

Von Knochen, Holz und Zähnen

Durch gezielte Strukturierung bringt die Natur Materialien mit erstaunlicher Festigkeit oder Elastizität hervor – Materialwissenschaftler können von ihnen lernen.

Peter Fratzl

Biologische Materialien wie Holz, Knochen oder Zähne sind im Laufe der Evolution von der Natur für ihre jeweilige Anwendung optimiert worden. Die Bauprinzipien dieser Gewebe, ihre Eigenschaften und ihre Funktion liefern für die Materialwissenschaft wichtige Erkenntnisse, die sich für „biomimetisches“ Design von neuartigen Werkstoffen einsetzen lassen. Anstatt viele (teure) Grundstoffe zu verwenden, kommt die Natur für den Großteil ihrer Materialien mit relativ wenigen Grundelementen aus, die gezielt strukturiert werden. Die meisten dieser Prinzipien sind noch unbekannt oder physikalisch unverstanden und bieten ein noch kaum erkundetes Betätigungsfeld für den Materialphysiker. Mögliche Anwendungen liegen in der Entwicklung von Werkstoffen für die Biomedizin (z. B. Knochenersatzmaterialien), aber auch für neuartige Sensoren oder intelligente Materialien.

Der wesentliche Unterschied zwischen biologischen Materialien und künstlichen Werkstoffen liegt in der Art, wie diese hergestellt werden. Während biologische Gewebe grundsätzlich dynamisch sind, also wachsen und sich permanent erneuern, sind künstliche Werkstoffe meist statisch und müssen für eine möglichst lange Lebensdauer konzipiert sein (Abb. 1). Es ist klar, dass daraus unterschiedliche Prinzipien für die Optimierung folgen [1].

Das erste Merkmal ist das Wachstum, das sich die Fähigkeit vieler Makromoleküle zur Selbstorganisation zu Nutze macht. Das Prinzip der Selbstorganisation wird zunehmend zur Synthese neuartiger (nanostrukturierter) Materialien erforscht und genutzt [2]. Physikalisch lässt es sich als Phasenumwandlung beschreiben.

Zweitens sind praktisch alle biologischen Materialien hierarchisch aufgebaut. Das bedeutet, dass es keine Längenskala gibt, oberhalb der das Material als homogen betrachtet werden kann. Die Grenzen zwischen Konstruktion und Werkstoff verschwinden. Knochen und Holz sind ausgezeichnete Beispiele dafür und werden weiter unten noch im Detail besprochen. Obwohl die chemische Zusammensetzung der beiden Materialien völlig unterschiedlich ist, besitzen sie bemerkenswerte Ähnlichkeiten im Aufbau. Auf der obersten hierarchischen Ebene sind sie jeweils zelluläre Festkörper, mit beträchtlichen Hohlräumen im Inneren: Holz ist

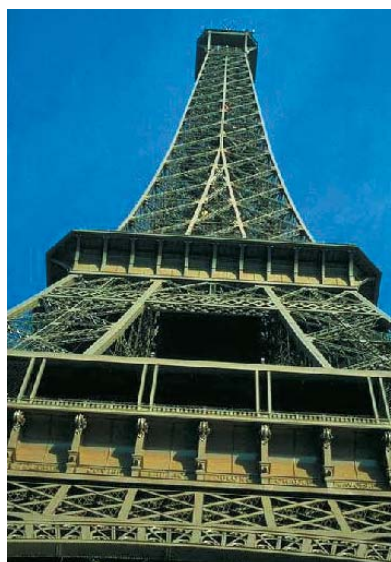


Abb. 1: Eiffelturm und Baum haben eins gemeinsam: Ihre Strukturen sollen das Erreichen einer großen Höhe ermöglichen. In beiden Fällen ist die Höhe im Wesentlichen durch das Knicken unter Eigenlast

begrenzt. Zellulär aufgebautes Material hat daher Vorteile: Beim Eiffelturm verringert eine Fachwerkstruktur die mittlere Dichte, beim Holz eine Bienenwabenstruktur.

im Wesentlichen aus parallelen Röhren, den Holzzellen aufgebaut, das Innere eines Wirbelknochens ist ein dreidimensionales Netzwerk aus Verstreben, den Trabekeln. Auf der untersten Ebene sind beides (Nano-)Verbundmaterialien. Die Holzzellwand besteht aus Zellulosefibrillen mit nur wenigen Nanometern Durchmesser in einer Matrix aus Hemizellulose und Lignin. Der Knochen ist ein mit harten Nanopartikeln aus Kalziumphosphat verstärktes organisches Gewebe (überwiegend aus Kollagen).

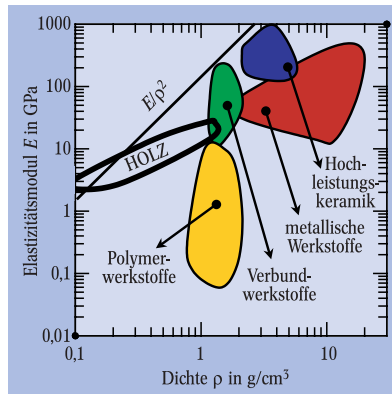
Drittens ist die Natur in der Lage, das Material durch geeignete Strukturierung für die jeweilige Funktion zu optimieren. So besitzen ein Röhren-, ein Wirbelknochen oder auch die Schädeldecke – entsprechend ihrer jeweiligen mechanischen Funktion – nicht nur eine andere Form, sondern auch einen gänzlich anderen inneren Aufbau. Die mechanischen Eigenschaften eines Knochens lassen sich nicht ohne Berücksichtigung aller Hierarchieebenen verstehen [3, 4]. Im technischen Bereich hingegen geschieht die Optimierung normalerweise durch die Werkstoffauswahl.

Schließlich besitzen biologische Materialien noch die Fähigkeit, sich an geänderte Umweltbedingungen

Prof. Dr. Peter Fratzl, Erich Schmid Institut für Materialwissenschaft der Österreichischen Akademie der Wissenschaften und Montanuniversität Leoben, Jahnstr. 12, 8700 Leoben, Österreich.
E-Mail: fratzl@unileoben.ac.at

anzupassen und sich sogar selbst zu reparieren. Beide Merkmale zeichnen „intelligente“ Werkstoffe aus. In der Praxis ist man aber noch weit davon entfernt, diese Prinzipien systematisch anzuwenden. Werkstoffe werden im Allgemeinen so dimensioniert, dass entsprechendes Überlasten und auch Materialermüdung bis zu einem gewissen Grad toleriert werden. Natürlich ist diese Art des Designs vergleichsweise nicht sehr ökonomisch. Die Natur hat dieses Problem so gelöst, dass

Abb. 2: In einer so genannten Ashby-Karte wird der Elastizitätsmodul E gegen die Dichte ρ aufgetragen (nach [10]). Mit „Holz“ werden die holztypischen Eigenschaften parallel zur Faserrichtung bezeichnet. Die Daten vieler ähnlicher Werkstoffe sind jeweils zu Bereichen zusammengefasst. Die Gerade bezeichnet eine Linie mit gleichen Werten von E/ρ^2 . Offensichtlich übertrifft Holz in diesem Parameter alle anderen eingezeichneten Materialien.



