

Texturen und Eigenschaften biologischer Materialien

Lars Raue



**“Kristallographische Texturen und richtungsabhängige
mechanische Eigenschaften des Exoskeletts des
amerikanischen Hummers sowie Texturen
weiterer Biomaterialien”**

Lars Raue

**Kristallographische Texturen
und richtungsabhängige mechanische Eigenschaften
des Exoskeletts des amerikanischen Hummers
sowie Texturen weiterer Biomaterialien**

Bibliografische Information der *Deutschen Nationalbibliothek*

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <<http://dnb.ddb.de>> abrufbar.

ISBN: 978-3-86664-423-6

Zugl.: Aachen, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Diss., 2008

Dissertation, RWTH Aachen

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt.

Alle Rechte, auch die der Übersetzung, des Nachdruckes und der Vervielfältigung des Buches, oder Teilen daraus, vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Warenbezeichnungen, usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

This document is protected by copyright law.

No part of this document may be reproduced in any form by any means without prior written authorization of the publisher.

alle Rechte vorbehalten | all rights reserved

©John Yen - Fotolia.com (Coverbild)

© **mbv** 2008

Nordendstr. 75 - 13156 Berlin – 030-45494866
verlag@menschundbuch.de – www.menschundbuch.de

**Kristallographische Texturen und richtungsabhängige mechanische
Eigenschaften des Exoskeletts des amerikanischen Hummers sowie
Texturen weiterer Biomaterialien**

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der
Rheinisch -Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von **Dipl.-Geow.**

Lars Raue

aus Marburg a.d. Lahn

Berichter: Professor Dr.-Ing. Dierk Raabe
Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Günter Gottstein

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Juni 2008

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar

Ich möchte hiermit folgenden Personen meinen Dank für die Unterstützung bzw. Betreuung sowohl im Vorfeld als auch während der Erstellung dieser Arbeit aussprechen:

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dierk Raabe (MPI f. Eisenforschung) für die fachlich sehr fundierte Einführung in das Thema der Biomaterialien, für zahlreiche Denkanstöße und für die gute Betreuung während meiner Arbeit;

Herrn Prof. Dr. Günter Gottstein (IMM, RWTH Aachen) für die Übernahme des Korreferats;

Herrn Dr.-Ing. Helmut Klein (GZG, Universität Göttingen) für die sehr gute Betreuung vor und während der Erstellung dieser Arbeit, die zur Verfügung gestellte Fachliteratur und die fortwährende Hilfe bei Fragen;

Herrn Dr. Helge Fabritius (MPIE) für die fachkundige Unterstützung in allen biologischen Fragen;

Frau Dr. Patricia Romano (MPIE), Herrn Dipl.-Ing. Christoph Sachs (MPIE), Herrn M.Sc. Ali al Sawalmih (MPI f. Kolloid- und Grenzflächenforschung), Herrn Dr.-Ing. Sangbong Yi (TU-Clausthal), Frau Dr. Andrea Preusser (Continental, Hannover), Frau Dr. Caterina Tommaseo (GZG) und Frau Dr. habil. Heidrun Sowa (GZG) für die Hilfe bei den verschiedensten Fragestellungen;

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Hans-Joachim Bunge † (TU-Clausthal) für das in mich gesetzte Vertrauen;

Herrn Heiner Bartels (GZG) für jederzeitige technische Hilfe;

den Mitarbeitern des Geowissenschaftlichen Zentrums Göttingen (GZG) der Georg-August-Universität Göttingen sowie speziell Herrn Prof. Dr. Werner F. Kuhs und den Mitarbeitern der Abteilung für Kristallographie für die sehr gute Kooperation während der gesamten Zeit meiner Arbeit;

meiner Frau Christine.

Abstract

Most biological materials fulfil very special tasks and possess properties which could not even be achieved with latest man-made materials. The apparent “technological” advance of some biomaterials is the result of an enhancement over million years by evolution. Hence it is not astonishing that various man-made materials are built after the model of nature. To learn from nature and to transfer the results, one must understand the inner construction of natural materials in detail. Many materials scientific details have been already studied, but one special structural aspect which has not yet been studied in detail is the occurrence of pronounced crystallographic and topological orientation distributions in such biological materials.

A general strong relationship exists between crystallographic and morphological textures and the resulting mechanical and functional anisotropy of crystalline materials. In biological matter this aspect seems to be of particular importance since natural constructions exploit the presence of structural anisotropy of its natural ingredients in a much more efficient and elegant way than usually encountered in man-made structural materials used in engineering constructions.

The chosen model organism to look at in detail is the American lobster - *Homarus americanus*. With the texture investigations and further calculations done for this work, a variety of new information could be obtained. For example it was possible to determine the textures of the two crystalline phases of the exoskeleton of the American lobster. With these information about the texture of the chitin phase, which is actual the same in all examined parts, the spatial orientation of the chitin chains could be determined (parallel to the sample surface). Also the structural model for the hierarchical organisation of the lobsters exoskeleton proposed by Raabe *et al.* 2005a could be supported and proved. With the texture data from calcite phase, characteristic for each examined part of the lobster, the direction dependence of the elastic modulus was determined for this phase. The calculated anisotropy could be correlated thereby in a logical way with the respective mechanical requirements of each part of the lobster. Hence the obtained information can be seen as a helpful contribution for the deeper understanding of the structure and the function of the lobsters exoskeleton.

