % Bindemittel</b>	36	64,72	0,71
<b>Fichtenspäne + 30 % Bindemittel</b>	25	64,50	0,79

Die Ursache für die höhere Kohlenstoffausbeute der Fichtenvarianten liegt in dem höheren Ligningehalt von Nadelhölzern gegenüber Laubhölzern begründet (59). Die Differenz zwischen dem Masseverlust der Fichtenfasern und Fichtenspänen ist nicht signifikant. Die Partikelabmessung hat bei gleicher Holzart in diesem Größenbereich demnach keinen statistisch nachweisbaren Einfluss auf den Masseverlust.

**Tab. 40:** Signifikanz der Unterschiede im Masseverlust.; Einfluss der Partikelgestalt

	Signifikanz des Unterschiedes im Masseverlust Partikeleffekt (T-Test)		
	<b>Buchenfasern + 30 % Bindemittel</b>	<b>Fichtenfasern + 30 % Bindemittel</b>	<b>Fichtenspäne + 30 % Bindemittel</b>
<b>Buchenfasern + 30 % Bindemittel</b>	-----	0,000 (T-Wert: 9,10)	0,000 (T-Wert: 10,93)
<b>Fichtenfasern + 30 % Bindemittel</b>	0,000 (T-Wert: 9,10)	-----	0,085 (T-Wert: 1,75)
<b>Fichtenspäne + 30 % Bindemittel</b>	0,000 (T-Wert: 10,93)	0,085 (T-Wert: 1,75)	-----

Die Abhängigkeit der relativen Volumenreduktion von der Rohdichte des Holzwerkstoffes lässt sich quadratisch mit hohen Bestimmtheitsmaßen beschreiben (Abbildung 60, Tabelle 41). Bei den Varianten auf Basis der Fichtenspäne ist dies allerdings nur bis zu einer Rohdichte von etwa 1,0 g/cm<sup>3</sup> möglich. Ab diesem Dichtewert zeigten die Kohlenstoffkörper zunehmend Blasenbildungen, die auf unzureichende Ausgasmöglichkeit der Pyrolysegase zurückzuführen sind. Da diese Effekte durch gegenüber dem durchgeführten Standardpyrolyseprogramm schonendere Pyrolyseprogramme vermindert oder vermieden werden können, sind diese als artifiziell zu betrachten. Aufgrund dieser Aufblähung der Struktur geht ab der Rohdichte von ca. 1,0 g/cm<sup>3</sup> die Volumenreduktion drastisch zurück.



**Abb. 60:** Masseverlust und Volumenreduktion in Abhängigkeit der Rohdichte des Holzwerkstoffes. Einfluss der Partikelgestalt (Pyrolyse 900°C)

Der Einfluss der Partikelabmessung auf die relative Volumenreduktion wurde mittels einer Kovarianzanalyse untersucht (Tabelle 42). Dabei wurde eine höchst signifikante Abweichung der Volumenreduktion bei den verpressten Buchen- und Fichtenfasern festgestellt. Ob dieser Unterschied ausschließlich durch die gegenüber den Buchenfasern unterschiedliche Gestalt der Fichtenfasern zustande kommt oder wie beim Masseverlust auch durch den unterschiedlichen Ligningehalt bedingt ist, ist nicht geklärt.

**Tab. 41:** Quadratische Regressionsanalyse:

Abhängige Variable: Relative Volumenänderung ( $\Delta v$ ), unabhängige Variable:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$

**System: Buchenfasern + 30 % Bindemittel**

$\Delta v [\%] = 48,569 + 23,782 \rho_{\text{Holzwerkstoff}} - 8,198 \rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2 \quad (B = 0,981)$			
	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	b	Standardfehler	
Konstante	48,569	0,804	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$	23,782	2,017	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$	-8,198	1,209	0,000

**System: Fichtenfasern + 30 % Bindemittel**

$\Delta v [\%] = 49,564 + 23,274 \rho_{\text{Holzwerkstoff}} - 9,978 \rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2 \quad (B = 0,978)$			
	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	b	Standardfehler	
Konstante	49,564	0,598	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$	23,274	1,1,475	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$	-9,978	0,871	0,000

**System: Fichtenspäne + 30 % Bindemittel (nur für  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}} < 1,0 \text{ g/cm}^3$ )**

$\Delta v [\%] = 47,825 + 27,595 \rho_{\text{Holzwerkstoff}} - 15,584 \rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2 \quad (B = 0,963)$			
	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	b	Standardfehler	
Konstante	47,825	0,848	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$	27,595	2,358	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$	-15,584	1,577	0,000

$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$  in  $[\text{g/cm}^3]$

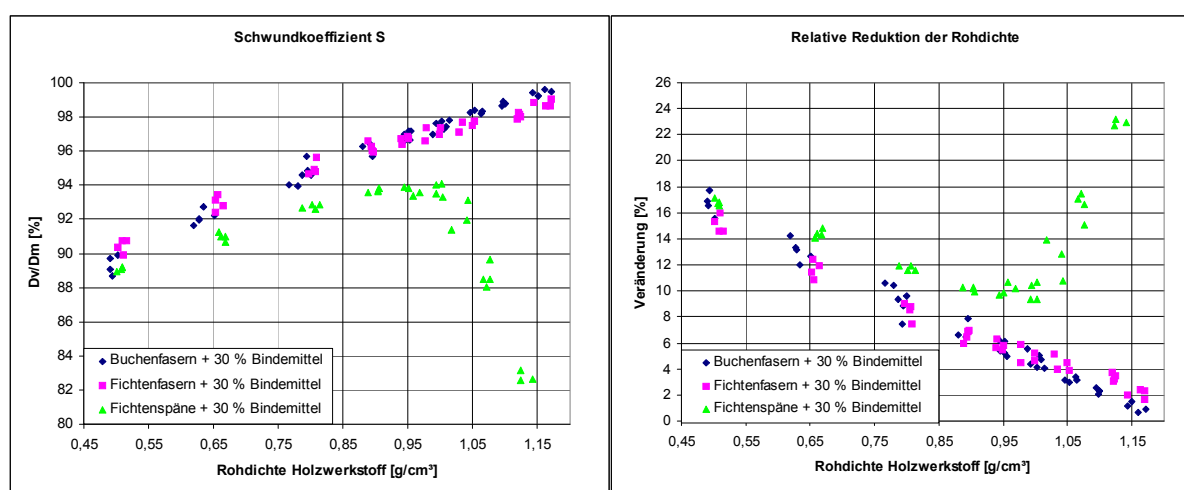
Der deutlich und höchstsignifikant unterschiedliche Verlauf der Volumenreduktion der Fichtenspanplatten (Rohdichte  $< 1,0 \text{ g/cm}^3$ ) gegenüber den Fichten- und Buchenfaserplatten ist dagegen eindeutig auf die größeren Abmessungen der Späne zurückzuführen. Mit zunehmender Partikelgröße geht demnach in dem untersuchten Größenbereich die relative Volumenreduktion zurück.

**Tab. 42:** Signifikanz der Unterschiede in der Volumenreduktion. Einfluss der Partikelgestalt. Kovarianzanalyse (gesättigtes Modell): Abhängige Variable: Volumenreduktion; Faktor: Bindemittelgehalt; Kovariaten:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$ ,  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$  (Bei den Fichtenspänen + 30 % Bindemittel wurde lediglich der Rohdichtebereich  $0,5 - 1,0 \text{ g/cm}^3$  berücksichtigt)

	Signifikanz des Unterschiedes in der Volumenreduktion Partikeleffekt (Kovarianzanalyse)		
	Buchenfaser + 30 % Bindemittel	Fichtenfasern + 30 % Bindemittel	Fichtenspäne + 30 % Bindemittel
Buchenfaser + 30 % Bindemittel	-----	0,000 (F-Wert: 90,90)	0,000 (F-Wert: 201,55)
Fichtenfasern + 30 % Bindemittel	0,000 (F-Wert: 90,90)	-----	0,000 (F-Wert: 315,48)
Fichtenspäne + 30 % Bindemittel	0,000 (F-Wert: 201,55)	0,000 (F-Wert: 315,48)	-----

*Reduktion der Rohdichte*

In Abbildung 61 links ist bei den drei Holzwerkstoffsystemen die Abhängigkeit des Schwundkoeffizienten von der Rohdichte dargestellt. Man erkennt einen beinahe synchronen Verlauf bei den Varianten auf der Basis von Buchen- und Fichtenfasern. Erst etwa ab einer Rohdichte von  $0,95 \text{ g/cm}^3$  ist der relative Unterschied zwischen Masseverlust und Volumenreduktion bei den verpressten Fichtenspänen etwas größer und damit der Schwundkoeffizient kleiner. Kovarianzanalytisch ist dennoch kein signifikanter Unterschied zwischen den Fasertypen bezüglich des Schwundkoeffizienten feststellbar (Tabelle 43). Als



**Abb. 61:** Schwundkoeffizient S (links) und relative Reduktion der Rohdichte (rechts) in Abhängigkeit der Rohdichte der Grünkörper. Einfluss der Partikelgestalt (Pyrolyse  $900^\circ\text{C}$ )

Konsequenz zeigen die Werte der relativen Rohdichtereduktion ebenso kein signifikant unterschiedliches Verhalten (Abbildung 61 rechts, Tabelle 43). Erst beim Einsatz der erheblich größeren Fichtenspäne ist ein deutlicher Unterschied feststellbar. Im Rohdichtebereich  $0,5$  bis  $1,0 \text{ g/cm}^3$  ist der Schwundkoeffizient höchst signifikant kleiner und die relative Dichtereduktion demnach höchst signifikant größer. Dieser Unterschied vergrößert sich bei höheren Rohdichten drastisch, was allerdings auf die Blasenbildung während der Pyrolyse zurückzuführen ist. Dieser Rohdichtebereich ( $>1,0 \text{ g/cm}^3$ ) wurde bei den Varianten auf Basis der Fichtenspäne in die Kovarianzanalyse nicht einbezogen.

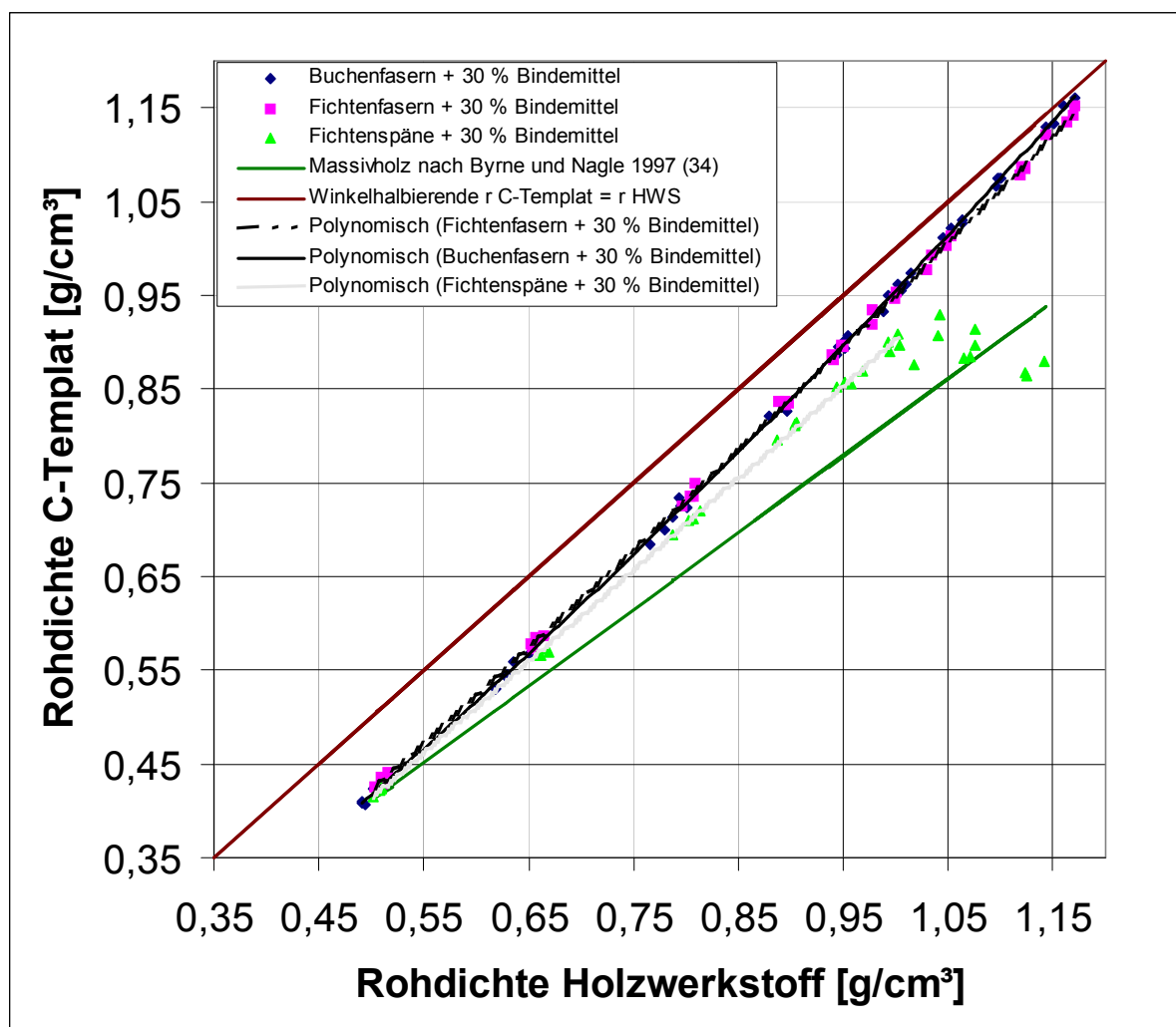


**Tab. 43:** Signifikanz der Unterschiede im Schwundkoeffizienten bzw. in der relativen Reduktion der Rohdichte. Einfluss der Partikelgestalt. Kovarianzanalyse: Abhängige Variable: Schwundkoeffizient ( $\Delta v/\Delta m$ ) bzw. relative Reduktion der Rohdichte ( $\Delta \rho$ ); Faktor: Partikelart; Kovariaten:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$ ,  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$  (Bei den Fichtenspänen + 30 % Bindemittel wurde lediglich der Rohdichtebereich 0,5 -1,0 g/cm<sup>3</sup> berücksichtigt)

<b>Signifikanz des Unterschiedes im Schwundkoeffizienten Partikeleffekt (Kovarianzanalyse)</b>			
	Buchenfasern + 30 % Bindemittel	Fichtenfasern + 30 % Bindemittel	Fichtenspäne + 30 % Bindemittel
Buchenfasern + 30 % Bindemittel	-----	0,169 (F-Wert: 1,93)	0,000 (F-Wert: 192,76)
Fichtenfasern + 30 % Bindemittel	0,169 (F-Wert: 1,93)	-----	0,000 (F-Wert: 385,98)
Fichtenspäne + 30 % Bindemittel	0,000 (F-Wert: 192,76)	0,000 (F-Wert: 385,98)	-----

<b>Signifikanz des Unterschiedes in der Rohdichtereduktion Partikeleffekt (Kovarianzanalyse)</b>			
	Buchenfasern + 30 % Bindemittel	Fichtenfasern + 30 % Bindemittel	Fichtenspäne + 30 % Bindemittel
Buchenfasern + 30 % Bindemittel	-----	0,581 (F-Wert: 0,307)	0,000 (F-Wert: 135,91)
Fichtenfasern + 30 % Bindemittel	0,581 (F-Wert: 0,307)	-----	0,000 (F-Wert: 294,00)
Fichtenspäne + 30 % Bindemittel	0,000 (F-Wert: 135,91)	0,000 (F-Wert: 294,00)	-----

Bei den Varianten auf der Basis von Fichtenspänen ist somit die Auflockerung des Gefüges während der Pyrolyse deutlich stärker ausgeprägt als bei den kleineren Faserpartikeln, was auf einen geringeren Zusammenhalt der einzelnen Partikel schließen lässt. Dies steht zunächst im Widerspruch mit den Erkenntnissen aus der Literatur, in der von einer Steigerung des Zusammenhalts und Festigkeit bei Holzwerkstoffen mit größer werdenden Abmessungen der Holzpartikel berichtet wird (66,67). Allerdings ist ein festigkeitssteigernder Effekt in erster Linie durch eine Zunahme der Partikellänge erreicht worden. Die Zunahme der Breite und Dicke der Holzspäne zeigte nach der Untersuchung keine eindeutige Erhöhung der Festigkeit. Eine längliche Gestalt der Partikel ist demnach für einen besseren Zusammenhalt im Werkstoff förderlich. Die untersuchten Fichtenspäne (BK 40/90) sind von einer eher kubischen Gestalt (Kapitel 4.1.2), was gegen eine hohe Gefügestabilität spricht. Zudem wird in der Literatur diskutiert, dass eine Zunahme der Partikeldicke einer gleichmäßigen Bindemittelverteilung auf den Holzpartikeln entgegenwirkt, was den Zusammenhalt der einzelnen Partikel verringert (66). Neben der eher kubischen Gestalt scheint demnach vor allem die deutlich erhöhte Partikeldicke die Ursache für den geringeren Zusammenhalt des Gefüges der Varianten auf der Basis der Fichtenspäne (BK 40/90) zu sein. Durch diesen



**Abb. 62:** Abhängigkeit der Rohdichte der C-Template von der Rohdichte der Holzwerkstoffe; Einfluss der Partikelgestalt (Pyrolyse 900°C)

geringeren Zusammenhalt wird der individuelle Schwund der einzelnen Partikel in einem geringeren Maße an das Außenvolumen übertragen. Die Folge sind eine geringere Volumenreduktion und eine stärker ausgeprägte Reduktion der Rohdichte.

Die Abhängigkeit der Rohdichte der resultierenden Kohlenstoffkörper von der Ausgangsrohichte der Holzwerkstoffe kann bei den untersuchten Systemen mit hohen Bestimmtheitsmaßen quadratisch beschrieben werden (Abbildung 62, Tabelle 44). Bei den Fichtenspänen wurde dabei wiederum nur der Dichtebereich von 0,5 bis 1,0 g/cm<sup>3</sup> berücksichtigt. Zusätzlich sind in Abbildung 62 zum Vergleich die Abhängigkeit bei Massivholz nach BYRNE und NAGLE (1997) (34) sowie die Winkelhalbierende ( $\rho_{\text{C-Templat}} = \rho_{\text{Holzwerkstoff}}$ ) dargestellt. Man erkennt, dass bei allen drei untersuchten Systemen die Funktionen oberhalb der Massivholz-Funktion verlaufen. Beim Einsatz von 30 % Bindemittel ist die Auflockerung der Struktur während der Pyrolyse unabhängig von der

untersuchten Partikelgestalt geringer als bei Massivholz. Zusätzlich macht der flachere Verlauf der Regressionsfunktion der Spanplatten die größere Dichtereduktion gegenüber den Buchen- bzw. Fichtenfaserplatten deutlich.

**Tab. 44:** Quadratische Regressionsanalyse:

Abhängige Variable:  $\rho_{\text{C-Templat}}$ ; unabhängige Variable:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$

**System: Buchenfasern + 30 % Bindemittel**

$\rho_{\text{C-Templat}} [\text{g/cm}^3] = -0,011 + 0,754 \rho_{\text{Holzwerkstoff}} + 0,213 \rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2 \quad (\mathbf{B = 0,999})$			
	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	b	Standardfehler	
Konstante	-0,011	0,018	0,539
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$	0,754	0,046	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$	0,213	0,028	0,000

**System: Fichtenfasern + 30 % Bindemittel**

$\rho_{\text{C-Templat}} [\text{g/cm}^3] = -0,049 + 0,883 \rho_{\text{Holzwerkstoff}} + 0,118 \rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2 \quad (\mathbf{B = 0,999})$			
	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	B	Standardfehler	
Konstante	-0,049	0,018	0,11
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$	0,883	0,045	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$	0,118	0,026	0,000

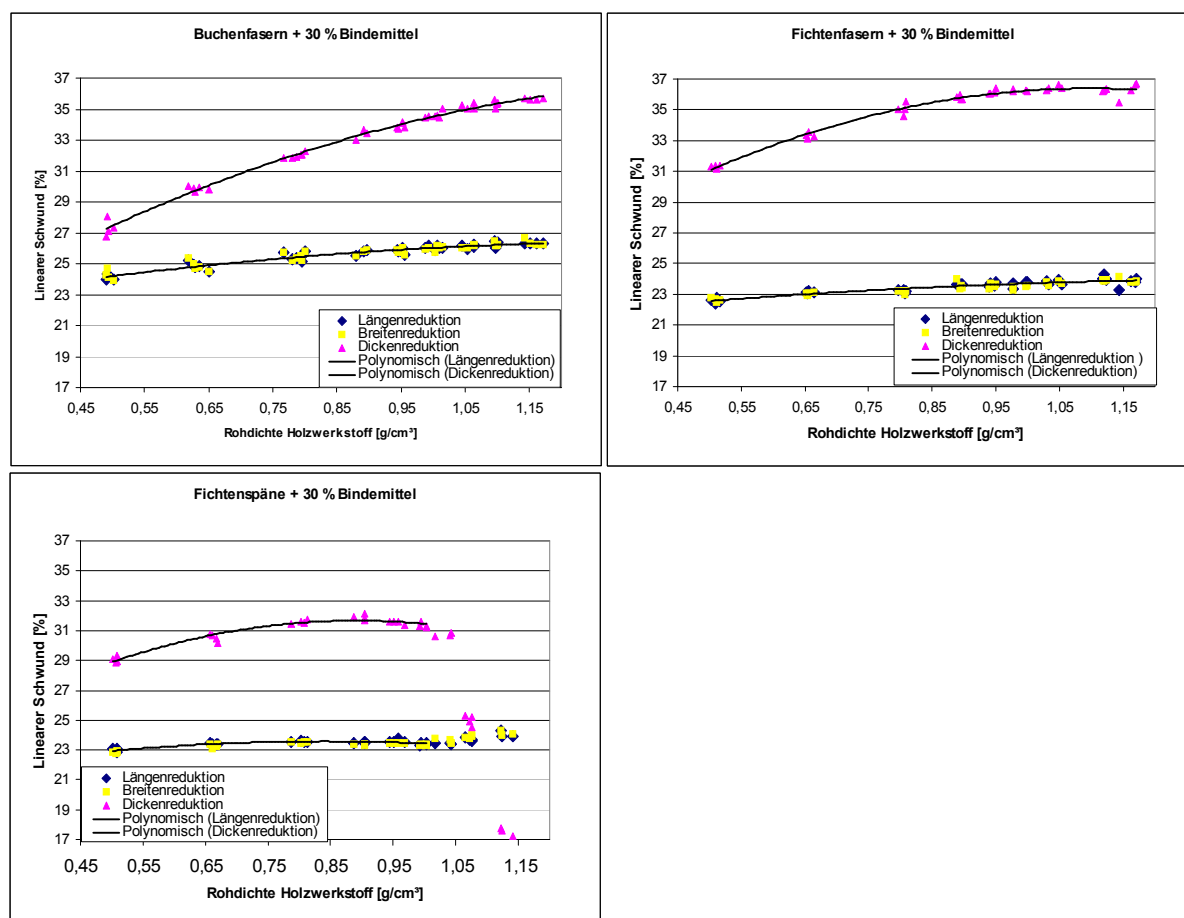
**System: Fichtenspäne + 30 % Bindemittel (nur für  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}} < 1,0 \text{ g/cm}^3$ )**

$\rho_{\text{C-Templat}} [\text{g/cm}^3] = -0,046 + 0,882 \rho_{\text{Holzwerkstoff}} + 0,069 \rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2 \quad (\mathbf{B = 0,999})$			
	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	B	Standardfehler	
Konstante	-0,046	0,026	0,096
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$	0,882	0,073	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$	0,069	0,049	0,169

$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$  in  $[\text{g/cm}^3]$

### *Lineare Dimensionsänderung*

Bei der Betrachtung der linearen Dimensionsänderung sind erhebliche Unterschiede feststellbar (Abbildung 63). Der Verlauf der Dickenreduktion ist bei allen drei untersuchten Systemen höchst signifikant verschieden (Tabelle 45). Am stärksten ist der Dickenschwund



**Abb. 63:** Längenschwund und Dickenschwund während der Pyrolyse (900 °C) in Abhängigkeit der Rohdichte des Holzwerkstoffes; Einfluss der Partikelgestalt

bei den verpressten Fichtenfasern ausgeprägt. Schon bei geringer Rohdichte des Holzwerkstoffes werden Werte von über 31 % erreicht, welche sich bei Erhöhung der Rohdichte auf etwa 37 % steigern. Die Fichtenspäne zeigen bei geringen Holzwerkstoffdichten mit über 29 % einen recht hohen Dickenschwund. Allerdings fällt die Zunahme der Dickenreduktion mit steigender Rohdichte durch die zunehmende Blasenbildung schwächer aus, bis schließlich die Werte ab etwa 1,0 g/cm<sup>3</sup> drastisch zurückgehen. Bei den Buchenfasern liegt der Dickenschwund bei niedrigen Rohdichten bei geringen 27 %. Mit zunehmender Holzwerkstoffdichte ist allerdings eine deutliche Steigerung auf über 35 % feststellbar. Beim linearen Schwund in der Plattenebene zeigen dagegen die Varianten auf der Basis der Buchenfasern mit 24 bis 27 % die höchsten Werte und unterscheiden sich damit deutlich von den Fichtenfasern und Fichtenspänen. Diese zeigen einen recht synchronen Schwundverhalten in der Plattenebene mit Werten zwischen 23 und 24 %, was in der Signifikanz von 7,3 % bei der Kovarianzanalyse zum Ausdruck kommt (Tabelle 45).

**Tab. 45:** Signifikanz der Unterschiede in der Dicken- und Längenreduktion. Einfluss der Partikelgestalt. Kovarianzanalyse (gesättigtes Modell): Abhängige Variable: Dickenreduktion ( $\Delta d$ ) bzw. Längenreduktion ( $\Delta l$ ). Faktor: Bindemittelgehalt; Kovariaten:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$ ,  $\rho^2_{\text{Holzwerkstoff}}$ . (Bei den Fichtenspänen + 30 % Bindemittel wurde lediglich der Rohdichtebereich 0,5 -1,0 g/cm<sup>3</sup> berücksichtigt)

	<b>Signifikanz des Unterschiedes in der Dickenreduktion (<math>\Delta d</math>) Partikeleffekt (Kovarianzanalyse)</b>		
	Buchenfasern + 30 % Bindemittel	Fichtenfasern + 30 % Bindemittel	Fichtenspäne + 30 % Bindemittel
Buchenfasern + 30 % Bindemittel	-----	0,000 (F-Wert: 248,78)	0,000 (F-Wert: 19,56)
Fichtenfasern + 30 % Bindemittel	0,000 (F-Wert: 248,78)	-----	0,000 (F-Wert: 674,31)
Fichtenspäne + 30 % Bindemittel	0,000 (F-Wert: 19,56)	0,000 (F-Wert: 674,31)	-----

	<b>Signifikanz des Unterschiedes in der Längenreduktion (<math>\Delta l</math>) (Kovarianzanalyse)</b>		
	Buchenfasern + 30 % Bindemittel	Fichtenfasern + 30 % Bindemittel	Fichtenspäne + 30 % Bindemittel
Buchenfasern + 30 % Bindemittel	-----	0,000 (F-Wert: 1862,83)	0,000 (F-Wert: 687,17)
Fichtenfasern + 30 % Bindemittel	0,000 (F-Wert: 1862,83)	-----	0,073 (F-Wert: 3,35)
Fichtenspäne + 30 % Bindemittel	0,000 (F-Wert: 687,17)	0,073 (F-Wert: 3,35)	-----

Sowohl die relative Dickenreduktion als auch der lineare Schwund in Plattenebene lässt sich in Abhängigkeit der Rohdichte mittels einer quadratischen Funktion beschreiben (bei den Varianten auf Basis der Fichtenspäne lediglich im Rohdichtebereich 0,5 bis 1,0 g/cm<sup>3</sup>). Dabei werden Bestimmtheitsmaße bis zu 99 % erreicht (Tabelle 46).

**Tab. 46:** Quadratische Regressionsanalyse: Abhängige Variable: Relative Längenänderung ( $\Delta l$ ) bzw. relative Breitenänderung ( $\Delta b$ ) und relative Dickenänderung ( $\Delta d$ ), unabhängige Variable:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$

**System: Buchenfasern + 30 % Bindemittel**

<b><math>\Delta l[\%] = \Delta b[\%] = 20,996 + 7,828 \rho_{\text{Holzwerkstoff}} - 2,800 \rho^2_{\text{Holzwerkstoff}}</math> (B = 0,930)</b>			
	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	b	Standardfehler	
Konstante	20,996	0,494	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$	7,828	1,239	0,000
$\rho^2_{\text{Holzwerkstoff}}$	-2,800	0,743	0,001

$\Delta d[\%] = 15,842 + 27,887 \rho_{\text{Holzwerkstoff}} - 9,220 \rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$ (B = 0,991)			
	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	b	Standardfehler	
Konstante	15,842	0,664	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$	27,887	1,665	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$	- 9,220	0,998	0,000

**System: Fichtenfasern + 30 % Bindemittel**

$\Delta l[\%] = \Delta b[\%] = 20,588 + 4,811 \rho_{\text{Holzwerkstoff}} - 1,691 \rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$ (B = 0,819)			
	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	b	Standardfehler	
Konstante	20,588	0,551	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$	4,811	1,357	0,001
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$	-1,691	0,802	0,043

$\Delta d[\%] = 18,417 + 32,700 \rho_{\text{Holzwerkstoff}} - 14,870 \rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$ (B = 0,978)			
	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	b	Standardfehler	
Konstante	18,417	0,723	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$	32,700	1,783	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$	- 14,870	1,053	0,000

**System: Fichtenspäne + 30 % Bindemittel**

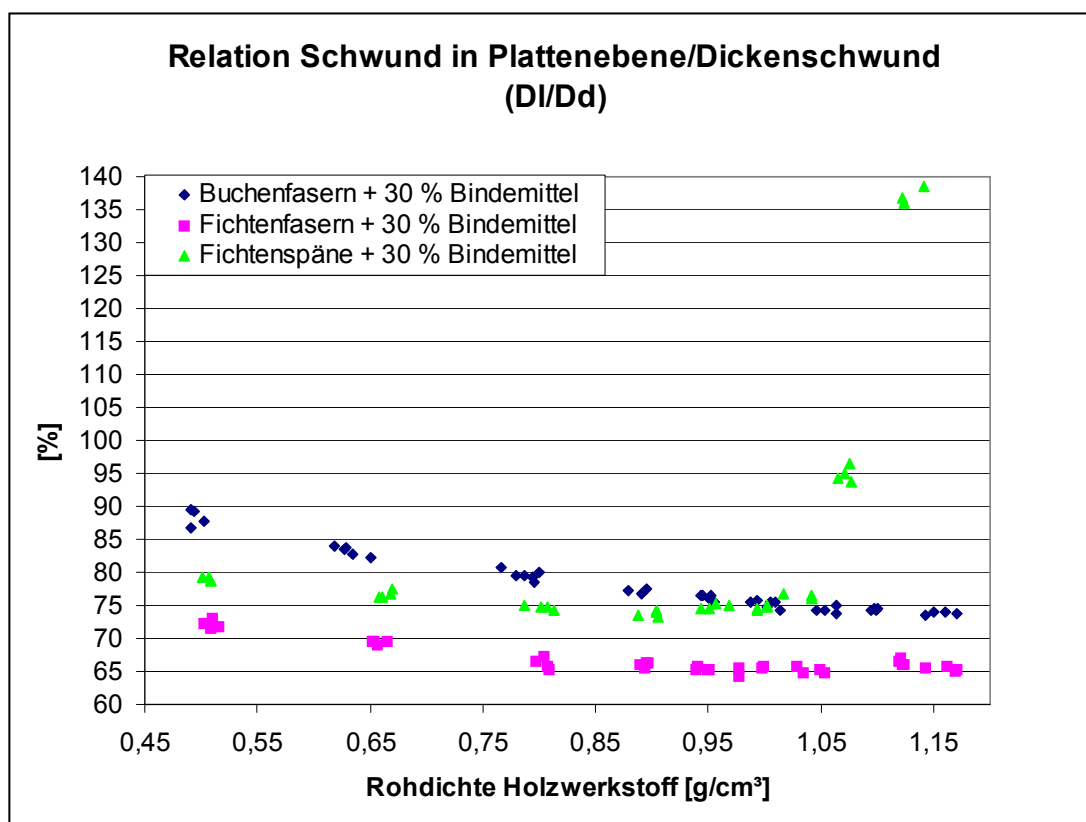
$\Delta l[\%] = \Delta b[\%] = 19,826 + 8,849 \rho_{\text{Holzwerkstoff}} - 5,220 \rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$ (B = 0,828)			
	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	b	Standardfehler	
Konstante	19,826	0,512	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$	8,849	1,430	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$	- 5,220	0,956	0,009

$\Delta d[\%] = 17,771 + 30,730 \rho_{\text{Holzwerkstoff}} - 16,959 \rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$ (B = 0,950)			
	Koeffizienten		Signifikanz der Abweichung des Koeffizienten von 0
	b	Standardfehler	
Konstante	17,771	1,202	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$	30,730	3,357	0,000
$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$	- 16,959	2,245	0,000

$\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$  in [g/cm<sup>3</sup>]

Betrachtet man die Relation zwischen linearem Schwund in der Plattenebene und dem Dickenschwund, zeigt sich, dass bei den Fichtenfaserplatten der größte Unterschied zwischen

den zwei Hauptschwundrichtungen vorliegt (Abbildung 64). Schon bei geringen Rohdichten erreicht der lineare Schwund in der Plattenebene weniger als 75 % des Dickenschwundes. Bei



**Abb. 64:** Relation zwischen Schwund in der Plattenebene und Dickenschwund während der Pyrolyse (900 °C) in Abhängigkeit der Rohdichte des Holzwerkstoffes; Einfluss der Partikelgestalt

1,15 g/cm<sup>3</sup> sind es lediglich 65 %. Bei den Spanplatten ist in dem ungestörten Rohdichtebereich (< 1,0 g/cm<sup>3</sup>) ein deutlich isotropes Schwundverhalten feststellbar. Die Relation liegt dort im Bereich 80 bis 75 %. Am gleichmäßigsten schwinden die Holzwerkstoffe auf der Basis von den Buchenfasern. Bei 0,5 g/cm<sup>3</sup> erreicht der Schwund in der Plattenebene 90 % der Dickenreduktion. Dieser Wert erniedrigt sich bei steigender Rohdichte auf knappe 75 %. Diese Unterschiede der Isotropie zwischen den dargestellten Holzwerkstoffsystemen sind kovarianzanalytisch als höchst signifikant bewertet worden (Tabelle 47). Die Ursache dafür ist die unterschiedliche Gestalt der eingesetzten Holzpartikel. Die Fichtenfasern zeigen den länglichsten Charakter. Bei diesen ist schon bei geringer Verdichtung eine erhebliche Ausrichtung parallel zur Plattenebene feststellbar, die sich bei weiterer Verdichtung steigert. Der Dickenschwund der Platte ist demnach größtenteils von dem stärkeren Schwund der Holzpartikel senkrecht zur Faserachse geprägt. Bei den Fichtenspänen ist die Gestalt der Partikel von geringerer Länglichkeit, und deshalb zeigen diese eine geringere Ausrichtungsneigung. Das Buchenmehl ist von den drei hier aufgeführten

Partikelarten von der isodiametrischsten Gestalt. Dies kommt in der geringsten Ausrichtungsneigung der Partikel und in dem gleichmäßigsten Schwund zum Ausdruck.

**Tab. 47:** Signifikanz der Unterschiede in der Relation zwischen der Längen- und Dickenreduktion.; Einfluss der Partikelgestalt. Kovarianzanalyse (gesättigtes Modell): Abhängige Variable: Relation zwischen der Längen- und Dickenreduktion ( $\Delta l/\Delta d$ ); Faktor: Bindemittelgehalt; Kovariaten:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$ ,  $\rho^2_{\text{Holzwerkstoff}}$

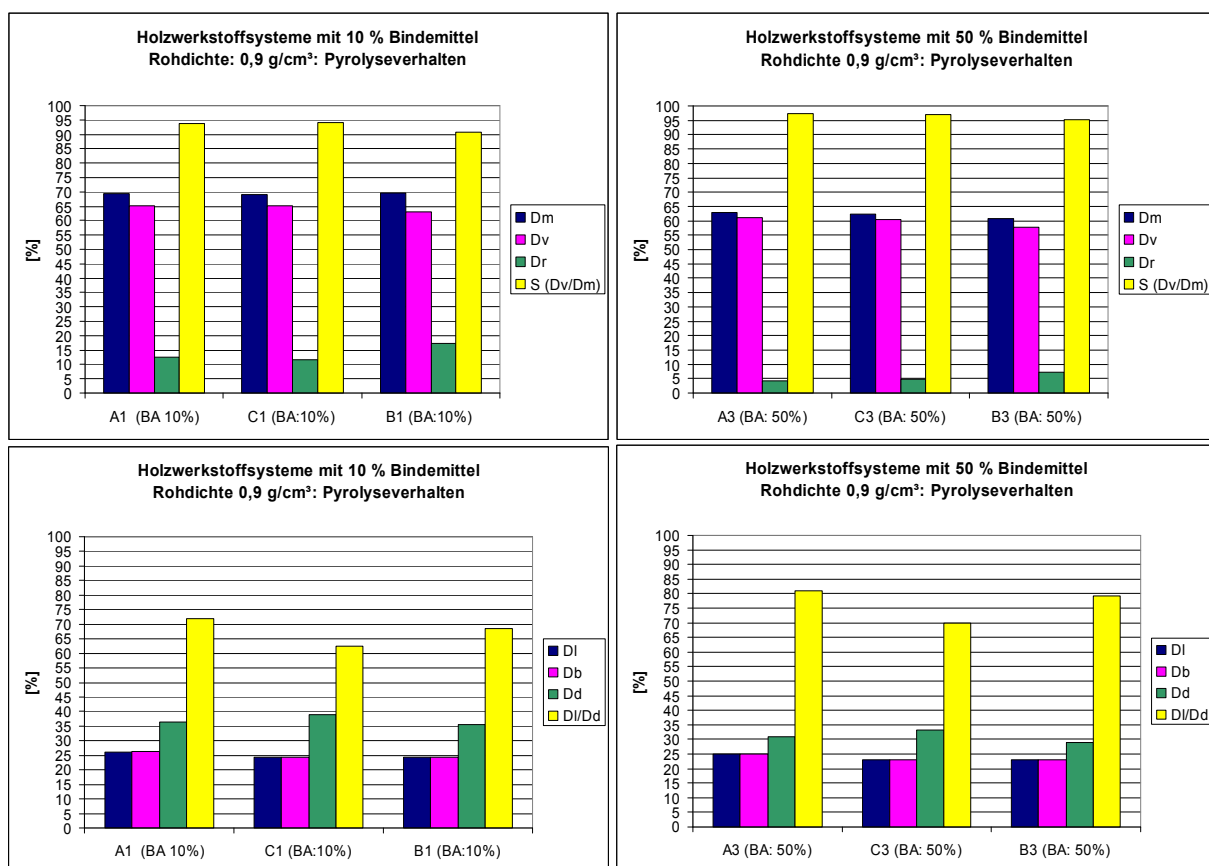
	<b>Signifikanz des Unterschiedes in der Relation <math>\Delta l/\Delta d</math> Partikeleffekt (Kovarianzanalyse)</b>		
	Buchenfasern + 30 % Bindemittel	Fichtenfasern + 30 % Bindemittel	Fichtenspäne + 30 % Bindemittel
Buchenfasern + 30 % Bindemittel	-----	0,000 (F-Wert: 1330,81)	0,000 (F-Wert: 116,87)
Fichtenfasern + 30 % Bindemittel	0,000 (F-Wert: 1330,81)	-----	0,000 (F-Wert: 1661,24)
Fichtenspäne + 30 % Bindemittel	0,000 (F-Wert: 116,87)	0,000 (F-Wert: 1661,24)	-----

*Varianten A1, A3, B1, B3, C1, C3*

Schließlich sei der Einfluss der Partikelabmessung bei den jeweiligen untersuchten Partikeln bei einem Bindemittelgehalt von 10 und 50 % dargestellt. Die bei einem Bindemittelgehalt von 30 % ausführlich ermittelten Effekte werden dabei bestätigt. Aufgrund der geringen Probenanzahl (vier je Holzwerkstoffsystem) wurde auf einen Signifikanztest verzichtet, so dass die aufgezeigten Effekte qualitativ zu werten sind.

Man erkennt, dass sowohl bei 10 als auch 50 % Bindemittelgehalt der Masseverlust von der Partikelabmessung nahezu unbeeindruckt ist (Abbildung 65 oben). Der höhere Ligninanteil der Fichtenpartikel gegenüber den Buchenfasern ist beim Masseverlust kaum nachweisbar. Die Volumenreduktion ist bei den Buchen- und Fichtenfasern in etwa gleich, während der Volumenschwund bei den Fichtenspänen geringer ausfällt.





**Abb. 65:** Masseverlust ( $\Delta m$ ), Volumenreduktion ( $\Delta v$ ), Längenreduktion ( $\Delta l$ ), Breitenreduktion ( $\Delta b$ ), Dickenreduktion ( $\Delta d$ ), Schwundkoeffizient ( $\Delta v/\Delta m$ ), relative Rohdichtereduktion ( $\Delta r$ ) sowie Relation zwischen Flächen- und Dickenreduktion ( $\Delta l/\Delta d$ ) während der Pyrolyse (900 °C) bei den Varianten A1, A3 (Buchenfasern), B1, B3 (Fichtenspäne) sowie C1, C3 (Fichtenfasern); Einfluss der Partikelgestalt

Daraus resultiert bei den verpressten Spänen eine gegenüber den Fasern stärkere Auflockerung des Gefüges, was durch den geringeren Schwundkoeffizienten und der höheren Dichtereduktion zum Ausdruck kommt.

Alle Varianten zeigten beim Pyrolyseschwund einen flächenisotropen Charakter (Abbildung 65 unten). Wie bei den Holzwerkstoffsystemen mit 30 % Bindemittelgehalt ist der Unterschied zwischen linearem Flächen- und Dickenreduktion bei den länglichen Fichtenfaserpartikeln am stärksten ausgeprägt, was durch den geringsten Wert der Relation zwischen Flächen- und Dickenreduktion zum Ausdruck kommt. Die Varianten auf der Basis der Buchenfasern zeigten den homogensten Schwund, während die Werkstoffe auf der Basis der Fichtenspäne diesbezüglich eine Mittelstellung einnahmen.

*Fazit*

Die Holzwerkstoffparameter Rohdichte, Bindemittelmenge sowie Partikelgestalt beeinflussen in hohem Maße das Pyrolyseverhalten. Betroffen sind in erster Linie Masseverlust, Volumenreduktion, Veränderung der Rohdichte, Flächen- und Dickenschwund sowie Isotropie. In den Tabellen 48 und 49 sind die wichtigsten Effekte sowie deren Ausprägung bei den einzelnen Holzwerkstoffsystemen zusammengefasst.

**Tab. 48:** Einfluss der Holzwerkstoffparameter Rohdichte, Bindemittelmenge und Partikelgestalt auf das Pyrolyseverhalten

<b>Ursache</b>	<b>Wirkung</b>
Zunahme der Rohdichte	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zunahme der Kohäsion der Partikel               <ul style="list-style-type: none"> <li>→ Zunahme der Volumenreduktion</li> <li>→ Rückgang der Rohdichtereduktion (geringere Auflockerung des Gefüges)</li> <li>→ Zunahme des Flächen- und Dickenschwundes</li> </ul> </li> <li>• Verstärkte Ausrichtung länglicher Partikel <math>\perp</math> Plattenebene               <ul style="list-style-type: none"> <li>→ Zunahme des Unterschiedes zwischen Flächen- und Dickenschwund, verstärkte Anisotropie</li> </ul> </li> </ul>
Zunahme der Bindemittelmenge	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zunahme des Kohlenstoffanteils im Grünkörper               <ul style="list-style-type: none"> <li>→ Rückgang des Masseverlustes</li> <li>→ Rückgang der Volumenreduktion</li> <li>→ Rückgang des Flächen- und Dickenschwundes</li> </ul> </li> <li>• Zunahme der Kohäsion der Partikel               <ul style="list-style-type: none"> <li>→ Zunahme der Volumenreduktion</li> <li>→ Rückgang der Rohdichtereduktion (geringere Auflockerung des Gefüges)</li> </ul> </li> <li>• Rückgang der Anisotropie</li> </ul>
Abnahme der Partikelgröße insbesondere der Partikeldicke	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zunahme der Kohäsion der Partikel               <ul style="list-style-type: none"> <li>→ Zunahme der Volumenreduktion</li> <li>→ Rückgang der Rohdichtereduktion (geringere Auflockerung des Gefüges)</li> </ul> </li> </ul>
Zunehmend längliche Gestalt der Partikel	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verstärkte Ausrichtung der Partikel <math>\perp</math> Plattenebene               <ul style="list-style-type: none"> <li>→ Zunahme des Unterschiedes zwischen Flächen- und Dickenschwund, verstärkte Anisotropie</li> </ul> </li> </ul>

**Tab. 49:** Resultierende Auswirkungen der Holzwerkstoffparameter Rohdichte, Bindemittelmenge und Partikelgestalt auf das Pyrolyseverhalten bei den Holzwerkstoffsystemen

<b>Zunahme Rohdichte</b>						
<b>Partikelart</b>	<b>Cellulosefasern</b>	<b>Buchenfasern</b>			<b>Fichtenfasern</b>	<b>Fichtenspäne</b>
<b>Bindemittelgehalt</b>	<b>0 %</b>	<b>10 %</b>	<b>30 %</b>	<b>50 %</b>	<b>30 %</b>	<b>30 %</b>
→ Zunahme der Volumenreduktion	+	++	++	++	++	+
→ Rückgang der Rohdichtereduktion	+++	+++	+++	+++	+++	++++
→ Zunahme der Flächenschwundes	+ -	+	+	+	+	+ -
→ Zunahme des Dickenschwundes	+++	+++	+++	+++	++	++
→ Zunahme der Anisotropie	++	+++	++	++	+	+
<b>Zunahme Bindemittelmenge</b>						
<b>Partikelart</b>	<b>Buchenfasern</b>			<b>Fichtenfasern</b>	<b>Fichtenspäne</b>	
<b>Rohdichte</b>	<b>0,65 g/cm<sup>3</sup></b>	<b>0,90 g/cm<sup>3</sup></b>	<b>1,15 g/cm<sup>3</sup></b>	<b>0,90 g/cm<sup>3</sup></b>	<b>0,90 g/cm<sup>3</sup></b>	
→ Rückgang des Masseverlustes	++	++	++	++	++	
→ Rückgang der Volumenreduktion	+	+	+	+	+	
→ Rückgang der Rohdichtereduktion	+++	+++	+++	+++	+++	
→ Rückgang der Flächenschwundes	+	+	+	+	+	
→ Rückgang des Dickenschwundes	++	++	++	++	++	
→ Rückgang der Anisotropie	+	++	++	++	++	
<b>Abnahme Partikelgröße</b>						
<b>Partikelart</b>	<b>0,65 g/cm<sup>3</sup></b>			<b>0,90 g/cm<sup>3</sup></b>		<b>1,15 g/cm<sup>3</sup></b>
<b>Bindemittelgehalt</b>	<b>30 %</b>			<b>10 %</b>	<b>30 %</b>	<b>50 %</b>
→ Zunahme der Volumenreduktion	+			+	+	+
→ Rückgang der Rohdichtereduktion	+			+	+	+
<b>Zunehmend längliche Gestalt der Partikel</b>						
→ Zunahme der Anisotropie	++			++	++	++

+ -: Kein eindeutiger Effekt; +: Leichter Effekt; ++: Mittelstarker Effekt; +++: Starker Effekt; ++++: Sehr starker Effekt

### 5.2.4 Einfluss der Holzwerkstoffparameter auf die Struktur der C-Template

Die Beschreibung der Werkstoffstruktur der Kohlenstoffkörper ist von großer Bedeutung, da diese in hohem Maße die Struktur und Eigenschaften der resultierenden Keramik beeinflusst. Im Hinblick auf kleine Restsiliciumaggregate und eine homogene Keramikstruktur sind möglichst kleine und homogen verteilte Poren von Bedeutung. Für eine möglichst vollständige Umsetzung des Kohlenstoffes zu Siliciumkarbid sind Kohlenstoffaggregate von geringer Größe anzustreben (30,107).

Im Gegensatz zu rein qualitativer Beschreibung von Strukturbildern ermöglichen die bei den Strukturaufnahmen der Kohlenstoffkörper angewandten Werkzeuge der Bildanalyse, strukturelle Unterschiede zwischen den einzelnen Varianten reproduzierbar zu quantifizieren. Je aufgeführter Variante sind fünf Strukturaufnahmen senkrecht und fünf Strukturaufnahmen parallel zur Plattenebene ausgewertet worden. Die in diesem Kapitel aufgeführten Strukturbilder weisen eine deutlich geringere Vergrößerung auf als die bildanalytisch ausgewerteten, um einen Überblick über die Werkstoffmikrostruktur zu geben. Die Bildanalyse wurde bei höheren Vergrößerungen durchgeführt (Kapitel 4.3.2.2, Abbildung 28), um die Strukturmerkmale möglichst genau aufzulösen. In den Anhängen 32 – 36 sind die in diesem Kapitel behandelten Varianten auf der Basis der Buchen-, Fichten- und Cellulosefasern stärker vergrößert abgebildet, um die bei diesen kleineren Partikeln auftretenden Poren und Kohlenstoffaggregate mit geringen Abmessungen besser zur Geltung zu bringen.

Bei der Beschreibung der Struktur der C-Template werden folgende Strukturmerkmale behandelt:

- Porengrößenverteilung
- Verhältnis Porenumfang/Porenfläche
- Größenverteilung der Kohlenstoffaggregate
- Homogenität der Werkstoffstruktur

### 5.2.4.1 Einfluss der Rohdichte

#### *Varianten*

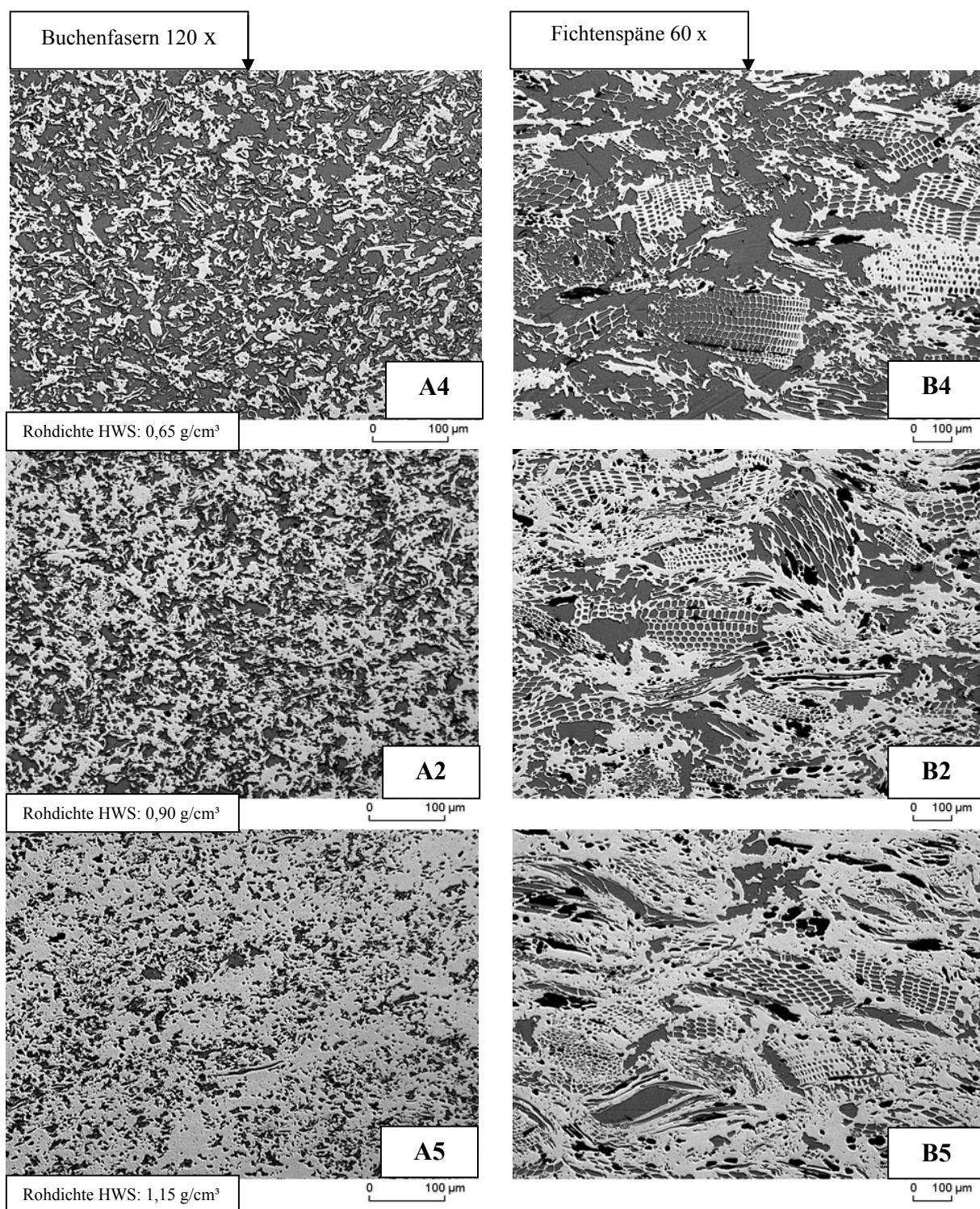
Der Einfluss der Rohdichte auf die Struktur der Kohlenstoffkörper soll anhand der in Tabelle 50 aufgeführten Varianten erläutert werden.

**Tab. 50:** Varianten auf Basis von Buchenfasern (A), Fichtenspänen (B) und Fichtenfasern (C) sowie Cellulosefasern (D) für die Untersuchung des Einflusses der Rohdichte auf die Struktur der pyrolysierten Holzwerkstoffe.

	<b>Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm<sup>3</sup></b>									
		<b>0,50</b>	<b>0,65</b>	<b>0,80</b>	<b>0,90</b>	<b>0,95</b>	<b>1,00</b>	<b>1,05</b>	<b>1,1</b>	<b>1,15</b>
<b>Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%</b>	<b>0</b>	-----	D2	-----	D4	-----	-----	-----	-----	D9
	<b>10</b>	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	<b>30</b>	-----	A4/B4 C4	-----	A2/B2 C2	-----	-----	-----	-----	A5/B5 C5
	<b>50</b>	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

#### *Porengrößenverteilung*

In Abbildung 66 sind beispielhaft typische Querschnittsaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffe auf der Basis von Buchenfasern und Fichtenspänen dargestellt. Für die Darstellung der Längsschnitte sowie der Strukturbilder der Varianten auf der Basis der Cellulose- und Fichtenfasern sei auf die Anhänge 5, 6 und 7 verwiesen. Stärker vergrößert sind die Varianten auf der Basis der Buchen-, Fichten- und Cellulosefasern in den Anhängen 32, 33 und 34 dargestellt. Wie bereits bei der Struktur der Holzwerkstoffe besprochen (Kapitel 5.2.2.1) wird deutlich, dass mit zunehmender Rohdichte auch bei den C-Templaten sowohl die Porosität als auch die Porengröße zurückgeht. Davon sind in erster Linie die sekundären Poren betroffen. Während die sekundären Poren bei geringer Rohdichte ein Porenkontinuum darstellen, werden diese mit steigender Verdichtung zunehmend vereinzelt. Erst bei starker Verdichtung (A5, B5) kommt es zu einer deutlichen Deformation primärer Poren. Bei dem Vergleich mit den Strukturaufnahmen der Holzwerkstoffe im Grünzustand (Abbildung 44) wird deutlich, dass bei der Pyrolyse die Mikrostruktur größtenteils erhalten bleibt und lediglich eine maßstäbliche Verkleinerung erfährt.



Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
	0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15	
10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
30	-----	A4/B4	-----	A2/B2	-----	-----	-----	-----	A5/B5	
50	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	

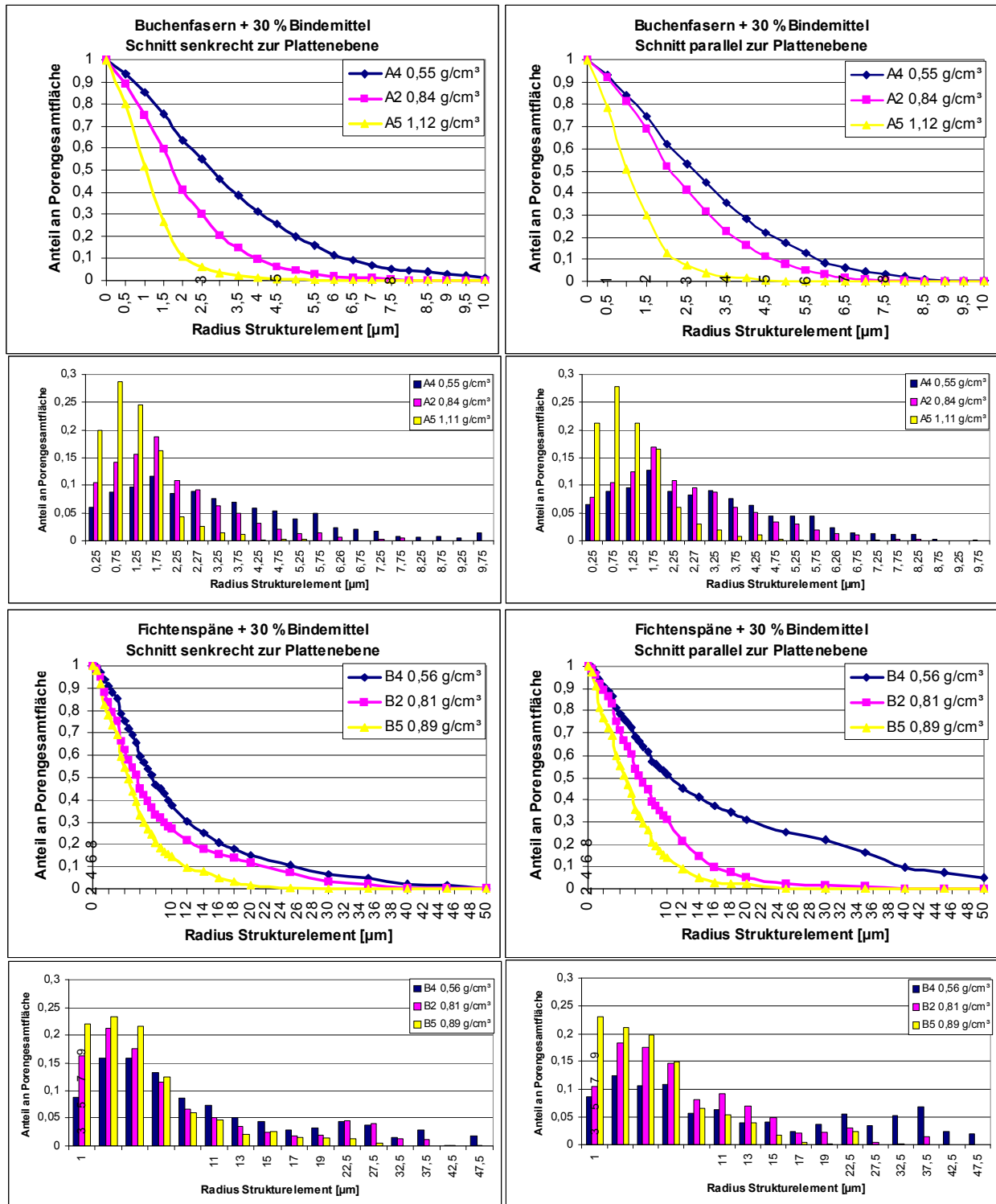
**Abb. 66:** Typische Querschnitte der pyrolysierten HWS-Varianten A4,A2,A5 (Buchenfasern) sowie B4,B2,B5 (Fichtenspäne); Einfluss der Rohdichte. Auflichtmikroskopie: Hellgrau: Kohlenstoff; dunkelgrau: Poren;

Bei den in Tabelle 50 aufgeführten Varianten sind jeweils fünf Strukturaufnahmen sowohl senkrecht als auch parallel zur Plattenebene bildanalytisch untersucht worden. Das Ergebnis der bildanalytischen Prozedur zur Ermittlung der Porengrößenverteilung (opening size distribution, Kapitel 4.3.2.2) ist in Form einer kumulativen Porengrößenverteilung und deren Ableitung in Abbildung 67 dargestellt. Man erkennt deutlich, dass sowohl bei den Faserplatten als auch bei den Spanplatten die nach den Porenflächenanteilen der jeweiligen Porengrößenklasse gewichtete mittlere Porengröße mit zunehmender Rohdichte zurückgeht. Bei den Varianten auf der Basis von den Buchenfäsern (A4,A2,A5) geht der mittlere Porenradius von 3,2 (Schnitt senkrecht zur Plattenebene) bzw. 3,0  $\mu\text{m}$  (Schnitt parallel zur Plattenebene) auf 2,0 bzw. 2,4  $\mu\text{m}$  und schließlich jeweils auf 1,2  $\mu\text{m}$  zurück (Tabelle 51). Bei den Fichtenspänen (B4,B2,B5) verringert sich der mittlere Porenradius von 11,0 bzw. 14,3  $\mu\text{m}$  auf 8,6 bzw. 8,2 und 5,7 bzw. 5,6  $\mu\text{m}$ . In Tabelle 51 sind zusätzlich die Kennzahlen der Porengrößenverteilungen der Varianten auf der Basis der Fichten- und Cellulosefasern (C- und D-Varianten) aufgeführt. Für die dazugehörigen graphischen Darstellungen der

**Tab. 51:** Kennwerte der Porengrößenverteilung. Mittlere Porengröße und Standardabweichung aus 5 analysierten Strukturaufnahmen je Variante und Schnittebene gemittelt.  $\perp$ : Schnitt senkrecht zur Plattenebene;  $\parallel$ : Schnitt parallel zur Plattenebene; Einfluss der Rohdichte

Variante	Mittelwert des mittleren Porenradius aus 5 analysierten Bildern [ $\mu\text{m}$ ]		Mittelwert der Standardabweichung der Porenradien aus 5 analysierten Bildern [ $\mu\text{m}$ ]	
	$\perp$	$\parallel$	$\perp$	$\parallel$
A4	$3,2 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,1$
A2	$2,0 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,2$
A5	$1,2 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$
B4	$11,0 \pm 3,6$	$14,3 \pm 4,9$	$8,9 \pm 3,3$	$12,0 \pm 3,0$
B2	$8,6 \pm 2,5$	$8,2 \pm 1,2$	$7,9 \pm 3,1$	$6,1 \pm 2,0$
B5	$5,7 \pm 0,7$	$5,6 \pm 1,1$	$4,7 \pm 1,0$	$4,3 \pm 1,1$
C4	$5,6 \pm 0,6$	$6,6 \pm 0,6$	$3,4 \pm 0,4$	$4,1 \pm 0,6$
C2	$3,4 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,3$
C5	$3,1 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,3$	$1,9 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,3$
D2	$2,4 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$
D4	$1,4 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$
D9	$0,9 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$

Porengrößenverteilung sei auf Anhang 16 verwiesen. Bis auf die längs geschnittenen Varianten auf der Basis von Fichtenfasern, bei denen das C-Templat von C5 einen etwas höheren mittleren Porenradius aufweist als C2, ist ein Rückgang der Porengröße mit zunehmender Rohdichte bildanalytisch messbar und statistisch nachweisbar (Tabelle 53).



**Abb. 67:** Porengrößenverteilung (kumulativ und Ableitung) ermittelt durch Bildanalyse (opening size distribution) von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A4,A2,A5 sowie B4,B2,B5. Links: Schnittebene senkrecht zur Plattenebene. Rechts: Schnittebene parallel zur Plattenebene. Einfluss der Rohdichte. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet

Bei der Betrachtung der Porengrößenverteilung wird deutlich, dass mit steigender Verdichtung neben der mittleren Porengröße auch die Streuung der Porengröße zurückgeht (Abbildung 67). Dies ist auf das zunehmende Verschwinden großer interpartikulärer Poren

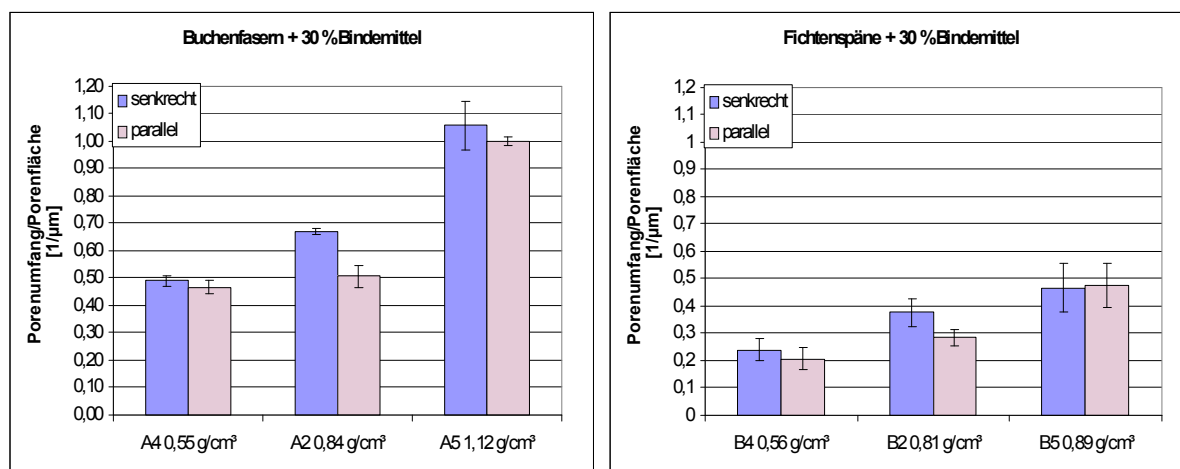


zurückzuführen, so dass die Spannweite der Porengröße insgesamt zurückgeht. Die steigende Verdichtung führt bei den Varianten auf der Basis der Buchenfasern (A4 → A2 → A5) zu einem Rückgang der Standardabweichung der Porenradien von 2,2 (Schnitt senkrecht zu Plattenebene) bzw. 1,9  $\mu\text{m}$  (Schnitt parallel zur Plattenebene) auf 1,4 bzw. 1,6  $\mu\text{m}$  und schließlich auf 0,8 bzw. 0,9  $\mu\text{m}$  (Tabelle 51). Bei den B-Varianten (Fichtenspäne) wurde ein Rückgang von 8,9 bzw. 12,0  $\mu\text{m}$  auf 7,9 bzw. 6,1  $\mu\text{m}$  und 4,7 bzw. 4,3  $\mu\text{m}$  verzeichnet. In Tabelle 51 sind zusätzlich die Standardabweichungen der Porengrößenverteilung der Varianten auf der Basis der Fichten- und Cellulosefasern aufgeführt. Auch dort ist ein deutlicher Rückgang der Streuung bei steigendem Verdichtungsgrad zu erkennen. Der Effekt der Rohdichte auf die Standardabweichung der Porengrößenverteilung wurde statistisch abgesichert (Tabelle 53).

#### *Verhältnis Porenumfang/Porenfläche*

Ein mit der Porengrößenverteilung eng verknüpfter Kennwert ist das Verhältnis Porenumfang zur Porenfläche. Bei einer kreisrunden Pore ist der Porenumfang dem Radius proportional, die Porenfläche dagegen dem Quadrat des Porenradius. Demnach geht das Umfang/Flächen-Verhältnis mit steigender Porengröße zurück. Die in dieser Arbeit untersuchten Porensysteme der Kohlenstoffkörper weisen keinerlei kreisrunde Poren auf, dennoch ist bei einem gröber strukturierten Porensystem ein geringeres Verhältnis zu erwarten als bei einem feinstrukturierten. Im Hinblick auf den Silicierungsprozess ist ein hohes Porenumfang/Porenflächen-Verhältnis günstig. Bei gleichem Porenvolumenanteil ist dadurch eine größere Kontaktfläche zwischen dem Kohlenstoff und dem eindringenden Silicium vorhanden und auch die Diffusionswege sind verkürzt. Dies hat eine bessere Konvertierbarkeit des Kohlenstoffes zur Folge (30).

In Abbildung 68 ist das Verhältnis Porenumfang/Porenfläche bei den pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A4,A2,A5 bzw. B4,B2,B5 als Balkendiagramm dargestellt. Es wird deutlich, dass mit zunehmender Verdichtung des Werkstoffes sowohl bei den Buchenfasern als auch Fichtenspänen bei beiden untersuchten Schnittebenen das Verhältnis erheblich ansteigt. Ursache dafür ist die Abnahme der durchschnittlichen Porengröße mit zunehmender Verdichtung der Werkstoffstruktur. Besonders stark ist der Anstieg bei den A-Varianten ausgeprägt. Hier erhöht sich die Relation von 0,49 (Schnitt senkrecht zur Plattenebene) bzw. 0,47  $1/\mu\text{m}$  (Schnitt parallel zur Plattenebene) auf 0,67 bzw. 0,51  $1/\mu\text{m}$  und schließlich auf 1,06 bzw. 1,00  $1/\mu\text{m}$ . Bei den B-Varianten fällt der Anstieg geringer aus, bleibt aber dennoch



**Abb. 68:** Verhältnis Porenumfang zur Porenfläche ermittelt durch Bildanalyse von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A4,A2,A5 sowie B4,B2,B5. Einfluss der Rohdichte. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet.

deutlich. Das Verhältnis steigt von 0,24 bzw. 0,21  $1/\mu\text{m}$  auf 0,38 bzw. 0,29  $1/\mu\text{m}$  und 0,47 bzw. 0,48  $1/\mu\text{m}$ . Die graphische Auswertung des Umfang/Flächen-Verhältnisses in Abhängigkeit der Rohdichte bei den Varianten auf Fichten- bzw. Cellulosefasern ist im Anhang 18 aufgeführt. Der Anstieg der Relation mit zunehmendem Grad der Verdichtung wird auch bei diesen Partikelvarianten bestätigt. Das Ergebnis der statistischen Absicherung des Rohdichteinflusses auf das Umfang/Flächen-Verhältnis ist in Tabelle 53 aufgeführt.

#### *Größenverteilung der Kohlenstoffaggregate*

Neben der Porengrößenverteilung ist auch die Größenverteilung der Kohlenstoffphase von Bedeutung. Im Hinblick auf eine vollständige Konvertierung des Kohlenstoffes bei der Silicierung sind große Kohlenstoffaggregate von Nachteil. Mit steigender Kohlenstoffaggregatgröße erhöht sich der Diffusionsweg für den Kohlenstoff bzw. für das Silicium beim Konvertierungsprozess und dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit von Restkohlenstoff in der resultierenden Keramik (30,107).

In Abbildung 66 ist ein deutlicher Einfluss der Rohdichte auf die Aggregatgröße der Kohlenstoffphase erkennbar. Bei der bildanalytischen Auswertung der Größenverteilung der Kohlenstoffaggregate (Abbildung 69) zeigt sich bei allen untersuchten Partikelvarianten in beiden Schnittebenen eine deutliche Erhöhung der mittleren Aggregatgröße mit steigender Rohdichte (graphische Auswertung der Fichten- bzw. Cellulosefaser-Varianten im Anhang 17). Bei den A-Varianten erhöht sich der mittlere Aggregatradius von 1,6 (Schnitt senkrecht zur Plattenebene) bzw. 1,5  $\mu\text{m}$  (Schnitt parallel zur Plattenebene) auf 2,1 bzw. 2,3  $\mu\text{m}$  und 2,9 bzw. 3,2  $\mu\text{m}$ . Die B-Varianten zeigen einen Anstieg des mittleren Aggregatradius von 4,9

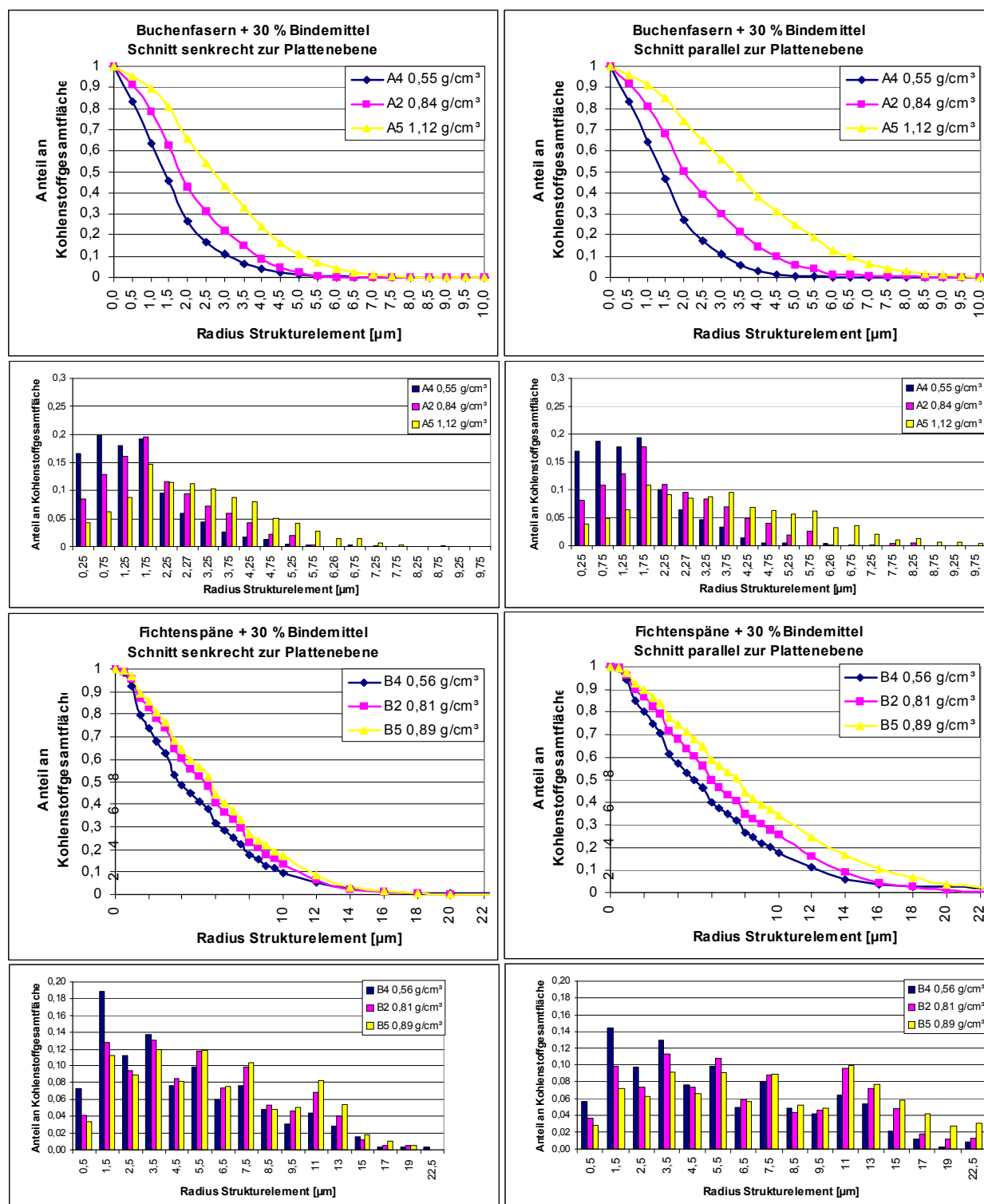
bzw. 6,2  $\mu\text{m}$  auf 5,7 bzw. 7,1  $\mu\text{m}$  und auf 6,1 bzw. 8,5  $\mu\text{m}$  (Tabelle 52). Das Ergebnis der statistischen Absicherung dieses deutlichen Rohdichteeffektes ist in Tabelle 53 aufgeführt.

**Tab. 52:** Kennwerte der Größenverteilung der Kohlenstoffaggregate. Mittlere Aggregatgröße und Standardabweichung. aus 5 analysierten Strukturtaufnahmen je Variante und Schnittebene gemittelt.  $\perp$ : Schnitt senkrecht zur Plattenebene;  $\parallel$ : Schnitt parallel zur Plattenebene; Einfluss der Rohdichte

Variante	Mittelwert des mittleren Radius der Kohlenstoffaggregate aus 5 analysierten Bildern [ $\mu\text{m}$ ]		Mittelwert der Standardabweichung der Radien der Kohlenstoffaggregate aus 5 analysierten Bildern [ $\mu\text{m}$ ]	
	$\perp$	$\parallel$	$\perp$	$\parallel$
A4	1,6 $\pm$ 0,2	1,5 $\pm$ 0,1	1,1 $\pm$ 0,2	1,2 $\pm$ 0,1
A2	2,1 $\pm$ 0,1	2,3 $\pm$ 0,3	1,3 $\pm$ 0,1	1,4 $\pm$ 0,2
A5	2,9 $\pm$ 0,2	3,2 $\pm$ 1,0	1,6 $\pm$ 0,2	1,8 $\pm$ 0,4
B4	4,9 $\pm$ 0,7	6,2 $\pm$ 0,5	3,6 $\pm$ 0,6	5,0 $\pm$ 0,8
B2	5,7 $\pm$ 0,4	7,1 $\pm$ 0,7	3,6 $\pm$ 0,3	4,7 $\pm$ 0,4
B5	6,1 $\pm$ 0,6	8,5 $\pm$ 1,8	3,8 $\pm$ 0,4	5,3 $\pm$ 1,1
C4	2,8 $\pm$ 0,2	4,5 $\pm$ 0,4	2,0 $\pm$ 0,1	3,2 $\pm$ 0,4
C2	4,5 $\pm$ 0,2	5,8 $\pm$ 0,4	2,8 $\pm$ 0,2	3,7 $\pm$ 0,3
C5	6,2 $\pm$ 1,0	7,3 $\pm$ 1,2	3,3 $\pm$ 0,5	4,4 $\pm$ 0,7
D2	0,9 $\pm$ 0,1	1,0 $\pm$ 0,1	0,6 $\pm$ 0,1	0,7 $\pm$ 0,1
D4	1,0 $\pm$ 0,1	1,2 $\pm$ 0,2	0,6 $\pm$ 0,1	0,9 $\pm$ 0,1
D9	1,3 $\pm$ 0,1	1,6 $\pm$ 0,1	0,7 $\pm$ 0,1	1,0 $\pm$ 0,1

Zurückzuführen ist die Vergrößerung der Kohlenstoffaggregate mit steigender Rohdichte auf die steigende Konzentration des Kohlenstoffes pro Volumeneinheit. Dies führt zu einer verstärkten Zusammenballung des Kohlenstoffes und damit zur Ausbildung größerer C-Aggregate.

Neben der Betrachtung der Aggregatgröße der Kohlenstoffphase ist auch deren Streuung untersucht worden. Diesbezüglich ist festzustellen, dass die Standardabweichung der Radien der Kohlenstoffaggregate bei allen Partikel-Varianten mit zunehmender Rohdichte in der Regel ansteigt. Bei den Holzwerkstoffen auf der Basis der Buchen- und Fichtenfasern ist dieser Effekt am deutlichsten ausgeprägt. Bei den A-Varianten erhöht sich die Standardabweichung der Aggregatgröße von 1,1 (Schnitt senkrecht zur Plattenebene) bzw. 1,2  $\mu\text{m}$  (Schnitt parallel zur Plattenebene) auf 1,3 bzw. 1,4  $\mu\text{m}$  und 1,6 bzw. 1,8  $\mu\text{m}$ . Die C-Varianten zeigen einen Anstieg von 2,0 bzw. 3,2  $\mu\text{m}$  auf 2,8 bzw. 3,7  $\mu\text{m}$  und 3,3 bzw. 4,4  $\mu\text{m}$  (Tabelle 52). Bei den Kohlenstoffkörpern auf der Basis der Fichtenspäne (B) und Cellulosefasern (D) ist der Effekt deutlich schwächer, und demnach die statistische Absicherung auf einem niedrigeren Niveau (Tabelle 53).

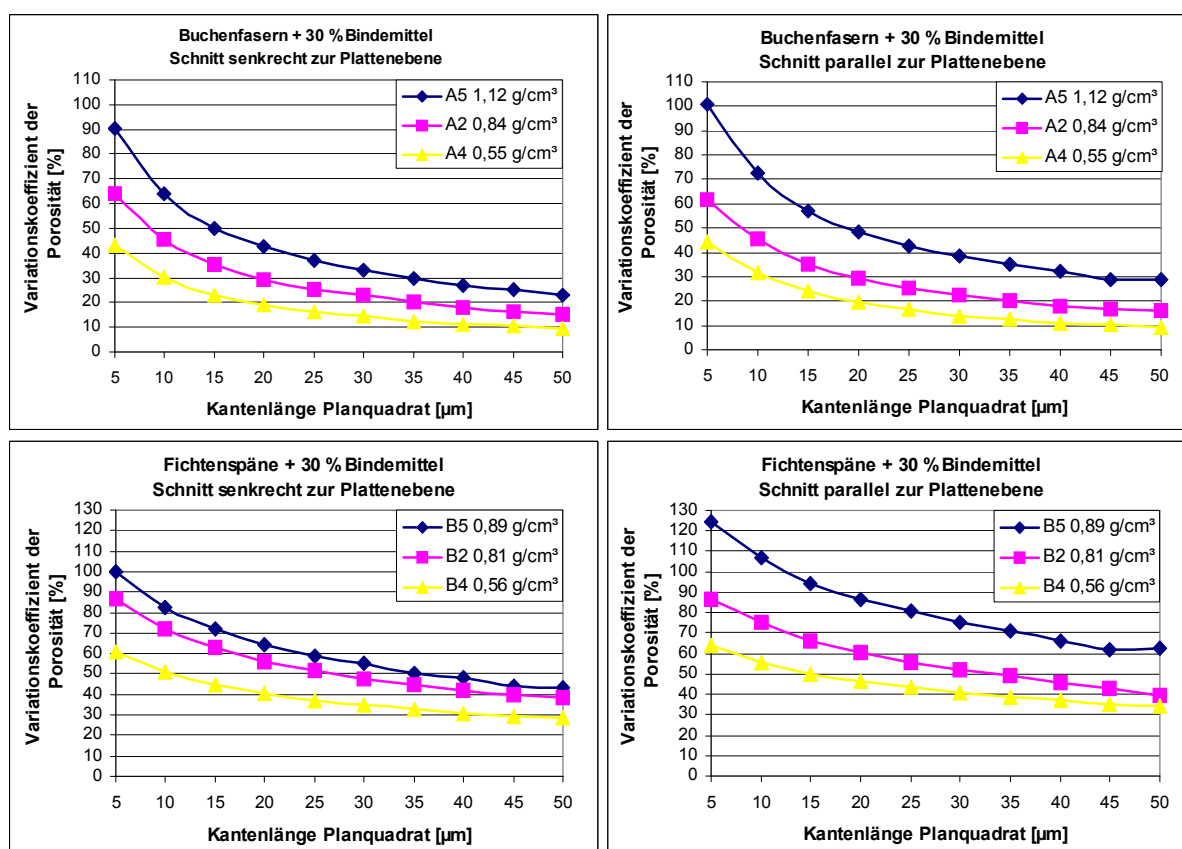


**Abb. 69:** Größenverteilung (kumulativ und Ableitung) der Kohlenstoffaggregate ermittelt durch Bildanalyse (opening size distribution) von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A4,A2,A5 sowie B4,B2,B5. Links: Schnittebene senkrecht zur Plattenebene. Rechts: Schnittebene parallel zur Plattenebene. Einfluss der Rohdichte. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet.

Entsprechend der Erhöhung der Streuung der Porengröße mit geringer werdender Rohdichte zeigt die der Poren komplementäre Phase des Kohlenstoffes einen Anstieg der Standardabweichung der Aggregatgröße mit zunehmender Verdichtung. Ein höherer Grad der

Verdichtung führt demnach einerseits zur Ausbildung besonders großer C-Aggregate. Andererseits bleiben kleine Aggregate erhalten, so dass insgesamt die Spannweite der Größenverteilung zunimmt.

### Homogenität der C-Werkstoffstruktur



**Abb. 70:** Variationskoeffizient der Porosität der Planquadrate in Abhängigkeit der Kantenlänge der Planquadrate ermittelt durch Bildanalyse von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A4,A2,A5 sowie B4,B2,B5. Links: Schnittebene senkrecht zur Plattenebene. Rechts: Schnittebene parallel zur Plattenebene. Einfluss der Rohdichte. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet.

Als Maß für die Homogenität der C-Werkstoffstruktur dient der Variationskoeffizient der Porosität der Planquadrate (Kapitel 4.3.2.2). In Abbildung 70 ist dieser in Abhängigkeit der Kantenlänge der Planquadrate am Beispiel der Varianten A4,A2,A5 und B4,B2,B5 dargestellt (graphische Auswertung von den C- und D-Varianten im Anhang 19). Mit zunehmender Kantenlänge der Planquadrate geht die Streuung der Porosität erwartungsgemäß bei allen Varianten zurück. Dabei liegen die Werte der höher verdichteten Varianten deutlich über denen der geringer verdichteten. Die Rohdichte zeigt demnach einen erheblichen Einfluss auf die Homogenität der Werkstoffstruktur, der statistisch auf hohem Niveau abgesichert wurde (Tabelle 53). Während bei geringem Verdichtungsgrad die Poren- und Kohlenstoffphase in

den Strukturaufnahmen recht gleichmäßig verteilt scheinen, geht mit steigender Rohdichte vorwiegend durch die Ausbildung von größeren Kohlenstoffaggregaten die Homogenität der Werkstoffstruktur zunehmend zurück.

**Tab. 53:** Signifikanz der Unterschiede in der mittleren Porengröße, Standardabweichung der Porengröße, Verhältnis Porenumfang /Porenfläche, mittleren Aggregatgröße der Kohlenstoffphase, Standardabweichung der Aggregatgröße der Kohlenstoffphase und Variationskoeffizient der Porosität der Planquadrate zwischen den pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A4,A2,A5, B4,B2,B5, C4,C2,C5 und D2,D4,D9. Einfluss der Rohdichte.  $\perp$ : Schnitt der analysierten Strukturaufnahmen senkrecht zur Plattenebene;  $\parallel$ : Schnitt der analysierten Strukturaufnahmen parallel zur Plattenebene. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet.