das Material ständig im Auf- oder Umbau ist. Interessanterweise weisen hier Holz und Knochen unterschiedliche Strategien auf: Der Baum kann Holz nur anbauen, also defektes Material nicht entfernen. Das führt zu Verdickungen und Verkrümmungen, die sich alle recht gut mechanisch verstehen lassen [5]. Knochen hingegen befinden sich in einem ständigen Umbau. Spezialisierte Zellen (Osteoklasten) entfernen altes Gewebe, und andere Zellen (Osteoblasten) bauen neues Gewebe an. Die biologische Steuerung dieses komplizierten Vorgangs ist nicht vollständig geklärt. Es ist aber gesichert, dass die biologische Aktivität auf mechanischen Stimulus reagiert. Physikalische Modelle

gehen davon aus, dass neues Material dort angelagert wird, wo die größten mechanischen Dehnungen auftreten [6]. Mittels Computersimulationen kann gezeigt werden, dass die mechanisch günstigste Struktur (größte Steifigkeit bei geringstem Materialeinsatz) dem tatsächlichen Inneren eines Knochens schon recht ähnlich sieht [7]. Der ständige Knochenumbau hat auch eine wesentliche Konsequenz für die Kontrolle der Materialermüdung: Nachdem das Knochenmaterial ja nicht über die Möglichkeiten einer plastischen Verformung wie in Metallen verfügt, wird bei hohen Belastungen mechanische Energie durch Mikrorissbildung abgebaut [4]. Mikrorisse sind aber irreversible Schädigungen, die nur deshalb nicht gefährlich werden, weil geschädigte Zonen durch den Knochenumbau stets erneuert werden.

Anpassung des Materials an die Funktion am Beispiel des Baumes

Die Funktion des Stammes ist es, die Blätter des Baums ans Licht zu bringen, was eine große Höhe erfordert. Dazu ist natürlich ausreichend steifes Material erforderlich. Die Steifigkeit des Materials wird durch den Elastizitätsmodul E charakterisiert. Das Hookesche Gesetz definiert den Elastizitätsmodul ähnlich einer Federkonstante als das Verhältnis zwischen Spannung und Dehnung: $\sigma = E\varepsilon$. Die Spannung σ ist die angelegte Kraft pro Querschnittsfläche und die Dehnung ε die Verlängerung des Materials pro Einheitslänge. Die Proportionalität zwischen Spannung und Dehnung gilt wie bei vielen Materialien nur für kleine Verformungen. Bei größeren Dehnungen ist das Verhalten weitaus komplexer und es treten irreversible Verformungen auf. Im Holz ist das natürlich keine plastische Verformung wie in Metallen, sondern hat mit dem Entstehen von Mikrorissen und dem Brechen kleiner Mikrofaser zu tun. Bei zunehmender Dehnung wird die Schwächung des Materials irgendwann so groß, dass es zum Versagen kommt. Die kritische Dehnung dafür bezeichnen wir als Bruchdehnung ε_m . Falls das Material bei diesen großen Dehnungen nicht mehr linear elastisch ist, lässt sich die dabei auftretende Bruchspannung σ_m nicht mehr einfach aus der Bruchdehnung (durch Multiplikation mit dem Elastizitätsmodul) ausrechnen. E und ε_m bezeichnen sehr unterschiedliche Kenngrößen des Materials. Spröde Keramik ist steif (großes E) mit geringer Dehnbarkeit (kleines ε_m). Gummi hingegen ist sehr dehnbar (ε_m groß) mit geringer Steifigkeit (kleines E). Stahl wird vielfach als Strukturwerkstoff eingesetzt, weil er Steifigkeit und Dehnbarkeit kombiniert (großes E , aber nicht zu geringes ε_m).

Erstes Optimierungskriterium für einen Baumstamm

Wie hoch kann ein Baumstamm werden, bevor er unter dem eigenen Gewicht durch Knicken versagt (wir vernachlässigen das Gewicht der Äste für diese Abschätzung)? Für das Knicken unter Eigenlast einer unten eingespannten und oben freien zylindrischen Säule ist die kritische Höhe

$$H_c = (\beta EI / q)^{1/3}$$

(Die Berechnung geht bereits auf Euler zurück, vgl. Übungsbeispiel 7 in §21 von [8]). Das Flächenträgheitsmoment für einen kreisförmigen Stammquerschnitt D ist $I = \pi D^4 / 64$. Das Gewicht pro Einheitslänge des Zylinders ist $q = \pi g D^2 \rho / 4$, wobei g die Erdbeschleunigung und ρ die Massendichte des Holzes bezeichnen. Die Konstante β ($\approx 1,87$) ist die erste Nullstelle der Bessel-Funktion $J_{-1/3}$ ($\beta = 0$). Die gesamte Masse des Stamms m ist begrenzt, da der Baum nicht beliebig viele Moleküle (Zellulose usw.) produzieren kann. Durch Einsetzen in die Gleichung oben erhält man,

$$H_c = \left(\frac{\beta E m}{4 \pi g \rho^2 H_c} \right)^{1/3},$$

oder

$$H_c^4 = \frac{\beta}{4 \pi g} m \frac{E}{\rho^2}.$$

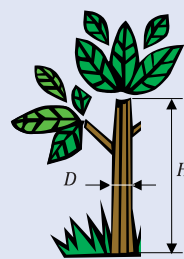
Daraus folgt, dass – bei gegebener Masse – die höchste Säule mit jenem Material gebaut werden kann, das den höchsten Wert von E/ρ^2 besitzt. Der Vergleich verschiedener Werkstoffe mittels

einer Ashby-Karte (Abb. 2) zeigt, dass Holz in diesem Parameter kaum zu übertreffen ist.

Die gleiche Formel erlaubt aber noch eine andere Betrachtung. Holz ist ein zelluläres Material, das im Wesentlichen aus parallelen Hohlröhren besteht (Abb. 3). Diese zahlreichen Hohlräume verringern natürlich die Dichte des Holzes. Bezeichnet man die Dichte des Zellwandmaterials mit ρ_0 , so ist die relative Dichte $x = \rho / \rho_0$. Der zelluläre Aufbau des Holzes ist vergleichbar mit einer Bienenwabenstruktur, da sie entlang der Stammachse translationsinvariant ist. Für solche Strukturen berechnet sich der Elastizitätsmodul entlang der Achse aus jenem des Zellwandmaterials, E_0 , mit $E = x E_0$ [8]. Eingesetzt in die Formel oben ergibt sich:

$$H_c^4 = \frac{\beta}{4 \pi g} m \frac{E_0}{\rho_0^2} \frac{1}{x}.$$

Das heißt, dass bei gegebener Masse und gegebenem Zellwandmaterial der Stamm um so höher wachsen kann, je geringer die relative Dichte des zellulären Aufbaus ist, d. h. je größer die Hohlräume sind. (Siehe aber Infokasten „Weitere Optimierungskriterien für einen Baumstamm“)