	Mittlere Porengröße	Standardabweichung der Porengröße	Porenumfang/Porenfläche	Mittlere Kohlenstoffaggregatgröße	Standardabweichung der Kohlenstoffaggregatgröße	Variationskoeffizient der Porosität der Planquadrate
<b>A4 ↔ A2</b>	$\perp$ : 0,000 (T: 6,45) $\parallel$ : 0,005 (T: 3,79)	$\perp$ : 0,001 (T: 5,48) $\parallel$ : 0,007 (T: 3,57)	$\perp$ : 0,000 (T: -20,12) $\parallel$ : 0,090 (T: -1,92)	$\perp$ : 0,005 (T: -3,82) $\parallel$ : 0,002 (T: -4,40)	$\perp$ : 0,106 (T: -1,82) $\parallel$ : 0,011 (T: -3,27)	$\perp$ : 0,000 (T: 6,68) $\parallel$ : 0,000 (T: 8,79)
<b>A4 ↔ A5</b>	$\perp$ : 0,000 (T: 11,91) $\parallel$ : 0,000 (T: 19,67)	$\perp$ : 0,000 (T: 10,36) $\parallel$ : 0,000 (T: 15,91)	$\perp$ : 0,000 (T: -13,60) $\parallel$ : 0,000 (T: -41,64)	$\perp$ : 0,000 (T: -8,96) $\parallel$ : 0,011 (T: -3,26)	$\perp$ : 0,002 (T: -4,50) $\parallel$ : 0,015 (T: -3,10)	$\perp$ : 0,000 (T: -6,98) $\parallel$ : 0,000 (T: -7,82)
<b>A2 ↔ A5</b>	$\perp$ : 0,000 (T: 8,58) $\parallel$ : 0,000 (T: 9,20)	$\perp$ : 0,000 (T: 5,84) $\parallel$ : 0,000 (T: 6,84)	$\perp$ : 0,000 (T: -9,45) $\parallel$ : 0,000 (T: -25,07)	$\perp$ : 0,000 (T: -9,57) $\parallel$ : 0,130 (T: -1,68)	$\perp$ : 0,002 (T: -4,53) $\parallel$ : 0,150 (T: -1,59)	$\perp$ : 0,000 (T: -7,19) $\parallel$ : 0,000 (T: -7,39)
<b>B4 ↔ B2</b>	$\perp$ : 0,302 (T: 1,10) $\parallel$ : 0,065 (T: -2,44)	$\perp$ : 0,687 (T: 0,42) $\parallel$ : 0,01 (T: 3,32)	$\perp$ : 0,001 (T: -4,77) $\parallel$ : 0,010 (T: -3,39)	$\perp$ : 0,078 (T: -2,02) $\parallel$ : 0,098 (T: -1,87)	$\perp$ : 0,991 (T: -0,12) $\parallel$ : 0,487 (T: 0,73)	$\perp$ : 0,000 (T: 8,89) $\parallel$ : 0,000 (T: 7,26)
<b>B4 ↔ B5</b>	$\perp$ : 0,019 (T: 2,92) $\parallel$ : 0,021 (T: 3,51)	$\perp$ : 0,042 (T: 2,42) $\parallel$ : 0,010 (T: 4,86)	$\perp$ : 0,001 (T: -5,25) $\parallel$ : 0,000 (T: -6,98)	$\perp$ : 0,029 (T: -2,66) $\parallel$ : 0,044 (T: -2,39)	$\perp$ : 0,696 (T: -0,40) $\parallel$ : 0,704 (T: -0,39)	$\perp$ : 0,000 (T: -8,91) $\parallel$ : 0,000 (T: -11,03)
<b>B2 ↔ B5</b>	$\perp$ : 0,053 (T: 2,26) $\parallel$ : 0,011 (T: 3,31)	$\perp$ : 0,084 (T: 1,97) $\parallel$ : 0,144 (T: 1,62)	$\perp$ : 0,094 (T: -1,90) $\parallel$ : 0,001 (T: -5,45)	$\perp$ : 0,275 (T: -1,17) $\parallel$ : 0,189 (T: -1,43)	$\perp$ : 0,567 (T: -0,60) $\parallel$ : 0,343 (T: -1,01)	$\perp$ : 0,000 (T: -8,75) $\parallel$ : 0,000 (T: 8,79)
<b>C4 ↔ C2</b>	$\perp$ : 0,001 (T: 7,83) $\parallel$ : 0,000 (T: 7,84)	$\perp$ : 0,000 (T: 6,26) $\parallel$ : 0,002 (T: 4,55)	$\perp$ : 0,000 (T: -15,02) $\parallel$ : 0,000 (T: -11,40)	$\perp$ : 0,000 (T: -12,52) $\parallel$ : 0,001 (T: -4,99)	$\perp$ : 0,000 (T: -7,82) $\parallel$ : 0,059 (T: -2,20)	$\perp$ : 0,000 (T: 6,94) $\parallel$ : 0,000 (T: 6,85)
<b>C4 ↔ C5</b>	$\perp$ : 0,001 (T: 8,35) $\parallel$ : 0,003 (T: 4,17)	$\perp$ : 0,000 (T: 7,56) $\parallel$ : 0,040 (T: 2,45)	$\perp$ : 0,000 (T: -17,64) $\parallel$ : 0,000 (T: -6,36)	$\perp$ : 0,000 (T: -6,61) $\parallel$ : 0,002 (T: -4,41)	$\perp$ : 0,001 (T: -5,15) $\parallel$ : 0,015 (T: -3,29)	$\perp$ : 0,000 (T: -6,04) $\parallel$ : 0,000 (T: -10,67)
<b>C2 ↔ C5</b>	$\perp$ : 0,044 (T: 2,39) $\parallel$ : 0,002 (T: -4,67)	$\perp$ : 0,056 (T: 2,24) $\parallel$ : 0,01 (T: -3,37)	$\perp$ : 0,001 (T: -5,48) $\parallel$ : 0,541 (T: 0,64)	$\perp$ : 0,044 (T: 2,39) $\parallel$ : 0,002 (T: -4,67)	$\perp$ : 0,099 (T: -1,86) $\parallel$ : 0,068 (T: -2,11)	$\perp$ : 0,001 (T: -5,09) $\parallel$ : 0,000 (T: -15,77)
<b>D2 ↔ D4</b>	$\perp$ : 0,000 (T: 16,17) $\parallel$ : 0,000 (T: 8,01)	$\perp$ : 0,000 (T: 8,42) $\parallel$ : 0,000 (T: 8,38)	$\perp$ : 0,000 (T: -14,99) $\parallel$ : 0,003 (T: -4,11)	$\perp$ : 0,005 (T: -3,77) $\parallel$ : 0,193 (T: -1,42)	$\perp$ : 0,149 (T: -1,60) $\parallel$ : 0,158 (T: -1,56)	$\perp$ : 0,000 (T: -5,43) $\parallel$ : 0,007 (T: -3,44)
<b>D2 ↔ D9</b>	$\perp$ : 0,000 (T: 22,36) $\parallel$ : 0,000 (T: 24,73)	$\perp$ : 0,000 (T: 13,56) $\parallel$ : 0,000 (T: 18,79)	$\perp$ : 0,000 (T: -13,38) $\parallel$ : 0,000 (T: -11,36)	$\perp$ : 0,000 (T: -8,94) $\parallel$ : 0,000 (T: -7,67)	$\perp$ : 0,015 (T: -3,09) $\parallel$ : 0,001 (T: -5,14)	$\perp$ : 0,001 (T: -5,12) $\parallel$ : 0,005 (T: -3,72)
<b>D4 ↔ D9</b>	$\perp$ : 0,000 (T: 9,62) $\parallel$ : 0,004 (T: 3,94)	$\perp$ : 0,000 (T: 6,57) $\parallel$ : 0,001 (T: 5,37)	$\perp$ : 0,000 (T: -6,99) $\parallel$ : 0,000 (T: -5,82)	$\perp$ : 0,000 (T: -6,48) $\parallel$ : 0,003 (T: -4,11)	$\perp$ : 0,086 (T: -1,96) $\parallel$ : 0,098 (T: -2,03)	$\perp$ : 0,001 (T: -4,75) $\parallel$ : 0,004 (T: -3,90)

### 5.2.4.2 Einfluss der Bindemittelmenge

#### *Untersuchte Varianten*

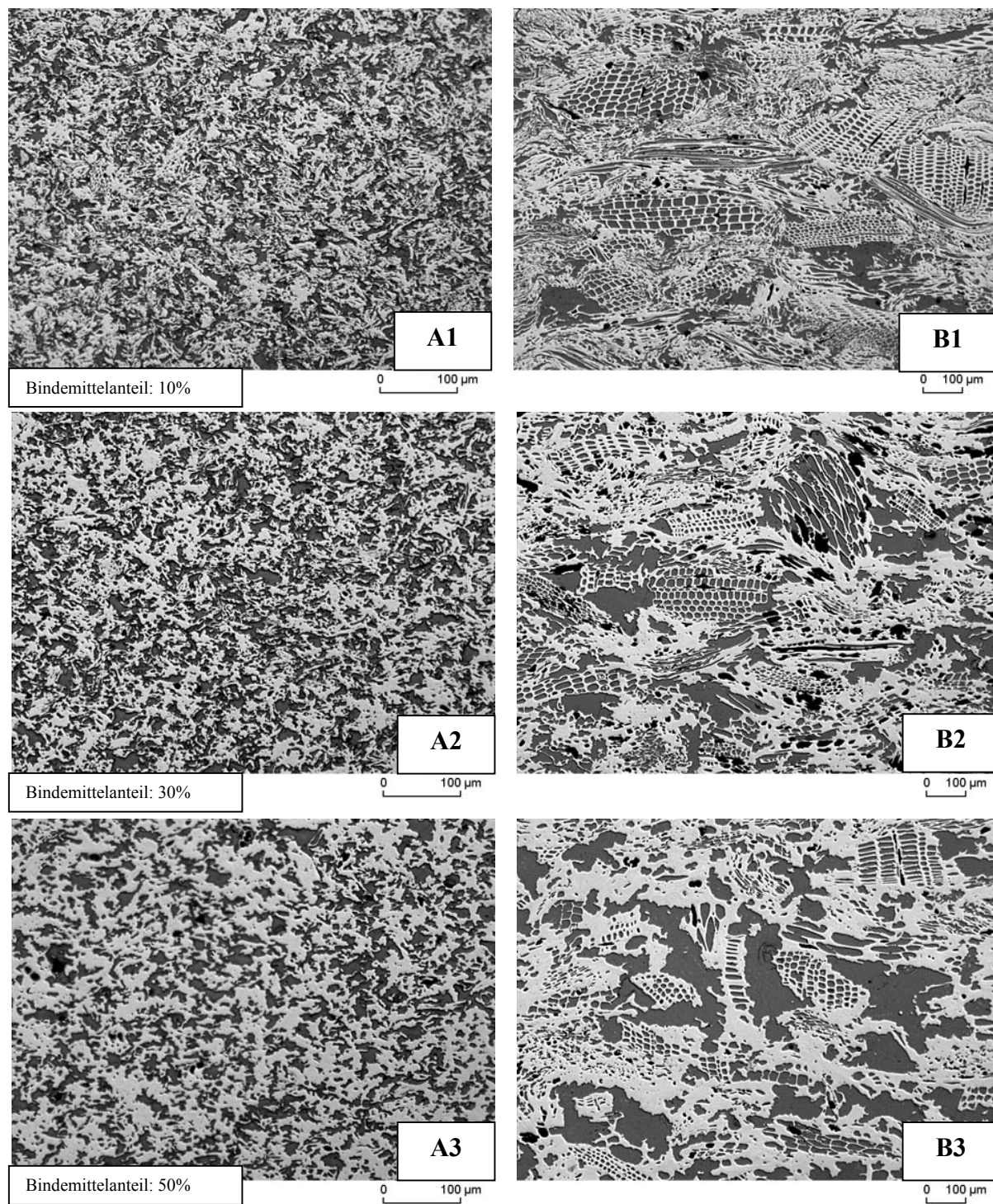
Der Einfluss der Bindemittelmenge auf die Struktur der Kohlenstoffkörper soll anhand der in Tabelle 54 aufgeführten Varianten erläutert werden.

**Tab. 54:** Varianten auf Basis von Buchenfasern (A), Fichtenspänen (B) und Fichtenfasern (C) für die Untersuchung des Einflusses der Bindemittelmenge auf die Struktur der pyrolysierten Holzwerkstoffe.

		<b>Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm<sup>3</sup></b>								
		<b>0,50</b>	<b>0,65</b>	<b>0,80</b>	<b>0,90</b>	<b>0,95</b>	<b>1,00</b>	<b>1,05</b>	<b>1,1</b>	<b>1,15</b>
<b>Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%</b>	<b>10</b>	-----	-----	-----	A1/B1 C1	-----	-----	-----	-----	-----
	<b>30</b>	-----	-----	-----	A2/B2 C2	-----	-----	-----	-----	-----
	<b>50</b>	-----	-----	-----	A3/B3 C3	-----	-----	-----	-----	-----

#### *Porengrößenverteilung*

Bei der Beschreibung der Mikrostruktur der Holzwerkstoffe (Kapitel 5.2.2.2) wurde festgestellt, dass mit zunehmendem Bindemittelgehalt durch die Bildung von Konglomeraten die Anzahl größerer sekundärer Poren zunimmt. Dieser Effekt bleibt auch bei der Struktur der pyrolysierten Holzwerkstoffe erhalten. In Abbildung 71 wird deutlich, dass mit steigendem Klebstoffgehalt (A1→A2→A3 bzw. B1→B2→B3) das Gefüge der C-Werkstoffe zunehmend gröber strukturiert ist. Für die Darstellung der Längsschnitte sowie der Strukturbilder der Varianten auf der Basis der Fichtenfasern sei auf die Anhänge 8, 9 und 10 verwiesen. Stärker vergrößert sind die Varianten auf der Basis der Buchen- und Fichtenfasern in den Anhängen 35 und 36 dargestellt. Ein höherer Bindemittelgehalt führt zu größeren Kohlenstoffaggregaten, welche durch die Pyrolyse der aus Holzpartikel und Bindemittel bestehenden Konglomerate entstehen (Kapitel 5.2.2.2). Zusätzlich gewinnen die sekundären Poren deutlich an Größe. Die bildanalytische Auswertung der Porengrößenverteilung (Abbildung 72, Tabelle 55) bestätigt diesen Effekt bei allen untersuchten Holzwerkstoffvarianten (bildanalytische Auswertung des Bindemittelleffektes bei den Fichtenfasern (C-Varianten) siehe Anhang 20). Bei den Buchenfaservarianten (A1,A2,A3) erhöht sich der nach Porenflächenanteilen gewichtete mittlere Porenradius von 1,6 (Schnitt senkrecht zur Plattenebene) bzw. 1,7 µm (Schnitt parallel zur Plattenebene) auf 2,0 bzw.



Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
	0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15	
10	-----	-----	-----	A1/B1	-----	-----	-----	-----	-----	
30	-----	-----	-----	A2/B2	-----	-----	-----	-----	-----	
50	-----	-----	-----	A3/B3	-----	-----	-----	-----	-----	

**Abb. 71:** Typische Querschnitte der pyrolysierten HWS-Varianten A1,A2,A3 (Buchenfasern) sowie B1,B2,B3 (Fichtenspäne); Einfluss der Bindemittelmenge. Auflichtmikroskopie: Hellgrau: Kohlenstoff; dunkelgrau: Poren

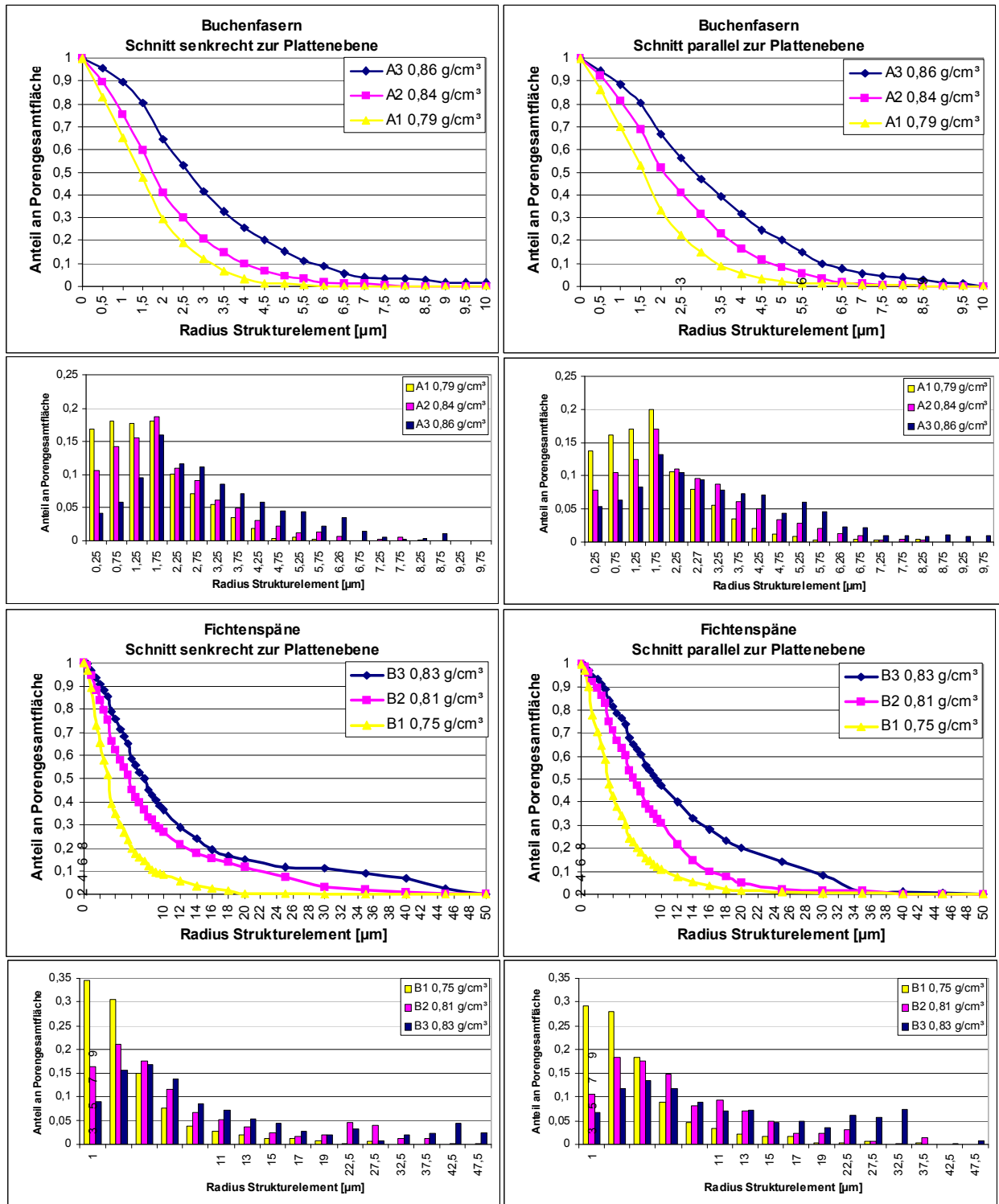


2,4  $\mu\text{m}$  und schließlich auf 3,1 bzw. 3,3  $\mu\text{m}$ . Die B-Varianten zeigen einen Anstieg des mittleren Porenradius von 4,2 bzw. 5,0  $\mu\text{m}$  auf 8,6 bzw. 8,2  $\mu\text{m}$  und 11,6 bzw. 12,4  $\mu\text{m}$ . Das Ergebnis der statistischen Absicherung dieses Effektes ist in Tabelle 57 aufgeführt.

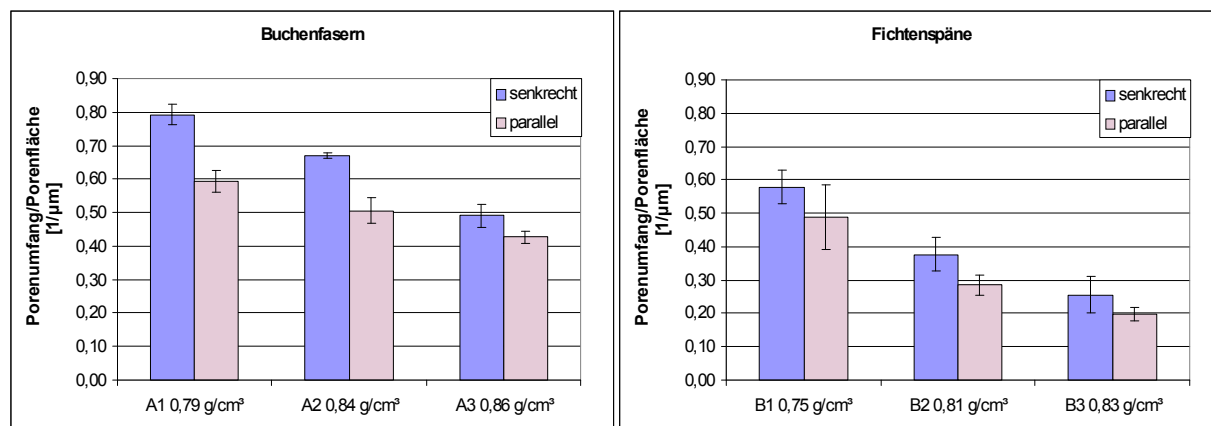
**Tab. 55:** Kennwerte der Porengrößenverteilung. Mittlere Porengröße und Standardabweichung aus 5 analysierten Strukturaufnahmen je Variante und Schnittebene gemittelt.  $\perp$ : Schnitt senkrecht zur Plattenebene;  $\parallel$ : Schnitt parallel zur Plattenebene. Einfluss der Bindemittelmenge

Variante	Mittelwert des mittleren Porenradius aus 5 analysierten Bildern [ $\mu\text{m}$ ]		Mittelwert der Standardabweichung der Porenradien aus 5 analysierten Bildern [ $\mu\text{m}$ ]	
	$\perp$	$\parallel$	$\perp$	$\parallel$
A1	1,6 $\pm$ 0,1	1,7 $\pm$ 0,1	1,1 $\pm$ 0,1	1,2 $\pm$ 0,1
A2	2,0 $\pm$ 0,2	2,4 $\pm$ 0,2	1,4 $\pm$ 0,2	1,6 $\pm$ 0,2
A3	3,1 $\pm$ 0,4	3,3 $\pm$ 0,3	1,9 $\pm$ 0,4	2,1 $\pm$ 0,2
B1	4,2 $\pm$ 0,6	4,9 $\pm$ 1,2	3,9 $\pm$ 1,0	4,0 $\pm$ 2,3
B2	8,6 $\pm$ 2,5	8,2 $\pm$ 1,2	7,9 $\pm$ 3,1	6,1 $\pm$ 2,0
B3	11,6 $\pm$ 6,5	12,4 $\pm$ 2,6	8,3 $\pm$ 5,1	9,2 $\pm$ 1,6
C1	2,5 $\pm$ 0,1	3,1 $\pm$ 0,2	1,8 $\pm$ 0,1	2,1 $\pm$ 0,2
C2	3,4 $\pm$ 0,1	4,2 $\pm$ 0,2	2,1 $\pm$ 0,2	2,7 $\pm$ 0,3
C3	4,7 $\pm$ 0,3	5,8 $\pm$ 0,4	2,6 $\pm$ 0,1	3,3 $\pm$ 0,3

Der Bindemittelgehalt zeigt zusätzlich bei allen untersuchten Varianten einen deutlichen Einfluss auf die Streuung der Porengrößenverteilung (Abbildung 72, Tabelle 55). Einerseits führt ein erhöhter Klebstoffgehalt zur Ausbildung vergrößerter sekundärer Poren, andererseits bleiben einige Poren geringer Größe erhalten, so dass insgesamt die Spannweite der Verteilung zunimmt. Die Standardabweichung der Porenradien erhöht sich beispielsweise bei den Buchenfaservarianten mit steigendem Bindemittelgehalt von 1,1 (Schnitt senkrecht zur Plattenebene) bzw. 1,2  $\mu\text{m}$  (Schnitt parallel zur Plattenebene) auf 1,4 bzw. 1,6  $\mu\text{m}$  und 1,9 bzw. 2,1  $\mu\text{m}$ . Die B-Varianten zeigen einen Anstieg der Standardabweichung von 3,9 bzw. 4,0  $\mu\text{m}$  auf 7,9 bzw. 6,1  $\mu\text{m}$  und 8,3 bzw. 9,2  $\mu\text{m}$ . Das Ergebnis der statistischen Absicherung dieses Effektes bei allen untersuchten Varianten ist in Tabelle 57 aufgeführt.



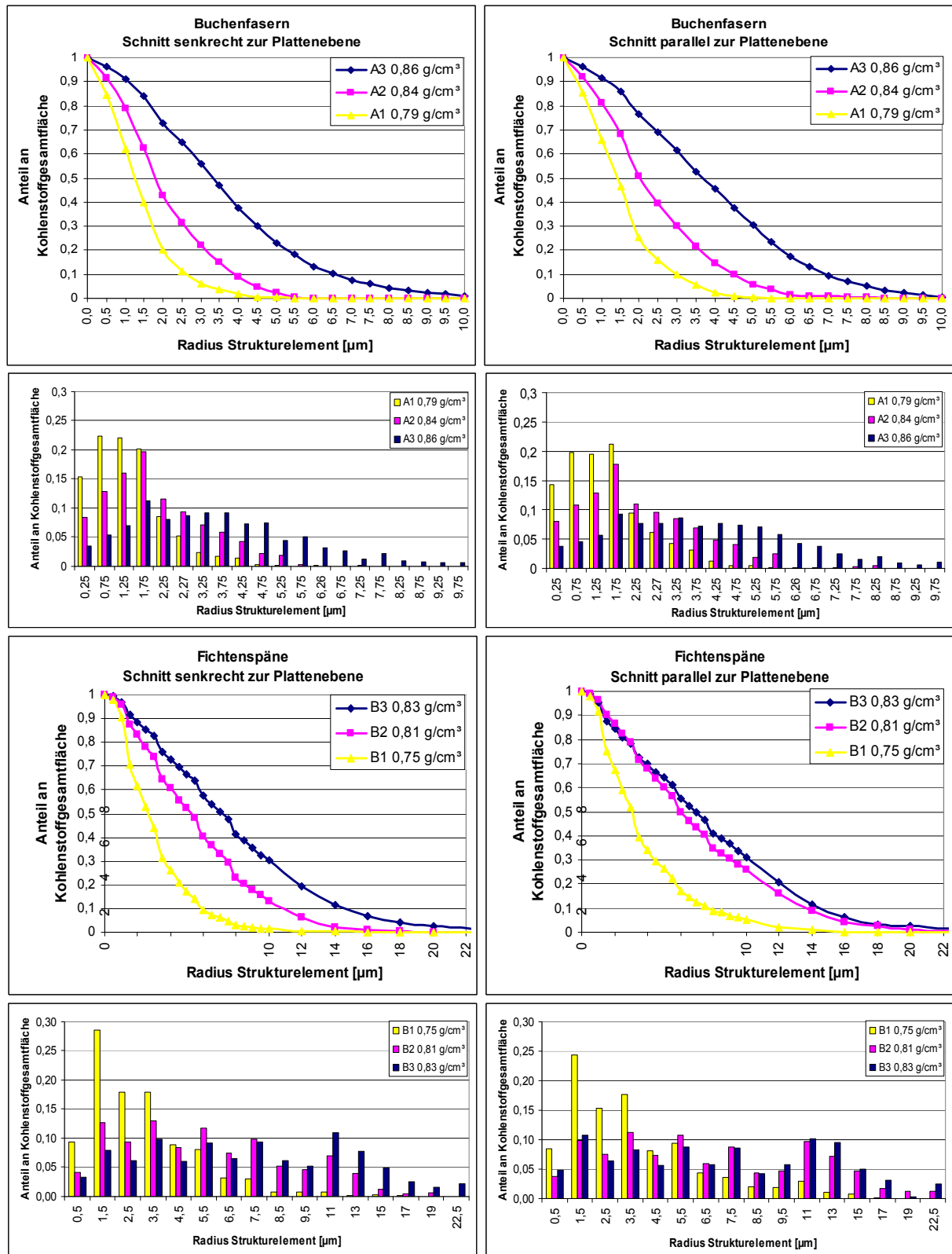
**Abb. 72:** Porengrößenverteilung (kumulativ und Ableitung) ermittelt durch Bildanalyse (opening size distribution) von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A1,A2,A3 sowie B1,B2,B3. Links: Schnittebene senkrecht zur Plattenebene. Rechts: Schnittebene parallel zur Plattenebene. Einfluss der Bindemittelmenge. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet.

*Verhältnis Porenumfang/Porenfläche*

**Abb. 73:** Verhältnis Porenumfang zur Porenfläche ermittelt durch Bildanalyse von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A1, A2, A3 sowie B4, B2, B5. Einfluss der Rohdichte. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet

Das Verhältnis Porenumfang zur Porenfläche zeigt bei allen untersuchten Werkstoffvarianten eine erhebliche Abhängigkeit vom Klebstoffgehalt (Abbildung 73). Es erniedrigt sich mit steigendem Bindemittelgehalt beispielsweise bei den Buchenfaservarianten von 0,79 (Schnitt senkrecht zur Plattenebene) bzw. 0,59 1/μm (Schnitt parallel zur Plattenebene) auf 0,67 bzw. 0,51 1/μm und 0,49 bzw. 0,43 1/μm sowie bei den B-Varianten von 0,58 bzw. 0,49 1/μm auf 0,38 bzw. 0,29 1/μm und 0,26 bzw. 0,20 1/μm. Der Einfluss der Bindemittelmenge auf das Verhältnis Porenumfang zur Porenfläche bei den C-Varianten ist in Anhang 22 dargestellt. Bei allen untersuchten Holzwerkstoffvarianten (A1,A2,A3,B1,B2,B3,C1,C2,C3) ist dieser Bindemiteleinfluss statistisch als hoch bzw. höchst signifikant bestätigt worden (Tabelle 57). Dieser starke Abfall spiegelt das zunehmend grobstrukturierte Gefüge der C-Werkstoffe mit steigendem Bindemittelgehalt wieder. Während bei geringen Klebstoffanteilen die Kohlenstoff- und Porenphasen komplex strukturiert und fein verzweigt sind, führt ein hoher Bindemittelgehalt zu großen Kohlenstoffaggregaten und großen Poren, welche ein deutlich einfacher strukturiertes und gröber verzweigtes Gefüge ergeben.

Größenverteilung der Kohlenstoffaggregate



**Abb. 74:** Größenverteilung (kumulativ und Ableitung) der Kohlenstoffaggregate ermittelt durch Bildanalyse (opening size distribution) von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A1,A2,A3 sowie B1, B2,B3. Links: Schnittebene senkrecht zur Plattenebene. Rechts: Schnittebene parallel zur Plattenebene. Einfluss der Bindemittelmenge. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet

Die mit zunehmendem Bindemittelgehalt verstärkte Ausbildung großer Kohlenstoffaggregate wird durch die Größenverteilung der C-Aggregate bestätigt (Abbildung 74). Bei allen untersuchten Werkstoffvarianten steigt die mittlere Aggregatgröße mit zunehmendem Klebstoffanteil an (Tabelle 56). Bei der in Abbildung 74 dargestellten Porengrößenverteilung der A- bzw. B-Varianten erhöht sich der mittlere Aggregatradius von 1,4 (Schnitt senkrecht zur Plattenebene) bzw. 1,6  $\mu\text{m}$  (Schnitt parallel zur Plattenebene) auf 2,1 bzw. 2,3  $\mu\text{m}$  und 3,5 bzw. 3,8  $\mu\text{m}$  sowie von 3,1 bzw. 3,8  $\mu\text{m}$  auf 5,7 bzw. 7,1  $\mu\text{m}$  und 8,6 bzw. 7,6  $\mu\text{m}$ . Die graphische Auswertung des Bindemittelleffektes bei den C-Varianten ist in Anhang 21 aufgeführt.

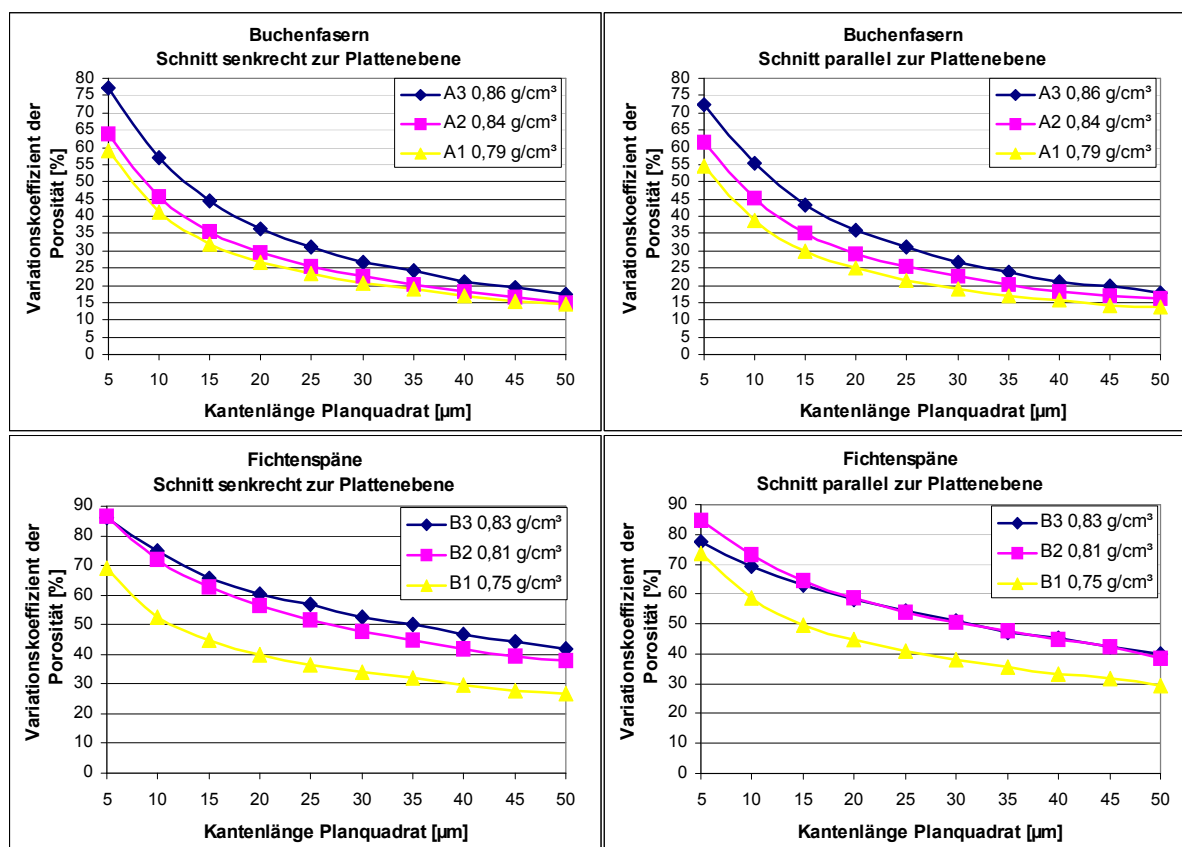
**Tab. 56:** Kennwerte der Größenverteilung der Kohlenstoffaggregate. Mittlere Aggregatgröße und Standardabweichung aus 5 analysierten Strukturaufnahmen je Variante und Schnittebene gemittelt.  $\perp$ : Schnitt senkrecht zur Plattenebene;  $\parallel$ : Schnitt parallel zur Plattenebene; Einfluss der Bindemittelmenge

Variante	Mittelwert des mittleren Radius der Kohlenstoffaggregate aus 5 analysierten Bildern [ $\mu\text{m}$ ]		Mittelwert der Standardabweichung der Radien der Kohlenstoffaggregate aus 5 analysierten Bildern [ $\mu\text{m}$ ]	
	$\perp$	$\parallel$	$\perp$	$\parallel$
A1	$1,4 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$
A2	$2,1 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,2$
A3	$3,5 \pm 0,2$	$3,8 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,2$
B1	$3,1 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,2$
B2	$5,7 \pm 0,4$	$7,1 \pm 0,8$	$3,6 \pm 0,3$	$4,7 \pm 0,4$
B3	$8,6 \pm 0,9$	$7,6 \pm 1,4$	$5,0 \pm 0,3$	$5,1 \pm 0,5$
C1	$2,4 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,2$
C2	$4,5 \pm 0,2$	$5,8 \pm 0,4$	$2,8 \pm 0,2$	$3,7 \pm 0,3$
C3	$5,7 \pm 0,6$	$8,5 \pm 0,7$	$3,4 \pm 0,3$	$4,9 \pm 0,3$

Neben dem Anstieg der mittleren C-Aggregatgröße ist eine deutliche Vergrößerung der Streuung der Größenverteilung feststellbar (Abbildung 74). Die Standardabweichung der Aggregatradien erhöht sich mit zunehmendem Bindemittelgehalt beispielsweise bei den Buchenfaservarianten von 0,9 (Schnitt senkrecht zur Plattenebene) bzw. 1,0  $\mu\text{m}$  (Schnitt parallel zur Plattenebene) auf 1,3 bzw. 1,4  $\mu\text{m}$  und 2,0 bzw. 2,3  $\mu\text{m}$ . Bei den B-Varianten wurde ein Anstieg von 2,2 bzw. 2,9  $\mu\text{m}$  auf 3,6 bzw. 4,7  $\mu\text{m}$  und 5,0 bzw. 5,1  $\mu\text{m}$  ermittelt (Tabelle 56). Ähnlich wie bei der Erhöhung der Rohdichte führt eine Steigerung des Klebstoffanteiles zur Ausbildung großer C-Aggregate. Da jedoch einige kleine Aggregate erhalten bleiben, steigt insgesamt die Streuung der Größenverteilung an. Das Ergebnis der

Signifikanztests bezüglich der Erhöhung des Mittelwertes und der Streuung der Größenverteilung ist in Tabelle 57 dargestellt.

### Homogenität der C-Werkstoffstruktur



**Abb. 75:** Variationskoeffizient der Porosität der Planquadrate in Abhängigkeit der Kantenlänge der Planquadrate ermittelt durch Bildanalyse von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A1,A2,A3 sowie B1, B2,B3. Links: Schnittebene senkrecht zur Plattenebene. Rechts: Schnittebene parallel zur Plattenebene. Einfluss der Bindemittelmenge. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet.

In Abbildung 75 ist der Variationskoeffizient der Porosität der Planquadrate am Beispiel der Varianten A1,A2,A3 und B1,B2,B3 dargestellt (graphische Auswertung der C- Varianten im Anhang 23). Die mit zunehmendem Bindemittelgehalt einhergehende Vergrößerung des Werkstoffgefüges kommt durch den höheren Variationskoeffizient zum Ausdruck. Während bei geringem Bindemittelgehalt die Poren- und Kohlenstoffphase am gleichmäßigsten über die Bildfläche verteilt ist, wirkt bei steigendem Klebstoffgehalt das Gefüge durch die mehr und mehr in Erscheinung tretenden großen C-Aggregate und sekundären Poren zunehmend inhomogener (Abbildung 71). Dieser Effekt des Klebstoffgehaltes konnte größtenteils statistisch auf hohem Niveau abgesichert werden (Tabelle 57). Lediglich die Erhöhung des Bindemittelgehaltes von 30 auf 50 % bei den Fichtenspanvarianten (B2→B3) führte in der

Schnittebene parallel zur Plattenebene zu keinem nachweisbaren Unterschied in der Homogenität.

**Tab. 57:** Signifikanz der Unterschiede in der mittlere Porengröße, Standardabweichung der Porengröße, Verhältnis Porenumfang /Porenfläche, mittleren Aggregatgröße der Kohlenstoffphase, Standardabweichung der Aggregatgröße der Kohlenstoffphase und Variationskoeffizient der Porosität der Planquadrate zwischen den pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A1,A2,A3, B1,B2,B3 und C1,C2,C3. Einfluss der Bindemittelmenge.  $\perp$ : Schnitt der analysierten Strukturaufnahmen senkrecht zur Plattenebene;  $\parallel$ : Schnitt der analysierten Strukturaufnahmen parallel zur Plattenebene. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet.

	Mittlere Porengröße	Standardabweichung der Porengröße	Porenumfang/Porenfläche	Mittlere Kohlenstoffaggregatgröße	Standardabweichung der Kohlenstoffaggregatgröße	Variationskoeffizient der Porosität der Planquadrate
<b>A1 ↔ A2</b>	$\perp$ : 0,003 (T: -4,32) $\parallel$ : 0,004 (T: -5,59)	$\perp$ : 0,015 (T: -3,08) $\parallel$ : 0,018 (T: -3,56)	$\perp$ : 0,000 (T: 9,20) $\parallel$ : 0,005 (T: 3,81)	$\perp$ : 0,000 (T: -10,89) $\parallel$ : 0,002 (T: -4,65)	$\perp$ : 0,001 (T: -5,24) $\parallel$ : 0,003 (T: -4,27)	$\perp$ : 0,001 (T: -4,62) $\parallel$ : 0,000 (T: -7,65)
<b>A1 ↔ A3</b>	$\perp$ : 0,001 (T: -7,27) $\parallel$ : 0,000 (T: -12,24)	$\perp$ : 0,012 (T: -4,14) $\parallel$ : 0,000 (T: -9,48)	$\perp$ : 0,000 (T: 15,60) $\parallel$ : 0,000 (T: 10,50)	$\perp$ : 0,000 (T: -15,78) $\parallel$ : 0,000 (T: -15,23)	$\perp$ : 0,000 (T: -7,79) $\parallel$ : 0,000 (T: -10,78)	$\perp$ : 0,001 (T: -5,05) $\parallel$ : 0,000 (T: -6,50)
<b>A2 ↔ A3</b>	$\perp$ : 0,001 (T: -4,87) $\parallel$ : 0,002 (T: -4,67)	$\perp$ : 0,054 (T: -2,43) $\parallel$ : 0,004 (T: -3,96)	$\perp$ : 0,000 (T: 12,14) $\parallel$ : 0,004 (T: 4,04)	$\perp$ : 0,000 (T: -11,54) $\parallel$ : 0,000 (T: -6,03)	$\perp$ : 0,003 (T: -5,89) $\parallel$ : 0,000 (T: -5,85)	$\perp$ : 0,001 (T: -5,19) $\parallel$ : 0,000 (T: -5,84)
<b>B1 ↔ B2</b>	$\perp$ : 0,008 (T: -3,47) $\parallel$ : 0,004 (T: -3,93)	$\perp$ : 0,042 (T: -2,42) $\parallel$ : 0,185 (T: -1,45)	$\perp$ : 0,000 (T: 6,15) $\parallel$ : 0,002 (T: 4,56)	$\perp$ : 0,000 (T: -10,34) $\parallel$ : 0,001 (T: -8,42)	$\perp$ : 0,000 (T: -6,59) $\parallel$ : 0,000 (T: -7,72)	$\perp$ : 0,000 (T: -16,15) $\parallel$ : 0,000 (T: -21,22)
<b>B1 ↔ B3</b>	$\perp$ : 0,086 (T: -2,25) $\parallel$ : 0,001 (T: -5,34)	$\perp$ : 0,160 (T: -16,9) $\parallel$ : 0,006 (T: -3,74)	$\perp$ : 0,000 (T: 9,77) $\parallel$ : 0,000 (T: 6,66)	$\perp$ : 0,000 (T: -9,88) $\parallel$ : 0,004 (T: -5,62)	$\perp$ : 0,000 (T: -12,22) $\parallel$ : 0,000 (T: -7,13)	$\perp$ : 0,000 (T: -25,91) $\parallel$ : 0,000 (T: -12,28)
<b>B2 ↔ B3</b>	$\perp$ : 0,420 (T: -0,85) $\parallel$ : 0,018 (T: -2,98)	$\perp$ : 0,90 (T: -0,13) $\parallel$ : 0,042 (T: -2,42)	$\perp$ : 0,006 (T: 3,71) $\parallel$ : 0,000 (T: 6,18)	$\perp$ : 0,003 (T: -4,29) $\parallel$ : 0,488 (T: -0,73)	$\perp$ : 0,000 (T: -6,32) $\parallel$ : 0,382 (T: -0,47)	$\perp$ : 0,000 (T: -6,81) $\parallel$ : 0,279 (T: 1,15)
<b>C1 ↔ C2</b>	$\perp$ : 0,000 (T: -12,20) $\parallel$ : 0,000 (T: -8,70)	$\perp$ : 0,016 (T: -3,04) $\parallel$ : 0,004 (T: -3,92)	$\perp$ : 0,000 (T: 11,66) $\parallel$ : 0,000 (T: 9,99)	$\perp$ : 0,000 (T: -16,26) $\parallel$ : 0,000 (T: -12,61)	$\perp$ : 0,000 (T: -10,84) $\parallel$ : 0,059 (T: -7,40)	$\perp$ : 0,001 (T: -4,96) $\parallel$ : 0,000 (T: -7,07)
<b>C1 ↔ C3</b>	$\perp$ : 0,000 (T: -15,84) $\parallel$ : 0,000 (T: -12,47)	$\perp$ : 0,000 (T: -8,33) $\parallel$ : 0,000 (T: -7,23)	$\perp$ : 0,000 (T: 18,93) $\parallel$ : 0,000 (T: 15,29)	$\perp$ : 0,000 (T: -10,15) $\parallel$ : 0,006 (T: -13,88)	$\perp$ : 0,000 (T: -10,32) $\parallel$ : 0,011 (T: -12,58)	$\perp$ : 0,000 (T: -6,35) $\parallel$ : 0,000 (T: -10,77)
<b>C2 ↔ C3</b>	$\perp$ : 0,000 (T: -10,07) $\parallel$ : 0,000 (T: -6,81)	$\perp$ : 0,002 (T: -4,52) $\parallel$ : 0,019 (T: -2,94)	$\perp$ : 0,001 (T: 12,52) $\parallel$ : 0,541 (T: 7,84)	$\perp$ : 0,006 (T: -3,67) $\parallel$ : 0,000 (T: -6,57)	$\perp$ : 0,011 (T: -3,30) $\parallel$ : 0,000 (T: -5,72)	$\perp$ : 0,001 (T: -8,21) $\parallel$ : 0,000 (T: -17,70)

### 5.2.4.3 Einfluss der Partikelgestalt

#### *Varianten*

Anhand folgender in Tabelle 58 dargestellter Varianten wurde der Einfluss der Partikelgestalt auf die Struktur der C-Template untersucht.

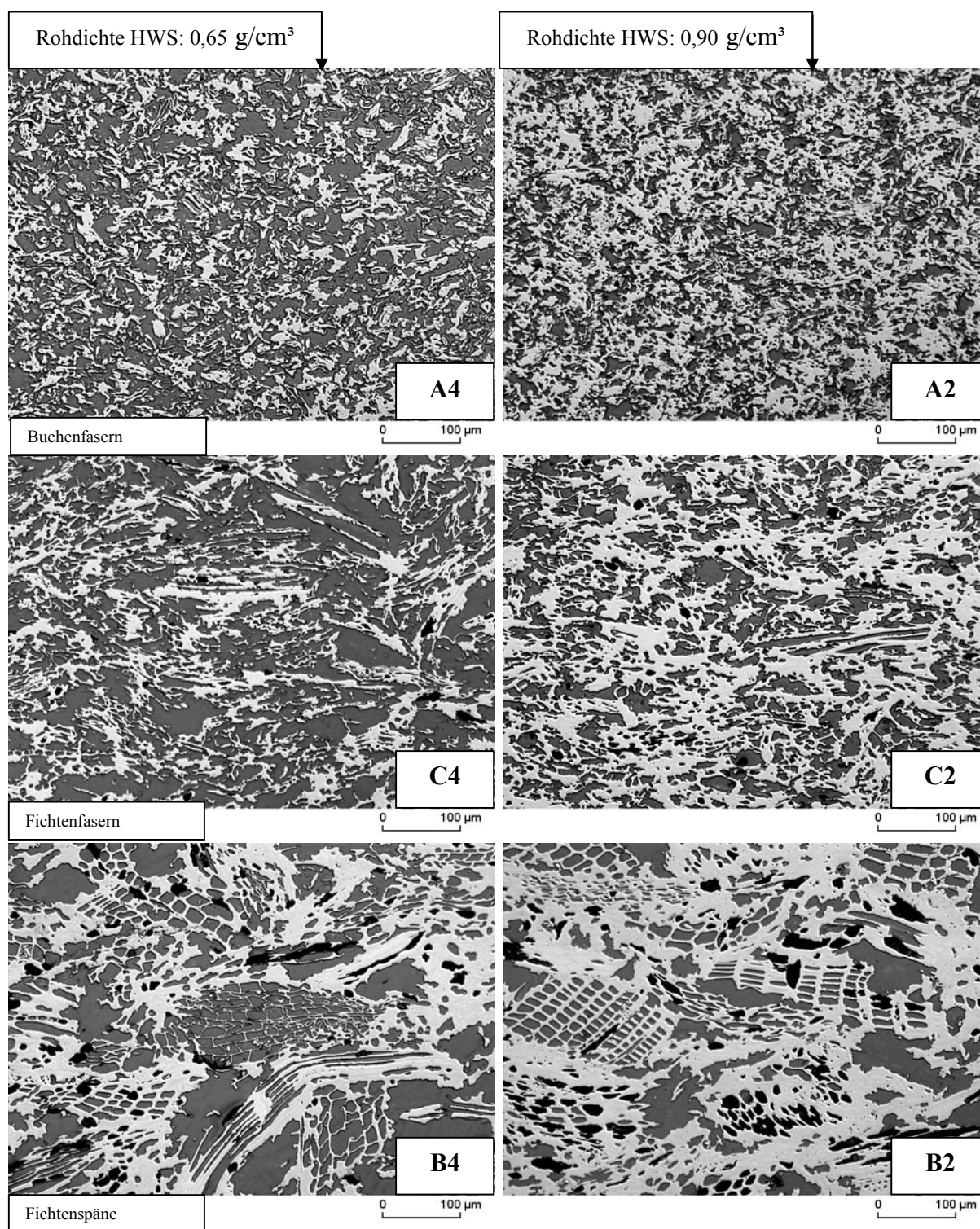
**Tab. 58:** Varianten auf Basis von Buchenfasern (A), Fichtenspänen (B) und Fichtenfasern (C) für die Untersuchung des Einflusses der Partikelgestalt auf die Struktur der pyrolysierten Holzwerkstoffe

		<b>Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm<sup>3</sup></b>								
		<b>0,50</b>	<b>0,65</b>	<b>0,80</b>	<b>0,90</b>	<b>0,95</b>	<b>1,00</b>	<b>1,05</b>	<b>1,1</b>	<b>1,15</b>
<b>Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%</b>	<b>10</b>	-----	-----	-----	A1/B1 C3	-----	-----	-----	-----	-----
	<b>30</b>	-----	A4/B4 C4	-----	A2/B2 C2	-----	-----	-----	-----	A5/B5 C5
	<b>50</b>	-----	-----	-----	A3/B3 C3	-----	-----	-----	-----	-----

### *Porengrößenverteilung*

In Abbildung 76 ist beispielhaft der Einfluss der Partikelgestalt anhand von Querschnittsaufnahmen der Varianten A4,C4,B4 und A2,C2,B2 dargestellt (Strukturaufnahmen der restlichen Rohdichte- und Bindemittelstufen sowie der Längsschnitte siehe Anhang 11 - 15). Die Längs- und Querschnitte der Varianten auf der Basis der Buchen- und Fichtenfasern sind stärker vergrößert in den Anhängen 32,33,35 und 36 dargestellt. Wie im Grünzustand der Holzwerkstoffe (Kapitel 5.2.2.3) zeigen die Werkstoffe im pyrolysierten Zustand eine hohe Abhängigkeit der Porengrößenverteilung von der eingesetzten Partikelart.





Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
		0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15
10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
30	-----	A4/B4 C4	-----	A2/B2 C2	-----	-----	-----	-----	-----	-----
50	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

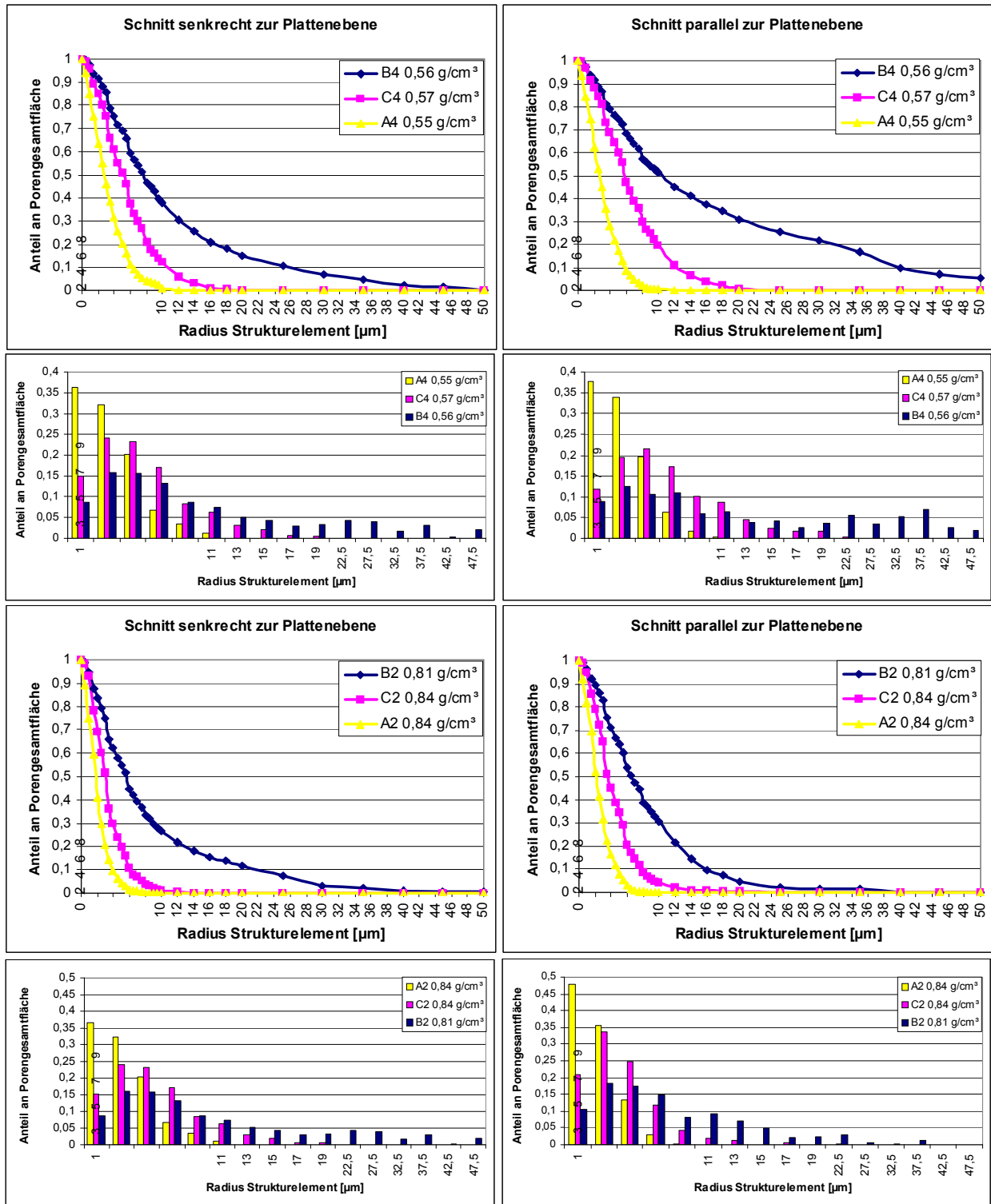
**Abb. 76:** Typische Querschnitte der pyrolysierten HWS-Varianten A4,C4,B4 sowie A2,C2,B2; Einfluss Partikelgestalt. Auflichtmikroskopie: Hellgrau: Kohlenstoff; dunkelgrau: Poren

Mit steigender Partikelgröße nimmt die Anzahl der sekundären Poren ab und deren Größe zu. Der mittlere Porenradius erhöht sich bei den Varianten A4-C4-B4 von 3,2 (Schnitt senkrecht zur Plattenebene) bzw. 3,0  $\mu\text{m}$  (Schnitt parallel zur Plattenebene) auf 5,6 bzw. 6,7  $\mu\text{m}$  und 11,0 bzw. 14,4  $\mu\text{m}$ . Bei dem höheren Rohdichteniveau A2-C2-B2 liegt ein Anstieg des mittleren Porenradius von 2,0 bzw. 2,4  $\mu\text{m}$  auf 3,4 bzw. 4,2  $\mu\text{m}$  und 8,6 bzw. 8,2  $\mu\text{m}$  vor (Tabelle 59). Bei allen Dichte- und Bindemittelgehalt-Stufen ist ein deutlicher Anstieg der mittleren Porengröße beim Wechsel der Partikelart A $\rightarrow$ C $\rightarrow$ B feststellbar und statistisch abgesichert (Tabelle 61).

**Tab. 59:** Kennwerte der Porengrößenverteilung. Mittlere Porengröße und Standardabweichung aus 5 analysierten Strukturaufnahmen je Variante und Schnittebene gemittelt.  $\perp$ : Schnitt senkrecht zur Plattenebene;  $\parallel$ : Schnitt parallel zur Plattenebene; Einfluss der Partikelgestalt

Variante	Mittelwert des mittleren Porenradius aus 5 analysierten Bildern [ $\mu\text{m}$ ]			Mittelwert der Standardabweichung der Porenradien aus 5 analysierten Bildern [ $\mu\text{m}$ ]		
	$\perp$	$\parallel$	Rel. Unterschied $\perp \leftrightarrow \parallel$ [%]	$\perp$	$\parallel$	Rel. Unterschied $\perp \leftrightarrow \parallel$ [%]
A1	1,6 $\pm$ 0,1	1,7 $\pm$ 0,1	6,2	1,1 $\pm$ 0,1	1,2 $\pm$ 0,1	9,1
C1	2,5 $\pm$ 0,1	3,1 $\pm$ 0,2	<b>24,0</b>	1,8 $\pm$ 0,1	2,1 $\pm$ 0,2	<b>16,7</b>
B1	4,2 $\pm$ 0,6	4,9 $\pm$ 1,2	16,7	3,9 $\pm$ 1,0	4,0 $\pm$ 2,3	2,6
A2	2,0 $\pm$ 0,2	2,4 $\pm$ 0,3	20,0	1,4 $\pm$ 0,2	1,6 $\pm$ 0,2	14,3
C2	3,4 $\pm$ 0,1	4,2 $\pm$ 0,2	<b>23,5</b>	2,1 $\pm$ 0,2	2,7 $\pm$ 0,3	<b>28,6</b>
B2	8,6 $\pm$ 2,5	8,2 $\pm$ 1,2	-4,7	7,9 $\pm$ 3,12	6,1 $\pm$ 2,0	-22,8
A3	3,1 $\pm$ 0,4	3,3 $\pm$ 0,3	6,5	1,9 $\pm$ 0,4	2,1 $\pm$ 0,2	10,5
C3	4,7 $\pm$ 0,3	5,8 $\pm$ 0,4	<b>23,4</b>	2,6 $\pm$ 0,1	3,3 $\pm$ 0,3	<b>26,9</b>
B3	11,6 $\pm$ 6,5	12,4 $\pm$ 2,6	6,9	8,3 $\pm$ 5,1	9,2 $\pm$ 1,6	10,8
A4	3,2 $\pm$ 0,3	3,0 $\pm$ 0,1	-6,3	2,2 $\pm$ 0,3	2,0 $\pm$ 0,1	-9,1
C4	5,6 $\pm$ 0,6	6,7 $\pm$ 0,6	<b>17,9</b>	3,4 $\pm$ 0,4	4,1 $\pm$ 0,6	<b>20,6</b>
B4	11,0 $\pm$ 3,6	14,4 $\pm$ 4,9	30,0	8,9 $\pm$ 3,3	12,0 $\pm$ 3,0	34,8
A5	1,2 $\pm$ 0,11	1,2 $\pm$ 0,11	0,0	0,8 $\pm$ 0,1	0,9 $\pm$ 0,1	12,5
C5	3,1 $\pm$ 0,15	5,2 $\pm$ 0,35	<b>67,7</b>	1,9 $\pm$ 0,1	3,4 $\pm$ 0,3	<b>78,9</b>
B5	5,7 $\pm$ 0,74	5,6 $\pm$ 1,08	1,8	4,7 $\pm$ 1,0	4,3 $\pm$ 1,1	-8,5

Bezüglich der Variabilität der Porengröße lässt sich feststellen, dass mit zunehmender Partikelgröße die Streuung der Porengrößenverteilung bei allen Dichte- und Bindemittelgehaltstufen merklich ansteigt (Abbildung 77, Tabelle 59).



**Abb. 77:** Porengrößenverteilung (kumulativ und Ableitung) ermittelt durch Bildanalyse (opening size distribution) von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A4,C4,B4 sowie A2,C2,B2. Links: Schnittebene senkrecht zur Plattenebene. Rechts: Schnittebene parallel zur Plattenebene. Einfluss der Partikelgestalt. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet.

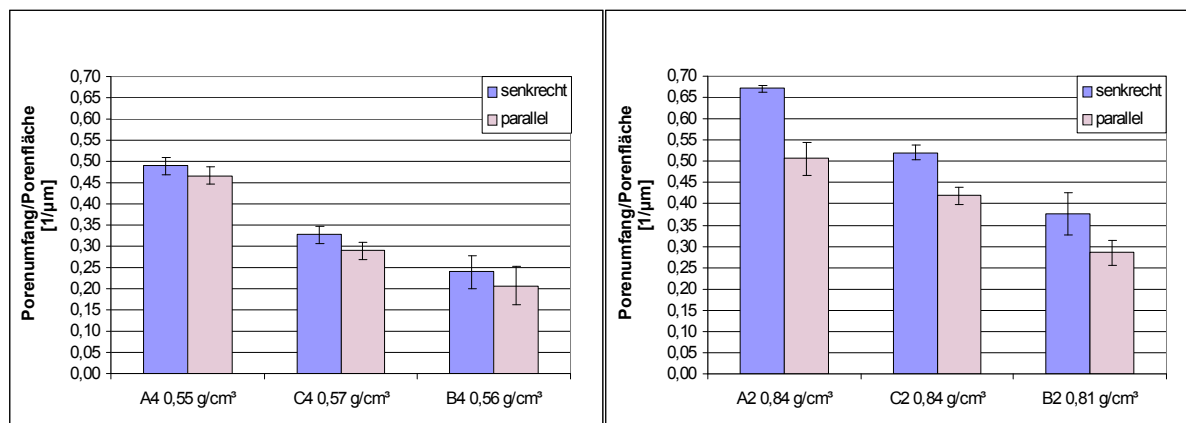
Die mittlere Standardabweichung erhöht sich bei den in Abbildung 76 dargestellten Porengrößenverteilungen der Varianten A4-C4-B4 von 2,2 (Schnitt senkrecht zur Plattenebene) bzw. 2,0  $\mu\text{m}$  (Schnitt parallel zur Plattenebene) auf 3,4 bzw. 4,1  $\mu\text{m}$  und 8,9 bzw. 12,0  $\mu\text{m}$ . Bei den Varianten A2-C2-B2 liegt ein Anstieg von 1,4 bzw. 1,6  $\mu\text{m}$  auf 2,1 bzw. 2,7  $\mu\text{m}$  und 7,9 bzw. 6,1  $\mu\text{m}$  vor. Die graphische Darstellung des Partikeleffektes bezüglich der Porengrößenverteilung bei den restlichen Dichte- und Bindemittelgehaltstufen ist in Anhang 24 und 25 aufgeführt. Die Ergebnisse der statistischen Absicherung dieses Effektes sind in Tabelle 61 zusammengefasst. Als Ursache für diesen Anstieg der Streuung der Porengröße ist die Ausbildung großer sekundärer Poren mit zunehmender Partikelgröße anzuführen. Aufgrund des starken Kontrastes zwischen den in erster Linie deutlich kleineren primären Poren und den großen interpartikulären Hohlräumen ergibt sich beim Einsatz großer Holzpartikel (Späne) eine große Spannweite der Porengröße. Dieser starke Größenkontrast kommt auch in der andeutungsweise vorhandenen bimodalen Porengrößenverteilung bei den B-Varianten zum Ausdruck (Abbildung 77).

Beim Vergleich der Kennwerte der Porengrößenverteilung senkrecht und parallel zur Plattenebene (Tabelle 59) ist festzustellen, dass bei den Varianten auf der Basis der Buchenfasern die Unterschiede zwischen den Schnittrichtungen in der Regel am geringsten ausfallen. Bei den B-Varianten liegen die Abweichungen im Schnitt höher. Die größten Differenzen weisen in der Regel die C-Werkstoffe auf. Die Ursache dafür ist die Gestalt der Fichtenfasern, welche von den drei Partikelarten die größte Länglichkeit aufweisen (Kapitel 4.1.2). Dies führt beim uniaxialen Pressvorgang zum verstärkten Ausrichten der Partikel senkrecht zur Pressrichtung und demnach zur geringeren Isotropie der Werkstoffstruktur. Das Gefüge wirkt bei den Strukturaufnahmen parallel zur Plattenebene aufgrund der vorwiegend längs geschnittenen Fichtenfasern gröber. Die B-Varianten nehmen eine Mittelstellung ein, während die Buchenfasern aufgrund der geringsten Abweichung von einer isodiametrischen Gestalt die größte Isotropie der Werkstoffstruktur aufzeigen. Diese Ergebnisse bezüglich der Isotropie stehen im guten Einklang mit dem Schwundverhalten während der Pyrolyse (Kapitel 5.2.3.3).

#### *Verhältnis Porenumfang/Porenfläche*

Die Ergebnisse bezüglich des Verhältnisses zwischen Porenumfang und Porenfläche sind eng mit der Porengrößenverteilung verknüpft. Aufgrund des deutlichen Anstiegs der Porengrößen

mit zunehmender Partikelgröße und des dadurch erheblich einfacher strukturierten Porensystems geht das Verhältnis merklich zurück. Bei den in Abbildung 78 beispielhaft dargestellten Varianten A4,C4,B4 und A2,C2,B2 verringert sich die Relation von 0,49 (Schnitt senkrecht zur Plattenebene) bzw. 0,47 1/μm (Schnitt parallel zur Plattenebene) auf

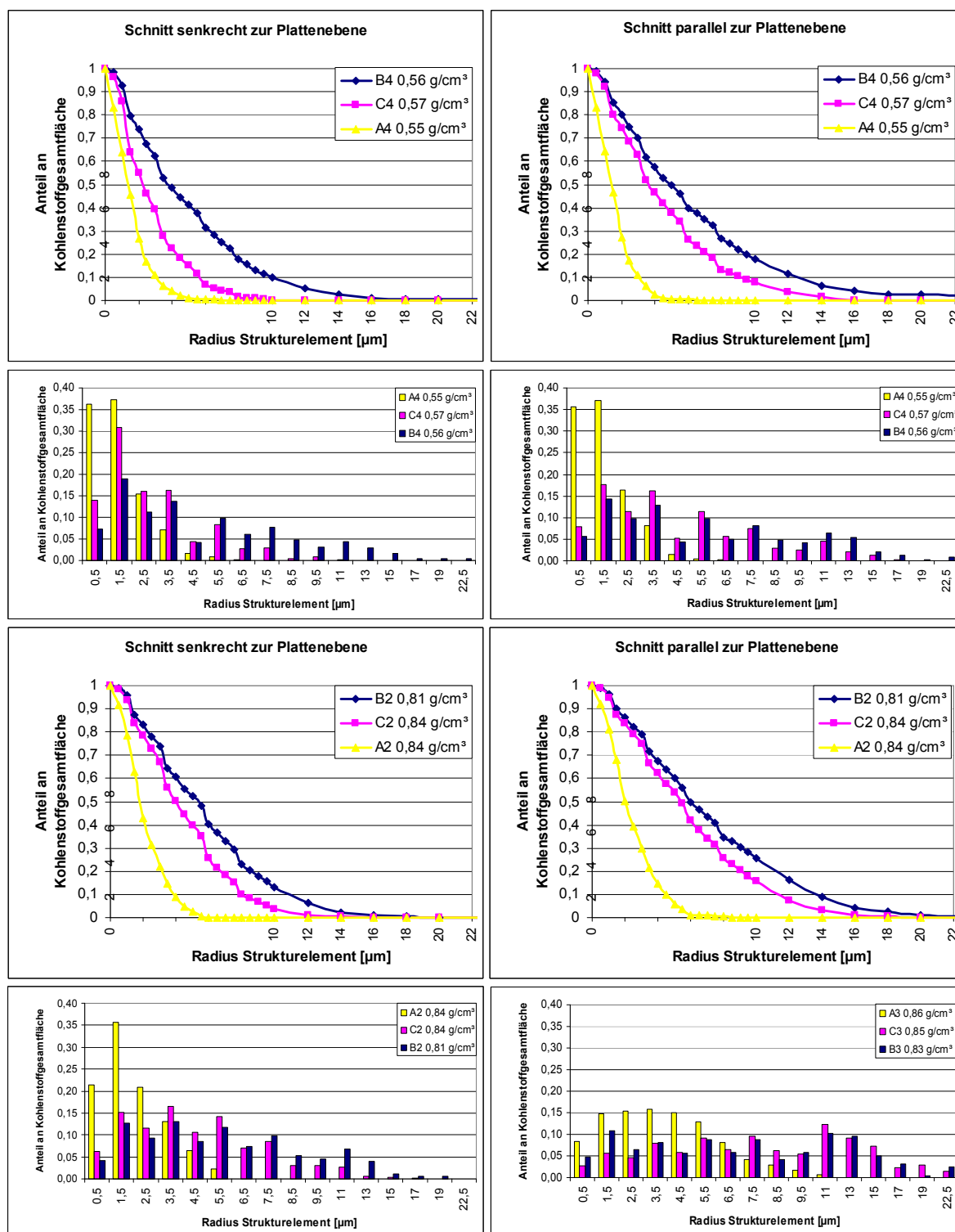


**Abb. 78:** Verhältnis Porenumfang zur Porenfläche ermittelt durch Bildanalyse von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A4, C4, B4 sowie A2, C2, B2. Einfluss der Partikelgestalt. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet

0,33 bzw. 0,29 1/μm und 0,23 bzw. 0,21 1/μm sowie von 0,67 bzw. 0,51 1/μm auf 0,52 bzw. 0,42 1/μm und 0,37 bzw. 0,28 1/μm. Die graphische Auswertung des Partikeleffektes bei den restlichen Rohdichte- und Bindemittelgehalt-Stufen sind im Anhang 28 und 29 dargestellt. Die Auswirkung der Partikelgestalt auf diesen Strukturkennwert konnte bei den untersuchten Rohdichte- und Bindemittelgehaltstufen größtenteils auf hohem Niveau statistisch abgesichert werden (Tabelle 61).

### *Größenverteilung der Kohlenstoffaggregate*

Neben dem Einfluss auf die Porengröße hat die Partikelgestalt erwartungsgemäß eine große Auswirkung auf die Größenverteilung der C-Aggregate der pyrolysierten Holzwerkstoffe. In Abbildung 79 wird ersichtlich, dass die Aggregatgrößen mit steigender Partikelgröße erheblich ansteigen. Bei den in Abbildung 76 dargestellten Varianten A4,C4,B4 sowie A2, C2,B2 steigt der mittlere C-Aggregatradius von 1,6 (Schnitt senkrecht zur Plattenebene) bzw. 1,5 μm (Schnitt parallel zur Plattenebene) auf 2,8 bzw. 4,5 μm und 4,9 bzw. 6,2 μm sowie von 2,1 bzw. 2,3 μm auf 4,5 bzw. 5,8 μm und 5,7 und 7,1 μm (Tabelle 60).



**Abb. 79:** Größenverteilung (kumulativ und Ableitung) der Kohlenstoffaggregate ermittelt durch Bildanalyse (opening size distribution) von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A4,C4,B4 sowie A2,C2,B2. Links: Schnittenebene senkrecht zur Plattenebene. Rechts: Schnittenebene parallel zur Plattenebene. Einfluss der Partikelgestalt. Je Variante und Schnittenebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet.

Neben der mittleren Größe erhöht sich auch die Streuung der Aggregatgröße mit zunehmender Partikelgröße erheblich (Abbildung 79, Tabelle 60). Abgesehen von den großen C-Aggregaten sind beim Einsatz größerer Holzpartikel auch dünne Kohlenstoffstege wie zum

Beispiel pyrolysierte Zellwände der ursprünglichen Holzfasern vorhanden, was insgesamt eine große Spreizung der Größenverteilung zur Folge hat. Die Standardabweichung steigt bei den hier beispielhaft graphisch dargestellten Größenverteilungen der Varianten A4,C4,B4 sowie A2,C2,B2 von 1,1 (Schnitt senkrecht zur Plattenebene) bzw. 1,2  $\mu\text{m}$  (Schnitt parallel zur Plattenebene) auf 2,0 bzw. 3,2  $\mu\text{m}$  und 3,6 bzw. 5,0  $\mu\text{m}$  sowie von 1,3 bzw. 1,4  $\mu\text{m}$  auf 2,8 bzw. 3,7  $\mu\text{m}$  und 3,6 bzw. 4,7  $\mu\text{m}$ .

Für die Darstellung des Partikeleffektes auf die Größenverteilung der C-Aggregate bei den übrigen Rohdichte- und Bindemittelgehalt-Stufen sei auf Anhang 26 und 27 verwiesen. Das Ergebnis der statistischen Absicherung dieses ausgeprägten Effektes ist in Tabelle 61 aufgeführt.

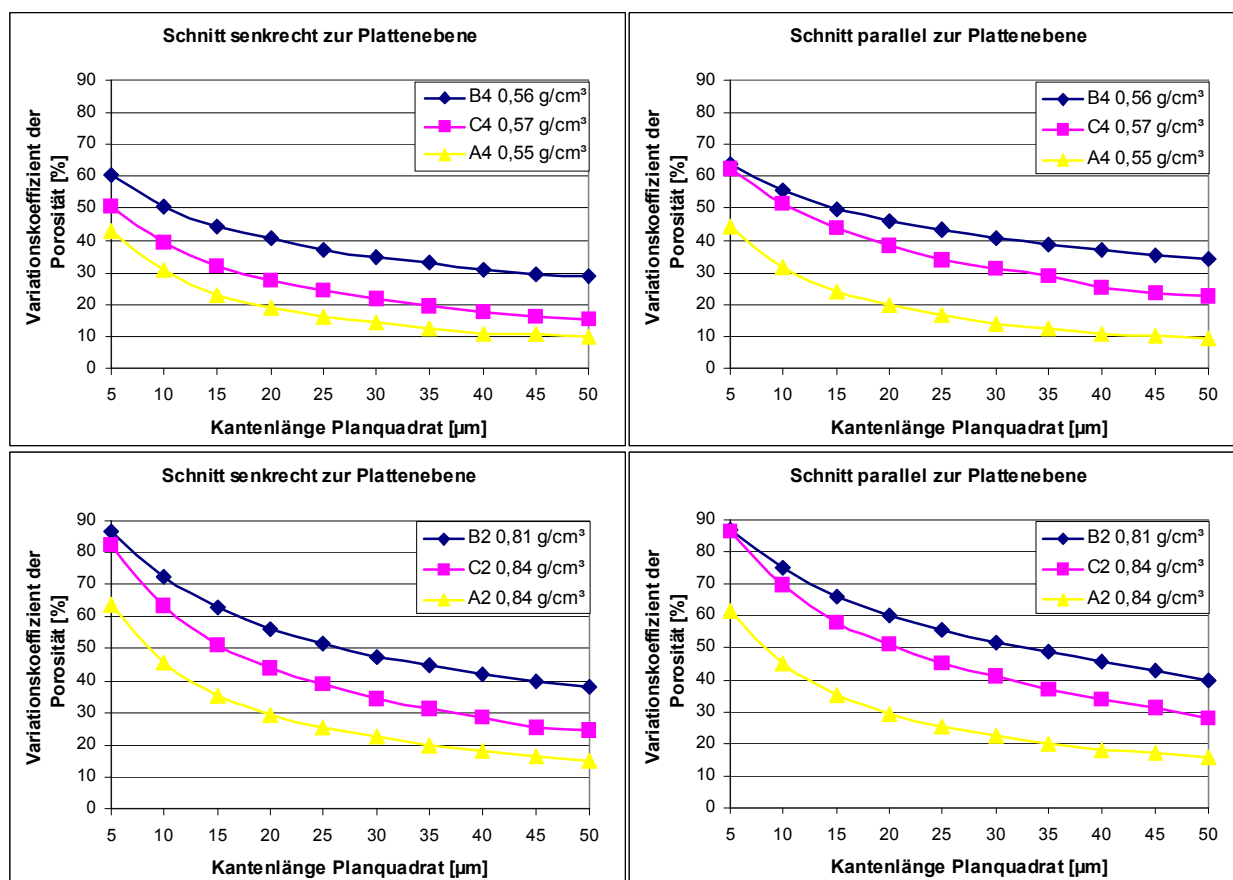
In Tabelle 60 sind die Kennwerte der Aggregatgrößenverteilung der Schnittebenen senkrecht und parallel zur Plattenebene gegenübergestellt und bestätigen die bei der Betrachtung der

**Tab. 60:** Kennwerte der Größenverteilung der Kohlenstoffaggregate. Mittlere Aggregatgröße und Standardabweichung aus 5 analysierten Strukturaufnahmen je Variante und Schnittebene gemittelt  
 $\perp$ : Schnitt senkrecht zur Plattenebene;  $\parallel$ : Schnitt parallel zur Plattenebene; Einfluss der Partikelgestalt

Variante	Mittelwert des mittleren Radius der Kohlenstoffaggregate aus 5 analysierten Bildern [ $\mu\text{m}$ ]			Mittelwert der Standardabweichung der Radien der Kohlenstoffaggregate aus 5 analysierten Bildern [ $\mu\text{m}$ ]		
	$\perp$	$\parallel$	Rel. Unterschied $\perp \leftrightarrow \parallel$ [%]	$\perp$	$\parallel$	Rel. Unterschied $\perp \leftrightarrow \parallel$ [%]
A1	1,4 $\pm$ 0,1	1,6 $\pm$ 0,1	14,3	0,9 $\pm$ 0,1	1,0 $\pm$ 0,1	11,1
C1	2,4 $\pm$ 0,2	3,5 $\pm$ 0,1	<b>45,8</b>	1,6 $\pm$ 0,1	2,5 $\pm$ 0,2	<b>56,3</b>
B1	3,1 $\pm$ 0,3	3,8 $\pm$ 0,2	22,6	2,2 $\pm$ 0,3	2,9 $\pm$ 0,2	31,8
A2	2,1 $\pm$ 0,1	2,3 $\pm$ 0,3	9,5	1,3 $\pm$ 0,1	1,4 $\pm$ 0,2	7,7
C2	4,5 $\pm$ 0,2	5,8 $\pm$ 0,4	<b>28,9</b>	2,8 $\pm$ 0,2	3,7 $\pm$ 0,3	<b>32,1</b>
B2	5,7 $\pm$ 0,4	7,1 $\pm$ 0,8	24,6	3,6 $\pm$ 0,3	4,7 $\pm$ 0,4	30,6
A3	3,5 $\pm$ 0,2	3,8 $\pm$ 0,3	8,6	2,0 $\pm$ 0,3	2,3 $\pm$ 0,2	15,0
C3	5,7 $\pm$ 0,6	8,5 $\pm$ 0,7	<b>49,1</b>	3,4 $\pm$ 0,3	4,9 $\pm$ 0,3	<b>44,1</b>
B3	8,6 $\pm$ 0,9	7,6 $\pm$ 1,4	-11,6	5,0 $\pm$ 0,3	5,1 $\pm$ 0,5	2,0
A4	1,6 $\pm$ 0,2	1,5 $\pm$ 0,1	-6,3	1,1 $\pm$ 0,2	1,2 $\pm$ 0,1	9,1
C4	2,8 $\pm$ 0,2	4,5 $\pm$ 0,4	<b>60,7</b>	2,0 $\pm$ 0,1	3,2 $\pm$ 0,4	<b>60,0</b>
B4	4,9 $\pm$ 0,7	6,2 $\pm$ 0,5	26,5	3,6 $\pm$ 0,6	5,0 $\pm$ 0,8	38,9
A5	2,9 $\pm$ 0,2	3,2 $\pm$ 1,0	10,3	1,6 $\pm$ 0,2	1,8 $\pm$ 0,4	12,5
C5	6,2 $\pm$ 1,0	7,3 $\pm$ 1,2	<b>17,7</b>	3,3 $\pm$ 0,5	4,4 $\pm$ 0,7	<b>33,3</b>
B5	6,1 $\pm$ 0,6	8,5 $\pm$ 1,8	37,1	3,8 $\pm$ 0,4	5,3 $\pm$ 1,1	39,5

Porengrößenverteilung gefundenen Unterschiede zwischen den Partikeln bezüglich der Isotropie der Werkstoffstruktur. Die größten Abweichungen zwischen den Strukturbildern senkrecht und parallel zur Plattenebene sind in der Regel bei den Varianten auf der Basis der Fichtenfasern aufgrund der stärksten Ausrichtungsneigung dieser Partikel beim Pressvorgang vorhanden. Parallel zur Plattenebene ist die Struktur der C-Aggregate aufgrund der vorwiegend längs geschnittenen Fichtenfasern merklich gröber. Die B-Varianten nehmen bezüglich der Isotropie der Werkstoffstruktur eine Mittelstellung ein, während die Werkstoffe auf der Basis der Buchenfasern die geringsten Strukturunterschiede zwischen den beiden Schnittebenen aufweisen.

### Homogenität der C-Werkstoffstruktur



**Abb. 80** Variationskoeffizient der Porosität der Planquadrate in Abhängigkeit der Kantenlänge der Planquadrate ermittelt durch Bildanalyse von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A4,B4,C4 sowie A2,C2,B2. Links: Schnittebene senkrecht zur Plattenebene. Rechts: Schnittebene parallel zur Plattenebene. Einfluss der Partikelgestalt. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet.

Der Anstieg des Variationskoeffizienten der Porosität der Planquadrate am Beispiel der Varianten A4,C4,B4 und A2,C2,B2 (Abbildung 80) macht deutlich, dass die Homogenität der Werkstoffstruktur mit zunehmender Partikelgröße erheblich zurückgeht. Der Einsatz größerer



Partikel führt zu größer strukturierten Poren- und Kohlenstoffphasen, wodurch insgesamt die Werkstoffstruktur inhomogener wird. Dies kommt in der höheren Streuung der Porosität der Planquadrate aller Kantenlängen zum Ausdruck. Auch bei den übrigen Rohdichte- und Bindemittelgehaltstufen (Anhang 30, 31) ist dieser Effekt der Partikelgestalt auf die Werkstoffstruktur nachweisbar und statistisch abgesichert (Tabelle 61).

**Tab. 61:** Signifikanz der Unterschiede in der mittleren Porengröße, Standardabweichung der Porengröße, Verhältnis Porenumfang/Porenfläche, mittlere Aggregatgröße der Kohlenstoffphase, Standardabweichung der Aggregatgröße der Kohlenstoffphase und Variationskoeffizient der Porosität der Planquadrate zwischen den pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A1,C1,B1, A2,C2,B2, A3,C3,B3, A4,C4,B4 und A5,C5,B5. Einfluss der Partikelgestalt.  $\perp$ : Schnitt der analysierten Strukturaufnahmen senkrecht zur Plattenebene;  $\parallel$ : Schnitt der analysierten Strukturaufnahmen parallel zur Plattenebene. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet.

	Mittlere Porengröße	Standardabweichung der Porengröße	Porenumfang/Porenfläche	Mittlere Kohlenstoffaggregatgröße	Standardabweichung der Kohlenstoffaggregatgröße	Variationskoeffizient der Porosität der Planquadrate
A1 $\leftrightarrow$ B1	$\perp$ : 0,000 (T: -8,99) $\parallel$ : 0,001 (T: -5,29)	$\perp$ : 0,001 (T: -5,96) $\parallel$ : 0,045 (T: -2,37)	$\perp$ : 0,000 (T: 8,42) $\parallel$ : 0,055 (T: 2,25)	$\perp$ : 0,000 (T: -10,94) $\parallel$ : 0,000 (T: -23,09)	$\perp$ : 0,000 (T: -7,61) $\parallel$ : 0,000 (T: -14,92)	$\perp$ : 0,000 (T: -38,31) $\parallel$ : 0,000 (T: -44,07)
A1 $\leftrightarrow$ C1	$\perp$ : 0,000 (T: -10,92) $\parallel$ : 0,000 (T: -15,74)	$\perp$ : 0,000 (T: -8,71) $\parallel$ : 0,000 (T: -9,54)	$\perp$ : 0,012 (T: 3,24) $\parallel$ : 0,769 (T: 0,30)	$\perp$ : 0,000 (T: -10,69) $\parallel$ : 0,000 (T: -40,25)	$\perp$ : 0,000 (T: -7,81) $\parallel$ : 0,000 (T: -13,08)	$\perp$ : 0,000 (T: -23,13) $\parallel$ : 0,000 (T: -25,09)
B1 $\leftrightarrow$ C1	$\perp$ : 0,003 (T: 5,89) $\parallel$ : 0,017 (T: 3,02)	$\perp$ : 0,002 (T: 4,47) $\parallel$ : 0,142 (T: 1,63)	$\perp$ : 0,001 (T: -5,43) $\parallel$ : 0,068 (T: -2,11)	$\perp$ : 0,002 (T: 4,46) $\parallel$ : 0,014 (T: 3,31)	$\perp$ : 0,005 (T: 3,78) $\parallel$ : 0,029 (T: 2,65)	$\perp$ : 0,000 (T: 47,22) $\parallel$ : 0,000 (T: 15,79)
A2 $\leftrightarrow$ B2	$\perp$ : 0,006 (T: -5,28) $\parallel$ : 0,000 (T: -9,52)	$\perp$ : 0,014 (T: -4,16) $\parallel$ : 0,002 (T: -4,62)	$\perp$ : 0,000 (T: 12,84) $\parallel$ : 0,000 (T: 10,23)	$\perp$ : 0,000 (T: -18,00) $\parallel$ : 0,000 (T: -11,49)	$\perp$ : 0,000 (T: -16,36) $\parallel$ : 0,000 (T: -15,60)	$\perp$ : 0,000 (T: -46,46) $\parallel$ : 0,000 (T: -34,70)
A2 $\leftrightarrow$ C2	$\perp$ : 0,000 (T: -14,09) $\parallel$ : 0,000 (T: -11,10)	$\perp$ : 0,000 (T: -6,13) $\parallel$ : 0,000 (T: -6,69)	$\perp$ : 0,000 (T: 19,36) $\parallel$ : 0,003 (T: 4,32)	$\perp$ : 0,000 (T: -22,30) $\parallel$ : 0,000 (T: -14,20)	$\perp$ : 0,000 (T: -15,79) $\parallel$ : 0,000 (T: -15,17)	$\perp$ : 0,000 (T: -12,51) $\parallel$ : 0,000 (T: -13,83)
B2 $\leftrightarrow$ C2	$\perp$ : 0,003 (T: 4,23) $\parallel$ : 0,002 (T: 6,61)	$\perp$ : 0,021 (T: 3,70) $\parallel$ : 0,009 (T: 3,40)	$\perp$ : 0,003 (T: -5,81) $\parallel$ : 0,000 (T: -9,34)	$\perp$ : 0,001 (T: 5,36) $\parallel$ : 0,020 (T: 2,89)	$\perp$ : 0,001 (T: 5,07) $\parallel$ : 0,003 (T: 4,13)	$\perp$ : 0,000 (T: 12,21) $\parallel$ : 0,000 (T: 5,83)
A3 $\leftrightarrow$ B3	$\perp$ : 0,059 (T: -2,60) $\parallel$ : 0,002 (T: -7,17)	$\perp$ : 0,065 (T: -2,52) $\parallel$ : 0,001 (T: -8,63)	$\perp$ : 0,000 (T: 8,29) $\parallel$ : 0,000 (T: 19,30)	$\perp$ : 0,000 (T: -9,24) $\parallel$ : 0,004 (T: -5,45)	$\perp$ : 0,000 (T: -14,31) $\parallel$ : 0,000 (T: -10,06)	$\perp$ : 0,000 (T: -13,14) $\parallel$ : 0,000 (T: -10,58)
A3 $\leftrightarrow$ C3	$\perp$ : 0,000 (T: -7,12) $\parallel$ : 0,000 (T: -10,78)	$\perp$ : 0,016 (T: -3,55) $\parallel$ : 0,000 (T: -7,05)	$\perp$ : 0,000 (T: 6,74) $\parallel$ : 0,000 (T: 8,39)	$\perp$ : 0,000 (T: -6,51) $\parallel$ : 0,000 (T: -11,92)	$\perp$ : 0,000 (T: -6,48) $\parallel$ : 0,000 (T: -14,59)	$\perp$ : 0,000 (T: -20,24) $\parallel$ : 0,000 (T: -23,46)
B3 $\leftrightarrow$ C3	$\perp$ : 0,103 (T: 4,01) $\parallel$ : 0,006 (T: 5,17)	$\perp$ : 0,088 (T: 2,24) $\parallel$ : 0,000 (T: 7,08)	$\perp$ : 0,002 (T: -4,55) $\parallel$ : 0,000 (T: -8,89)	$\perp$ : 0,005 (T: 3,78) $\parallel$ : 0,282 (T: -1,15)	$\perp$ : 0,000 (T: 6,92) $\parallel$ : 0,771 (T: 0,30)	$\perp$ : 0,000 (T: 9,36) $\parallel$ : 0,088 (T: -1,92)
A4 $\leftrightarrow$ B4	$\perp$ : 0,003 (T: -4,33) $\parallel$ : 0,010 (T: -4,66)	$\perp$ : 0,004 (T: -3,99) $\parallel$ : 0,003 (T: -6,74)	$\perp$ : 0,000 (T: 12,50) $\parallel$ : 0,000 (T: 11,54)	$\perp$ : 0,000 (T: -9,34) $\parallel$ : 0,000 (T: -17,05)	$\perp$ : 0,000 (T: -7,75) $\parallel$ : 0,001 (T: -9,57)	$\perp$ : 0,000 (T: -50,48) $\parallel$ : 0,000 (T: -36,76)
A4 $\leftrightarrow$ C4	$\perp$ : 0,000 (T: -7,17) $\parallel$ : 0,000 (T: -12,41)	$\perp$ : 0,001 (T: -5,26) $\parallel$ : 0,000 (T: -7,48)	$\perp$ : 0,000 (T: 11,93) $\parallel$ : 0,000 (T: 13,66)	$\perp$ : 0,000 (T: -7,99) $\parallel$ : 0,000 (T: -15,72)	$\perp$ : 0,000 (T: -8,21) $\parallel$ : 0,000 (T: -10,69)	$\perp$ : 0,000 (T: -19,16) $\parallel$ : 0,000 (T: -21,15)
B4 $\leftrightarrow$ C4	$\perp$ : 0,017 (T: 2,99) $\parallel$ : 0,033 (T: 3,16)	$\perp$ : 0,012 (T: 3,22) $\parallel$ : 0,005 (T: 5,19)	$\perp$ : 0,003 (T: -4,29) $\parallel$ : 0,005 (T: -3,85)	$\perp$ : 0,000 (T: 6,14) $\parallel$ : 0,001 (T: 5,09)	$\perp$ : 0,001 (T: 5,26) $\parallel$ : 0,008 (T: 3,98)	$\perp$ : 0,000 (T: 37,13) $\parallel$ : 0,000 (T: 7,26)
A5 $\leftrightarrow$ B5	$\perp$ : 0,000 (T: -12,01) $\parallel$ : 0,000 (T: -8,30)	$\perp$ : 0,001 (T: -7,94) $\parallel$ : 0,004 (T: -6,02)	$\perp$ : 0,000 (T: 10,46) $\parallel$ : 0,000 (T: 15,21)	$\perp$ : 0,000 (T: -9,67) $\parallel$ : 0,001 (T: -4,99)	$\perp$ : 0,000 (T: -9,92) $\parallel$ : 0,002 (T: -5,73)	$\perp$ : 0,000 (T: -16,54) $\parallel$ : 0,000 (T: -25,34)
A5 $\leftrightarrow$ C5	$\perp$ : 0,000 (T: -20,27) $\parallel$ : 0,000 (T: -21,55)	$\perp$ : 0,000 (T: -14,43) $\parallel$ : 0,000 (T: -17,18)	$\perp$ : 0,000 (T: 11,15) $\parallel$ : 0,000 (T: 31,89)	$\perp$ : 0,000 (T: -6,31) $\parallel$ : 0,001 (T: -5,19)	$\perp$ : 0,000 (T: -6,21) $\parallel$ : 0,000 (T: -6,72)	$\perp$ : 0,000 (T: -7,38) $\parallel$ : 0,000 (T: -18,01)
B5 $\leftrightarrow$ C5	$\perp$ : 0,002 (T: 6,69) $\parallel$ : 0,493 (T: 0,72)	$\perp$ : 0,004 (T: 5,70) $\parallel$ : 0,155 (T: 1,57)	$\perp$ : 0,017 (T: -3,02) $\parallel$ : 0,110 (T: 1,88)	$\perp$ : 0,908 (T: -0,12) $\parallel$ : 0,300 (T: 1,12)	$\perp$ : 0,150 (T: 1,59) $\parallel$ : 0,247 (T: 1,25)	$\perp$ : 0,005 (T: 3,70) $\parallel$ : 0,000 (T: 20,81)

*Fazit*

Die Holzwerkstoffparameter Rohdichte, Bindemittelmenge und Partikelgestalt prägen in hohem Maße das Gefüge der C-Template. Die wichtigsten Effekte sowie deren Ausprägung bei den Holzwerkstoffsystemen sind in den Tabellen 62 und 63 aufgeführt.