Um mit dem geringstmöglichen Materialaufwand die höchstmögliche Säule zu errichten, sollte ein Material gewählt werden, das einen hohen Wert von E/ρ^2 besitzt, wobei E der Elastizitätsmodul und ρ die Dichte sind. Der Grund dafür kann mit einfachen Überlegungen leicht

nachvollzogen werden (siehe Infokasten „Erstes Optimierungskriterium für einen Baumstamm“). Für die Auswahl von Werkstoffen für diverse Anwendungen hat Ashby eigene Karten entwickelt, auf denen die Eigenschaften verschiedenster Materialien eingetragen sind [8]. Auf einer solchen „Ashby-chart“ (Abb. 2) sind auf der Abszisse die Dichte und auf der Ordinate der Elastizitätsmodul logarithmisch aufgetragen. Für Holz ist der Wert von E/ρ^2 offensichtlich größer als für die meisten künstlichen Strukturwerkstoffe; der wesentliche Grund dafür ist die relativ niedrige Dichte von Holz. Eine niedrige Dichte lässt sich mit einem zellulären Aufbau des Materials erreichen, etwa als Fachwerk- konstruktion (Abb. 1) oder als Bienenwabenstruktur. Letzteres trifft auf Holz zu (Abb. 3), welches aus vielen parallelen Röhren zusammengesetzt ist.

Die Holzzellwand ist allerdings keineswegs ein homogenes Material, sondern ein Faserverbund aus Zellulosefasern und einer Matrix aus Lignin und Hemizellulose. Lignin ist eine hochpolymere Verbindung, die dem Holz Steifigkeit verleiht. Hemizellulose besteht – ähnlich wie die Zellulose – aus Zuckerketten, allerdings von geringerer Länge, und verbindet die Zellulosefibrillen mit der eigentlichen Ligninmatrix. Während die Zellulosefibrillen zum Teil kristallin aufgebaut sind, haben sowohl Lignin als auch die Hemizellulose amorphes Charakter. In den letzten Jahren gelang es zu zeigen, dass sich die Holzeigenschaften über weite Bereiche des Elastizitätsmoduls und der Bruchdehnung durch den so genannten Mikro fibrillenwinkel (μ) anpassen lassen [11–17]. Dabei handelt es sich, wie in Abb. 3 gezeigt, um den Spiralwinkel der Zellulosefibrillen innerhalb der Holzzellwand. Durch den Einsatz von Röntgenbeugungsmethoden zur Messung von μ wurde es möglich, in der gleichen Probe den Mikro fibrillenwinkel und das mechanische Verhalten zu messen [14]. Abb. 4 zeigt den Zusammenhang zwischen Mikro fibrillenwinkel μ einerseits sowie Bruchdehnung und Elastizitätsmodul der Zellwand in axialer Richtung andererseits. Die vergleichsweise steifen (weil teilkristallinen) Zellulosefibrillen, die in der Fichte nur einen Durchmesser von rund 2,5 nm haben [13], winden sich um die Holzzelle und bilden eine rechtshändige Helix [15]. Wenn $\mu = 0$, dann wird die Zugbelastung der Holzzelle direkt auf die Zellulosefibrillen übertragen. Die Bruchdehnung der Holzzelle entspricht daher auch der Bruchdehnung von Zellulose (in der Größenordnung von etwa 1 %). Gleichzeitig ist der Elastizitätsmodul besonders hoch (Abb. 4). Bei größeren Werten von μ verhalten sich die Zellulosefibrillen innerhalb einer Zelle ähnlich wie eine Spiralfeder. Die Bruchdehnung ist daher deutlich größer und der Elastizitätsmodul kleiner [16]. Besonders bemerkenswert ist der enorme Variationsbereich dieser Parameter um mehr als einen Faktor 10!

Eingesetzt wird der Spiralwinkel von der Natur of-

fenbar zur Optimierung der Eigenschaften des Baumstamms in Funktion des Alters (Abb. 5). In jungen Bäumen ist das Holz auf Biegsamkeit, später zunehmend auf Steifigkeit optimiert [11]. Da auch der Stamm des jungen Baums nicht unter Eigenlast oder unter der Last der Krone knicken darf, stellt sich die Frage, wieso eine Verringerung des Elastizitätsmoduls um mehr als eine Größenordnung (Abb. 4) in Kauf genommen wird.

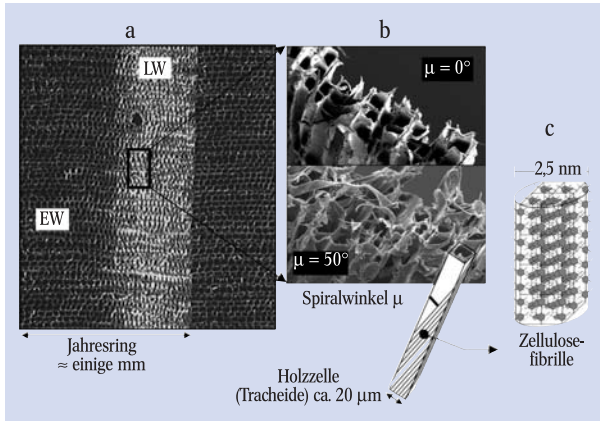


Abb. 3:

Hierarchische Struktur von Fichtenholz.

- a) Erste hierarchische Ebene: Der Querschnitt durch einen Stamm zeigt eine Abfolge von Jahresschichten aus Früh- (EW) und dichterem Spätholz (LW) [11]. Die Breite der Jahresschichten (im mm-Bereich) hängt von den jeweiligen Klimabedingungen ab.
- b) In der zweiten hierarchischen Ebene ist Fichtenholz ein zelluläres Material. Es besteht aus parallelen Röhren (den Holzzellen, oder Tracheiden) mit einem Durchmesser von etwa 20 μm . Eine davon ist schematisch gezeichnet. Die Zellwand (dritte hierarchische Ebene) ist ein Faserverbund aus Zellulosefibrillen, die sich mit einem Spiralwinkel (μ) um die Zelle herum winden, in einer Matrix aus Lignin und Hemizellulose. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen Bruchflächen für Holz mit verschiedenen Spiralwinkeln (aus [12]).
- c) Kristalliner Bereich einer Zellulosefibrille. Die Dicke der Fibrillen ist etwa 2,5 nm [13].

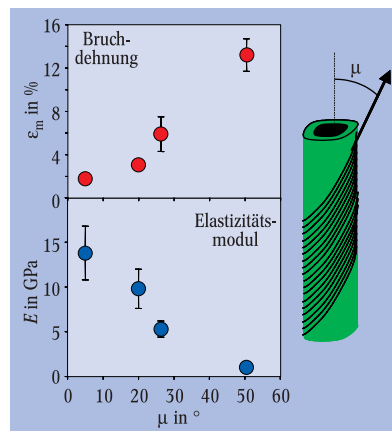


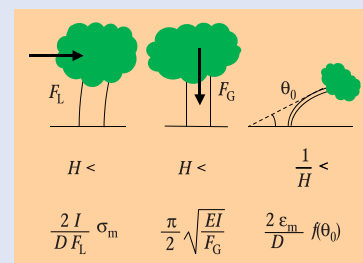
Abb. 4:

Bruchdehnung ϵ_m und Elastizitätsmodul E als Funktion des Mikro fibrillenwinkels μ im Fichtenholz [16].

Weitere Optimierungskriterien für einen Baumstamm

Das Knicken unter Eigenlast ist nur ein mögliches Versagensmuster für einen Baumstamm. Drei weitere Möglichkeiten werden hier betrachtet (nach [11]). Im ersten Fall (links) biegt sich der Stamm auf Grund einer seitlich einwirkenden Kraft F_L , die der Einfachheit halber auf der Höhe der Krone (H oberhalb des Bodens) angenommen ist. Die Höhe des Stamms ist in diesem Fall durch die Bruchspannung σ_m begrenzt. Im zweiten Fall (Mitte) knickt der Stamm durch die Last der Krone. Ähnlich wie beim Knicken durch Eigenlast, ist die Höhe durch den Elastizitätsmodul begrenzt. Im letzten Fall (rechts) biegt sich der Stamm (oder auch der Ast) bis zu einem

maximalen Winkel θ_0 , ohne zu brechen. Damit kann z. B. die Schneelast von einem Ast abrutschen oder ein dünner Stamm sich bis zum Boden biegen (in diesem Beispiel ist $\theta_0 = 90^\circ$). Die begrenzendes Größe für diese Verformung ist die Bruchdehnung ϵ_m . Die Höhe des Stamms ist (im Gegensatz zu den anderen Fällen) nicht nach oben, sondern nach unten begrenzt. Für die Funktion f gibt es übrigens einen nicht besonders komplizierten analytischen Ausdruck [11].



Eine Analyse verschiedener Belastungsmuster (siehe Infokasten „Weitere Optimierungskriterien für einen Baumstamm“) zeigt, dass eine hohe Bruchdehnung (trotz verringertem Elastizitätsmodul) einen Vorteil bringt, wenn ein Stamm (oder auch ein Ast) die Belastung durch eine große Durchbiegung abwerfen kann. Beispiele wären ein Bäumchen, das sich bis zum Boden biegt und dadurch beliebig hoher Windbelastung standhält, oder auch ein Ast, der sich bis zum Abrutschen einer Schneelast durchbiegt.

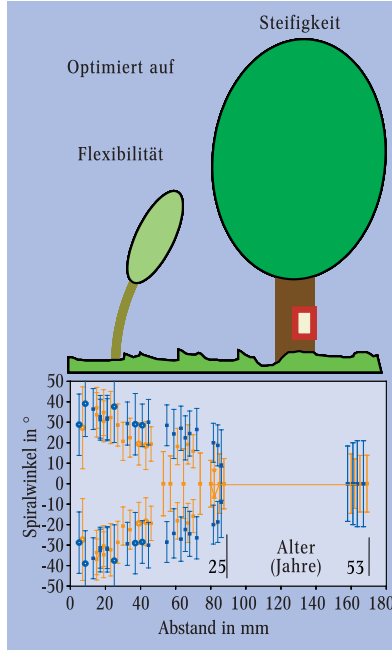


Abb. 5: Junge Bäume sind auf Biegsamkeit optimiert, ältere auf Steifigkeit. Dies zeigt eine Darstellung des Mikrofibrillenwinkels μ im Stamm einer Föhre als Funktion des Abstands von der Stammmitte. Im Inneren des Stammes herrschen große Werte von μ vor, d. h. der Stamm des jungen Baums ist auf Flexibilität optimiert. Später wird zunehmend steifes Holz außen angelagert und die Biegesteifigkeit des Stammes nimmt zu (orange = Spätholz, blau = Frühholz) [11].

Tatsächlich zeigen auch Äste große Mikrofibrillenwinkel und damit eine hohe Bruchdehnung. Bei einer genauen Analyse der Verteilung von μ in einem Ast (Abb. 6) zeigte sich, dass sie stark vom Alter (das heißt Gewicht) des Astes abhängt [17]. Insbesondere ist die Situation an der Oberseite eine ganz andere als an der Unterseite, was auf Grund des Belastungsmusters eines Astes kaum verwunderlich ist. Die Oberseite steht meist unter Zug-, die Unterseite unter Druckspannungen. Das äußert sich zum Beispiel darin, dass die Holz-zellen auf der Druckseite (man spricht deshalb auch

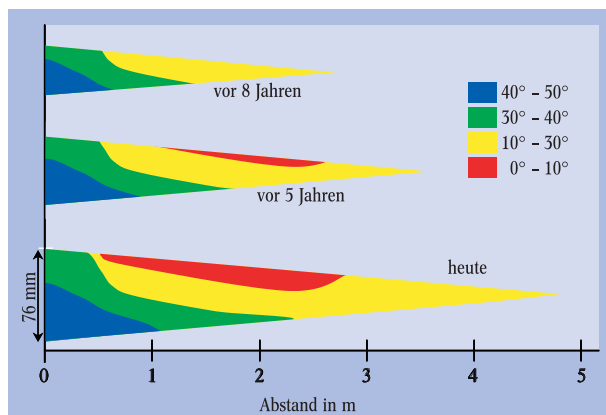


Abb. 6: Die Verteilung des Mikrofibrillenwinkels μ im Ast einer Fichte hängt neben dem Alter des Astes auch vom vorherrschenden Belastungsmuster ab. In einer Reihe von Scheiben – bei verschiedenen Abständen vom Stamm aus dem Ast geschnitten – wurde μ entlang einer Linie von der Unterseite bis zur Oberseite des Astes gemessen. Die Analyse der Jahrringe erlaubte schließlich die Rekonstruktion der Situation vor fünf und vor acht Jahren [17].

von Druckholz) einen eher runden Querschnitt und einen höheren Ligninanteil haben. Im zugbelasteten und im normalen Holz ist dieser Querschnitt eher rechteckig, wie in Abb. 3b gut zu sehen. Ganz allgemein ist bekannt, dass Holz unter Druck entlang der Faserrichtung wesentlich leichter versagt als unter Zug, was wohl auf das Knicken der Holzzellen unter Druck zurückzuführen ist. In diesem Lichte kann über die Bedeutung der progressiven Versteifung des Astes an der Oberseite (roter Bereich in Abb. 6) spekuliert werden. Der junge Ast hat praktisch überall Werte von $\mu \geq 10^\circ$. Besonders groß ist μ an der Verbindung zum Stamm, wo ja bei Biegung die größten Dehnungen auftreten. Das bestätigt unsere Vermutung, dass der Ast Flexibilität braucht, um große Lasten (z. B. Schnee) abwerfen zu können. Erst mit zunehmendem Alter (und daher Gewicht und Länge) treten an der Oberseite Versteifungen mit $\mu \approx 0^\circ$ auf, welche die neutrale Achse nach oben verschieben. Eine mögliche Funktion könnte es sein, damit den (besonders gefährdeten) Druckbereich zu entlasten.