**Tab. 62:** Einfluss der Holzwerkstoffparameter Rohdichte, Bindemittelmenge und Partikelgestalt auf die Struktur der C-Template

Ursache	Wirkung
Zunahme der Rohdichte	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ausbildung kleinerer Poren               <ul style="list-style-type: none"> <li>→ Rückgang der mittleren Porengröße</li> <li>→ Rückgang der Streuung der Porengröße</li> <li>→ Zunahme des Verhältnisses Porenumfang/Porenfläche</li> </ul> </li> <li>• Ausbildung größerer C-Aggregate               <ul style="list-style-type: none"> <li>→ Zunahme der mittleren C-Aggregatgröße</li> <li>→ Zunahme der Streuung der C-Aggregatgröße</li> <li>→ Rückgang der Homogenität</li> </ul> </li> </ul>
Zunahme der Bindemittelmenge	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ausbildung größerer Poren               <ul style="list-style-type: none"> <li>→ Zunahme der mittleren Porengröße</li> <li>→ Zunahme der Streuung der Porengröße</li> <li>→ Rückgang des Verhältnisses Porenumfang/Porenfläche</li> <li>→ Rückgang der Homogenität</li> </ul> </li> <li>• Ausbildung größerer C-Aggregate               <ul style="list-style-type: none"> <li>→ Zunahme der mittleren C-Aggregatgröße</li> <li>→ Zunahme der Streuung der C-Aggregatgröße</li> <li>→ Rückgang der Homogenität</li> </ul> </li> </ul>
Abnahme der Partikelgröße	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ausbildung kleinerer Poren               <ul style="list-style-type: none"> <li>→ Abnahme der mittleren Porengröße</li> <li>→ Abnahme der Streuung der Porengröße</li> <li>→ Zunahme des Verhältnisses Porenumfang/Porenfläche</li> <li>→ Zunahme der Homogenität</li> </ul> </li> <li>• Ausbildung kleinerer C-Aggregate               <ul style="list-style-type: none"> <li>→ Abnahme der mittleren C-Aggregatgröße</li> <li>→ Abnahme der Streuung der C-Aggregatgröße</li> <li>→ Zunahme der Homogenität</li> </ul> </li> </ul>
Zunehmend längliche Gestalt der Partikel	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Verstärkte Ausrichtung der Partikel    zur Plattenebene               <ul style="list-style-type: none"> <li>→ Zunahme des Unterschiedes zwischen den Strukturmerkmalen    und <math>\perp</math> zur Plattenebene</li> </ul> </li> </ul>

**Tab. 63:** Resultierende Auswirkungen der Holzwerkstoffparameter Rohdichte, Bindemittelmenge und Partikelgestalt auf die Struktur der C-Template bei den Holzwerkstoffsystemen

<b>Zunahme Rohdichte</b>					
Partikelart	Cellulosefasern	Buchenfasern	Fichtenfasern	Fichtenspäne	
Bindemittelgehalt	0 %	30 %	30 %	30 %	
→ Rückgang der mittleren Porengröße	++++	++++	++	+++	
→ Rückgang der Streuung der Porengröße	++++	++++	+++	+++	
→ Zunahme des Verhältnisses Porenumfang/Porenfläche	++++	++++	+++	+++	
→ Zunahme der mittleren C-Aggregatgröße	+++	+++	++++	++	
→ Zunahme der Streuung der C-Aggregatgröße	+	+++	+++	+-	
→ Rückgang der Homogenität	++++	++++	+++	++++	
<b>Zunahme Bindemittelmenge</b>					
Partikelart	Buchenfasern	Fichtenfasern			Fichtenspäne
Rohdichte	0,90 g/cm <sup>3</sup>	0,90 g/cm <sup>3</sup>			0,90 g/cm <sup>3</sup>
→ Zunahme der mittleren Porengröße	++++	++++			++++
→ Zunahme der Streuung der Porengröße	++++	+++			++++
→ Rückgang des Verhältnisses Porenumfang/Porenfläche	+++	+++			++++
→ Zunahme der mittleren C-Aggregatgröße	++++	++++			++++
→ Zunahme der Streuung der C-Aggregatgröße	++++	++++			++++
→ Rückgang der Homogenität	++	++			++
<b>Abnahme Partikelgröße</b>					
Rohdichte	0,65 g/cm <sup>3</sup>	0,90 g/cm <sup>3</sup>			1,15 g/cm <sup>3</sup>
Bindemittelgehalt	30 %	10 %	30 %	50 %	30 %
→ Rückgang der mittleren Porengröße	++++	+++	+++	+++	++++
		+	+	+	
→ Rückgang der Streuung der Porengröße	++++	+++	+++	+++	++++
		+	+	+	
→ Zunahme des Verhältnisses Porenumfang/Porenfläche	++++	+++	+++	+++	++++
→ Rückgang der mittleren C-Aggregatgröße	++++	+++	+++	+++	+++
		+	+	+	
→ Rückgang der Streuung der C-Aggregatgröße	++++	+++	+++	+++	++++
		+	+	+	
→ Zunahme der Homogenität	++++	+++	+++	+++	+++
			+	+	
<b>Zunehmend längliche Gestalt der Partikel</b>					
Rohdichte	0,65 g/cm <sup>3</sup>	0,90 g/cm <sup>3</sup>			1,15 g/cm <sup>3</sup>
Bindemittelgehalt	30 %	10 %	30 %	30 %	30 %
→ Zunahme der Anisotropie	+++	+++	+++	+++	++++

+-: Kein eindeutiger Effekt; +: Leichter Effekt; ++: Mittelstarker Effekt; +++: Starker Effekt; ++++: Sehr starker Effekt

### 5.2.5 Einfluss der Holzwerkstoffparameter auf das Infiltrationsverhalten der C-Template

Die Untersuchung des Infiltrationsverhaltens der C-Template mit Vergleichsmedien wie Helium, destilliertem Wasser und Ethanol dient dem Herausarbeiten des prinzipiellen Einflusses der Holzwerkstoffparameter auf die Infiltrationsneigung und soll den Siliciererfolg der anschließenden Schmelzinfiltration mit erklären. Allerdings sei darauf hingewiesen, dass nicht direkt von dem Infiltrationsverhalten mit den Vergleichsmedien auf die Schmelzinfiltration mit Silicium geschlossen werden kann. Flüssiges Silicium zeigt ein deutlich unterschiedliches Benetzungsverhalten und unterschiedliche Viskosität. Nach KRENKEL (2000) verläuft die Infiltration von porösen C-Template mit flüssigem Silicium 13 - 22 mal schneller ab als zum Beispiel mit destilliertem Wasser (33). Zudem stellen Helium, Wasser und Ethanol nichtreaktive Infiltrationsmedien dar. Bei der Reaktionsinfiltration mit Silicium kommt es dagegen zur Reaktion mit dem Kohlenstoff ( $\text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{SiC}$ ), was mit einer Volumenzunahme und damit zunehmender Verringerung der Porosität sowie der Ausbildung von Temperaturgradienten verbunden ist. Für die Modellierung dieses komplexen Infiltrationsprozesses sei auf die Fachliteratur verwiesen (121,122). Die Untersuchung anhand der angeführten Vergleichsmedien erfährt dennoch dadurch ihre Berechtigung, dass sie Auskunft über die grundsätzliche Infiltrationseignung der Kohlenstoffkörper gibt und im Gegensatz zum Vorgang der Schmelzinfiltration die Beobachtung des Infiltrationsverlaufes zulässt. Bei der Untersuchung des Infiltrationsverhaltens von C/C-Werkstoffen als Prekursoren für faserverstärkte SiSiC-Keramik wurde destilliertes Wasser als Vergleichsmedium mit Erfolg eingesetzt (33).

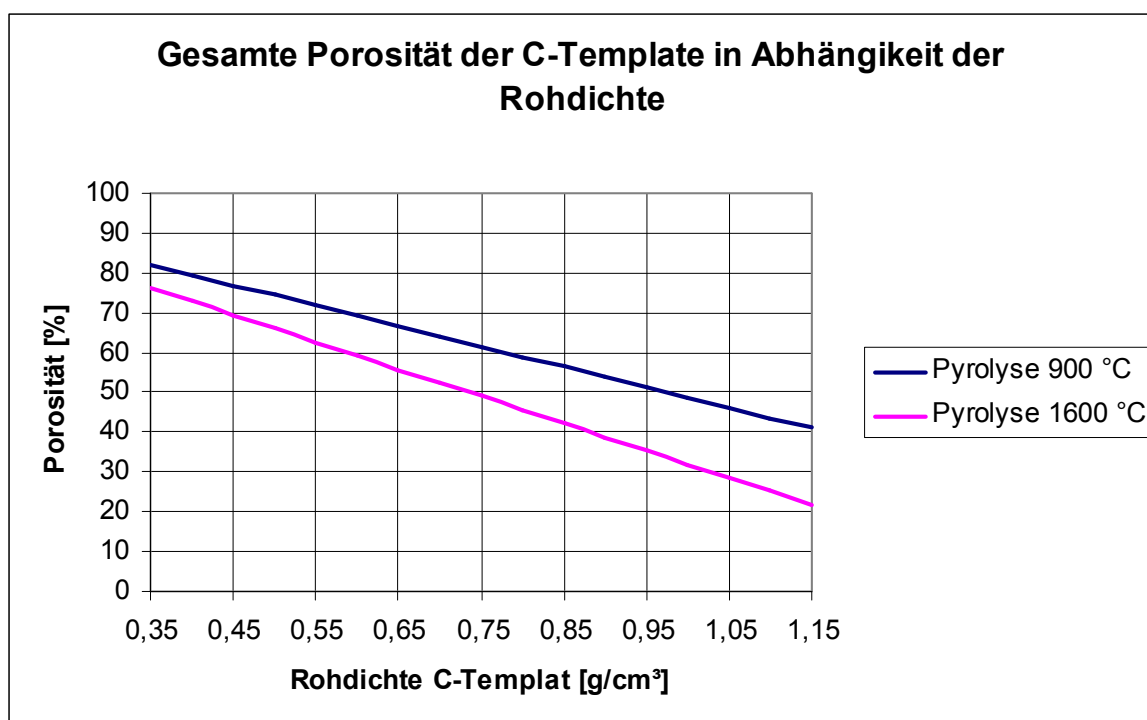
#### 5.2.5.1 Einfluss der Rohdichte

Der Einfluss der Rohdichte wird zunächst anhand von Buchenfaservarianten im Rohdichtebereich 0,5 bis 1,15 g/cm<sup>3</sup> mit 30 % Bindemittelanteil erläutert (Tabelle 64). Neben den Varianten, die bis 900 °C pyrolysiert wurden, sind auch bis 1600 °C karbonisierte Proben untersucht worden.

**Tab. 64:** Varianten auf der Basis der Buchenfasern für die Untersuchung des Einflusses Rohdichte auf das Infiltrationsverhalten der pyrolysierten Holzwerkstoffe; In Klammern steht die erfolgte Pyrolysetemperatur

	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
		0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15
<b>Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%</b>	<b>10</b>	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	<b>30</b>	A14 (900 °C)	A4 (900 °C) (1600°C)	A15 (900 °C)	A2 (900 °C) (1600°C)	A16 (900 °C)	A17 (900 °C)	A18 (900 °C)	A19 (900 °C)	A5 (900 °C) (1600°C)
	<b>50</b>	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

### Gesamtes Porenvolumen



**Abb. 81:** Gesamte Porosität der C-Template in Abhängigkeit der Rohdichte. Werte ermittelt auf der Basis von Heliumpyknometrie an gemahlenden Proben

Die gesamte Porosität der C-Template hängt in starkem Maße von deren Rohdichte ab. Der Zusammenhang ist in Formel 15 dargestellt, in der auch die Reindichte der Kohlenstoffkörper  $\rho_{\text{He}}$  berücksichtigt wird, welche in hohem Maße von der Pyrolysetemperatur beeinflusst ist.

$$P_{C\text{-Templat}} = 1 - \frac{\rho_{C\text{-Templat}}}{\rho_{\text{He}}(C\text{-Templat - gemahlen)}} \quad \text{Formel 15}$$

Darin bedeuten:

$P_{C\text{-Templat}}$ : Gesamte Porosität des C-Templates

$\rho_{C\text{-Templat}}$ : Rohdichte des C-Templates

$\rho_{He(C\text{-Templat-gemahlen})}$ : Heliumdichte des gemahlenden C-Templates

Während die mittels Heliumpyknometrie an gemahlenden Proben ermittelte Reindichte der Kohlenstoffkörper bei einer Pyrolysezieltemperatur von 900°C zwischen 1,93 und 1,95 g/cm<sup>3</sup> liegt, erniedrigt sich der Wert auf etwa 1,47 g/cm<sup>3</sup> bei einer Pyrolysetemperatur von 1600 °C. In Tabelle 65 ist beispielhaft das Ergebnis der Heliumpyknometrie der Varianten A3 und B1 im gemahlenden Zustand dargestellt. Man erkennt, dass in diesem Beispiel weder der Bindemittelgehalt noch die Holzart einen relevanten Einfluss auf die Reindichte haben, die Pyrolysetemperatur dagegen einen sehr großen. Der deutliche Rückgang der Reindichte bei biogenen Kohlenstoffen im Temperaturbereich der Pyrolyse > 900 °C wird in der Literatur in diesem Größenbereich bestätigt (92,111,112). KERCHER et al. (2003) entwickelten mittels Röntgenbeugungsuntersuchungen ein Quasiperkolationsmodell und erklärten den Rückgang der gemessenen Reindichte durch den Abschluss von Nanoporen. Die Ursache für die Bildung und den Abschluss dieser Nanoporosität mit steigender Pyrolysetemperatur (> ca. 900 °C) führten KERCHER et al. (2003) auf die ungleichmäßige Ausdehnung einzelner graphitartiger Schichten zurück (92).

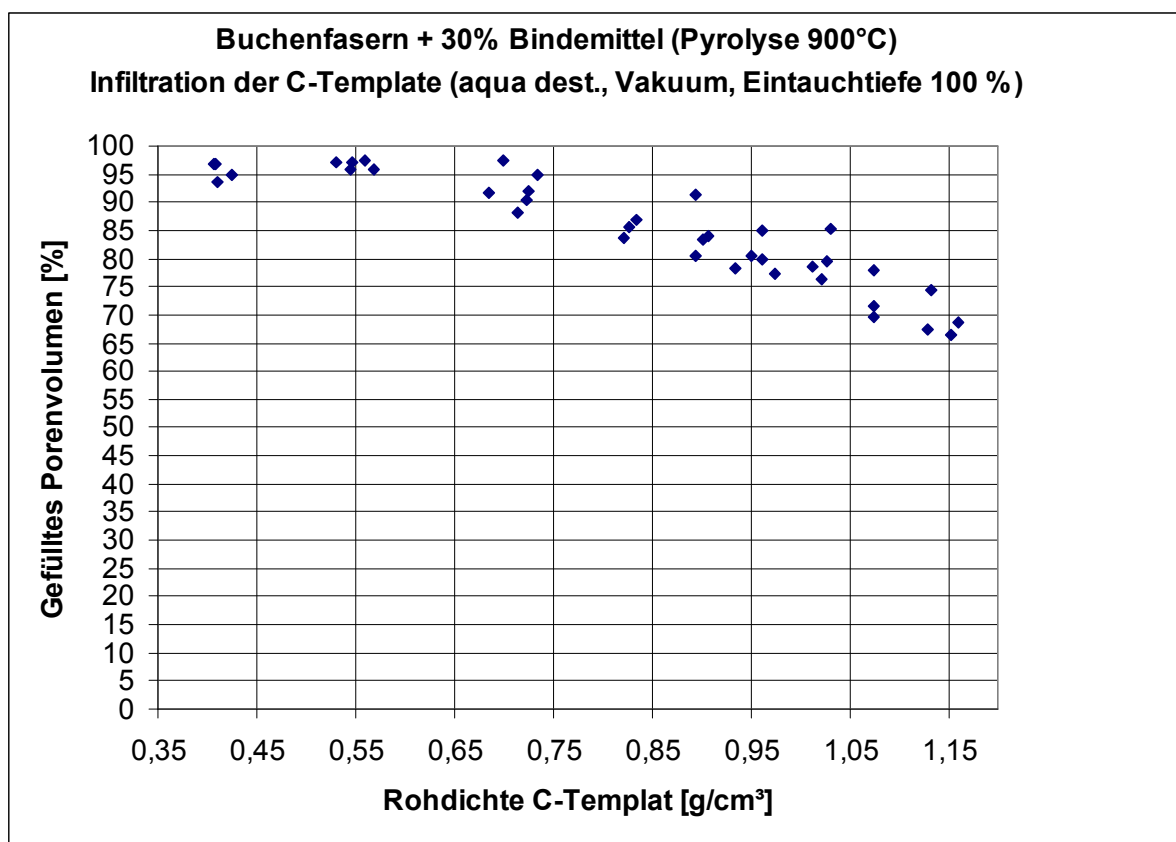
**Tab. 65:** Ergebnisse der Heliumpyknometrie pyrolysierter und gemahlener Holzwerkstoffe

Zyklus	Reindichte gemahlener Proben ermittelt mit Heliumpyknometrie (5 Messzyklen)			
	A3 900°C	B1 900 °C	A3 1600°C	B1 1600°C
1	1,9342	1,9504	1,4870	1,4749
2	1,9324	1,9493	1,4832	1,4758
3	1,9311	1,9497	1,4814	1,4750
4	1,9318	1,9506	1,4793	1,4732
5	1,9322	1,9506	1,4784	1,4712
<b>Mittelwert</b>	<b>1,9323</b>	<b>1,9501</b>	<b>1,4819</b>	<b>1,4740</b>
<b>Variationskoeffizient [%]</b>	<b>0,05</b>	<b>0,03</b>	<b>0,21</b>	<b>0,11</b>

In Abbildung 81 ist die gesamte Porosität der C-Templates in Abhängigkeit der Rohdichte bei den zwei unterschiedlichen Pyrolysetemperaturen dargestellt. Aufgrund der niedrigeren Reindichte des Kohlenstoffes liegt die Porosität bei der Pyrolysetemperatur von 1600 °C

deutlich niedriger. Allerdings liegt diesen Werten die mittels Heliumpyknometrie an gemahlene Proben gemessene Reindichte zugrunde. Die geschlossene Porosität der Nanoporen, die durch den Mahlprozess mit einer Kugelmühle nicht aufgebrochen werden konnten und für das Helium beim Messvorgang verschlossen blieben, wurde demnach nicht berücksichtigt. Die bei der Pyrolysetemperatur von 1600 °C angegebene Porosität beinhaltet folglich nicht die abgeschlossenen Poren im Nanometer-Bereich, die beim Mahlprozess intakt blieben. Der Volumenanteil dieser Nanoporen kann nicht beziffert werden.

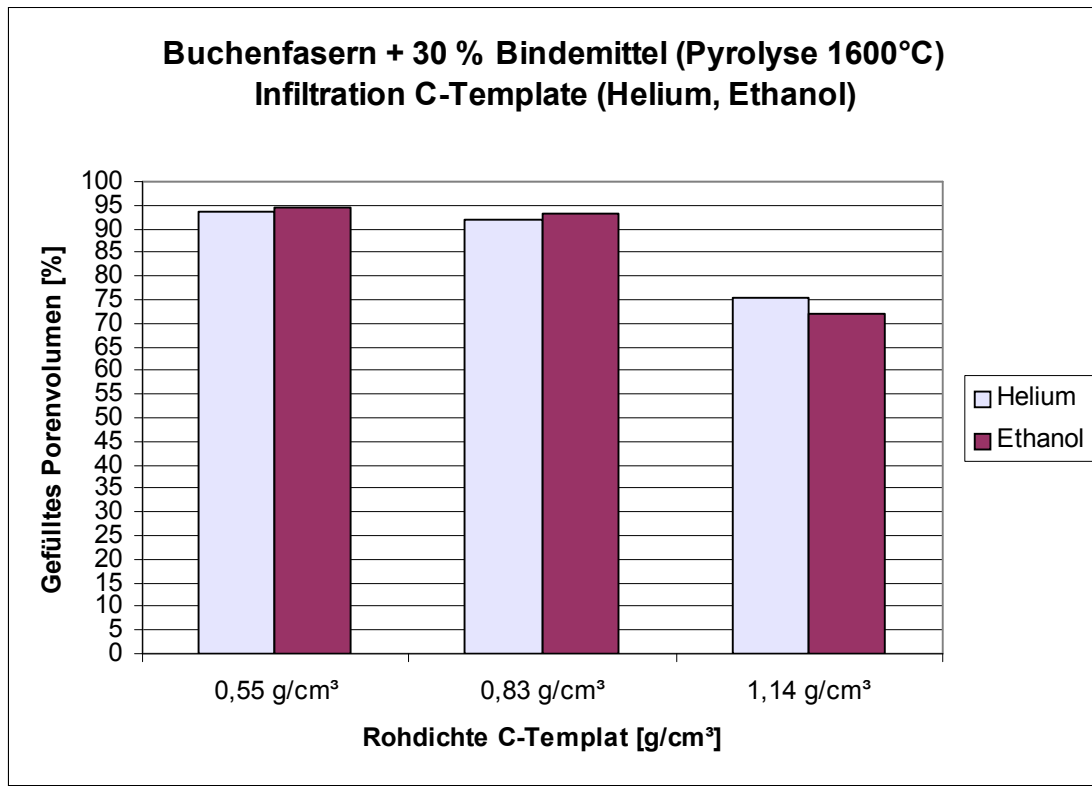
#### *Befüllbare (offene) Porosität*



**Abb. 82:** Gefülltes Porenvolumen nach Vakuuminfiltration pyrolysiertes Holzwerkstoffe (A14,A4,A15,A2,A16,A17,A18,A19,A5) in Anlehnung an DIN 51918; Einfluss der Rohdichte

In Abbildung 82 ist das Ergebnis der in Anlehnung an DIN 51918 durchgeführten Vakuuminfiltration dargestellt. Bis zu einer Rohdichte der C-Template von 0,7 g/cm<sup>3</sup> wird etwa 95 % der gesamten Porosität mit Wasser gefüllt. Bei weiter steigender Rohdichte erniedrigt sich dieser hohe Wert auf letztlich 65 % bei einer Rohdichte von 1,15 g/cm<sup>3</sup>. Während demnach bei geringen Rohdichten die Porosität größtenteils offen, das heißt von

außen zugänglich war, schließen sich mit steigender Verdichtung die Poren zunehmend ab (siehe Kapitel 5.2.4.1) und sind somit immer schwerer von außen erreichbar.

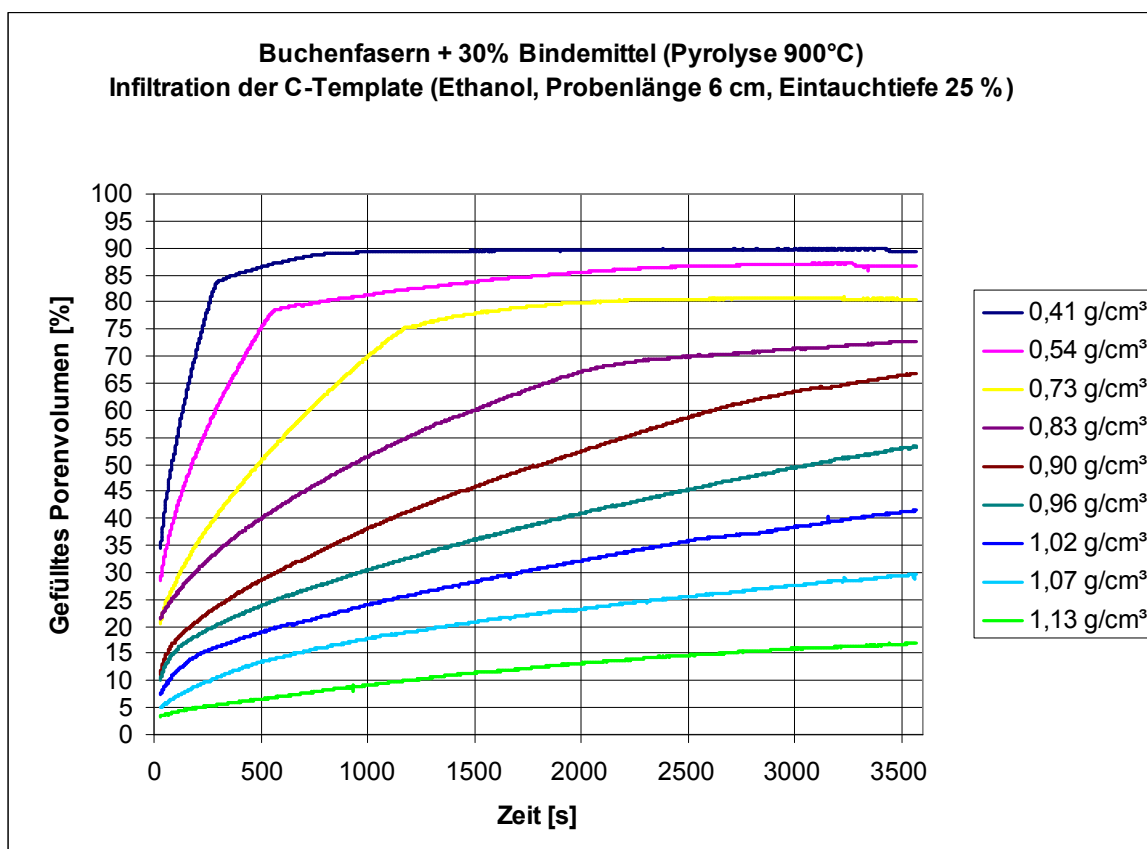


**Abb. 83:** Gefülltes Porenvolumen pyrolysierter Holzwerkstoffe (A4,A2,A5) nach Vakuuminfiltration mit Ethanol sowie bei der Heliumpyknometrie; Einfluss der Rohdichte

Bei der Infiltration der bis 1600 °C pyrolysierten Proben mit Helium bzw. Ethanol zeigte sich ein ähnliches Verhalten (Abbildung 83). Der Anteil der infiltrierbaren Porosität liegt bei der Rohdichte des C-Templates von 0,55 g/cm<sup>3</sup> zunächst bei etwa 95 %, erniedrigt sich leicht bei der Erhöhung der Rohdichte auf 0,83 g/cm<sup>3</sup> und fällt schließlich deutlich auf ca. 75 % bei 1,14 g/cm<sup>3</sup> ab.



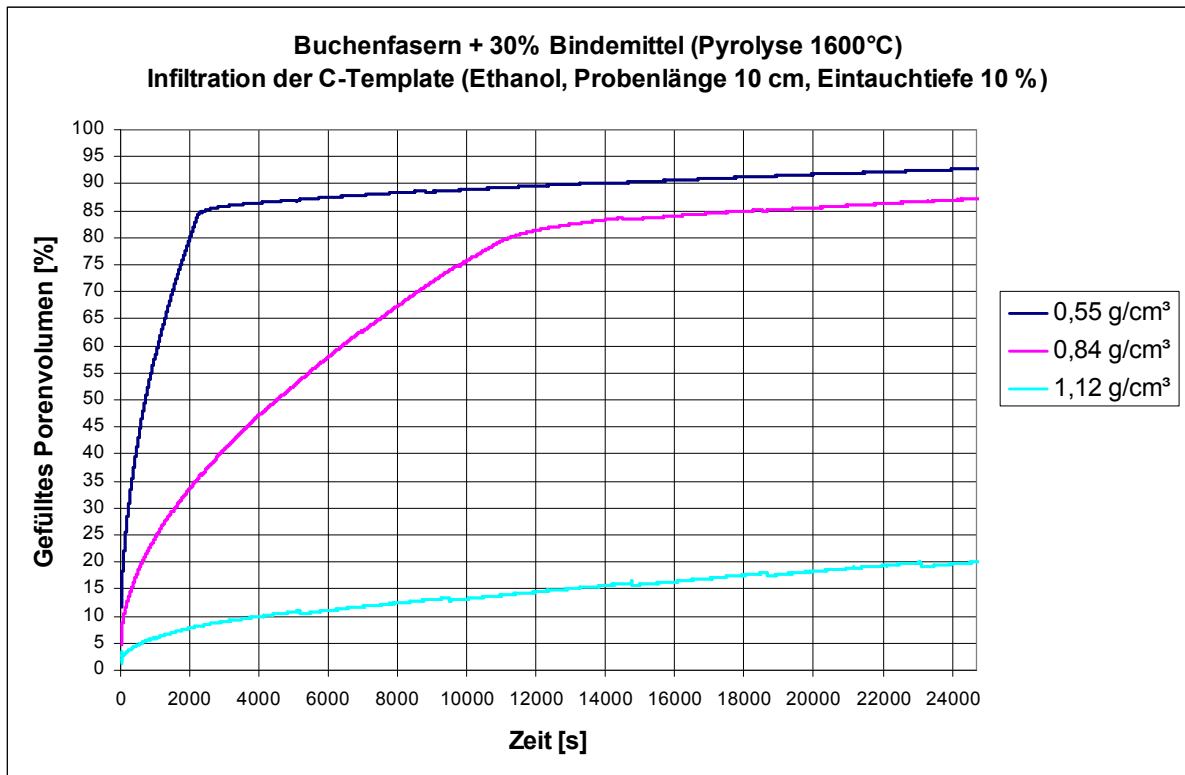
## Infiltrationsgeschwindigkeit



**Abb. 84:** Infiltrationsverlauf der Kapillarinfiltration mit Ethanol bei pyrolysierten Holzwerkstoffen (Varianten A14,A4,A15,A2,A16,A17,A18,A19,A5) Einfluss der Rohdichte

Abbildung 84 zeigt den einständigen Infiltrationsverlauf der Kohlenstoffkörper, die zu 25 % ihrer Länge in Ethanol eingetaucht waren. Diese Infiltration erfolgte ausschließlich auf der Basis von Kapillareffekten. Die maximal zu erreichende Steighöhe für das Ethanol betrug 45 mm. Man erkennt, dass nach Ablauf der einständigen Infiltration mit zunehmender Rohdichte der Anteil der gefüllten Poren zurückgeht. Dieser Effekt ist dabei weitaus stärker ausgeprägt als bei der Vakuumfiltration. Die Infiltrationsgeschwindigkeit nimmt stetig mit steigender Rohdichte der Kohlenstoffkörper ab. Das bedeutet, dass es mit steigender Verdichtung zunehmend länger dauert, bis der maximale Porenfüllungsgrad erreicht ist. Während bei einer Rohdichte von 0,41 g/cm<sup>3</sup> bereits nach etwa 700 s ein maximaler Porenfüllungsgrad von 90 % erreicht wurde, sind bei der Dichte von 1,13 g/cm<sup>3</sup> nach 3600 s erst etwa 15 % der gesamten Poren gefüllt, und der bei dieser Rohdichte erreichbare Porenfüllungsgrad von etwa 65 % (Abbildung 82) ist noch deutlich unterschritten. Auch die

Kapillarinfiltration der bis 1600 °C pyrolysierten Proben zeigt eine sehr starke Abhängigkeit der Infiltrationsgeschwindigkeit von der Rohdichte der C-Templete (Abbildung 85).



**Abb. 85:** Infiltrationsverlauf der Kapillarinfiltration mit Ethanol bei pyrolysierten Holzwerkstoffen (Varianten A4,A2,A5); Einfluss der Rohdichte

Bei der Betrachtung von Kapillareffekten ist bekannt, dass die Porengröße von großer Bedeutung ist. Nach der HAGEN-POISEUILLSCHEM Gleichung (Formel 16) steigt die durch eine kreisrunde Pore perkolierende Flüssigkeitsmenge mit der vierten Potenz des Porendurchmessers (114,115).

$$Q = \frac{\pi \cdot d^4 \cdot \Delta P}{128 \cdot \eta \cdot l} \quad \text{Formel 16}$$

Darin bedeuten:

Q: Perkolierte Flüssigkeitsmenge

$\pi$ : Kreiszahl

$\Delta P$ : Druckdifferenz

$\eta$ : Viskosität der Flüssigkeit

l: Fließstrecke

Berücksichtigt man zudem die Druckpotentialdifferenz  $\Delta P$ , welche bei einem kapillaren Aufstieg einer Flüssigkeit gegen die Schwerkraft herrscht, ergibt sich aus dieser Formel die kapillare Steiggeschwindigkeit in der Pore  $\Delta h/\Delta t$  (33,113,116):

$$\frac{\Delta h}{\Delta t} = \frac{d^2}{32 \cdot \eta \cdot h \cdot V_w^2} \cdot \left( \frac{4 \cdot \sigma \cdot \cos \vartheta}{d} - \rho \cdot g \cdot h \right) \quad \text{Formel 17}$$

Kapillardruck
Gewichtsdruck  
Druckdifferenz  $\Delta P$

darin bedeuten:

$\Delta h$ : Steighöhendifferenz

$\Delta t$ : Zeitspanne

$d$ : Porendurchmesser

$\eta$ : Viskosität der Flüssigkeit

$h$ : Steighöhe

$V_w$ : Verwindungsfaktor (Berücksichtigung der Abweichung von einem geradlinigen Verlauf der Kapillaren (33)):

$\sigma$ : Oberflächenspannung der Flüssigkeit

$\vartheta$ : Benetzungswinkel der Flüssigkeit mit dem Feststoff

$\rho$ : Rohdichte der Flüssigkeit

$g$ : Erdbeschleunigung

Demnach ist die kapillare Steiggeschwindigkeit dem Porendurchmesser proportional. Allerdings ist anzumerken, dass die angeführten Gesetzmäßigkeiten sich auf kreisrunde Poren beziehen und eine laminare Strömung der Flüssigkeit voraussetzen. Bei der Betrachtung der typischen Porensysteme der in dieser Arbeit vorgestellten Kohlenstoffkörper (Kapitel 5.2.4), werden diese Voraussetzungen jedoch keinesfalls erfüllt.

Neben der Porengröße ist auch die Porenvernetztheit für die Infiltration von großer Bedeutung (114,117,118). Je besser die einzelnen Poren vernetzt sind, desto mehr Poren können zu dem Infiltrationsvorgang beitragen und desto schneller läuft dieser ab. Eine genaue Beschreibung der Abhängigkeit des Infiltrationsverhaltens von dem Porensystem der in dieser Arbeit vorgestellten Kohlenstoffkörper erfordert die Entwicklung eines speziellen Poren- bzw.

Porenetzwerkmodells. Das Aufstellen eines derartigen Modells würde den Rahmen dieser Dissertation weitaus sprengen. Beispielhaft für die Entwicklung von Poren- bzw. Porenetzwerkmodellen sei auf die Fachliteratur verwiesen (118,119,120).

Generell kann jedoch festgehalten werden, dass in erster Linie folgende Punkte für eine schnelle Infiltration bei den in dieser Arbeit untersuchten Kohlenstoffkörpern verantwortlich sind:

- Große Porenabmessungen (hoher repräsentativer Porendurchmesser)
- Hoher Anteil offener Poren
- Hohe Porenvernetzung

Der Rückgang der Infiltrationsgeschwindigkeit mit zunehmender Rohdichte der C-Temple ist demnach einerseits auf die kleiner werden Porendurchmesser des Porensystems zurückzuführen, was durch den Rückgang der mittleren Porendurchmesser gekennzeichnet ist (siehe Kapitel 5.2.4.1). Zusätzlich fallen aufgrund der verstärkten Ausbildung einer geschlossenen Porosität immer mehr Poren für den Flüssigkeitstransport aus (Abbildungen 82, 83), und die Porenvernetzung geht zurück.

### 5.2.5.2 Einfluss der Bindemittelmenge

Der Einfluss der Bindemittelmenge auf das Infiltrationsverhalten soll anhand folgender Varianten, welche in Tabelle 66 aufgeführt sind, erläutert werden.

**Tab. 66:** Varianten auf Basis von Buchenfasern (A), Fichtenspänen (B) und Fichtenfasern (C) sowie Cellulosefasern (D) für die Untersuchung des Einflusses der Bindemittelmenge auf das Infiltrationsverhalten der C-Template. In Klammern steht die erfolgte Pyrolysetemperatur.

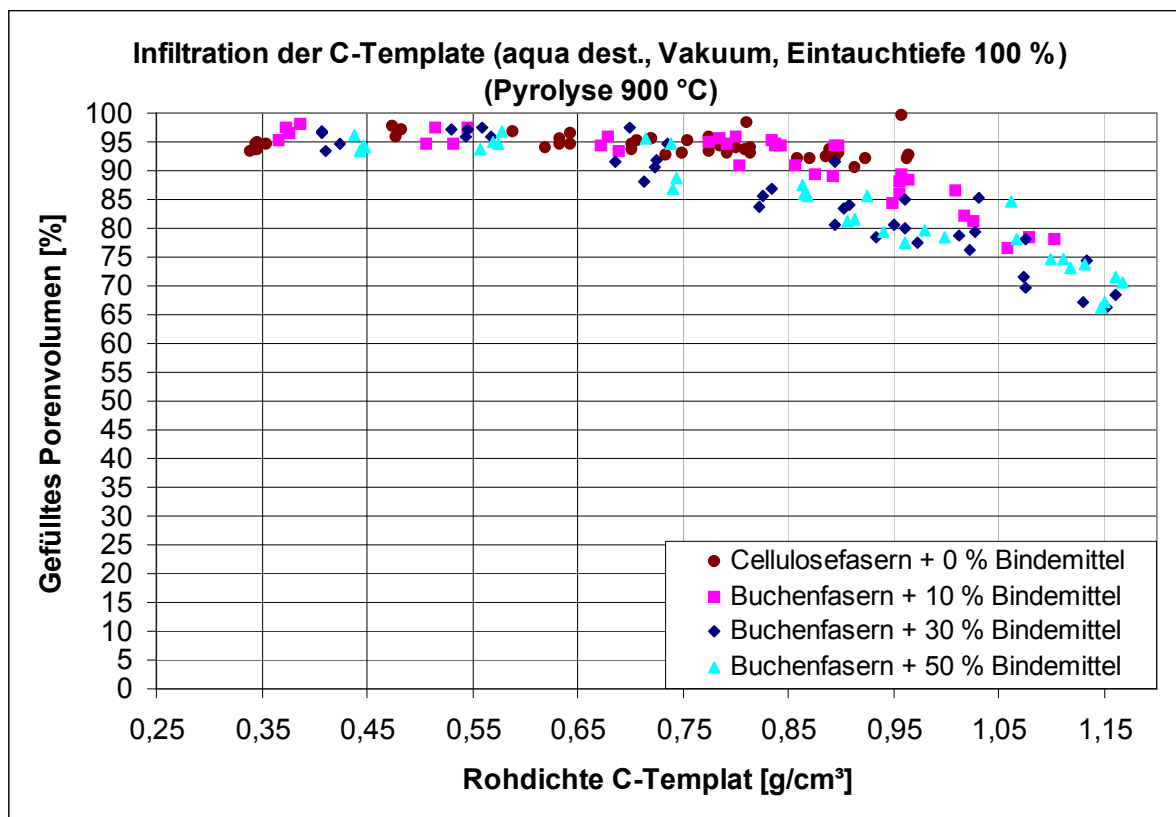
		<b>Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm<sup>3</sup></b>								
		<b>0,50</b>	<b>0,65</b>	<b>0,80</b>	<b>0,90</b>	<b>0,95</b>	<b>1,00</b>	<b>1,05</b>	<b>1,1</b>	<b>1,15</b>
<b>Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%</b>	<b>0</b>	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9
	<b>10</b>	A6 (900 °C)	A7 (900 °C)	A8 (900 °C)	A1/B1 (900 °C) (1600°C) C1 (900 °C)	A9 (900 °C)	A10 (900 °C)	A11 (900 °C)	A12 (900 °C)	A13 (900 °C)
	<b>30</b>	A14 (900 °C)	A4 (900 °C) (1600°C)	A15 (900 °C)	A2/B2 (900 °C) (1600°C) C2 (900 °C)	A16 (900 °C)	A17 (900 °C)	A18 (900 °C)	A19 (900 °C)	A5 (900 °C) (1600°C)
	<b>50</b>	A20 (900 °C)	A21 (900 °C)	A22 (900 °C)	A3/B3 (900 °C) (1600°C) C3 (900 °C)	A23 (900 °C)	A24 (900 °C)	A25 (900 °C)	A26 (900 °C)	A27 (900 °C)

#### *Befüllbare (offene) Porosität*

Bei der Vakuumfiltration der bis 900 °C pyrolysierten Proben auf der Basis von Cellulose- und Buchenfasern wird bei allen vier Bindemittelmengenvarianten (0 %, 10 %, 30 %, 50 %) bei geringer Rohdichte der C-Template ein hoher Porenfüllungsgrad mit etwa 95 % erreicht (Abbildung 86). Während dieses hohe Niveau bei dem System Cellulosefasern + 0 % Bindemittel bis zu einer Rohdichte von über 95 g/cm<sup>3</sup> nahezu beibehalten wird, ist bei den Varianten mit Bindemittel ein Abfall des Anteils der gefüllten Poren mit zunehmender Rohdichte feststellbar. Dabei setzt dieser Rückgang des Porenfüllungsgrades bei dem Bindemittelgehalt von 10 % später ein als bei Varianten mit einem Bindemittelanteil von 30 bzw. 50 %, welche mit etwa 65 % bei einer Rohdichte der C-Template von 1,15 g/cm<sup>3</sup> zusätzlich den geringsten Wert erreichen. Um den Einfluss des Bindemittelgehaltes auf den Porenfüllungsgrad statistisch abzusichern, erfolgte eine Kovarianzanalyse (gesättigtes Modell). Dieser Kovarianzanalyse wurde eine quadratische Abhängigkeit des

Porenfüllungsgrades von der Rohdichte der Kohlenstoffkörper zugrundegelegt. Nach dem Herausrechnen des Einflusses der Rohdichte ergeben sich bezüglich des Einflusses des Bindemittelgehaltes die Signifikanzen, die in Tabelle 67 aufgeführt sind.

**Abb. 86:** Gefülltes Porenvolumen in Abhängigkeit der Rohdichte nach Vakuumfiltration pyrolysiertes Holzwerkstoffe mit unterschiedlichem Bindemittelgehalt in Anlehnung an DIN 51918

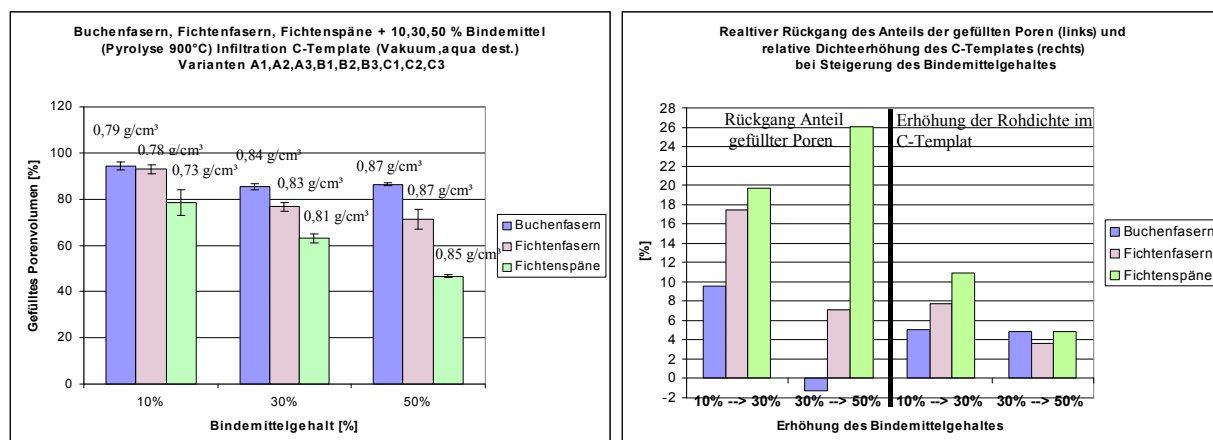


Demnach zeigen erst die Varianten mit 30 und 50 % Bindemittelgehalt einen signifikant geringeren Porenfüllungsgrad als die Varianten ohne Bindemittel. Die Erhöhung des Bindemittelanteils von 10 auf 30 bzw. 50 % führt ebenfalls zu einem höchst signifikanten Unterschied. Im Gegensatz dazu ist statistisch kein eindeutiger Unterschied zwischen den Varianten mit 30 und 50 % Bindemittel feststellbar. Diese Ergebnisse zeigen, dass mit steigendem Bindemittelgehalt der Anteil der offenen Porosität zurückgeht. Zurückzuführen ist dies auf die im Kapitel 5.2.4.2 diskutierte verstärkte Ausbildung von Kohlenstoffaggregaten mit steigendem Bindemittelgehalt. Dies führt zu einem größeren Porensystem mit geringerer Porenvernetzung, was einen geringeren Anteil offener Poren zur Folge hat. Allerdings ist dieser Effekt bei den Varianten auf Basis der Cellulose- und Buchenfasern nicht allzu stark ausgebildet und führt nur bei erheblichen Unterschieden im Bindemittelgehalt zu einem signifikanten Unterschied im Porenfüllungsgrad.

**Tab. 67:** Signifikanz der Unterschiede im Porenfüllungsgrad bei pyrolysierten Holzwerkstoffen; Einfluss der Bindemittelmenge. Kovarianzanalyse (gesättigtes Modell): Abhängige Variable: Porenfüllungsgrad; Faktor: Bindemittelgehalt; Kovariaten:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$ ,  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$

	<b>Signifikanz des Unterschiedes im Porenfüllungsgrad Bindemittelmengeneffekt (Kovarianzanalyse)</b>			
	Cellulosefasern + 0 % Bindemittel	Buchenfasern + 10 % Bindemittel	Buchenfasern +30 % Bindemittel	Buchenfasern +50 % Bindemittel
Cellulosefasern + 0 % Bindemittel	-----	0,163 (F-Wert: 1,982)	0,000 (F-Wert: 33,987)	0,000 (F-Wert: 47,131)
Buchenfasern + 10 % Bindemittel	0,163 (F-Wert: 1,982)	-----	0,000 (F-Wert: 39,626)	0,000 (F-Wert: 30,445)
Buchenfasern +30 % Bindemittel	0,000 (F-Wert: 33,987)	0,000 (F-Wert: 39,626)	-----	0,217 (F-Wert: 1,555)
Buchenfasern +50 % Bindemittel	0,000 (F-Wert: 47,131)	0,000 (F-Wert: 30,445)	0,217 (F-Wert: 1,555)	-----

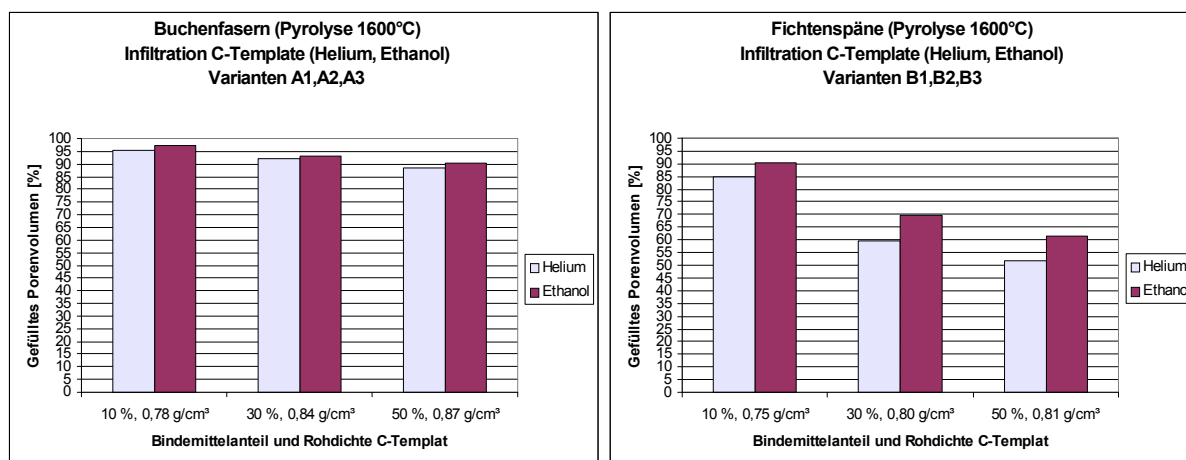
In Abbildung 87 ist die Auswirkung des Bindemittelgehaltes auf den Porenfüllungsgrad der C-Template bei unterschiedlicher Partikelgestalt bei der Ausgangsrohddichte von  $0,9 \text{ g/cm}^3$  im Holzwerkstoff dargestellt. In dem Balkendiagramm ist bei allen Partikelarten ein Rückgang des Anteils der gefüllten Poren mit steigendem Bindemittelgehalt feststellbar (Abbildung 87 links). Allerdings ist zu berücksichtigen, dass sich die Rohddichte der C-Template aufgrund der verschiedenen Bindemittelanteile unterscheiden. Demnach herrschen keine ceteris paribus-Bedingungen für das Herausarbeiten des Bindemittelleffektes. Denn die steigende Rohddichte könnte ebenfalls die Ursache für den Rückgang des Porenfüllungsgrades sein (Kapitel 5.2.5.1). Im Gegensatz zu der Auswertung der großen Versuchsmatrix (A1-A27) kann hier der Effekt der Rohddichte nicht herauspartialisiert werden, da hier nur eine Dichtestufe (Rohddichte Holzwerkstoff  $0,9 \text{ g/cm}^3$ ) vorliegt. Betrachtet man den relativen Rückgang des Porenfüllungsgrades (Abbildung 87 rechts), erkennt man einen deutlichen Anstieg des Rückgangs mit zunehmender Partikelgröße. Besonders deutlich ist der Unterschied bei der Erhöhung des Bindemittelgehaltes von 30 auf 50 %. Während bei den Buchenfasern ein geringer Anstieg des Porenfüllungsgrades um 1,3 % verzeichnet wurde, zeigten dagegen die Varianten auf der Basis der größeren Fichtenfaserpartikel einen Rückgang von 7 %. Bei den C-Template der Fichtenspanvarianten lag der Rückgang der Porenfüllung sogar bei 26 %.



**Abb. 87:** Links: Gefülltes Porenvolumen nach Vakuuminfiltration pyrolysierter Holzwerkstoffe auf der Basis von Buchen- und Fichtenfasern sowie Fichtenspänen mit unterschiedlichem Bindemittelgehalt in Anlehnung an DIN 51918; Rechts: Gegenüberstellung des Rückganges der Porenfüllung und Erhöhung der Rohdichte im C-Templant mit steigendem Bindemittelgehalt bei Holzwerkstoffsystemen auf der Basis von Buchen- und Fichtenfasern sowie Fichtenspänen

Der relative Anstieg der Rohdichte im C-Templant ist jedoch bei allen drei Partikelarten mit Werten zwischen 3 bis 5 % vergleichbar. Demnach reagieren die Varianten auf der Basis größerer Partikel deutlich stärker auf eine Erhöhung des Bindemittelanteils in Bezug auf den Anteil der offenen an der gesamten Porosität im C-Templant.

Mit steigender Partikelgröße geht die Anzahl der interpartikulären Poren zurück, was zu einer Verringerung der Porenvernetzung führt (Kapitel 5.2.2.3 und 5.2.4.3). Eine zusätzliche Verschlechterung der Porenvernetzung durch erhöhten Bindemittelseinsatz wirkt sich bei größeren Partikeln demnach erheblich stärker aus. Darüber hinaus nimmt mit steigender Partikelgröße die Anzahl intrapartikulärer Poren (Zelllumina) zu, die bei Erhöhung des Bindemittelseinsatzes zunehmend verschlossen werden, was den Anteil offener Poren zusätzlich herabsetzt (Abbildung 47).

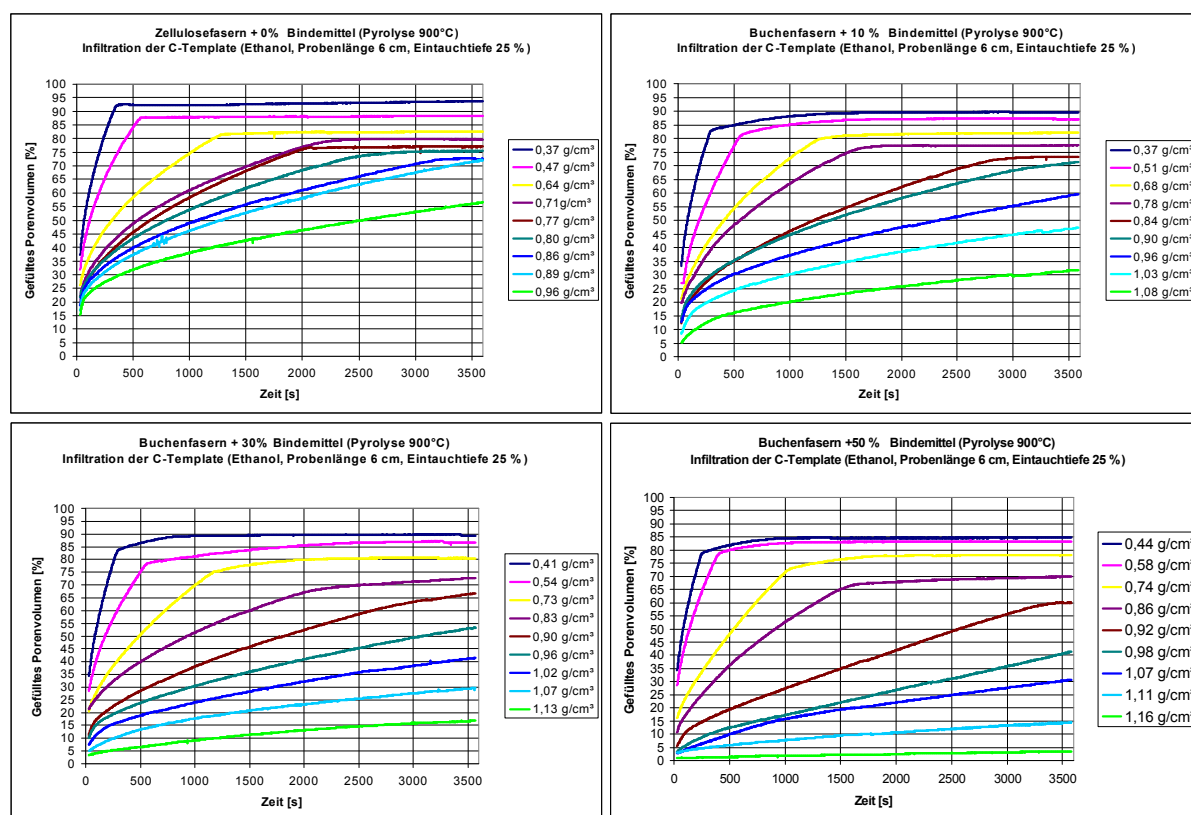


**Abb. 88:** Gefülltes Porenvolumen pyrolysierter Holzwerkstoffe (A1,A2,A3 und B1,B2,B3) nach Infiltration mit Ethanol und Helium



Die Infiltration der bis 1600 °C pyrolysierten Proben bestätigt die unterschiedlich stark ausgeprägte Reaktion der Faser- und Spanvarianten auf die Erhöhung des Bindemittelgehaltes in Bezug auf den Anteil offener Poren (Abbildung 88). Während die Varianten auf Basis der Buchenfasern mit steigendem Bindemittelgehalt nur einen geringen Rückgang des Porenfüllungsgrades von 95 auf 90 % zeigen, erniedrigt sich dieser bei den C-Templaten der B-Varianten je nach Messmethode von 90 bzw. 85 % auf schließlich 60 bzw. 50 %.

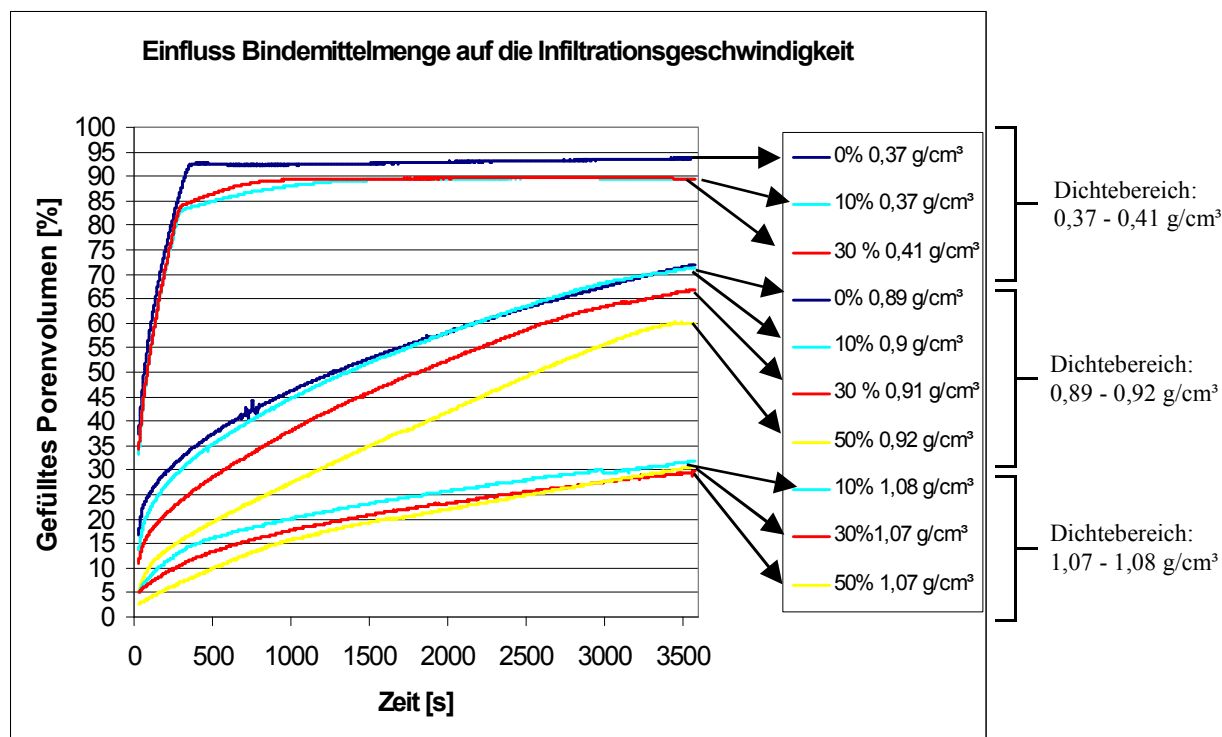
### *Infiltrationsgeschwindigkeit*



**Abb. 89:** Infiltrationsverlauf der Kapillarinfiltration mit Ethanol in Abhängigkeit der Rohdichte bei pyrolysierten Holzwerkstoffen auf der Basis von Cellulose- und Buchenfasern; Einfluss der Bindemittelmenge

Bei allen in Abbildung 89 abgebildeten Infiltrationskurven der vier Bindemittelgehaltvarianten auf der Basis der Buchen- und Cellulosefasern ist ein deutlicher Rückgang der Infiltrationsgeschwindigkeit mit zunehmender Rohdichte der Kohlenstoffkörper zu erkennen. Mit steigender Rohdichte dauert es demnach zunehmend länger, bis der Porenfüllungsgrad den höchsten Wert erreicht hat. Um den reinen Einfluss des Bindemittelgehaltes auf die Infiltrationsgeschwindigkeit unter ceteris paribus-Bedingungen zu ermitteln, müssen Infiltrationsverläufe der einzelnen Holzwerkstoffsysteme mit unterschiedlichem Klebstoffgehalt bei vergleichbarer Rohdichte der C-Template

gegenübergestellt werden. Dies ist in Abbildung 90 in drei Dichtebereichen ( $0,37 - 0,41 \text{ g/cm}^3$ ,  $0,89 - 0,92 \text{ g/cm}^3$  und  $1,07 - 1,08 \text{ g/cm}^3$ ) dargestellt.



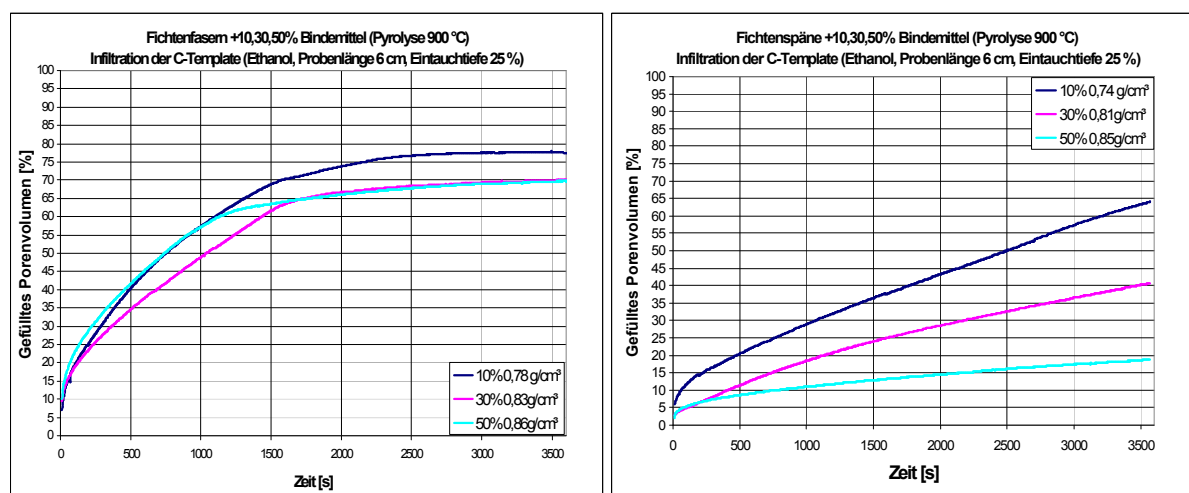
**Abb. 90:** Vergleich des Infiltrationsverlaufes der Kapillarinfiltration mit Ethanol bei pyrolysierten Holzwerkstoffen auf der Basis von Cellulose- bzw. Buchenfasern mit unterschiedlichem Bindemittelanteil bei vergleichbarer Rohdichte

Man erkennt, dass in den drei abgebildeten Dichtebereichen eine Zunahme des Bindemittelgehaltes zu einer geringfügigen Verringerung der Infiltrationsgeschwindigkeit führt. Dieser Effekt des Bindemittelanteiles ist in Abbildung 90 bei der Rohdichtestufe  $0,89 - 0,92 \text{ g/cm}^3$  am deutlichsten ausgeprägt. Im Dichtebereich darunter ( $0,37 - 0,41 \text{ g/cm}^3$ ) und darüber ( $1,07 - 1,08 \text{ g/cm}^3$ ) fällt der Effekt erheblich geringer aus.

Wird der Bindemittelgehalt erhöht, führt dies einerseits zu einem größeren Porensystem im C-Templat mit größeren Porenabmessungen, was für eine schnelle Infiltration von Vorteil ist (Kapitel 5.2.4.2). Andererseits kommt es zu einer Verringerung der offenen Porosität und Porenvernetzung (Abbildungen 86, 87, 88), was einer schnellen Infiltration entgegenwirkt. Bei den hier dargestellten Holzwerkstoffsystemen auf der Basis von Cellulose- und Buchenfasern scheint die Wirkung der zunehmenden Reduktion der offenen Porosität und Porenvernetzung mit Erhöhung des Bindemittelgehaltes etwas zu überwiegen, so dass insgesamt die Infiltrationsgeschwindigkeit zurückgeht.

Auch bei der Infiltrationsgeschwindigkeit galt es zu prüfen, inwieweit sich die Wirkung des Bindemittelgehaltes bei anderen Holzpartikeln bestätigt. Die im geringeren Umfang

untersuchten Varianten auf der Basis der Fichtenfasern und Fichtenspäne lassen jedoch keinen ceteris paribus -Vergleich zu, da hier der Vergleich der Infiltrationsgeschwindigkeit bei

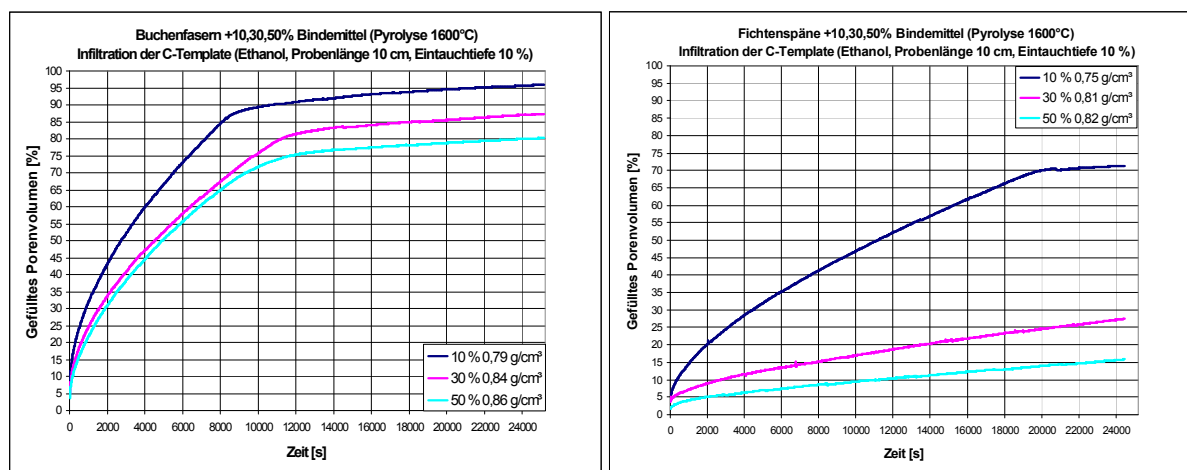


**Abb. 91:** Infiltrationsverlauf der Kapillarinfiltration mit Ethanol bei pyrolysierten Holzwerkstoffen auf der Basis von Fichtenfasern und Fichtenspänen (Varianten C1,C2,C3 bzw. B1,B2,B3); Einfluss Bindemittelmenge

unterschiedlicher Rohdichte der C-Template erfolgen muss (Abbildung 91). Bei den Kohlenstoffkörpern auf der Basis der Fichtenfasern zeigt die Variante mit dem größten Bindemittelgehalt (C3) mit die höchste Infiltrationsgeschwindigkeit. Dies ist insofern besonders erstaunlich, da die Rohdichte des C-Template mit  $0,86 \text{ g/cm}^3$  deutlich höher liegt als bei den anderen beiden Systemen. Bei den Fichtenfasern scheint sich die Vergrößerung der Porendurchmesser durch die Erhöhung des Bindemittelgehaltes besonders auf die Infiltrationsgeschwindigkeit auszuwirken und den Effekt der Reduktion der offenen Porosität und Porenvernetzung im Kohlenstoffkörper zu übertreffen. Die Fichtenspäne zeigen dagegen ein erheblich anderes Verhalten (Abbildung 91 rechts). Dort erniedrigt sich die Infiltrationsgeschwindigkeit deutlich mit zunehmendem Bindemittelgehalt. In dem erheblichen Rückgang der Infiltrationsgeschwindigkeit spiegelt sich der bereits diskutierte starke Rückgang der offenen Porosität und Porenvernetzung der Kohlenstoffkörper auf Spanbasis wider, die durch die steigende Bindemittelmenge einerseits direkt durch die Veränderung der Porenstruktur und zusätzlich indirekt durch die Erhöhung der Rohdichte im C-Template verursacht wird.

Bei den bis  $1600 \text{ °C}$  pyrolysierten Proben wurde der Einfluss des Bindemittelgehaltes auf die Infiltrationsgeschwindigkeit der C-Template anhand von Varianten auf der Basis von Buchenfasern und Fichtenspänen untersucht (Abbildung 92). Bei den Buchenfasern geht die Infiltrationsgeschwindigkeit mit zunehmendem Bindemittelgehalt zurück. Demnach übertrifft bei den Buchenfasern wie bei den bis  $900 \text{ °C}$  pyrolysierten Proben bereits besprochen der

Effekt des Porenverschlusses die Steigerung der Porendurchmesser. Auch bei den Varianten auf der Basis der Fichtenspäne, die bis 1600 °C pyrolysiert wurden, bestätigt sich der bereits bei dieser Partikelart dargestellte Bindemittelmengeneffekt in Bezug auf die Infiltrationsgeschwindigkeit. Diese geht deutlich mit zunehmendem Bindemittelgehalt aufgrund der starken Reduktion der offenen Porosität sowie Porenvernetzung zurück.



**Abb. 92:** Infiltrationsverlauf der Kapillarinfiltration mit Ethanol bei pyrolysierten Holzwerkstoffen auf der Basis von Buchenfasern und Fichtenspänen (Varianten A1,A2,A3 bzw. B1,B2,B3); Einfluss Bindemittelmenge

### 5.2.5.3 Einfluss der Partikelgestalt

#### Varianten

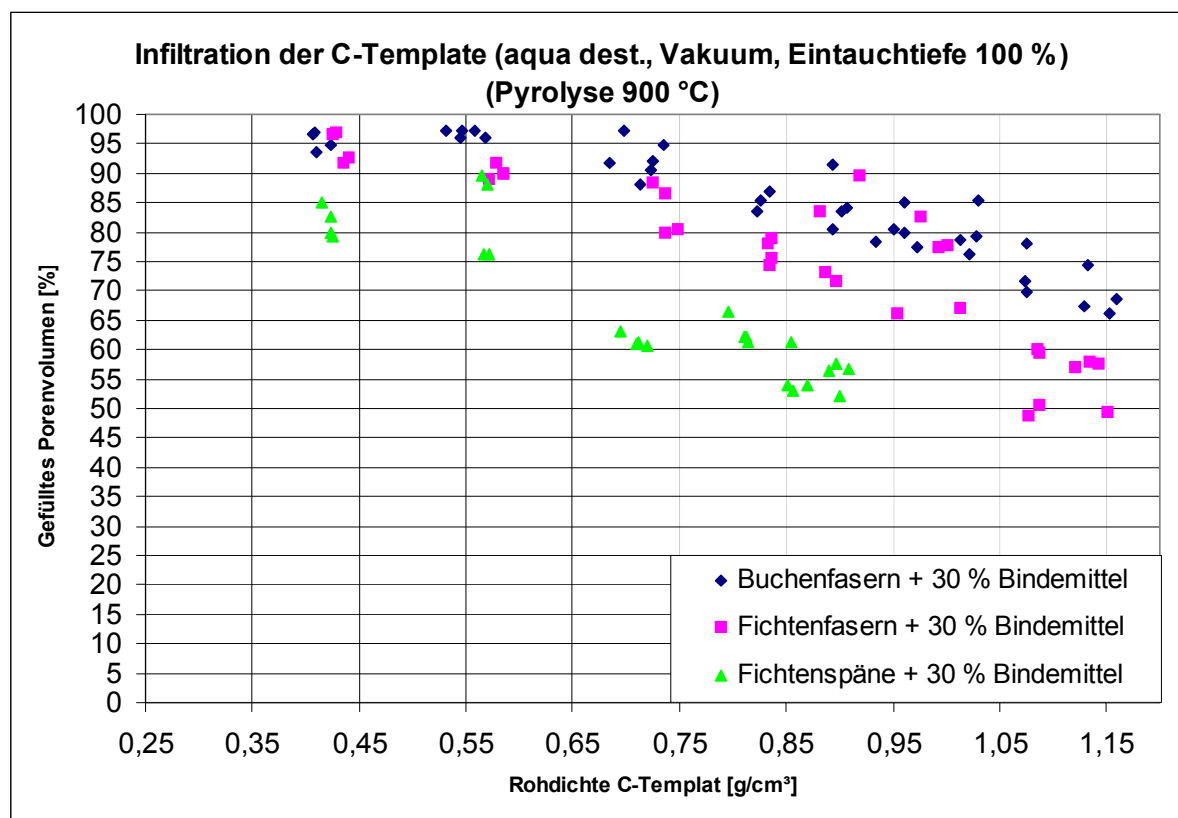
Der Einfluss der Partikelgestalt auf das Infiltrationsverhalten der C-Template wird anhand folgender in Tabelle 68 dargestellten Varianten erläutert.

**Tab. 68:** Varianten auf Basis von Buchenfasern (A), Fichtenspänen (B) sowie Fichtenfasern (C) für die Untersuchung des Einflusses der Partikelgestalt auf das Infiltrationsverhalten der C-Template

		Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>								
		0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,10	1,15
<b>Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%</b>	<b>10</b>	-----	-----	-----	A1 B1 (900 °C) (1600°C) C1 (900 °C)	-----	-----	-----	-----	-----
	<b>30</b>	A14 B14 C14 (900 °C)	A4 B4 (900 °C) (1600°C) C4 (900 °C)	A15 B15 C15 (900 °C)	A2 B2 C2 (900 °C) (1600°C)	A16 B16 C16 (900 °C)	A17 B17 C17 (900 °C)	A18 B18 C18 (900 °C)	A19 B19 C19 (900 °C)	A5 B5 (900 °C) (1600°C) C5 (900 °C)
	<b>50</b>	-----	-----	-----	A3 B3 (900 °C) (1600°C) C3 (900 °C)	-----	-----	-----	-----	-----

#### Befüllbare (offene) Porosität

Die bis 900 °C pyrolysierten Proben auf der Basis der Buchen- und Fichtenfasern zeigen bis zu einer Rohdichte von 0,75 g/cm<sup>3</sup> mit etwa 95 % einen hohen Porenfüllungsgrad (Abbildung 93). Wird die Rohdichte der C-Template weiter erhöht, erfolgt ein merklicher Rückgang auf schließlich 65 % bei den Buchenfasern und deutlich stärker auf 50 % bei den Fichtenfasern bei einer Rohdichte von 1,15 g/cm<sup>3</sup>. Die Kohlenstoffkörper der verpressten Fichtenspäne zeigen bereits bei geringer Rohdichte einen deutlich niedrigeren Anteil offener Poren (85 %). Der Rückgang des Porenfüllungsgrades mit zunehmender Rohdichte ist stärker ausgeprägt. Bereits bei einer Rohdichte von 0,9 g/cm<sup>3</sup> liegt die Porenfüllung unter 60 %. Von einer weiteren Untersuchung der Spanvarianten im Dichtebereich > 0,9 g/cm<sup>3</sup> wurde wegen zunehmenden artifiziellen Strukturfehlern der C-Template aufgrund von Blasenbildung abgesehen (Kapitel 5.2.3.3).



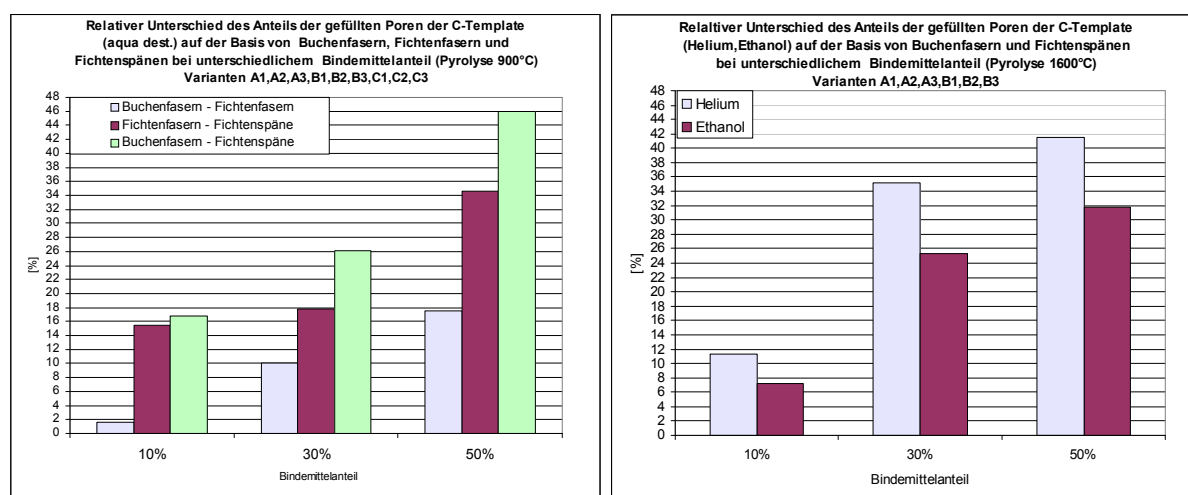
**Abb. 93:** Gefülltes Porenvolumen in Abhängigkeit der Rohdichte nach Vakuuminfiltration pyrolysierter Holzwerkstoffe in Anlehnung an DIN 51918; Einfluss der Partikelgestalt

Nach Berücksichtigung des Rohdichteinflusses (quadratische Ausgleichsfunktion) wurde kovarianzanalytisch (gesättigtes Modell) der Effekt der Partikelgestalt auf die offene Porosität im C-Templat statistisch als höchst signifikant abgesichert (Tabelle 69).

**Tab. 69:** Signifikanz der Unterschiede im Porenfüllungsgrad bei pyrolysierten Holzwerkstoffen; Einfluss der Partikelgestalt. Kovarianzanalyse (gesättigtes Modell): Abhängige Variable: Porenfüllungsgrad; Faktor: Partikelart; Kovariaten:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$ ,  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$

	Signifikanz des Unterschiedes im Porenfüllungsgrad Partikeleffekt (Kovarianzanalyse)		
	Buchenfasern + 30 % Bindemittel	Fichtenfasern + 30 % Bindemittel	Fichtenspäne + 30 % Bindemittel
Buchenfasern + 30 % Bindemittel	-----	0,000 (F-Wert: 46,89)	0,000 (F-Wert: 272,87)
Fichtenfasern + 30 % Bindemittel	0,000 (F-Wert: 46,89)	-----	0,085 (F-Wert: 103,73)
Fichtenspäne + 30 % Bindemittel	0,000 (F-Wert: 272,87)	0,085 (F-Wert: 103,73)	-----

Demnach geht mit zunehmender Partikelgröße der Anteil der befüllbaren (offenen) Poren im Kohlenstoffkörper zurück. Ursache dafür ist die Abnahme der Anzahl interpartikulärer Poren und die Zunahme der intrapartikulären Poren mit Erhöhung der Partikelabmessung, was mit der Verringerung der Porenvernetzung und der offenen Porosität verbunden ist (Kapitel 5.2.2.3 und 5.2.4.3). Wird der Werkstoff weiter verdichtet, führt dies in erster Linie zu einer Reduktion der sekundären Poren (Kapitel 5.2.2.1 und 5.2.4.1). Beim Einsatz großer Partikel, die bereits nur eine geringe Porenvernetzung aufweisen, hat dies einen besonders starken Rückgang der Porenverknüpfung und offenen Porosität zur Folge.

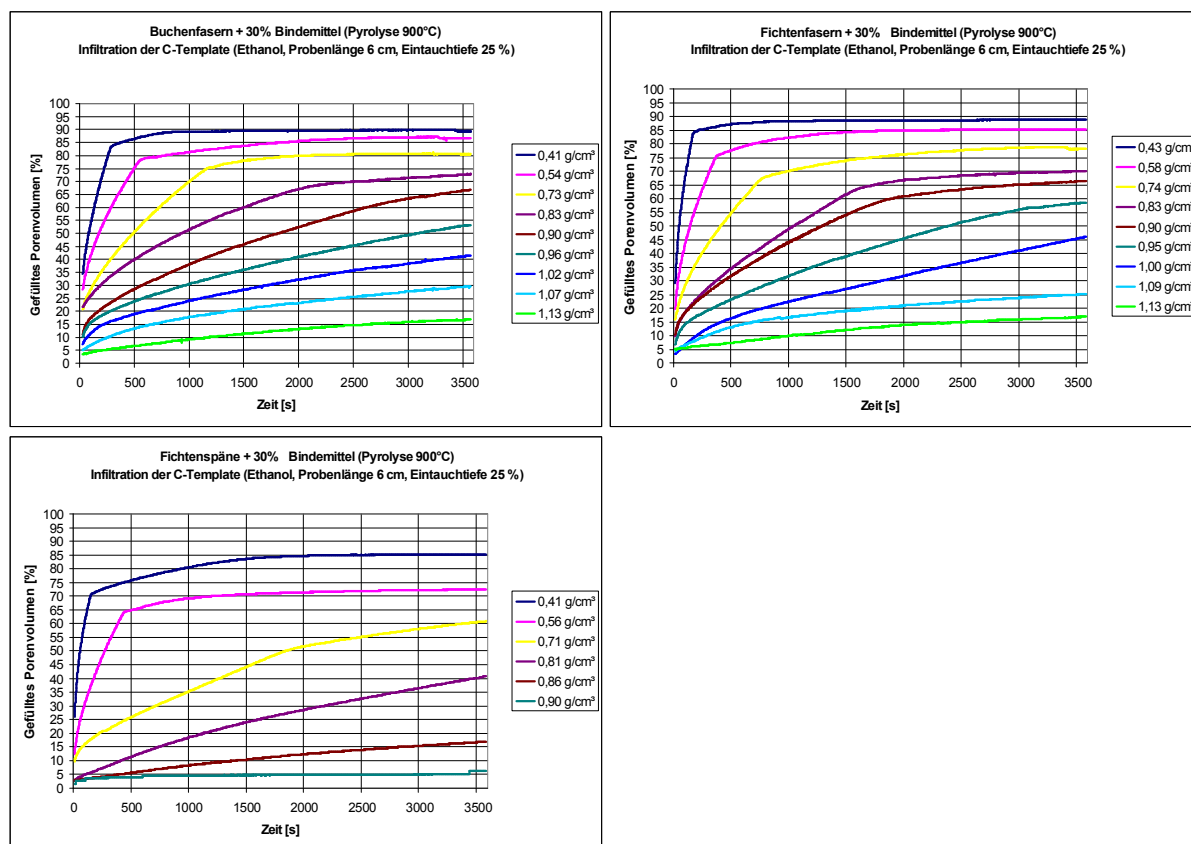


**Abb. 94:** Unterschiede im Porenfüllungsgrad bei der Vakuumfiltration mit aqua dest. sowie Ethanol und Helium bei pyrolysierten Holzwerkstoffen auf der Basis unterschiedlicher Holzpartikel in Abhängigkeit vom Bindemittelgehalt

Die Abhängigkeit des Anteils der offenen Porosität von der Partikelgestalt wurde auch bei anderen Bindemittelgehalten sowohl bei der Pyrolysetemperatur von 900 °C als auch 1600 °C bestätigt. Bei allen drei Bindemittelgehalten ging der Porenfüllungsgrad mit zunehmender Partikelgröße zurück, obwohl die Rohdichte der Kohlenstoffkörper bei größerer Partikelabmessung geringer ist (Abbildung 87 links). Zusätzlich fiel auf, dass der Unterschied in der Porenfüllung zwischen den unterschiedlichen Partikelvarianten mit zunehmendem Bindemittelanteil stark zunimmt (Abb. 94). Wie bereits geschildert (Kapitel 5.2.5.2), führt ein höherer Bindemittelanteil zu einer Vergrößerung der Porenstruktur sowie zu einer höheren Rohdichte des C-Template. Dies verursacht einen Rückgang der Porenvernetzung und offenen Porosität. Da beim Einsatz größerer Holzpartikel das Porensystem der Kohlenstoffkörper bereits deutlich geringer vernetzt ist, reagiert es besonders stark auf einen höheren Bindemittelgehalt mit den dadurch einhergehenden Konsequenzen für das Porensystem. Zusätzlich gewinnen mit zunehmender Partikelgröße die intrapartikulären Poren

an Bedeutung, welche bei höheren Klebstoffgehalten leicht verschlossen werden können. Dies trägt zusätzlich zu einem verstärkten Rückgang der offenen Porosität mit steigendem Bindemittelgehalt beim Einsatz größerer Holzpartikel bei.

### *Infiltrationsgeschwindigkeit*

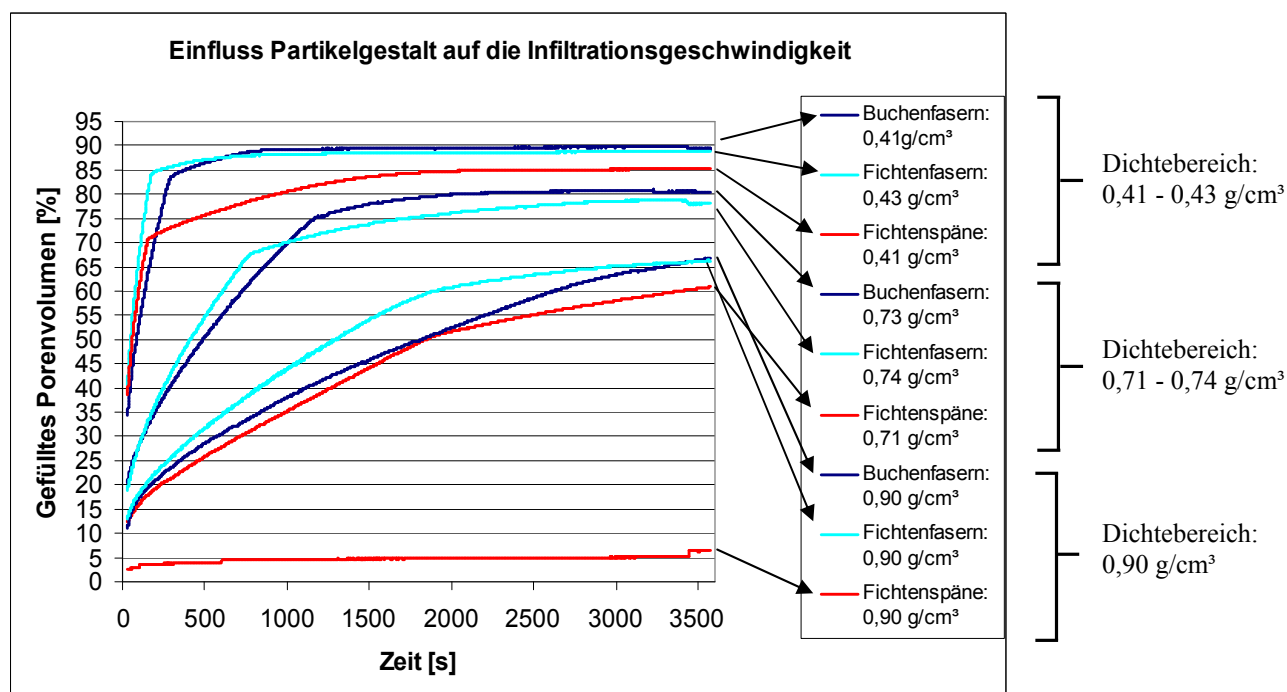


**Abb. 95:** Infiltrationsverlauf der Kapillarinfiltration mit Ethanol in Abhängigkeit der Rohdichte bei pyrolysierten Holzwerkstoffen; Einfluss der Partikelgestalt

In Abbildung 95 ist der Infiltrationsverlauf der Kohlenstoffkörper auf der Basis der Partikeltypen Buchenfasern (A), Fichtenspäne (B) sowie Fichtenfasern (C) mit einem Klebstoffanteil von 30 % bei unterschiedlichen Rohdichten dargestellt. Man erkennt, dass bei allen drei Partikelvarianten die Infiltrationsgeschwindigkeit mit zunehmender Rohdichte erheblich abnimmt. Um allein den Einfluss der Partikelgestalt auf das Infiltrationsverhalten herauszustellen, ist es nötig, den Infiltrationsverlauf von den drei Partikelvarianten bei annähernd gleicher Rohdichte der Kohlenstoffkörper zu vergleichen. In Abbildung 96 ist dies bei drei Dichtebereichen der C-Template dargestellt. Es zeigt sich, dass sich die Infiltrationsgeschwindigkeiten der Varianten auf Basis der Buchen- und Fichtenfasern bei allen drei Dichtebereichen nur wenig unterscheiden. Demnach scheinen sich die die Infiltrationsgeschwindigkeit reduzierende Wirkung der geringeren offenen Porosität einerseits



und die die Infiltrationsgeschwindigkeit erhöhende Wirkung der größeren Porendurchmesser der Varianten auf Basis der Fichtenfasern andererseits in etwa die Waage zu halten. Im Gegensatz dazu verläuft die Infiltration der C-Template auf Basis der Fichtenspäne deutlich langsamer. Der Unterschied erhöht sich mit zunehmender Rohdichte drastisch.



**Abb. 96:** Vergleich des Infiltrationsverlaufes der Kapillarinfiltration mit Ethanol bei pyrolysierten Holzwerkstoffen auf der Basis unterschiedlicher Partikel mit vergleichbarer Rohdichte

Während im Bereich geringer Rohdichte ( $0,41 - 0,43 \text{ g/cm}^3$ ) die Infiltrationsgeschwindigkeit der Variante auf der Basis verpresster Fichtenspäne annähernd im Größenbereich der Faservarianten liegt, nimmt sie mit steigender Rohdichte stark ab. Bereits bei einer Rohdichte des C-Template von  $0,9 \text{ g/cm}^3$  ist kaum noch ein kapillarer Infiltrationsvorgang feststellbar.

Die Porensysteme der Kohlenstoffkörper der verpressten Fichtenspäne weisen zwar deutlich größere sekundäre Poren auf als die der Faservarianten. Die Anzahl dieser für eine schnelle Infiltration günstiger Poren ist jedoch gering. Die in erheblicher Anzahl vorhandenen primären Poren bieten deutlich geringere Fließquerschnitte (Kapitel 5.2.4.3). Zudem sind bei den Spanvarianten wie bereits erläutert die offene Porosität und die Porenvernetzung deutlich geringer als bei den Faservarianten, was sich negativ auf die Infiltrationsgeschwindigkeit auswirkt. Da mit zunehmender Rohdichte die offene Porosität und die Porenvernetzung bei den Spanvarianten in größerem Ausmaß zurückgeht als bei den Faservarianten (Abbildung 93), reagiert die Infiltrationsgeschwindigkeit ebenso vielfach stärker.

Das deutlich langsamere Infiltrationsverhalten der Kohlenstoffkörper auf Spanbasis wird bei anderen Bindemittelanteilen sowohl bei einer Pyrolysetemperatur von 900 °C als auch von 1600 °C bestätigt (Abbildung 91, 92). Zusätzlich wird deutlich, dass mit zunehmendem Klebstoffanteil der Unterschied noch erheblich zunimmt. Während bei den Buchenfaservarianten mit zunehmendem Bindemittelgehalt die Infiltrationsgeschwindigkeit nur geringfügig abnimmt, und bei den Fichtenfasern ein hoher Bindemittelgehalt diese sogar erhöht (C2→C3), infiltrieren die C-Template der Spanvarianten mit zunehmendem Klebstoffanteil erheblich langsamer. Ursache dafür ist wie bereits besprochen der deutliche stärker ausgeprägte Rückgang der Porenvernetzung und offenen Porosität mit zunehmendem Bindemittelgehalt bei den C-Template auf der Basis der verpressten Fichtenspäne.

### *Fazit*

Die Holzwerkstoffparameter Rohdichte, Bindemittelmenge sowie Partikelgestalt beeinflussen deutlich das Infiltrationsverhalten der C-Werkstoffe. In folgenden Tabellen sind die wichtigsten Effekte zusammengefasst.

**Tab. 70:** Einfluss der Holzwerkstoffparameter Rohdichte, Bindemittelgehalt und Partikelgestalt auf das Infiltrationsverhalten

<b>Ursache</b>	<b>Wirkung</b>
Zunahme der Rohdichte	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reduktion der Porenvernetzung → Reduktion der befüllbaren (offenen) Porosität → Reduktion der Infiltrationsgeschwindigkeit</li> <li>• Reduktion der Porendurchmesser → Reduktion der Infiltrationsgeschwindigkeit</li> </ul>
Zunahme des Bindemittelanteils	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reduktion der Porenvernetzung → Reduktion der befüllbaren (offenen) Porosität → Reduktion der Infiltrationsgeschwindigkeit</li> <li>• Erhöhung der Porendurchmesser → Erhöhung der Infiltrationsgeschwindigkeit</li> </ul>
Abnahme der Partikelgröße	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Erhöhung der Porenvernetzung → Erhöhung der befüllbaren (offenen) Porosität → Erhöhung der Infiltrationsgeschwindigkeit</li> <li>• Reduktion der Porendurchmesser → Reduktion der Infiltrationsgeschwindigkeit</li> </ul>

**Tab. 71:** Resultierende Auswirkungen der Holzwerkstoffparameter Rohdichte, Bindemittelmenge und Partikelgestalt auf das Infiltrationsverhalten bei den Holzwerkstoffsystemen

<b>Zunahme Rohdichte</b>							
Partikelart	Cellulosefasern			Buchenfasern		Fichtenfasern	Fichtenspäne
Bindemittelgehalt	0 %	10 %	30 %	50 %	30 %	30 %	
→ Reduktion der offenen Porosität	+	++	+++	+++	+++	+++	++++
→ Reduktion der Infiltrationsgeschwindigkeit	+++	+++	+++	+++	++++	++++	++++
<b>Zunahme Bindemittelmenge</b>							
Partikelart	Buchenfasern			Fichtenfasern		Fichtenspäne	
Rohdichte Holzwerkstoff	0,65 g/cm <sup>3</sup>	0,90 g/cm <sup>3</sup>	1,15 g/cm <sup>3</sup>	0,90 g/cm <sup>3</sup>		0,90 g/cm <sup>3</sup>	
→ Reduktion der offenen Porosität	+ -	+	+	++		+++	
→ Reduktion der Infiltrationsgeschwindigkeit	+ -	+	+++	- +		++++	
<b>Abnahme Partikelgröße</b>							
Rohdichte Holzwerkstoff	0,65 g/cm <sup>3</sup>			0,90 g/cm <sup>3</sup>		1,15 g/cm <sup>3</sup>	
Bindemittelgehalt	30 %			10 %	30 %	50 %	30 %
→ Erhöhung der offenen Porosität	++			++	+++	+++	++++
→ Erhöhung der Infiltrationsgeschwindigkeit	+ -			+++	+++	++++	++++

+ -: Kein eindeutiger Effekt; +: Leichter Effekt; ++: Mittelstarker Effekt; +++: Starker Effekt; ++++: Sehr starker Effekt

## 5.2.6 Einfluss der Holzwerkstoffparameter auf die SiSiC-Keramik

### 5.2.6.1 Einfluss der Rohdichte

#### Varianten

Der Einfluss der Rohdichte auf die resultierende SiSiC-Keramik soll anhand der in Tabelle 72 aufgeführten Varianten erläutert werden.

**Tab. 72:** Varianten auf Basis von Buchenfasern (A), Fichtenspänen (B) und Fichtenfasern (C) für die Untersuchung des Einflusses der Rohdichte auf die resultierende SiSiC-Keramik

	<b>Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm<sup>3</sup></b>									
		0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15
<b>Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%</b>	<b>0</b>	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	<b>10</b>	A6	A7	A8	A1	A9	-----	-----	-----	-----
	<b>30</b>	-----	A4/B4	-----	A2/B2	-----	-----	-----	-----	A5/B5
	<b>50</b>	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Bei den in diesem Kapitel aufgeführten Varianten kam es lediglich bei A4 und A2, sowie A6, A7, A8, A1 und A9 zu einer erfolgreichen Silicierung (Abbildung 98, 101). Bei Variante A5 ist im Querschnitt (Abbildung 98 links unten, REM-Aufnahme aus dem Kernbereich) ausschließlich die Kohlenstoffstruktur erkennbar. Eine Konvertierung des Kohlenstoffes hat größtenteils nicht stattgefunden. Aufgrund der hohen Rohdichte ( $1,12 \text{ g/cm}^3$ ) des C-Templates und der daraus resultierenden geringen offenen Porosität ist im Gegensatz zu den anderen aufgeführten Varianten auf der Basis von Buchenfasern eine Infiltration mit Silicium nicht mehr möglich. Dies steht im Einklang mit den Infiltrationsversuchen mit Wasser und Ethanol (Kapitel 5.2.5.1). Aufgrund der gescheiterten Silicierung wurde bei A5 auf eine quantitative Beschreibung der Struktur sowie auf Festigkeitsuntersuchungen verzichtet.

Bei den Werkstoffen auf Basis der Fichtenspäne verlief die Silicierung ebenfalls problematisch. Aufgrund der schlechten Infiltrierbarkeit dieser Varianten (Kapitel 5.2.5.3) konnte während der Silicierung nicht die vorgesehene Menge Silicium in das C-Templat eindringen. Um das nach der Ofenfahrt erstarrte, auf der Werkstoffoberfläche haftende Silicium zu entfernen, war eine weitere Ofenfahrt zur Entsilicierung nötig, bei der wahrscheinlich auch in den Werkstoff eingedrungenes Silicium aus den größeren Poren entfernt wurde. Das Resultat sind bei den Varianten B4, B2 und B5 teilweise über  $100 \mu\text{m}$  große Hohlräume (Abbildung 98 rechts). Unter der Annahme, dass bei einer für diese Varianten optimierten Silicierung ein Großteil dieser sekundären Hohlräume der ursprünglichen Spanplatten mit restlichem Silicium gefüllt wären, weisen diese biogenen Keramiken eine äußerst inhomogene Struktur mit überaus großen Aggregaten von Restsilicium und einen hohen Anteil von nicht konvertiertem Restkohlenstoff auf. Aufgrund der offenkundig äußerst inhomogenen und für technische Anwendungen ungeeigneten Struktur wurde bei diesen Varianten auf eine Bestimmung der Phasenzusammensetzung sowie auf eine bildanalytische Strukturbeschreibung verzichtet.

### *Phasenzusammensetzung*

Da die Rohdichte des Holzwerkstoffes je nach Holzwerkstoffsystem eindeutig die Dichte des resultierenden C-Templates bestimmt (Kapitel 5.2.3.1), ist sie das wichtigste Werkzeug zur Steuerung der Phasenzusammensetzung der SiSiC-Keramik. Eine vollständige Konvertierung des Kohlenstoffes und keine Volumenveränderung des Formkörpers bei der Silicierung vorausgesetzt führt ein stärker verdichteter Kohlenstoffkörper zu einem höheren SiC- und geringerem Si-Anteil (123). Eine allzu starke Verdichtung führt jedoch zu einer unvollständigen Umsetzung des Kohlenstoffes. Dies ist einerseits darauf zurückzuführen, dass

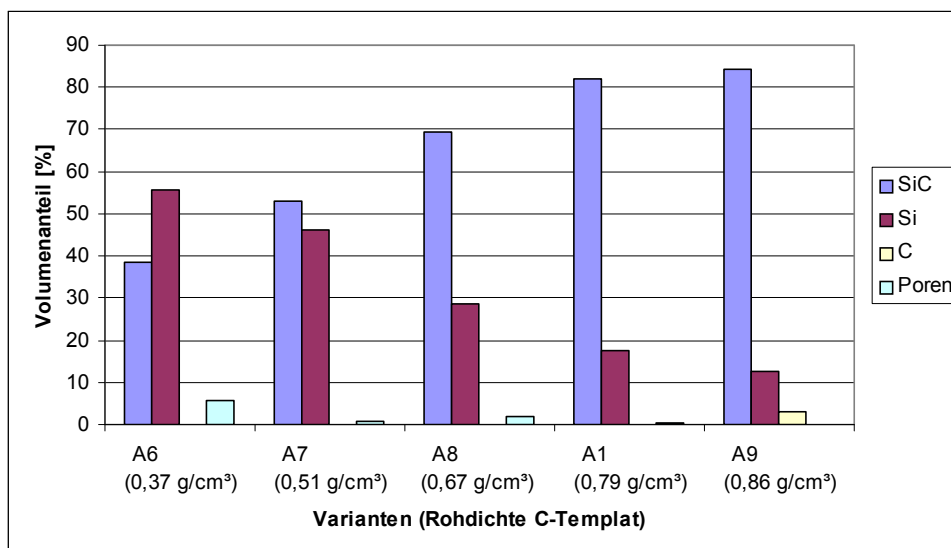
mit steigender Rohdichte eine schnelle, gleichmäßige und vollständige Infiltration zunehmend erschwert wird (Kapitel 5.2.5.1). Andererseits führt eine Erhöhung der Rohdichte zu größeren Kohlenstoffaggregaten (Kapitel 5.2.4.1). Die Konvertierung des Kohlenstoffes fällt umso schwerer je größer die C-Aggregate sind, da mit steigender Aggregatgröße die Umsetzung zunehmend durch den erheblich langsameren Teilvorgang der Diffusion des Kohlenstoffes bzw. Siliciums durch die bereits gebildete SiC-Schicht erfolgen muss (30). Zudem steigt die Gefahr, dass durch die Neubildung von SiC Porenkanäle verschlossen werden ("chocking off"), bevor eine vollständige Umsetzung erfolgen kann (107,123).

In Tabelle 73 sind die Phasenverteilungen der Varianten A4 und A2 sowie A6, A7, A8, A1 und A9 eingetragen.

**Tab. 73:** Phasenzusammensetzung der SiSiC-Keramik auf der Basis von Buchenfasern. Einfluss der Rohdichte

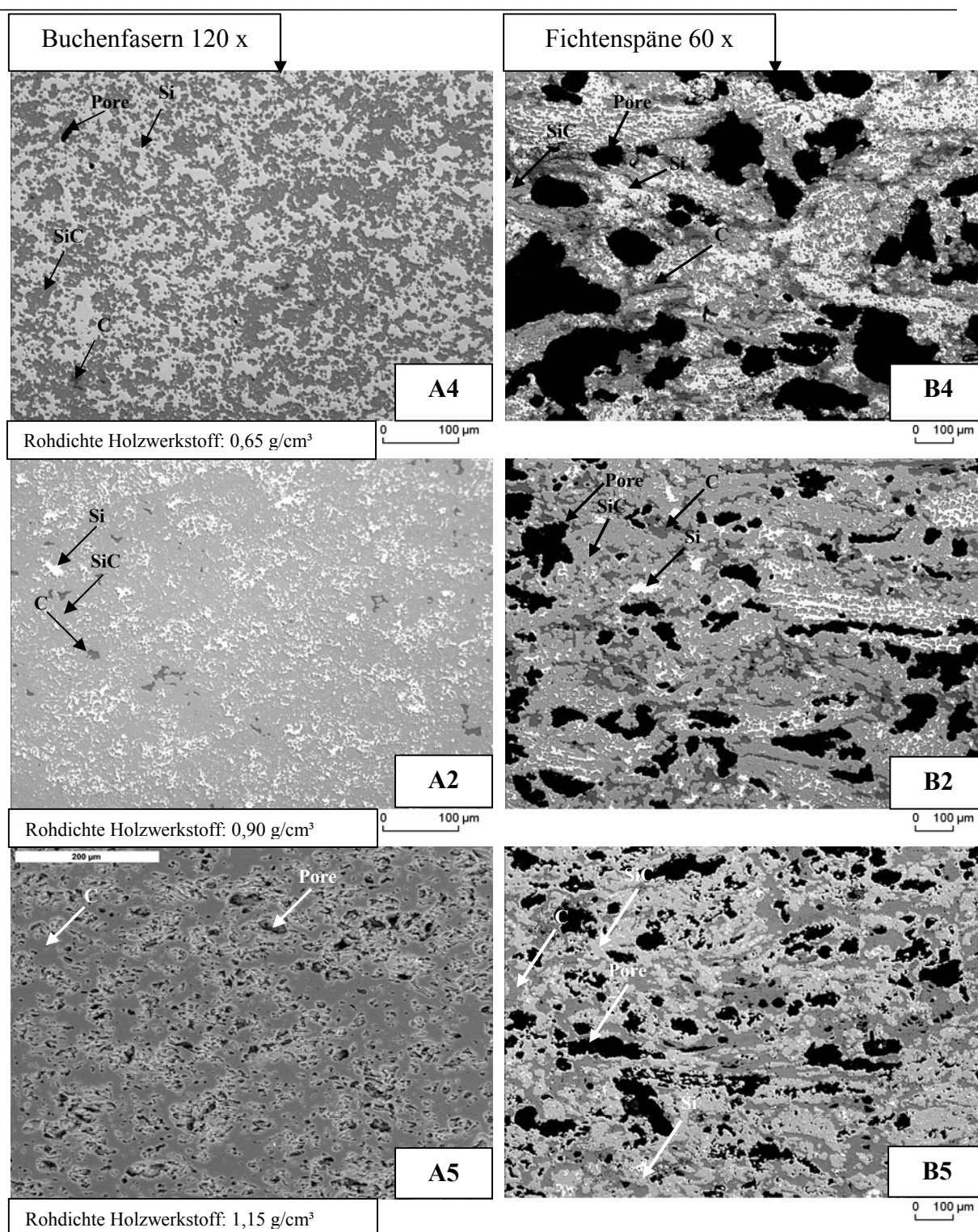
Variante	Rohdichte [g/cm <sup>3</sup> ]		Phasenzusammensetzung Keramik [Vol.-%]			
	C-Templat	Keramik	SiC	Si	C	Poren
A4	0,55	2,61	56,49	34,03	0,28	9,20
A2	0,85	3,07	86,39	11,70	1,18	0,73
A6	0,37	2,54	38,53	55,72	0,07	5,68
A7	0,51	2,78	52,86	46,21	0,07	0,86
A8	0,67	2,90	69,38	28,73	0,13	1,76
A1	0,79	3,05	82,19	17,43	0,04	0,34
A9	0,86	3,05	84,37	12,61	3,00	0,02

A2 zeigt aufgrund der höheren Rohdichte des C-Templates mit über 86 % einen erheblich höheren SiC- und mit 11,7 % einen deutlich geringeren Si-Anteil als A4 mit einem SiC-Gehalt von unter 57 % und Si-Anteil von 34 %. Der mit 1,18 % deutlich höhere Restkohlenstoffgehalt von A2 gegenüber A4 mit 0,28 % zeigt auf, dass A2 im C-Zustand mit einer Rohdichte von 0,85 g/cm<sup>3</sup> bereits in dem kritischen Rohdichtebereich liegt, in welchem eine komplette Konvertierung des Kohlenstoffes nicht mehr gewährleistet ist. Ein weiterer Unterschied zwischen beiden Varianten liegt in der hohen Restporosität von A4 mit 9,2 %. Da die Variante A4 im C-Zustand einen hohen Anteil offener Poren aufweist (Kapitel 5.2.5.1) und auch die für eine Kapillarinfiltration mit Silicium maximalen Porendurchmesser nicht überschritten werden (36), ist diese hohe Porosität in der Keramik auf ein mangelndes Si-Angebot bei der Silicierung zurückzuführen, so dass nicht alle Restporen mit Silicium gefüllt werden konnten.



**Abb. 97:** Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit der Rohdichte der C-Templat bei dem System Buchenfäsern + 10 % Bindemittel

Die Prüfreihe A6,A7,A8,A1,A9 bestätigt den Effekt der Rohdichte auf die Phasenzusammensetzung der resultierenden Keramik (Tabelle 72, Abbildung 97). Mit zunehmender Rohdichte steigt der SiC-Gehalt von 38,5 % (A6) auf schließlich über 84 % (A9) an, während der Anteil des Restsiliciums von 55,7 auf 12,6 % zurückgeht. Lediglich A9 zeigt mit 3 % einen relevanten Restkohlenstoffgehalt, der wie bei A2 auf die mit 0,86 g/cm<sup>3</sup> hohe Rohdichte im C-Zustand zurückzuführen ist. Die höchste Restporosität in der Keramik liegt bei A6 mit über 5 % vor, welche wie bei A4 in erster Linie auf mangelndes Silicium beim Silicierprozess zurückzuführen ist, so dass nicht alle Restporen mit Silicium gefüllt werden konnten.



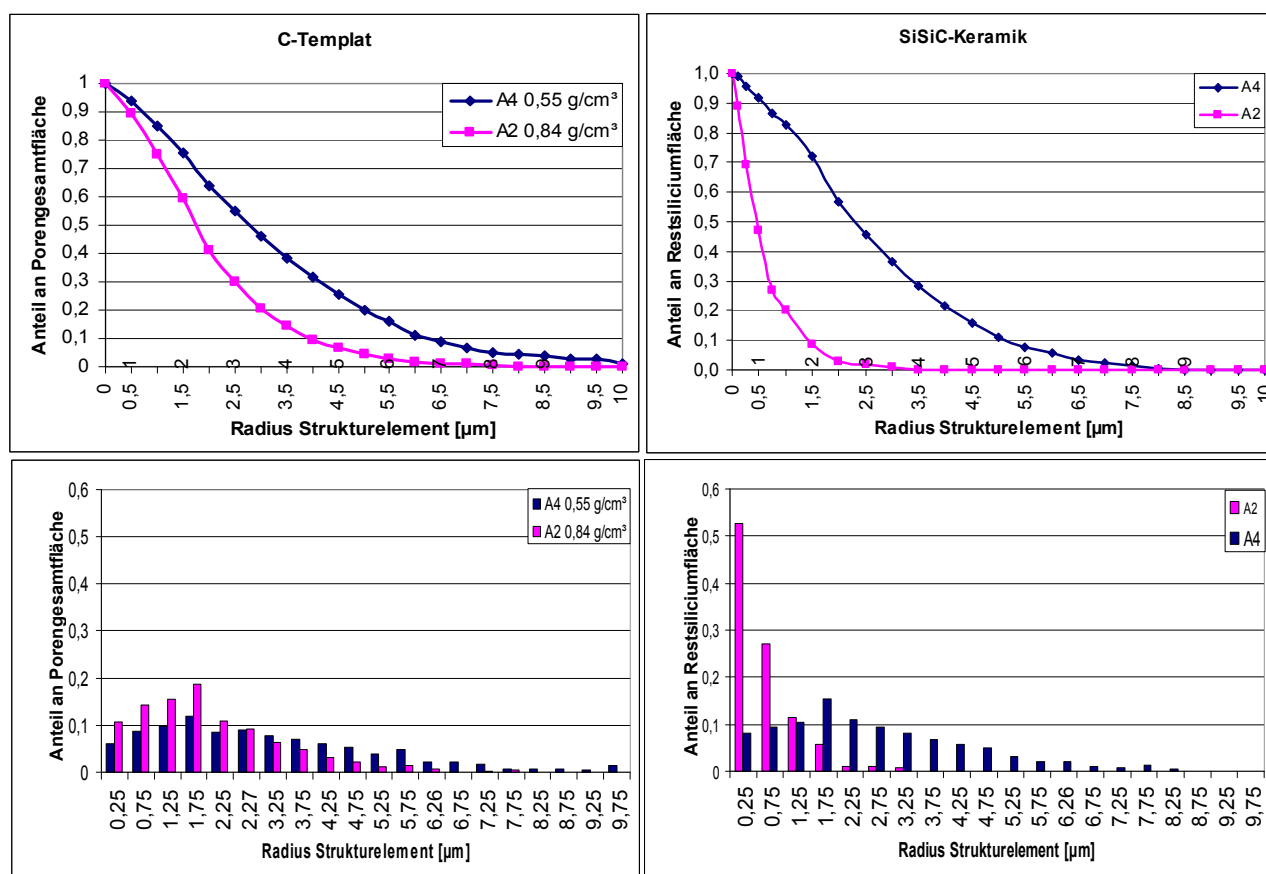
Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
		0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15
10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
30	-----	A4/B4	-----	A2/B2	-----	-----	-----	-----	-----	A5/B5
50	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

**Abb. 98:** Typische Querschnitte der silicierten HWS-Varianten A4,A2,A5 (Buchenfasern) sowie B4,B2,B5 (Fichtenspäne); Einfluss der Rohdichte. A4,A2,B4,B2,B5: Auflichtmikroskopie: Schwarz: Poren; Dunkelgrau: Kohlenstoff; Grau: Siliciumkarbid; Hellgrau: Silicium; A5: REM: Schwarz: Poren; Dunkelgrau: Kohlenstoff

### Struktur des Restsiliciums

Die Erläuterung der Keramikstruktur anhand von Querschnittsaufnahmen erfordert eine Darstellung bei nicht allzu hoher Vergrößerung, um einen möglichst repräsentativen Überblick geben zu können. Allerdings kommen bei niedrigen Vergrößerungen kleine Si-Aggregate nur ungenügend zur Geltung. Um kleine Si-Aggregate deutlicher darzustellen, sind in den Anhängen 37, 38 und 39 die Querschnittsaufnahmen der behandelten Varianten auf der Basis der Buchen-, Fichten- und Cellulosefasern bei höherer Vergrößerung abgebildet, anhand welcher die Si-Aggregatgröße bildanalytisch ermittelt wurde (Kapitel 4.3.2.2).

Der Einfluss der Rohdichte auf die Struktur des Restsiliciums der resultierenden Keramik wird anhand der Varianten A4 und A2 sowie A6, A7, A8, A1 und A9 dargestellt.



**Abb. 99:** Varianten A2 und A4. Links: Porengrößenverteilung (kumulativ und Ableitung) im C-Zustand. Rechts: Größenverteilung (kumulativ und Ableitung) der Restsiliciumaggregate nach Silicierung jeweils ermittelt durch Bildanalyse (opening size distribution) von Strukturaufnahmen (Querschnitte).

Bei den Keramiken auf der Basis von Buchenfasern ist beim Übergang von A4 nach A2 eine deutliche Zunahme des SiC-Anteiles (grau) sowie ein erheblicher Rückgang des Restsiliciums (hellgrau bis weiß) feststellbar (Abbildung 98, für eine höhere Vergrößerung der Querschnitte

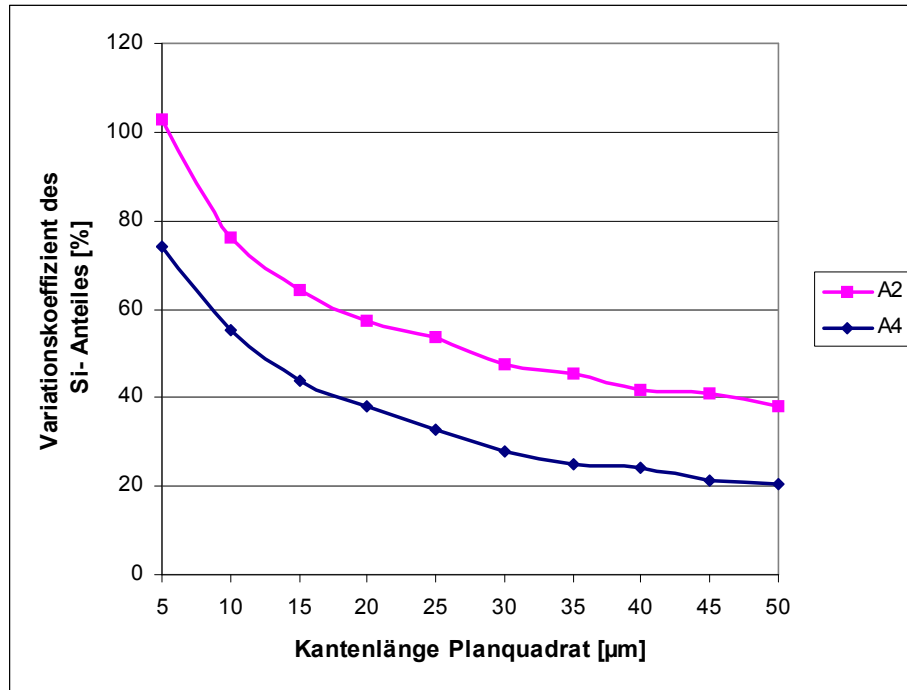


der Varianten A4 und A2 sei auf Anhang 37 verwiesen). In Abbildung 99 rechts ist die Größenverteilung der Restsiliciumaggregate dargestellt, welche mittels Bildanalyse von jeweils drei Querschnittsaufnahmen ermittelt wurde. Ein erheblicher Rückgang der Aggregatgröße ist feststellbar. Der mittlere Aggregatradius geht von 2,7 auf 0,6  $\mu\text{m}$  zurück. Zudem erniedrigt sich die Standardabweichung der Aggregatradien von 1,8 auf 0,5  $\mu\text{m}$  (Tabelle 74). Diese Unterschiede der Größenverteilungen der Si-Aggregate stehen im Einklang mit denen der Porengrößenverteilungen der C-Template der Varianten A4 und A2 (Abbildung 99 links), sind aber wesentlich stärker ausgeprägt (Tabelle 74). Die Poren der C-Template stellen die Transportwege für die Siliciuminfiltration dar, so dass die Porenstruktur die Verteilung und Größe der Restsiliciumaggregate stark beeinflusst. Allerdings bewirkt die SiC-Bildung eine Volumenzunahme der ehemaligen Kohlenstoffaggregate. Bei einer Reindichte des Kohlenstoffes von 1,48  $\text{g}/\text{cm}^3$  (Messung an gemahlene Proben, Tabelle 65) beträgt die Volumenzunahme etwa 54 % (Molvolumen C = 8,11  $\text{cm}^3/\text{Mol}$ ; Molvolumen SiC = 12,47  $\text{cm}^3/\text{Mol}$ ). Dies hat einen Rückgang der inneren Porosität und Porengröße zur Folge, was in der kleineren mittleren Aggregatgröße des Restsiliciums gegenüber der mittleren Porengröße des Vorkörpers zum Ausdruck kommt.

**Tab. 74:** Kennwerte der Größenverteilung der Restsiliciumaggregate. Mittlere Aggregatgröße und Standardabweichung. Einfluss der Rohdichte

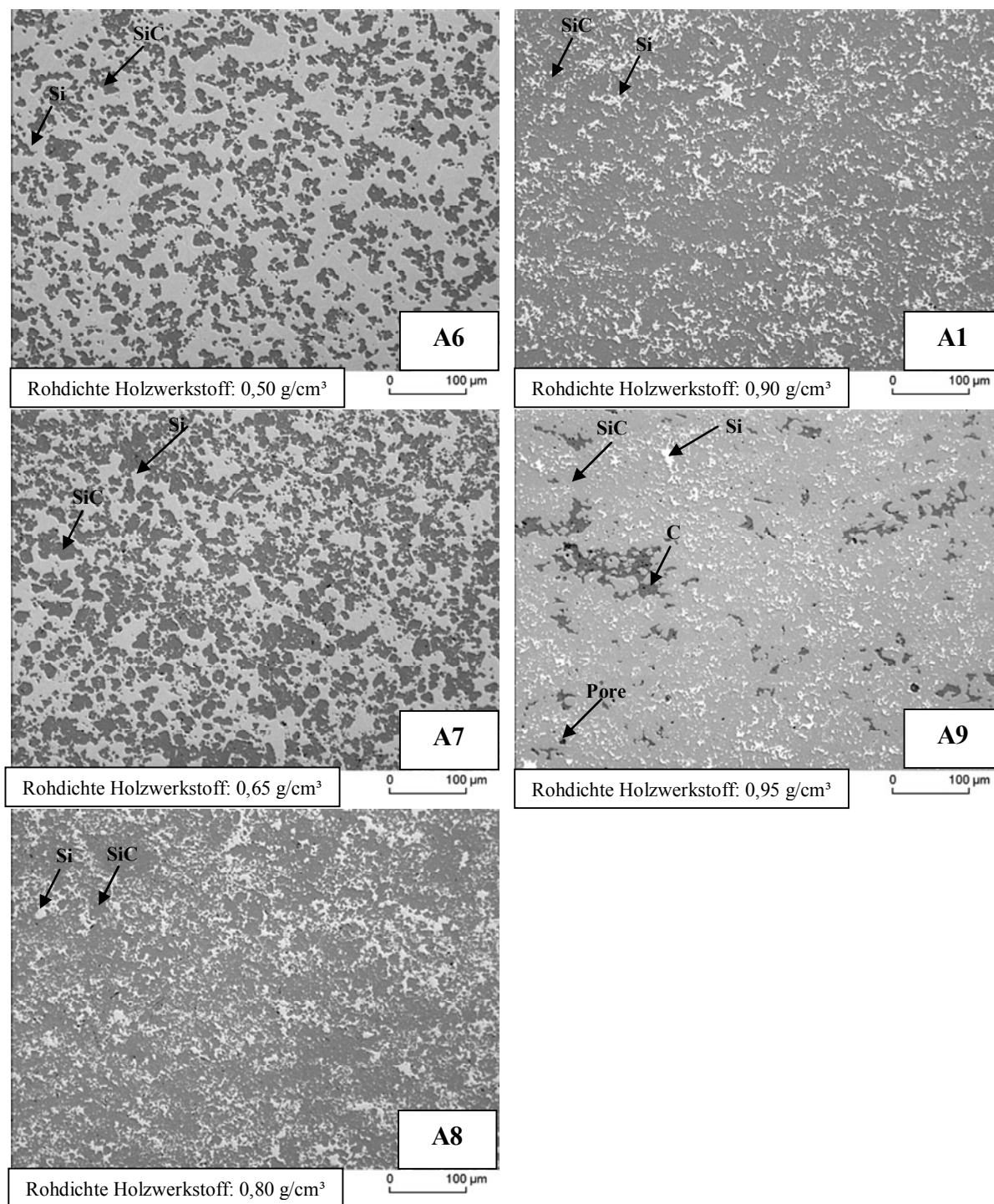
		<b>A4</b>	<b>A2</b>	<b>Relativer Unterschied [%]</b>
<b>C-Templat</b> (Mittel aus 5 ausgewerteten Bildern)	Mittlerer Porenradius [ $\mu\text{m}$ ]	3,2 $\pm$ 0,3	2,0 $\pm$ 0,2	37,5
	Mittlere Standardabweichung der Porenradien [ $\mu\text{m}$ ]	2,2 $\pm$ 0,2	1,4 $\pm$ 0,2	36,4
<b>SiSiC-Keramik</b> (Mittel aus 3 ausgewerteten Bildern)	Mittlerer Si-Aggregatradius [ $\mu\text{m}$ ]	2,7 $\pm$ 0,1	0,6 $\pm$ 0,1	77,8
	Mittlere Standardabweichung der Si-Aggregatradien [ $\mu\text{m}$ ]	1,8 $\pm$ 0,1	0,5 $\pm$ 0,1	72,2

Da bei der Variante A2 aufgrund der höheren Rohdichte deutlich mehr Kohlenstoff konvertiert wird, ist die Abnahme der Porosität und Porengröße stärker ausgeprägt als bei A4. Dies führt zu dem gegenüber der Porengrößenverteilung der C-Template ausgeprägteren Unterschied der Größenverteilung der Si-Aggregate zwischen den Varianten A4 und A2. Von einer statistischen Absicherung des Rohdichte-Effektes auf die Größenverteilung der Si-Aggregate wurde aufgrund der geringen Anzahl der ausgewerteten Strukturbilder (drei Querschnittsaufnahmen pro Variante) abgesehen.



**Abb. 100:** Variationskoeffizient des Anteiles an Restsilicium der Planquadrate in Abhängigkeit der Kantenlänge der Planquadrate ermittelt durch Bildanalyse von Strukturaufnahmen (Querschnitte) der silicierten Holzwerkstoffvarianten A4 und A2. Einfluss der Rohdichte. Je Variante wurden 3 Strukturbilder ausgewertet.

In Abbildung 100 ist der Variationskoeffizient des Restsiliciumanteiles der Planquadrate dargestellt. Dort wird deutlich, dass wie bei der Verteilung der Porenphase im Kohlenstoffvorkörper das Restsilicium bei A4 gleichmäßiger über den Querschnitt verteilt ist als bei A2. Dies kommt durch die geringeren Werte des Variationskoeffizienten zum Ausdruck.



Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
		0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15
10		A6	A7	A8	A1	A9	-----	-----	-----	-----
30		-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
50		-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

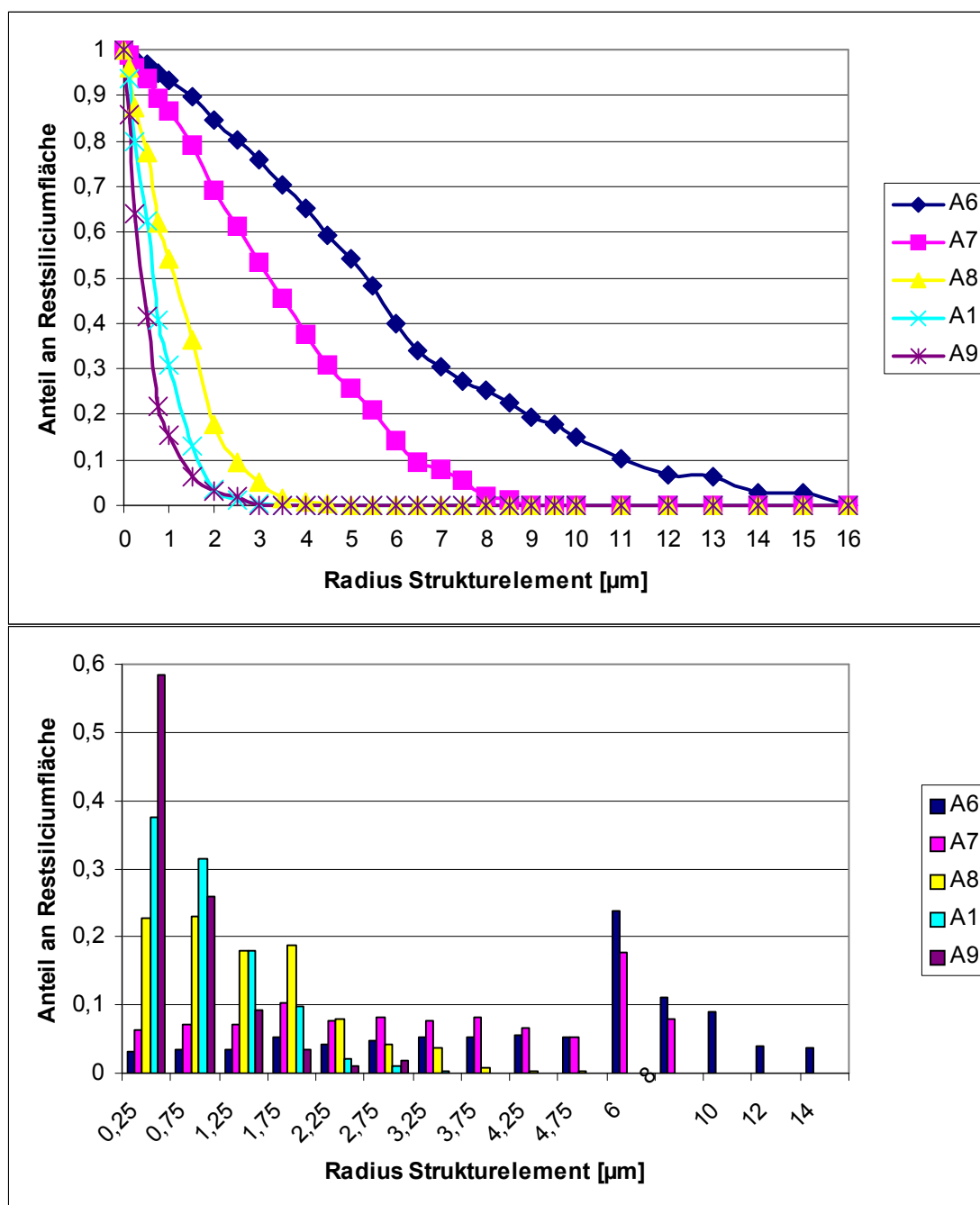
**Abb. 101:** Typische Querschnitte der silicierten HWS-Varianten A6,A7,A8,A1 und A9 (Buchenfasern); Einfluss der Rohdichte. Auflichtmikroskopie: Schwarz: Poren; Dunkelgrau: Kohlenstoff; Grau: Siliciumkarbid; Hellgrau: Silicium;

Die Varianten A6, A7, A8, A1 und A9 liegen in einem Rohdichtebereich, welcher eine erfolgreiche Silicierung zuließ. Anhand dieser fünf Dichtestufen wird der Einfluss der Rohdichte auf die Keramikstruktur, welcher bei den Varianten A4 und A2 aufgezeigt wurde,

**Tab. 75:** Kennwerte der Größenverteilung der Restsiliciumaggregate der silicierten Varianten A6,A7,A8,A1 und A9. Mittlere Aggregatgröße und Standardabweichung. Einfluss der Rohdichte

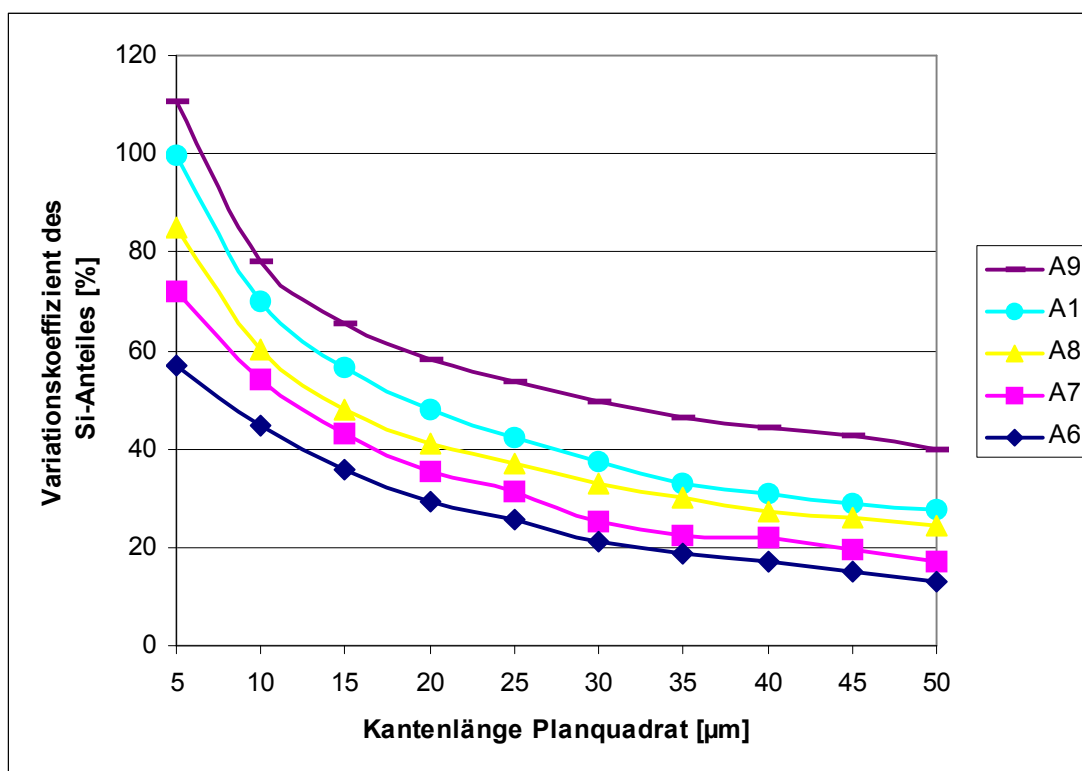
<b>Variante</b>	<b>Mittelwert des mittleren Si-Aggregatradius aus 3 analysierten Bildern [µm]</b>	<b>Mittelwert der Standardabweichung der Si-Aggregatradien aus 3 analysierten Bildern [µm]</b>
<b>A6</b>	5,8 ± 0,5	3,6 ± 0,4
<b>A7</b>	3,5 ± 0,2	2,2 ± 0,1
<b>A8</b>	1,3 ± 0,2	0,9 ± 0,1
<b>A1</b>	0,8 ± 0,1	0,6 ± 0,1
<b>A9</b>	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1

bestätigt. Bei den Querschnittsaufnahmen der keramisierten Varianten wird deutlich, wie mit zunehmender Rohdichte der Anteil des Restsiliciums zu Gunsten des Siliciumkarbids zurückgeht (Abbildung 101, für eine höhere Vergrößerung der Querschnitte sei auf Anhang 38 verwiesen). Während bei geringer Rohdichte die Si-Phase ein Kontinuum darstellt, in dem SiC-Aggregate eingebettet sind, werden bei steigender Verdichtung die Si-Aggregate zunehmend vereinzelt. Dabei nimmt der mittlere Aggregatradius des Restsiliciums von 5,8 (A6) auf 0,6 µm (A9) sowie die Streuung der Aggregatradien von 3,6 (A6) auf 0,5 µm (A9) ab (Tabelle 75, Abbildung 102).



**Abb. 102:** Größenverteilung (kumulativ und Ableitung) der Restsiliciumaggregate ermittelt durch Bildanalyse (opening size distribution) von Strukturaufnahmen (Querschnitte) der silicierten Holzwerkstoffvarianten A6,A7,A8,A1 und A9. Einfluss der Rohdichte. Je Variante wurden 3 Strukturbilder ausgewertet.

Abschließend kann festgehalten werden, dass diese Versuchsreihe die mit steigender Verdichtung zunehmend ungleichmäßigere Verteilung des Restsiliciums bestätigt, was in dem Anstieg des Variationskoeffizienten des Anteiles an Restsilicium der Planquadrate mit steigender Rohdichte der Varianten zum Ausdruck kommt (Abbildung 103).



**Abb. 103:** Variationskoeffizient des Anteiles an Restsilicium der Planquadrate in Abhängigkeit der Kantenlänge der Planquadrate ermittelt durch Bildanalyse von Strukturaufnahmen (Querschnitte) der silicierten Holzwerkstoffvarianten A1,A6,A7,A8,A9. Einfluss der Rohdichte. Je Variante wurden 3 Strukturbilder ausgewertet.

### Biegefestigkeit

Der die Festigkeit hauptsächlich bestimmende Faktor des betrachteten Mehrphasenwerkstoffes (SiC, Si, C, Poren) ist der Anteil des Siliciumkarbids. In der Literatur wird zahlreich auf die Abhängigkeit der Festigkeit von der Phasenzusammensetzung reaktionsinfiltrierter SiC-Keramik eingegangen. Große Si-Aggregate, Restkohlenstoff und Restporen gelten als Strukturfehler und sind festigkeitsmindernd (14,19,124).

**Tab. 76:** Biegefestigkeit und SiC-Gehalt der SiSiC-Keramik auf der Basis von Buchenfasern (A) und Fichtenspänen (B). Einfluss der Rohdichte

	A4	A2	A6	A7	A8	A1	A9	B4	B2
<b>Probenanzahl</b>	14	8	8	5	7	16	6	11	12
<b>Biegefestigkeit [Mpa]</b>	111±44	404±35	114±44	199±13	227±14	307±13	349±50	49±5	146±36
<b>SiC-Anteil [Vol.-%]</b>	56,49	86,39	38,53	52,86	69,38	82,19	84,37	Nicht bestimmt	Nicht bestimmt

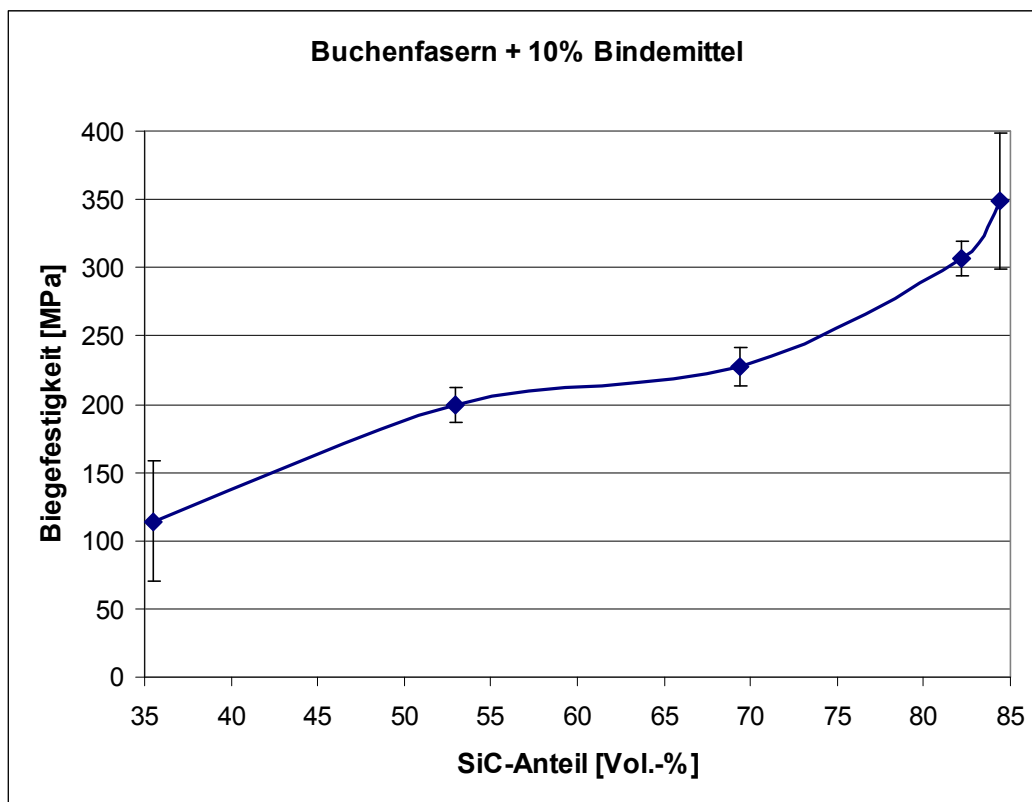
In Tabelle 76 sind die Biegefestigkeiten der einzelnen Varianten dargestellt. A2 zeigt mit über 400 MPa eine beinahe vier mal so hohe Festigkeit als A4 mit 111 MPa. Zurückzuführen ist dies auf die höhere Rohdichte von A2 als Grünkörper und im C-Zustand, welche einen erheblich höheren SiC-Gehalt in der Keramik zur Folge hat. Zusätzlich wirken bei A4 die großen Restsiliciumaggregate und die hohe Restporosität als Strukturfehler festigkeitsmindernd (Tabellen 73,74). Die Varianten B4 und B2 bestätigen diesen Einfluss der Rohdichte auf die Festigkeit. Eine Erhöhung der Rohdichte im Grünzustand von 0,65 auf 0,9 g/cm<sup>3</sup> führt zu einer Verdreifachung der Biegefestigkeit der resultierenden Keramik.

Die Prüfreihe A6,A7,A8,A1,A9 ermöglicht eine genauere Auflösung des Einflusses der Rohdichte, bzw. SiC-Gehaltes auf die Biegefestigkeit. In Abbildung 104 ist die Biegefestigkeit dieser Varianten im keramisierten Zustand in Abhängigkeit des SiC-Anteiles dargestellt. Die Biegefestigkeit steigt aufgrund des zunehmenden SiC-Anteiles und der kleiner werdenden Si-Aggregate stetig von 114 (A6) auf 349 MPa (A9) an, was in der Literatur bei der Untersuchung der Biegefestigkeit reaktionsgebundener SiSiC-Keramik bestätigt wird. Dort wird von einer deutlichen Festigkeitssteigerung mit zunehmendem SiC-Anteil bzw. abnehmendem Si-Gehalt berichtet (14,19). In Abbildung 104 ist zu erkennen, dass die Biegefestigkeit ab dem SiC-Gehalt von etwa 70 % besonders stark ansteigt. Dies deckt sich in etwa mit den Ergebnissen aus der Literatur. Dort wird als eine Art von Perkulationstrennwert ein SiC-Gehalt von  $65 \pm 5\%$  angegeben (124). Dies bedeutet, dass ab diesem SiC-Gehalt die SiC-Phase ein Kontinuum ausbildet. Ein Riss ist demnach gezwungen, die festere SiC-Phase zu durchdringen.

In Tabelle 77 ist das Ergebnis der statistischen Absicherung des Einflusses der Rohdichte auf die Biegefestigkeit der resultierenden Keramik dargestellt.

**Tab. 77:** Signifikanz der Unterschiede in der Biegefestigkeit zwischen den silicierten Holzwerkstoffvarianten A4 und A2 , A6,A7,A8,A9, A1 sowie B4 und B2. Effekt der Rohdichte.

	A4↔→A2	A6↔→A7	A7↔→A8	A8↔→A1	A1↔→A9	B4↔→B2
<b>Signifikanz</b>	0,000	0,006	0,009	0,002	0,139	0,000
<b>T-Wert</b>	-22,39	-3,81	-3,24	-3,49	-1,54	-9,27



**Abb. 104:** Biegefestigkeit in Abhängigkeit des SiC-Anteiles bei dem Holzwerkstoffsystem Buchenfasern + 10 % Bindemittel

### 5.2.6.2 Einfluss der Bindemittelmenge

#### *Varianten*

Der Einfluss der Bindemittelmenge auf die Phasenzusammensetzung und Struktur des Restsiliciums sowie auf die Festigkeit der resultierenden SiSiC-Keramik erfolgt anhand der Varianten A1, A2, und A3.

**Tab. 78:** Variante auf Basis von Buchenfasern (A) für die Untersuchung des Einflusses der Bindemittelmenge auf die resultierende SiSiC-Keramik

	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
		0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15
<b>Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%</b>	<b>0</b>	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	<b>10</b>	-----	-----	-----	A1	-----	-----	-----	-----	-----
	<b>30</b>	-----	-----	-----	A2	-----	-----	-----	-----	-----
	<b>50</b>	-----	-----	-----	A3	-----	-----	-----	-----	-----



*Phasenzusammensetzung*

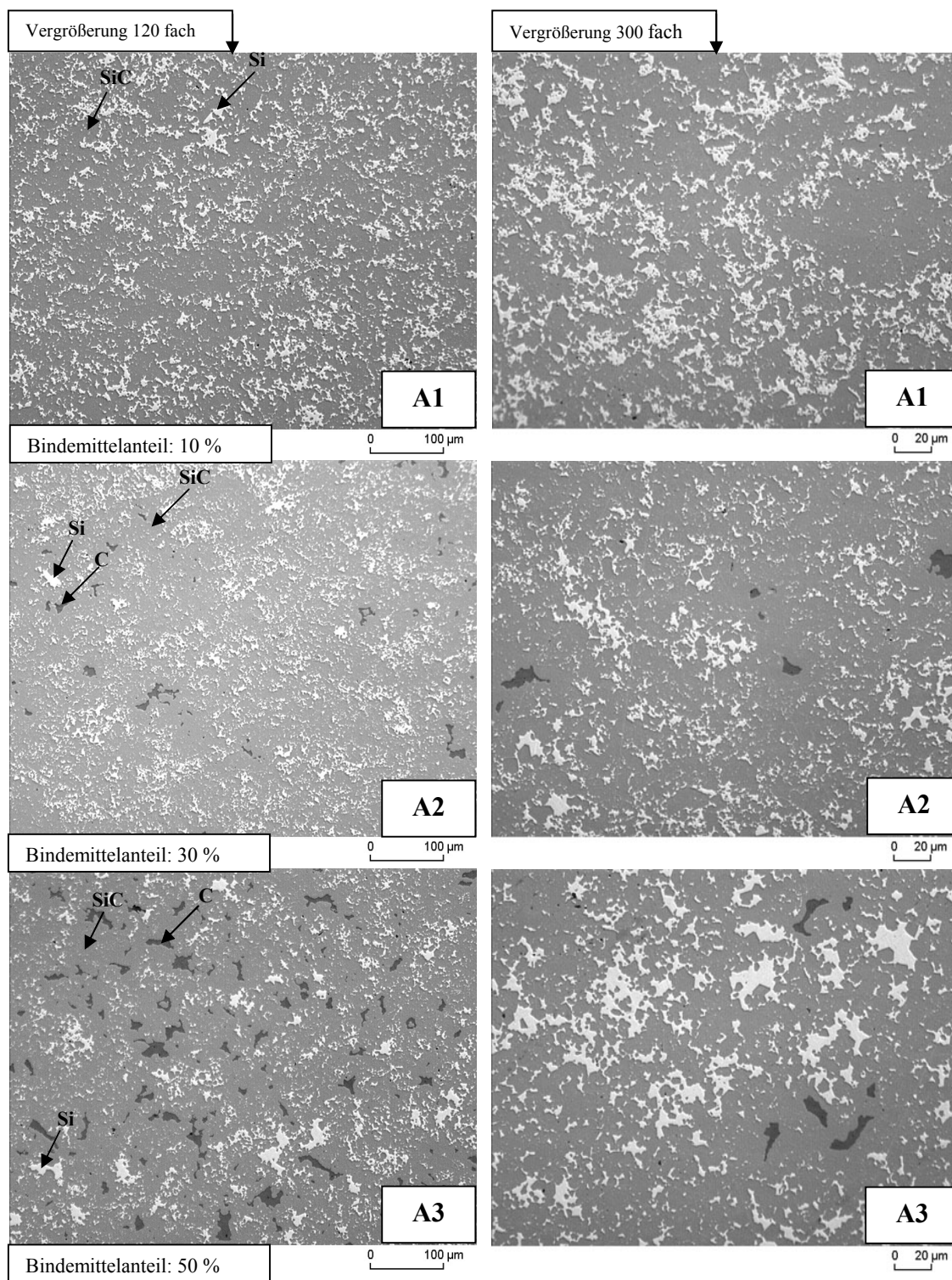
Der Bindemittelgehalt im Holzwerkstoff hat in erster Linie dadurch eine Wirkung auf die Phasenzusammensetzung der resultierenden Keramik, dass er die Rohdichteänderung bei der Pyrolyse beeinflusst. Wie in Kapitel 5.2.3.2 dargestellt, führt ein erhöhter Klebstoffgehalt zu einer geringeren Rohdichteverminderung beim Pyrolyseprozess. Aus diesem Grund weisen trotz gleicher Rohdichte im Grünzustand die Varianten A1, A2 und A3 mit 0,79, 0,85 und 0,86 g/cm<sup>3</sup> unterschiedliche Rohdichten als C-Templat auf. Deshalb liegt der SiC-Gehalt von A2 und A3 mit über 86 % über den von A1 mit etwa 82 % und der Anteil an Restsilicium entsprechend unter dem von A1 (Tabelle 79).

**Tab. 79:** Phasenzusammensetzung der SiSiC-Keramik auf der Basis von Buchenfasern. Einfluss der Bindemittelmenge

Variante	Rohdichte [g/cm <sup>3</sup> ]		Phasenzusammensetzung Keramik [Vol.-%]			
	C-Templat	Keramik	SiC	Si	C	Poren
<b>A1</b>	0,79	3,05	82,18	17,40	0,04	0,38
<b>A2</b>	0,85	3,07	86,39	11,70	1,18	0,73
<b>A3</b>	0,86	3,03	86,35	9,59	2,17	1,89

Zusätzlich führt ein erhöhter Bindemittelgehalt zu einer gröber strukturierten Kohlenstoffphase im C-Zustand (Kapitel 5.2.4.2). Dies äußert sich in dem deutlichen Rückgang des Porenumfang/Porenflächenverhältnisses und in der erheblichen Steigerung der mittleren C-Aggregatgröße. Dadurch wird mit steigendem Bindemittelanteil die Umsetzung des Kohlenstoffes zunehmend erschwert. Der Anteil des Restkohlenstoffes in der Keramik steigt an (A1: 0,04 % → A2: 1,18 % → A3: 2,17 %) und der theoretisch erreichbare SiC-Anteil wird mehr und mehr unterschritten (Abbildung 105, Tabelle 79). Aufgrund des höheren Restkohlenstoffgehaltes erreicht A3 mit 86 % trotz höherer Rohdichte im C-Zustand keinen höheren SiC-Anteil als die Variante A2.

Darüber hinaus ist ein leichter Anstieg der Restporosität in der Keramik mit steigendem Bindemittelgehalt feststellbar (A1: 0,38 % → A2: 0,73 % → A3: 1,89 %). Dies steht im Einklang mit dem bei den Infiltrationsversuchen gefundenen Rückgang der Porenvernetzung und offenen Porosität im C-Templat mit zunehmendem Klebstoffgehalt (Kapitel 5.2.5.2, Abbildung 88). Dadurch wird eine gleichmäßige Infiltration und vollständige Umsetzung des C-Templates erschwert, was zu Restporosität und zusätzlich zu Restkohlenstoff in der Keramik führen kann.



Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
	0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15	
10	-----	-----	-----	A1	-----	-----	-----	-----	-----	
30	-----	-----	-----	A2	-----	-----	-----	-----	-----	
50	-----	-----	-----	A3	-----	-----	-----	-----	-----	

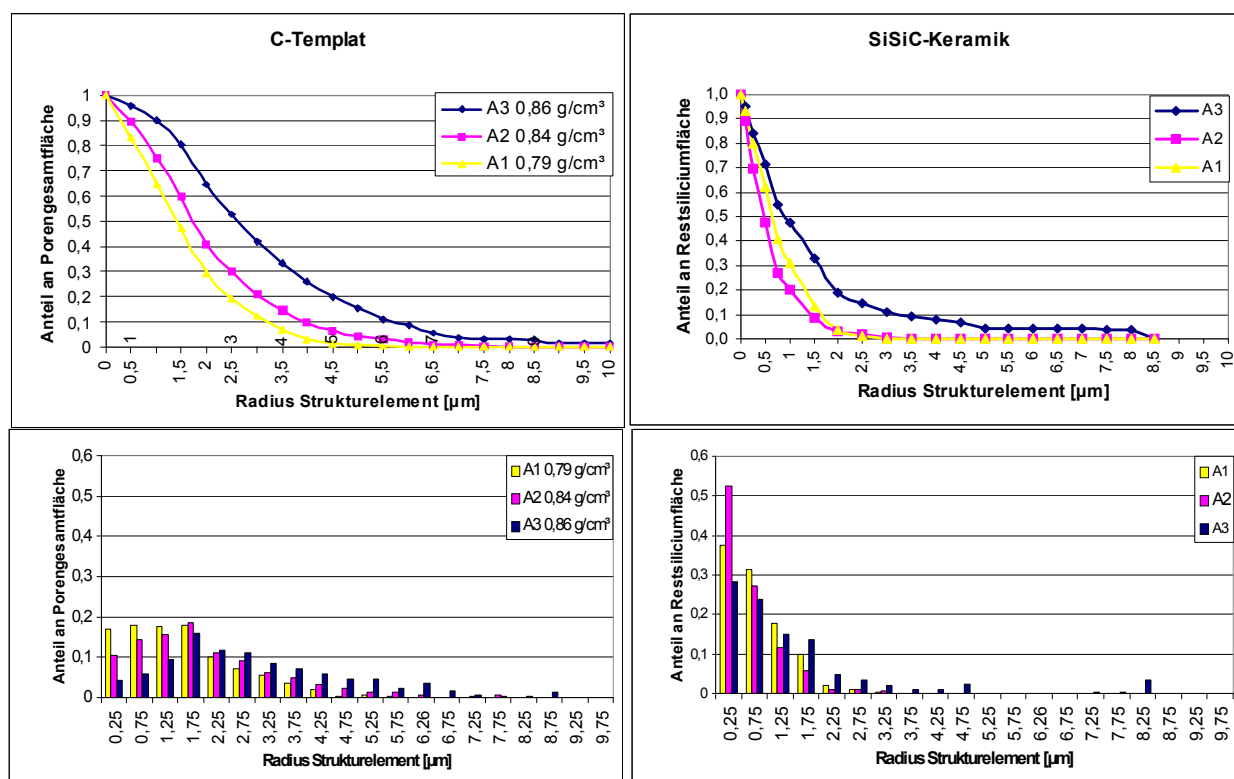
**Abb. 105:** Typische Querschnitte der silicierten HWS-Varianten A1,A2 und A3 (Buchenfasern); Einfluss der Bindemittelmenge. Auflichtmikroskopie: Schwarz: Poren; Dunkelgrau: Kohlenstoff; Grau: Siliciumkarbid; Hellgrau: Silicium; Links: Vergrößerung 120 fach; rechts: Vergrößerung 300 fach

## Struktur des Restsiliciums

**Tab. 80:** Kennwerte der Größenverteilung der Restsiliciumaggregate. Mittlere Aggregatgröße und Standardabweichung; Einfluss der Bindemittelmenge.

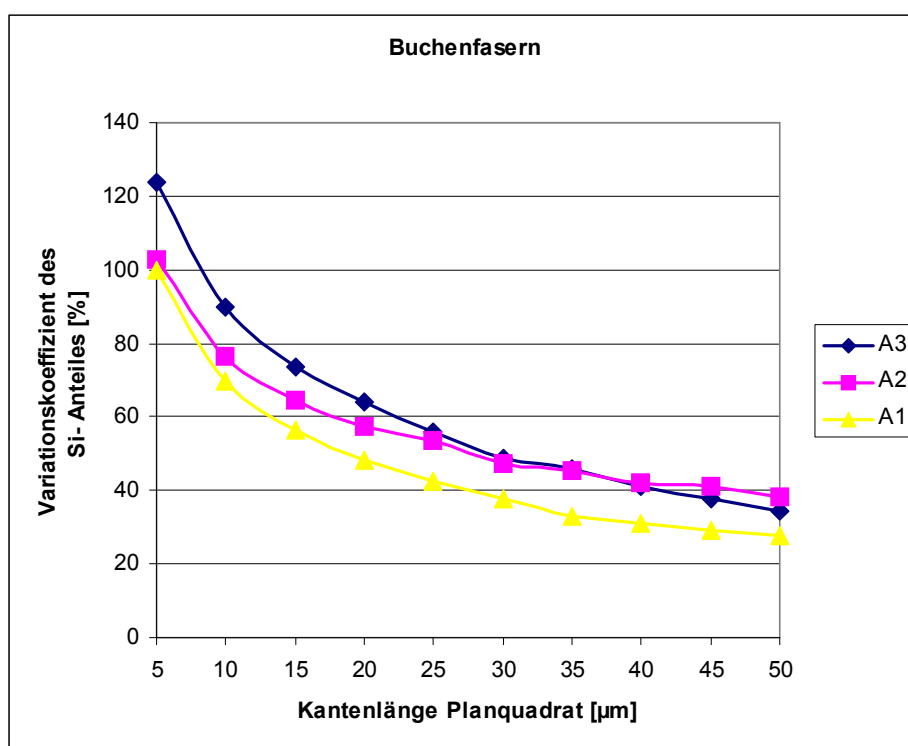
Variante	Mittelwert des mittleren Si-Aggregatradius aus 3 analysierten Bildern [ $\mu\text{m}$ ]	Mittelwert der Standardabweichung der Si-Aggregatradien aus 3 analysierten Bildern [ $\mu\text{m}$ ]
A1	$0,8 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$
A2	$0,6 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$
A3	$1,5 \pm 0,5$	$1,3 \pm 0,2$

Während im C-Zustand A2 aufgrund des höheren Bindemittelgehaltes größere Porendurchmesser aufweist als A1 (Kapitel 5.2.4.2, Abbildung 106 links), liegt der mittlere Aggregatradius des Restsiliciums in der Keramik bei A2 mit  $0,6 \mu\text{m}$  unter dem von A1 mit  $0,8 \mu\text{m}$  (Abbildung 106 rechts, Tabelle 80).

**Abb. 106:** Varianten A1,A2,A3. Links: Porengrößenverteilung (kumulativ und Ableitung) im C-Zustand. Rechts: Größenverteilung (kumulativ und Ableitung) der Restsiliciumaggregate nach Silicierung jeweils ermittelt durch Bildanalyse (opening size distribution) von Strukturaufnahmen (Querschnitte).

Auch eine Erhöhung der Streuung der Aggregatgröße ist nicht feststellbar. Aufgrund der höheren Rohdichte als C-Templat und der guten Konvertierung des Kohlenstoffes (wenig Restkohlenstoff in der Keramik vorhanden) entsteht bei A2 mehr Siliciumkarbid beim Silicierprozess als bei der Variante A1, so dass mehr Porenvolumen verloren geht und die Porendurchmesser stärker zurückgehen. A2 und A3 zeigen dagegen im C-Zustand keinen großen Unterschied in der Rohdichte. Die bei der Silicierung gebildete Menge an SiC ist in etwa gleich und damit auch der Verlust an Porosität. Aus diesem Grund kommen die größeren Porenabmessungen der Variante A3 gegenüber A2 im C-Zustand auch in Form größerer Aggregate des Restsiliciums in der Keramik zum Ausdruck. Der mittlere Aggregatradius erhöht sich von 0,6 auf 1,5  $\mu\text{m}$  und auch die Standardabweichung der Aggregatgröße steigt entsprechend der Porengrößenverteilung im C-Zustand von 0,5 auf 1,3  $\mu\text{m}$ .

Bei der Untersuchung der Verteilung des Restsiliciums über die Querschnittsfläche zeichnet sich ein ähnlicher Trend ab wie bei der Betrachtung der Poren im C-Zustand, allerdings in einer etwas geringeren Ausprägung (Abbildung 107). Mit zunehmendem Bindemittelgehalt ist die Verteilung des Restsiliciums über den Querschnitt unregelmäßiger, was in den erhöhten Variationskoeffizienten des Si-Anteils der Planquadrate zum Ausdruck kommt.



**Abb. 107:** Variationskoeffizient des Anteiles an Restsilicium der Planquadrate in Abhängigkeit der Kantenlänge der Planquadrate ermittelt durch Bildanalyse von Strukturaufnahmen (Querschnitte) der silicierten Holzwerkstoffvarianten A1, A2, A3. Einfluss der Rohdichte. Je Variante wurden 3 Strukturbilder ausgewertet

Von einer statistischen Absicherung der dargestellten Unterschiede wurde bei der Beschreibung der Struktur des Restsiliciums aufgrund der geringen Anzahl der ausgewerteten Strukturbilder (drei Aufnahmen pro Variante) abgesehen.

### *Biegefestigkeit*

**Tab. 81:** Biegefestigkeit und SiC-Gehalt der SiSiC-Keramik auf der Basis von Buchenfasern (A) und Fichtenspänen (B). Einfluss der Rohdichte

	<b>A1</b>	<b>A2</b>	<b>A3</b>
<b>Probenanzahl</b>	16	8	8
<b>Biegefestigkeit [MPa]</b>	307 ± 56	404 ± 35	181 ± 43
<b>SiC-Anteil [Vol.-%]</b>	82,2	86,4	86,3

Beim Vergleich der Biegefestigkeit der Varianten A1,A2,A3 ist zunächst ein deutlicher Anstieg von 307 auf 404 MPa (A1 → A2) und dann ein sehr starker Rückgang auf 181 MPa (A2 → A3) feststellbar (Tabelle 81). Die höhere Festigkeit von A2 gegenüber A1 kann nur auf den höheren SiC-Anteil und die etwas geringere Größe der Restsiliciumaggregate (Tabellen 79 und 80) zurückgeführt werden. Allerdings erscheint eine Erhöhung der Festigkeit um 31 % (307 → 404 MPa) bei einem Anstieg des SiC-Gehaltes um etwa 5 % (82,2 → 86,4 %) im Vergleich mit den in der Literatur dargestellten Werten sehr hoch (14,19,124). Andere mögliche Ursachen wie deutlich größere Fehlerstellen im Keramikgefüge oder eine unregelmäßigere Verteilung des Restsiliciums (Abbildung 107) sind gegenüber A2 bei A1 nicht festgestellt worden.

Trotz eines hohen SiC-Gehaltes mit über 86 % weist A3 mit Abstand die geringste Festigkeit auf. Als Ursache dafür sind die bei A3 am stärksten ausgeprägten Strukturfehler wie Si-Aggregate, Restkohlenstoff und Restporosität anzuführen (Abbildung 105, Tabelle 80). Zusätzlich ist die Verteilung des Restsiliciums am ungleichmäßigsten (Abbildung 107). Die Signifikanz der Unterschiede in der Biegefestigkeit sind in Tabelle 82 aufgeführt.

**Tab. 82:** Signifikanz der Unterschiede in der Biegefestigkeit zwischen den silicierten Holzwerkstoffvarianten A4 und A2 sowie A6,A7,A8,A9 und A1. Effekt der Rohdichte.

	<b>A1 ← → A2</b>	<b>A1 ← → A3</b>	<b>A2 ← → A3</b>
<b>Signifikanz</b>	0,000	0,000	0,000
<b>T-Wert</b>	-4,26	5,29	10,61

### 5.2.6.3 Einfluss der Partikelgestalt

#### Varianten

Der Einfluss der Partikelgestalt auf die Phasenzusammensetzung und Struktur des Restsiliciums der resultierenden SiSiC-Keramik erfolgt anhand der Varianten D6, A2 und C2 (Tabelle 83). Bei der Behandlung der Biegefestigkeit wird zusätzlich der Holzwerkstofftyp B2 berücksichtigt.

**Tab. 83:** Variante auf Basis von Buchenfasern (A) und Fichtenspänen (B), Cellulosefasern (D) für die Untersuchung des Einflusses der Partikelgestalte auf die resultierende SiSiC-Keramik

Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
		0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15
0	-----	-----	-----	-----	-----	-----	D6	-----	-----	-----
10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
30	-----	-----	-----	A2/C2 B2	-----	-----	-----	-----	-----	-----
50	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

#### Phasenzusammensetzung

**Tab. 84:** Phasenzusammensetzung der SiSiC-Keramik der Varianten D6,A2,C2

Variante	Rohdichte [g/cm <sup>3</sup> ]		Phasenzusammensetzung Keramik [Vol.-%]			
	C-Templat	Keramik	SiC	Si	C	Poren
D6	0,80	3,06	83,05	16,90	0,02	0,03
A2	0,85	3,07	86,39	11,70	1,18	0,73
C2	0,85	2,86	73,96	14,91	9,50	1,63
B2	0,81	2,58	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.

n.b.: Nicht bestimmt

Die Partikelgestalt wirkt sich durch den Einfluss auf die Rohdichteänderung bei der Pyrolyse (Kapitel 5.2.3.3) und durch die Beeinflussung der Struktur (Kapitel 5.2.4.3) sowie Infiltrierbarkeit des C-Templates (Kapitel 5.2.5.3) auf die Phasenzusammensetzung der resultierenden Keramik aus. Der geringste Restkohlenstoffanteil liegt bei der Variante D6 mit

0,02 % vor (Tabelle 84). Dieser erhöht sich mit steigender Partikelgröße auf 1,18 % bei A2 und 9,5 % bei C2, was durch die zunehmend größer werdenden Kohlenstoffaggregate und den Rückgang des Porenumfang/Porenflächen-Verhältnisses im C-Zustand erklärt wird (Kapitel 5.2.4.3). Dadurch geht die direkte Kontaktmöglichkeit von Kohlenstoff mit flüssigem Silicium beim Silicierprozess zurück, und die Umsetzung muss zunehmend durch den erheblich langsameren Teilvorgang der Diffusion des Kohlenstoffes bzw. Siliciums durch die bereits gebildete SiC-Schicht erfolgen (30). Darüber hinaus zeigte sich bei den Infiltrationsversuchen mit steigender Partikelgröße aufgrund der Abnahme der Porenvernetzung und offenen Porosität eine zunehmend unvollständigere und langsamere Infiltration der C-Template (Kapitel 5.2.5.3), was die Umsetzung des Kohlenstoffkörpers zusätzlich erschwert.

Aufgrund der beinahe vollständigen Konvertierung des Kohlenstoffes liegt bei D6 trotz der geringen Rohdichte im C-Zustand mit  $0,80 \text{ g/cm}^3$  der SiC-Anteil über 83 %. Wegen der hohen Rohdichte ( $0,85 \text{ g/cm}^3$ ) und des mit 1,18 % noch geringen Restkohlenstoffgehaltes erreicht Variante A2 mit über 86 % den höchsten SiC-Gehalt und mit 11,7 % den geringsten Anteil an Restsilicium. Die Variante auf Basis der Fichtenfasern (C2) weist trotz hoher Rohdichte im C-Zustand ( $0,85 \text{ g/cm}^3$ ) aufgrund des erheblichen Restkohlenstoffgehaltes (9,5 %) mit unter 74 % einen geringen SiC-Anteil auf.

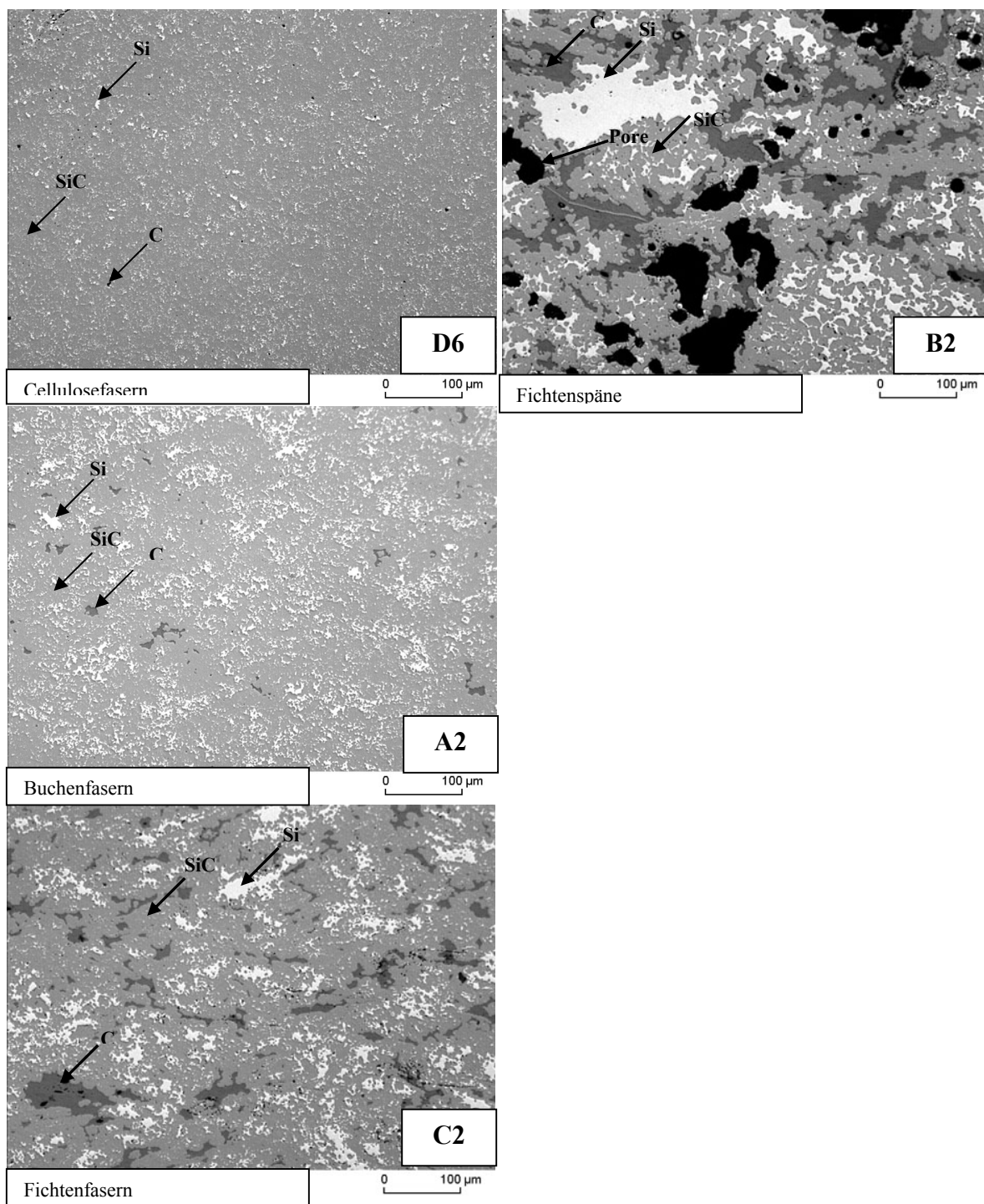
Die Restporosität der Keramik erhöht sich mit zunehmender Partikelgröße von 0,03 (D6) auf 0,73 (A2) und 1,63 % (C2), was im Einklang mit den Ergebnissen der Infiltrationsversuche steht. Diese zeigten einen Rückgang des Anteiles der offenen Porosität mit steigender Partikelgröße (Kapitel 5.2.5.3). Die Phasenzusammensetzung der Variante B2 wurde nicht bestimmt. Die geringe Rohdichte im Keramikzustand mit  $2,58 \text{ g/cm}^3$  sowie der qualitative Eindruck der Querschnittsaufnahme (Abbildung 108) machen allerdings deutlich, dass sich der anhand der Varianten D6, A2 und C2 beschriebene Trend bezüglich der Phasenzusammensetzung auch bei einer weiteren Steigerung der Partikelgröße fortsetzt.

*Struktur des Restsiliciums***Tab. 85:** Kennwerte der Größenverteilung der Restsiliciumaggregate. Mittlere Aggregatgröße und Standardabweichung; Einfluss der Bindemittelmenge

<b>Variante</b>	<b>Mittelwert des mittleren Si-Aggregatradius aus 3 analysierten Bildern [µm]</b>	<b>Mittelwert der Standardabweichung der Si-Aggregatradien aus 3 analysierten Bildern [µm]</b>
<b>D6</b>	0,3 ± 0,01	0,2 ± 0,01
<b>A2</b>	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1
<b>C2</b>	1,4 ± 0,1	1,3 ± 0,3

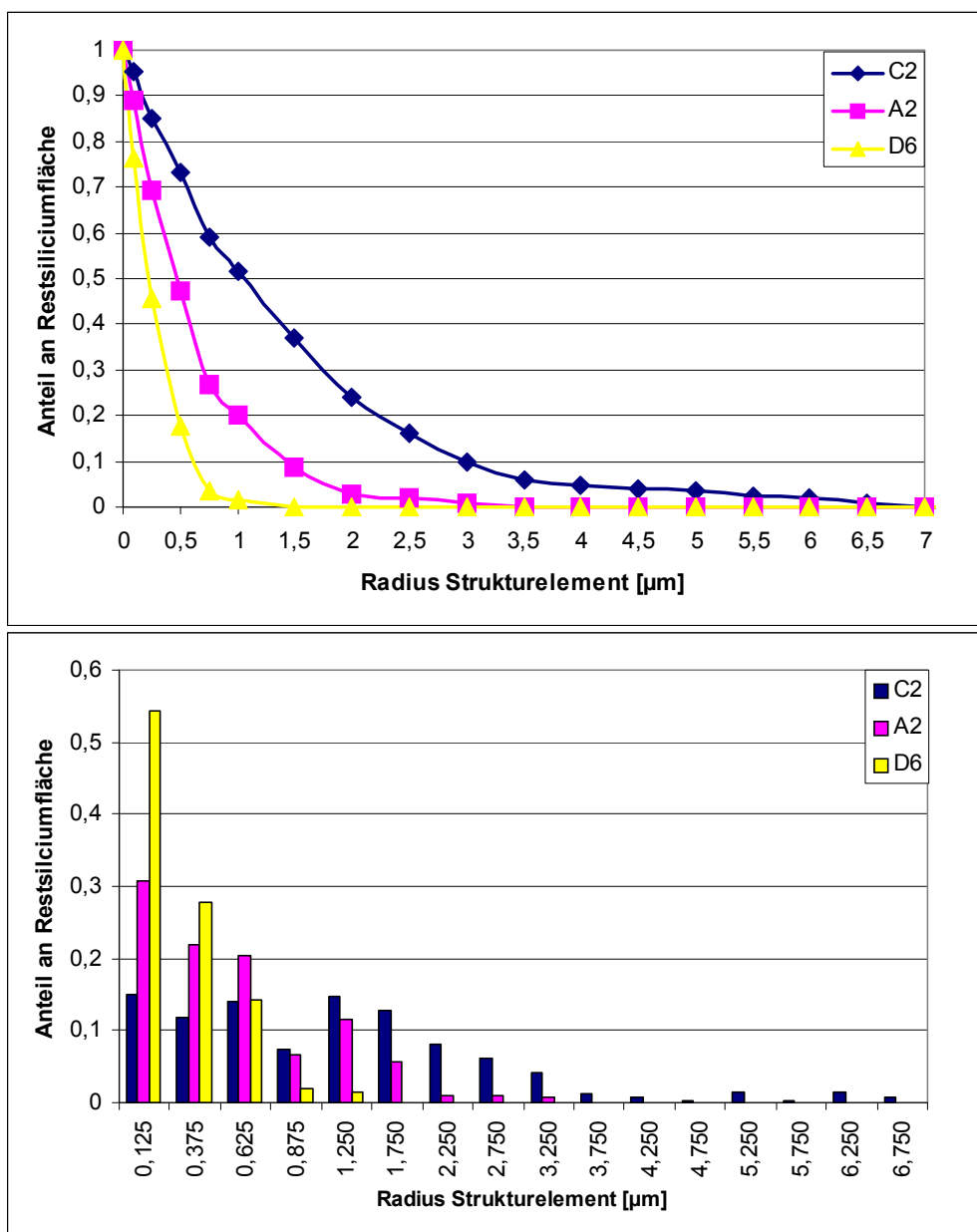
Die Struktur des Restsiliciums der dargestellten Varianten hängt in hohem Maße von der Porenstruktur der entsprechenden C-Template ab (Abbildung 108, für eine höhere Vergrößerung der Querschnitte der Varianten D6, A2 und C2 sei auf Anhang 39 verwiesen). Mit zunehmender Partikelgröße steigt die durchschnittliche Porengröße und die Streuung der Porengrößenverteilung (Kapitel 5.2.4.3). Entsprechend erhöht sich der mittlere Aggregatradius des Restsiliciums bzw. die Standardabweichung der Aggregatradien in der resultierenden Keramik von 0,3 bzw. 0,2 µm (D6) auf 0,6 bzw. 0,5 µm (A2) und 1,4 bzw. 1,3 µm (C2) (Tabelle 85, Abbildung 109).





Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
	0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15	
0	-----	-----	-----	-----	-----	D6	-----	-----	-----	
10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
30	-----	-----	-----	A2/C2 B2	-----	-----	-----	-----	-----	
50	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	

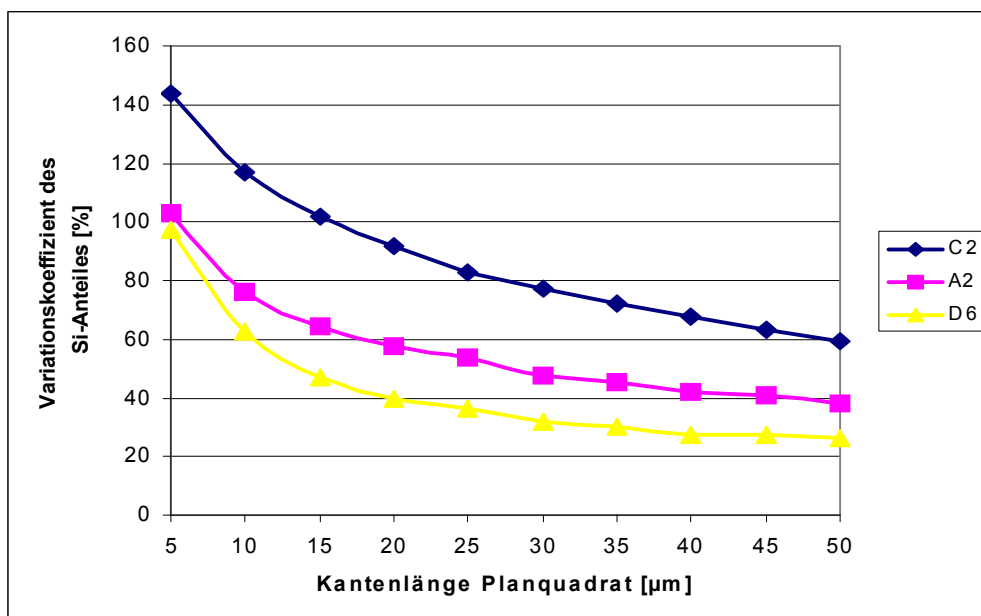
Abb. 108: Typische Querschnitte der silicierten HWS-Varianten D6,A2,C2 und B2; Einfluss der Partikelgestalt. Auflichtmikroskopie: Schwarz: Poren; Dunkelgrau: Kohlenstoff; Grau: Siliciumkarbid; Hellgrau: Silicium;



**Abb. 109:** Größenverteilung (kumulativ und Ableitung) der Restsiliciumaggregate ermittelt durch Bildanalyse (opening size distribution) von Strukturaufnahmen (Querschnitte) der silicierten Holzwerkstoffvarianten D6,A2,C2. Einfluss Partikelgestalt. Je Variante wurden 3 Strukturbilder ausgewertet.

Die Homogenität der Verteilung des Restsiliciums über den Querschnitt geht mit steigender Partikelgröße entsprechend der Porenstruktur im C-Zustand deutlich zurück, was in dem Anstieg der Variationskoeffizienten des Restsiliciumanteiles der Planquadrate zum Ausdruck kommt (Abbildung 110).

Die Struktur des Restsiliciums bei Variante B2 wurde nicht quantitativ mittels Bildanalyse beschrieben. Abbildung 108 macht jedoch deutlich, dass bei der Variante B2 aufgrund des inhomogensten Porensystems mit den größten sekundären Poren im C-Zustand die unregelmäßigste Verteilung des Restsiliciums mit den größten Siliciumaggregaten vorliegt.



**Abb. 110:** Variationskoeffizient des Anteiles an Restsilicium der Planquadrate in Abhängigkeit der Kantenlänge der Planquadrate ermittelt durch Bildanalyse von Strukturaufnahmen (Querschnitte) der silicierten Holzwerkstoffvarianten A1, A2, A3. Einfluss der Rohdichte. Je Variante wurden 3 Strukturbilder ausgewertet

### *Biegefestigkeit*

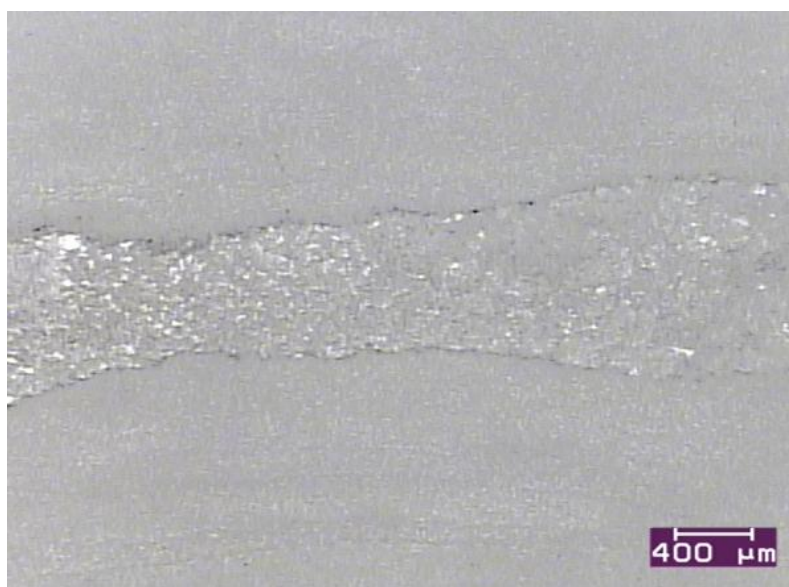
Bei der Betrachtung der Biegefestigkeit der vorgestellten Varianten ist einerseits der SiC-Gehalt und andererseits die Größe und die Verteilung der Strukturfehler (Restsilicium, Restkohlenstoff sowie Restporosität) von Bedeutung.

**Tab. 86:** Biegefestigkeit und SiC-Gehalt der SiSiC-Keramik auf der Basis von Cellulosefasern (D), Buchenfasern (A), Fichtenfasern (C) und Fichtenspänen (B). Einfluss der Partikelgestalt

	<b>D6</b>	<b>A2</b>	<b>C2</b>	<b>B2</b>
<b>Probenanzahl</b>	7	8	6	12
<b>Biegefestigkeit [MPa]</b>	285 ± 31	404 ± 35	211 ± 53	146 ± 36
<b>SiC-Anteil [Vol.-%]</b>	83,05	86,39	73,96	n.b.

Mit einem SiC-Gehalt von 83 % weist die Variante D6 einen recht hohen SiC-Anteil auf. Zudem sind die Restsiliciumaggregate mit einem mittleren Radius von 0,3 μm sehr klein und sehr homogen verteilt (Tabelle 85, Abbildung 110). Restkohlenstoff sowie Restporosität ist kaum vorhanden (Tabelle 84). Diese Phasenzusammensetzung und Strukturmerkmale lassen eine hohe Biegefestigkeit erwarten. Dennoch liegt die Biegefestigkeit mit 285 MPa nicht sehr hoch (Tabelle 86). Ursache dafür sind oberflächenparallele Störschichten mit einer Mächtigkeit zwischen 400 und 800 μm, die im Zuge von Delaminationen entstanden sind

(Abbildung 111). Da bei der Variante D6 kein Bindemittel verwendet wurde und der Zusammenhalt der einzelnen Cellulosepartikel nur über Wasserstoffbrückenbindungen erfolgt, neigen die verpressten Werkstoffe auf der Basis von Cellulosefasern zur Relaxierung nach dem Pressvorgang, was zu derartigen Delaminationserscheinungen führen kann. Ohne derartige Strukturfehler wäre bei D6 eine weitaus höhere Festigkeit zu erwarten.



**Abb. 111:** Störschicht in der Keramik der Variante D6 verursacht durch Delamination. Auflichtmikroskopie, Querschnitt.

Die Variante A2 zeigt mit über 404 MPa die höchste Biegefestigkeit der dargestellten Varianten. Dies ist auf den höchsten SiC-Gehalt ( $> 86\%$ ) und geringe Ausprägung von Strukturfehlern sowie homogene Struktur (gleichmäßige Verteilung des Restsiliziums) zurückzuführen (Tabellen 84, 85, Abbildungen 108, 110).

Mit 211 MPa ist die Biegefestigkeit der Keramik auf der Basis von Fichtenfasern erheblich geringer als bei A2. Einerseits ist dies auf den geringeren SiC-Anteil (74 %) zurückzuführen (Tabelle 84), andererseits liegt die Ursache in den zahlreichen Strukturfehlern wie großen Restsiliciumaggregaten und Restkohlenstoff sowie in der insgesamt deutlich inhomogeneren Struktur (Abbildungen 108, 110, Tabelle 85). Die Keramik auf der Basis der Fichtenspanplatte (B2) bietet mit 146 MPa die geringste Biegefestigkeit. Diese geringe Festigkeit ist das Resultat des inhomogensten Werkstoffgefüges mit stark ausgeprägten Strukturfehlern wie Poren und Restsiliciumaggregaten mit Durchmessern bis  $100\ \mu\text{m}$  sowie zahlreichen Bereichen nicht konvertierten Kohlenstoffes (Abbildung 108).

Die Ergebnisse der statistischen Absicherung der Auswirkung der Partikelgestalt auf die Festigkeit der Keramiken ist in Tabelle 87 dargestellt.

**Tab. 87:** Signifikanz der Unterschiede in der Biegefestigkeit zwischen den silicierten Holzwerkstoffvarianten D6,A2,C2,B2. Effekt der Partikelgestalt.

	<b>D6← →A2</b>	<b>D6← →C2</b>	<b>D6← →B2</b>	<b>A2← →C2</b>	<b>A2← →B2</b>	<b>C2← →B2</b>
<b>Signifikanz</b>	0,000	0,010	0,000	0,000	0,000	0,006
<b>T-Wert</b>	-6,62	3,12	8,87	8,01	15,57	3,14

### *Fazit*

In Tabelle 88 sind die wichtigsten Effekte der Holzwerkstoffparameter auf die resultierende SiSiC-Keramik dargestellt. Aufgrund der geringen Anzahl untersuchter Varianten sowie der mangelnden statistischen Absicherung der Effekte, wurde von der Darstellung der Effektstärke bei den einzelnen Holzwerkstoffsystemen abgesehen.

**Tab. 88:** Einfluss der Holzwerkstoffparameter Rohdichte, Bindemittelmenge und Partikelgestalt auf die SiSiC-Keramik

Ursache	Wirkung
Zunahme der Rohdichte	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Zunahme des umgesetzten Kohlenstoffes (gilt nur bis zu einer Rohdichte des Grünkörpers von etwa 1,0 g/cm<sup>3</sup>) → Zunahme des SiC-Anteiles → Zunahme der Festigkeit</li> <li>• Abnahme der Porosität im C-Templat → Rückgang des Si-Anteiles → Zunahme der Festigkeit</li> <li>• Ausbildung kleinerer Poren im C-Templat → Abnahme der Si-Aggregatgröße → Zunahme der Festigkeit</li> <li>• Ausbildung größerer C-Aggregate im C-Templat → Abnahme des umgesetzten Kohlenstoffes → Abnahme des SiC-Anteiles → Abnahme der Festigkeit → Zunahme des C-Anteiles → Abnahme der Festigkeit</li> <li>• Abnahme der Porenvernetzung und offenen Porosität im C-Templat → Zunahme der Restporosität → Abnahme der Festigkeit → Abnahme des umgesetzten Kohlenstoffes → Abnahme des SiC-Anteiles → Abnahme der Festigkeit → Zunahme des C-Anteiles → Abnahme der Festigkeit</li> </ul>
Zunahme der Bindemittelmenge	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Abnahme der Rohdichtereduktion bei der Pyrolyse → Zunahme des umgesetzten Kohlenstoffes → Zunahme des SiC-Anteiles → Zunahme der Festigkeit</li> <li>• Ausbildung größerer C-Aggregate im C-Templat → Abnahme des umgesetzten Kohlenstoffes → Abnahme des SiC-Anteiles → Abnahme der Festigkeit → Zunahme des C-Anteiles → Abnahme der Festigkeit</li> <li>• Ausbildung größerer, inhomogener verteilter Poren im C-Templat → Zunahme der Si-Aggregatgröße → Abnahme der Festigkeit → Inhomogenere Si-Verteilung → Abnahme der Festigkeit</li> <li>• Abnahme der Porenvernetzung und offenen Porosität im C-Templat → Zunahme der Restporosität → Abnahme der Festigkeit → Abnahme des umgesetzten Kohlenstoffes → Abnahme des SiC-Anteiles → Abnahme der Festigkeit → Zunahme des C-Anteiles → Abnahme der Festigkeit</li> </ul>
Abnahme der Partikelgröße	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Abnahme der Rohdichtereduktion bei der Pyrolyse → Zunahme des umgesetzten Kohlenstoffes → Zunahme des SiC-Anteiles → Zunahme der Festigkeit</li> <li>• Ausbildung kleinerer C-Aggregate im C-Templat → Zunahme des umgesetzten Kohlenstoffes → Zunahme des SiC-Anteiles → Zunahme der Festigkeit → Abnahme des C-Anteiles → Zunahme der Festigkeit</li> <li>• Ausbildung kleinerer, homogener verteilter Poren im C-Templat → Abnahme der Si-Aggregatgröße → Zunahme der Festigkeit → Homogenere Si-Verteilung → Zunahme der Festigkeit</li> <li>• Zunahme der Porenvernetzung und offenen Porosität im C-Templat → Abnahme der Restporosität → Zunahme der Festigkeit → Zunahme des umgesetzten Kohlenstoffes → Zunahme des SiC-Anteiles → Zunahme der Festigkeit → Abnahme des C-Anteiles → Zunahme der Festigkeit</li> </ul>

## 6 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Im Folgenden wird die Bedeutung der Holzwerkstoffparameter Partikelgestalt, Bindemittelmenge und Rohdichte für den neuartigen Herstellungsprozess von SiSiC-Keramik mit den daraus folgenden Konsequenzen erörtert sowie der Vergleich zu herkömmlichen SiSiC-Keramik bezüglich Herstellungskosten, Formgebung und Eigenschaften gezogen.