Der Baum besitzt also die Fähigkeit, das Material, welches er im Laufe der Jahre synthetisiert, kontinuierlich auf wechselnde Anforderungen anzupassen. Diese Anpassung geschieht auf allen hierarchischen Ebenen und betrifft die Form des Stammes und der Äste [5], den zellulären Aufbau (z. B. die Form des Zellquerschnitts) und schließlich auch den Nanobereich, wo unterschiedliche Spiralwinkel der Zellulosefibrillen Steifigkeit und Bruchdehnung steuern. All das setzt voraus, dass lebende Zellen in der Lage sind, mechanische Belastungen wahrzunehmen und für eine optimale Materialsynthese umzusetzen. Wie dieser Prozess im Detail funktioniert, ist noch kaum erforscht.

Knochen – ein optimiertes, teilchenverstärktes Polymermaterial

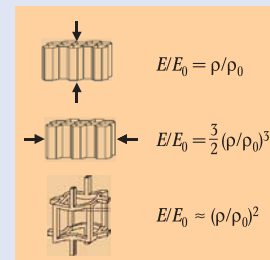
Auch Knochen haben einen hierarchischen Aufbau, wie Abb. 7 zeigt. Auf der obersten Ebene besteht der Wirbelknochen zum Beispiel aus einem zellulären Ma-

Mechanische Eigenschaften von zellulären Materialien

Gibson und Ashby besprechen in ihrem Buch verschiedenste Situationen und Belastungsfälle [9]. Man ist von einem vollständigen Verständnis der Eigenschaften von zellulären Strukturen wie Schäumen, Bienenwaben, Fachwerken etc.

Rechts sind einige Skalengesetze der Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls von der scheinbaren Dichte $\alpha = \rho/\rho_0$ angegeben. Ähnliches wurde von Gibson und Ashby auch für Festigkeiten und andere wichtige Größen abgeschätzt. Für Bienenwaben-

strukturen (auch das Holz kann in erster Näherung so beschrieben werden, Abb. 1) ist der Elastizitätsmodul natürlich richtungsabhängig. Für Belastungen parallel zur Röhrenrichtung (oberes Bild) ist der Elastizitätsmodul einfach proportional zu α . Für Belastungen quer dazu ist der Elastizitätsmodul wesentlich geringer und skaliert mit α^3 (Mitte). Das untere Bild symbolisiert einen offenen



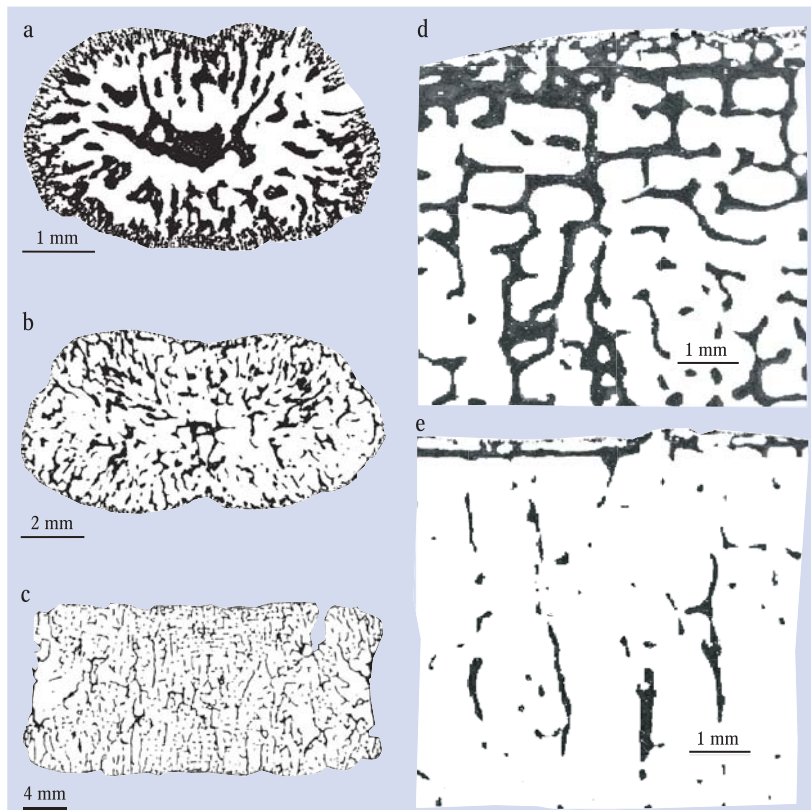
porigen Schaum, etwa das Innere eines Wirbelknochens (Abb. 7). In diesem Fall skaliert der Elastizitätsmodul mit α^2 .

terial mit hoher Porosität (Spongiosa). Im Gegensatz zum Holz handelt es sich aber nicht um eine Bienenwabenstruktur, sondern um ein dreidimensionales Netzwerk von Trabekeln aus Knochenmaterial. Das hat auch einen gravierenden Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften (siehe Infokasten „Mechanische Eigenschaften von zellulären Materialien“). Bei abnehmender Materialmenge verliert ein dreidimensionaler offener Schaum wesentlich schneller an Steifigkeit als eine Bienenwabenstruktur, nämlich mit dem Quadrat der effektiven Dichte des Materials anstatt nur proportional dazu [9].

Wie in Abb. 8 zu sehen, ist die Vorstellung des spongiösen Knochens als ein zufälliges offenes Netzwerk weit von der Realität entfernt. Tatsächlich besitzen die Trabekel Vorzugsrichtungen, die sich auch noch mit dem Alter ändern können. Abb. 8 zeigt Querschnitte durch einen menschlichen Wirbelknochen in verschiedenen Altersstufen. Im embryonalen Knochen sind die Verstrebungen im Wesentlichen radial angeordnet, was vermutlich für eine ungerichtete Druckbelastung von außen ideal ist. Kurz nach der Geburt wird die Trabekelarchitektur dramatisch umgebaut, und es entstehen vorzugsweise senkrechte und waagerechte Verstrebungen. Bedenkt man die typische Belastungsrichtung in einer Wirbelsäule, so zeigt sich, dass die Verstrebungen jeweils den Hauptspannungsrichtungen folgen. Schon vor 130 Jahren wurde die Hypothese aufgestellt, dass die Struktur sich jeweils optimal an die typische mechanische Belastung anpasst [19]. Nach seinem Entdecker wird es das Wolffsche Gesetz genannt. Wolff verglich das Innere eines Knochens mit einer gotischen Kathedrale, in der ja auch Verstrebungen den Hauptspannungsrichtungen folgen.