### 6.1 Bedeutung der Partikelgestalt

#### 6.1.1 Herstellung des Grünkörpers

Bei der Herstellung der Holzwerkstoffe ist die Partikelgestalt in erster Linie in Bezug auf die Verabreichungsform des Bindemittels von Bedeutung. Kleine Holzpartikel (Fasermaterial) lassen sich problemlos mit pulverförmigen Harzen in einem Friktionsmischer vermengen. Mit steigender Partikelgröße fällt die Homogenisierung mit den feinen Bindemittelpartikeln mit einem Korndurchmesser von etwa 15  $\mu\text{m}$  zunehmend schwerer. Zusätzlich steigt die Gefahr der Entmischung beim Einbringen in die Pressform. Bei größeren Holzspänen ab einer Größe von etwa 0,5 mm gewährleistet eine Nassbeimischung mittels Aufsprühen eine bessere Vermischung. Durch das dadurch eingebrachte Wasser steigt jedoch die Gefahr von Dampfspaltern beim Pressvorgang.

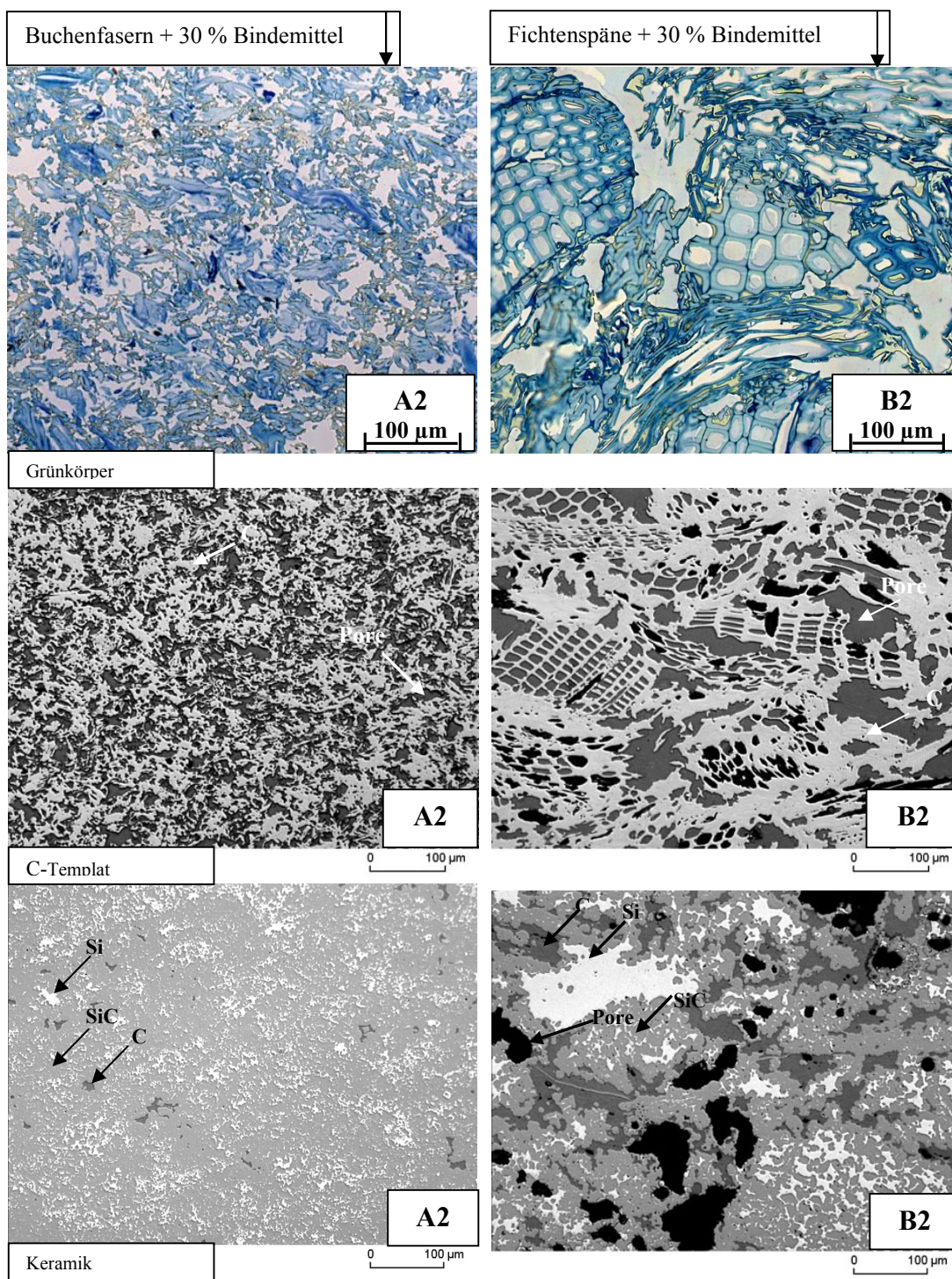
#### 6.1.2 Pyrolyse

Die Partikelgestalt hat einen Einfluss auf die Dimensionsänderung bei der Pyrolyse (Kapitel 5.2.3.3). Mit steigender Partikelgröße geht die Dimensionsänderung leicht zurück, was eine größere Rohdichtereduktion beim Pyrolyseprozess zur Folge hat. Der Masseverlust ist von der Partikelgröße unabhängig.

Entscheidender als die Größe ist die Form der Partikel in Bezug auf die Dimensionsänderung bei der Pyrolyse. Mit zunehmender Länglichkeit der Partikel treten verstärkte Ausrichtungseffekte senkrecht zur Pressrichtung auf, so dass die Anisotropie des Werkstoffs zunimmt (der Schwund parallel zur Pressrichtung ist größer als der Schwund senkrecht zur Pressrichtung). In Bezug auf einen isotropen Schwund beim Pyrolyseprozess ist demnach der Einsatz von möglichst isodiametrischen Holzpartikeln zu empfehlen.



### 6.1.3 Silicierung



Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
	0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15	
10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
30	-----	-----	-----	A2/B2	-----	-----	-----	-----	-----	
50	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	

**Abb. 112:** Typische Querschnitte (Lichtmikroskop) der HWS-Varianten A2 (Buchenfasern) sowie B2, (Fichtenspäne); Im Grünzustand (oben), C-Zustand (Mitte), siliciert (unten). Einfluss der Partikelgestalt.



Die Infiltrationsfähigkeit der C-Template geht mit steigender Partikelgröße durch die Abnahme der Porenvernetzung und offenen Porosität stark zurück (Kapitel 5.2.5.3). Dies setzt die Konvertierbarkeit des C-Template herab und führt zu vermehrtem Restkohlenstoff sowie Restporosität in der resultierenden Keramik (Kapitel 5.2.6.3). Zudem führen große Holzpartikel zu einer groben Werkstoffstruktur mit großen sekundären Poren sowie stark ausgeprägten C-Aggregaten im C-Zustand (Kapitel 5.2.4.3) und damit zu großen Ansammlungen von Restsilicium sowie viel Restkohlenstoff in der resultierenden Keramik (Kapitel 5.2.6.3, Abbildung 112).

In Bezug auf eine möglichst vollständige Konvertierung des Kohlenstoffes und damit hohen SiC-Gehalt sowie auf ein möglichst homogenes Keramikgefüge mit möglichst wenigen Strukturfehlern wie größere Si-Aggregate, Restkohlenstoff und Restporosität ist der Einsatz von kleinen Holzpartikeln ( $< 50 \mu\text{m}$ ) zu empfehlen.

### **6.2 Bedeutung des Bindemittels**

#### **6.2.1 Herstellung des Grünkörpers**

Bei der Herstellung des Grünkörpers ist bezüglich des Bindemittels zunächst die Art der Verabreichung von Bedeutung. Das Einbringen des Bindemittels in Form von Pulver ist bei kleinen Holzpartikeln ( $< 0,5 \text{ mm}$ ) von Vorteil. Mittels eines Friktionsmischers lassen sich Holz und Klebstoff leicht homogenisieren. Aufgrund der mangelnden Kaltklebrigkeit ist nach dem Streuvorgang der Span- bzw. Faserkuchen sehr instabil. Beim Pressvorgang hat eine Trockenbeimischung den Vorteil, dass kein zusätzliches Wasser als Bindemittelträger in die Mischung eingebracht wird, was die Gefahr von Dampfspaltern stark reduziert.

Bei größeren Holzpartikeln wird eine homogene Beimischung am besten durch das Aufsprühen von gelöstem Bindemittel erreicht. Aufgrund der durch die Nassbeimischung herbeigeführten Kaltklebrigkeit der Späne ist der Spankuchen nach dem Streuvorgang deutlich stabiler als bei einer Trockenbeimischung. Durch das Einbringen von Wasser in die Mischung steigt jedoch die Gefahr von Dampfspaltern beim Pressen erheblich. Deshalb sollte der Spankuchen vor dem Pressvorgang getrocknet werden, besonders dann, wenn Rohdichten von über  $1,0 \text{ g/cm}^3$  im Grünkörper angestrebt werden.

Bezüglich der Bindemittelmenge ist anzumerken, dass in dieser Arbeit mit einem Gehalt bis zu 50 % ca. der fünffache Klebstoffgehalt realisiert wurde als bei der herkömmlichen Holzwerkstoffherstellung üblich ist. Eine weitere Steigerung des Klebstoffgehaltes erhöht die

Gefahr von Dampfspaltern durch das vermehrte Reaktionswasser beim Abbinden der Kondensationsharze.

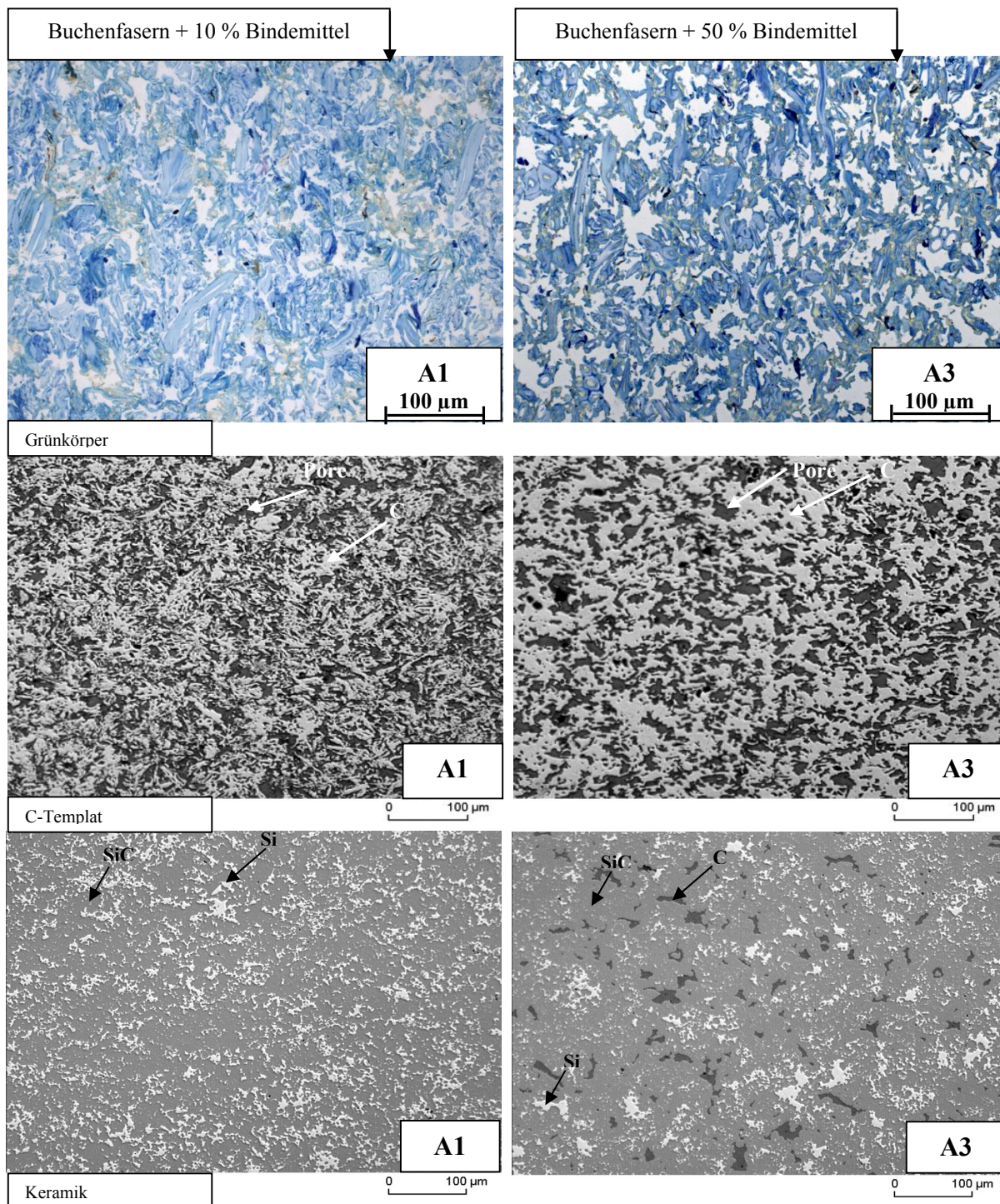
### **6.2.2 Pyrolyse**

Bezüglich der Pyrolyse sind kohlenstoffreiche Harze von Vorteil. Mit zunehmendem Anteil derartiger Bindemittel gehen der Masseverlust und die Volumenreduktion des Grünkörpers bei der Pyrolyse zurück. Zudem wird der Rückgang der Rohdichte reduziert. Aufgrund des geringeren Schwundes wird die Gefahr des Formteilverzuges verringert (Kapitel 5.2.3.2).

Vom Standpunkt der Pyrolyse aus ist demnach ein hoher Einsatz von kohlenstoffreichen Klebstoffen zu empfehlen.

### **6.2.3 Silicierung**

Bezüglich der Silicierung ist der Bindemittelgehalt aufgrund des Einflusses auf die Infiltrationsfähigkeit und der Konvertierbarkeit des C-Templates von Bedeutung. Mit zunehmendem Klebstoffgehalt geht die Porenvernetzung und offene Porosität im C-Templat zurück. Dieser Effekt nimmt mit steigender Partikelgröße erheblich zu. Dadurch wird die Konvertierung des C-Templates erschwert und die Wahrscheinlichkeit von Restporosität und Restkohlenstoff in der Keramik erhöht (Kapitel 5.2.5.2 und 5.2.6.2). Zudem kommt es bei einem steigenden Bindemittelanteil vermehrt zur Ausbildung größerer Kohlenstoffaggregate und sekundärer Poren im C-Templat (Kapitel 5.2.4.2). Die resultierende Keramik weist somit deutlich mehr Restkohlenstoff und größere Ansammlungen von Restsilicium auf und ist durch eine inhomogenere Struktur gekennzeichnet (Abbildung 113). Dadurch geht die Festigkeit in der Keramik erheblich zurück (Kapitel 5.2.6.2).



Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
	0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15	
10	-----	-----	-----	A1	-----	-----	-----	-----	-----	
30	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
50	-----	-----	-----	A3	-----	-----	-----	-----	-----	

Abb. 113: Typische Querschnitte (Lichtmikroskop) der HWS-Varianten A1 sowie A3 (Buchenfasern). Im Grünzustand (oben), C-Zustand (Mitte), siliciert (unten). Einfluss der Bindemittelmenge.

In Bezug auf die Keramikeigenschaften sind demnach möglichst geringe Anteile von Bindemittel zu empfehlen. Dies steht im Widerspruch zu den Vorteilen eines hohen Klebstoffanteiles bei der Pyrolyse (Kapitel 6.2.2). In der Praxis muss demnach ein Kompromiss bezüglich des Bindemittelanteiles gefunden werden. In dieser Arbeit hat sich beim Einsatz der feinen Buchenfasern ein Klebstoffgehalt von 30 % bewährt (z. B. Variante A2). Das Einmischen des Bindemittels sowie das Streuen und Pressen bei der Grünkörperherstellung verlief bei diesem Bindemittelanteil problemlos. Die Veränderungen bei der Pyrolyse (Masseverlust bzw. Volumenschwund) waren reproduzierbar und berechenbar. Die resultierende Keramik der Variante A2 zeigte einen hohen SiC-Anteil und einen geringen Gehalt an Restkohlenstoff sowie die höchste Festigkeit.

### **6.3 Bedeutung der Rohdichte**

#### **6.3.1 Herstellung des Grünkörpers**

Bei der Herstellung der Holzwerkstoffe ist die einzustellende Rohdichte in erster Linie in Bezug auf den nötigen Pressdruck sowie auf die Gefahr von Dampfspaltern von Bedeutung. Für die Herstellung von SiSiC-Keramik sind Rohdichten der Grünkörper in der Regel unter  $1,2 \text{ g/cm}^3$  relevant. Für eine derartige Verdichtung ist ein Pressdruck bis zu 150 bar nötig. Die Gefahr der Dampfspalter wächst mit zunehmender Verdichtung des Grünkörpers. Ab einer Rohdichte von etwa  $1,0 \text{ g/cm}^3$  steigt die Wahrscheinlichkeit eines Dampfspalters besonders stark an.

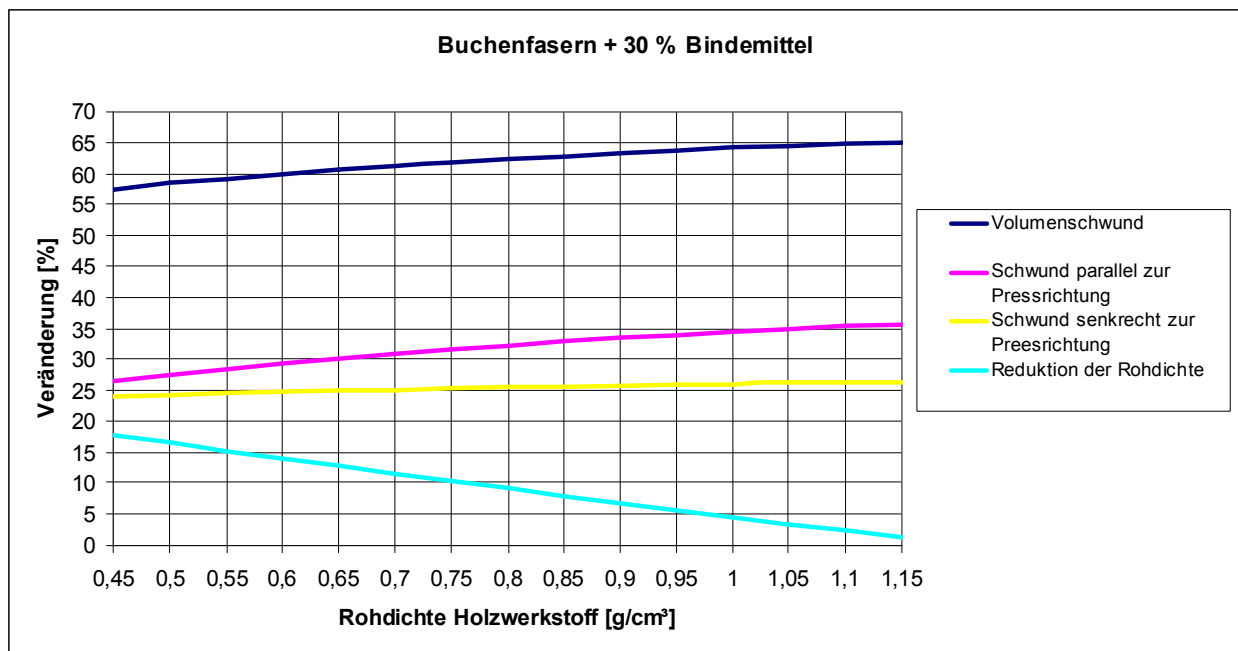
Folgende Faktoren erhöhen zudem das Risiko:

- Verwendung von wassergelöstem Bindemittel
- Hoher Anteil von Kondensationsharzen → Entstehung von Reaktionswasser
- Verwendung großer Holzpartikel → schlechtere Porenkontinuität  
→ Wasserdampf kann schwerer entweichen
- Verwendung hoher Presstemperaturen

Zu Vermeidung eines Dampfspalters ist bei der Herstellung von Grünkörpern hoher Rohdichte der Einsatz von Pulverharzen sowie von Holzpartikeln mit geringer Feuchtigkeit zu empfehlen. Zudem ist es sinnvoll, den verpressten Grünkörper unter Druck auf unter  $100 \text{ °C}$  abzukühlen, um den Wasserdampfdruck abzubauen.

### 6.3.2 Pyrolyse

Wie in Kapitel 5.2.3.1 dargestellt, beeinflusst die Rohdichte im Holzwerkstoff die Dimensionsänderungen, die während des Pyrolyseprozesses ablaufen. Die linearen Dimensionsänderungen (Längen-, Breiten- Dickenschwund) sowie die Rohdichtereduktion lassen sich bei den jeweiligen Holzwerkstoffsystemen regressionsanalytisch durch die Rohdichte der Holzwerkstoffe mit hohem Bestimmtheitsmaß beschreiben und damit gut in dem untersuchten Rohdichtebereich des Grünkörpers (0,5 – 1,15 g/cm<sup>3</sup>) vorhersagen (Abbildung 114). Dies ist ein bedeutender Schritt in Bezug auf die Herausarbeitung der Eigenschaftsbeziehung zwischen Grünkörper und C-Templat.



**Abb. 114:** Quadratische Regressionsfunktionen zur Beschreibung des Volumenschwundes, Schwundes parallel und senkrecht zur Pressrichtung sowie der Reduktion der Rohdichte während der Pyrolyse in Abhängigkeit von der Rohdichte des Grünkörpers am Beispiel des Holzwerkstoffsystems: Buchenfasern + 30 % Bindemittel

In dieser Arbeit wurden diese Zusammenhänge bei sechs Holzwerkstoffsystemen im Rohdichtebereich des Grünkörpers 0,5 - 1,15 g/cm<sup>3</sup> ermittelt:

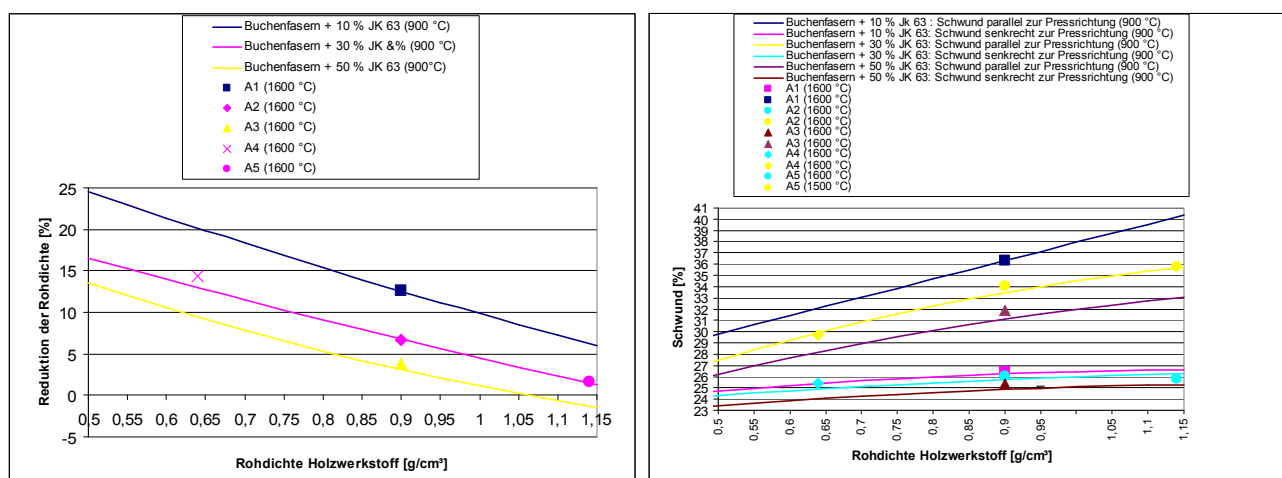
- Cellulosefasern + 0 % Bindemittel
- Buchenfasern + 10 % Bindemittel (Phenolpulverharz)
- Buchenfasern + 30 % Bindemittel (Phenolpulverharz)
- Buchenfasern + 50 % Bindemittel (Phenolpulverharz)
- Fichtenfasern + 30 % Bindemittel (Phenolpulverharz)
- Fichtenspäne + 30 % Bindemittel (Phenolpulverharz)

Bei einer Abweichung von der Partikel- bzw. Bindemittelart und vom Bindemittelgehalt



sowie beim Einsatz von Additiven gelten diese Regressionsfunktionen nicht, da jedes Holzwerkstoffsystem spezifische Zusammenhänge aufweist.

Die in dieser Arbeit dargestellten Zusammenhänge zwischen der Rohdichte des Grünkörpers und den mit der Pyrolyse einhergehenden Veränderungen der Masse, des Volumens und der Rohdichte wurden anhand von Pyrolyseversuchen mit einer Spitztemperatur von 900 °C ermittelt. Die Silicierung der C-Template erfolgt jedoch bei Temperaturen über 1400 °C. Demnach muss gewährleistet sein, dass die Veränderungen in Bezug auf Masse, Volumen und Rohdichte des C-Template im Temperaturbereich 900 °C bis 1400 °C vernachlässigbar gering sind, damit die angeführten Regressionsfunktionen für den Herstellungsprozess der Keramik zur Anwendung kommen können.



**Abb. 115:** Regressionsfunktionen der Rohdichtereduktion sowie des Schwundes senkrecht und parallel zur Pressrichtung beim Pyrolyseprozess (900 °C) bei den Holzwerkstoffsystemen auf Basis der Buchenfasern im Vergleich zu bei einer Pyrolysetemperatur von 1600 °C ermittelten Einzelwerten

In Abbildung 115 links sind beispielhaft die in Kapitel 5.2.3 ermittelten Regressionsfunktionen der Reduktion der Rohdichte, welche aus dem Masseverlust und der Volumenreduktion resultiert, in Abhängigkeit der Rohdichte des Grünkörpers bei dem Holzwerkstoffsystemen Buchenfasern + 10, 30 und 50 % Bindemittel dargestellt. Zusätzlich sind die Werte der in dieser Arbeit bis 1600 °C pyrolysierten Varianten auf Basis der Buchenfasern abgebildet. In Abbildung 115 rechts sind entsprechend die Regressionsfunktionen des Schwundes senkrecht und parallel zur Pressrichtung zusammen mit den Einzelwerten der bis 1600 °C pyrolysierten Proben dargestellt. Dabei wird deutlich, dass die Rohdichtereduktion und der Schwund der bis 1600 °C pyrolysierten C-Template sehr gut durch die Regressionsfunktionen erklärt werden. Dies macht deutlich, dass in dem Temperaturbereich 900 °C - 1600 °C keine relevanten Veränderungen der Masse, des Volumens und der Rohdichte ablaufen, was in der Literatur bezüglich der Pyrolyse von

Massivholz und Phenolharz bestätigt wird (Abbildung 18) (33,81). Die erarbeiteten Regressionsfunktionen auf Basis der Pyrolyse bis 900 °C haben demnach beim Herstellungsprozess der Keramik ihre Gültigkeit.

### 6.3.3 Silicierung

Die Rohdichte des Holzwerkstoffes determiniert die Rohdichte des C-Templates und beeinflusst damit in hohem Maße die resultierende Keramik. Eine Erhöhung der Rohdichte führt einerseits zu kleineren Poren im Holzwerkstoff und C-Templet (Kapitel 5.2.2.1 und 5.2.4.1) und somit zu kleineren Abmessungen der Restsiliciumaggregate in der Keramik (Kapitel 5.2.6.1). Zudem wird ein höherer Anteil an Siliciumkarbid und ein geringerer an Restsilicium erreicht (Abbildung 116). Allerdings birgt eine allzu starke Verdichtung die Gefahr in sich, dass eine komplette Konvertierung des Kohlenstoffes zu Siliciumkarbid nicht mehr statt findet, da die Kohlenstoffaggregate zu groß geworden sind und/oder das Porensystem für eine gleichmäßige Infiltration nicht mehr ausreicht (Kapitel 5.2.4.1 und 5.2.5.1). Die Folge sind Restkohlenstoff und Restporosität in der Keramik (Kapitel 5.2.6.1). In der Literatur werden bei der Herstellung reaktionsinfiltrierter SiSiC-Keramik die negativen Auswirkungen einer allzu starken Verdichtung des zu infiltrierenden Kohlenstoffkörpers auf dessen Konvertierbarkeit bestätigt (16,30,107,123). Die Einstellung der Rohdichte stellt somit eine Gradwanderung zwischen dem Erreichen eines möglichst hohen SiC-Gehaltes und dem Vermeiden von allzu hohen Anteilen an Kohlenstoff und Poren in der Keramik dar. Demnach ist beim Aufstellen des Eigenschaftsprofils der angestrebten Keramik der mögliche Grad der Konvertierung des C-Templates zu berücksichtigen.

KRENKEL (2000) führt zur Berechnung der für die Silicierung faserverstärkter Kohlenstoffe notwendigen Siliciummenge einen Konvertierungsgrad ein (33). Dieser stellt den Anteil des mit Kohlenstoff reagierten Siliciums am gesamten, in das System eingedrungenen Silicium dar (Formel 18).

$$K_{Si} = \frac{m_{Si(reagiert)}}{m_{Si(gesamt)}} \quad \text{Formel 18}$$

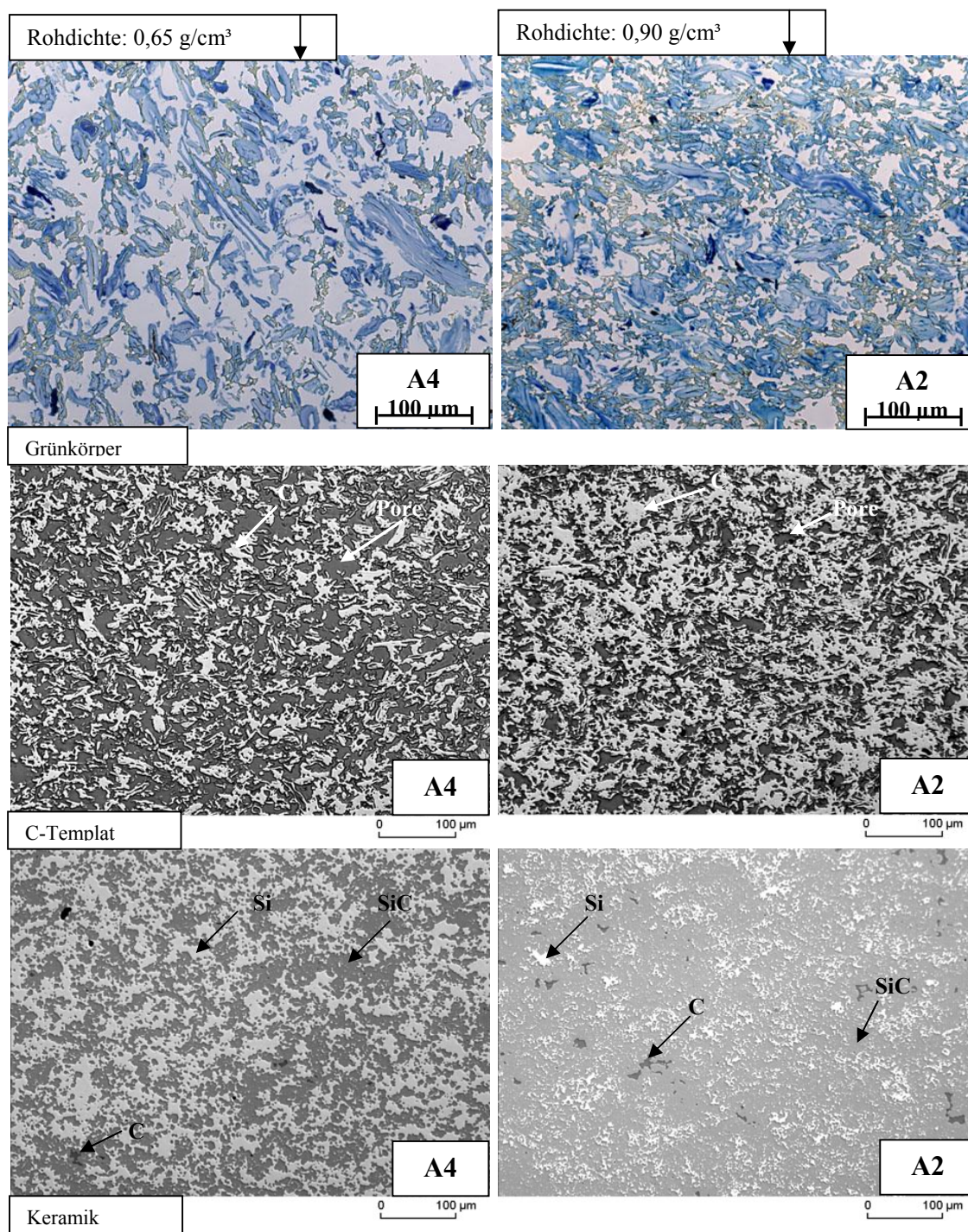
Darin bedeuten:

$K_{Si}$ : Konvertierungsgrad des Siliciums

$m_{Si(reagiert)}$ : Masse des mit Kohlenstoff reagierten Siliciums [g]

$m_{Si(gesamt)}$ : Masse des gesamten in den Kohlenstoffkörper eingedrungenen Siliciums [g]

## 6 SCHLUSSFOLGERUNGEN



	Rohdichte in g/cm <sup>3</sup>									
	0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15	
10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
30	-----	A4	-----	A2	-----	-----	-----	-----	-----	
50	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	

**Abb. 116:** Typische Querschnitte (Lichtmikroskop) der HWS-Varianten A4 sowie A2. Im Grünzustand (oben), C-Zustand (Mitte), siliciert (unten). Einfluss Rohdichte



Der Konvertierungsgrad des Siliciums  $K_{Si}$  kann nur dann den Wert 1 erreichen, wenn beim Konvertierungsprozess bis zum Verschluss der Poren Kohlenstoff für die Reaktion mit Silicium vorhanden ist. Die dafür nötige Mindestrohndichte des C-Templates berechnet sich nach Formel 19.

$$\rho_{C-Templat} = \frac{(1 + \Delta v) \cdot (1 - RP)}{V_{SiC}} \cdot M_C \quad \text{Formel 19}$$

Darin bedeuten:

$\rho_{C-Templat}$ : Rohdichte des C-Templates [ $g/cm^3$ ]

$\Delta v$ : relative Volumenveränderung des C-Templates bei der Silicierung

RP: Volumenanteil der Restporen in der resultierenden Keramik

$V_{SiC}$ : Molvolumen von Siliciumkarbid [ $cm^3/mol$ ]

$M_C$ : Molmasse von Kohlenstoff [ $g/mol$ ]

Da bei der Silicierung die Volumenveränderung ( $\Delta v$ ) nahezu Null ist (27) und unter der Voraussetzung, dass in der Keramik keine Restporosität vorliegt, ergibt sich für die Mindestrohndichte des C-Templates:

$$\rho_{C-Templat} = \frac{1}{V_{SiC}} \cdot M_C = 0,9631 g / cm^3 \quad \text{Formel 20}$$

Erst bei Rohdichten des Kohlenstoffkörpers  $\geq 0,9631 g/cm^3$  kann  $K_{Si}$  theoretisch den Wert 1 erreichen. Dies bedeutet, dass jedes Atom Silicium, welches in den Kohlenstoffkörper eindringt, mit einem Kohlenstoffatom reagiert, so dass am Schluss alle Poren des Kohlenstoffkörpers mit dem gebildeten Siliciumkarbid gefüllt werden. Demnach wären in der resultierenden Keramik lediglich die Phasen Siliciumkarbid und Kohlenstoff vorhanden. In der Realität liegt auch bei Rohdichten über  $0,9631 g/cm^3$   $K_{Si}$  unter dem Wert 1, so dass Restsilicium in den Poren zurückbleibt (33).

Für den Rohdichtebereich  $< 0,9631 \text{ g/cm}^3$  lässt sich der maximale Konvertierungsgrad  $K_{\text{Si(max)}}$  wie folgt berechnen:

$$K_{\text{Si(max)}} = \frac{\overbrace{\frac{\rho_{\text{C-Templat}}}{M_{\text{C}}} \cdot M_{\text{Si}}}^{\text{Masse reagiertes Silicium}}}{\underbrace{\frac{\rho_{\text{C-Templat}}}{M_{\text{C}}} \cdot M_{\text{Si}}}_{\text{Masse reagiertes Silicium}} + \underbrace{\left( (1 + \Delta v) \cdot (1 - RP) - \frac{\rho_{\text{C-Templat}}}{M_{\text{C}}} \cdot V_{\text{SiC}} \right) \cdot \rho_{\text{Si}}}_{\text{Volumen entstandenes Siliciumkarbid}}} \cdot \rho_{\text{Si}}$$

Masse Restsilicium

**Formel 21**

Darin bedeuten:

$K_{\text{Si(max)}}$ : Maximal erreichbarer Konvertierungsgrad des Siliciums

$\rho_{\text{C-Templat}}$ : Rohdichte des C-Templates [ $\text{g/cm}^3$ ]

$M_{\text{Si}}$ : Molmasse von Silicium [ $\text{g/mol}$ ]

$M_{\text{C}}$ : Molmasse von Kohlenstoff [ $\text{g/mol}$ ]

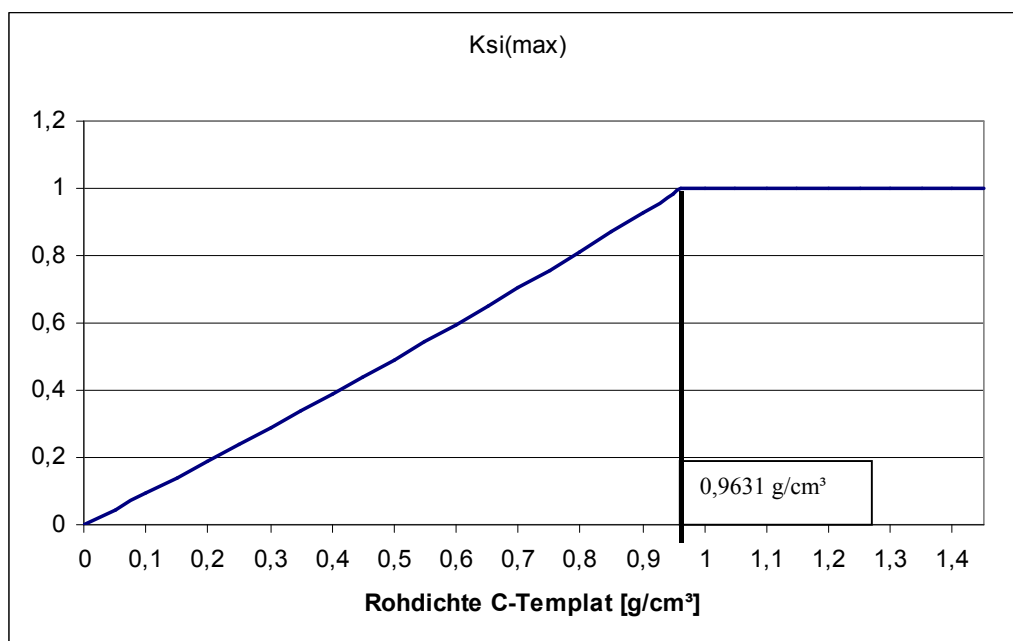
$\Delta v$ : relative Volumenveränderung des C-Templates bei der Silicierung

$RP$ : Volumenanteil der Restporen in der resultierenden Keramik

$V_{\text{SiC}}$ : Molvolumen von Siliciumkarbid [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]

$\rho_{\text{Si}}$ : Rohdichte von Silicium ( $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [ $\text{g/cm}^3$ ]

In Abbildung 117 ist  $K_{\text{Si(max)}}$  in Abhängigkeit der Rohdichte des C-Templates dargestellt ( $\Delta v$  und  $RP = 0$ ).



**Abb. 117:** Abhängigkeit des maximalen Konvertierungsgrades des Siliciums ( $K_{Si(max)}$ ) von der Rohdichte des C-Templates

In dieser Arbeit wird im Gegensatz zu der Silicierung faserverstärkter Kohlenstoffe eine vollständige Konvertierung des Kohlenstoffes angestrebt. Anstelle von  $K_{Si}$  wird demnach ein Konvertierungsgrad in Bezug auf den Kohlenstoff  $K_C$  als rechnerische Hilfsgröße definiert (Formel 22).

$$K_C = \frac{m_{C(reagiert)}}{m_{C(gesamt)}} \quad \text{Formel 22}$$

Darin bedeuten:

$K_C$ : Konvertierungsgrad des Kohlenstoffes

$m_{C(reagiert)}$ : Masse des mit Silicium reagierten Kohlenstoffes [g]

$m_{C(gesamt)} = m_{C-Templat}$ : Masse des C-Templates [g]

Bei  $\Delta v = 0$  und  $RP = 0$  ist eine vollständige Konvertierung des Kohlenstoffes ( $K_C = 1$ ) lediglich bei Rohdichten des C-Templates  $\leq 0,9631 \text{ g/cm}^3$  theoretisch möglich, da sonst die Porosität als „innere Platzreserve“ für den Volumenzuwachs durch die SiC-Bildung nicht ausreicht (16,123). Der maximal erreichbare Konvertierungsgrad ( $K_{C(max)}$ ) lässt sich für den Rohdichtebereich  $> 0,9631 \text{ g/cm}^3$  wie folgt berechnen:

$$\begin{array}{c}
 \text{Volumen Restkohlenstoff} \qquad \qquad \qquad \text{Volumen entstandenes Siliciumkarbid} \\
 \hline
 \frac{\rho_{C-Templat}}{M_C} \cdot (1 - K_{C(max)}) \cdot V_C + \frac{\rho_{C-Templat}}{M_C} \cdot K_{C(max)} \cdot V_{SiC} = (1 + \Delta v) \cdot (1 - RP)
 \end{array}$$

**Formel 23**

Bei  $\Delta v$  und  $RP = 0$  ergibt sich daraus für  $K_{C(max)}$ :

$$K_{C(max)} = \frac{1 - \frac{\rho_{C-Templat}}{M_C} \cdot V_C}{\frac{\rho_{C-Templat}}{M_C} \cdot (V_{SiC} - V_C)} \qquad \qquad \qquad \text{Formel 24}$$

Darin bedeuten:

$K_{C(max)}$ : Maximal erreichbarer Konvertierungsgrad des Kohlenstoffs

$\rho_{C-Templat}$ : Rohdichte des C-Templates [g/cm<sup>3</sup>]

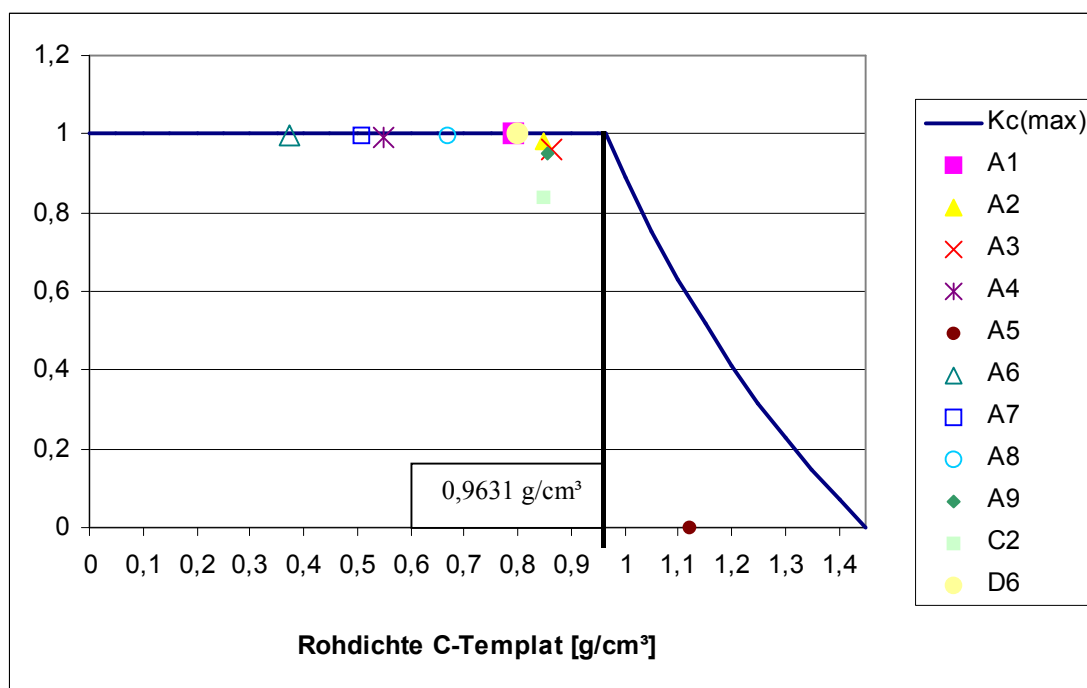
$M_C$ : Molmasse von Kohlenstoff [g/mol]

$V_C$ : Molvolumen von Kohlenstoff [cm<sup>3</sup>/mol]

$V_{SiC}$ : Molvolumen von Siliciumkarbid [cm<sup>3</sup>/mol]

$\Delta v$ : relative Volumenveränderung des C-Templates bei der Silicierung

$RP$ : Volumenanteil der Restporen in der resultierenden Keramik



**Abb. 118:** Abhängigkeit des maximalen Konvertierungsgrades des Kohlenstoffes ( $K_{C(\max)}$ ) von der Rohdichte des C-Templates ( $\Delta v$  und  $RP = 0$ ); ergänzend sind die  $K_C$ -Werte der realisierten Keramikvarianten dargestellt; Reindichte Kohlenstoff ( $\rho_C$ ):  $1,45 \text{ g/cm}^3$  (bestimmt mit Heliumpyknometrie an gemahlenden Proben, Pyrolysetemperatur  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ )

In Abbildung 118 ist  $K_{C(\max)}$  in Abhängigkeit der Rohdichte des C-Templates dargestellt. Als Molvolumen ( $V_C$ ) des Kohlenstoffes ist bei der Berechnung der Wert  $8,28 \text{ cm}^3/\text{mol}$  ( $\rho_C = 1,45 \text{ g/cm}^3$ ), welcher auf der Basis von Heliumpyknometrie bei gemahlenden, bis  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  pyrolysierten Proben bestimmt wurde, eingegangen.

Zusätzlich sind in Abbildung 118 die  $K_C$ -Werte der in dieser Arbeit hergestellten Keramikvarianten dargestellt. Man erkennt, dass bis zu einer Rohdichte von etwa  $0,80 \text{ g/cm}^3$  des C-Templates die Werte nahezu eins betragen, was in den geringen Restkohlenstoffanteilen in der Keramik zum Ausdruck kommt (Varianten, A1, A4, A6, A7, A8 und D6). Bei den Varianten A2, A3, A9, C2 und A5 weicht der tatsächliche Konvertierungsgrad von dem theoretisch erreichbaren ab (Tabelle 89, Abbildung 118). Der starke Rückgang der Konvertierung ab einer Rohdichte im C-Templat von etwa  $0,80 \text{ g/cm}^3$  macht deutlich, wie empfindlich die Umsetzbarkeit der Kohlenstoffkörper auf eine weitere Verdichtung reagiert. Zum einen führt eine steigende Rohdichte zu größeren C-Aggregaten (Kapitel 5.2.4.1). Dadurch vergrößern sich die Diffusionswege des Siliciums bzw. des Kohlenstoffes, was die Konvertierung erheblich erschwert (30,107). Zum anderen sinkt mit steigender Verdichtung die Infiltrierbarkeit der C-Templates, was durch den Rückgang des Porenfüllungsgrades bei den Infiltrationsversuchen mit nicht reaktiven Vergleichsflüssigkeiten ab einer Rohdichte von etwa bei  $0,80 \text{ g/cm}^3$  zum Ausdruck kommt

(Kapitel 5.2.5.1). Darüber hinaus erhöht sich bei zunehmender Verdichtung die Gefahr des Porenverschlusses durch neugebildetes Siliciumkarbid ("chocking off"), bevor eine vollständige Umsetzung des Kohlenstoffes erfolgen kann (107,123). In Abbildung 118 wird zudem der Einfluss der Bindemittelmenge und der Partikelgestalt auf den Grad der Konvertierung deutlich. Bei vergleichbarer Rohdichte im C-Zustand zeigt A3 mit 0,964 einen geringeren Konvertierungsgrad als A2 mit 0,980. Die Keramik auf der Basis der Fichtenfasern (C2) erreicht trotz gleicher Rohdichte mit 0,833 einen deutlich geringeren  $K_C$ -Wert als A2. Ursache für die geringeren Konvertierungsgrade sind die größeren C-Aggregate und die schlechtere Infiltrierbarkeit der C-Template mit höherem Bindemittelgehalt bzw. auf der Basis größerer Holzpartikel (Kapitel 5.2.4 und 5.2.5).

**Tab. 89:** Rohdichte und Konvertierungsgrad der C-Template sowie Phasenzusammensetzung der realisierten Keramikvarianten

	Rohdichte C-Templat	Phasenzusammensetzung Keramik[Vol.-%]				$K_C$	$K_{C(max)}$
		SiC	C	Si	Poren		
A6	0,37	38,53	0,07	55,72	5,68	0,997	1
A7	0,51	52,86	0,07	46,21	0,86	0,998	1
A4	0,55	56,49	0,28	34,03	9,20	0,993	1
A8	0,67	69,38	0,13	28,73	1,76	0,997	1
A1	0,79	82,19	0,04	17,43	0,34	0,999	1
D6	0,80	83,05	0,02	16,90	0,03	1,000	1
A2	0,85	86,39	1,18	11,70	0,73	0,980	1
C2	0,85	73,96	9,50	14,91	1,63	0,838	1
A3	0,86	86,35	2,17	9,59	1,89	0,964	1
A9	0,86	84,37	3,00	12,61	0,02	0,949	1
A5	1,12	0	77,24	0	22,76	0	0,583

Da bei der Silicierung die Volumenveränderung ( $\Delta v$ ) nahezu Null ist, berechnet sich der Volumenanteil des Siliciumkarbides ( $\phi_{SiC}$ ) der resultierenden Keramik in Abhängigkeit von der Rohdichte des C-Templates und dem Konvertierungsgrad gemäß Formel 25.

$$\phi_{SiC} = \frac{\rho_{C-Templat} \cdot K_C}{M_C} \cdot V_{SiC} \quad \text{Formel 25}$$

Darin bedeuten:

$\phi_{\text{SiC}}$ : Volumenanteil von Siliciumkarbid in der resultierenden Keramik

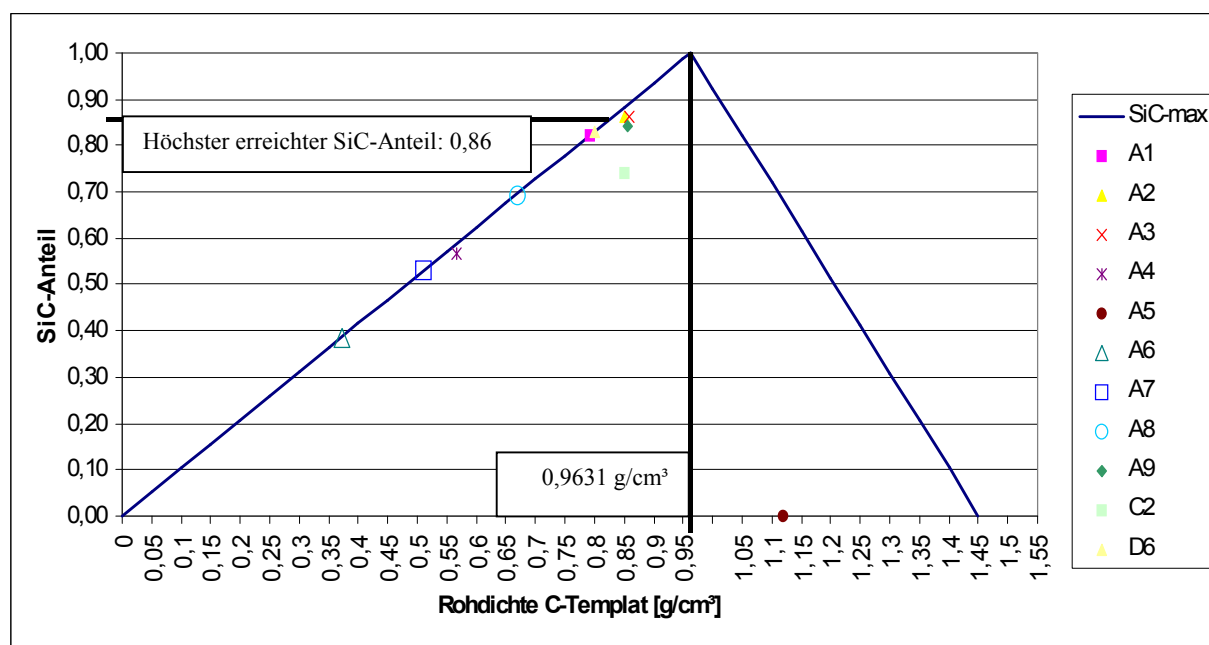
$\rho_{\text{C-Templat}}$ : Rohdichte des C-Templates [g/cm<sup>3</sup>]

$K_{\text{C}}$ : Konvertierungsgrad des Kohlenstoffs

$M_{\text{C}}$ : Molmasse von Kohlenstoff [g/mol]

$V_{\text{SiC}}$ : Molvolumen von Siliciumkarbid [cm<sup>3</sup>/mol]

Setzt man für  $K_{\text{C}}$  den Maximalwert bei der jeweiligen Rohdichte des C-Templates ein, erhält man den maximalen SiC-Gehalt  $\phi_{\text{SiC(max)}}$  in Abhängigkeit der Rohdichte des C-Templates (Abbildung 119). Entsprechend der Konvertierungsgrade beginnen die SiC-Gehalte der realisierten Keramiken ab einer Rohdichte im C-Templat von etwa 0,80 g/cm<sup>3</sup> die theoretisch möglichen SiC-Anteile zu unterschreiten. Die in dieser Arbeit hergestellten Keramiken zeigen einen maximalen SiC-Gehalt von 86 % bei den Varianten auf der Basis der Buchenfasern (A2, A3).



**Abb. 119:** Abhängigkeit des maximalen SiC-Gehaltes von der Rohdichte des C-Templates ( $\Delta v$  und  $RP = 0$ ); ergänzend sind die SiC-Anteile der realisierten Keramikvarianten dargestellt; Reindichte Kohlenstoff ( $\rho_{\text{C}}$ ): 1,45 g/cm<sup>3</sup> (bestimmt mit Heliumpyknometrie an gemahlten Proben, Pyrolysetemperatur 1600 °C)

Um diesen Wert zu überschreiten, müssen stärker verdichtete Kohlenstoffkörper hergestellt werden, deren Poren- und Kohlenstoffstruktur eine vollständige Konvertierung des Kohlenstoffes noch ermöglichen. Dies scheinen lediglich stärker verdichtete Kohlenstoffkörper auf der Basis der Cellulosefasern ohne Einsatz von Bindemittel zu

ermöglichen, da diese Partikelart ein homogeneres und feingliedriger strukturiertes C-Templat ergeben als die untersuchten Buchenfasern. Allerdings sprechen ein hoher Masseverlust und Volumenreduktion bei der Pyrolyse sowie die Neigung zu Delaminationen gegen den Einsatz von Cellulosefasern.

In dem durchgeführten Projekt stellten die Holzwerkstoffsysteme auf der Basis der Buchenfasern die vielversprechendsten Varianten dar. Bei diesen Holzwerkstoffsystemen führt eine Verdichtung des C-Templates bis etwa  $0,85 \text{ g/cm}^3$  zu einem maximalen SiC-Gehalt von etwa 86 %. Eine weitere Verdichtung hat aufgrund des starken Rückgangs des Konvertierungsgrades geringere SiC-Anteile zur Folge.

Ein weiterer für die Praxis relevanter Gesichtspunkt ist die Berechnung der für die Silicierung notwendigen Menge an Silicium. Diese hängt neben der Rohdichte des C-Templates auch von dessen Konvertierbarkeit ab. Wird die notwendige Menge an Silicium beim Silicierprozess unterschritten, besteht die Gefahr, dass eine geringere Menge an Kohlenstoff umgewandelt wird. Zudem werden Restporen in der Keramik nicht mit Silicium aufgefüllt. Bei einem Überangebot des Siliciums haftet nach der Silicierung auf der Oberfläche des Keramikbauteils elementares Silicium, welches entfernt werden muss. Die für die Silicierung nötige Masse an Silicium in Abhängigkeit von der Rohdichte und dem Konvertierungsgrad des C-Templates berechnet sich nach Formel 26.

$$m_{Si} = \frac{\rho_{C\text{-templat}} \cdot K_C}{M_C} \cdot M_{Si} + \left( (1 + \Delta v) \cdot (1 - RP) - \frac{\rho_{C\text{-Templat}} \cdot K_C}{M_C} \cdot V_{SiC} - \frac{(1 - K_C) \cdot \rho_{C\text{-Templat}}}{M_C} \cdot V_C \right) \cdot \rho_{Si}$$

Masse des reagierenden Siliciums      Volumen des entstehenden Siliciumkarbids      Volumen des Restkohlenstoffes

Masse des Restsiliciums

**Formel 26**

Darin bedeuten:

$m_{Si}$ : Für die Silicierung notwendige Masse Silicium [g]

$\rho_{C\text{-Templat}}$ : Rohdichte des C-Templates [ $\text{g/cm}^3$ ]

$K_C$ : Konvertierungsgrad des Kohlenstoffs



$M_C$ : Molmasse von Kohlenstoff [g/mol]

$M_{Si}$ : Molmasse von Silicium [g/mol]

$\Delta v$ : relative Volumenveränderung des C-Templates bei der Silicierung

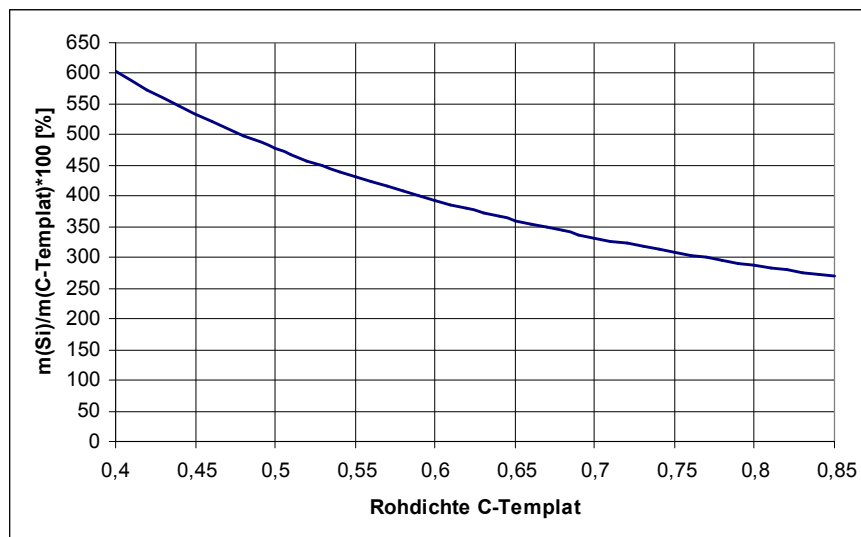
RP: Volumenanteil der Restporen in der resultierenden Keramik

$V_{SiC}$ : Molvolumen von Siliciumkarbid [ $cm^3/mol$ ]

$V_C$ : Molvolumen von Kohlenstoff [ $cm^3/mol$ ]

$\rho_{Si}$ : Rohdichte Silicium (1600 °C) [ $g/cm^3$ ]

In Abbildung 120 ist die für die Silicierung nötige Masse an Silicium bezogen auf die Masse des C-Templates in Abhängigkeit der Rohdichte des C-Templates für  $K_C = 1$  dargestellt ( $\Delta v$  und  $RP = 0$ ).



**Abb. 120:** Die für die Silicierung nötige Masse Silicium bezogen die Masse des C-Templates in Abhängigkeit der Rohdichte des C-Templates ( $K_C = 1$ ,  $\Delta v = 0$ ,  $RP = 0$ )

Zusätzlich ist zu berücksichtigen, dass ein Teil des angebotenen Siliciums beim Silicierprozess verdampft und an der Ofenwand kondensiert und somit für die Konvertierung nicht zur Verfügung steht. Dieser Verlust hängt von den Silicierbedingungen und dem Ofentyp ab. Zur Kompensation des Verlustes findet man in der Literatur einen Richtwert von 20 % als Siliciumaufschlag (33).

#### 6.4 Gezielte Herstellung der Holzwerkstoffe

Ziel dieser Arbeit war es, durch Herausarbeiten der Eigenschaftsbeziehungen zwischen den Werkstoffstufen Grünkörper, C-Templat und Keramik eindeutig von einem

Anforderungsprofil der Keramik (z.B. bezüglich des SiC-Gehaltes) auf den dafür herzustellenden Holzwerkstoff schließen zu können (Abbildung 23). Anhand des vielversprechendsten Holzwerkstoffsystems Buchenfasern + Phenolpulverharz (JK 63) soll im Folgenden ein mögliches Vorgehen in der Praxis skizziert werden:

Die Rohdichte des C-Templates, die bei einem gegebenen Konvertierungsgrad zu einem bestimmten SiC-Gehalt in der resultierenden Keramik führt, lässt sich nach Formel 27 berechnen ( $\Delta v$  und  $RP = 0$ ).

$$\rho_{C\text{-Templat}} = \frac{\phi_{SiC} \cdot M_C}{V_{SiC} \cdot K_C} \quad \text{Formel 27}$$

Darin bedeuten:

$\rho_{C\text{-Templat}}$ : Rohdichte des C-Templates [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

$\phi_{SiC}$ : Volumenanteil von Siliciumkarbid in der resultierenden Keramik

$M_C$ : Molmasse von Kohlenstoff [ $\text{g}/\text{mol}$ ]

$V_{SiC}$ : Molvolumen von Siliciumkarbid [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]

$K_C$ : Konvertierungsgrad des Kohlenstoffs

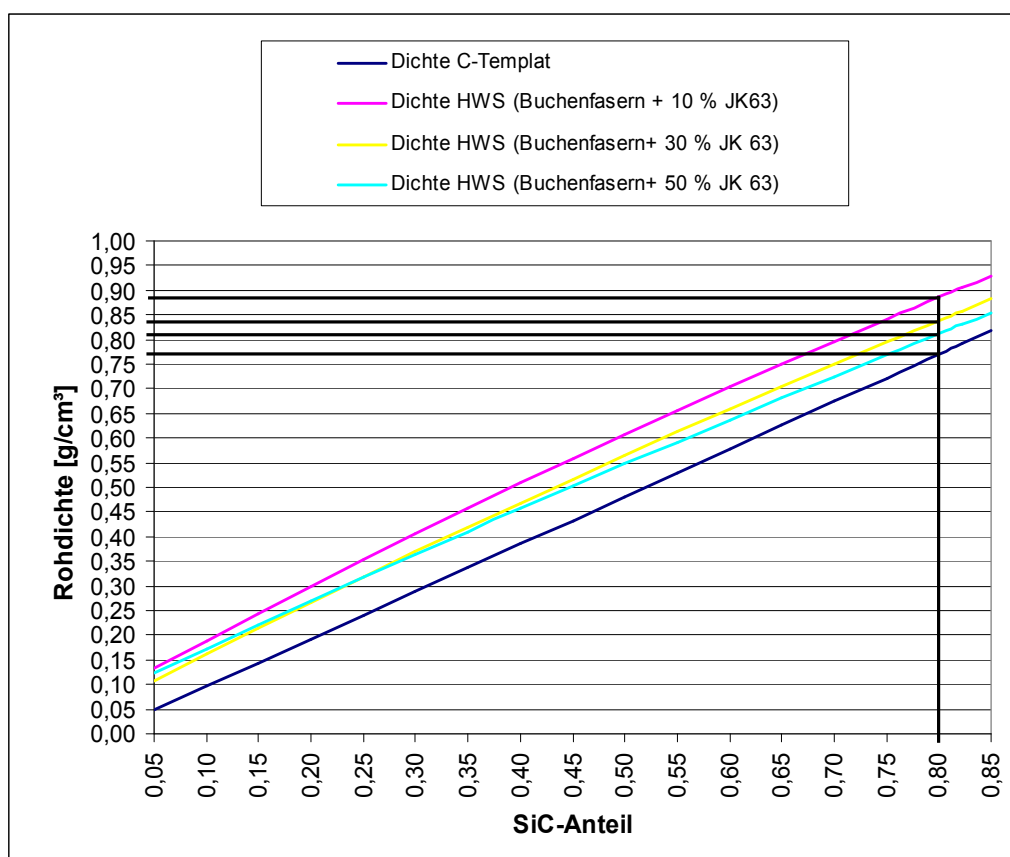
In Abbildung 121 ist die Rohdichte des C-Templates in Abhängigkeit des SiC-Gehaltes dargestellt. Da bei den in dieser Arbeit realisierten Keramikvarianten auf der Basis der Buchenfasern bis zu einem SiC-Gehalt von ca. 80 % der Kohlenstoff nahezu vollständig konvertiert wurde (Tabelle 89), ist  $K_C$  mit 1 berücksichtigt worden. Bei höheren angestrebten SiC-Gehalten ist ein entsprechend geringerer Konvertierungsgrad einzusetzen. Der Zusammenhang zwischen der Rohdichte des C-Templates und des ursprünglichen Grünkörpers ist regressionsanalytisch mit hohen Bestimmtheitsmaßen aufgeklärt worden (Kapitel 5.2.3). In Tabelle 90 sind die quadratischen Regressionsfunktionen bei den drei Holzwerkstoffsystemen auf der Basis der Buchenfasern angeführt.

**Tab. 90:** Regressionsgleichungen bei den Holzwerkstoffsystemen auf der Basis von Buchenfasern. Abhängige Variable: Rohdichte Holzwerkstoff; unabhängige Variable: Rohdichte C-Templat

<b>Buchenfasern + 10 % Bindemittel</b>
$\rho_{HWS} [g/cm^3] = 0,075 + 1,201 \cdot \rho_{C-Templat} - 0,193 \cdot \rho_{C-Templat}^2$ (B: 0,999)
<b>Buchenfasern + 30 % Bindemittel</b>
$\rho_{HWS} [g/cm^3] = 0,053 + 1,136 \cdot \rho_{C-Templat} - 0,150 \cdot \rho_{C-Templat}^2$ (B: 0,999)
<b>Buchenfasern + 50 % Bindemittel</b>
$\rho_{HWS} [g/cm^3] = 0,076 + 1,021 \cdot \rho_{C-Templat} - 0,087 \cdot \rho_{C-Templat}^2$ (B: 0,999)

Rohdichte C-Templat in g/cm<sup>3</sup>

Anhand dieser Funktionen kann nun von der jeweiligen Rohdichte des C-Templates auf die des entsprechenden Grünkörpers geschlossen werden (Abbildung 121).

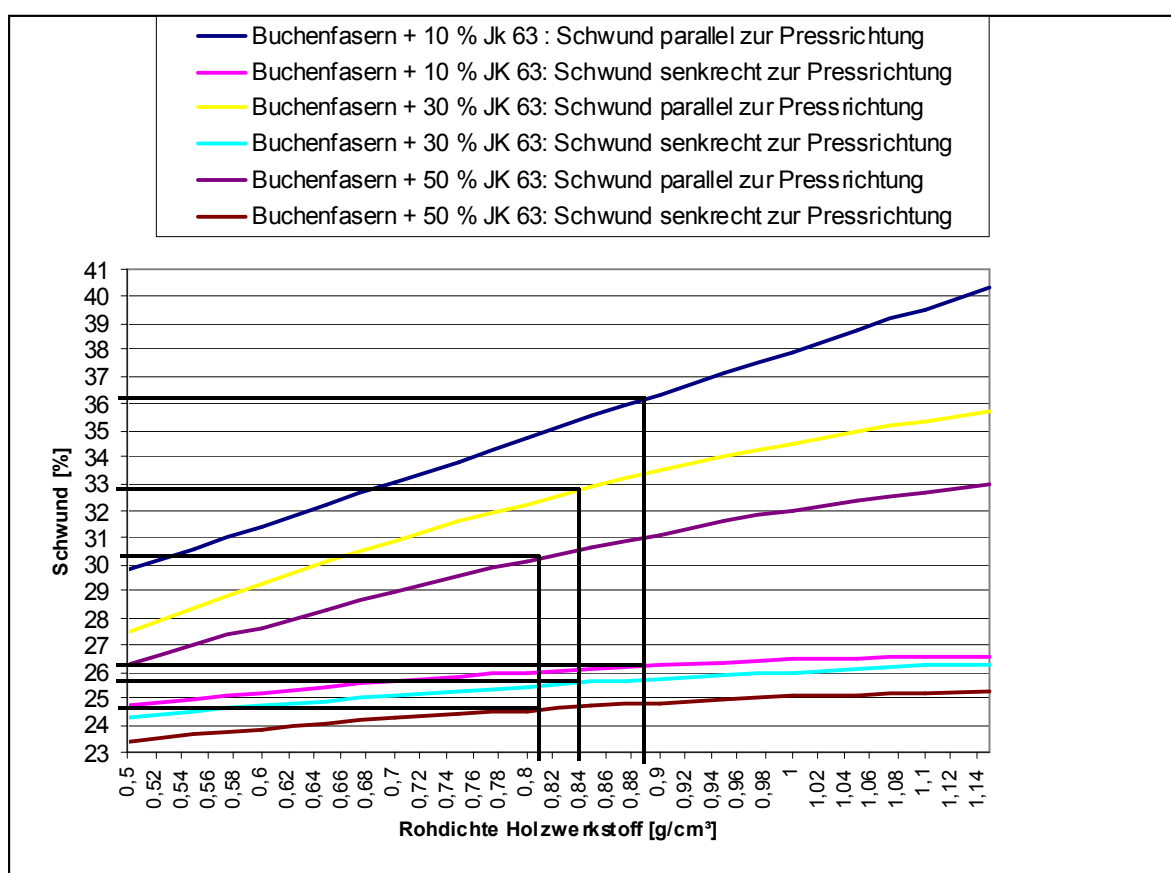


**Abb. 121:** Rohdichte des C-Templates sowie des Holzwerkstoffes in Abhängigkeit des angestrebten SiC-Anteiles in der Keramik bei den Holzwerkstoffsystemen auf der Basis der Buchenfasern

Wird zum Beispiel ein SiC-Gehalt von 80 % in der Keramik angestrebt, ist bei einem Konvertierungsgrad von 1 ein C-Templat mit der Rohdichte von 0,77 g/cm<sup>3</sup> nötig. Zu einem

derartigen Kohlenstoffvorkörper würde beim Holzwerkstoffsystem Buchenfasern + 10 % Bindemittel die Pyrolyse eines Grünkörpers mit der Rohdichte von  $0,89 \text{ g/cm}^3$  führen. Beim Einsatz von 30 % Phenolpulverharz ist eine Grünkörperdichte von  $0,84$  und bei 50 % Klebstoffgehalt von  $0,81 \text{ g/cm}^3$  nötig.

Die in Kapitel 5.2.3 dargestellten Zusammenhänge zwischen Rohdichte des uniaxial verpressten Grünkörpers und den bei der Pyrolyse auftretenden Schwunderscheinungen ermöglichen die Vorhersage des linearen Schwundes parallel und senkrecht zur Pressrichtung bei der jeweiligen Grünkörperdichte (Abbildung 122).

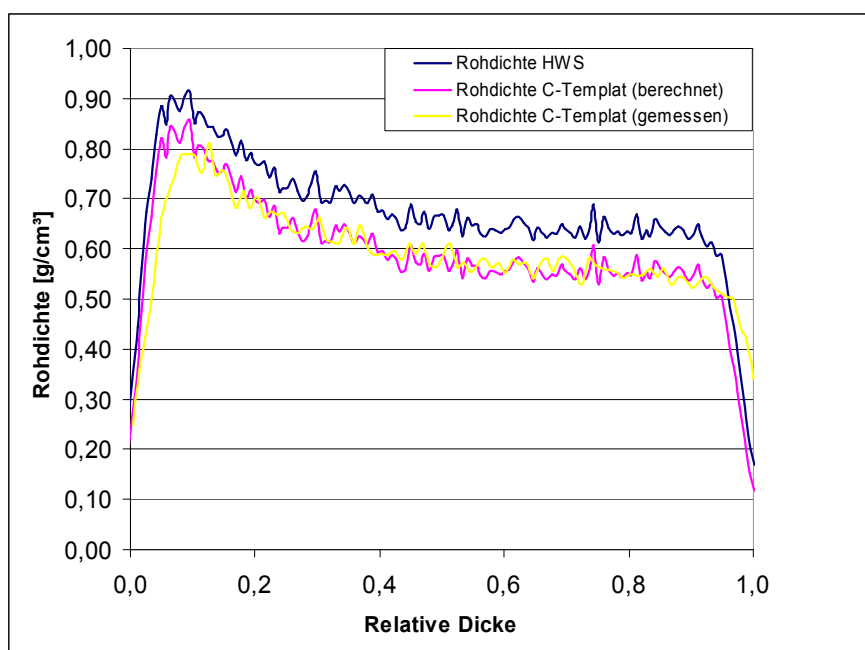


**Abb. 122:** Schwund senkrecht und parallel zur Pressrichtung in Abhängigkeit der Rohdichte des Holzwerkstoffes bei den Holzwerkstoffsystemen auf der Basis der Buchenfasern

Demnach ist beim Holzwerkstoffsystem Buchenfasern + 10 % Bindemittel ein Schwund von 36,1 (parallel zur Pressrichtung) bzw. 26,2 % (senkrecht zur Pressrichtung) zu erwarten. Beim Einsatz von 30 % Phenolpulverharz liegt der Pyrolyseschwund bei 32,8 bzw. 25,6 % und bei 50 % Bindemittelanteil bei 30,2 bzw. 24,6 %.

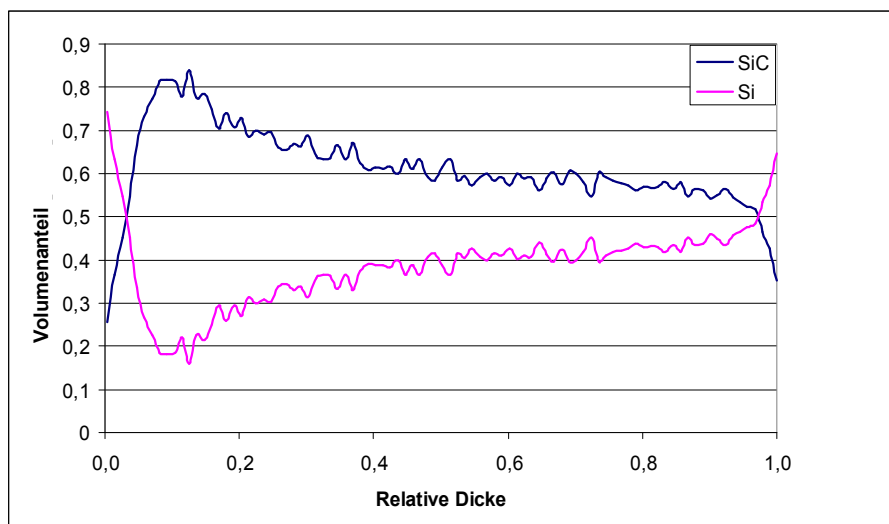
Die genaue Kenntnis der Eigenschaftsbeziehungen zwischen Holzwerkstoff, C-Templat und resultierender Keramik ermöglicht auch die gezielte Herstellung gradiertener Keramiken. In

Abbildung 123 ist beispielhaft das asymmetrische Dichteprofil eines Holzwerkstoffes (Buchenfasern + 30 % Bindemittel) dargestellt. Der Rohdichteverlauf über den Querschnitt liegt im Bereich von 0,6 bis 0,9 g/cm<sup>3</sup>. Nach der Pyrolyse liegt ein Dichtegradient zwischen 0,55 und 0,82 g/cm<sup>3</sup> vor. Zusätzlich ist der berechnete Verlauf der Rohdichte des C-Templates über den Querschnitt auf der Basis der in dieser Arbeit ermittelten Regressionsfunktionen dargestellt.



**Abb. 123:** Rohdichteprofil eines gradierten Holzwerkstoffes und des resultierenden C-Templates (Buchenfasern + 30 % Bindemittel)

Die gute Übereinstimmung des berechneten und gemessenen Rohdichteverlaufs macht deutlich, dass die bei nicht gradierten Holzwerkstoffen ermittelten Regressionsformeln bezüglich der Rohdichtereduktion beim Pyrolyseprozess auch bei gradierten Holzwerkstoffen anwendbar sind. Es kann damit von dem Rohdichteprofil des Holzwerkstoffes auf das des resultierenden C-Templates und umgekehrt geschlossen werden. In Abbildung 124 ist die gradierte Phasenzusammensetzung der aus dem C-Templat resultierenden Keramik unter der Annahme einer vollständigen Konvertierung dargestellt. Der SiC-Anteil der resultierenden Keramik läge im Bereich zwischen 84 und 52 Vol.-% und der Si-Anteil entsprechend zwischen 16 und 48 Vol.-%. Es ist demnach denkbar, ausgehend von einem angestrebten Gradient bezüglich der Phasenzusammensetzung der Keramik unter Berücksichtigung der Konvertierbarkeit des C-Templates auf dessen Rohdichteprofil zu schließen. Im Anschluss ermöglichen die dargestellten Regressionsanalysen die Berechnung des Rohdichteprofiles des Holzwerkstoffes, der zu dem angestrebten gradierten C-Templat führt. Schließlich gilt es, durch Variation der Pressparameter den gewünschten Gradient im Holzwerkstoff einzustellen.



**Abb. 124:** Gradierte Phasenzusammensetzung der aus dem in Abbildung 123 dargestellten Holzwerkstoff resultierenden SiSiC-Keramik (Annahme  $K_C=1$ )

## 6.5 Vergleich mit herkömmlicher SiSiC-Keramik

### 6.5.1 Kosten

Der Stand der Forschung erlaubt noch nicht, die Herstellungskosten dieser biogenen SiSiC-Keramik genauer abzuschätzen und mit herkömmlichen Herstellungsprozessen zu vergleichen. Folgende Gesichtspunkte können jedoch bereits angeführt werden:

- Die Rohstoffkosten der Hauptkomponente Holz in Form von Spänen und Fasern, welche in dieser Arbeit zur Anwendung kamen, liegen im Bereich von 0,45-0,70 €/kg und damit im Vergleich zu herkömmlichen Rohstoffen für die SiSiC-Herstellung wie SiC-Pulver oder Faserfilze sehr niedrig.
- Es sind zwei Hochtemperaturprozesse (HT-Prozesse) mit Spitzentemperaturen von etwa 1600 °C notwendig (Pyrolyse, Silicierung). Zum jetzigen Zeitpunkt sind die Temperaturprogramme sehr schonend gewählt, so dass die Pyrolyse und Silicierung recht lange dauern, was die Prozesskosten erhöht.
- Der Masseverlust zwischen 60 und 70 % und die Volumenreduktion mit Werten zwischen 60 und 67 % sind sehr hoch. Demnach bleibt ein Großteil der Rohstoffe ungenutzt und über die Hälfte des Ofenraumes wird für nicht gebrauchte Pyrolyseprodukte beansprucht.

Folgende Ansätze könnten dazu beitragen, die Herstellungskosten zu senken:

- Einsatz von billigeren Holzspan- bzw. Faserkomponenten geringerer Qualität, die die Herstellung einer qualitativ hochwertigen Keramik noch ermöglichen.
- Optimierung der HT-Prozesse: Anpassen des Temperaturprogramms an die Bauteilgröße mit dem Ziel, die Ofenzeiten so kurz wie möglich zu halten, ohne das Bauteil zu schädigen.
- Optimierung der Rezeptur. Reduzierung des Masseverlustes und der Volumenreduktion durch den Einsatz günstiger Additive.

### 6.5.2 Formgebung

Bei der herkömmlichen SiSiC-Herstellung sind die klassischen Formgebungsverfahren bei der Keramikherstellung wie zum Beispiel Spritzguß oder Extrudieren Stand der Technik, so dass komplexe Formteile hergestellt werden können (1,2,9). Demgegenüber weist der in dieser Arbeit dargestellte Entwicklungsstand der Formgebung noch große Defizite auf. Folgende Ansätze sind nötig, um die Formgebung der dargestellten biogenen Keramik an das marktübliche Niveau heranzuführen:

- Entwicklung von Pressformen für die Herstellung komplexerer Formteile aus der Holz/Bindemittelmischung.
- Optimierung der Schwundkalkulation beim Pyrolyseprozess, um die Möglichkeit der endkonturnahen Fertigung zu verbessern.
- Entwicklung einer Formgebungstechnik für die C-Template. Mit der Hilfe von zum Beispiel Graphitwerkzeugen könnten die Kohlenstoffkörper vor der Silicierung komplexer gestaltet und in die nötige Endform gebracht werden.
- Anwendung der Spritzguß- bzw. Extrudiertechnik auf die Holz/Bindemittelmischung. Dies erfordert den Einsatz spezieller Bindemittel, die eine Plastifizierung der Mischung ermöglichen.

### 6.5.3 Eigenschaften der Keramik

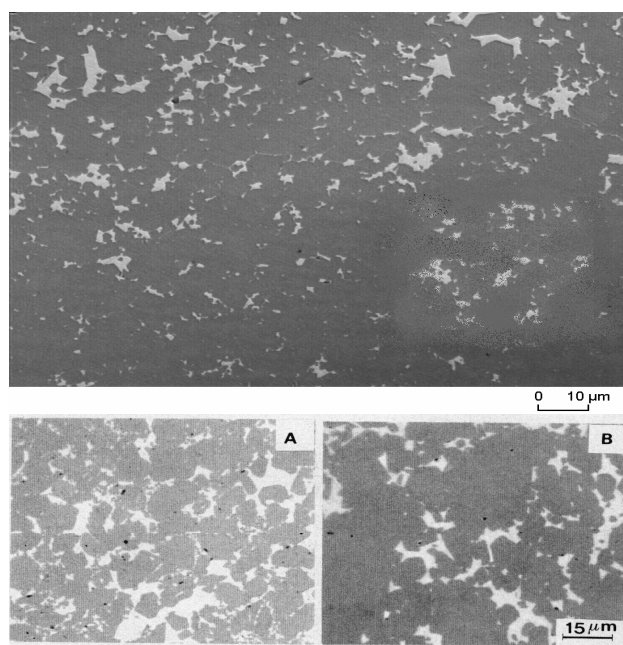
In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass auf der Basis von Holzwerkstoffen SiSiC-Keramik hergestellt werden kann, die bezüglich Struktur und Eigenschaften der

herkömmlichen marktüblichen siliciuminfiltrierten Siliciumkarbidkeramik sehr nahe kommt. In Abbildung 125 ist die Struktur der Keramik der Variante (A2) derjenigen herkömmlicher SiSiC-Qualitäten (REFEL, SIGRI) gegenübergestellt. Bei einem vergleichbaren SiC-Gehalt von etwa 85 Vol.-% sind die Größe der Restsiliziumaggregate und die Verteilung des Restsiliciums sehr ähnlich. In Tabelle 91 werden wichtige mechanische Eigenschaften vergleichend dargestellt.

**Tab. 91:** Gegenüberstellung wichtiger mechanischer Kennwerte der Keramikvariante A2 und herkömmlicher SiSiC-Keramik (2)

	<b>Biegefestigkeit (<math>\sigma_B</math>)</b> [MPa]	<b>Elastizitätsmodul (E)</b> [GPa]	<b>Bruchzähigkeit (<math>K_{IC}</math>)</b> [MPa*m <sup>0,5</sup> ]
<b>A2</b>	404 ± 35	386 ± 6	2,76 ± 0,24
<b>Herkömmliche SiSiC-Keramik (2)</b>	180 - 450	270 - 350	3,0 - 5,0

Demnach liegt die Biegefestigkeit der Keramik A2 im oberen Bereich der üblichen Festigkeiten. Beim E-Modul werden sogar die üblichen Werte übertroffen. Lediglich die Bruchzähigkeit weist Defizite gegenüber marktüblichen Werten auf.



**Abb. 125:** Strukturaufnahmen (Auflichtmikroskop) von der Keramikvariante A2 (oben) und von herkömmlichen SiSiC-Keramiken (unten: A: REFEL; B: SIGRI) (125). SiC-Anteil jeweils 85 Vol.-%.



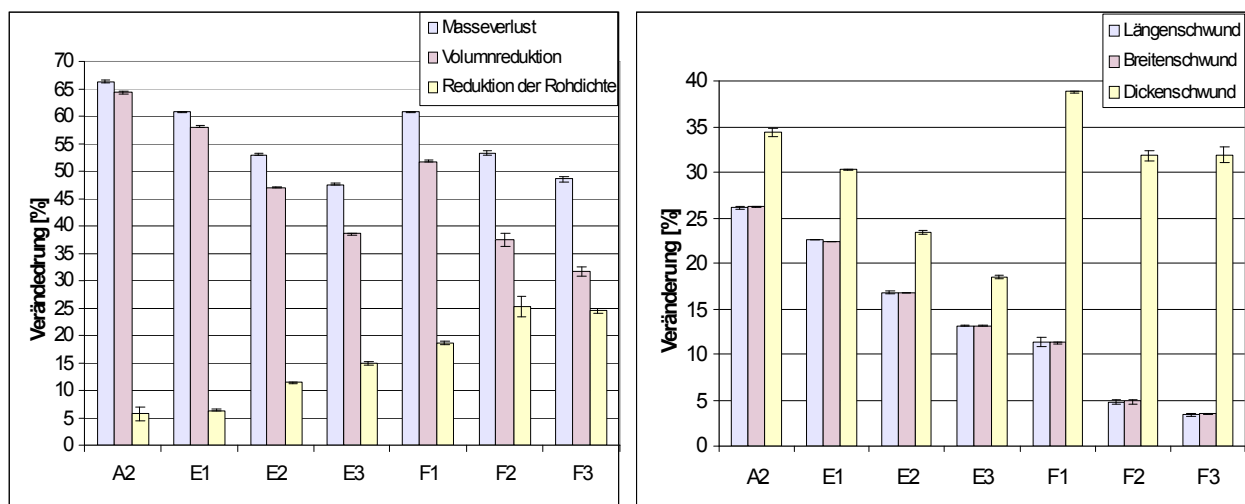
Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse über die erreichbaren Keramikeigenschaften deuten auf ein großes Potential einer derartigen Keramikherstellung hin. Da in dieser Arbeit die prinzipielle Eignung von technischen Hölzern für die Keramikherstellung nachgewiesen werden sollte, steht die Optimierung einer derartigen Keramikvariante größtenteils noch aus. Folgende Ansätze zur Optimierung der Keramikeigenschaften sind möglich:

- Durch den Einsatz von SiC-Pulver als Additiv bei der Grünkörperherstellung oder durch die Verwendung präkeramischer Polymere (z.B. Silane) als Binder könnte der SiC-Gehalt in der Keramik erhöht werden, ohne den Anteil an Restkohlenstoff zu steigern.
- Durch die Optimierung der Gestalt der Holzpartikel (z.B. Auswahl bestimmter Siebfraktionen) könnte die Struktur der C-Template verbessert und dadurch der Konvertierungsgrad bei der Silicierung gesteigert werden, wodurch der SiC-Gehalt erhöht und der Anteil an Restkohlenstoff verringert wird. Zudem könnte dadurch eine homogenere Werkstoffstruktur und somit ein homogeneres Gefüge in der resultierenden Keramik erreicht werden
- Durch den Einsatz von Faserkomponenten (z.B. C-Fasern) bei der Grünkörperherstellung könnte die Bruchzähigkeit der resultierenden Keramik durch energiedissipierende Effekte wie "Faser-pullout" oder Rissumlenkung erhöht werden.