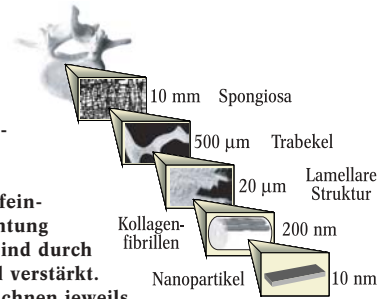
Das typische Muster im Inneren des Wirbelknochens ändert sich erst wieder mit der Alterskrankheit Osteoporose, die einen Verlust an Knochenmaterial in diesem Bereich bedingt. Der offensichtlichste Effekt ist daher auch die Abnahme der Anzahl und Dicke der Trabekel (Abb. 8). Interessanterweise scheinen aber vertikale und horizontale Verstrebungen nicht gleichmäßig zu verschwinden. Die vertikalen (und bei Normalbelastung wichtigeren) senkrechten Trabekel bleiben besser erhalten. Auch das könnte als eine Ausprägung des Wolffschen Gesetzes be-

Abb. 8: Der strukturelle Aufbau des menschlichen Wirbelknochens verändert sich mit dem Alter. Dies belegen senkrechte Querschnittsaufnahmen, in denen die Mineralphase mithilfe der Rückstreuungselektronenmikroskopie dargestellt wurde [18]. Die radialen Verstrebungen im Wirbelknochen eines Embryos sind eher auf ungerichtete Druckbelastungen ausgelegt (a). Schon 5 Wochen nach der Geburt ist die Struktur dramatisch umgebaut (b). Senkrechte und waagerechte Verstrebungen sind entstanden, die im Laufe der Jahre immer stärker ausgebildet werden; (c) zeigt die Struktur eines 8 Jahre alten Wirbelknochens, (d) die eines 14 Jahre alten. Das typische Muster ändert sich erst wieder mit der Alterskrankheit Osteoporose; (e) zeigt die Struktur eines 86 Jahre alten Wirbelknochens.



trachtet werden. Im Extremfall, wenn nur noch senkrechte Trabekel vorhanden sind, ist die Geometrie wieder die einer Bienenwabenstruktur. Wie schon früher besprochen, wirkt sich für solche Strukturen die Verringerung der effektiven Dichte weniger stark auf die Steifigkeit aus als für ein drei-dimensionales Netzwerk (siehe Infokasten „Mechanische Eigenschaften von zellulären Materialien“).

Abb. 7: Hierarchischer Aufbau des menschlichen Wirbelknochens. Die Spongiosa ist das schaumförmige Innere und wird aus untereinander vernetzten Trabekeln aufgebaut. Die Trabekel bestehen aus Kollagenfibrillen, die zu Lamellen zusammengefasst sind. Innerhalb jeder Lamelle sind die Kollagenfibrillen parallel zueinander. In aufeinanderfolgenden Lamellen ist diese Faserrichtung jeweils verdreht [3]. Die Kollagenfibrillen sind durch Nanopartikel aus Kalziumphosphat-Mineral verstärkt. Die Größenangaben in der Abbildung bezeichnen jeweils die senkrechte Dimension des Kastens.



Die Verstrebungen des zellulären Materials (Trabeculae) bestehen aus einer laminaren Anordnung von Kollagenfasern, die durch Nanopartikel aus Kalziumphosphat-Mineral verstärkt sind. Kollagen ist ein etwa 300 nm langes Molekül, das aus drei helixförmig umeinander gewundenen Proteinketten besteht. Die Kollagenmoleküle bilden Fibrillen, in welche die Mineralpartikel des Knochens eingelagert sind. Kollagen ist das häufigste Strukturprotein in unserem Körper. Außer im Knochen findet man es in Sehnen, Blutgefäßen, der Haut, der Hornhaut und vielen anderen Bindegeweben. Im Knochen wie auch anderen Gewebstypen im Körper der Säugetiere ergeben sich die besonderen mechanischen Eigenschaften erst durch das Zusammenwirken aller hierarchischen Ebenen im Auf-

bau des Gewebes [3, 4]. Für ein besseres Verständnis der Eigenschaften des Knochens ist es daher sehr wichtig, die Beschaffenheit des Nanokomposits (wie Textur der organischen Matrix, sowie Größe, Form, Ausrichtung, Menge und Zusammensetzung der eingelagerten Nanopartikel) mit jener des zellulären Materials (Größe, Dicke und Anordnung der Trabekel) in Verbindung zu bringen. Das gelingt durch die Kombination verschiedener physikalischer Messmethoden, die mehrere hierarchische Ebenen gleichzeitig erfassen. Einen wesentlichen Fortschritt brachten Raster-Röntgenbeugungsmethoden [14, 20, 21]. Wie in Abb. 9 gezeigt, wird die Probe durch einen feinen Röntgenstrahl gerastert. Das Beugungsbild liefert Information über den Aufbau des Nanokomposits am Ort des einfallenden Strahls. Zusätzliche Information im Mikrometer-Bereich (das heißt, über den Aufbau des zellulären Materials) erhält man durch das Rastern, wobei die Auflösung durch den Durchmesser des Röntgenstrahls gegeben ist (etwa $100\ \mu\text{m}$ an Laboreinrichtungen [20] und im Bereich weniger μm mit Synchrotronstrahlung [14, 21]). Ein typisches Ergebnis ist, dass die Ausrichtung des Verbundmaterials (der Kollagenfasern und der länglichen Nanopartikel) der Ausrichtung der Trabekel folgt (Abb. 9). Da die Richtungen der Trabekel im Wesentlichen jenen der Hauptspannungen folgen, gilt wohl das gleiche für die Faserrichtung des Verbundmaterials.

Schließlich zeigt sich auch, dass je nach Knochenkrankung (bzw. auch bei Therapien von Osteoporose) ein Einfluss auf ganz unterschiedliche Ebenen der Knochenstruktur möglich ist [24]. Wie schon erwähnt findet während des gesamten Lebens eine Struktur-optimierung des Knochens durch biologischen Umbau statt. Dadurch haben krankheitsbedingte Defekte auf

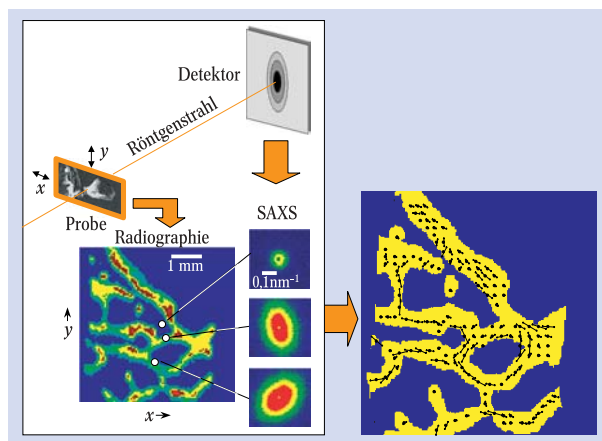


Abb. 9: Raster-Röntgenkleinwinkelstreuung an menschlichem spongiosen Knochen (z. B. Biopsie aus dem Beckenkamm). Die etwa $0,2\ \text{mm}$ dicke Probe ist in Kunstharz eingebettet und wird durch einen feinen Röntgenstrahl gerastert. Die blauen Bereiche in der Radiographie (links) entsprechen den Hohlräumen zwischen den Trabekeln (grün bis rot). Die drei mit SAXS bezeichneten Bilder sind mit dem Röntgendetektor aufgenommen und zeigen das unter kleinen Winkeln gebeugte Signal von der jeweiligen Probenstelle in einer Falschfarbendarstellung (rot = hohe, blau = niedrige Intensität). Der Durchmesser des Röntgenstrahls definiert dabei die Rasterauflösung. Die Auswertung der Streubilder liefert z. B. die lokale Orientierung der Mineral-Nanopartikel, die rechts durch Balken dargestellt ist. Ergebnisse solcher Untersuchungen zeigen, dass der Aufbau des Knochens sowohl auf der Mikro- wie auf der Nanometer-Ebene optimiert ist (nach [20]).