## 7 AUSBLICK

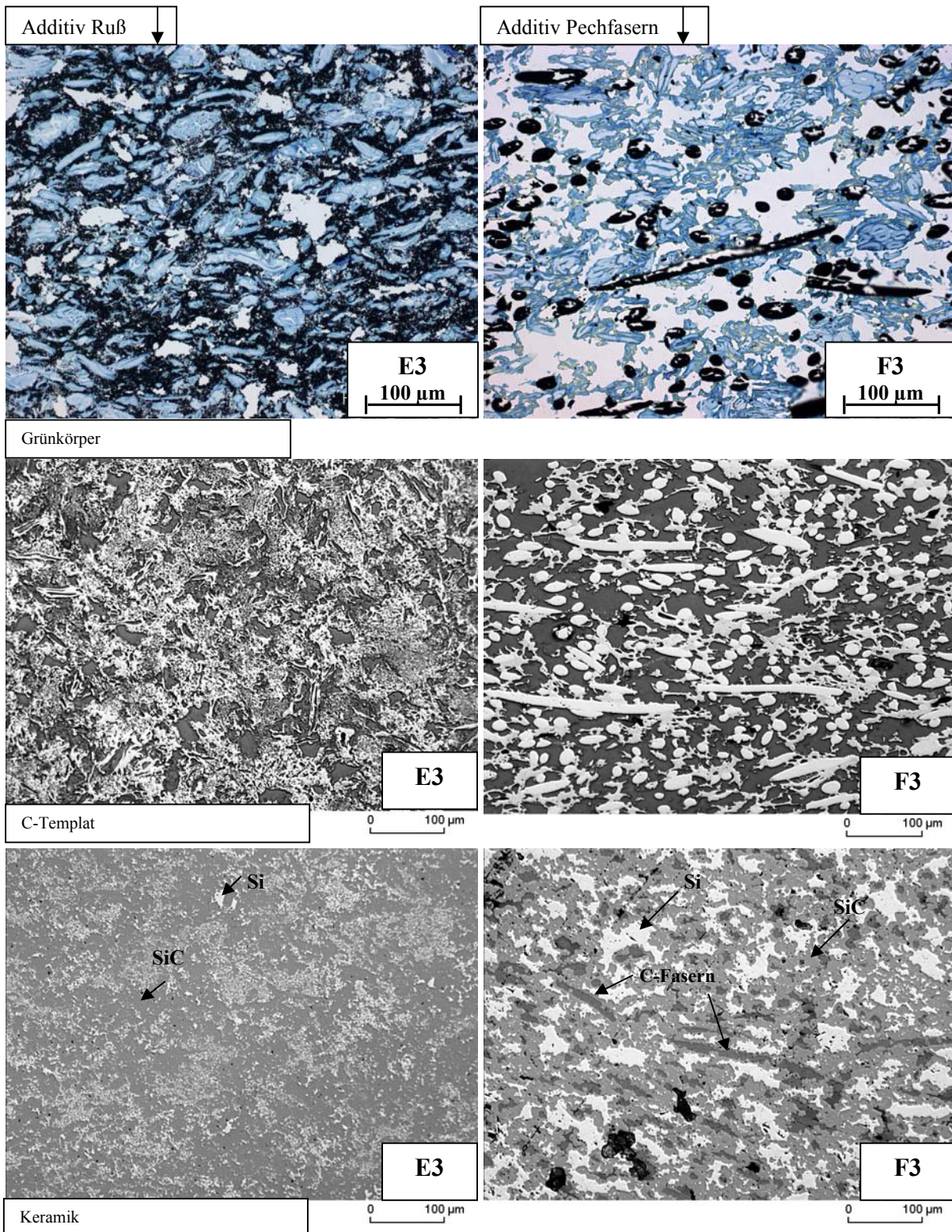
Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen erlauben, das Potential von SiSiC-Keramik auf der Basis spezieller Holzwerkstoffe aufzuzeigen. Eine weitere Optimierung der Holzwerkstoffrezepturen sowie der Formgebung und Prozessierung sind sicherlich noch möglich und notwendig, um die noch vorhandenen Defizite wie z.B. hoher Masseverlust und Volumenreduktion beim Pyrolyseprozess oder mangelnde Formgebungsmöglichkeiten abzustellen. Einige Möglichkeiten, diese Nachteile zu verringern, sind am Ende des Projektes erprobt worden. Dazu gehören der Einsatz von Flammruß und pyrolysierten Mikrofasern auf Pechbasis als Additiv sowie der Einsatz einer Pressform zur Herstellung erster Formkörper. Diese Ansätze waren größtenteils vielversprechend und sollten die Basis für eine weitere Entwicklungsarbeit darstellen. Im Folgenden werden die ersten Ergebnisse dieser Weiterentwicklungen der Rezepturen sowie Prozesstechnik vorgestellt.

### 7.1 Additive



**Abb. 126:** Einfluss der Additive Flammruß und Kohlenstoffmikrofasern auf Masseverlust, Volumenreduktion, Reduktion der Rohdichte, Längenschwund, Breitenschwund sowie Dickenschwund beim Pyrolyseprozess. Anteil Additiv: E1,F1 10 %; E2, F2 30 % ; E3, F3 50 % (bezogen auf trockene Holzmasse)

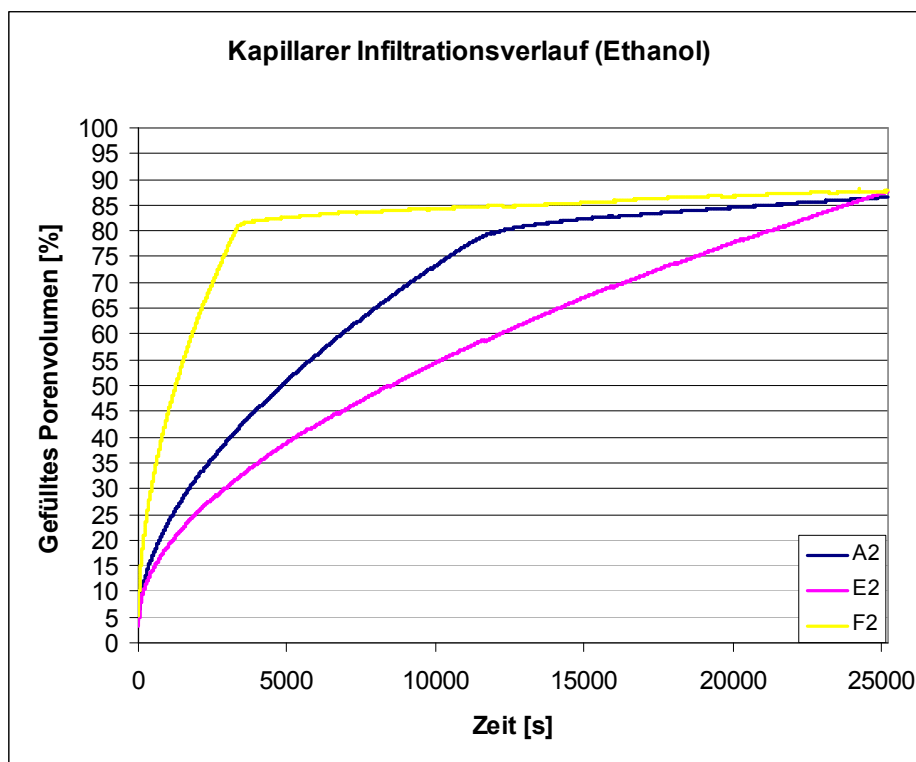
Durch den Einsatz der Additive Flammruß (E-Varianten) und Kohlenstoffmikrofasern (F-Varianten) konnte deutlich der Masseverlust und die Volumenreduktion des Werkstoffes beim Pyrolyseprozess reduziert werden (Abbildung 126). Die Variante A2 dient hierbei als Vergleichsbasis. Der Anteil der Additive betrug bei den Varianten E1 und F1 10 %, bei E2 und F2 30 % sowie bei E3 und F3 50 % jeweils bezogen auf die trockene Holzmasse.



**Abb. 127:** Typische Querschnitte der HWS-Varianten E3 und F3 als Grünkörper, C-Templat und Keramik

Beim Einsatz von 50 % Additiven erniedrigte sich der Masseverlust von 66 % (A2) auf unter 48 (E3) bzw. unter 49 % (F3). Die Volumenreduktion ging von 64 % auf unter 39 bzw. unter 32 % zurück. Zusätzlich wurde eine deutlich stärkere Auflockerung des Gefüges festgestellt,

der in der Steigerung der Reduktion der Rohdichte von 6 % auf über 14 bzw. über 24 % zum Ausdruck kam. Weiterhin wird deutlich, dass das isotrope Additiv Flammruß sich gleichmäßig auf den Schwund in allen drei Raumrichtungen auswirkt. Der Rückgang des Längen, Breiten- und Dickenschwundes ist in etwa gleich (Abbildung 126 rechts). Die C-Fasern dagegen bewirken in erster Linie einen Rückgang des Schwundes in Plattenebene, was die Anisotropie des Werkstoffes erheblich erhöht. Bei der Variante F3 liegt der Dickenschwund bei über 30 %, während der Schwund in Plattenebene deutlich unter 5 % beträgt.



**Abb. 128:** Infiltrationsverlauf der Kapillarinfiltration mit Ethanol bei pyrolysierten Holzwerkvarianten A2, E2 und F3. Probenlänge 10 cm, Eintauchtiefe 10 %.

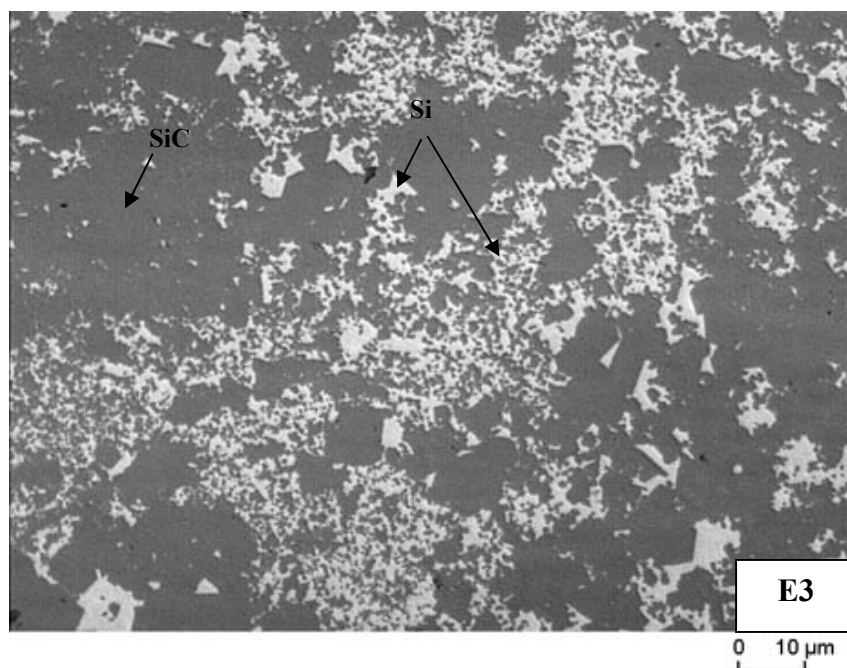
In Abbildung 128 ist der Infiltrationsverlauf der Kapillarinfiltration mit Ethanol bei den Varianten A2, E2 (30 % Ruß) und F2 (30 % C-Fasern) im C-Zustand dargestellt. E2 zeigt trotz geringerer Rohdichte (Tabelle 92) eine niedrigere Infiltrationsgeschwindigkeit als A2. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ein erheblicher Anteil der sekundären Poren mit Ruß locker gefüllt ist, und somit der Fließquerschnitt der Poren für die Kapillarinfiltration stark zurückgeht (Abbildung 127). Bei F2 verläuft die Infiltration am schnellsten. Dies ist auf die geringe Rohdichte ( $0,68 \text{ g/cm}^3$ ) und die damit einhergehenden großen Porenabmessungen zurückzuführen. Am Ende der Infiltration erreichen jedoch alle drei Varianten in etwa den gleichen Porenfüllungsgrad mit über 85 %. Dies bedeutet, dass die Additive den prinzipiell



erreichbaren Porenanteil nicht verringert haben und demnach eine gute Konvertierung des Kohlenstoffes auch bei diesen Varianten zu erwarten ist.

Betrachtet man die Struktur der resultierenden Keramik, so erkennt man, dass bei der Variante mit Ruß (E3) eine sehr gute Konvertierung des C-Körpers stattgefunden hat. Restkohlenstoff ist so gut wie nicht vorhanden (Abbildung 127, 129). Zusätzlich ist zu beobachten, dass durch die kleinen Rußpartikel in den sekundären Hohlräumen im C-Templat große Teilbereiche der resultierenden Keramik mit SiC-Kristallen und Restsiliciumaggregaten mit Durchmessern von deutlich unter 5 µm erheblich feinstrukturierter sind als bei A2 (Abbildung 129).

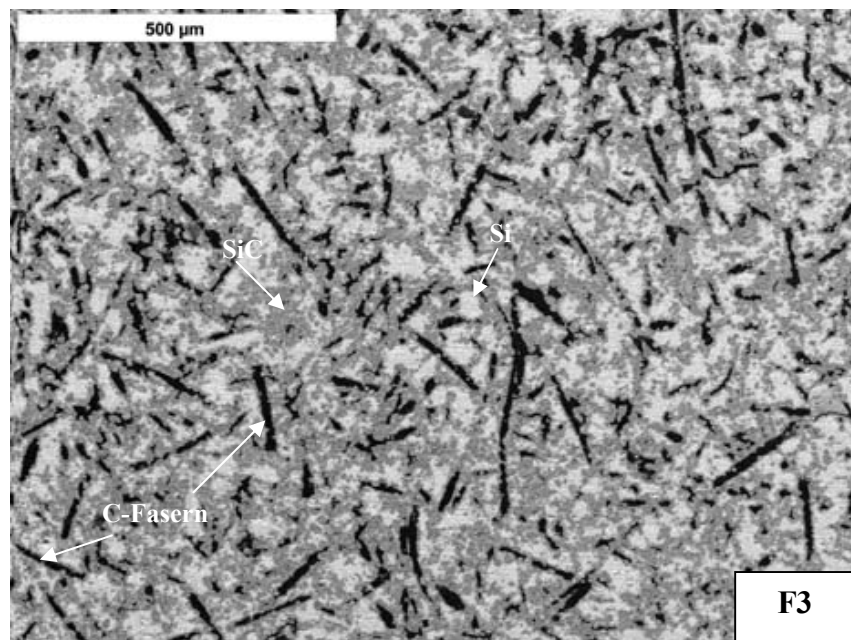
Die Festigkeiten der resultierenden Keramik gehen mit steigendem Rußanteil zurück (Tabelle 92). Dies ist in erster Linie auf die zunehmende Rohdichtereduktion bei der Pyrolyse und die damit geringer werdende Rohdichte im C-Templat und dem damit verbundenen geringeren SiC-Anteil in der Keramik zurückzuführen. Lediglich die Variante E1 sollte aufgrund ihres mit über 84 % hohen SiC-Anteiles eine ähnlich hohe Festigkeit aufweisen wie die Keramik der Variante A2. Als Erklärung für die mit 242 MPa deutlich geringere Festigkeit können derzeit lediglich der mit 1,9 % etwas höhere Anteil an Restkohlenstoff und die mit 5,9 % deutlich höhere Restporosität in der Keramik angeführt werden.



**Abb. 129:** SiSiC-Keramik der Variante E3 (50% Ruß als Additiv). Auflichtmikroskopie (Querschnitt): Dunkelgrau: SiC; Hellgrau: Si

Bei der Variante F3 ist in der Keramik reichlich Restkohlenstoff vorhanden. Dieser stellt jedoch in erster Linie nicht konvertierte Kohlenstofffasern dar (Abbildung 127, 130). Die Ursache für den recht guten Erhalt der mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 13 µm dünnen Kohlenstofffasern liegt vermutlich in der Beschaffenheit des Kohlenstoffes auf

Pechharzbasis. Dieser zeigt mit  $1,65 \text{ g/cm}^3$  (Herstellerangaben) eine höhere Dichte als biogener Kohlenstoff mit einer Reindichte von  $1,45 \text{ g/cm}^3$  (eigene Messung) und scheint bei der Silicierung für das Silicium schwerer zugänglich und schwerer konvertierbar zu sein. Die Festigkeit der Keramik auf der Basis der F-Varianten ist mit Werten zwischen 193 (F3) und 231 MPa (F1) aufgrund der deutlich geringeren SiC-Gehalte wesentlich niedriger (Tabelle 92). Der Fasererhalt zeigt jedoch die Möglichkeit auf, in den Bereich der faserverstärkten Keramik vorzudringen. Der hier vorgestellte Faseranteil ist allerdings zu gering und die einzelnen Fasern sind zu sehr beschädigt, um von einer echten faserverstärkten Keramik zu sprechen. Zudem ist es fraglich, ob derartig kleine Fasern mit einer Abmessung von etwa  $200 \text{ }\mu\text{m} \times 13 \text{ }\mu\text{m}$  zu einer Faserverstärkung und damit zu einer erhöhten Schadenstoleranz führen können. Die Bestimmung der Bruchzähigkeit bei der Keramik der Variante F2 ergab jedoch mit  $3,04 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$  bereits einen etwas höheren Wert als bei A2 mit  $2,76 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0,5}$  (Tabelle 92). Eine Erhöhung des Faseranteils, der Einsatz dickerer C-Fasern und/oder die Beschichtung der C-Fasern als Schutz vor der Konvertierung stellen interessante Ansätze für weitere Forschungsvorhaben dar.



**Abb. 130:** SiSiC-Keramik der Variante F3 (50% C-Fasern als Additiv). Rasterelektronenmikroskopie (Schnitt parallel zur Plattenebene): Dunkelgrau: SiC; Hellgrau: Si, Schwarz: C-Fasern.

Diese ersten Versuche mit Additiven zeigen auf, dass durch diese nicht nur effektiv auf das Pyrolyseverhalten der Werkstoffe Einfluss genommen werden kann. Zusätzlich ermöglichen sie interessante Variationen des Keramikgefüges. Bei der zukünftigen Weiterentwicklung der in dieser Arbeit vorgestellten Keramik wird der Einsatz derartiger Additive eine wichtige Rolle einnehmen.

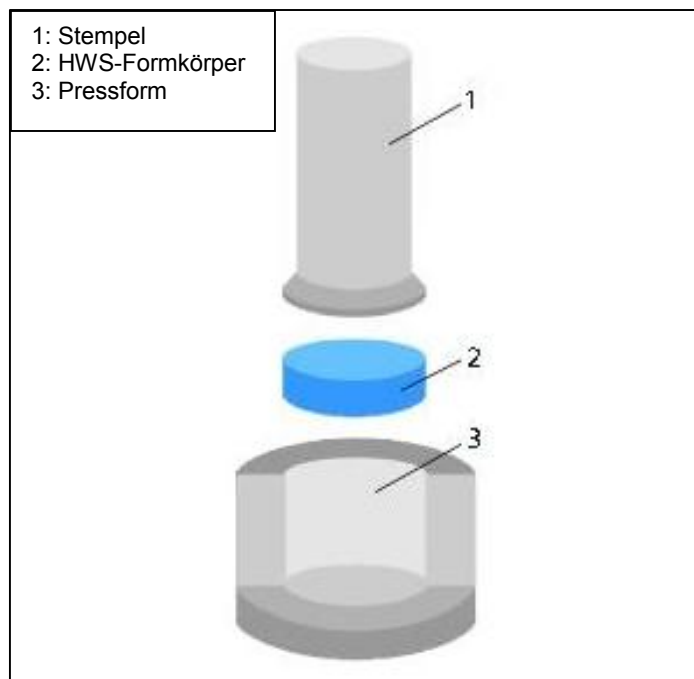
**Tab. 92:** Phasenzusammensetzung und mechanische Eigenschaften der Keramik auf der Basis der Varianten A2, E1, E2, E3, F1, F2, F3. Einfluss der Additive Ruß und Kohlenstoffmikrofasern

	Rohdichte C-Templat	Rohdichte Keramik	Phasenzusammensetzung Keramik				Biege- festigkeit	Bruch- zähigkeit ( $K_{IC}$ )
			SiC	Si	C	Poren		
	[g/cm <sup>3</sup> ]	[g/cm <sup>3</sup> ]	[Vol.-%]	[Vol.-%]	[Vol.-%]	[Vol.-%]	[MPa]	[MPa·m <sup>0,5</sup> ]
<b>A2</b>	0,85	3,07	86,4	11,7	1,2	0,7	404 ± 35	2,76 ± 0,24
<b>E1</b>	0,84	2,94	84,4	8,6	1,9	5,1	241 ± 20	nicht bestimmt
<b>E2</b>	0,79	2,84	81,4	9,3	0,4	8,9	199 ± 28	nicht bestimmt
<b>E3</b>	0,75	2,94	73,4	23,9	2,6	0,1	186 ± 26	nicht bestimmt
<b>F1</b>	0,74	2,96	72,8	24,5	2,7	0	231 ± 18	nicht bestimmt
<b>F2</b>	0,68	2,73	61,6	28,5	5,3	4,6	185 ± 17	3,04 ± 0,62
<b>F3</b>	0,68	2,73	53,9	35,9	9,8	0,4	193 ± 11	nicht bestimmt

## 7.2 Einsatz von Pressformen

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse stützen sich auf uniaxial verdichtete, plattenförmige Holzwerkstoffe. Ein wichtiges Ziel zukünftiger Arbeiten ist die Entwicklung von Pressformen, die die Herstellung komplexerer Formteile ermöglichen. Ein erster Schritt stellte der Einsatz einer einfachen Pressform zur Herstellung von Holzwerkstoffringen dar (Abbildung 131). Mit einer derartigen Pressform wurden erfolgreich Holzwerkstoffringe vom Typ A2 hergestellt. Die Pyrolyse derartiger Ringe erfolgte verzugsfrei und die anschließende Silicierung führte zu einem ersten "Holzkeramik"-Formteil aus SiSiC (Abbildung 132). Sicherlich ist es unrealistisch, in diesem Zusammenhang von einer endkonturnahen Fertigung zu sprechen. Dafür ist derzeit der Schwund beim Pyrolyseprozess erheblich zu hoch. Dennoch verringert die Möglichkeit der Formgebung des Grünkörpers den Aufwand der Endbearbeitung des resultierenden Kohlenstoffkörpers erheblich. Diese erfolgreichen

Vorversuche mit dieser einfachen Pressform zeigen die prinzipielle Eignung der Pulvermischungen (Holz/Bindemittel) für den Einsatz von Pressformen auf und ermutigen, die Forschung in diese Richtung voranzutreiben.



**Abb. 131:** Schematische Darstellung der Herstellung eines einfachen Formkörpers mittels einer Pressform



**Abb. 132:** Ringförmiges Formteil auf Basis des Holzwerkstoffsystems A2: Grünkörper, C-Templat, Keramik



## 8 ZUSAMMENFASSUNG

Die dargestellte Arbeit verlief im Rahmen eines DFG-Verbundprojektes zwischen dem Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (Institut für Bauweisen- und Konstruktionsforschung, Stuttgart) sowie der Technischen Universität München (Holzforschung München). Das Ziel dieses Gemeinschaftsvorhabens war es herauszuarbeiten, inwieweit die Herstellung von Siliciumkarbidkeramik auf der Basis von Holzwerkstoffen (technische Hölzer) durch Pyrolyse und anschließender Siliciumschmelzinfiltration möglich ist. Die Vorgehensweise in diesem Projekt bestand im Wesentlichen aus einem "Screening" und in der Herstellung von für die Umwandlung in Keramik optimierter Holzwerkstoffe.

Beim "Screening" wurde untersucht, inwieweit aus herkömmlichen Holzwerkstoffen wie zum Beispiel Span-, Faser- oder OSB-Platten SiC-Keramik hergestellt werden kann. Nach der Analyse der Werkstoffstruktur, des Pyrolyseverhaltens sowie der Silicierbarkeit kam man zu dem Schluss, dass herkömmliche Holzwerkstoffe in erster Linie aufgrund ihres inhomogenen Gefüges sowie der recht hohen Schadensanfälligkeit beim Pyrolyseprozess für die Herstellung homogener SiSiC-Keramik ungeeignet sind.

In der nächsten Phase des Projektes sollten selbst Holzwerkstoffe hergestellt werden, welche für den Keramisierungsprozess optimiert sind. Dafür wurde zunächst untersucht, welchen Einfluss die wichtigsten Holzwerkstoffparameter Rohdichte, Bindemittelmenge sowie Partikelgröße und Partikelgestalt auf den Herstellungsprozess und die resultierende Keramik haben, um im Anschluss gezielt optimierte Holzwerkstoffe je nach Anforderungsprofil der Keramik herstellen zu können.

Im Wesentlichen konnte gezeigt werden, dass eine Steigerung der Rohdichte die Dimensionsänderung beim Pyrolyseprozess erhöht und die Rohdichtereduktion verringert. Die Isotropie beim Pyrolyseschwund nahm durch die verstärkte Ausrichtung länglicher Holzpartikel senkrecht zur Pressrichtung ab. Durch die Verdichtung des Gefüges ging die Porosität und die durchschnittliche Porengröße im Grünkörper sowie im C-Templat zurück, was die Porenvernetztheit reduziert und damit die Infiltrierbarkeit des Kohlenstoffkörpers verschlechtert. Eine Steigerung der Rohdichte führt bis zu einem gewissen Maß zu einer Erhöhung des SiC- Anteils in der Keramik. Eine allzu starke Verdichtung verhindert eine vollständige Umwandlung des Kohlenstoffes zu Siliciumkarbid, was den SiC-Anteil verringert und den Gehalt an Restkohlenstoff und Restporen in der Keramik erhöht. In dieser Arbeit lag der höchste erreichte SiC-Gehalt bei 86 Vol.-% bei einem Restkohlenstoffanteil von etwa 1 Vol.-%. Die Rohdichte des C-Templates, welches zu dieser Keramik führte, lag

bei  $0,85 \text{ g/cm}^3$ . Eine weitere Verdichtung des Werkstoffes führte zu einem Rückgang des SiC- und einer Erhöhung des Restkohlenstoffgehaltes.

Eine Steigerung des Bindemittelanteiles führte in erster Linie zu einer Reduktion des Masseverlustes und zu geringeren Dimensionsänderungen sowie zu einer geringer ausgeprägten Rohdichtereduktion beim Pyrolyseprozess. Die Isotropie beim Pyrolyseschwund nahm zu. Zudem kam es zur verstärkten Ausbildung größerer Kohlenstoffaggregate und sekundärer Poren im C-Zustand. Dies hatte einen höheren Restkohlenstoffanteil und größere Restsiliciumaggregate in der SiC-Keramik und damit schlechtere mechanische Eigenschaften zur Folge.

Eine Steigerung der Partikelgröße führte zu einer geringeren Dimensionsänderung und einer verstärkten Rohdichtereduktion beim Pyrolyseprozess. Die Homogenität der Werkstoffstruktur ging deutlich zurück. Zudem wurde eine erhebliche Verschlechterung der Infiltrierbarkeit der C-Template festgestellt. Dies führte insgesamt zu einer zunehmend inhomogeneren Keramik mit stärker ausgeprägten Restsiliciumaggregaten und höheren Anteilen an Restkohlenstoff und Restporen sowie erheblich schlechteren mechanischen Eigenschaften.

Insgesamt konnte nach der Auswertung aller Ergebnisse festgestellt werden, dass siliciuminfiltrierte Siliciumkarbidkeramik mit marktüblichen Eigenschaften auf der Basis optimierter Holzwerkstoffe herstellbar ist. Mit Hilfe der Holzwerkstoffparameter Rohdichte, Bindemittelgehalt sowie Partikelgestalt lassen sich Schlüsseleigenschaften der Keramik wie Phasenzusammensetzung und Homogenität in einem weiten Bereich steuern. Von besonderer Bedeutung sind in diesem Zusammenhang die regressionsanalytischen Untersuchungen der mit dem Pyrolyseprozess einhergehenden Veränderungen des Grünkörpers, welche die Beschreibung der Veränderung der Rohdichte sowie des Schwundes der Grünkörper bei der Pyrolyse mit hohen Bestimmtheitsmaßen erlauben. Zudem ermöglichten bildanalytische Untersuchungen, den Einfluss der Holzwerkstoffparameter auf die Struktur des resultierenden Kohlenstoffkörpers und der Keramik qualitativ und quantitativ zu beschreiben.

Die besten Keramikeigenschaften wurden auf der Basis feiner Buchenfasern mit 30 % Bindemittel erreicht. Die Rohdichte des Grünkörpers lag bei  $0,90 \text{ g/cm}^3$ . Die resultierende Keramik wies eine Biegefestigkeit von über 400 MPa sowie ein E-Modul von 386 GPa bei einem SiC-Gehalt von 86 Vol.-% auf. Die Bruchzähigkeit lag bei  $2,76 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ .

Die größten Defizite liegen derzeit in den noch aufwendigen Hochtemperaturprozessen, dem hohen Masseverlust und starken Dimensionsänderungen während der Pyrolyse sowie in den noch mangelnden Formgebungsmöglichkeiten.

## 9 LITERATURVERZEICHNIS

- (1) TITZ, H.-D.(Hrsg.) (1994):  
Technische Keramik.  
VDI Verlag, Düsseldorf
- (2) Verband der Keramischen Industrie (1999):  
Brevier- Technische Keramik  
Fahner Verlag, Lauf
- (3) HEUSCKEL, H. (Hrsg.) (1990):  
ABC Keramik  
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
- (4) FALBE, J.; REGITZ, M. (Hrsg.) (1992):  
RÖMPP Chemie Lexikon  
Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York
- (5) IZHEVSKYI, V.A.; GENOVA, L.A.; BRESSIANI, A.H.A.; BRESSIANI, J.C. (2001):  
Microstructure and properties tailoring of liquid-phase sintered SiC  
Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials 19, 409-417
- (6) ZHANG, X. F.; Yang, Q.; DE JONGHE, L.C. (2003):  
Microstructure development in hot-pressed silicon carbide: effects of aluminum, Boron, and carbon additives  
Acta Mater. 51 (2003), 3849-3860.
- (7) KIM, Y.; KIM, J.Y.; RHEE, S.H.; KIM, D.Y. (2000):  
Effect of initial particle size on microstructure of liquid-phase sintered  $\alpha$ -silicon carbide  
J. Eur. Ceram. Soc. 20 (2000), 945-949.
- (8) DIJEN, F.; VOGT, U.; OVERTURF, D. (1993):  
A comparative study of the sintering of alpha and beta silicon carbide  
EURO-CERAMICS II, Volume 2  
Deutsche Keramische Gesellschaft e.V.
- (9) COHRT, H. (1985):  
Herstellung, Eigenschaften und Anwendung von reaktionsgebundenem, siliciuminfiltriertem Siliciumkarbid.  
Z. Werkstofftechnik, 16 (1985), 277-285.
- (10) RICHTER, H.; KLEER, G. (1985):  
Comparative Study of the Strength Properties of Slip-cast and of Extruded Silicon-Infiltrated SiC.  
Mat. Sci. Eng. 71 (1985), 203-208.
- (11) BLECHA, M.; SCMID, W.; KRAUTH, A.; WRUSS, W. (1990):  
Herstellung grobkörniger, auf hohen SiC-Gehalt optimierter SiC-C-Grünkörper für Die Herstellung von SiSiC  
Sprechsaal, Vol. 123, No. 3 (1990), 263-268.
- (12) WILHELM, M.; KORNFELD, M.; WRUSS, W. (1999):  
Development of SiC-Si Composites with Fine-grained SiC Microstructures  
J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999), 2155-2163.

- 
- (13) PAIK, U.; PARK, H. C.; CHOI, S. C.; HA, C. G.; KIM, J. W.; JUNG, Y. G. (2002):  
Effect of particle dispersion on microstructure and strength of reaction-bonded Silicon carbide.  
Mat. Sci. Eng. A334 (2002), 267-274.
- (14) CHAKRABARTI, O. P.; GHOSH, S.; MUKERJI, J.(1994):  
Influence of Grain Size, Free Silicon Content and Temperature on the Strength and Toughness of Reaction-Bonded Silicon Carbide  
Ceramics international 20 (1994), 283-286
- (15) POPPER, P. (1960):  
The Preparation of Dense Self-Bonded Silicon Carbide.  
Special Ceramics, London, Heywood (1960), 209-219.
- (16) FORREST, C. W.; KENNEDY, P.; SHENNAN, V. et al. (1972):  
The Fabrication and Properties of Self-Bonded Silicon Carbide Bodies.  
Special Ceramics, London, Heywood (1972), 99-123.
- (17) SAWYER, G. R.; PAGE, T. F. (1978):  
Microstructural characterisation of "REFEL" (reaction bonded) silicon carbides.  
J. Mater. Sci. 13 (1978), 885-904.
- (18) NESS, J. N.; PAGE, T. F. (1986):  
Microstructural evolution in reaction-bonded silicon carbide  
J. Mater. Sci. 21 (1986), 1377-1397.
- (19) KENNEDY, P. (1986):  
Effect of microstructural Features on the Mechanical Properties of REFEL Self-bonded Silicon Carbide.  
Non-Oxide Technical and Engineering Ceramics (ed. Hampshire, S.)  
Elsevier applied Science, London New York (1986).
- (20) WILHELM, M.; WERDENICH, S; WRUSS, W. (2001):  
Influence of resin content and compaction pressure on the mechanical properties of SiC-Si composites with sub-micron SiC microstructures  
J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001), 981-990.
- (21) SUYAMA, S.; KAMEDA, T.; ITOH, Y. (2003):  
Development of high strength reaction sintered silicon carbide.  
Diam. Relat. Mater. 12 (2003), 1207-1204.
- (22) FITZER, E.; SCHAEFFER, W.; YAMADA, S. (1969):  
The Formation of Glasslike Carbon by Pyrolysis of Polyfurfuryl Alcohol and Phenolic Resin  
Carbon, Vol. 7 (1969), 643-649.
- (23) FITZER, E.; SCHÄFER, W. (1969):  
The Effect of Crosslinking on the Formation of Glasslike Carbons from Thermosetting Resins.  
Carbon, Vol. 8 (1969), 353-364.
- (24) CONSTANT, K. P.; LEE, J. R.; CHIANG, Y. M. (1996):  
Microstructure development in furfuryl resin-derived microporous glassy carbons.  
J. Mater. Res. Vol. 11, No. 9 (1996), 2338-2345.
- (25) SINGH, M.; BEHRENDT, D. R. (1994):  
Microstructure and mechanical properties of reaction-formed silicon carbide (RFSC) ceramics.  
Mater. Sci. Eng. A187 (1994), 183-187.
- (26) SANGSUWAN, P.; TEWARI, S. N.; GATICA, J. E.; SINGH, M.; DICKERSON, R. (1999):  
Reactive Infiltration of Silicon Melt through Microporous Amorphous Carbon Preforms. Metall. Mater. Trans. B, Volume 39B (1999), 933-944.

- 
- (27) HOZER, L., LEE, J. R.; CHIANG, Y. M. (1995):  
Reaction-infiltrated, net-shape SiC composites.  
Mater. Sci. Eng. A195 (1995), 131-143.
- (28) HOZER, L.; CHIANG, Y. M. (1996):  
Reactive-infiltration processing of SiC-metal and SiC-intermetallic composites.  
J. Mater. Res. Vol. 11, No. 9 (1996), 2346-2357.
- (29) SINGH, M.; BEHRENDT, D. R. (1995):  
Reactive melt infiltration of silicon-molybdenum alloys into microporous carbon preforms.  
Mater. Sci. Eng. A194 (1995), 193-200.
- (30) GADOW, R. (1986):  
Die Silicierung von Kohlenstoff.  
Dissertation Universität Karlsruhe
- (31) HILLIG, W. B. (1994):  
Making Ceramic Composites by Melt Infiltration.  
Am. Ceram. Soc. Bull. Vol. 73, No. 4 (1994), 56-62.
- (32) MEHAN, R. L. (1978):  
Effect of SiC-content and orientation on the properties of Si/SiC ceramic composite.  
J. Mater. Sci. 13 (1978), 358-366.
- (33) KRENKEL, W. (2000):  
Entwicklung eines kostengünstigen Verfahrens zur Herstellung von Bauteilen aus  
Keramischen Verbundwerkstoffen.  
Dissertation, Universität Stuttgart
- (34) BYRNE, C. E.; NAGLE, D. C. (1997):  
Carbonization of Wood for advanced Materials Application.  
Carbon Vol. 35, No. 2 (1997), 259-266.
- (35) BYRNE, C. E.; NAGLE, D. C. (1997):  
Cellulose derived composites - A new method for materials processing.  
Mater. Res. Innov. (1997) 1, 137-144.
- (36) GREIL, P.; LIFKA, T.; KAINDL, A. (1998):  
Biomorphic Cellular Silicon Carbide Ceramics from Wood: I. Processing  
And Microstructure.  
J. Eur. Ceram. Soc. 18 (1998), 1961-1973.
- (37) GREIL P.; LIFKA, T.; KAINDL, A (1998):  
Biomorphic Cellular Silicon Carbide Ceramics from Wood: II. Mechanical Properties.  
J. Eur. Ceram. Soc. 18 (1998), 1975-1983
- (38) SHIN, D. W.; PARK, S. S. (1999):  
Silicon/Silicon Carbide Composites Fabricated by Infiltration of a Silicon Melt into  
Charcoal.  
J. Am. Ceram. Soc. 82, 11 (1999), 3251-3253.
- (39) MARTINEZ-FERNANDEZ, J.; VALERA-FERIA, F. M.; SINGH, M. (2000):  
High Temperature Compressive Mechanical Behaviour of Biomorphic Silicon  
Carbide Ceramics.  
Scripta Mater. 43 (2000), 813-818.

- 
- (40) SINGH, M.; SALEM, J. A. (2002):  
Mechanical properties and Microstructure of biomorphic silicon carbide ceramics  
Fabricated from wood precursors.  
J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002), 2709-2717.
- (41) QUIAO, G.; MA, R.; CAI, N.; ZHANG, C.; JIN, Z. (2002):  
Mechanical properties and microstructure of Si/SiC materials derived from native  
Wood.  
Mater. Sci. and Eng. A323 (2002), 301-305.
- (42) SIEBER, H.; HOFFMANN, C.; KAINDL, A.; GREIL, P. (2000):  
Biomorphic Cellular Ceramics.  
Adv. Eng. Mater. 2, No.3 (2000), 105-109.
- (43) VOGLI, E.; MUKERJI, J.; HOFFMANN, C.; KLADNY, R.; SIEBER, H.; GREIL, P.  
(2001):  
Conversion of Oak to Cellular Silicon Carbide Ceramic by Gas-Phase Reaction with  
Silicon Monoxide.  
J. Am. Ceram. Soc. 84 (6) (2001), 1236-1240.
- (44) GREIL, P.; VOGLI, E.; FEY, T.; BEZOLD, A.; POPOVSKA, N.; GERHARD, H.;  
SIEBER, H. (2002):  
Effect of microstructure on the fracture behaviour of biomorphous silicon carbide  
ceramics.  
J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002), 2697-2707
- (45) KLINGER, R.; ZIMMERMANN T.; HERZOG, A.; VOGT, U.; GRAULE, T.;  
THURNER, P.; BECKMANN, F.; MÜLLER, B. (2003):  
Wood-Derived Porous Ceramics via Infiltration of SiO<sub>2</sub>-Sol and Carbothermal  
Reduction.  
Holzforschung 57 (2003), 440-446.
- (46) ARELLANO-LOPEZ, A. R.; GONZALES, P.; DOMINGUEZ, C.; FERNANDEZ-  
QUERO, V.; SINGH, M.. (2004):  
Biomorphic SiC: A new Engineering Ceramic Material.  
Int. J. Appl. Ceram. Technol. 1 (1) (2004), 56-67.
- (47) GREIL, P. (2001):  
Biomorphous ceramics from lignocellulosics.  
J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001), 105-118.
- (48) KRENKEL, W.; HALL, S.; SEIZ, S. (1999):  
Biomorphe SiC-Keramiken aus technischen Hölzern.  
DGM-Tagung "Verbundwerkstoffe und Werkstoffverbunde", Hamburg,  
5.-7. Oktober 1999.
- (49) SCHMIDT, J., HALL, N.; SEIZ, S.; KRENKEL, W. (2001):  
Microstructure and properties of biomorphic SiSiC ceramics derived from pyrolysed  
wooden templates.  
Proceedings of the 4<sup>th</sup> Int. Conference on High Temperature Ceramic Matrix  
Composites (HTCMC4), München, 1-3 Oct. 2001.
- (50) HOFFMANN, C.; SIEBER, H.; GREIL, P. (2001):  
Biomorphic SiSiC Ceramic Composites from Preprocessed Biological Fibers.  
Published in: High Temperature Ceramic Matrix Composites.  
Herausgeber: KRENKEL, W.; NASLAIN, R.; SCHNEIDER, H.  
DGM/WILEY-VCH, Weinheim/Deutschland (2001), 274-278.

- 
- (51) SIEGEL, S.; PETASCH, U.; WEISS, R. (2002):  
Biomorphous Ceramic Composites.  
Presented at 9<sup>th</sup> Annual International Conference on Composites Engineering  
July 1-6, 2002 San Diego/USA, 725-726.
- (52) SIEBER, H.; ZOLLFRANK, C.; WEISENSEL, L.; GREIL, P. (2003):  
SiSiC-Ceramic Composites from Biocarbon Powder.  
Presented at 8<sup>th</sup> Conference and Exhibition of the European Ceramic Society  
Istanbul/Turkey, June 29<sup>th</sup> - July 3<sup>rd</sup> (2003).
- (53) NATTERER, J.; WINTER, W.; HERZOG, Th.; SCHWEITZER, R.; VOLZ, M:  
Holzbau Atlas.  
Hrsg: Institut für internationale Architektur – Dokumentation (2003).
- (54) Autorenkollektiv (1975):  
Werkstoffe aus Holz.  
VEB Fachbuchverlag Leipzig (1975).
- (55) DEPPE, H. J.; ERNST, K. (1996):  
MDF - Mitteldichte Faserplatten.  
DRW-Verlag, Leinfelden-Echterdingen (1996).
- (56) KOLLMANN, F. (1951):  
Technologie des Holzes und der Holzwerkstoffe (erster Band).  
Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1951).
- (57) GROSSER, D. (1977):  
Die Holzer Mitteleuropas.  
Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York (1977).
- (58) WAGENFÜHR, R. (1999):  
Anatomie des Holzes.  
DRW-Verlag, Leinfelden-Echterdingen (1999).
- (59) FENGEL, D.; WEGENER, G. (1984):  
Wood, Chemistry, Ultrastructure and Reactions.  
Walter de Gruyter, Berlin-New York (1984).
- (60) PETERSEN, R. C. (1984):  
The Chemical Composition of Wood.  
In: The Chemistry of Solid Wood  
Editor: ROWELL, R.  
American Chemical Society, Washington, D.C. (1984).
- (61) HABENICHT, G. (1997):  
Kleben - Grundlagen, Technologie, Anwendungen.  
Springer Verlag (1997)
- (62) DEPPE, H. J.; ERNST, K. (1991):  
Taschenbuch der Spanplattentechnik.  
DRW-Verlag, Leinfelden-Echterdingen (1991).
- (63) BUCHHOLZER, P. (1990):  
Einfluss unterschiedlicher Verdichtungszeiten und Steuerprogramme auf die  
Eigenschaften von MDF-Platten.  
Holz Roh. Werkst. 48 (1990), 30.
- (64) WANG, S.; WINISTORFER, P. M.; YOUNG, T. M.; HELTON, C. (2001):  
Step-closing pressing of medium density fibreboard;  
Part 1. Influence on the vertical density profile.  
Holz Roh. Werkst. 59 (2001), 19-26.

- 
- (65) WONG, E. D.; ZHANG, M.; WANG, Q.; KAWAI, S. (1999):  
Formation of the density profile and its effects on the properties of particleboard.  
Wood Sci. Technol. 33 (1999) 327-340.
- (66) NIEMZ, P. (1982):  
Untersuchungen zum Einfluss der Struktur auf die Eigenschaften von Spanplatten.  
Teil 1. Einfluss von Partikelformat, Rohdichte, Festharzanteil und Festparaffinanteil.  
Holztechnologie 23, 4 (1982) 206-213.
- (67) WALTER, K.; KIESER, J.; WITTKE, T. (1979):  
Einfluss der Spanform auf einige Festigkeitseigenschaften orientiert gestreuter  
Spanplatten.  
Holz Roh. Werkst. 35 (1979), 183-188.
- (68) KEHR, E. (1993):  
Beitrag zur Kurzzeitfestigkeit und zum Dauerstandverhalten von MDF der ersten  
Generation.  
Holz Roh. Werkst. 51 (1993), 229-234.
- (69) NIEMZ, P.; POBLETE, H. (1996):  
Untersuchungen zur Anwendung der Schallgeschwindigkeitsmessung für die  
Ermittlung der elastomechanischen Eigenschaften von Spanplatten.  
Holz Roh. Werkst. 54 (1996), 201-204.
- (70) SCHWEIZER, F.; NIEMZ, P. (1991):  
Untersuchungen zum Einfluss ausgewählter Strukturparameter auf die Porosität von  
Spanplatten.  
Holz Roh. Werkst. 49 (1991), 27-29.
- (71) HAAS, G. v., FRÜHWALD, A. (2000):  
Untersuchungen zum Verdichtungsverhalten von Faser-, Span- und OSB-Matten.  
Holz Roh. Werkst. 58 (2000), 317-323.
- (72) SHAFIZADEH, CHIN, P. P. S. (1977):  
Thermal Deterioration of Wood.  
Wood Technology: Chemical Aspects.  
Editor: GOLDSTEIN, I. S.  
American Chemical Society, Washington D.C. (1977).
- (73) DEMIRBAS, A. (2001):  
Carbonization ranking of selected biomass for charcoal, liquid and gaseous products.  
Enrg. Convers. and Manage. 42 (2001), 1229-1238.
- (74) MEIER, D.; FAIX, O. (1999):  
State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials - a review.  
Bioresource Technol. 68 (1999), 71-77.
- (75) JANSE, A. M. C.; DE JONGE, H. G.; PRINS, W.; VAN SWAAIJ, W. P. M. (1998):  
Combustion Kinetics of Char Obtained by Flash Pyrolysis of Pine Wood.  
Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998), 3909-3918.
- (76) JANSE, A. M. C.; WESTERHOUT, R. W. J.; PRINS, W. (2000):  
Modelling of flash pyrolysis of a single wood particle.  
Chem. Eng. Process. 39 (2000), 239-252.
- (77) ANTAL, M., J.; CROISET, E.; XIANGFENG, D.; DeALMEIDA, C.; MOK, W. S. L.;  
NORBERG, N.; RICHARD, J. R.; MAJTHOUB, M. A. (1996):  
High-Yield Biomass Charcoal.  
Enrg. Fuel. 10 (1996), 652-658.
- (78) ANTAL, M., J.; VARHEGYI, G. (1995):  
Cellulose Pyrolysis Kinetics: The Current State of Knowledge.  
Industrial and Engineering Chemistry Research, 34 (1995), 703-717.



- 
- (79) ANTAL, M. J.; ANTAL, M. J.; ALLEN, S. G.; DAI, X.; SHIMIZU, B.; TAM, M. S.; GRØNLI, M. (2000):  
Attainment of the Theoretical Yield of Carbon from Biomass.  
Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000), 4024-4031.
- (80) VARELA-FERIA, F. M.; MARTINEZ-FERNANDEZ, J.; DE ARELLANO-LOPEZ, A. R.; SINGH, M. (2002):  
Low density biomorphic silicon carbide: microstructure and mechanical properties.  
J. Eur. Ceram. Soc. 22 (2002), 2719-2725.
- (81) KAINDL, A. (2000):  
Zellulare SiC-Keramiken aus Holz.  
Dissertation, Universität Nürnberg/Erlangen (2000).
- (82) BACON, R.; TANG, M. M. (1964):  
Carbonization of Cellulose Fibers II - Physical Property Study.  
Carbon 2 (1964), 221-225.
- (83) BÖDER, H. (1981):  
Kohlenstoffprodukte aus unschmelzbaren Polymeren.  
Sprechsaal, 114. Jahrgang, Heft2/81 (1981), 105-109.
- (84) WIELAGE, B.; ODESHI, A. G.; MUCHA, H.; LANG, H.; BUSCHBECK, R. (2003):  
A cost effective route for the densification of carbon-carbon composites.  
J. Mater. Process. Technol. 132 (2003), 313-322.
- (85) TZENG, S.; CHR, Y. (2002):  
Evolution of microstructure and properties of phenolic resin-based carbon/carbon composites during pyrolysis.  
Mater. Chem. Phys. 73 (2002), 162-169.
- (86) HORNE, P. A.; WILLIAMS, P. T. (1996):  
Influence of temperature on the products from the flash pyrolysis of biomass.  
Fuel Vol. 75, No. 9 (1996), 1051-1059.
- (87) KIM, M. I.; YUN, C. H.; KIM, Y. J.; PARK, C. R.; INAGAKI, M. (2003):  
Change in pore properties of phenol formaldehyd-based carbon with carbonization and oxidation conditions.  
Carbon 40 (2003), 2003-2012.
- (88) ROMAN-MARTINEZ, M. C.; CAZORLA-AMOROS, D.; LINARES-SOLANO, A.; SALINAS-MARTINEZ DE LECEA, C.; ATAMNY, F. (1996):  
Structural Study of a Formaldehyde Char.  
Carbon Vol. 34, No. 6 (1996), 719-727.
- (89) TENNISON, S. R. (1998):  
Phenolic-resin-derived activated carbons.  
Appl. Catal. A: General 173 (1998), 289-311.
- (90) KERCHER, A.; NAGLE, D. C. (2002):  
Evaluation of carbonized medium-density fiberboard for electrical applications.  
Carbon 40 (2002), 1321-1330.
- (91) KERCHER, A.; NAGLE, D. C. (2003):  
Monolithic activated carbon sheets from carbonized medium-density fiberboard.  
Carbon 41 (2003), 3-13.
- (92) KERCHER, A.; NAGLE, D. C. (2003):  
Microstrutural evolution during charcoal carbonization by X-ray diffraction analysis.  
Carbon 41 (2003), 15-27.
- (93) MORTIMER, C. E. (1996):  
Chemie.  
Georg Thieme Verlag Stuttgart New York (1996).

- 
- (94) BYRNE, J. F.; MARSH, H. (1995):  
Introductory Overview.  
Porosity in Carbons: Characterisation and Applications.  
Editor: PATRICK, J. W.  
Edward Arnold (1995).
- (95) OBERLIN, A. (1984):  
Carbonization and Graphitization.  
Carbon Vol. 22, No. 6 (1984), 521-541.
- (96) SLOCUM, D. H.; MC GINNES, E. A. (Jr.); BEALL, F. C. (1978):  
Charcoal Yield, Shrinkage, and Density Changes During Carbonization of Oak  
And Hickory Woods.  
Wood Sci. Vol. 11, No. 1 (1978), 42-47.
- (97) LENGHAUS, K.; QUIA, G. G. H.; SOLOMON, D. H.; GOMEZ, C.; RODRIGUEZ-  
REINOSO, F.; SEPULVEDA-ESCRIBANO, A. et al. (2002):  
Controlling carbon microporosity: the structure of carbons obtained from different  
Phenolic resin precursors.  
Carbon 40 (2002), 743-749.
- (98) WHALEN, T. J.; ANDERSON, A. T. (1973):  
Wetting of SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, and Carbon by Si and Binary Si Alloys.  
Proceedings of 75<sup>th</sup> Annual Meeting, The American Ceramic Society  
Cincinnati, OH, May 2, 1973.
- (99) LI, J.; HAUSNER, H. (1995):  
Wetting and Infiltration of Graphite Materials by Molten Silicon.  
Scripta Metall. Mater. Vol. 32, No. 3 (1995), 377-382.
- (100) GERN, F. H.; KOCHENDÖRFER, R. (1997):  
Liquid silicon infiltration: description of infiltration dynamics and silicon carbide  
formation.  
Composites Part A 28A (1997), 355-364.
- (101) FAVRE, A.; FUZELLIER, H.; SUPTIL, J. (2003):  
An original way to investigate the siliconizing of carbon materials.  
Ceram. Int. 29 (2003), 235-243.
- (102) VAN KONIJENBURG, J. T. (1977):  
The Formation Of Silicon Carbide Out Of Its Elements At Temperatures below the  
Melting Point Of Silicon.  
Science of Ceramics (1977), 339-347.
- (103) HON, M. H.; DAVIS, R. F. (1979):  
Self-diffusion of C in polycrystalline  $\beta$ -SiC.  
J. Mater. Sci. 14 (1979), 2411-2421
- (104) HON, M. H.; DAVIS, R. F. (1980):  
Self-diffusion of Si in polycrystalline  $\beta$ -SiC.  
J. Mater. Sci. 15 (1980), 2073-2080
- (105) FITZER, E.; GADOW, R. (1986):  
Fiber-Reinforced Silicon Carbide.  
Am. Ceram. Soc. Bull. 65 (2) (1986), 326-35
- (106) PAMPUCH, R.; WALASEK, E.; BIALOSKORSKI, J. . (1986):  
Reaction Mechanism in Carbon-Liquid Silicon Systems at Elevated Temperatures,  
Ceram. Int. 12 (1986), 99-106.
- (107) ZOLLFRANK, C.; SIEBER, H. (2004):  
Microstructure and phase morphology of wood derived biomorphous SiSiC-ceramics.  
J. Eur. Ceram. Soc. 24 (2004), 495-506.

- 
- (108) ROBERTS, R. B. (1981):  
Thermal expansion reference data: silicon 300 - 850 K.  
J. Phys. D: Appl. Phys. 14 (1981), L163-L166.
- (109) COTE, W. A. (Editor) (1964):  
Cellular Ultrastructure of Woody Plants.  
Proceedings, Advanced Science Seminar, New York, September 1964.
- (110) GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. (1988):  
Chemie der Elemente.  
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1988).
- (111) KLINGER, R. (2001):  
Keramisierung von Holz über die Infiltration von SiO<sub>2</sub>-Sol.  
Diplomarbeit, Universität Hamburg (2001).
- (112) BYRNE, C. E.; NAGLE, D. C. (1997):  
Carbonized Wood Monoliths - Characterization  
Carbon Vol. 35, No. 2 (1997), 267 - 273.
- (113) BERGMANN-SCHAEFER (1998):  
Lehrbuch der Experimentalphysik (Band 1).  
Walter de Gruyter, Berlin-New York (1998).
- (114) SCHACHTSCHABEL, P.; BLUME, H. P., BRÜMMER, G.; HARTGE, K. H.;  
SCHWERTMANN, U. (1998):  
Lehrbuch der Bodenkunde.  
Ferdinand Enke Verlag Stuttgart (1998).
- (115) HAUSER, H. (1999):  
Bodenphysikalische Untersuchungen von organischen Zuschlagsstoffen in  
Rasentragschichtgemischen: Biomutans floriss im Vergleich zu Torf und Kompost.  
Diplomarbeit Ludwig-Maximilians-Universität München (1999).
- (116) SCHNEIDER, H.; WISTUBA, N.; WAGNER, H. J.; THÜRMER, F.;  
ZIMMERMANN, U. (2000):  
Water rise kinetics in refilling xylem after desiccation in a resurrection plant.  
New Phytol. 148 (2000), 221-238.
- (117) HOFENAUER, A. (2000):  
Boden- und vegetationskundliche Untersuchung zur forstlichen Rekultivierung des  
Braunkohletagebaus "Oberdorf" der GKB-Bergbau GmbH, Köflach  
Diplomarbeit, Technische Universität München (2000).
- (118) Mc ENANEY, B.; MAYS, T.J. (1995):  
Characterization of Macropores in Carbons..  
Porosity in Carbons: Characterisation and Applications.  
Editor: PATRICK, J.W.  
Edward Arnold (1995).
- (119) MATA, V.G.; LOPES, J. C. B.; DIAS, M. M. (2001):  
Porous media Characterization using Mercury Porosimetry Simulation.  
1. Description of the Simulator and its Sensitivity to Model Parameters.  
Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001), 3511-3522.
- (120) MATA, V.G.; LOPES, J. C. B.; DIAS, M. M. (2001):  
Porous media Characterization using Mercury Porosimetry Simulation.  
2. An Iterative Method for the Determination of the real Pore Size Distribution and  
the mean Coordination Number.  
Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001), 4836-4843.

- 
- (121) GERN, F.H.; KOCHENDÖRFER, R. (1997):  
Liquid silicon infiltration: description of infiltration dynamics and silicon carbide formation.  
Composites Part A 28 A (1997), 355-364.
- (122) EINSET, E.O. (1998):  
Analysis of reactive melt infiltration in the processing of ceramics and ceramic composites.  
Chem. Eng. Sci. Vol. 53, No. 5 (1998), 1027-1039.
- (123) BEHRENDT, D.R.; SINGH, M. (1994):  
Effect of Carbon Preform Pore Volume and Infiltrants on the Composition of Reaction-Formed Silicon Carbide Materials  
J. Mater. Synth. Process. Vol. 2, No. 2 (1994), 117-123.
- (124) SCAFÈ, E.; GIUNTA, G.; FABBRI, L.; DI RESE, L.; DE PORTU, G.; GUICCIARDI, S. (1996):  
Mechanical behaviour of Silicon-Silicon Carbide Composites  
J. Eur. Ceram. Soc. 16 (1996), 703-713.
- (125) SCAFÈ, E.; GIUNTA, G.; DI RESR, L.; PETRUCCI, F.; DE PORTU, G.; GUICCIARDY, S. (1991):  
Toughening Mechanisms in Si-SiC Composites  
Proceedings of the second European Ceramic Society Conference, Augsburg 11-14 september, 1991.
- (126) SERRA, J. (Hrsg.) (1982):  
Image analysis and mathematical morphology.  
Academic Press Inc. (London)
- (127) GONZALES, R. C. (Hrsg.); R. E. WOODS (2002):  
Digital Image Processing.  
Prentice Hall, New Jersey
- (128) VOGEL, H. J.; A. KRETSCHMAR (1996):  
Topological characterisation of pore space in soil - sample preparation and digital image-processing.  
Geoderma 73 (1996), 23-38.
- (129) MAQUET, V.; S. BLACHER; R. PIRARD; J. P. PIRARD; R. JÈRÒME (2000):  
Characterisation of Porous Polylactide Foams by Image Analysis and Impedance Spectroscopy.  
Langmuir 2000, 16, 10463-10470
- (130) VOGEL, H. J. (1996):  
Die Kontinuität des Porenraumes in Abhängigkeit der Porengröße - eine morphologische Materialfunktion.  
Mitteilungen Dt. Bodenkundlichen Gesellschaft, 80, (1996)
- (131) TREUSCH, O. (2004):  
Poröse Kohlenstoffmaterialien auf der Basis spezieller Holzwerkstoffe.  
Dissertation, Technische Universität München (2004)

## 10 DARSTELLUNGSVERZEICHNIS

### Abbildungen:

**Abb.1:** Bereiche technischer Keramik

**Abb.2:** Schema der klassischen SiSiC-Herstellung mit primärem SiC (REFEL-Verfahren)

**Abb.3:** Mögliche Herstellungsrouten für SiSiC ohne Einsatz von primären SiC

**Abb.4:** Schematische Darstellung klassischer Holzwerkstoffe

**Abb.5:** Kreisstück aus 4-jährigem Kiefernstamm nach KOLLMANN (1951) (56). B Bast, br Borke, f Frühholz, h Harzkanal, j Jahrringsgrenze, k Kambium, m Mark, ms Markstrahl, s Spätholz

**Abb.6:** Schematische Darstellung des Zellwandaufbaus von Holzzellen nach WARDROP and BLAND (1959) in COTE (1964) (109)

**Abb.7:** Mizellargefüge von Cellulose nach FREY-WYSSLING in WAGENFÜHR (1999) (58)

**Abb.8:** Chemische Zusammensetzung von Holz Nach FEGEL und WEGENER (1984) (59)

**Abb.9:** Ausschnitt aus einem Cellulosemolekül nach FENGEL und WEGENER (1984) (59)

**Abb.10:** Links: Bausteine des Lignins (I: Coumarylalkohol, II: Coniferylalkohol, III: Sinapylalkohol) nach FENGEL und WEGENER (1984) (59) Rechts: Strukturschema von Lignin (Fichte) nach ADLER (1977) in FENGEL und WEGENER (1984) (59)

**Abb.11:** Kondensationsverlauf von Harnstoff-Formaldehyd-Harz nach DEPPE et al. (1991) (62)

**Abb.12:** Polkondensation von Phenol-Formaldehydharz nach HABENICHT (1997) (61)

**Abb.13:** Ablauf der Polyaddition bei der Polyurethanbildung nach HABENICHT (1997) (61)

**Abb.14:** Komponenten und Haupteinflussgrößen von Holzwerkstoffen

**Abb.15:** Dichteprofil von MDF-Platten in Abhängigkeit der Verdichtungszeit nach BUCHHOLZER (1990) (63)

**Abb.16:** Thermogravimetrische Analyse (TGA) von Laubholz nach BYRNE et al. (1997) (34)

**Abb.17:** Massenverlust mittels TGA von Holz und seinen Bestandteilen nach SHAFIZADEH et al. (1977) (72)

**Abb.18:** Schwundverhalten und Masseverlust von Massivholz bei der Pyrolyse nach KAINDL (2000) (81)

**Abb.19:** Abb.: Masseverlust mittels TGA von unterschiedlichen duroplastischen Harzsystemen nach KRENKEL (2000) (33)

**Abb.20:** Kristalline Formen des Kohlenstoffes: Graphit (links), Diamant (rechts) nach GREENWOOD et al. (1988) (110)

**Abb.21:** Häufigste Formen des Kohlenstoffes nach BYRNE et al. (1995) (94).

**Abb.22:** Schematische Darstellung der Vorgehensweise im Projekt

**Abb.23:** Optimierungsprozess bei der Holzwerkstoffherstellung

**Abb.24:** Eingesetzte Holz- bzw. Cellulosekomponenten: Links oben Fichtenspäne BK 40/90 (Stereoskop), rechts oben Fichtenfasern S 150 tr (REM), links unten Buchenfasern HW 630 PU (REM), rechts unten Cellulosefasern Vivapur 105 (REM)

**Abb.25:** Kohlenstofffasern Doncarbo S 242(REM)

**Abb.26:** Temperaturprogramm der Pyrolyse von den für die Silicierung vorgesehenen Proben

**Abb.27:** Temperaturprogramm der Silicierung

**Abb.28:** Schritte bei der Ermittlung der Porengrößenverteilung mittels Bildanalyse (opening size distribution) bei einem Strukturbild der Variante A2 im C-Zustand: a: Graustufenbild, b: Binärbild, c: Opening mit einem Kreisradius von 1  $\mu\text{m}$ , d: Opening mit einem Kreisradius von 2  $\mu\text{m}$ , e: Opening mit einem Kreisradius von 3  $\mu\text{m}$ , f: Opening mit einem Kreisradius von 4  $\mu\text{m}$ . Der erkennbare Rand der Bilder nach der opening-Prozedur resultiert aus der Notwendigkeit, je nach Kreisradius eine Abstand zum Bildrand einzuhalten, um Randeffekte auszuschließen.

**Abb.29:** Darstellung fünf unterschiedlicher „Randpixeltypen“ (schraffiert)

Substanzpixel: Weiß; Porenpixel: Schwarz

**Abb.30:** Vorrichtung zur Bestimmung des Infiltrationsverlaufs mit Ethanol als Vergleichsflüssigkeit

**Abb.31:** Schematische Darstellung der 3-Punkt-Biegeprüfung

**Abb.32:** Querschnitt der kommerziellen OSB-Platte; Durchlichtmikroskopie: Blau: Holzspäne; rot und weiß: Poren

**Abb.33:** Querschnitt der kommerziellen Spanplatte; Durchlichtmikroskopie: Blau: Holzspäne; rot und weiß: Poren

**Abb.34:** Querschnitt der kommerziellen Strohplatte; Durchlichtmikroskopie: Blau: Holzspäne; rot und weiß: Poren

**Abb.35:** Querschnitt der kommerziellen MDF-Platte; Durchlichtmikroskopie: Blau: Holzspäne; weiß: Poren

**Abb.36:** Quellverhalten der kommerziellen Holzwerkstoffe nach EN 318

**Abb.37:** Biegefestigkeit in der Plattenebene der kommerziellen Holzwerkstoffe in Abhängigkeit der Verarbeitungsrichtung

**Abb.38:** Rohdichteprofile kommerzieller Holzwerkstoffe bei Raumklima (20 °C , 65 % rel. Luftfeuchte)

- Abb.39:** Masseverlust, Volumen- und Dichtereduktion bei der Pyrolyse der kommerziellen Holzwerkstoffe ( $N_2$ , 1600 °C). \* Mittelwerte aus der Literatur (34,36,45,80,81).
- Abb.40:** Dimensionsänderung der kommerziellen Holzwerkstoffe bei der Pyrolyse ( $N_2$ , 1600 °C)
- Abb.41:** Beobachtete Verformungen und Makrorisse bei den pyrolysierten Holzwerkstoffen auf der Basis von Holzspänen. Links: Spanplatte (UF-Verleimt); Rechts: OSB-Platte (UF/PMDI-verleimt). Oben: Draufsicht; unten: Querschnitt
- Abb.42:** Proben der Silicierten Strohplatte
- Abb.43a:** Veränderung bei der Pyrolyse von unterschiedlich verleimten Spanplatten, Bindemittelanteil 30 %
- Abb.43b:** Typische Rohdichteprofile der für die Prüfreiheiten hergestellten Holzwerkstoffvarianten
- Abb.44:** Typische Querschnitte der HWS-Varianten A4,A2,A5 (Buchenfasern) sowie B4,B2,B5 (Fichtenspäne); Einfluss der Rohdichte. Durchlichtmikroskopie: Blau: Holz; olivgrün bis braun: Bindemittel; weiß: Poren
- Abb.45:** REM Querschnittsaufnahmen (Bruchpräparation): Links Variante B4 mit unverformten Zelllumina. Rechts Variante B5 mit deformierten Zelllumina aufgrund starker Verdichtung.
- Abb.46:** Typische Querschnitte der HWS-Varianten A1,A2,A3 (Buchenfasern) sowie B1,B2,B3 (Fichtenspäne); Einfluss des Bindemittelanteiles. Durchlichtmikroskopie: Blau: Holzspäne; olivgrün bis braun: Bindemittel; weiß: Poren
- Abb.47:** Durchlichtmikroskop Querschnittsaufnahmen: Blau: Holzspäne; olivgrün bis braun: Bindemittel; weiß: Poren. Links Variante B1: Zelllumina weitgehend ohne Bindemittel. Rechts Variante B3: Zelllumina teilweise durch hohen Klebstoffanteil mit Bindemittel gefüllt.
- Abb.48:** Typische Querschnitte der HWS-Varianten B2 (Fichtenspäne),C2 (Fichtenfasern), A2 (Buchenfasern) sowie D4 (Cellulosefasern)); Einfluss der Partikelabmessung. Durchlichtmikroskopie: Blau: Holzspäne; olivgrün bis braun: Bindemittel; weiß und hellblau: Poren
- Abb.49:** Durchlichtmikroskop Querschnittsaufnahmen: Blau: Holzspäne; Olivgrün bis braun: Bindemittel; Weiß: Poren. Links Variante A2 (Buchenfasern): keine erheblich Ausrichtung der Partikel erkennbar. Rechts Variante C2 (längliche Fichtenfasern): Deutliche Ausrichtung längs geschnittener Fasern von oben nach unten erkennbar
- Abb.50:** Masseverlust und Volumenreduktion bei der Pyrolyse in Abhängigkeit der Rohdichte des Holzwerkstoffes im System Buchenfasern + 30 % Bindemittel
- Abb.51:** Schwundkoeffizient (links) und relative Reduktion der Rohdichte (rechts) in Abhängigkeit der Rohdichte der Grünkörper im System Buchenfasern + 30 % Bindemittel (Pyrolyse 900°C)
- Abb.52:** Abhängigkeit der Rohdichte des C-Templates von der Rohdichte des Holzwerkstoffes im System Buchfasern + 30 % Bindemittel
- Abb.53:** Veränderung während der Pyrolyse in Abhängigkeit der Rohdichte des Holzwerkstoffes im System Buchenfasern + 30 % Bindemittel: Links: Längenschwund, Breitenschwund, Dickenschwund; rechts: Relation Schwund in Plattenebene zum Dickenschwund
- Abb.54:** Masseverlust und Volumenreduktion in Abhängigkeit von der Rohdichte des Holzwerkstoffes bei unterschiedlichem Bindemittelgehalt
- Abb.55:** Schwundkoeffizient (links) und relative Reduktion der Rohdichte (rechts) in Abhängigkeit der Rohdichte der Grünkörper (Pyrolyse 900°C) bei unterschiedlichem Bindemittelgehalt
- Abb.56:** Abhängigkeit der Rohdichte der C-Template von der Rohdichte der Holzwerkstoffe bei Systemen mit unterschiedlichem Bindemittelgehalt
- Abb.57:** Längenschwund und Dickenschwund während der Pyrolyse (900 °C) in Abhängigkeit der Rohdichte des Holzwerkstoffes bei unterschiedlichem Bindemittelanteil
- Abb.58:** Relation Schwund in Plattenebene/Dickenschwund während der Pyrolyse (900 °C) in Abhängigkeit der Rohdichte des Holzwerkstoffes bei unterschiedlichem Bindemittelanteil
- Abb.59:** Masseverlust ( $\Delta m$ ), Volumenreduktion ( $\Delta v$ ), Längenreduktion ( $\Delta l$ ), Breitenreduktion ( $\Delta b$ ), Dickenreduktion ( $\Delta d$ ), Schwundkoeffizient  $S$  ( $\Delta v/\Delta m$ ), relative Rohdichtereduktion ( $\Delta r$ ) sowie Relation Flächen- und Dickenschwund ( $\Delta l/\Delta d$ ) während der Pyrolyse (900 °C) bei den Varianten C1,C2,C3 bzw. B1,B2,B3 im Vergleich mit herkömmlichen Holzwerkstoffen
- Abb.60:** Masseverlust und Volumenreduktion in Abhängigkeit der Rohdichte des Holzwerkstoffes bei unterschiedlicher Partikelabmessung
- Abb.61:** Schwundkoeffizient  $S$  (links) und relative Reduktion der Rohdichte (rechts) in Abhängigkeit der Rohdichte der Grünkörper. Partikeleffekt (Pyrolyse 900°C)
- Abb.62:** Abhängigkeit der Rohdichte der C-Template von der Rohdichte der Holzwerkstoffe bei Systemen mit unterschiedlichen Holzpartikeln
- Abb.63:** Längenschwund und Dickenschwund während der Pyrolyse (900 °C) in Abhängigkeit der Rohdichte des Holzwerkstoffes bei unterschiedlicher Partikelgestalt
- Abb.64:** Relation Schwund in Plattenebene/Dickenschwund während der Pyrolyse (900 °C) in Abhängigkeit der Rohdichte des Holzwerkstoffes bei unterschiedlicher Partikelgestalt

**Abb.65:** Masseverlust ( $\Delta m$ ), Volumenreduktion ( $\Delta v$ ), Längenreduktion ( $\Delta l$ ), Breitenreduktion ( $\Delta b$ ), Dickenreduktion ( $\Delta d$ ), Schwundkoeffizient ( $\Delta v/\Delta m$ ), relative Rohdichtereduktion ( $\Delta r$ ) sowie Relation Flächen- und Dickenschwund ( $\Delta l/\Delta d$ ) während der Pyrolyse (900 °C) bei den Varianten A1, A3 (Buchenfasern), B1, B3 (Fichtenspäne) sowie C1, C3 (Fichtenfasern).

**Abb.66:** Typische Querschnitte der pyrolysierten HWS-Varianten A4,A2,A5 (Buchenfasern) sowie B4,B2,B5 (Fichtenspäne); Einfluss der Rohdichte. Auflichtmikroskopie: Hellgrau: Kohlenstoff; dunkelgrau: Poren;

**Abb.67:** Porengrößenverteilung (kumulativ und Ableitung) ermittelt durch Bildanalyse (opening size distribution) von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A4,A2,A5 sowie B4, B2,B5. Links: Schnittebene senkrecht zur Plattenebene. Rechts: Schnittebene parallel zur Plattenebene. Einfluss der Rohdichte. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet.

**Abb.68:** Verhältnis Porenumfang zur Porenfläche ermittelt durch Bildanalyse von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A4, A2, A5 sowie B4, B2, B5. Einfluss der Rohdichte. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet

**Abb.69:** Größenverteilung (kumulativ und Ableitung) der Kohlenstoffaggregate ermittelt durch Bildanalyse (opening size distribution) von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A4,A2,A5 sowie B4, B2,B5. Links: Schnittebene senkrecht zur Plattenebene. Rechts: Schnittebene parallel zur Plattenebene. Einfluss der Rohdichte. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet.

**Abb.70:** Variationskoeffizient der Porosität der Planquadrate in Abhängigkeit der Kantenlänge der Planquadrate ermittelt durch Bildanalyse von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A4,A2,A5 sowie B4, B2,B5. Links: Schnittebene senkrecht zur Plattenebene. Rechts: Schnittebene parallel zur Plattenebene. Einfluss der Rohdichte. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet

**Abb.71:** Typische Querschnitte der pyrolysierten HWS-Varianten A1,A2,A3 (Buchenfasern) sowie B1,B2,B3 (Fichtenspäne); Einfluss der Bindemittelmenge. Auflichtmikroskopie: Hellgrau: Kohlenstoff; dunkelgrau: Poren

**Abb.72:** Porengrößenverteilung (kumulativ und Ableitung) ermittelt durch Bildanalyse (opening size distribution) von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A1,A2,A3 sowie B1,B2,B3. Links: Schnittebene senkrecht zur Plattenebene. Rechts: Schnittebene parallel zur Plattenebene. Einfluss der Bindemittelmenge. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet

**Abb.73:** Verhältnis Porenumfang zur Porenfläche ermittelt durch Bildanalyse von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A1, A2, A3 sowie B4, B2, B5. Einfluss der Rohdichte. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet

**Abb.74:** Größenverteilung (kumulativ und Ableitung) der Kohlenstoffaggregate ermittelt durch Bildanalyse (opening size distribution) von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A1,A2,A3 sowie B1, B2,B3. Links: Schnittebene senkrecht zur Plattenebene. Rechts: Schnittebene parallel zur Plattenebene. Einfluss der Bindemittelmenge. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet

**Abb.75:** Variationskoeffizient der Porosität der Planquadrate in Abhängigkeit der Kantenlänge der Planquadrate ermittelt durch Bildanalyse von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A1,A2,A3 sowie B1, B2,B3. Links: Schnittebene senkrecht zur Plattenebene. Rechts: Schnittebene parallel zur Plattenebene. Einfluss der Bindemittelmenge. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet.

**Abb.76:** Typische Querschnitte der pyrolysierten HWS-Varianten A4,C4,B4 sowie A2,C2,B2; Einfluss Partikelgestalt. Auflichtmikroskopie: Hellgrau: Kohlenstoff; dunkelgrau: Poren

**Abb.77:** Porengrößenverteilung (kumulativ und Ableitung) ermittelt durch Bildanalyse (opening size distribution) von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A4,C2,B3 sowie A2,C2,B2. Links: Schnittebene senkrecht zur Plattenebene. Rechts: Schnittebene parallel zur Plattenebene. Einfluss der Partikelgestalt. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet.

**Abb.78:** Verhältnis Porenumfang zur Porenfläche ermittelt durch Bildanalyse von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A4, C4, B4 sowie A2, C2, B2. Einfluss der Partikelgestalt. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet

**Abb.79:** Größenverteilung (kumulativ und Ableitung) der Kohlenstoffaggregate ermittelt durch Bildanalyse (opening size distribution) von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A4,C4,B4 sowie A2, C2,B2. Links: Schnittebene senkrecht zur Plattenebene. Rechts: Schnittebene parallel zur Plattenebene. Einfluss der Partikelgestalt. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet.

**Abb.80** Variationskoeffizient der Porosität der Planquadrate in Abhängigkeit der Kantenlänge der Planquadrate ermittelt durch Bildanalyse von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A4,B4,C4 sowie A2,C2,B2. Links: Schnittebene senkrecht zur Plattenebene. Rechts: Schnittebene parallel zur Plattenebene. Einfluss der Partikelgestalt. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet.

**Abb.81:** Gesamte Porosität der C-Template in Abhängigkeit der Rohdichte. Werte ermittelt auf der Basis von Heliumpyknometrie an gemahlten Proben

**Abb.82:** Gefülltes Porenvolumen nach Vakuuminfiltration pyrolysierter Holzwerkstoffe (A14,A4,A15,A2,A16,A17,A18,A19,A5) in Anlehnung an DIN 51918

**Abb.83:** Gefülltes Porenvolumen pyrolysierter Holzwerkstoffe (A4,A2,A5) nach Vakuuminfiltration mit Ethanol sowie Heliumpyknometrie

- Abb.84:** Infiltrationsverlauf der Kapillarinfiltration mit Ethanol bei pyrolysierten Holzwerkstoffen mit unterschiedlicher Rohdichte (A14,A4,A15,A2,A16,A17,A18,A19,A5)
- Abb.85:** Infiltrationsverlauf der Kapillarinfiltration mit Ethanol bei pyrolysierten Holzwerkstoffen mit unterschiedlicher Rohdichte (A4,A2,A5)
- Abb.86:** Gefülltes Porenvolumen in Abhängigkeit der Rohdichte nach Vakuuminfiltration pyrolysierter Holzwerkstoffe mit unterschiedlichem Bindmittelgehalt in Anlehnung an DIN 51918
- Abb.87:** Links: Gefülltes Porenvolumen nach Vakuuminfiltration pyrolysierter Holzwerkstoffe auf der Basis von Buchen- und Fichtenfasern sowie Fichtenspänen mit unterschiedlichem Bindmittelgehalt in Anlehnung an DIN 51918  
Rechts: Gegenüberstellung des Rückganges der Porenfüllung und Erhöhung der Rohdichte im C-Templat mit steigendem Bindemittelgehalt bei Holzwerkstoffsystemen auf der Basis von Buchen- und Fichtenfasern sowie Fichtenspänen
- Abb.88:** Gefülltes Porenvolumen pyrolysierter Holzwerkstoffe (A1,A2,A3 und B1,B2,B3) nach Infiltration mit Ethanol und Helium
- Abb. 89:** Infiltrationsverlauf der Kapillarinfiltration mit Ethanol in Abhängigkeit der Rohdichte bei pyrolysierten Holzwerkstoffen auf der Basis von Cellulose- und Buchenfasern; Einfluss der Bindemittelmenge
- Abb.90:** Vergleich des Infiltrationsverlaufes der Kapillarinfiltration mit Ethanol bei pyrolysierten Holzwerkstoffen auf der Basis von Cellulose- bzw. Buchenfasern mit unterschiedlichem Bindemittelanteil bei vergleichbarer Rohdichte
- Abb.91:** Infiltrationsverlauf der Kapillarinfiltration mit Ethanol bei pyrolysierten Holzwerkstoffen auf der Basis von Fichtenfasern und Fichtenspänen mit unterschiedlichem Bindemittelanteil (C1,C2,C3 bzw. B1,B2,B3)
- Abb.92:** Infiltrationsverlauf der Kapillarinfiltration mit Ethanol bei pyrolysierten Holzwerkstoffen auf der Basis von Buchenfasern und Fichtenspänen mit unterschiedlichem Bindemittelanteil (A1,A2,A3 bzw. B1,B2,B3)
- Abb.93:** Gefülltes Porenvolumen in Abhängigkeit der Rohdichte nach Vakuuminfiltration pyrolysierter Holzwerkstoffe auf der Basis unterschiedlicher Holzpartikel in Anlehnung an DIN 51918
- Abb. 94:** Unterschiede im Porenfüllungsgrad bei der Vakuuminfiltration mit aqua dest. sowie Ethanol und Helium bei pyrolysierten Holzwerkstoffen auf der Basis unterschiedlicher Holzpartikel in Abhängigkeit vom Bindemittelgehalt
- Abb. 95:** Infiltrationsverlauf der Kapillarinfiltration mit Ethanol in Abhängigkeit der Rohdichte bei pyrolysierten Holzwerkstoffen; Einfluss der Partikelgestalt
- Abb.96:** Vergleich des Infiltrationsverlaufes der Kapillarinfiltration mit Ethanol bei pyrolysierten Holzwerkstoffen auf der Basis unterschiedlicher Partikel mit vergleichbarer Rohdichte
- Abb.97:** Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit der Rohdichte der C-Template bei dem System Buchenfasern + 10 % Bindemittel
- Abb.98:** Typische Querschnitte der silicierten HWS-Varianten A4,A2,A5 (Buchenfasern) sowie B4,B2,B5 (Fichtenspäne); Einfluss der Rohdichte. A4,A2,B4,B2,B5: Auflichtmikroskopie: Schwarz: Poren; Dunkelgrau: Kohlenstoff; Grau. Siliciumkarbid; Hellgrau: Silicium; A5: REM: Schwarz: Poren; Dunkelgrau: Kohlenstoff
- Abb. 99:** Varianten A2 und A4. Links: Porengrößenverteilung (kumulativ und Ableitung) im C-Zustand. Rechts: Größenverteilung (kumulativ und Ableitung) der Restsiliciumaggregate nach Silicierung jeweils ermittelt durch Bildanalyse (opening size distribution) von Strukturaufnahmen (Querschnitte).
- Abb.100:** Variationskoeffizient des Anteiles an Restsilicium der Planquadrate in Abhängigkeit der Kantenlänge der Planquadrate ermittelt durch Bildanalyse von Strukturaufnahmen (Querschnitte) der silicierten Holzwerkstoffvarianten A4 und A2. Einfluss der Rohdichte. Je Variante und Schnittebene wurden 3 Strukturbilder ausgewertet.
- Abb.101:** Typische Querschnitte der silicierten HWS-Varianten A6,A7,A8,A1 und A9; Einfluss der Rohdichte. Auflichtmikroskopie: Schwarz: Poren; Dunkelgrau: Kohlenstoff; Grau. Siliciumkarbid; Hellgrau: Silicium;
- Abb.102:** Größenverteilung (kumulativ und Ableitung) der Restsiliciumaggregate ermittelt durch Bildanalyse (opening size distribution) von Strukturaufnahmen (Querschnitte) der silicierten Holzwerkstoffvarianten A6,A7,A8,A1 und A9. Einfluss der Rohdichte. Je Variante und Schnittebene wurden 3 Strukturbilder ausgewertet.
- Abb.103:** Variationskoeffizient des Anteiles an Restsilicium der Planquadrate in Abhängigkeit der Kantenlänge der Planquadrate ermittelt durch Bildanalyse von Strukturaufnahmen (Querschnitte) der silicierten Holzwerkstoffvarianten A4,A2,. Einfluss der Rohdichte. Je Variante und Schnittebene wurden 3 Strukturbilder ausgewertet.
- Abb.104:** Biegefestigkeit in Abhängigkeit des SiC-Anteiles bei dem Holzwerkstoffsystem Buchenfasern + 10 % Bindemittel
- Abb.105:** Typische Querschnitte der silicierten HWS-Varianten A1,A2 und A3; Einfluss der Bindemittelmenge. Auflichtmikroskopie: Schwarz: Poren; Dunkelgrau: Kohlenstoff; Grau. Siliciumkarbid; Hellgrau: Silicium;
- Abb.106:** Varianten A1,A2,A3. Links: Porengrößenverteilung (kumulativ und Ableitung) im C-Zustand. Rechts: Größenverteilung (kumulativ und Ableitung) der Restsiliciumaggregate nach Silicierung jeweils ermittelt durch Bildanalyse (opening size distribution) von Strukturaufnahmen (Querschnitte).



- Abb.107:** Variationskoeffizient des Anteiles an Restsilicium der Planquadrate in Abhängigkeit der Kantenlänge der Planquadrate ermittelt durch Bildanalyse von Strukturaufnahmen (Querschnitte) der silicierten Holzwerkstoffvarianten A1, A2,A3. Einfluss der Rohdichte. Je Variante und Schnittebene wurden 3 Strukturbilder ausgewertet
- Abb.108:** Typische Querschnitte der silicierten HWS-Varianten D6,A2,C2 und B2; Einfluss der Partikelgestalt. Auflichtmikroskopie: Schwarz: Poren; Dunkelgrau: Kohlenstoff; Grau: Siliciumkarbid; Hellgrau: Silicium;
- Abb. 109:** Größenverteilung (kumulativ und Ableitung) der Restsiliciumaggregate ermittelt durch Bildanalyse (opening size distribution) von Strukturaufnahmen (Querschnitte) der silicierten Holzwerkstoffvarianten D6,A2,C2. Einfluss Partikelgestalt. Je Variante und Schnittebene wurden 3 Strukturbilder ausgewertet.
- Abb.110:** Variationskoeffizient des Anteiles an Restsilicium der Planquadrate in Abhängigkeit der Kantenlänge der Planquadrate ermittelt durch Bildanalyse von Strukturaufnahmen (Querschnitte) der silicierten Holzwerkstoffvarianten A1, A2,A3. Einfluss der Rohdichte. Je Variante und Schnittebene wurden 3 Strukturbilder ausgewertet
- Abb.111:** Störschicht in der Keramik der Variante D6 verursacht durch Delamination. Auflichtmikroskopie, Querschnitt.
- Abb.112:** Typische Querschnitte (Lichtmikroskop) der HWS-Varianten A2 (Buchenfasern) sowie B2, (Fichtenspäne); Im Grünzustand (oben), C-Zustand (Mitte), siliciert (unten). Einfluss der Partikelgestalt.
- Abb.113:** Typische Querschnitte (Lichtmikroskop) der HWS-Varianten A1 sowie A3. Im Grünzustand (oben), C-Zustand (Mitte), siliciert (unten). Einfluss der Bindemittelmenge
- Abb.114:** Quadratische Regressionsfunktionen zur Beschreibung des Volumenschwundes, Schwundes parallel und senkrecht zur Pressrichtung und der Reduktion der Rohdichte während der Pyrolyse in Abhängigkeit von der Rohdichte des Grünkörpers am Beispiel des Holzwerkstoffsystems: Buchenfasern + 30 % Bindemittel
- Abb.115:** Regressionsfunktionen der Rohdichtereduktion sowie des Schwundes senkrecht und parallel zur Pressrichtung beim Pyrolyseprozess (900 °C) bei den Holzwerkstoffsystemen auf Basis der Buchenfasern im Vergleich zu bei einer Pyrolysetemperatur von 1600 °C ermittelten Einzelwerten
- Abb.116:** Typische Querschnitte (Lichtmikroskop) der HWS-Varianten A4 sowie A2. Im Grünzustand (oben), C-Zustand (Mitte), siliciert (unten). Einfluss Rohdichte.
- Abb.117:** Abhängigkeit des maximalen Konvertierungsgrades des Siliciums ( $K_{Si(max)}$ ) von der Rohdichte des C-Templates
- Abb.118:** Abhängigkeit des maximalen Konvertierungsgrades des Kohlenstoffes ( $K_{C(max)}$ ) von der Rohdichte des C-Templates. Ergänzend sind die  $K_C$ -Werte der realisierten Keramikvarianten dargestellt. Reindichte Kohlenstoff ( $\rho_C$ ): 1,45 g/cm<sup>3</sup> (bestimmt mit Heliumpyknometrie an gemahlene Proben, Pyrolysetemperatur 1600 °C)
- Abb.119:** Abhängigkeit des maximalen SiC-Gehaltes von der Rohdichte des C-Templates. Ergänzend sind die SiC-Anteile der realisierten Keramikvarianten dargestellt. Reindichte Kohlenstoff ( $\rho_C$ ): 1,45 g/cm<sup>3</sup> (bestimmt mit Heliumpyknometrie an gemahlene Proben, Pyrolysetemperatur 1600 °C)
- Abb.120:** Die für die Silicierung nötige Masse Silicium bezogen die Masse des C-Templates  
In Abhängigkeit der Rohdichte des C-Templates ( $K_C=1$ ,  $\Delta v=0$ ,  $RP=0$ )
- Abb.121:** Rohdichte des C-Templates sowie des Holzwerkstoffes in Abhängigkeit des angestrebten SiC-Anteiles in der Keramik bei den Holzwerkstoffsystemen auf der Basis der Buchenfasern
- Abb.122:** Schwund senkrecht und parallel zur Pressrichtung in Abhängigkeit der Rohdichte des Holzwerkstoffes bei den Holzwerkstoffsystemen auf der Basis der Buchenfasern
- Abb.123:** Rohdichteprofil eines gradierten Holzwerkstoffes und des resultierenden C-Templates (Buchenfasern + 30 % Bindemittel)
- Abb.124:** Gradierte Phasenzusammensetzung der aus dem in Abbildung dargestellten Holzwerkstoff resultierenden SiSiC-Keramik (Annahme  $K_C=1$ )
- Abb.125:** Strukturaufnahmen (Auflichtmikroskop) von der Keramikvariante A2 (oben) und von herkömmlichen SiSiC-Keramiken (unten: A: REFEL; B: SIGRI) (125). SiC-Anteil jeweils 85 Vol.-%.
- Abb.126:** Einfluss der Additive Flammruß und Kohlenstoffmikrofasern auf Masseverlust, Volumenreduktion, Reduktion der Rohdichte, Längenschwund, Breitenschwund sowie Dickenschwund beim Pyrolyseprozess. Anteil Additiv: E1,F1 10 %; E2, F2 30 % ; E3, F3 50 % (bezogen auf trockene Holzmasse)
- Abb.127:** Typische Querschnitte der HWS-Varianten E3 und F3 als Grünkörper, C-Templat und Keramik
- Abb.128:** Infiltrationsverlauf der Kapillarinfiltration mit Ethanol bei pyrolysierten Holzwerkvarianten A2, E2 und F3. Probenlänge 10 cm, Eintauchtiefe 10 %.
- Abb.129:** SiSiC-Keramik der Variante E3 (50% Ruß als Additiv). Auflichtmikroskopie (Querschnitt): Dunkelgrau: SiC; Hellgrau: Si
- Abb.130:** SiSiC-Keramik der Variante E3 (50% Ruß als Additiv). Rasterelektronenmikroskopie (Schnitt parallel zur Plattenebene): Dunkelgrau: SiC; Hellgrau: Si, Schwarz: C-Fasern.
- Abb.131:** Schematische Darstellung der Herstellung eines einfachen Formkörpers mittels einer Pressform
- Abb.132:** Ringförmiges Formteil auf Basis des Holzwerkstoffsystems A2: Grünkörper, C-Templat, Keramik

**Tabellen:**

**Tab. 1:** Werkstoffvergleich für mechanische Kenngrößen (k.A.: keine Angabe)

**Tab. 2:** Kennwerte von Werkstoffen auf SiC-Basis nach TIETZ 1994 (1) (k.A.: keine Angabe) (TIETZ 1994 (1))

**Tab.3:** Anordnung, Form und Funktion der Holzzellen nach GROSSER (1977) (57)

**Tab.4:** Temperaturbereich der thermischen Zersetzung und Kohlenstoffausbeute der Holzkomponenten nach SHAFIZADEH et al. (1977) und KAINDL (2000) (72,81)

**Tab.5:** Veränderung bei der Pyrolyse von Holz und Phenolharz nach Literaturangaben (22,34,36,46,81,83,87,89)

**Tab.6:** Physikalische Kennwerte des Elementes Silicium (33,81,108).

**Tab.7:** Für das "Screening" ausgewählte kommerzielle Holzwerkstoffe

**Tab.8:** Untersuchte Bindemittel für die Auswahl des Standardbindemittels

**Tab.9:** Verwendete Holz- bzw. Cellulosepartikel

**Tab. 10:** Verwendete Additive

**Tab. 11:** Varianten für die Pyrolyse bis 900°C auf der Basis von Buchenfasern (HW630 PU)

**Tab. 12:** Varianten für die Pyrolyse bis 1600°C und Silicierung auf der Basis von Buchenfasern (HW630 PU)

**Tab. 13:** Varianten für die Pyrolyse bis 900°C auf der Basis von Fichtenspänen (BK40/90)

**Tab. 14:** Varianten für die Pyrolyse bis 1600°C und Silicierung auf der Basis von Fichtenspänen (BK40/90)

**Tab. 15:** Varianten für die Pyrolyse bis 900°C auf der Basis von Fichtenfasern (S 150tr)

**Tab. 16:** Varianten für die Pyrolyse bis 1600°C und Silicierung auf der Basis von Fichtenfasern (S 150tr)

**Tab. 17:** Varianten für die Pyrolyse bis 900°C auf der Basis von Cellulosefasern (Vivapur 105)

**Tab. 18:** Varianten für die Pyrolyse bis 1600°C und Silicierung auf der Basis von Cellulosefasern (Vivapur 105)

**Tab. 19:** Test der Signifikanz der Unterschiede zwischen der Rohdichte, Biegefestigkeit und Quellung parallel und senkrecht zur Verarbeitungsrichtung in der Plattenebene

**Tab. 20:** Kennwerte der Rohdichteprofile der kommerziellen Holzwerkstoffe bei Raumklima (20 °C, 65 % rel. Luftfeuchte)

**Tab. 21:** Untersuchte Bindemittel für die Auswahl des Standardbindemittels

**Tab. 22:** Bewertung der untersuchten Bindemittel (-- sehr schlecht; - schlecht; +- neutral; + gut; ++ sehr gut)

**Tab. 23:** Einfluss der Holzwerkstoffparameter Rohdichte, Bindemittelgehalt und Partikelgestalt auf die Struktur der Holzwerkstoffe

**Tab. 24:** Varianten auf Basis von Buchenfasern und 30 % Bindemittel für die Untersuchung des Einflusses der Rohdichte auf die Veränderung bei der Pyrolyse

**Tab. 25:** Quadratische Regressionsanalyse im System Buchenfasern + 30 % Bindemittel:

Abhängige Variable: relative Volumenänderung ( $\Delta V$ ); unabhängige Variable  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$

**Tab. 26:** Quadratische Regressionsanalyse im System Buchenfasern + 30 % Bindemittel: Abhängige Variable:

$\rho_{\text{C-Templat}}$ ; unabhängige Variable  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$

**Tab. 27:** Quadratische Regressionsanalyse im System Buchenfasern + 30 % Bindemittel: Abhängige Variable:

Relative Längenänderung ( $\Delta l$ ) bzw. relative Breitenänderung ( $\Delta b$ ) und relative Dickenänderung ( $\Delta d$ ); unabhängige Variable:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$

**Tab. 28:** Varianten auf Basis von Buchenfasern (A), Fichtenspänen (B) und Fichtenfasern (C) sowie Cellulosefasern (D) für die Untersuchung des Einflusses der Bindemittelmenge auf die Veränderung bei der Pyrolyse

**Tab. 29:** Gegenüberstellung des Masseverlustes verschiedener Holzwerkstoffsysteme (Pyrolyse 900 °C): Bindemittelleffekt

**Tab.30:** Signifikanz der Unterschiede im Masseverlust zwischen den Holzwerkstoffsystemen. Bindemittelleffekt

**Tab.31:** Quadratische Regressionsanalyse:

Abhängige Variable: Relative Volumenänderung ( $\Delta V$ ); unabhängige Variable  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$

**Tab.32:** Signifikanz der Unterschiede in der Volumenreduktion zwischen den Holzwerkstoffsystemen. Bindemittelleffekt. Kovarianzanalyse (gesättigtes Modell): Abhängige Variable: Volumenreduktion ( $\Delta v$ ); Faktor: Bindemittelgehalt; Kovariaten:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$ ,  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$

**Tab.33:** Signifikanz des Unterschiedes des Schwundkoeffizienten und der relativen Rohdichtereduktion zwischen den Holzwerkstoffsystemen. Bindemittelleffekt. Kovarianzanalyse (gesättigtes Modell): Abhängige Variable: Schwundkoeffizient ( $\Delta v/\Delta m$ ) bzw. relative Rohdichtereduktion ( $\Delta \rho$ ); Faktor: Bindemittelgehalt; Kovariaten:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$ ,  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$

**Tab.34:** Quadratische Regressionsanalyse:

Abhängige Variable:  $\rho_{\text{C-Templat}}$ ; unabhängige Variable  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$

**Tab.35:** Signifikanz der Unterschiede in der Längen- und Dickenreduktion zwischen den Holzwerkstoffsystemen. Bindemittelleffekt. Kovarianzanalyse (gesättigtes Modell): Abhängige Variable: Längenreduktion bzw. Dickenreduktion; Faktor: Bindemittelgehalt; Kovariaten:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$ ,  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$

**Tab.36:** Quadratische Regressionsanalyse: Abhängige Variable: Relative Längenänderung ( $\Delta l$ )

bzw. relative Breitenänderung ( $\Delta b$ ) und relative Dickenänderung ( $\Delta d$ ), unabhängige Variable:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$

**Tab.37:** Signifikanz der Unterschiede in der Relation Längen- und Dickenreduktion ( $\Delta l/\Delta d$ ) bei unterschiedlichem Bindemittelgehalt. Bindemittelleffekt. Kovarianzanalyse (gesättigtes Modell): Abhängige Variable: Relation Längen- und Dickenreduktion; Faktor: Bindemittelgehalt; Kovariaten:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$ ,  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$

**Tab.38:** Varianten auf Basis von Buchenfasern (A), Fichtenspänen (B) sowie Fichtenfasern (C) für die Untersuchung des Einflusses der Partikelabmessung auf das Pyrolyseverhalten

**Tab.39:** Gegenüberstellung des Masseverlustes verschiedener Holzwerkstoffsysteme (Pyrolyse 900 °C): Partikeleffekt

**Tab.40:** Signifikanz der Unterschiede im Masseverlust zwischen den Holzwerkstoffsystemen. Partikeleffekt

**Tab.41:** Quadratische Regressionsanalyse:

Abhängige Variable: Relative Volumenänderung ( $\Delta v$ ), unabhängige Variable  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$

**Tab.42:** Signifikanz der Unterschiede in der Volumenreduktion zwischen den Holzwerkstoffsystemen. Partikeleffekt. Kovarianzanalyse (gesättigtes Modell): Abhängige Variable: Volumenreduktion; Faktor: Bindemittelgehalt; Kovariaten:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$ ,  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$  (Bei den Fichtenspänen + 30 % Bindemittel wurde lediglich der Rohdichtebereich 0,5 -1,0 g/cm<sup>3</sup> berücksichtigt)

**Tab.43:** Signifikanz der Unterschiede des Schwundkoeffizienten bzw. der relativen Reduktion der Rohdichte zwischen den Holzwerkstoffsystemen. Partikeleffekt. Kovarianzanalyse: Abhängige Variable: Schwundkoeffizient ( $\Delta v/\Delta m$ ) bzw. relative Reduktion der Rohdichte ( $\Delta \rho$ ); Faktor: Partikelart; Kovariaten:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$ ,  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$  (Bei den Fichtenspänen + 30 % Bindemittel wurde lediglich der Rohdichtebereich 0,5 -1,0 g/cm<sup>3</sup> berücksichtigt)

**Tab.44:** Quadratische Regressionsanalyse:

Abhängige Variable:  $\rho_{\text{C-Templat}}$ ; unabhängige Variable  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$

**Tab.45:** Signifikanz der Unterschiede in der Dicken- und Längenreduktion zwischen den Holzwerkstoffsystemen. Partikeleffekt. Kovarianzanalyse (gesättigtes Modell): Abhängige Variable: Längenreduktion ( $\Delta l$ ) bzw. Dickenreduktion ( $\Delta d$ ); Faktor: Bindemittelgehalt; Kovariaten:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$ ,  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$ . (Bei den Fichtenspänen + 30 % Bindemittel wurde lediglich der Rohdichtebereich 0,5 -1,0 g/cm<sup>3</sup> berücksichtigt)

**Tab.46:** Quadratische Regressionsanalyse: Abhängige Variable: Relative Längenänderung ( $\Delta l$ )

bzw. relative Breitenänderung ( $\Delta b$ ) und relative Dickenänderung ( $\Delta d$ ), unabhängige Variable:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$

**Tab.47:** Signifikanz der Unterschiede in der Relation Längen- und Dickenreduktion bei unterschiedlicher Partikelgestalt. Kovarianzanalyse (gesättigtes Modell): Abhängige Variable: Relation Längen- und Dickenreduktion ( $\Delta l/\Delta d$ ); Faktor: Bindemittelgehalt; Kovariaten:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$ ,  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$

**Tab.48:** Einfluss der Holzwerkstoffparameter Rohdichte, Bindemittelgehalt und Partikelgestalt auf das Pyrolyseverhalten

**Tab. 49:** Resultierenden Auswirkungen der Holzwerkstoffparameter Rohdichte, Bindemittelmenge und Partikelgestalt auf das Pyrolyseverhalten bei den Holzwerkstoffsystemen

**Tab.50:** Varianten auf Basis von Buchenfasern (A), Fichtenspänen (B) und Fichtenfasern (C) sowie Cellulosefasern (D) für die Untersuchung des Einflusses der Rohdichte auf die Struktur der pyrolysierten Holzwerkstoffe.