einer Strukturebene auch Auswirkungen auf alle anderen. Ein besseres Verständnis der Zusammenhänge zwischen den hierarchischen Ebenen wird auch helfen, Knochenkrankungen und deren Einfluss auf die Frakturhäufigkeit zu verstehen.

Gradientenmaterial Zahn

Das Zahnbein (Dentin) besteht – ähnlich dem Knochen – aus teilchenverstärktem Kollagen. Da dieses Material aber zum Kauen zu weich wäre, ist es mit einer sehr harten Schicht (dem Zahnschmelz) überzogen, welche fast ausschließlich aus dem Mineral Kalziumphosphat aufgebaut ist. Kürzlich wurden detaillierte Untersuchungen des Zahnbeins mittels einer Kombination von lokal auflösenden Techniken durchgeführt [22]. Die lokalen mechanischen Eigenschaften wurden mit Nanoindentierung im Rasterkraftmikroskop gemessen, die lokale Verteilung der Mineralpartikelmenge mit Rückstreuerelektronenmikroskopie und die mittlere Dicke der Partikel als Funktion des Ortes mit Röntgenkleinwinkelstreuung (Abb. 10). Es zeigt sich, dass das Zahnbein ein Gradientenmaterial ist, d. h. ein Werkstoff, bei dem sich gewisse Eigenschaften (z. B. von der Oberfläche nach innen) mehr oder weniger kontinuierlich ändern. Im Dentin sind es der Elastizitätsmodul und die Härte, welche vom Schmelz zur Wurzel hin stetig zunehmen. Das ist bemerkenswert, weil dadurch ein Minimum des Elastizitätsmoduls direkt an der Grenze zwischen Dentin und Schmelz entsteht (Der Schmelz ist ja viel härter als das Dentin), wodurch die Ausbreitung von Rissen verhindert wird [22]. Die Frage ist, wodurch die Gradierung der Eigenschaften des Dentins erreicht wird. Die erste Vermutung ist, dass die zusätzliche Versteifung durch eine Erhöhung des Mineralanteils erreicht wird. Tatsächlich nimmt der Mine-

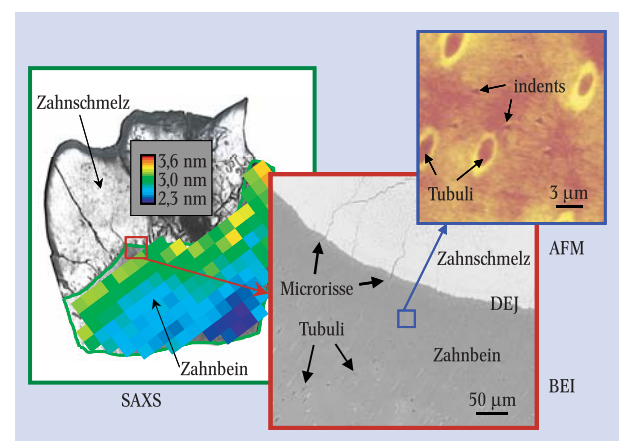


Abb. 10: Dentin im Zahn ist – ähnlich wie der Knochen – ein durch Kalziumphosphat-Partikel verstärktes Kollagengewebe. Die Abb. zeigt typische Ergebnisse der Untersuchungen mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS), Rückstreu-Rasterelektronenmikroskopie (BEI) und Rasterkraftmikroskopie mit Nanoindentierung (AFM) an der selben Probe. SAXS gibt die Dicke der Mineralpartikel (dargestellt mittels Farbcodierung im linken Bild), BEI deren Volumenanteil (heller Grauwert ist hoher Mineralanteil) und Nanoindentierung die Härte und den Elastizitätsmodul. Übrigens sind die Härteeindrücke im Bild links oben gut zu erkennen („indents“). DEJ steht für „dentin-enamel junction“ und bezeichnet die Grenze zum Zahnschmelz. Die Tubuli sind feine Versorgungskanäle im Dentin. Der Elastizitätsmodul nimmt vom Schmelz in Richtung Wurzel zu. Nachdem der Schmelz wesentlich steifer als das Dentin ist, entsteht ein Minimum des Elastizitätsmoduls an der Grenze, was die Ausbreitung von Rissen erschwert [22]. Der steigende Elastizitätsmodul korreliert mit einer Abnahme der Partikeldicke.

ralgehalt von der Grenze zum Zahnschmelz in Richtung zur Zahnwurzel leicht zu – aber viel zu wenig, um die Veränderung des Elastizitätsmoduls zu erklären. Es zeigt sich aber, dass der Elastizitätsmodul – selbst bei konstanter Menge an Einlagerungsteilchen – mit abnehmender Dicke der Teilchen zunimmt [22]. Das ist nur durch eine besondere Anordnung der Mineralplättchen in der organischen Matrix erklärbar [23]. Die Beobachtung, dass die sehr dünnen (2 bis 4 nm dicken) Mineralplättchen im Gewebe in großen Bereichen parallel angeordnet sind, führte zu dem Vorschlag, dass die steifen Teilchen in einer versetzten Anordnung (die durch die Struktur der Kollagenfibrillen vorgegeben wird) Scherspannungen auf die Matrix übertragen und sie auf diese Weise versteifen. Je geringer der Abstand zwischen den Plättchen, desto geringer der Hebel, über den die Scherspannungen wirken. Damit kann sogar die relativ weiche Kollagenmatrix beträchtliche Kräfte übertragen. Im Knochen lässt sich durch dieses Verbundprinzip – bei gegebener Menge an harter Phase – eine Versteifung der organischen Matrix um mehrere Größenordnungen erreichen. Der entscheidende Parameter ist das Aspektverhältnis (das heißt das Verhältnis von Länge zu Dicke) der Verstärkungsteilchen. Je größer das Aspektverhältnis, desto größer die erreichbare Versteifung. Auch dieses Beispiel des Zahns zeigt deutlich, dass Funktionsoptimierung alle hierarchischen Ebenen einschließt. Die große Herausforderung ist, die Prinzipien der Optimierung zu erkennen und zu überprüfen. Noch schwieriger ist es, das komplexe Zusammenspiel der Hierarchien vom Nanokomposit bis zur makroskopischen Form zu ergründen.

Ausblick

Die Erforschung dieser Prinzipien, nach denen die Natur ihre Materialien auslegt, verfolgt ein doppeltes Ziel: Einerseits wird deren Verständnis zur Entwicklung neuartiger, biomimetischer Werkstoffe führen. Beispiele könnten zelluläre Materialien mit optimierter Architektur oder Nanokomposite mit speziellen Eigenschaften sein. Solche Materialien könnten für Implantate oder andere biomedizinische Anwendungen eingesetzt werden. Ein zweites Ziel, z. B. bei der Erforschung des Knochens, ist es auch, Krankheitsbilder und ihre Auswirkung auf die Frakturhäufigkeit besser zu verstehen und so Beiträge zu Diagnose und zur Entwicklung von Therapien zu leisten.

*

Allen an den besprochenen Projekten beteiligten Mitarbeitern und Kooperationspartnern der letzten Jahre sei besonders gedankt, unter anderen: J. Färber, H. Gupta, I. Jäger, J. Keckes, H. Lichtenegger, O. Paris, W. Tesch, I. Zizak (Erich Schmid Institut, Leoben, A); M. Müller, Ch. Riekel (ESRF, Grenoble, F); H. Amenitsch, S. Bernstorff (ELETTRA, Trieste, I), I. Burgert, A. Reiterer, S. Tschegg (Univ. Bodenkultur, Wien, A); B. Grabner, P. Roschger, K. Klaushofer (Ludwig-Boltzmann Institut für Osteologie, Wien, A).

Literatur

- [1] Eine Einführung gibt z. B. *G. Jeronimidis*, in: *Structural Biological Materials – Design and Structure-Property Relationships* (Hrsg. *M. Elices*), Kap. 1 & 2, S. 1–29, Pergamon, Amsterdam, 2000. Siehe auch: *P. Fratzl*, *Physik in unserer Zeit* **5**, 196 (1999).
- [2] *S. Mann* (Hrsg.), *Biomimetic Materials Chemistry*, VCH-Verlag, Weinheim 1996.

- [3] *S. Weiner, H. D. Wagner*, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **28**, 271 (1998).
- [4] *J.-Y. Rho, L. Kuhn-Spearing, P. Zioupos*, *Med. Engng. & Phys.* **20**, 92 (1998).
- [5] *C. Mattheck, H. Kubler*, *Wood – The internal optimization of trees*. Springer, Berlin 1995.
- [6] *R. Huiskes, R. Ruimerman, G. H. van Lenthe, J. D. Janssen*, *Nature* **404**, 704 (2000).
- [7] *H. E. Pettermann, T. J. Reiter, F. G. Rammerstorfer*, *Arch. Comp. Meth. Eng.* **4**, 295 (1997)
- [8] *L. D. Landau, E. M. Lifshitz*, *Theory of Elasticity* (Course in Theoretical Physics, 7), Pergamon, Oxford 1986.
- [9] *L. J. Gibson, M. F. Ashby*, *Cellular solids, structure and properties*, Cambridge University Press 1997.
- [10] *M. F. Ashby*, *Materials selection in mechanical design*, 2. Aufl., Butterworth, Oxford 1999.
- [11] *H. Lichtenegger, A. Reiterer, S. E. Stanzl-Tschegg, P. Fratzl*, *J. Struct. Biol.* **128**, 257 (1999).
- [12] *A. Reiterer, H. Lichtenegger, P. Fratzl, S. E. Stanzl-Tschegg*, *J. Mater. Sci.* **36**, 4681 (2001).
- [13] *H. F. Jakob, D. Fengel, S. E. Tschegg, P. Fratzl*, *Macromol.* **28**, 8782 (1995).
- [14] *O. Paris, I. Zizak, H. Lichtenegger, P. Roschger, K. Klaushofer, P. Fratzl*, *Cell. Mol. Biol.* **46**, 993 (2000).
- [15] *H. Lichtenegger, M. Müller, O. Paris, Ch. Riekel, P. Fratzl*, *J. Appl. Cryst.* **32**, 1127 (1999).
- [16] *A. Reiterer, H. Lichtenegger, S. Tschegg, P. Fratzl*, *Phil. Mag A* **79**, 2173 (1999).
- [17] *J. Färber, H. C. Lichtenegger, A. Reiterer, S. Stanzl-Tschegg, P. Fratzl*, *J. Mater. Sci.* **36**, 5087 (2001).
- [18] *P. Roschger, B. M. Grabner, S. Rinnerthaler, W. Tesch, M. Kneissel, A. Berzlanovich, K. Klaushofer, P. Fratzl*, *J. Struct. Biol.* **136**, 126 (2001)
- [19] *J. Wolff*, *Archiv für pathologische Anatomie und Physiologie* **50**, 389 (1870).
- [20] *S. Rinnerthaler, P. Roschger, H. F. Jakob, A. Nader, K. Klaushofer, P. Fratzl*, *Calcif. Tissue Int.* **64**, 422 (1999).
- [21] *I. Zizak, O. Paris, P. Roschger, S. Bernstorff, H. Amenitsch, K. Klaushofer, P. Fratzl*, *J. Appl. Cryst.* **33**, 820 (2000).
- [22] *W. Tesch, N. Eidelman, P. Roschger, F. Goldenberg, K. Klaushofer, P. Fratzl*, *Calcif. Tissue Int.* **69**, 147 (2001).
- [23] *I. Jäger, P. Fratzl*, *Biophys. J.* **79**, 1737 (2000).
- [24] *P. Fratzl, K. Klaushofer*, *J. Mineralstoffwechsel* **2**, 12 (2001).

Der Autor

Peter Fratzl, Jahrgang 1958, ist gebürtiger Wiener. Nach dem Ingenieursdiplom an der Ecole Polytechnique in Paris promovierte er 1983 an der Universität Wien im Fach Physik. 1991 habilitierte Fratzl sich in der Festkörperphysik. Nach Stationen in Wien, Berlin, New York, New Jersey und Edinburgh nahm er 1997 eine Gastprofessur in München an. Seit 1998 ist er nun Direktor des Erich-Schmid-Instituts für Materialwissenschaft der Österreichischen Akademie der Wissenschaften und leitet das Metallphysik-Institut an der Universität Leoben. Der Zusammenhang zwischen (Nano-)Strukturen und mechanischen Eigenschaften komplexer Materialien und biologischer Strukturen ist einer seiner Forschungsschwerpunkte. Die Beschäftigung Fratzls mit den Knochen geht übrigens auf den Einfluss seiner Frau Nadja zurück, die ihn als Zellbiologin vor mehr als zehn Jahren für dieses Thema begeistert hat. Seit damals ist Fratzl auch freier Mitarbeiter am Ludwig-Boltzmann-Institut für Osteologie in Wien. Inzwischen konzentrieren sich die familiären Abendgespräche im Hause Fratzl mehr auf die beiden Kinder, gelegentliche wissenschaftliche Kooperationen entstehen dennoch immer wieder.