**Tab.51:** Kennwerte der Porengrößenverteilung. Mittlerer Porengröße und Standardabweichung aus 5 analysierten Strukturtaufnahmen je Variante und Schnittebene gemittelt.  $\perp$ : Schnitt senkrecht zur Plattenebene;  $\parallel$ : Schnitt parallel zur Plattenebene

**Tab.52:** Kennwerte der Größenverteilung der Kohlenstoffaggregate. Mittlerer Aggregatgröße und Standardabweichung.  $\perp$ : Schnitt senkrecht zur Plattenebene;  $\parallel$ : Schnitt parallel zur Plattenebene; Effekt der Rohdichte

**Tab.53:** Signifikanz der Unterschiede in der mittleren Porengröße, Standardabweichung der Porengröße, Verhältnis Porenumfang /Porenfläche, mittleren Aggregatgröße der Kohlenstoffphase, Standardabweichung der Aggregatgröße der Kohlenstoffphase und Variationskoeffizient der Porosität der Planquadrante zwischen den pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A4,A2,A5, B4,B2,B5, C4,C2,C5 und D2,D4,D9. Effekt der Rohdichte. Ergebnisse bildanalytisch ermittelt.  $\perp$ : Schnitt der analysierten Strukturtaufnahmen senkrecht zur Plattenebene;  $\parallel$ : Schnitt der analysierten Strukturtaufnahmen parallel zur Plattenebene. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet.

**Tab.54:** Varianten auf Basis von Buchenfasern (A), Fichtenspänen (B) und Fichtenfasern (C) für die Untersuchung des Einflusses der Bindemittelmenge auf die Struktur der pyrolysierten Holzwerkstoffe.

**Tab.55:** Kennwerte der Porengrößenverteilung. Mittlere Porengröße und Standardabweichung aus 5 analysierten Strukturaufnahmen je Variante und Schnittebene gemittelt.  $\perp$ : Schnitt senkrecht zur Plattenebene;  $\parallel$ : Schnitt parallel zur Plattenebene. Effekt der Bindemittelmenge

**Tab.56:** Kennwerte der Größenverteilung der Kohlenstoffaggregate. Mittlere Aggregatgröße und Standardabweichung aus 5 analysierten Strukturaufnahmen je Variante und Schnittebene gemittelt.  $\perp$ : Schnitt senkrecht zur Plattenebene;  $\parallel$ : Schnitt parallel zur Plattenebene

**Tab.57:** Signifikanz der Unterschiede in der mittlere Porengröße, Standardabweichung der Porengröße, Verhältnis Porenumfang /Porenfläche, mittleren Aggregatgröße der Kohlenstoffphase, Standardabweichung der Aggregatgröße der Kohlenstoffphase und Variationskoeffizient der Porosität der Planquadrate zwischen den pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A1,A2,A3, B1,B2,B3 und C1,C2,C3. Effekt der Bindemittelmenge. Ergebnisse bildanalytisch ermittelt.  $\perp$ : Schnitt der analysierten Strukturaufnahmen senkrecht zur Plattenebene;  $\parallel$ : Schnitt der analysierten Strukturaufnahmen parallel zur Plattenebene. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet.

**Tab.58:** Varianten auf Basis von Buchenfasern (A), Fichtenspänen (B) und Fichtenfasern (C)) für die Untersuchung des Einflusses der Partikelgestalt auf die Struktur der pyrolysierten Holzwerkstoffe

**Tab.59:** Kennwerte der Porengrößenverteilung. Mittlere Porengröße und Standardabweichung aus 5 analysierten Strukturaufnahmen je Variante und Schnittebene gemittelt.  $\perp$ : Schnitt senkrecht zur Plattenebene;  $\parallel$ : Schnitt parallel zur Plattenebene; Effekt der Partikelgestalt

**Tab.60:** Kennwerte der Größenverteilung der Kohlenstoffaggregate. Mittlere Aggregatgröße und Standardabweichung aus 5 analysierten Strukturaufnahmen je Variante und Schnittebene gemittelt  $\perp$ : Schnitt senkrecht zur Plattenebene;  $\parallel$ : Schnitt parallel zur Plattenebene; Effekt der Partikelgestalt

**Tab.61:** Signifikanz der Unterschiede in der mittleren Porengröße, Standardabweichung der Porengröße, Verhältnis Porenumfang /Porenfläche, mittlere Aggregatgröße der Kohlenstoffphase, Standardabweichung der Aggregatgröße der Kohlenstoffphase und Variationskoeffizient der Porosität der Planquadrate zwischen den pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A1,C1,B1, A2,C2,B2, A3,C3,B3, A4,C4,B4 und A5,C5,B5. Effekt der Partikelgestalt. Ergebnisse bildanalytisch ermittelt.  $\perp$ : Schnitt der analysierten Strukturaufnahmen senkrecht zur Plattenebene;  $\parallel$ : Schnitt der analysierten Strukturaufnahmen parallel zur Plattenebene. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet.

**Tab.62:** Einfluss der Holzwerkstoffparameter Rohdichte, Bindemittelgehalt und Partikelgestalt auf die Struktur der C-Template

**Tab. 63:** Resultierenden Auswirkungen der Holzwerkstoffparameter Rohdichte, Bindemittelmenge und Partikelgestalt auf die Struktur der C-Template bei den Holzwerkstoffsystemen

**Tab.64:** Varianten auf der Basis der Buchenfasern für die Untersuchung des Einflusses Rohdichte auf das Infiltrationsverhalten der pyrolysierten Holzwerkstoffe; in Klammern Pyrolysetemperatur

**Tab.65:** Ergebnisse der Heliumpyknometrie pyrolysierter und gemahlener Holzwerkstoffe

**Tab.66:** Varianten auf Basis von Buchenfasern (A), Fichtenspänen (B) und Fichtenfasern (C) sowie Cellulosefasern (D) für die Untersuchung des Einflusses der Bindemittelmenge auf das Infiltrationsverhalten der C-Template. In Klammern steht die erfolgte Pyrolysetemperatur.

**Tab.67:** Signifikanz der Unterschiede der gefüllten Porosität bei pyrolysierten Holzwerkstoffen mit unterschiedlichem Bindemittelgehalt. Kovarianzanalyse (gesättigtes Modell): Abhängige Variable: Gefülltes Porenvolumen; Faktor: Bindemittelgehalt; Kovariaten:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$ ,  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$

**Tab.68:** Varianten auf Basis von Buchenfasern (A), Fichtenspänen (B) und Fichtenfasern (C) für die Untersuchung des Einflusses der Partikelabmessung auf das Infiltrationsverhalten der C-Template

**Tab.69:** Signifikanz der Unterschiede der gefüllten Porosität bei pyrolysierten Holzwerkstoffen auf der Basis unterschiedlicher Holzpartikel. Kovarianzanalyse (gesättigtes Modell): Abhängige Variable: gefülltes Porenvolumen; Faktor: Partikelart; Kovariaten:  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}$ ,  $\rho_{\text{Holzwerkstoff}}^2$

**Tab.70:** Einfluss der Holzwerkstoffparameter Rohdichte, Bindemittelgehalt und Partikelgestalt auf das Infiltrationsverhalten

**Tab. 71:** Resultierenden Auswirkungen der Holzwerkstoffparameter Rohdichte, Bindemittelmenge und Partikelgestalt auf das Infiltrationsverhalten bei den Holzwerkstoffsystemen

**Tab.72:** Variante auf Basis von Buchenfasern (A), Fichtenspänen (B) und Fichtenfasern (C) für die Untersuchung des Einflusses der Rohdichte auf resultierende SiSiC-Keramik

**Tab.73:** Phasenzusammensetzung der SiSiC-Keramik auf der Basis von Buchenfasern. Einfluss der Rohdichte

**Tab.74:** Kennwerte der Größenverteilung der Restsiliciumaggregate. Mittlere Aggregatgröße und Standardabweichung. Einfluss der Rohdichte

**Tab.75:** Kennwerte der Größenverteilung der Restsiliciumaggregate der silicierten Varianten A6,A7,A8,A1 und A9. Mittlere Aggregatgröße und Standardabweichung. Einfluss der Rohdichte

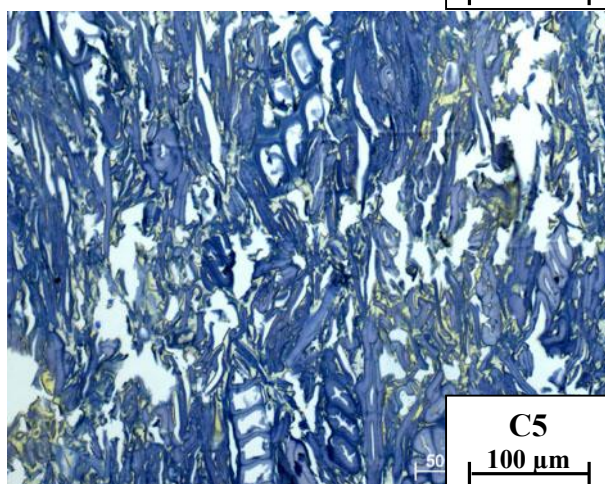
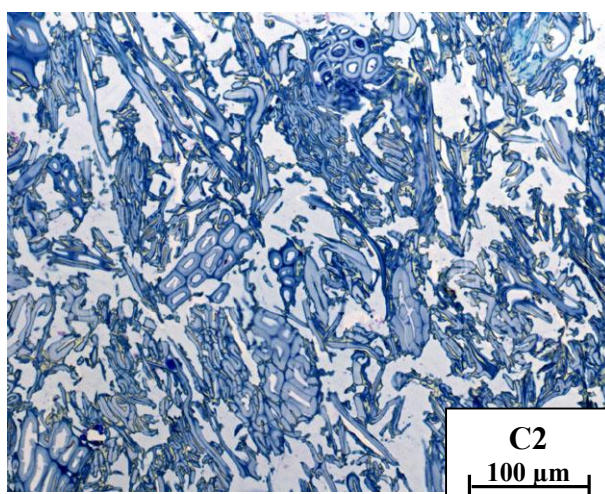
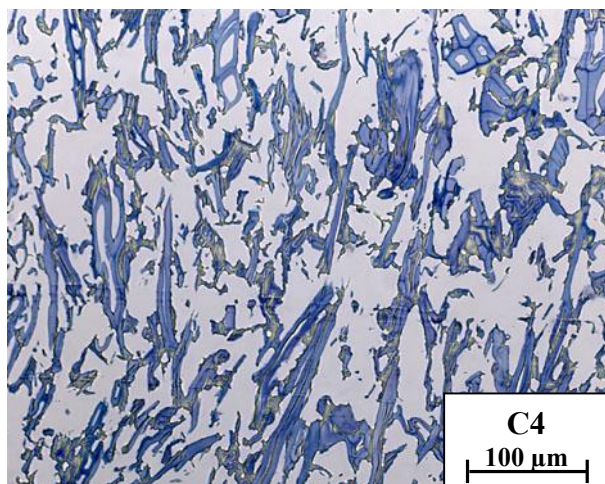
**Tab.76:** Biegefestigkeit und SiC-Gehalt der SiSiC-Keramik auf der Basis von Buchenfasern (A) und Fichtenspänen (B). Einfluss der Rohdichte

- Tab.77:** Signifikanz der Unterschiede in der Biegefestigkeit zwischen den silicierten Holzwerkstoffvarianten A4 und A2, A6, A7, A8, A9, A1 sowie B4 und B2. Effekt der Rohdichte.
- Tab.78:** Variante auf Basis von Buchenfasern (A) für die Untersuchung des Einflusses der Bindemittelmenge auf die resultierende SiSiC-Keramik
- Tab.79:** Phasenzusammensetzung der SiSiC-Keramik auf der Basis von Buchenfasern. Einfluss der Bindemittelmenge
- Tab.80:** Kennwerte der Größenverteilung der Restsiliciumaggregate. Mittlere Aggregatgröße und Standardabweichung; Einfluss der Bindemittelmenge
- Tab.81:** Biegefestigkeit und SiC-Gehalt der SiSiC-Keramik auf der Basis von Buchenfasern (A) und Fichtenspänen (B). Einfluss der Rohdichte
- Tab.82:** Signifikanz der Unterschiede in der Biegefestigkeit zwischen den silicierten Holzwerkstoffvarianten A4 und A2 sowie A6, A7, A8, A9 und A1. Effekt der Rohdichte.
- Tab.83:** Variante auf Basis von Buchenfasern (A) und Fichtenspänen (B), Cellulosefasern (D) für die Untersuchung des Einflusses der Partikelgestalte auf die resultierende SiSiC-Keramik
- Tab.84:** Phasenzusammensetzung der SiSiC-Keramik der Varianten D6, A2, C2, B2
- Tab.85:** Kennwerte der Größenverteilung der Restsiliciumaggregate. Mittlere Aggregatgröße und Standardabweichung; Einfluss der Bindemittelmenge.
- Tab.86:** Biegefestigkeit und SiC-Gehalt der SiSiC-Keramik auf der Basis von Cellulosefasern (D), Buchenfasern (A), Fichtenfasern (C) und Fichtenspänen (B). Einfluss der Partikelgestalt
- Tab.87:** Signifikanz der Unterschiede in der Biegefestigkeit zwischen den silicierten Holzwerkstoffvarianten D6, A2, C2, B2. Effekt der Partikelgestalt.
- Tab.88:** Einfluss der Holzwerkstoffparameter Rohdichte, Bindemittelgehalt und Partikelgestalt auf die SiSiC-Keramik
- Tab.89:** Rohdichte und Konvertierungsgrad der C-Template sowie Phasenzusammensetzung der realisierten Keramikvarianten
- Tab.90:** Regressionsgleichungen bei den Holzwerkstoffsystemen auf der Basis von Buchenfasern. Abhängige Variabel: Rohdichte Holzwerkstoff; unabhängige Variabel Rohdichte C-Template
- Tab.91:** Gegenüberstellung wichtiger mechanischer Kennwerte der Keramikvariante A2 und herkömmlicher SiSiC-Keramik (2)
- Tab.92:** Phasenzusammensetzung und mechanische Eigenschaften der Keramik auf der Basis der Varianten A2, E1, E2, E3, F1, F2, F3. Einfluss der Additive Ruß und Kohlenstoffmikrofasern

## 11 ANHANG

### Anhang 1:

Typische Querschnitte der HWS-Varianten C4,C2,C5 (Fichtenfasern); Einfluss der Rohdichte.  
Durchlichtmikroskopie: Blau: Holzspäne; olivgrün bis braun: Bindemittel; weiß: Poren

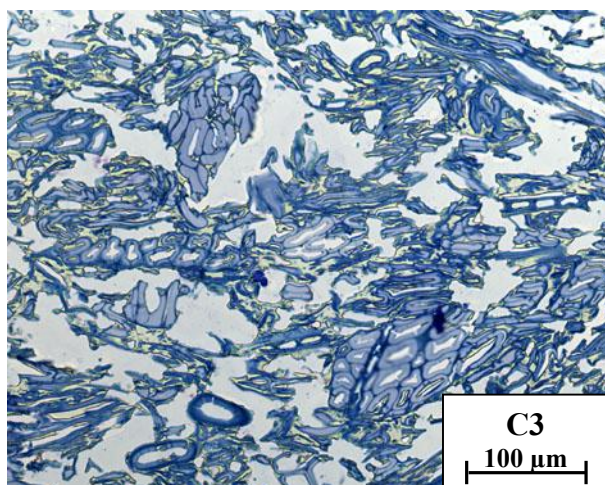
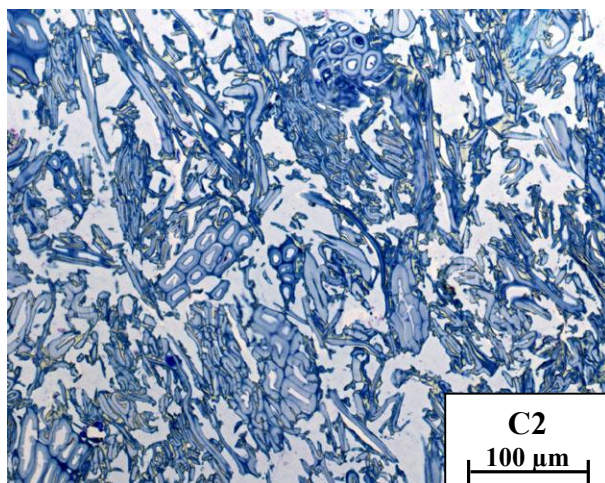
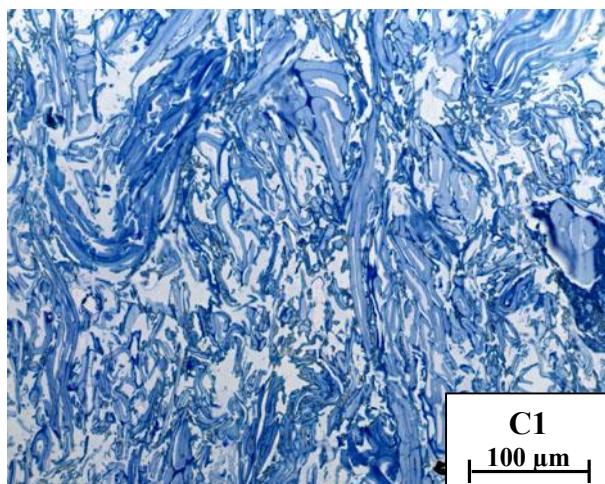


Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>								
	0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15
10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
30	-----	C4	-----	C2	-----	-----	-----	-----	C5
50	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----



## Anhang 2:

Typische Querschnitte der HWS-Varianten C1,C2,C3 (Fichtenfasern); Einfluss des Bindemittelmenge.  
 Durchlichtmikroskopie: Blau: Holzspäne; olivgrün bis braun: Bindemittel; weiß: Poren

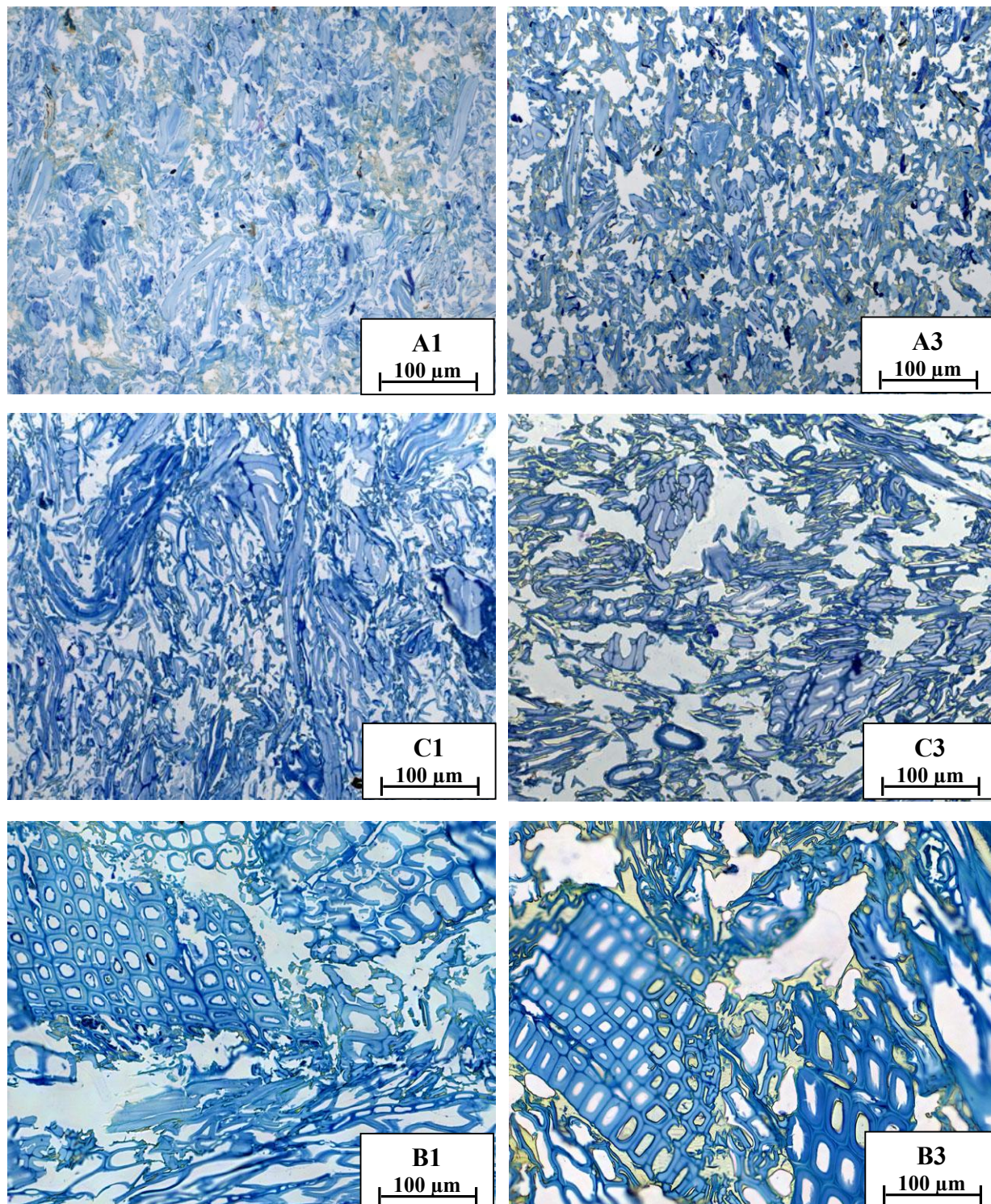


Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
	0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15	
10	-----	-----	-----	C1	-----	-----	-----	-----	-----	
30	-----	-----	-----	C2	-----	-----	-----	-----	C5	
50	-----	-----	-----	C3	-----	-----	-----	-----	-----	



## Anhang 3:

Typische Querschnitte der HWS-Varianten A1,C1,B1 (10 % Bindmittelanteil) sowie A3,C3,B3 (50% Bindemittelanteil); Einfluss der Partikelgestalt. Durchlichtmikroskopie: Blau: Holzspäne; olivgrün bis braun: Bindemittel; weiß: Poren

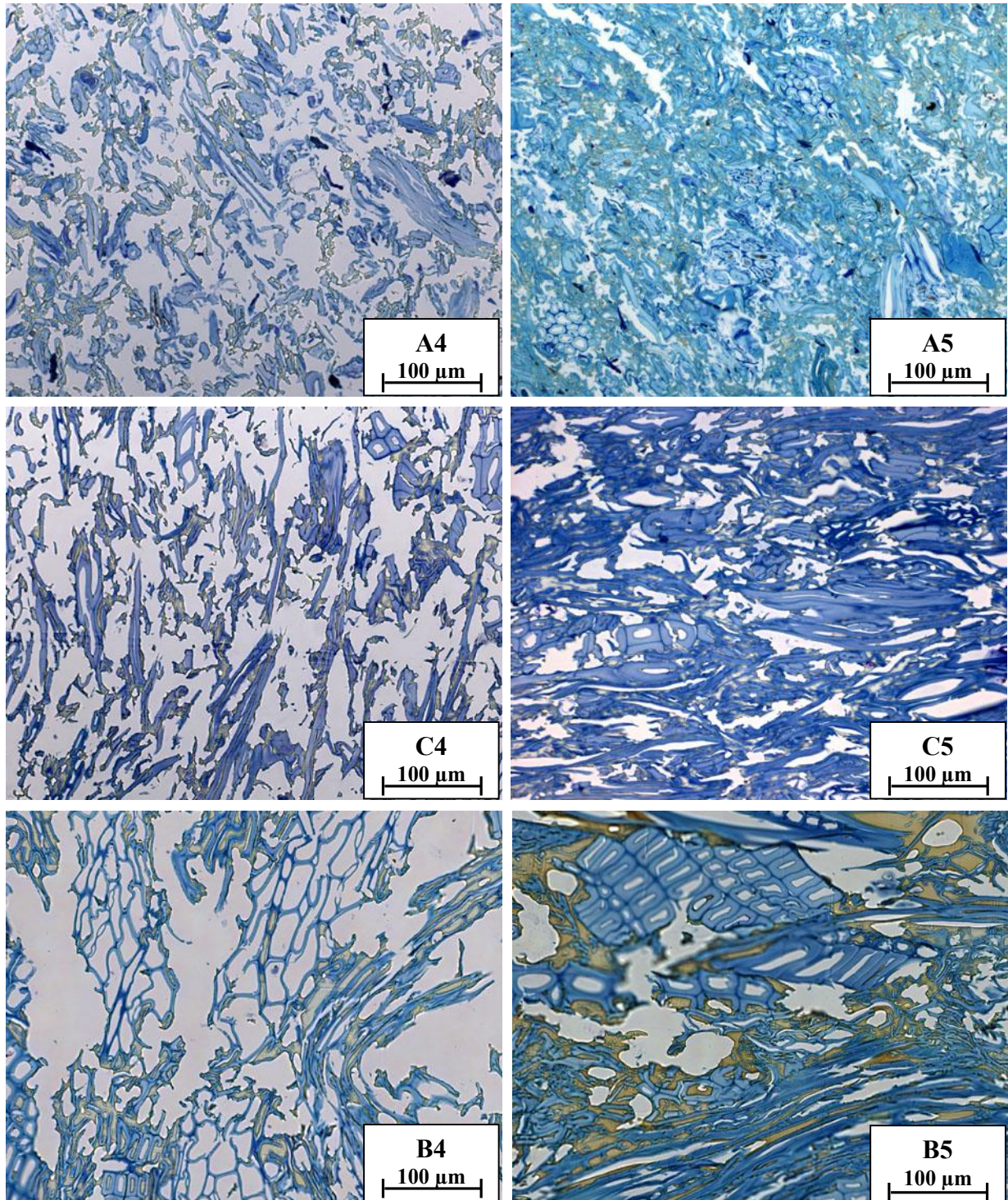


Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
	0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15	
10	-----	-----	-----	A1/B1/C1	-----	-----	-----	-----	-----	-----
30	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	C5
50	-----	-----	-----	A3/B3/C3	-----	-----	-----	-----	-----	-----



Anhang 4:

Typische Querschnitte der HWS-Varianten A4,C4,B4 (0,65 g/cm<sup>3</sup>) sowie A5,C5,B5 (1,15 g/cm<sup>3</sup>); Einfluss der Partikelgestalt. Durchlichtmikroskopie: Blau: Holzspäne; olivgrün bis braun: Bindemittel; weiß: Poren

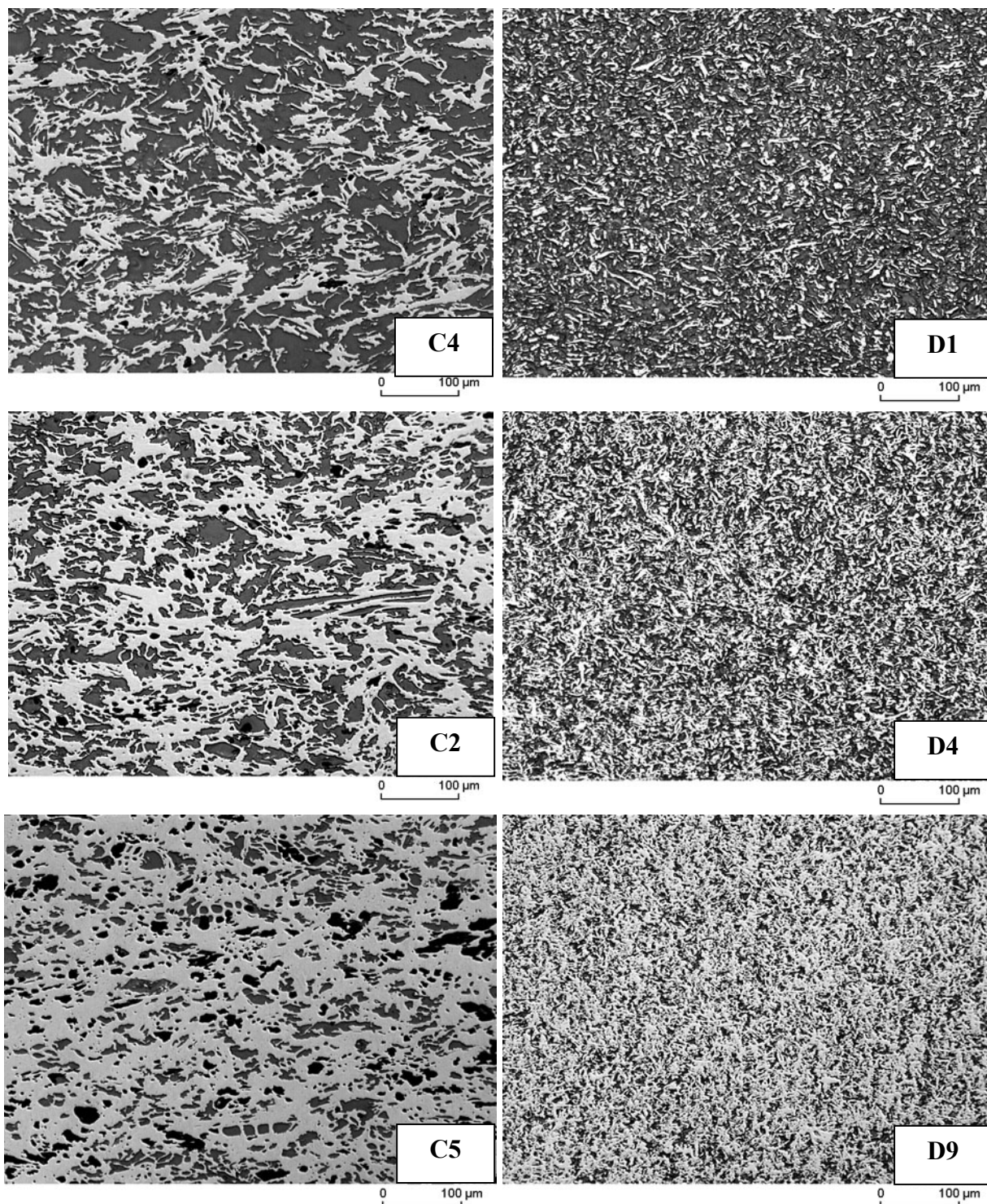


Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
	0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15	
10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
30	-----	A4/B4/C4	-----	-----	-----	-----	-----	-----	A5/B5/C5	
50	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	



Anhang 5:

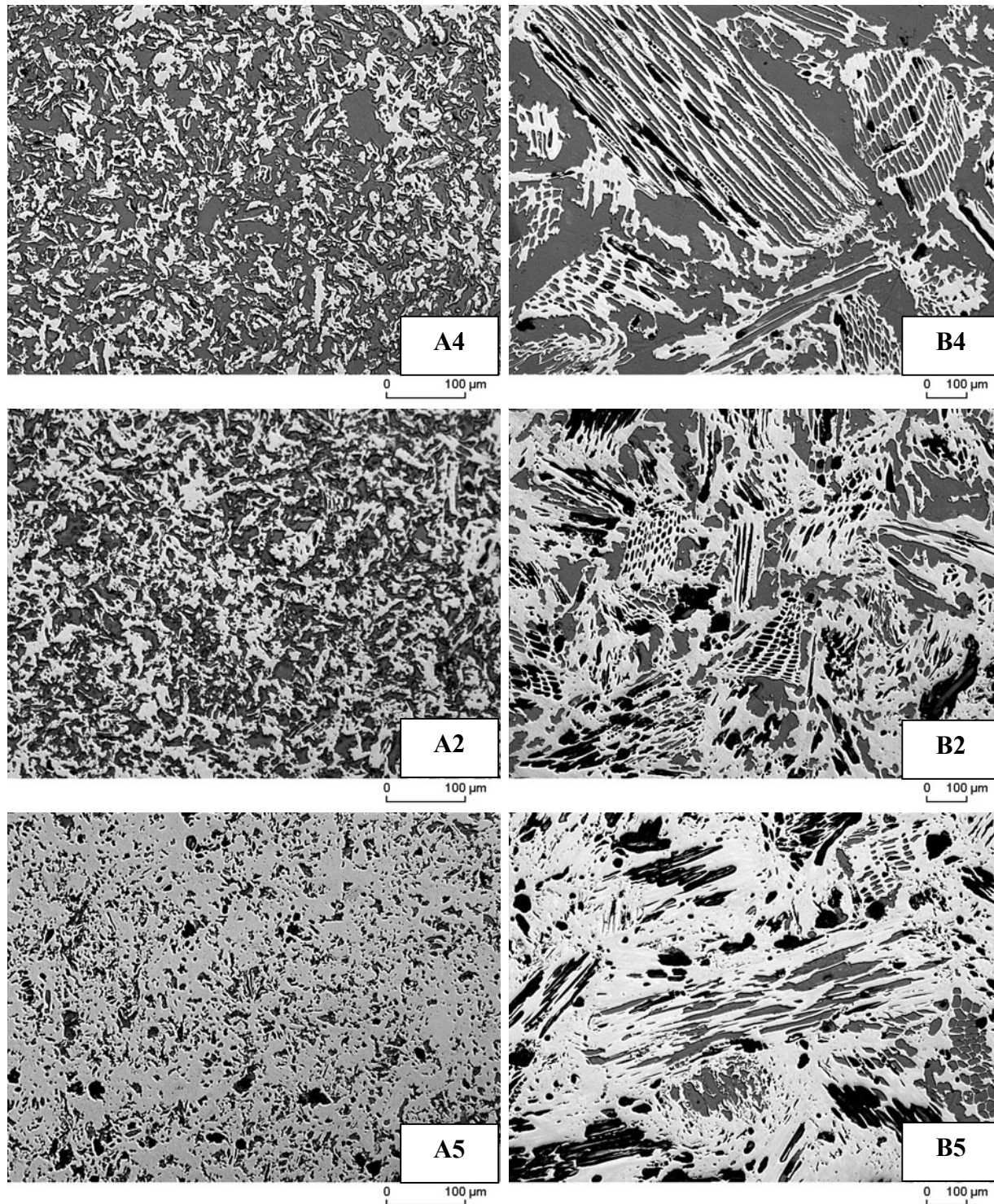
Typische Querschnitte der pyrolysierten HWS-Varianten C4,C2,C5 (Fichtenfasern) sowie D1,D4,D9 (Cellulosefasern); Einfluss Rohdichte. Auflichtmikroskopie: Hellgrau: Kohlenstoff; dunkelgrau: Poren



Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
	0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15	
0	-----	D2	-----	D4	-----	-----	-----	-----	D9	
10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
30	-----	C4	-----	C2	-----	-----	-----	-----	C5	
50	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	

## Anhang 6:

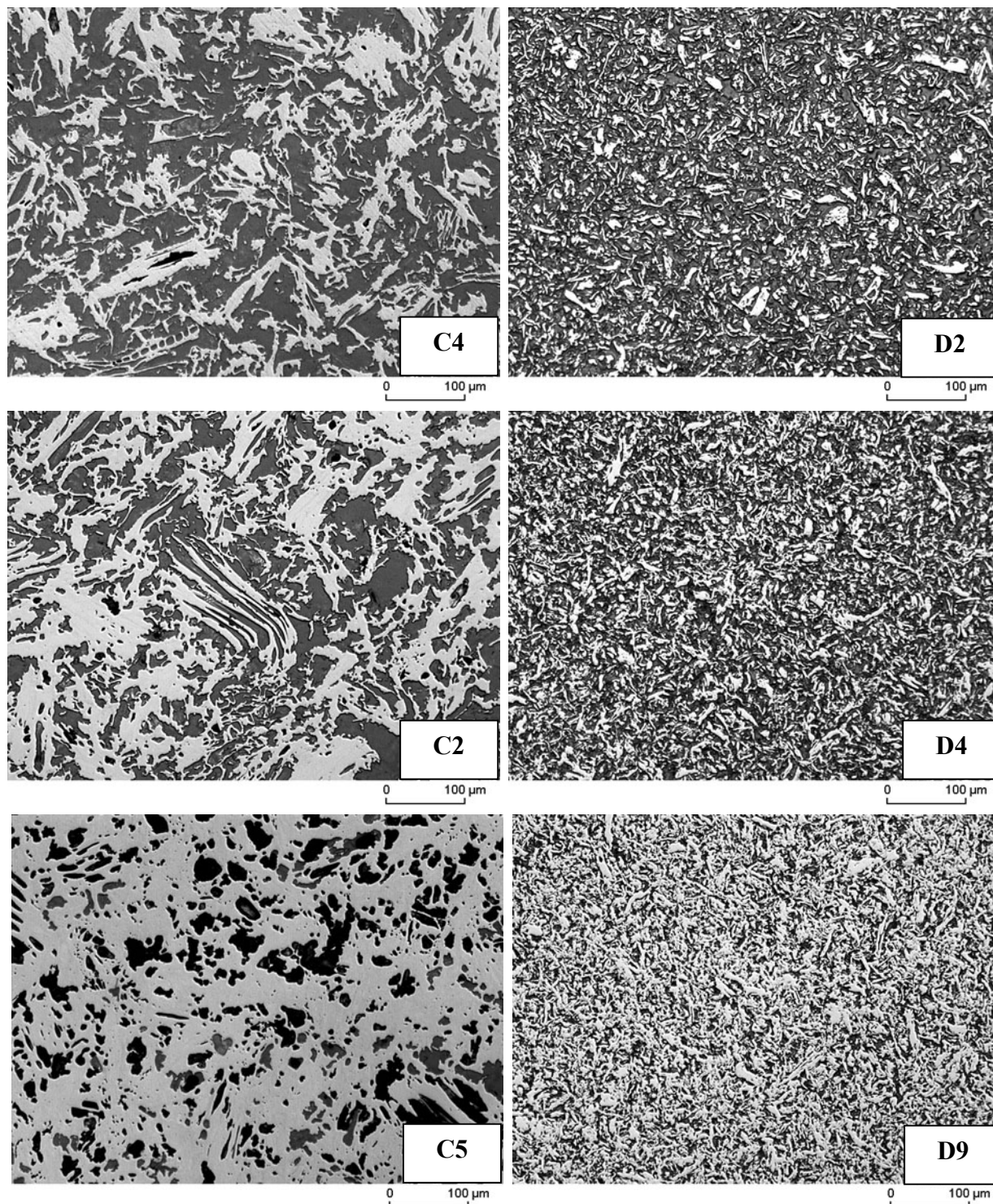
Typische Längsschnitte der pyrolysierten HWS-Varianten A4,A2,A5 (Buchenfasern) sowie B4,B2,B5 (Fichtenspäne); Einfluss Rohdichte. Auflichtmikroskopie: Hellgrau: Kohlenstoff; dunkelgrau: Poren



Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
	0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15	
10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
30	-----	A4/B4	-----	A2/B2	-----	-----	-----	-----	-----	A5/B5
50	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

## Anhang 7:

Typische Längsschnitte der pyrolysierten HWS-Varianten C4,C2,C5 (Fichtenfasern) sowie D1,D42,D9 (Cellulosefasern); Einfluss Rohdichte. Auflichtmikroskopie: Hellgrau: Kohlenstoff; dunkelgrau: Poren

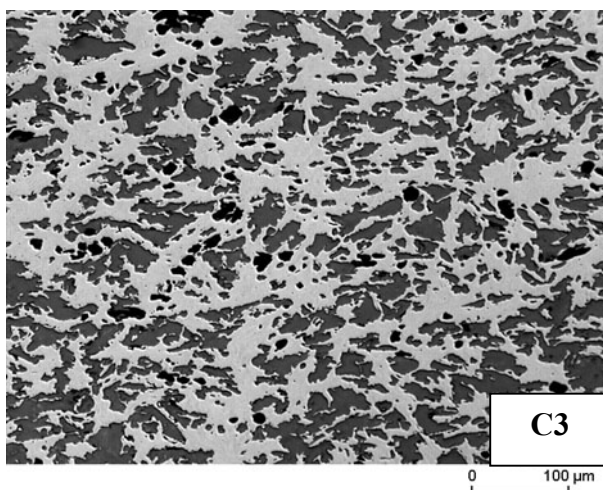
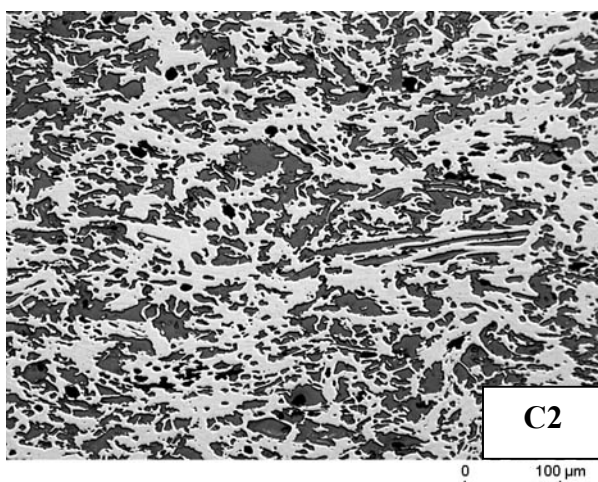
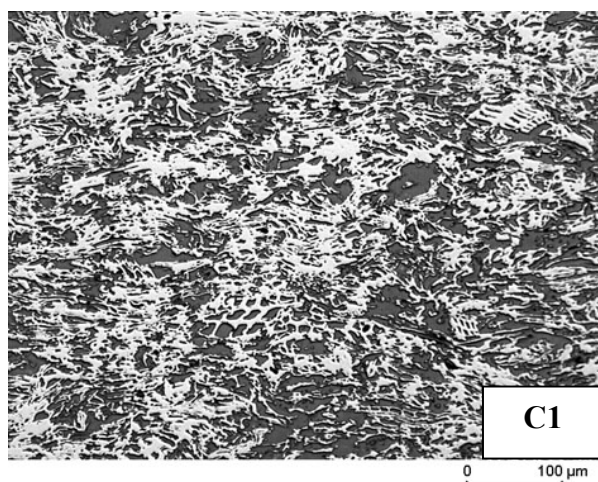


Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
	0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15	
0	-----	D2	-----	D4	-----	-----	-----	-----	-----	D9
10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
30	-----	C4	-----	C2	-----	-----	-----	-----	-----	C5
50	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----



## Anhang 8:

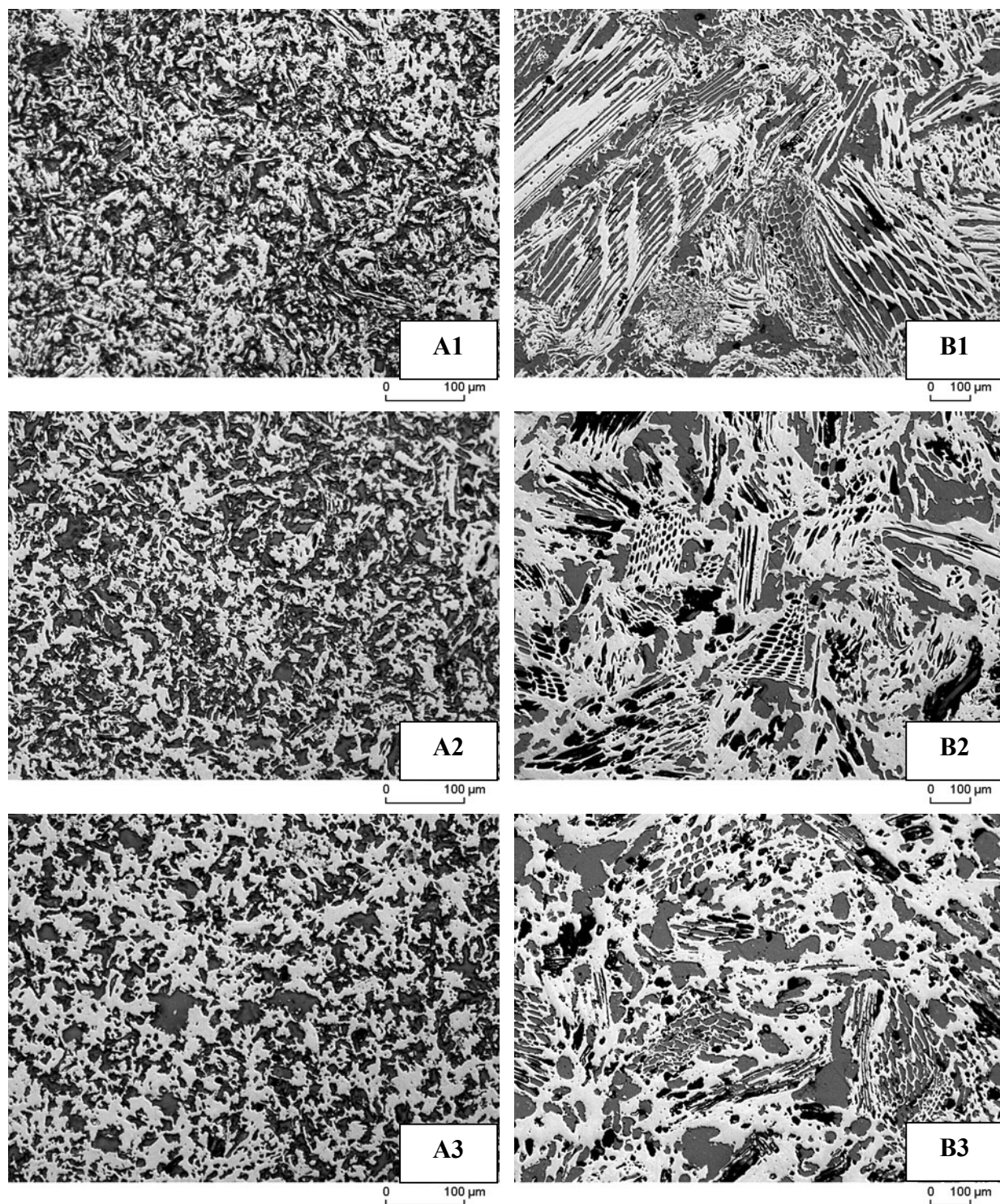
Typische Querschnitte der pyrolysierten HWS-Varianten C1,C2,C3 (Fichtenfasern); Einfluss der Bindemittelmenge. Auflichtmikroskopie: Hellgrau: Kohlenstoff; dunkelgrau: Poren



Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
	0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15	
10	-----	-----	-----	C1	-----	-----	-----	-----	-----	
30	-----	-----	-----	C2	-----	-----	-----	-----	-----	
50	-----	-----	-----	C3	-----	-----	-----	-----	-----	

## Anhang 9:

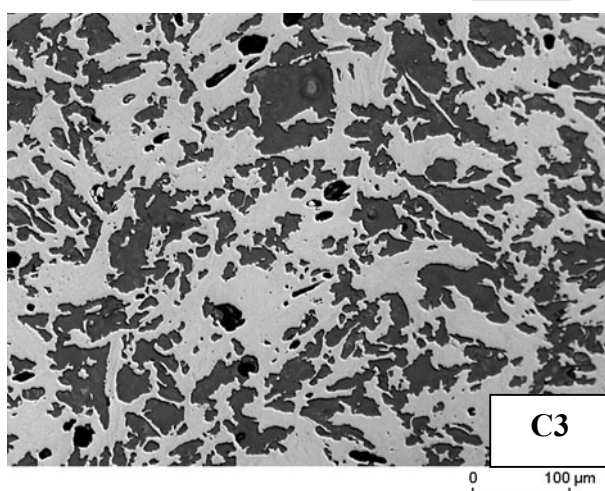
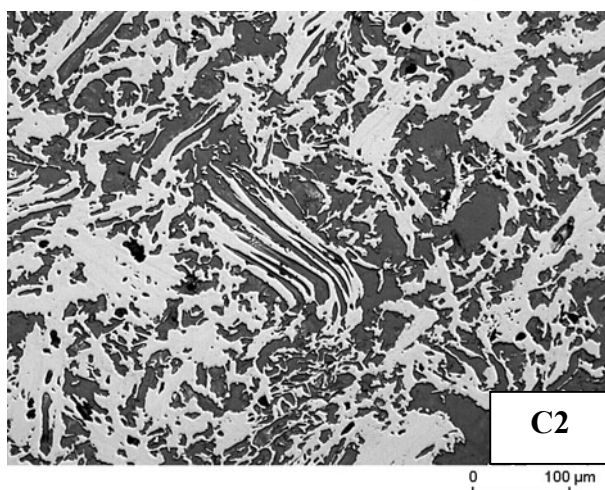
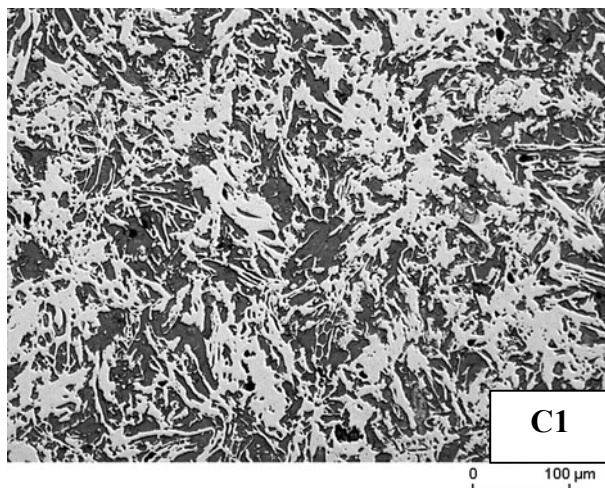
Typische Längsschnitte der pyrolysierten HWS-Varianten A1,A2,A3 (Buchenfasern) sowie B1,B2,B3 (Fichtenspäne); Einfluss Bindemittelmenge. Auflichtmikroskopie: Hellgrau: Kohlenstoff; dunkelgrau: Poren



Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
	0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15	
10	-----	-----	-----	A1/B1	-----	-----	-----	-----	-----	
30	-----	-----	-----	A2/B2	-----	-----	-----	-----	-----	
50	-----	-----	-----	A3/B3	-----	-----	-----	-----	-----	

## Anhang 10:

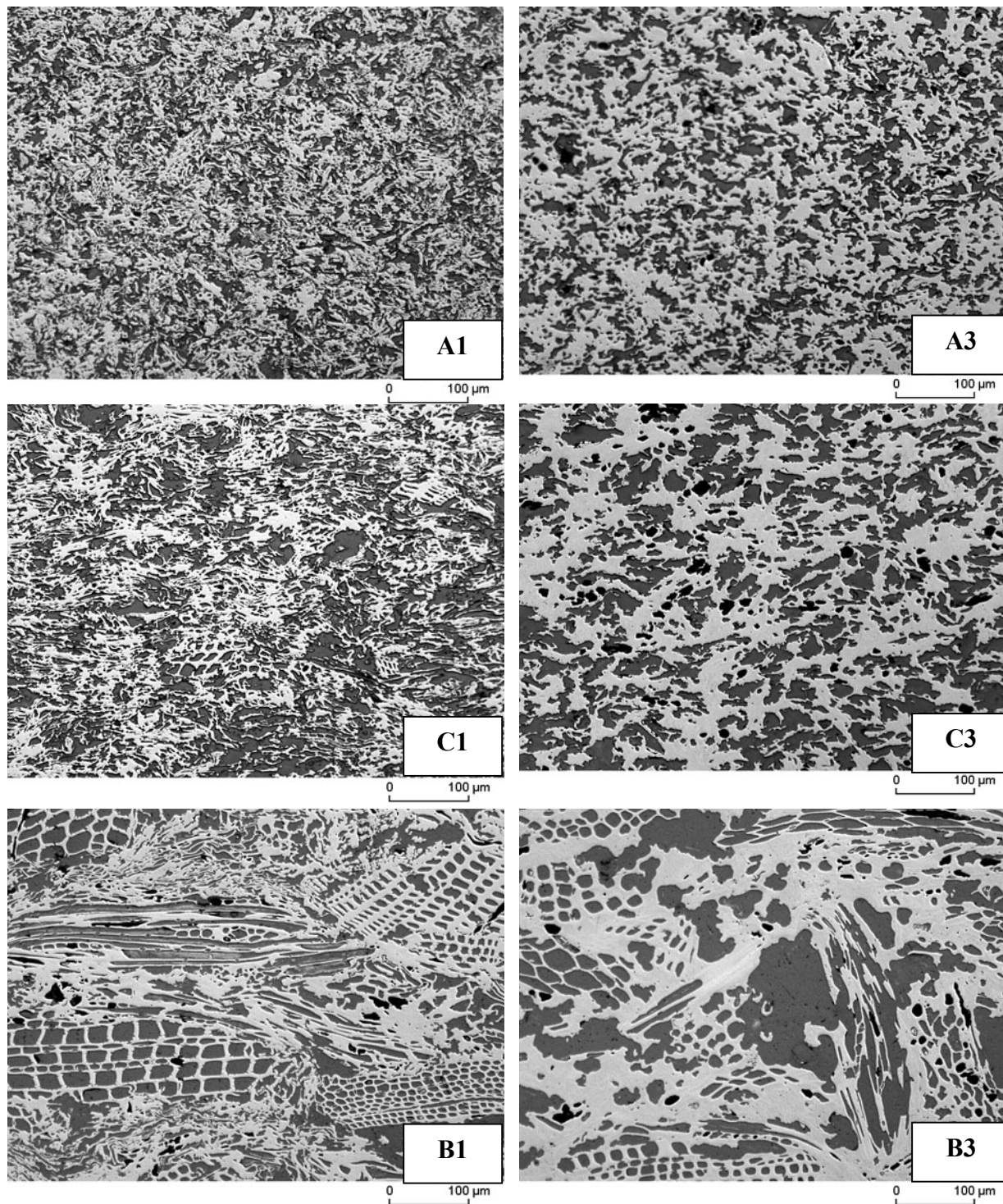
Typische Längsschnitte der pyrolysierten HWS-Varianten C1,C2,C3 (Fichtenfasern); Einfluss der Bindemittelmenge. Auflichtmikroskopie: Hellgrau: Kohlenstoff, dunkelgrau: Poren



Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
	0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15	
10	-----	-----	-----	C1	-----	-----	-----	-----	-----	
30	-----	-----	-----	C2	-----	-----	-----	-----	-----	
50	-----	-----	-----	C3	-----	-----	-----	-----	-----	

Anhang 11:

Typische Querschnitte der pyrolysierten HWS-Varianten A1,C1,B1 sowie A3,C3,B3; Einfluss der Partikelgestalt. Auflichtmikroskopie: Hellgrau: Kohlenstoff; dunkelgrau: Poren

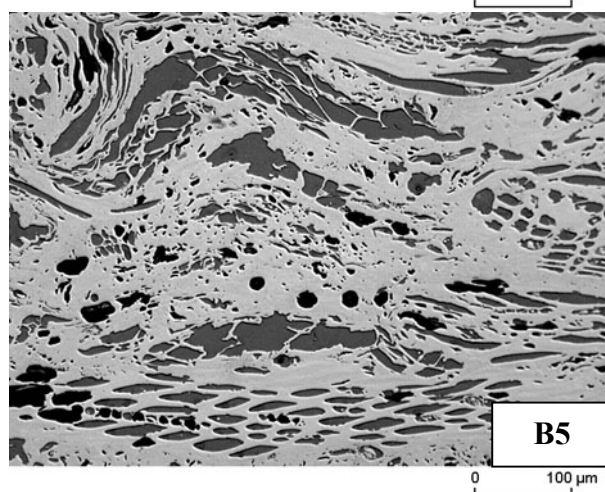
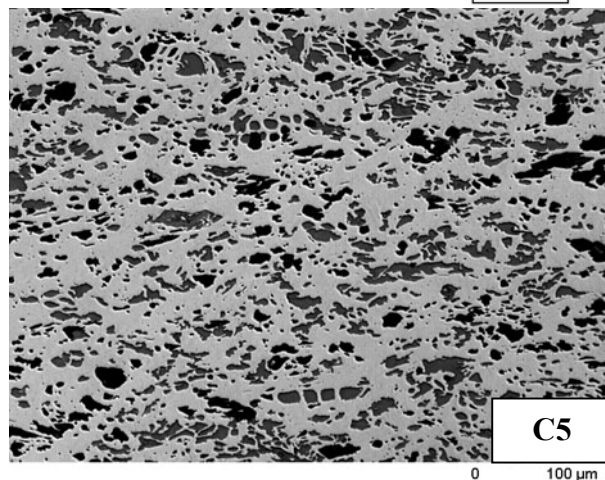
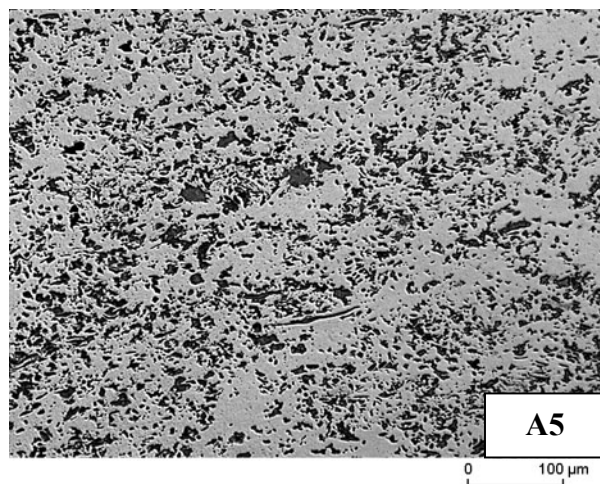


Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
	0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15	
10	-----	-----	-----	A1/C1/B1	-----	-----	-----	-----	-----	
30	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
50	-----	-----	-----	A3/C3/B3	-----	-----	-----	-----	-----	



Anhang 12:

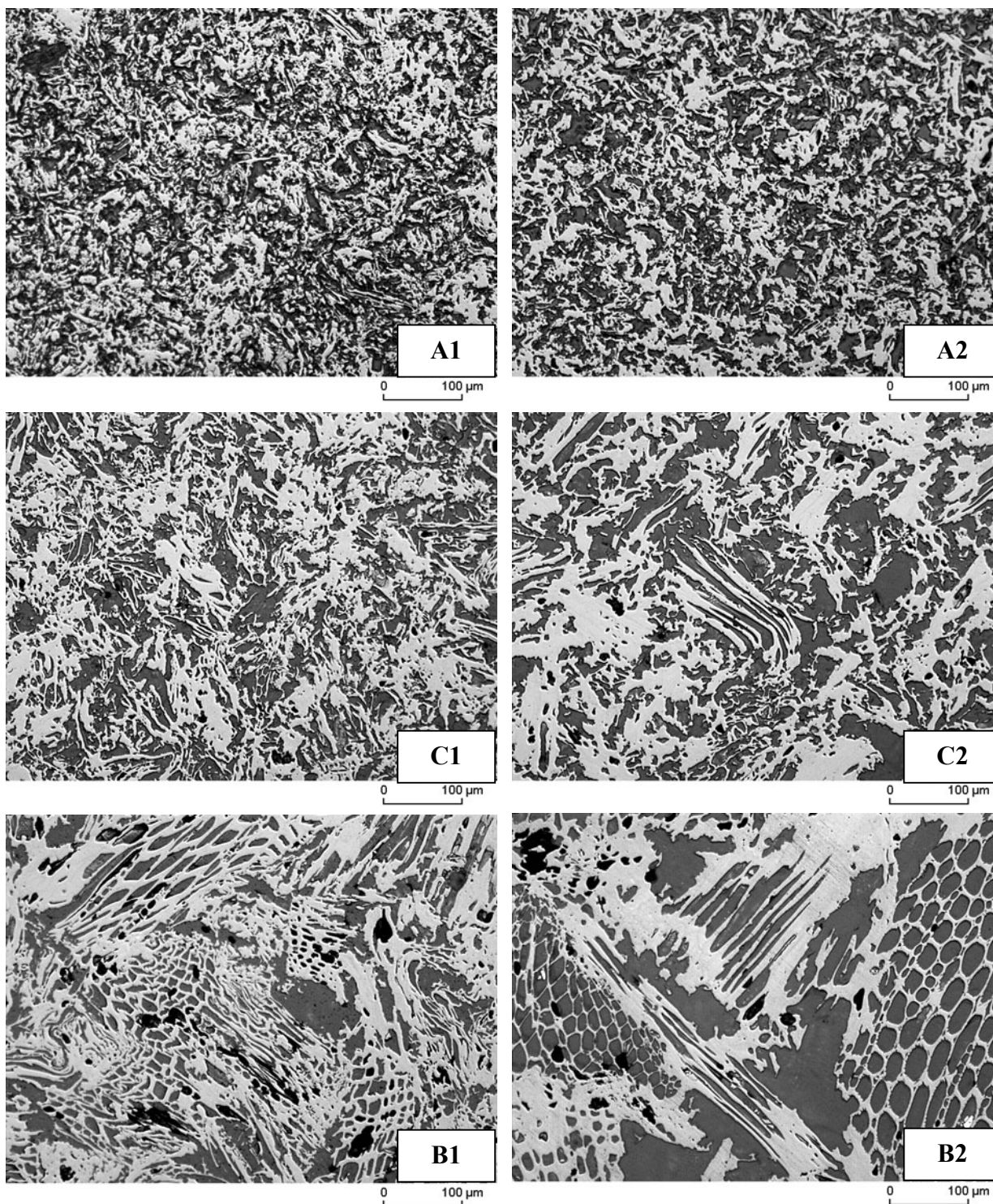
Typische Querschnitte der pyrolysierten HWS-Varianten A5,C5,B5; Einfluss der Partikelgestalt.  
 Auflichtmikroskopie: Hellgrau: Kohlenstoff; dunkelgrau: Poren



Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
	0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15	
10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
30	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	B5/C5/A5
50	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

## Anhang 13:

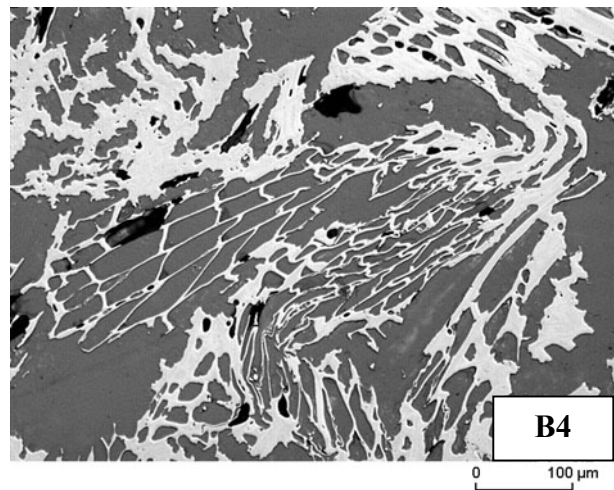
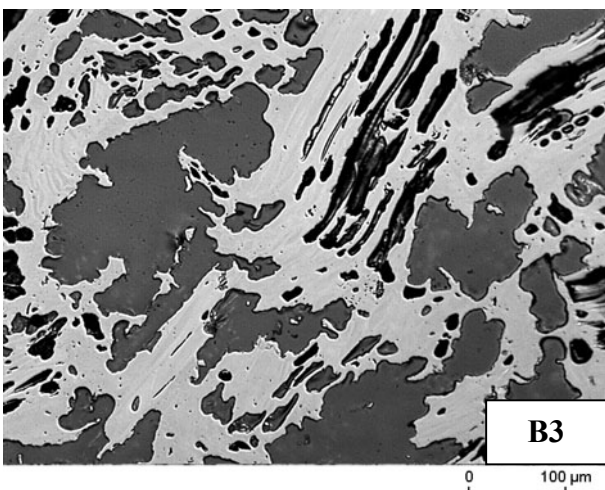
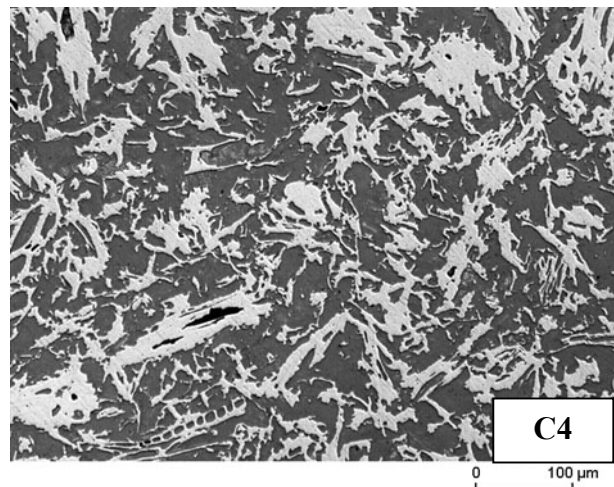
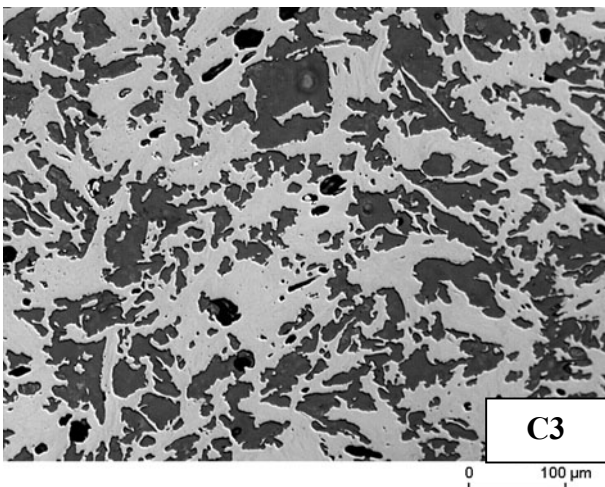
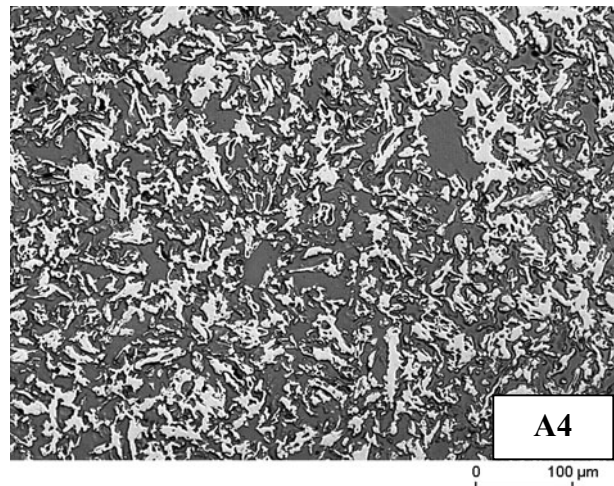
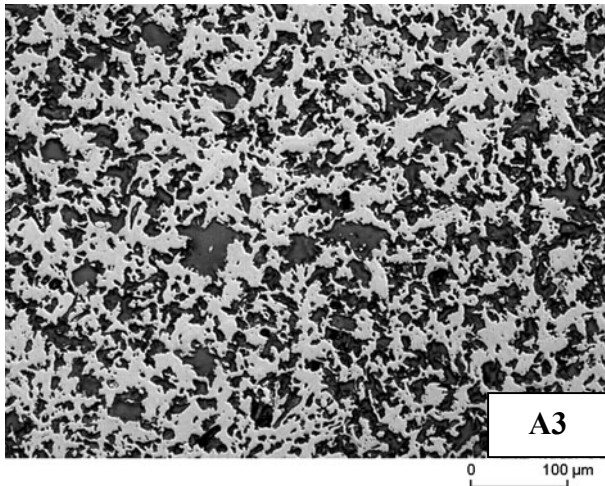
Typische Längsschnitte der pyrolysierten HWS-Varianten A1,C1,B1 sowie A2,C2,B2; Einfluss der Partikelgestalt. Auflichtmikroskopie: Hellgrau: Kohlenstoff; dunkelgrau: Poren



Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
	0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15	
10	-----	-----	-----	A1/C1/B1	-----	-----	-----	-----	-----	
30	-----	-----	-----	A2/C2/B2	-----	-----	-----	-----	-----	
50	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	

Anhang 14:

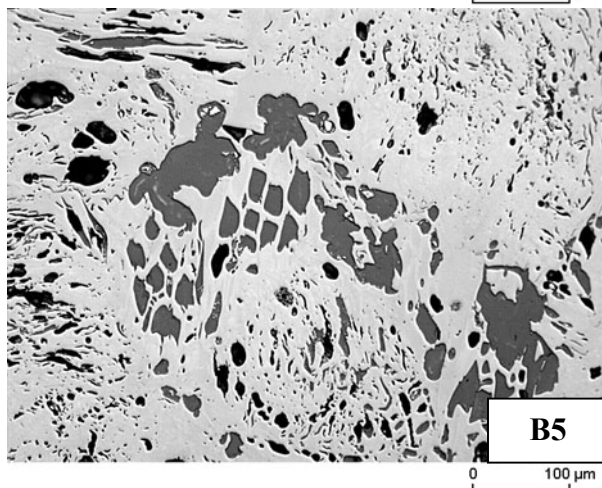
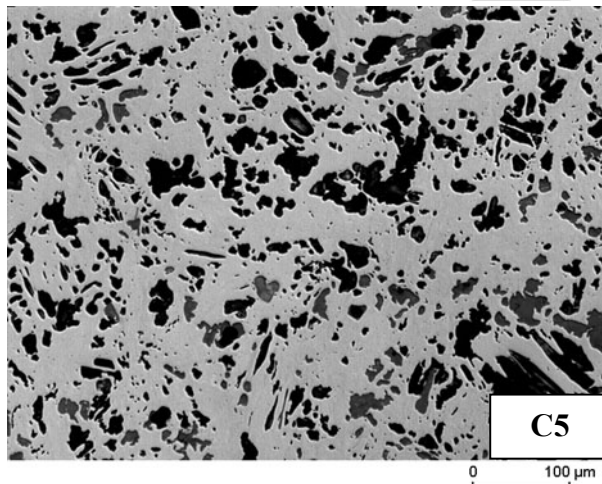
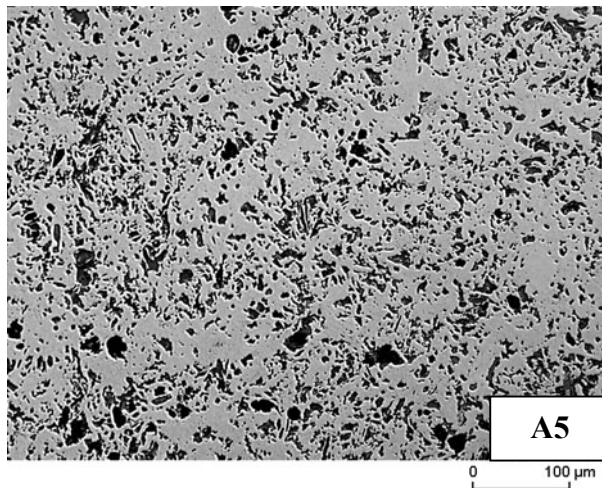
Typische Längsschnitte der pyrolysierten HWS-Varianten A3,C3,B3 sowie A4,C4,B4 ; Einfluss der Partikelgestalt. Auflichtmikroskopie: Hellgrau: Kohlenstoff; dunkelgrau: Poren



Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
	0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15	
10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
30	-----	A4/C4/B4	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
50	-----	-----	-----	A3/C3/B3	-----	-----	-----	-----	-----	

## Anhang 15:

Typische Längsschnitte der pyrolysierten HWS-Varianten A5,C5,B5; Einfluss der Partikelgestalt.  
 Auflichtmikroskopie: Hellgrau: Kohlenstoff; dunkelgrau: Poren

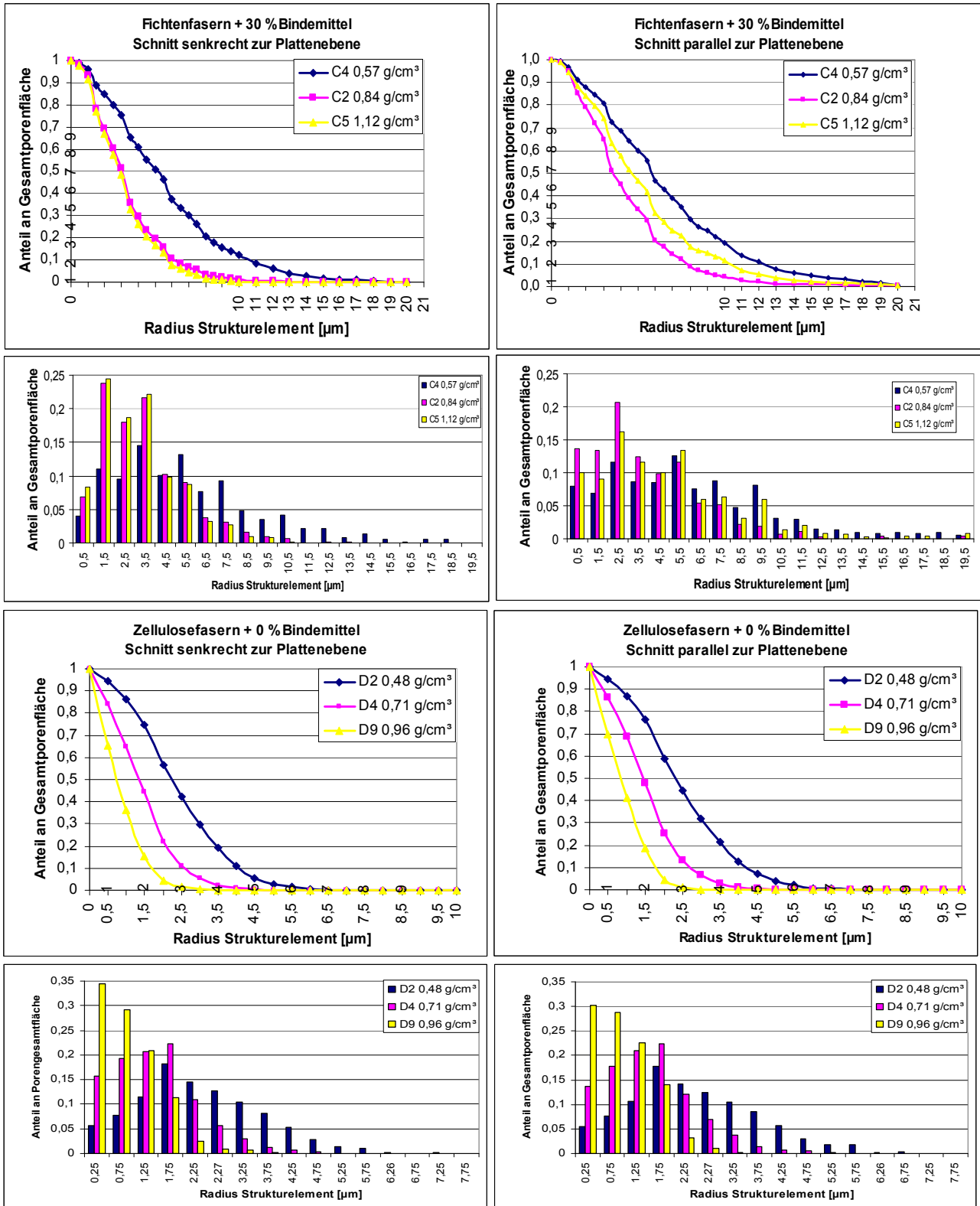


Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
	0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15	
10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
30	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	A5/C5/B5
50	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----



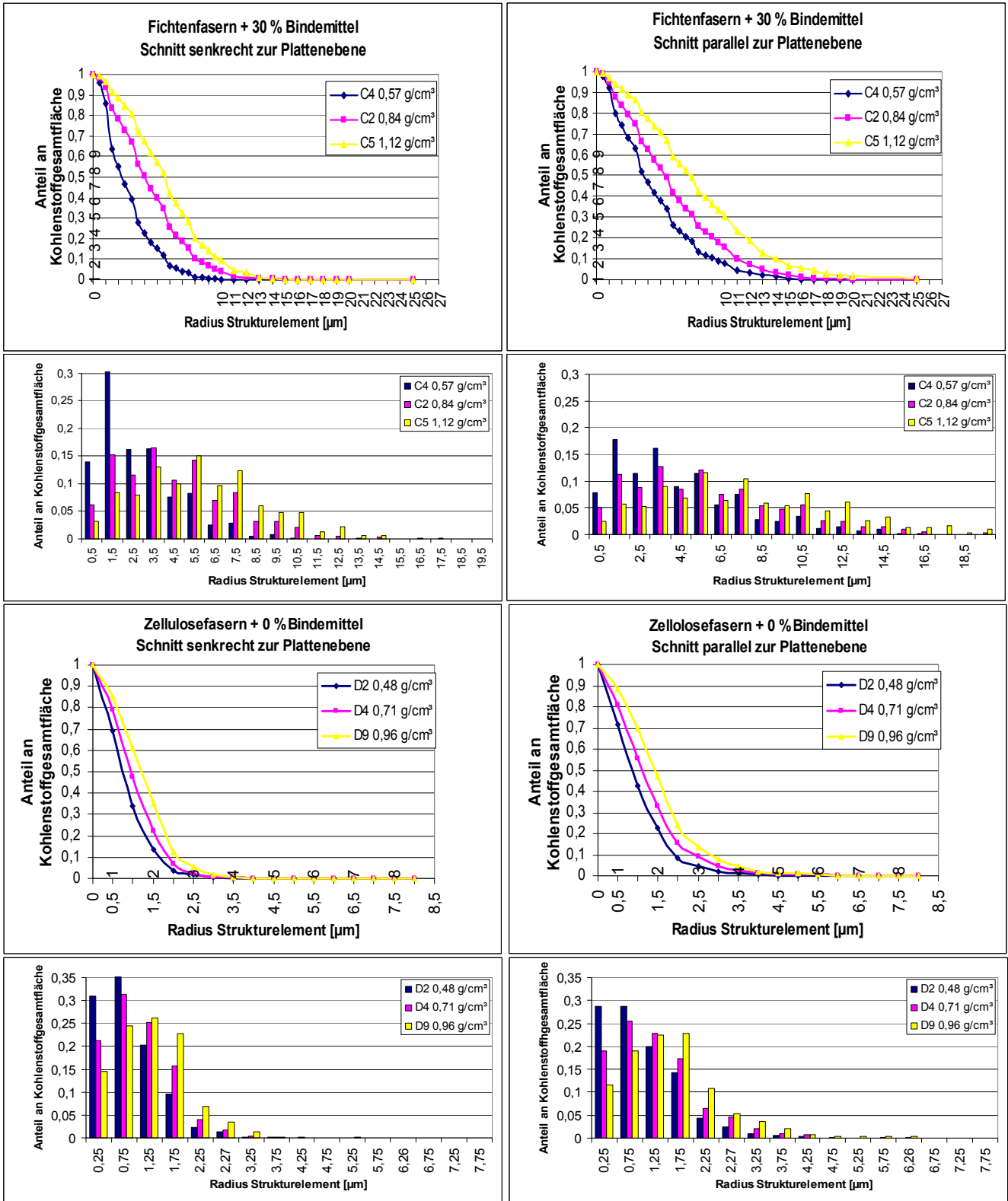
Anhang 16:

Porengrößenverteilung (kumulativ und Ableitung) ermittelt durch Bildanalyse (opening size distribution) von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten C4, C2, C5 sowie D2, D4, D9. Links: Schnittebene senkrecht zur Plattenebene. Rechts: Schnittebene parallel zur Plattenebene. Einfluss der Rohdichte. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet



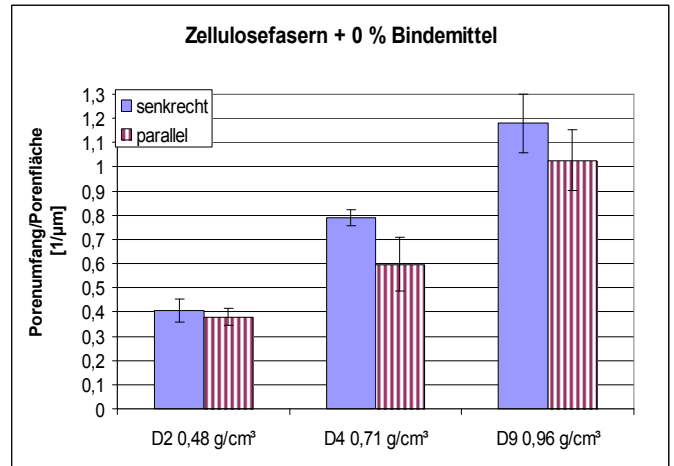
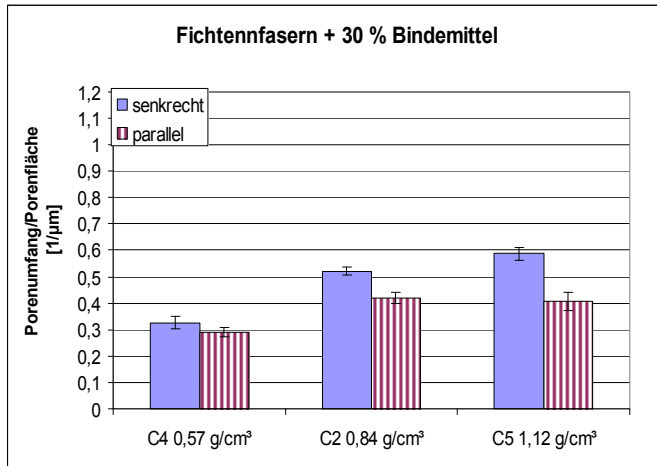
Anhang 17:

Größenverteilung der Kohlenstoffaggregate (kumulativ und Ableitung) ermittelt durch Bildanalyse (opening size distribution) von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten C4,C2,C5 sowie D2,D4,D9. Links: Schnittebene senkrecht zur Plattenebene. Rechts: Schnittebene parallel zur Plattenebene. Einfluss der Rohdichte. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet



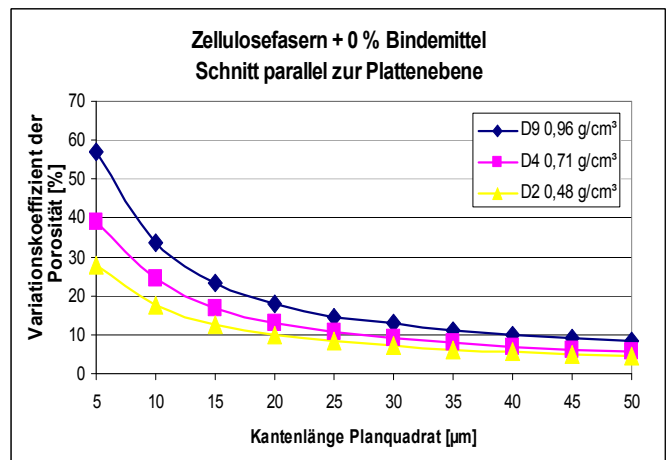
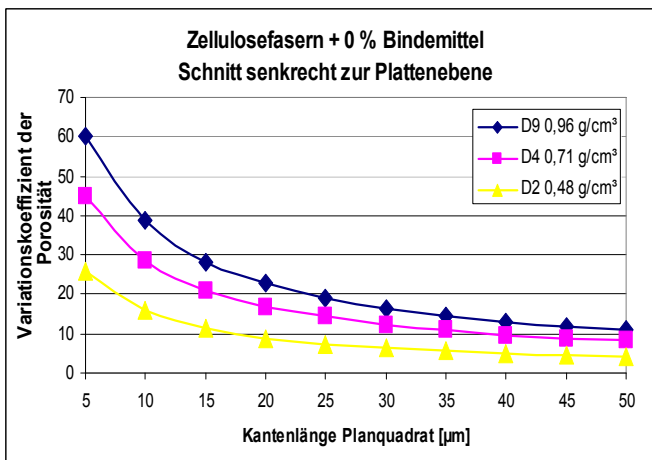
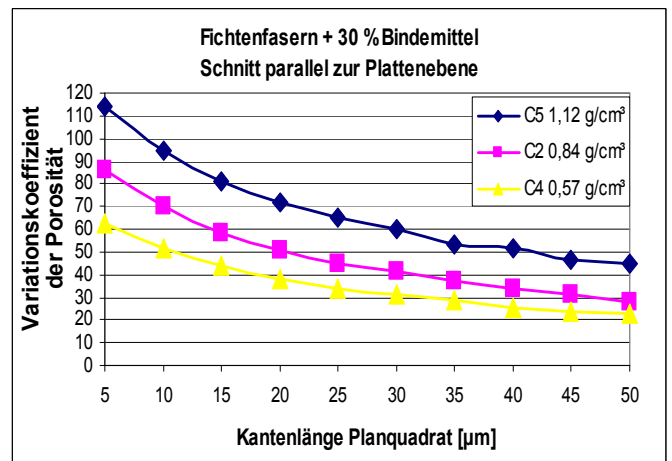
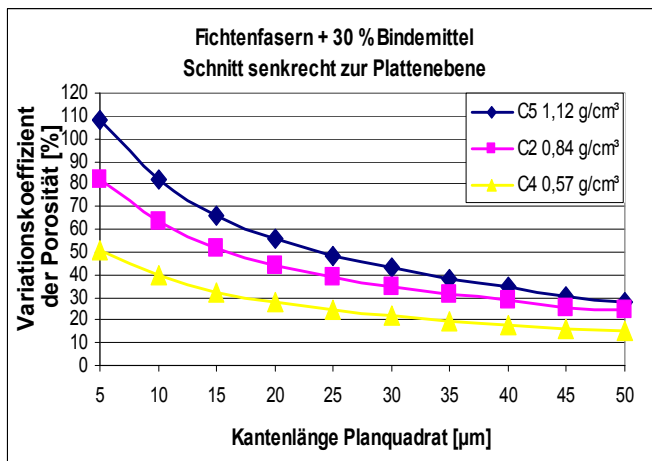
Anhang 18:

Verhältnis Porenumfang zur Porenfläche ermittelt durch Bildanalyse von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten und C4,C2,C5 sowie D2,D4,D9. Einfluss der Rohdichte. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet



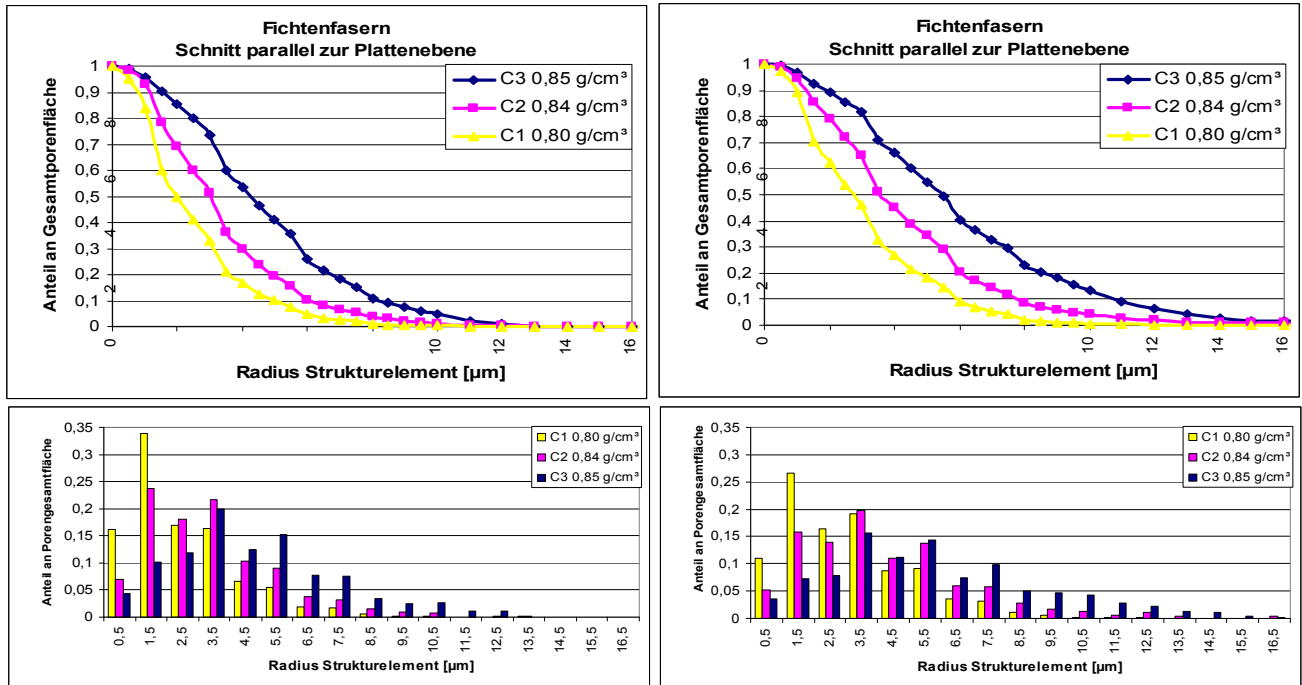
Anhang 19:

Variationskoeffizient der Porosität der Planquadrate in Abhängigkeit der Kantenlänge der Planquadrate ermittelt durch Bildanalyse von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten C4,C2,C5 sowie D2,D4,D9. Links: Schnittebene senkrecht zur Plattenebene. Rechts: Schnittebene parallel zur Plattenebene. Einfluss der Rohdichte. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet



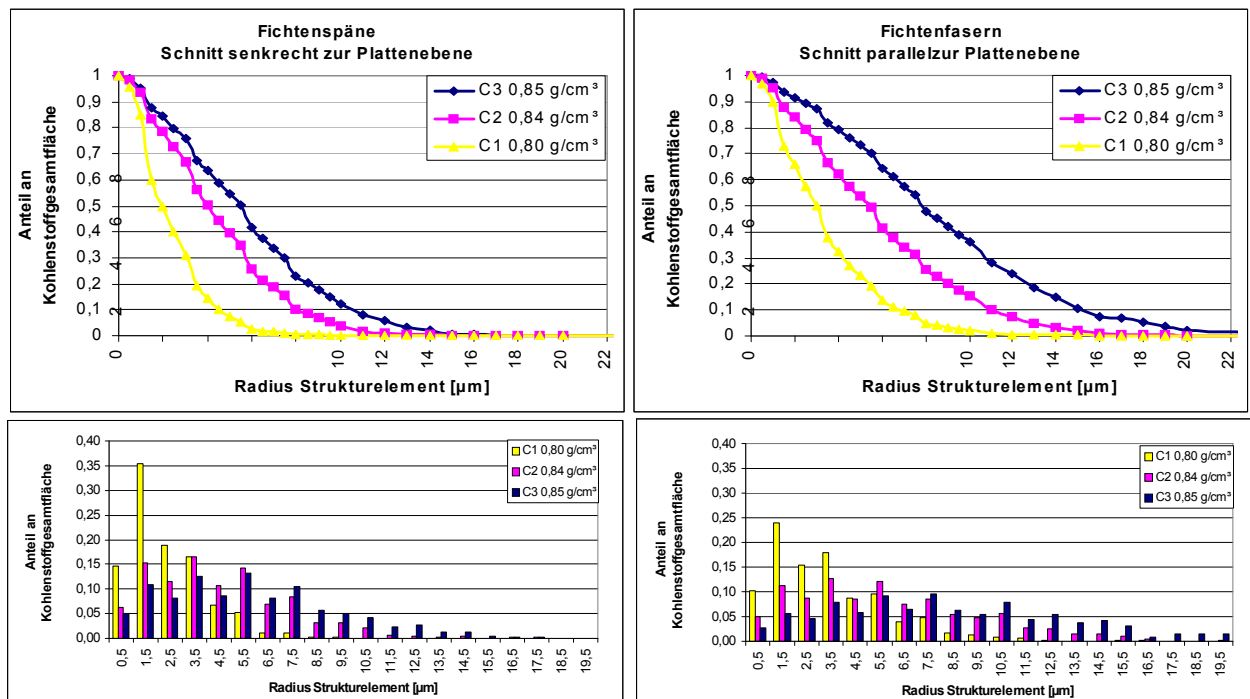
Anhang 20:

Porengrößenverteilung (kumulativ und Ableitung) ermittelt durch Bildanalyse (opening size distribution) von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten C1,C2,C3. Links: Schnittebene senkrecht zur Plattenebene. Rechts: Schnittebene parallel zur Plattenebene. Einfluss der Bindemittelmenge. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet



Anhang 21:

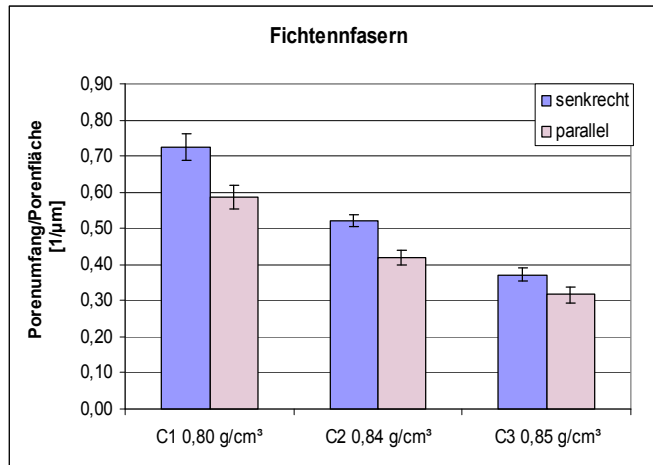
Größenverteilung der Kohlenstoffaggregate (kumulativ und Ableitung) ermittelt durch Bildanalyse (opening size distribution) von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten C1,C2,C3 Links: Schnittebene senkrecht zur Plattenebene. Rechts: Schnittebene parallel zur Plattenebene. Einfluss der Bindemittelmenge. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet





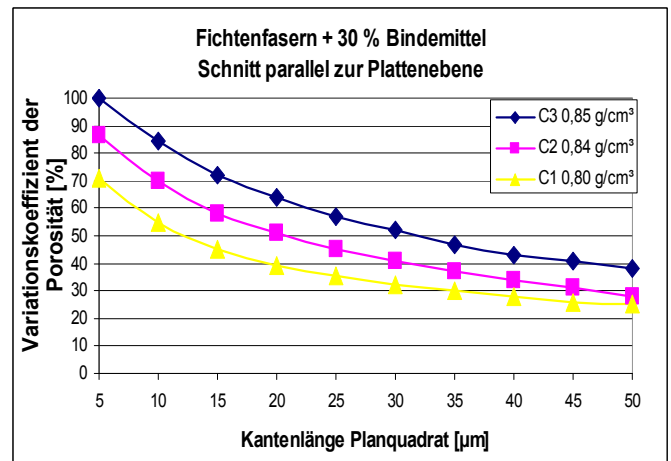
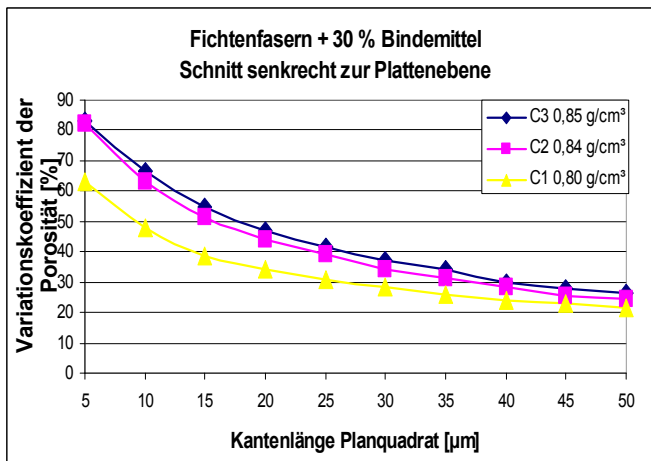
Anhang 22:

Verhältnis Porenumfang zur Porenfläche, ermittelt durch Bildanalyse von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten und C1,C2,C3. Einfluss der Bindemittelmenge. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet



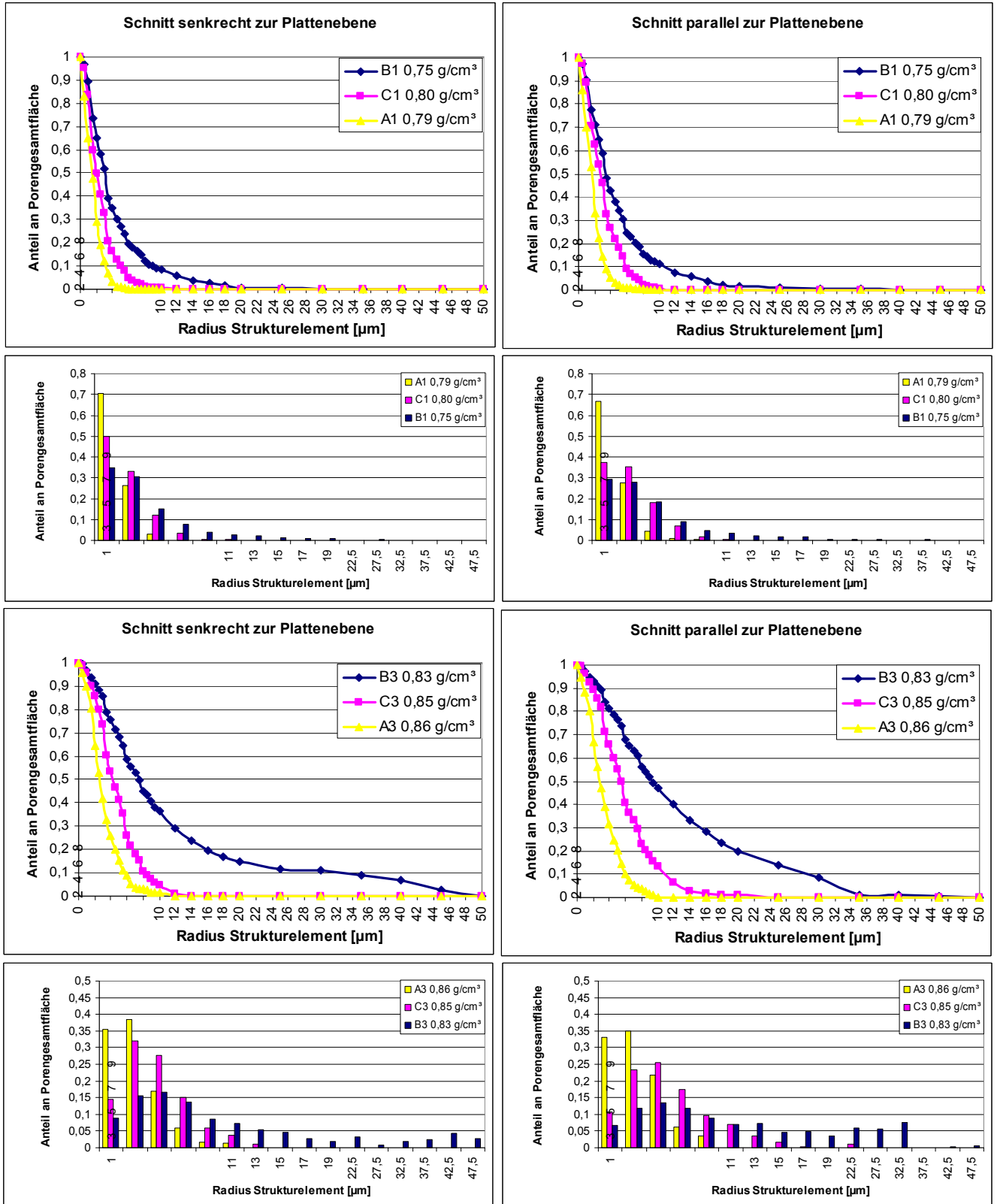
Anhang 23:

Variationskoeffizient der Porosität der Planquadrate in Abhängigkeit der Kantenlänge der Planquadrate ermittelt durch Bildanalyse von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten C1,C2,C3. Links: Schnittebene senkrecht zur Plattenebene. Rechts: Schnittebene parallel zur Plattenebene. Einfluss der Rohdichte. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet



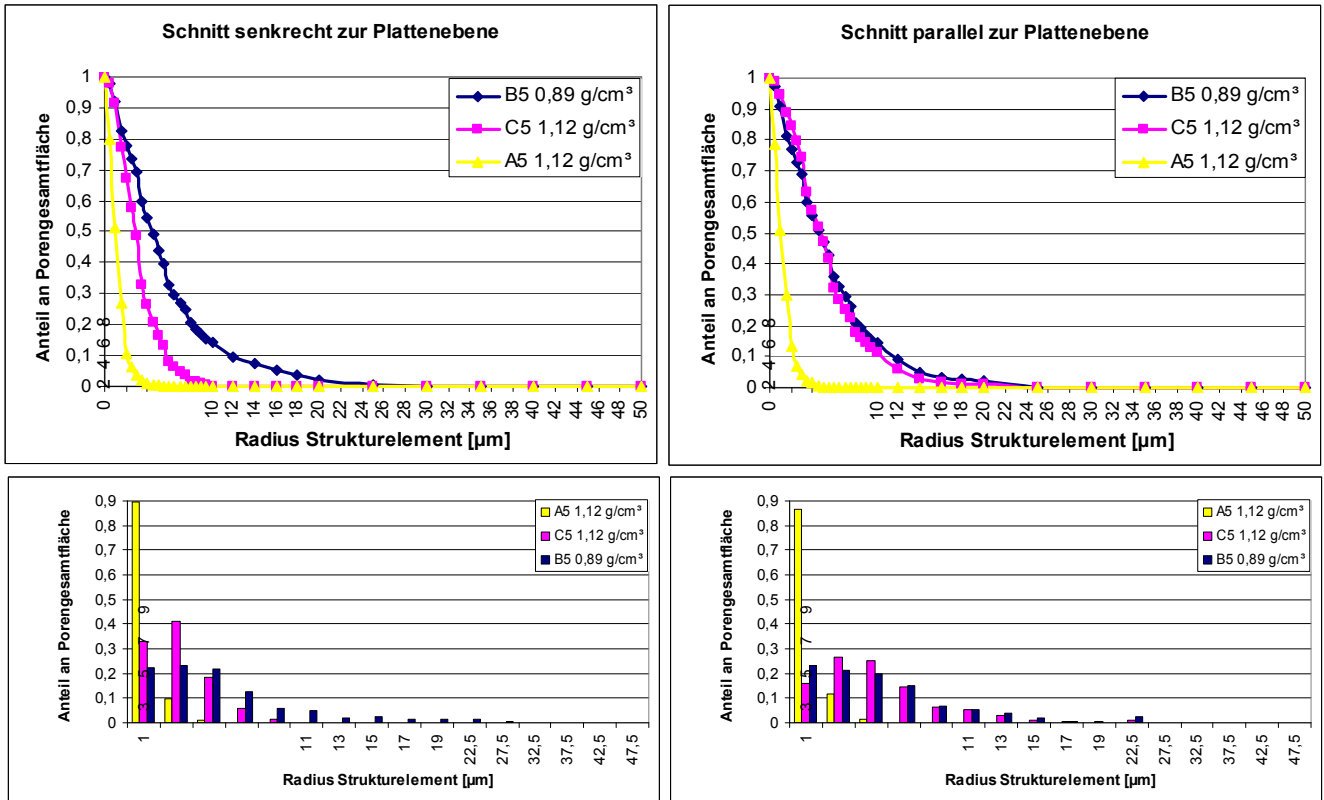
Anhang 24:

Porengrößenverteilung (kumulativ und Ableitung) ermittelt durch Bildanalyse (opening size distribution) von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten B1,C1,A1 sowie B3,C3,A3. Links: Schnittebene senkrecht zur Plattenebene. Rechts: Schnittebene parallel zur Plattenebene. Einfluss der Partikelgestalt. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet



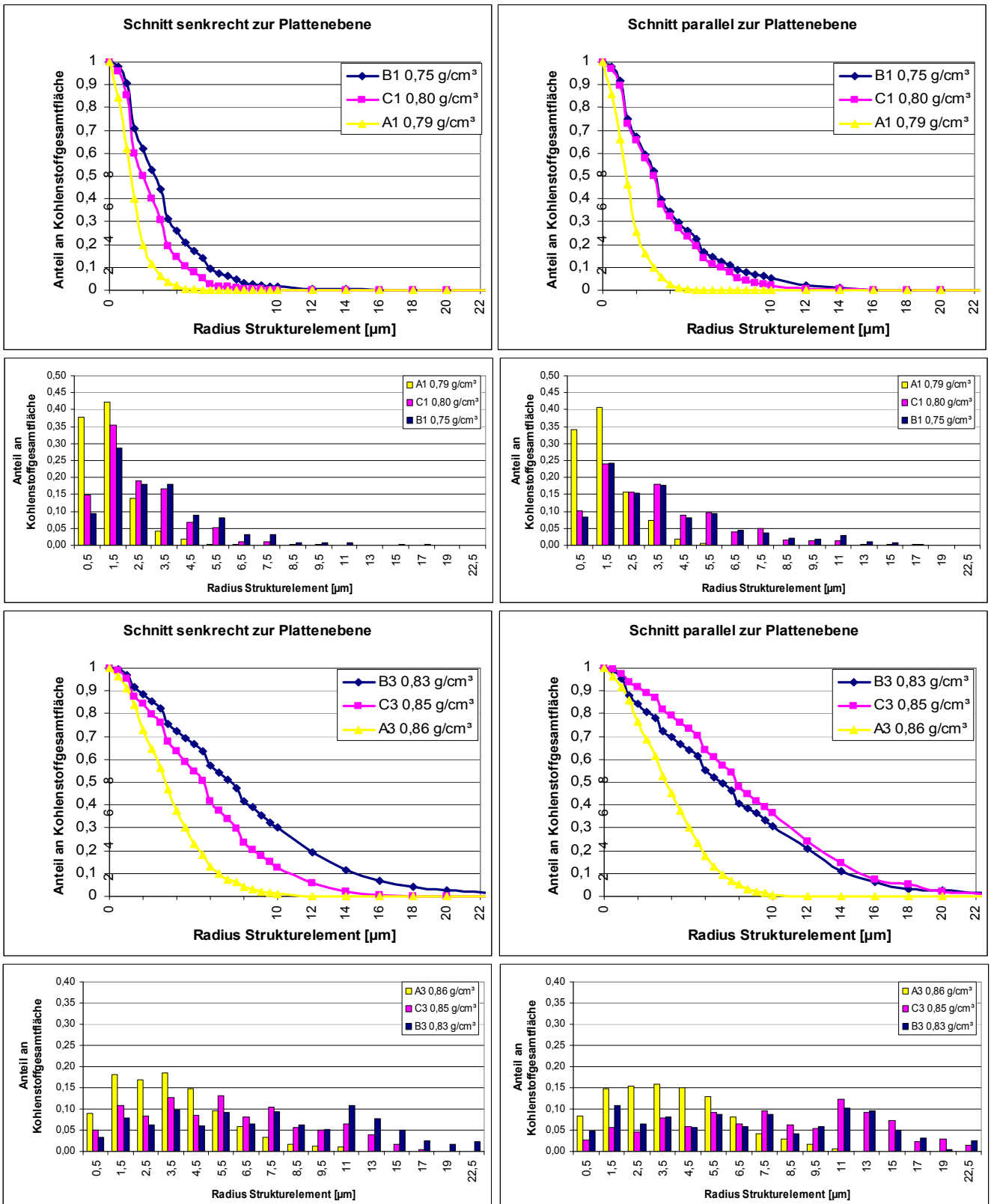
Anhang 25:

Porengrößenverteilung (kumulativ und Ableitung) ermittelt durch Bildanalyse (opening size distribution) von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten B5,C5,A5. Links: Schnittebene senkrecht zur Plattenebene. Rechts: Schnittebene parallel zur Plattenebene. Einfluss der Partikelgestalt. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet



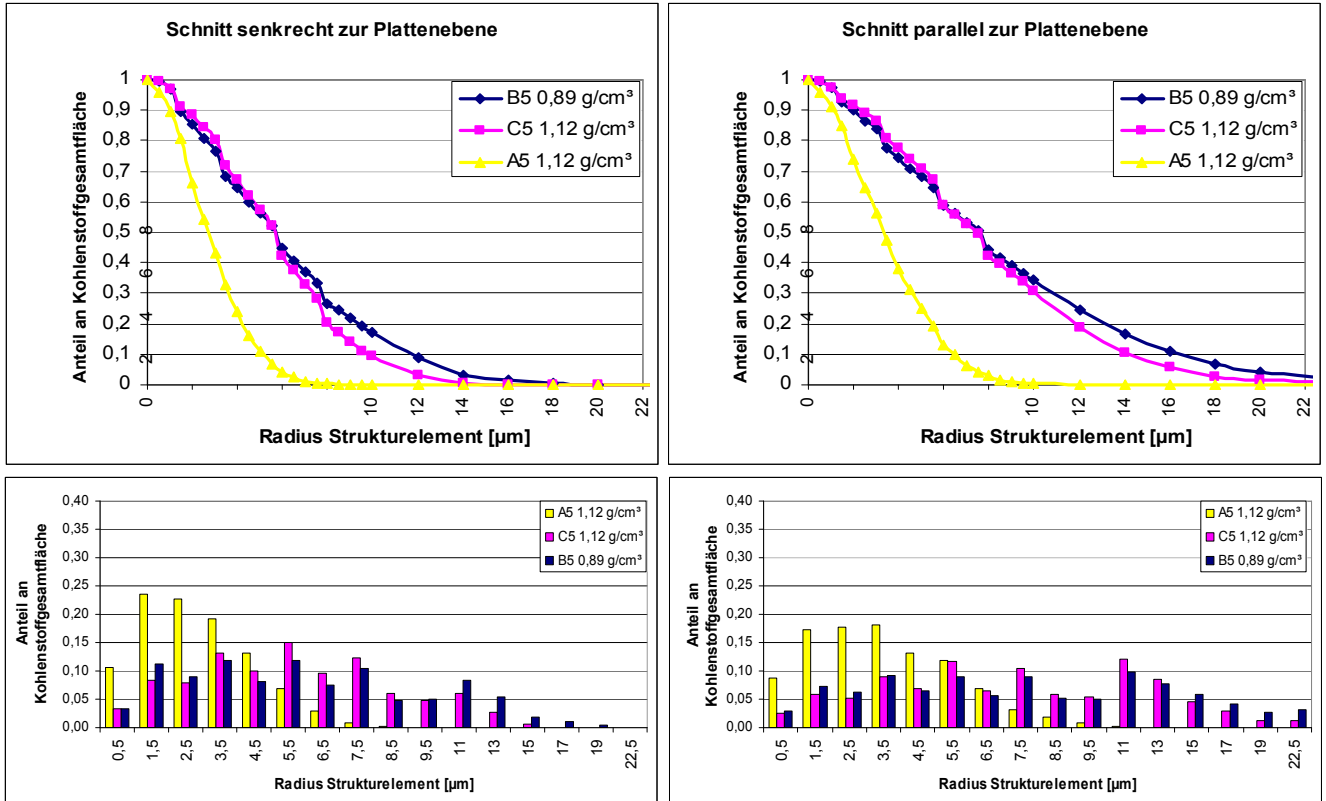
Anhang 26:

Größenverteilung der Kohlenstoffaggregate (kumulativ und Ableitung) ermittelt durch Bildanalyse (opening size distribution) von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten B1,C1,A1 und B3,C3,A3. Links: Schnittebene senkrecht zur Plattenebene. Rechts: Schnittebene parallel zur Plattenebene. Einfluss der Partikelgestalt. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet



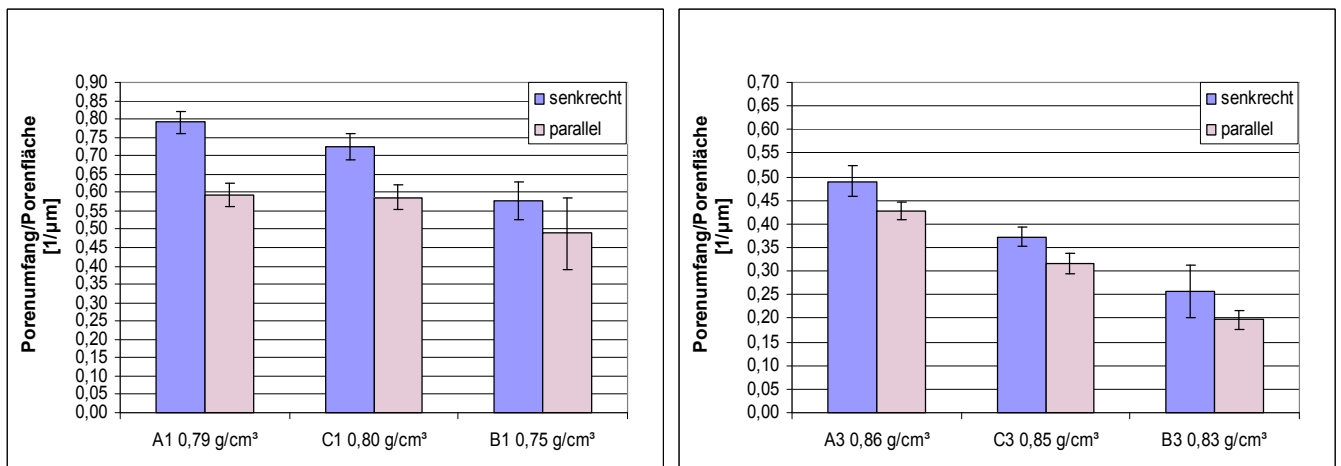
Anhang 27:

Größenverteilung der Kohlenstoffaggregate (kumulativ und Ableitung) ermittelt durch Bildanalyse (opening size distribution) von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten B5,C5,A5. Links: Schnittebene senkrecht zur Plattenebene. Rechts: Schnittebene parallel zur Plattenebene. Einfluss der Partikelgestalt. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet



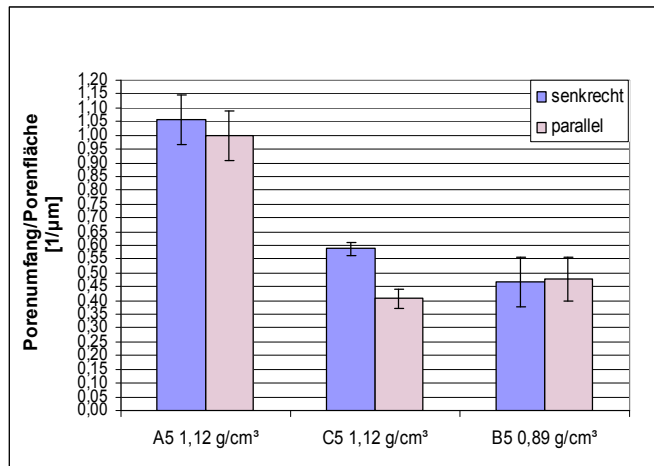
Anhang 28:

Verhältnis Porenumfang zur Porenfläche ermittelt durch Bildanalyse von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A1,C1,B1 und A3,C3,B3. Einfluss der Partikelgestalt. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet



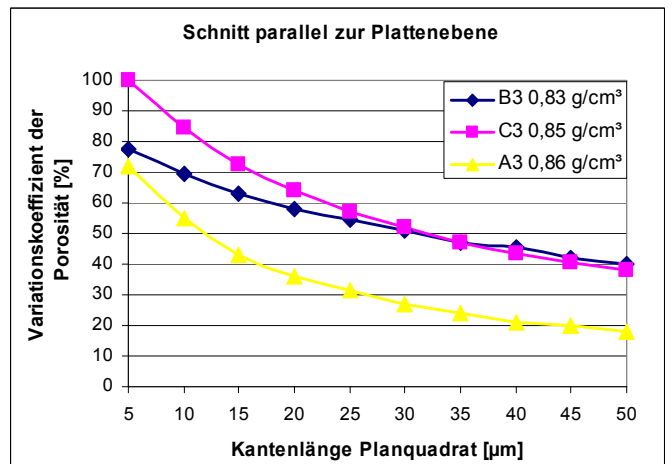
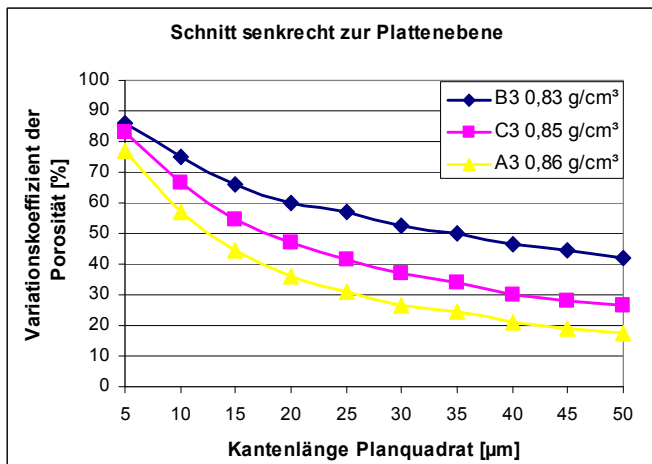
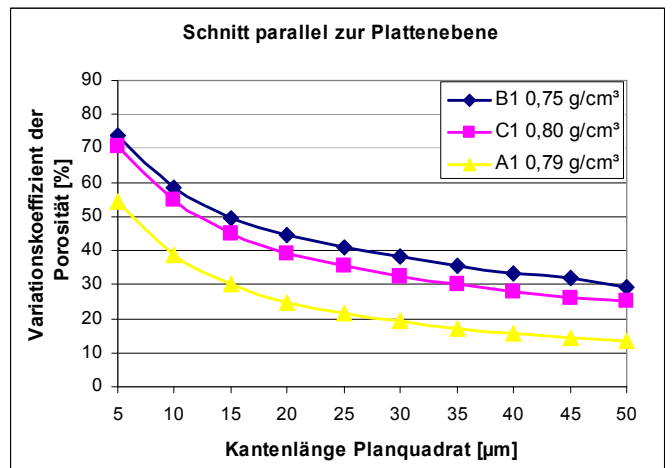
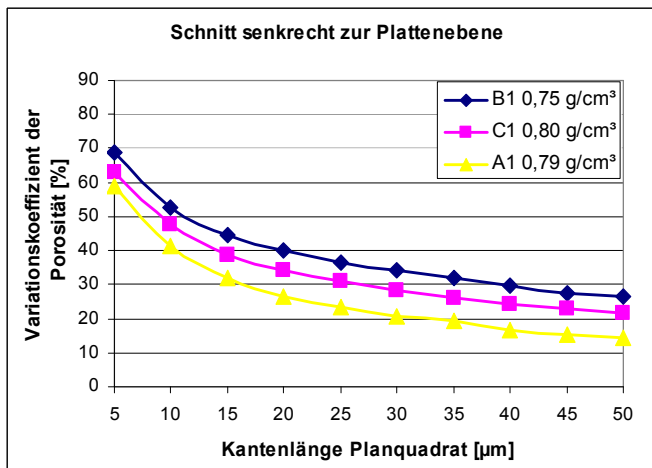
Anhang 29:

Verhältnis Porenumfang zur Porenfläche ermittelt durch Bildanalyse von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten und A5,C5,B5. Einfluss der Partikelgestalt. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet



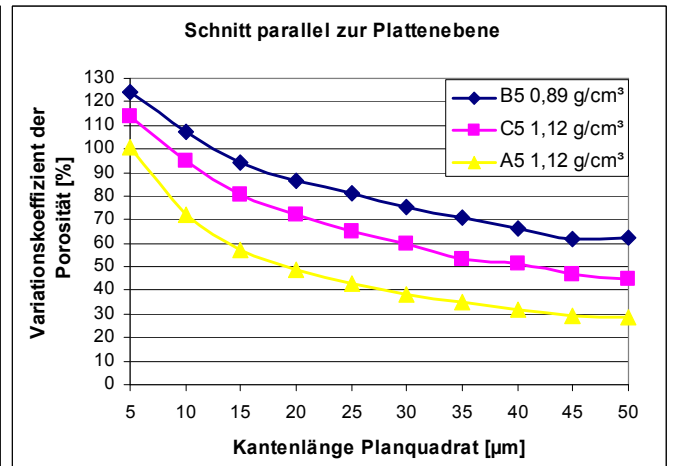
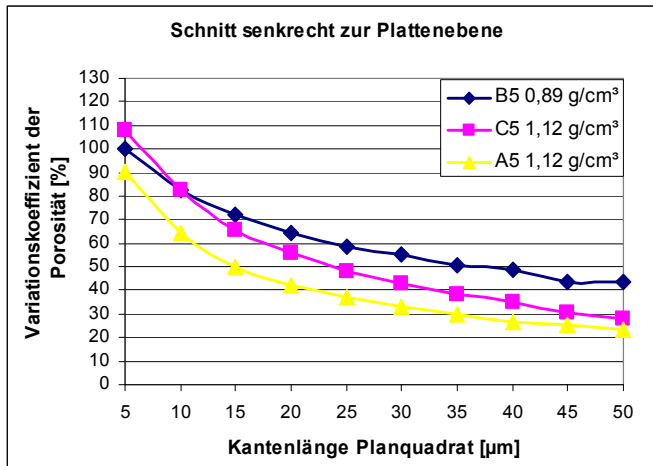
Anhang 30:

Variationskoeffizient der Porosität der Planquadrate in Abhängigkeit der Kantenlänge der Planquadrate ermittelt durch Bildanalyse von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A1,C1,B1 und A3,C3,B3. Links: Schnittebene senkrecht zur Plattenebene. Rechts: Schnittebene parallel zur Plattenebene. Einfluss der Rohdichte. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet



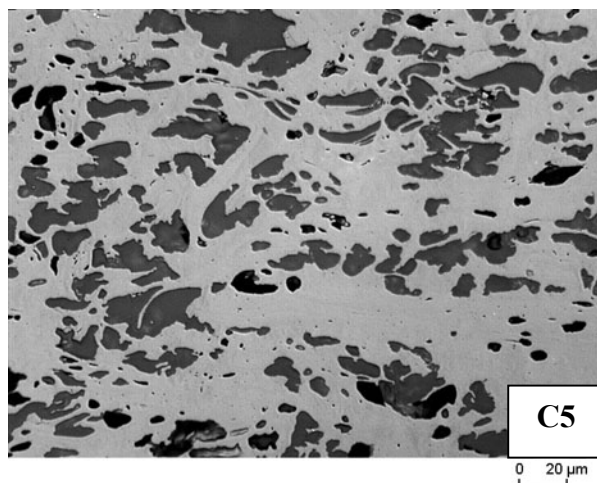
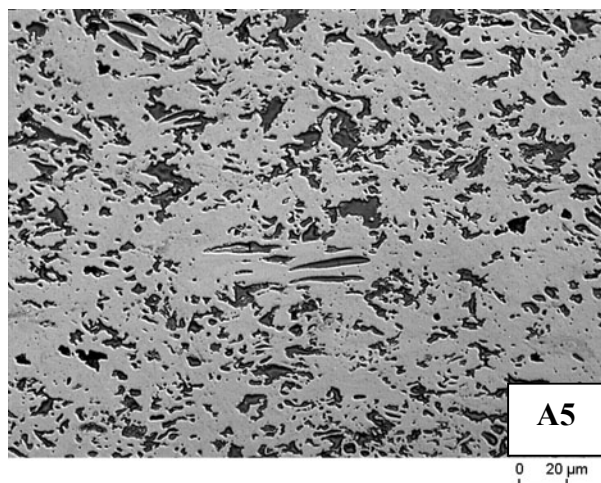
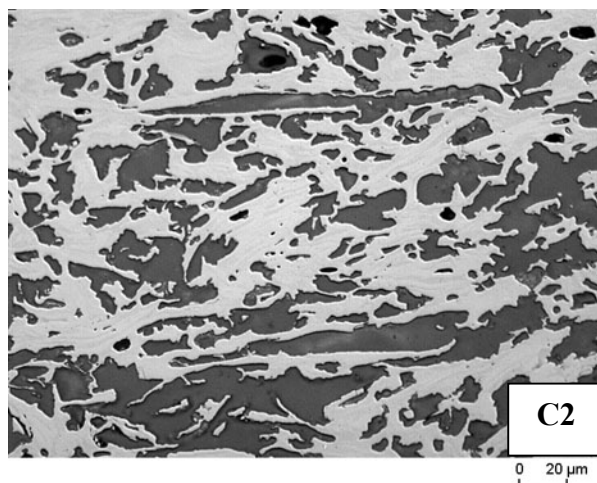
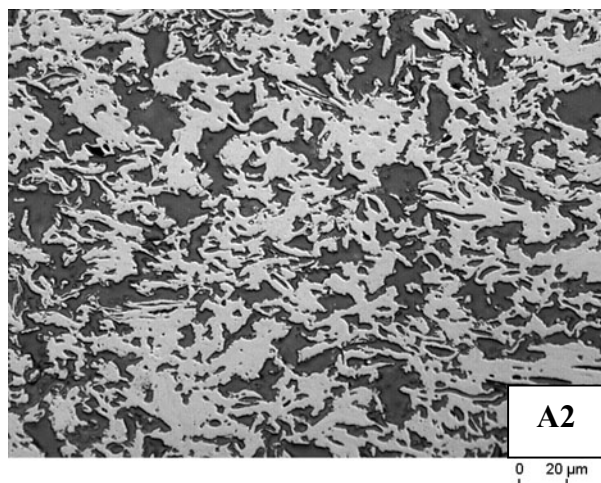
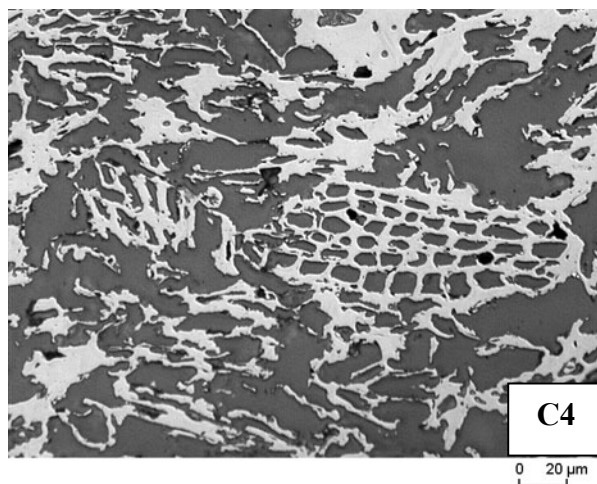
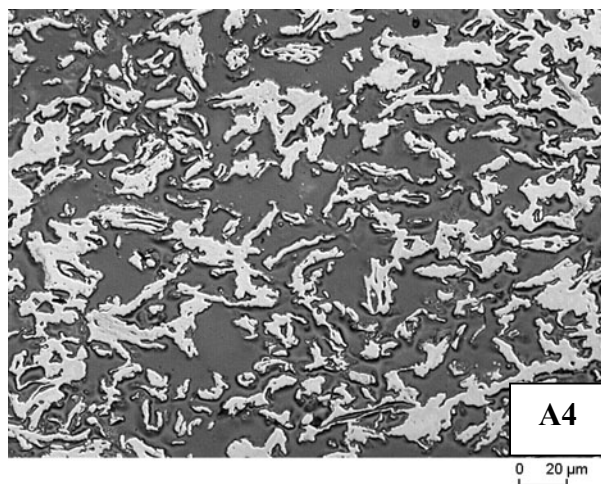
## Anhang 31:

Variationskoeffizient der Porosität der Planquadrate in Abhängigkeit der Kantenlänge der Planquadrate ermittelt durch Bildanalyse von Strukturaufnahmen der pyrolysierten Holzwerkstoffvarianten A5,C5,B5. Links: Schnittebene senkrecht zur Plattenebene. Rechts: Schnittebene parallel zur Plattenebene. Einfluss der Rohdichte. Je Variante und Schnittebene wurden 5 Strukturbilder ausgewertet



Anhang 32:

Typische Querschnitte der pyrolysierten HWS-Varianten A5,A2,A4 (Buchenfasern) und C4,C2,C5 (Fichtenfasern); Einfluss der Rohdichte. Auflichtmikroskopie: Hellgrau: Kohlenstoff; dunkelgrau: Poren

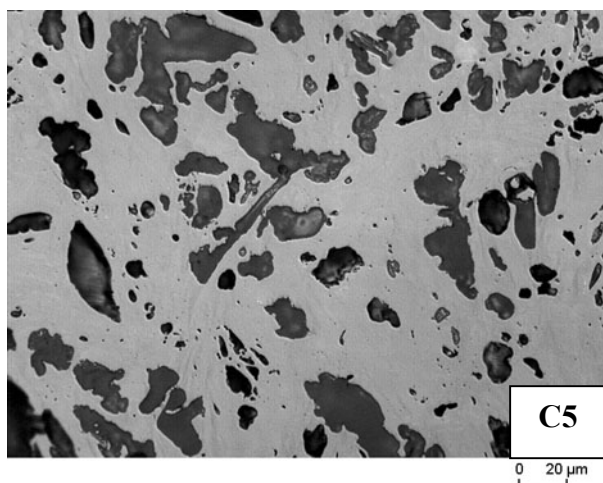
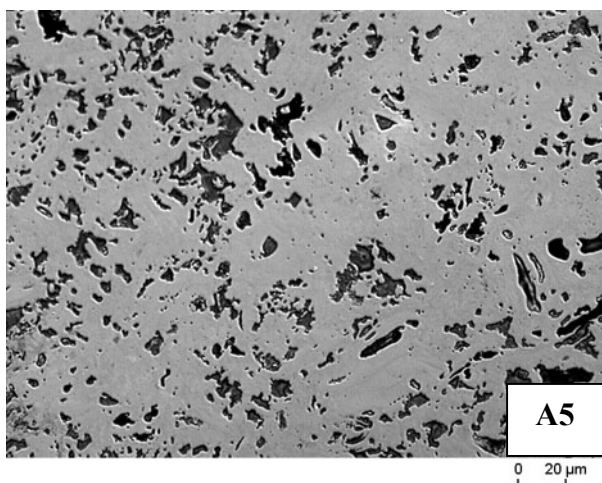
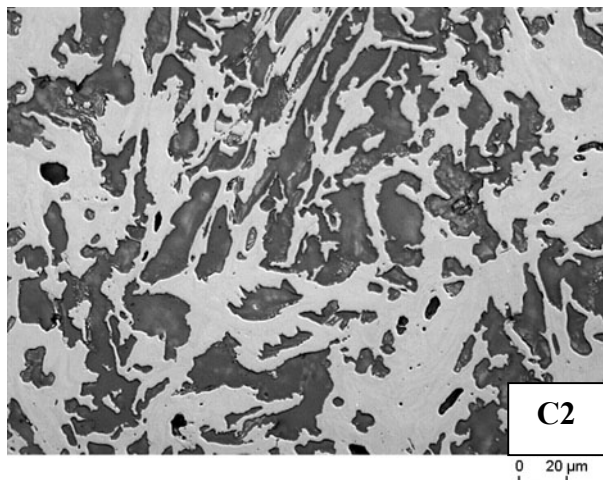
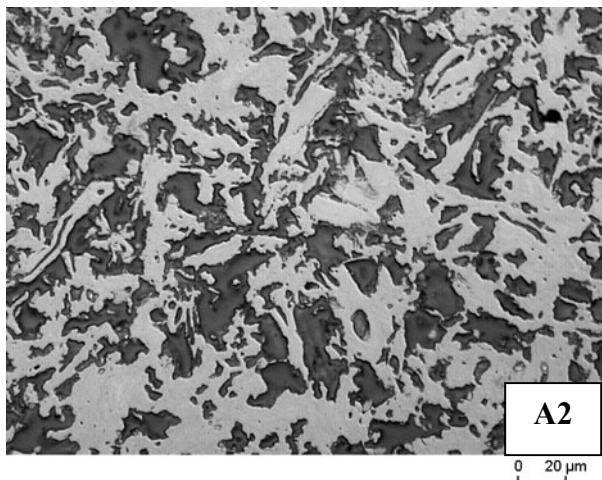
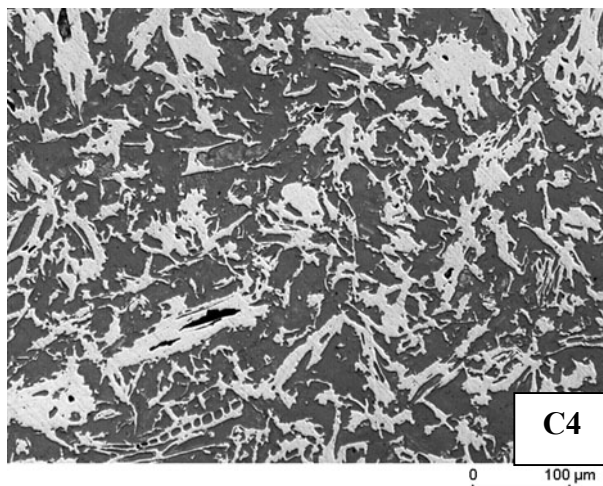
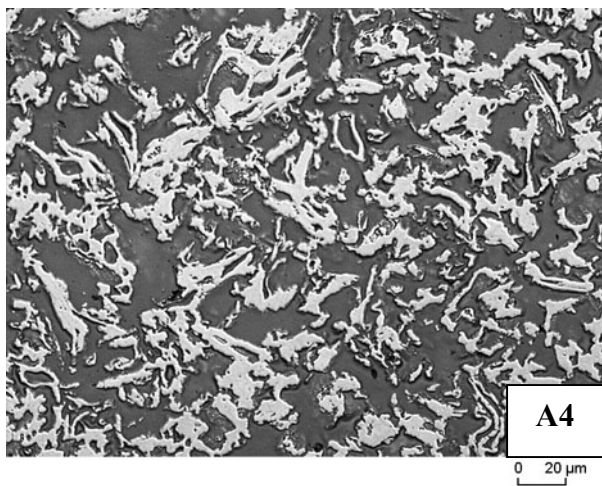


Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm³									
	0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15	
10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
30	-----	A4/C4	-----	A2/C2	-----	-----	-----	-----	-----	A5/C5
50	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----



Anhang 33:

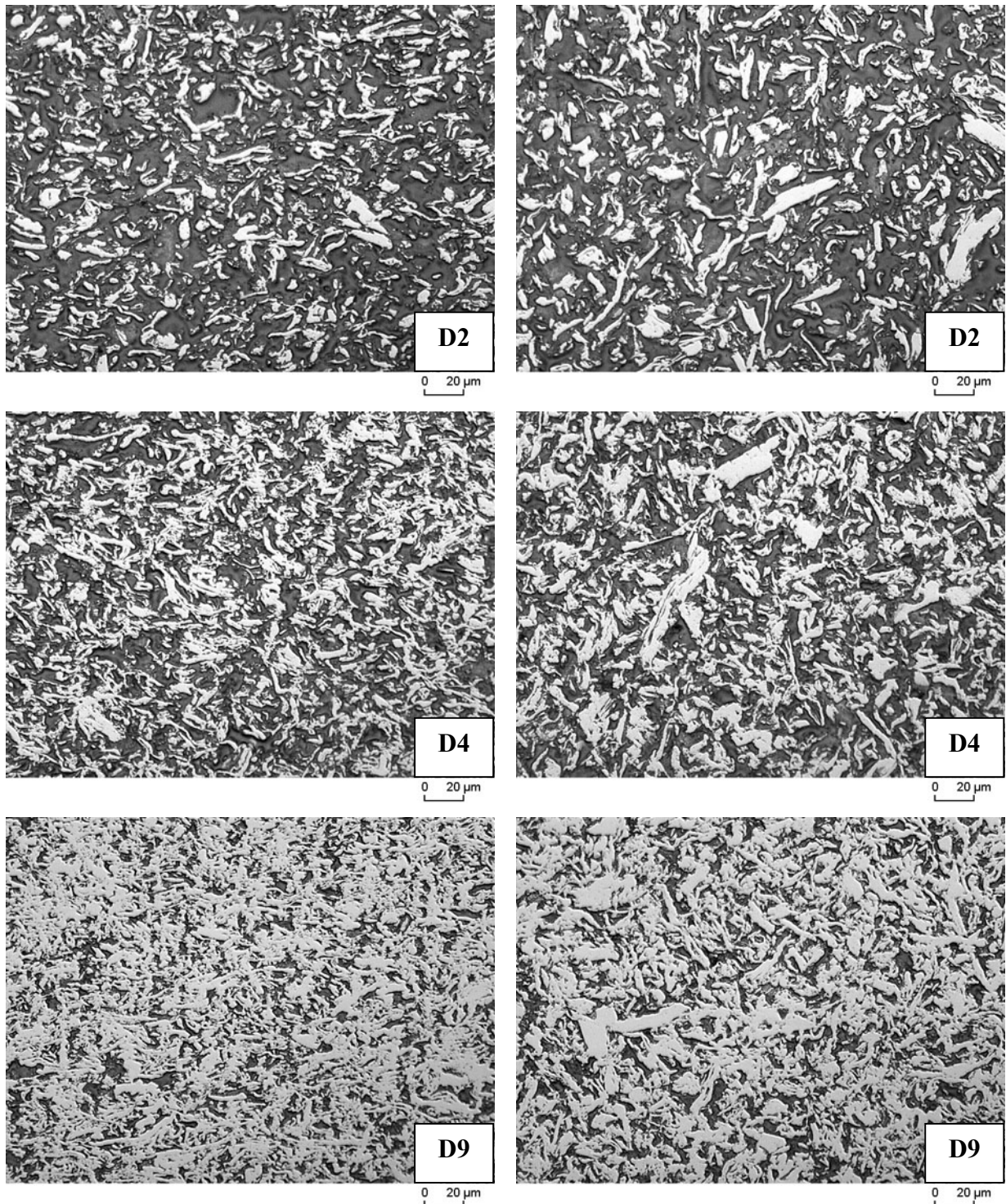
Typische Längsschnitte der pyrolysierten HWS-Varianten A5,A2,A4 (Buchenfasern) und C4,C2,C5 (Fichtenfasern); Einfluss der Rohdichte. Auflichtmikroskopie: Hellgrau: Kohlenstoff; dunkelgrau: Poren



Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>								
	0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15
10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
30	-----	A4/C4	-----	A2/C2	-----	-----	-----	-----	A5/C5
50	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Anhang 34:

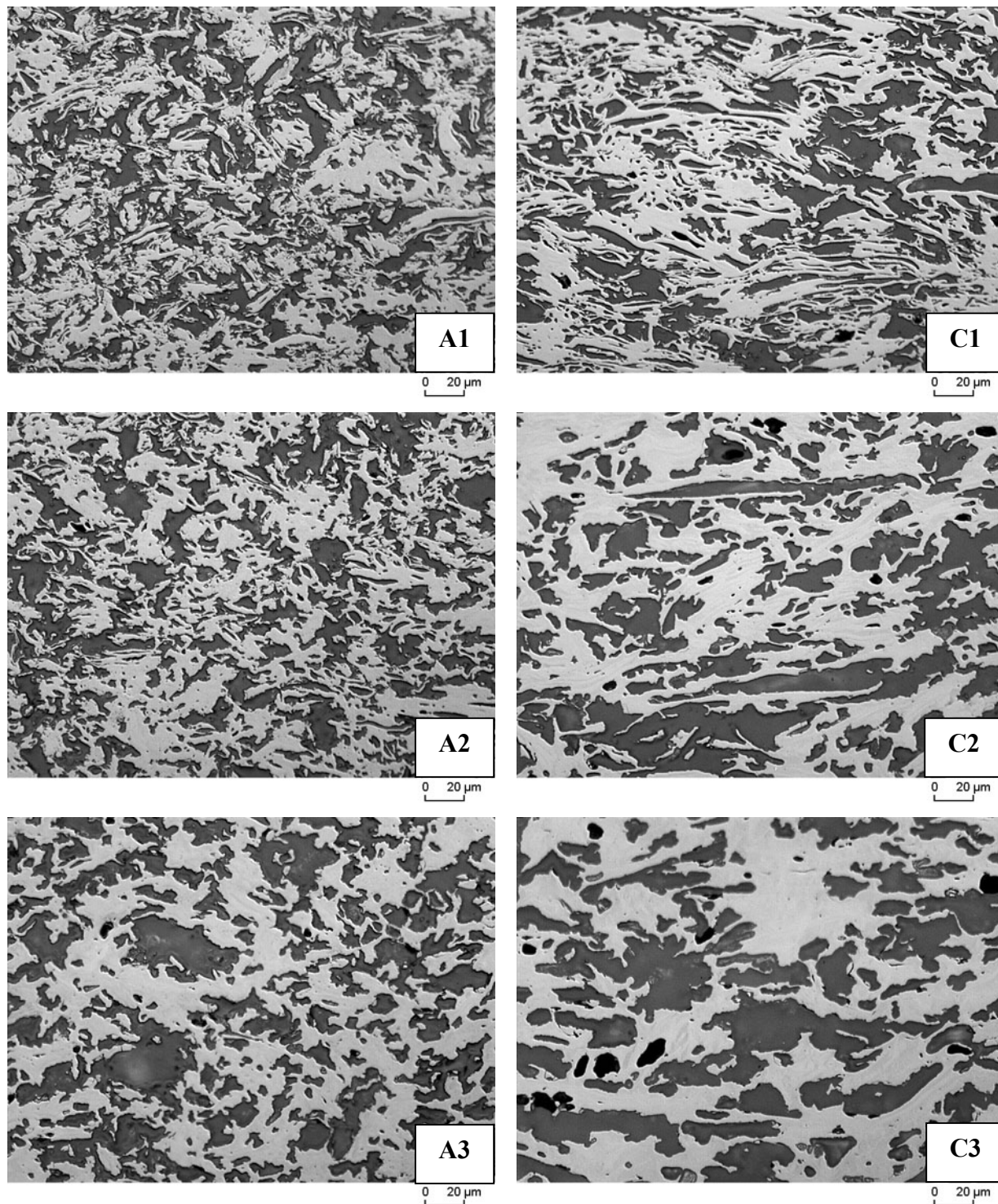
Typische Querschnitte (links) und Längsschnitte (rechts) der pyrolysierten HWS-Varianten D2,D4,D9 (Cellulosefasern); Einfluss der Rohdichte. Auflichtmikroskopie: Hellgrau: Kohlenstoff; dunkelgrau: Poren



Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
	0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15	
10	-----	D2	-----	D4	-----	-----	-----	-----	-----	D9
30	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
50	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Anhang 35:

Typische Querschnitte der pyrolysierten HWS-Varianten A1,A2,A3 (Buchenfasern) und C1,C2,C3 (Fichtenfasern); Einfluss der Bindemittelmenge. Auflichtmikroskopie: Hellgrau: Kohlenstoff; dunkelgrau: Poren

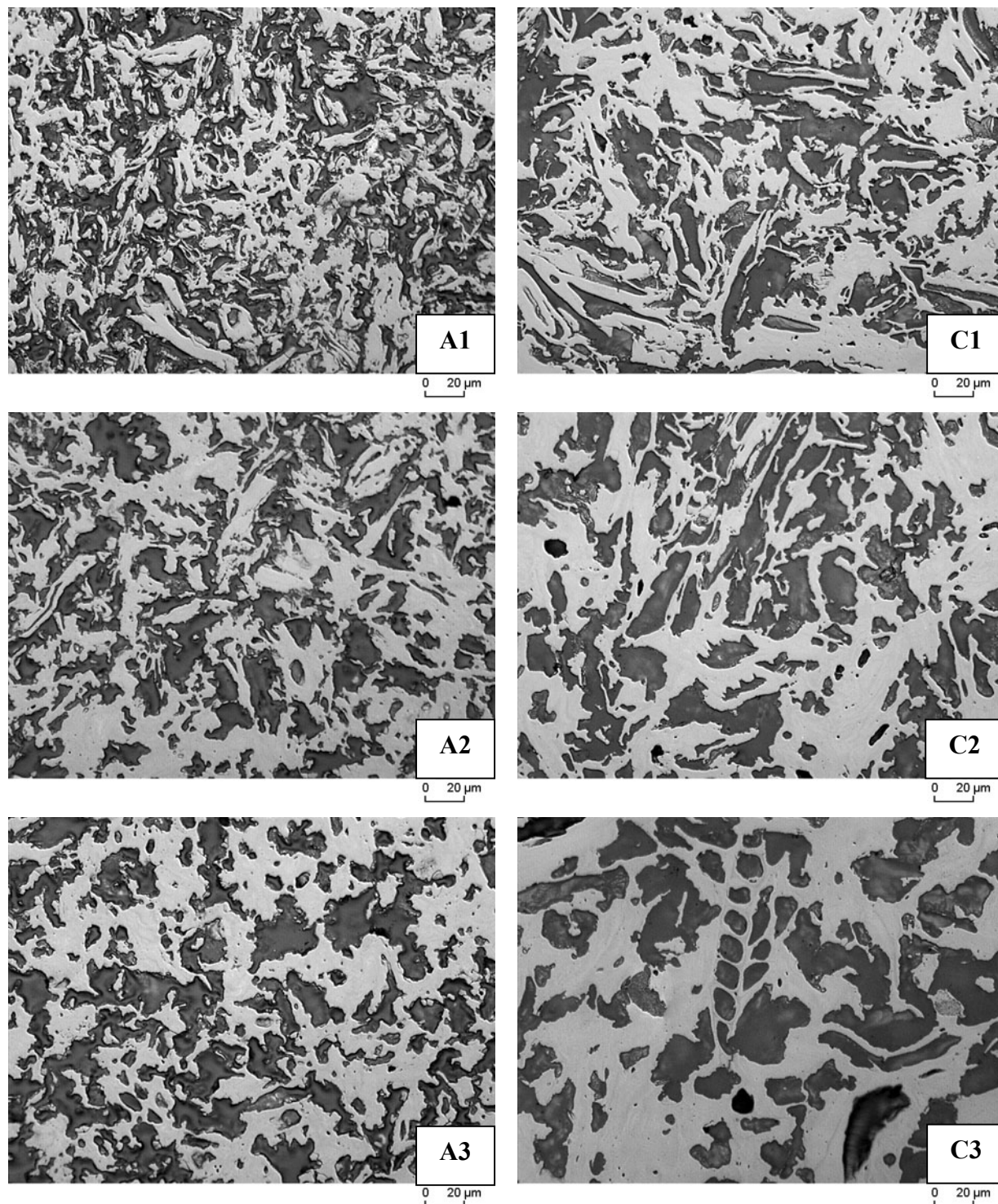


Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
	0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15	
10	-----	-----	-----	A1/C1	-----	-----	-----	-----	-----	
30	-----	-----	-----	A2/C2	-----	-----	-----	-----	-----	
50	-----	-----	-----	A3/C3	-----	-----	-----	-----	-----	



## Anhang 36:

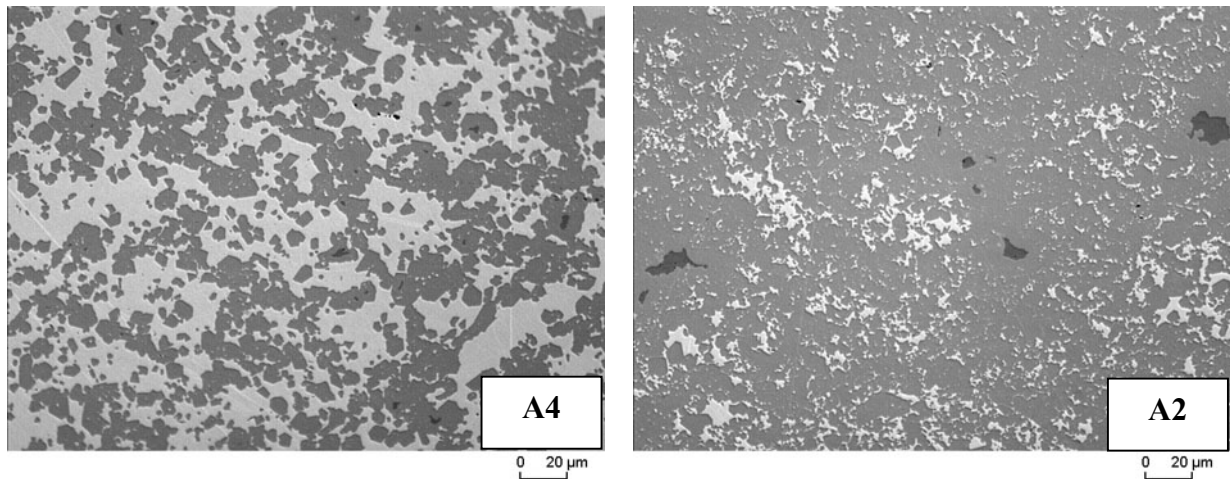
Typische Längsschnitte der pyrolysierten HWS-Varianten A1,A2,A3 (Buchenfasern) und C1,C2,C3 (Fichtenfasern); Einfluss der Bindemittelmenge. Auflichtmikroskopie: Hellgrau: Kohlenstoff; dunkelgrau: Poren



Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
	0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15	
10	-----	-----	-----	A1/C1	-----	-----	-----	-----	-----	
30	-----	-----	-----	A2/C2	-----	-----	-----	-----	-----	
50	-----	-----	-----	A3/C3	-----	-----	-----	-----	-----	

## Anhang 37:

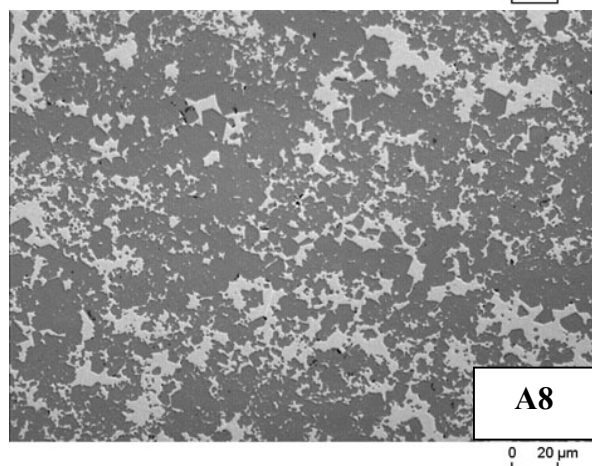
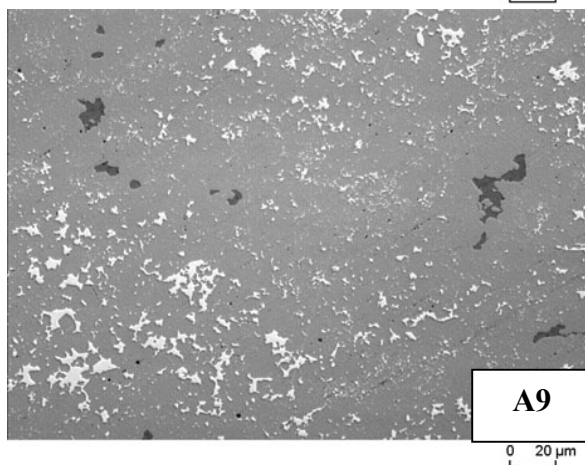
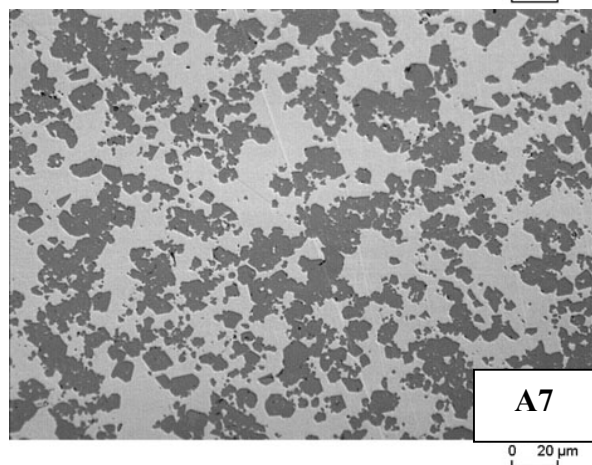
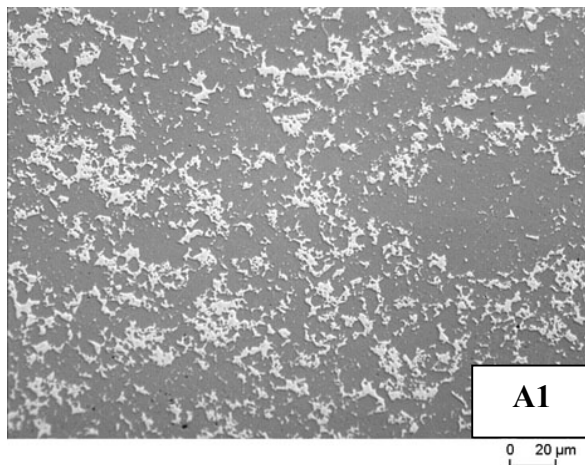
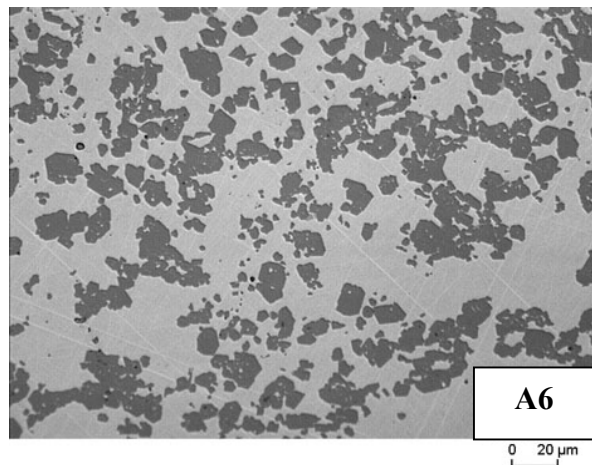
Typische Querschnitte der silicierten HWS-Varianten A4,A2 (Buchenfasern); Einfluss der Rohdichte.  
 Auflichtmikroskopie: Schwarz: Poren; dunkelgrau: Kohlenstoff; grau: Siliciumkarbid; hellgrau: Silicium



Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
	0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15	
10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
30	-----	A4	-----	A2	-----	-----	-----	-----	-----	-----
50	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Anhang 38:

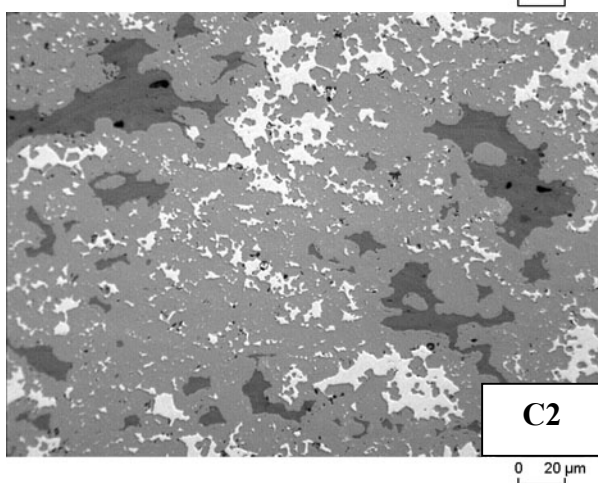
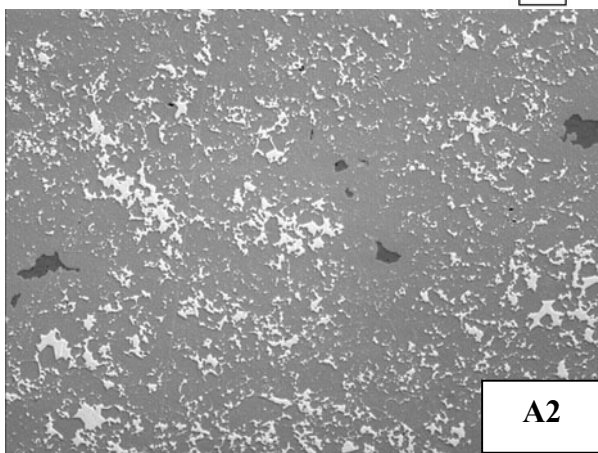
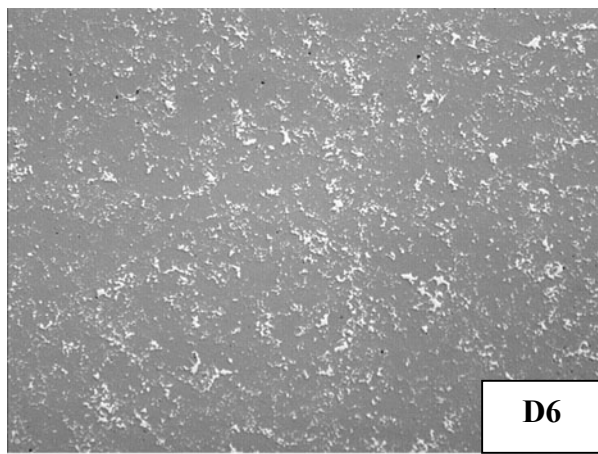
Typische Querschnitte der silicierten HWS-Varianten A6,A7,A8,A1 und A9 (Buchenfasern); Einfluss der Rohdichte. Auflichtmikroskopie: Schwarz: Poren; dunkelgrau: Kohlenstoff; grau: Siliciumkarbid; hellgrau: Silicium;



Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm³									
	0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15	
10	A6	A7	A8	A1	A9	-----	-----	-----	-----	
30	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
50	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	

Anhang 39:

Typische Querschnitte der silicierten HWS-Varianten D6,A2 und C2; Einfluss der Partikelgestalt. Auflichtmikroskopie: Schwarz: Poren; dunkelgrau: Kohlenstoff; grau: Siliciumkarbid; hellgrau: Silicium;



Anteil Bindemittel (JK63) in Mass-%	Rohdichte Holzwerkstoff in g/cm <sup>3</sup>									
	0,50	0,65	0,80	0,90	0,95	1,00	1,05	1,1	1,15	
0	-----	-----	-----	-----	-----	D6	-----	-----	-----	
10	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
30	-----	-----	-----	A2/C2	-----	-----	-----	-----	-----	
50	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	

## Anhang 40:

**C-Programm zur bildanalytischen Ermittlung einer kummulativen Porengrößenverteilung**

```

#include "quantim2.h"
#include <tiff.h>
#include <stdio.h>
main (int argc, char ** argv)
{

int AS, AZ, KS, APG, TH,BV,v, a, b, c, s, z,kv,gs,gsb,gsc,gsd,i,GP;
float PL,pz,PORO;
float *KR;
int ausz();
int *KRP, *AP;
int M[1500][1150];
image_c *bild; /* Deklaration und Speicherbelegung der Struktur
bild des Typs image_c */
bild = (image_c *) malloc(sizeof(image_c));
kv=0;BV = 0;
printf("Anzahl der Spalten:\n");
scanf("%d", &AS);
printf ("Anzahl Zeilen:\n");
scanf ("%d", &AZ);
printf("Pixellaenge in µm:\n");
scanf ("%f", &PL);
printf ("Anzahl der Kreisstufen:\n");
scanf ("%d", &KS);
printf ("Treshhold- Wert:\n");
scanf ("%d", &TH);
KR = (float *) (malloc (KS * sizeof(float)));
KRP = (int *) (malloc (KS * sizeof(int)));
AP = (int *) (malloc (KS * sizeof(int)));
for (z = 0; z < AZ;z++)
for (s = 0; s < AS;s++) M[s][z] = 0;
for (v = 0; v < KS; v++)
{
printf("Kreisstufen in µm:\n");
scanf("%f",&KR[v]);
}
for (v = 0; v < KS; v++) KRP[v] = rint (KR[v]/PL); /* Umwandeln der kreisradien in
Pixelaengen, rint: rundungsbefehl*/
i = KRP[KS-1]; /* i nimmt maximalen pixelradius an und dient als Abstand zum Rand*/
for (a = 0; a < KS; a++) /* Schleife zum Abarbeiten der Kreisradienstufen*/
{
GetImage (bild,argv[1]); /* Bilddatei wird in Arbeitsspeicher geladen und
ist als struktur Image_c*/
/*fuer die Analyse verfügbar*/
gBin (TH, 0, 255, bild); /* treshhold des Bildes je nach Treshholdeingabe*/
if (a==0) SaveImage (bild, "Threshold.tif");
if (a==0) APG = ausz(AS,AZ,i,bild);
for (z = 0+i; z < AZ-i ; z++) /* Schleife zum Abrastern der Zeilen*/
{
for (s = 0+i; s < AS-i; s++) /* Schleife zum Abrastern der Spalten*/
{
for (b = 1; b <= KRP[a]; b++) /* 1. Schleife zur Kreiskonstruktion*/
{
if (RPixel (s,z,bild) == 255) break;
if (BV == 1) break ;
for (c = -b; c <= b; c++) /* 2. Schleife fuer Kreiskonstruktion*/
{
if (RPixel (s + b, z + c, bild) == 255 && sqrt (c * c + b * b) - KRP[a] <=
sqrt (2)/2) BV = 1;
if (RPixel (s - b, z + c, bild) == 255 && sqrt (c * c + b * b) - KRP[a] <=
sqrt (2)/2) BV = 1;
if (RPixel (s + c, z + b, bild) == 255 && sqrt (c * c + b * b) - KRP[a] <=

```



```

sqrt (2)/2) BV = 1;
if (RPixel (s + c, z - b, bild) == 255 && sqrt (c * c + b * b) - KRP[a] <=
sqrt (2)/2) BV = 1;
kv++; gs = RPixel (s + b, z + c,bild); gsb= RPixel (s -b, z + b, bild);
gsc = RPixel (s + c, z + b, bild); gsd = RPixel (s + c, z - b,bild);
}
}
if (BV == 1) M[s][z] = 1; /* Falls Kreis nicht in Pore passt umwandeln des
                          zentrums in Fests Erosion*/
else M[s][z] = 0;
  BV = 0;
}
}
for (z = 0+i; z < AZ-i; z++)
  for (s = 0+i; s < AS-i; s++) if (M[s][z] == 1) WPixel(s,z,bild,255);
SaveImage (bild, "Erosion.tif"); /* verändertes Bild wir als Erosion.tif
                                gespeichert*/
for (z = 0+i; z < AZ-i; z++) /* Beginn der Dilatation, erneutes Abrastern
                              der Zeilen und Spalten*/
{
  for ( s = 0+i; s < AS-i; s++)
  {
    for (b = 1; b <= KRP[a]; b++) /* 1. Schleife fuer Kreiskonstruktion*/
    {
      if (RPixel (s,z,bild) == 0) break;
      if (BV == 1) break;
      for (c = -b; c <= b; c++) /* 2. Schleife für Kreiskonstruktion*/
      {
        if (RPixel (s + b, z + c, bild) == 0 && sqrt (c * c + b * b) - KRP[a] <= sqrt
(2)/2) BV = 1;
        if (RPixel (s - b, z + c, bild) == 0 && sqrt (c * c + b * b) - KRP[a] <= sqrt
(2)/2) BV = 1;
        if (RPixel (s + c, z + b, bild) == 0 && sqrt (c * c + b * b) - KRP[a] <= sqrt
(2)/2) BV = 1;
        if (RPixel (s + c, z - b, bild) == 0 && sqrt (c * c + b * b) - KRP[a] <= sqrt
(2)/2) BV = 1;
      }
    }
    if (BV == 1) M[s][z] = 1; /* falls kreis nicht in festsubstanz passt, umwandlung
                              des zentrums in pore, Dil.*/
    else M[s][z] = 0;
    BV = 0;
  }
}
for (z = 0+i; z < AZ-i; z++)
  for (s = 0+i; s < AS-i; s++) if (M[s][z] == 1) WPixel (s,z,bild,0);
SaveImage (bild,"Opening.tif"); /* veraendertes Bild wird als Opening.tif
                                gespeichert*/
for (z = 0+2*i; z < AZ-2*i; z++) /* beim auszählen der Porenpixel des jew.
                                openings einhalten des Abstands von 2 radien
                                (2*i)*/
  for (s = 0+2*i; s < AS-2*i; s++) /* dadurch werden die Randeefekte
                                    ausgeschaltet*/
  {
    if (RPixel (s,z,bild) == 0) AP[a]++;
    pz = ((double)AP[a]/(double)APG)*100;
    printf(" AP %d pz %f APG %d\n",AP[a],pz,APG);
    printf ("Anzahl Porenpixel bei jeweiligem Opening %f µm = %d
            Pixellängen: %d Pixel = %f Prozent\n", KR[a],KRP[a], AP[a],pz);
  }
}
printf("Anzahl der gesamten Porenpixel im ausgewähltem Ausschnitt: %d\n",APG);
GP = (AZ-4*i) * (AS-4*i); /* Bestimmung der Gesamtpixel des Ausschnitts, Abstand
                          berücksichtigt*/
PORO = ((double)APG/(double)GP)*100;
printf("Porosität: %f %\n",PORO);
}

```

```
int ausz(S,Z,j,image)
```

```
    int Z,S,j;
    image_c *image;
{
    int x,y ;
    int R;
R = 0;
for (y = 0+2*j; y < Z-2*j; y++)
    for (x = 0 +2*j; x < S-2*j; x++) if (RPixel(x,y,image) == 0) R++;
return(R);
}
```

## Anhang 41:

### C-Programm zur bildanalytischen Ermittlung des Porenumfang/Porenflächenverhältnisses sowie des Variationskoeffizienten der Porosität der Planquadrate

```

# include "quantim2.h"
# include <tiff.h>
# include <stdio.h>

main (int argc, char ** argv)

{

float PL,KLxmy, KLymy,PG, RPG, SUMxiQuadrat, SUMxi,
LAMDA,VARIANZ,INDEX,RANDgesamtmy,FLAECHEGesamtmy,HILF,TESTVAR,VARKO,VARKO2,HILF2,VA
RHILF;
int KLx,KLy,AZ,AS,APQx,APQy,APQG,TH,Zx,Zy,PPG,NPPG,h,z,s;
int PP[500][500], NPP[500][500];
float RP[500][500], RANDmy[500][500], FLAECHEmy[500][500],PORO[500][500];
image_c *bild;
bild = (image_c *) (malloc(sizeof(image_c)));

printf (" Anzahl Zeilen:\n");
scanf ("%d",&AZ);
printf(" Anzahl Spalten:\n");
scanf ("%d",&AS);
printf(" Kantenlänge in x-Richtung in Mikrometer:\n");
scanf("%f", &KLxmy);
printf("Kantenlänge in y-Richtung in Mikrometer:\n");
scanf ("%f", &KLymy);
printf ("Pixellänge in Mikrometer:\n");
scanf("%f", &PL);
printf("Treshhold:\n");
scanf ("%d", &TH);
GetImage(bild,argv[1]);/* Bild einlesen*/
gBin(TH,0,255,bild); /* treshhold */
h=0; PPG=0; NPPG=0; RPG=0;SUMxi = 0; SUMxiQuadrat=0, APQG=0,HILF = 0, HILF2 = 0;

KLx = rint(KLxmy/PL); /*umrechnen der Mikrometer in Pixel */
KLy = rint(KLymy/PL);
APQx = floor(AS/KLx);/* Bestimmung der Anzahl der Planquadrate in x bzw. y
richtung, floor rundet ab */
APQy = floor(AZ/KLy);

for (Zy = 0; Zy < APQy; Zy++) /* Schleife für Planquadrate in y-richtung*/
{
for (Zx = 0; Zx < APQx; Zx++) /* schleife für Planquadrate in x-richtung*/
{
for (z = Zy*KLy; z < Zy*KLy + KLy; z++) /* schleife zum Abrastern der zeilen in
den jeweiligen Planquadraten*/
{
for (s = Zx*KLx; s < Zx*KLx + KLx; s++) /* schleife zum Abrastern der spalten in
den jeweiligen Planquadraten*/
{
if (RPixel(s,z,bild) == 0) PP[Zx][Zy]++; /*Zählen der Porenpixel*/
else NPP[Zx][Zy]++; /*Zählen der Nichtporenpixel*/
if ( z >0 && z < AZ && s >0 && s < AS) /* um auf Randpixel zu testen,
muss ein Abstand von einem Pixel zum */
{
/* Bildrand eingehalten werden*/
if (RPixel(s,z,bild)==255) /* Beginn des Tests auf
Randpixel*/
{
if (RPixel(s+1,z,bild) == 0) h++;

```

```

if (RPixel(s-1,z,bild) == 0) h++;
if (RPixel(s,z+1,bild) == 0) h++;
if (RPixel(s,z-1,bild) == 0) h++;          /* ende des Randpixeltests*/
if (h == 1) RP[Zx][Zy]++;                /*Beginn Auszählen der Randpixel */
if (h == 2)
{
  if (RPixel(s+1,z,bild) == RPixel(s-1,z,bild)|| RPixel(s,z+1,bild) ==
      RPixel(s,z-1,bild)) RP[Zx][Zy] = RP[Zx][Zy]+2;
  else RP[Zx][Zy] = RP[Zx][Zy]+sqrt(2);
}
if (h == 3) RP[Zx][Zy] = RP[Zx][Zy]+3;
if (h == 4) RP[Zx][Zy] = RP[Zx][Zy]+4;    /*Ende Auszählen Randpixel*/
h=0;
}
}
}
}
}

for (Zy = 0; Zy < APQy; Zy++)
{
  for (Zx = 0; Zx < APQx; Zx++)
  {
    PPG = PPG + PP[Zx][Zy];
    NPPG = NPPG + NPP[Zx][Zy];
    RPG = RPG + RP[Zx][Zy];
    RANDmy[Zx][Zy] = RP[Zx][Zy] * PL;
    FLAECHEmy[Zx][Zy] = PP[Zx][Zy] * PL* PL;
    PORO[Zx][Zy] = (float)PP[Zx][Zy]/((float)KLx*(float)KLy);
    SUMxiQuadrat = SUMxiQuadrat + PP[Zx][Zy]*PP[Zx][Zy];
  }
}
RANDgesamtmy = RPG * PL;
FLAECHEgesamtmy = PPG * PL*PL;
PG = APQx*KLx*APQy*KLy;
SUMxi = PPG;
APQG = APQx * APQy;
LAMDA = (float)PPG/(float)APQG;
VARIANZ = (SUMxiQuadrat - ((SUMxi*SUMxi)/APQG))/(APQG-1);
for (Zy = 0; Zy < APQy; Zy++)
  for (Zx = 0; Zx < APQx; Zx++)
  {
    HILF = HILF + (PP[Zx][Zy] - LAMDA)*(PP[Zx][Zy] - LAMDA);
    HILF2 = HILF2 + (PORO[Zx][Zy] - (PPG/PG))* (PORO[Zx][Zy] - (PPG/PG));
  }
TESTVAR = HILF/(APQG-1);
VARHILF = HILF2/(APQG-1);
INDEX = TESTVAR/LAMDA;
VARKO = (sqrt(TESTVAR)/LAMDA)*100;
VARKO2 = (sqrt(VARHILF)/(PPG/PG))*100;
printf("vaianz %f Testvarianz % f Lamda %f\n", VARIANZ,TESTVAR,LAMDA);
for (Zy = 0; Zy < APQy; Zy++)
{
  for (Zx = 0; Zx < APQx; Zx++)
  {
    printf("Anzahl Porenpixel, Nichtporenpixel, Umfang/Fläche [1/my] im Planquadrat
x= %d y= %d PP: %d NPP: %d U/F [1/my]: %f PORO:
%f\n",Zx,Zy,PP[Zx][Zy],NPP[Zx][Zy],RANDmy[Zx][Zy]/FLAECHEmy[Zx][Zy],PORO[Zx][Zy]);
  }
}
printf("vaianz %f Testvarianz % f Lamda %f\n", VARIANZ,TESTVAR,LAMDA);

printf("Anzahl Planquadrate: %d\n",APQG);
printf("Gesamtporenpixelanzahl: %d = %f µm²= %f Prozent Nichtporenpixelanzahl:
%d Umfang-Flächenverhältnis(gesamt) [1/my]: %f\n",
PPG,FLAECHEgesamtmy, (PPG/PG)*100, NPPG, RANDgesamtmy/FLAECHEgesamtmy);
printf("Gesamtpixelanzahl des gewählten Ausschnitts: %f\n", PG);
printf("DispersionsIndex nach COX bei Planquadratgröße in x-Richtung %f my und y-
Richtung %f my: %f\n", KLxmy,KLymy,INDEX);

```

```
printf("Variationskoeffizien der Pixelbelegung: %f Prozent      Variationskoeffizient  
der Porosität: %f\n", VARKO, VARKO2);  
}
```

## 12 VORTRÄGE UND VERÖFFENTLICHUNGEN

### 12.1 Vorträge

**Materials Week 2002 in München:** *Development of specific wood-based composites as precursors for biomorphic SiC-ceramics.*

**28<sup>th</sup>International Cocoa Beach Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, Cocoa Beach, Florida, USA (Januar 2004):** *High strength SiSiC ceramics derived from fine wood powders*

### 12.2 Veröffentlichungen

- Hofenauer, A.;** Treusch, O.; Tröger, F.; Wegener, G.; Fromm, J; (2002): *Development of specific wood-based composites as precursors for biomorphic SiC-ceramics.* Proc. of Materials Week 2002 in Munich; Deutsche Gesellschaft für Materialkunde, Frankfurt
- Treusch, O.; **Hofenauer, A.;** Tröger, F.; Wegener, G.; Fromm, J.; Gahr, M.; Schmidt, J.; Krenkel, W.: *Biomorphic Silicon Carbide Ceramics from Wood and Wood-Based Materials* in Proc. of 1. European Wood Conference, Hamburg, Germany, October 7 – 10, **2002**
- Gahr, M.; Schmidt, J.; Krenkel, W.; **Hofenauer, A.;** Treusch, O.: *SiC-Keramiken auf der Basis von Holzwerkstoffen* in Verbundwerkstoffe (Eds.: H. P. Degischer), WILEY-VCH, Weinheim, Germany, **2003**, p. 383
- Hofenauer, A.;** Treusch, O.; Tröger, F.; Wegener, G.; Fromm, J.; Gahr, M.; Schmidt, J.; Krenkel, W. (**2003**): *Dense reaction infiltrated Silicon/Silicon Carbide ceramics derived from wood based composites*, Advanced Engineering Materials 5, S. 794 – 799
- Treusch, O.; **Hofenauer, A.;** Tröger, F.; Fromm, J.; Wegener, G (2004): *New porous carbon materials from wood-based materials*, Proc. of Carbon **2003** in Oviedo
- Hofenauer, A.;** Treusch, O.; Tröger, F.; Gahr, M.; Schmidt, J.; Krenkel, W.; Wegener, G.; Fromm, J.: *High strength SiSiC ceramics derived from fine wood powders*, Proc. of 28<sup>th</sup>International Cocoa Beach Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, Cocoa Beach, Florida, USA (Januar **2004**)
- Gahr, M.; Schmidt, J.; **Hofenauer, A.;** Treusch, O.: *Dense SiSiC ceramics derived from different wood-based composites: Processing, Microstructure and Properties*, High Temperature Ceramic Matrix Composites (HT-CMC 5) – Proceedings, **2004**, on CD
- Treusch, O.; **Hofenauer, A.;** Tröger, F.; Fromm, J.; Wegener, G (2004): *Basic Properties of Specific Wood-Based Materials Carbonised in a Nitrogen Atmosphere*, Wood Science and Technology Online First June **2004**

**Erklärung:**

Ich versichere, dass ich diese Dissertation selbständig angefertigt, nicht anderweitig für Prüfungszwecke vorgelegt, keine anderen als die angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, sowie wörtliche und sinngemäße Zitate als solche gekennzeichnet habe.

Eichenau,.....

Andreas Hofenauer