Except the detailed analysis of the American lobster further biological materials have been examined, e.g. crab, horseshoe crab, enamel of a human tooth, teeth of a domestic sow and an european beaver, ivory, beech wood and the shell of a hen`s egg. Thereby it should be determined first, if these materials are examinable at all with the methods used here and which materials would be interesting and worth, to be examined in detail in future. Analysing these materials, also relatively new methods have been used, e.g. the combined rietveld texture analysis. This method is of particular importance dealing with biological materials, since it represents an "elegant" solution, in order to cope with overlapped pole figures (also from different phases).

The enamel of human teeth turned out to be the most interesting and worthwhile material for further future examinations, since only little about the inner structure is known up to now and later on from texture information also physical properties could be calculated. Continuing this work, e.g. new fillings for cavities in teeth could be found with equal properties as enamel itself, because fillings nowadays often posses mechanical properties far away from those of dental enamel itself. So the destruction of healthy teeth by abrasion from the harder fillings of opposing teeth could be avoided.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Motivation	2
3. Theoretische Grundlagen	4
3.1. Orientierung	4
3.2. Textur	6
3.3. Texturmessung	7
3.4. Polfiguren	8
3.5. Orientierungsverteilungsfunktion (OVF / ODF)	10
3.6. Polfigurüberlappung	17
3.7. Fasertexturen	19
3.8. Berechnung physikalischer Eigenschaften aus der Textur	20
4. Texturmessverfahren	23
4.1. Röntgenmessungen	23
4.2. Synchrotronmessungen	27
4.2.1. Das Programm MAUD	30
5. Charakterisierung des Probenmaterials	36
5.1. Der Hummer <i>Homarus americanus</i>	36
5.1.1. Biologie des Hummers <i>Homarus americanus</i>	36
5.1.2. Mineralogie des Hummers <i>Homarus americanus</i>	38
5.1.2.1. Kristallographische Daten der Chitin-Phase	38
5.1.2.2. Kristallographische Daten der Calcit-Phase	39
5.1.3. Probenentnahme, -lokation und -nomenklatur	39
5.2. Weitere untersuchte biologische Materialien	41
5.2.1. Taschenkrebs	42
5.2.2. Pfeilschwanzkrebs	43
5.2.3. Menschlicher Zahnschmelz	43
5.2.4. Zahn eines Hausschweins	45
5.2.5. Zahn eines Bibers	46
5.2.6. Elfenbein	46
5.2.7. Buchenholz	48
5.2.8. Schale eines Hühnereies	48

6. Darstellung der Ergebnisse.....	50
6.1. Detailliertes Beispiel der Berechnung der Orientierungsverteilungsfunktion anhand einer ausgewählten Probe des Hummers.....	50
6.1.1. Detailliertes Beispiel der Texturbestimmung für die Chitin-Phase	54
6.1.2. Detailliertes Beispiel der Texturbestimmung für die Calcit-Phase.....	61
6.2. Ergebnisse aller Texturberechnungen für die Chitin-Phase.....	70
6.3. Ergebnisse aller Texturberechnungen für die Calcit-Phase	76
6.3.1. Ergebnisse der Texturberechnungen für die Calcit-Phase der "crusher claw".	77
6.3.2. Ergebnisse der Texturberechnungen für die Calcit-Phase der "pincher claw"	78
6.3.3. Ergebnisse der Texturberechnungen für die Calcit-Phase des "carapace"	79
6.4. Ergebnisse der Berechnungen der Richtungsabhängigkeit des Elastizitätsmoduls der Calcit-Phase.....	81
6.5. Orientierungsbeziehung zwischen Calcit und Chitin im Hummer.....	90
6.6. Ergebnisse weiterer Biomaterialien	94
6.6.1. Taschenkrebis.....	94
6.6.2. Pfeilschwanzkrebis.....	98
6.6.3. Menschlicher Zahnschmelz.....	101
6.6.4. Zahn eines Hausschweins.....	106
6.6.5. Zahn eines Bibers	108
6.6.6. Elfenbein	109
6.6.7. Buchenholz.....	111
6.6.8. Schale eines Hühnereies.....	112
7. Vergleich der Ergebnisse und Diskussion.....	113
7.1. Ergebnisse der Texturberechnungen für den Hummer	113
7.2. Ergebnisse der Berechnung des Elastizitätsmoduls der Calcit-Phase für den Hummer.....	114
7.3. Orientierungsbeziehung zwischen Calcit und Chitin im Hummer.....	116
7.4. Vergleich der Ergebnisse der weiteren Biomaterialien.....	117
8. Fehlerbetrachtung	122
8.1. Mögliche Fehlerquellen der Messungen und Berechnungen	122
8.2. Mögliche materialbedingte Fehlerquellen.....	124
9. Zusammenfassung.....	126
Literaturverzeichnis	128
Abbildungsverzeichnis / -nachweis	132

1. Einleitung

Thema der vorliegenden Dissertation ist die Berechnung kristallographischer Texturen der Phasen des Exoskeletts des amerikanischen Hummers sowie die Berechnung damit verbundener, richtungsabhängiger mechanischer Eigenschaften, wie z.B. des Elastizitätsmoduls. Bei der Untersuchung biologischer Materialien, die zumeist einen komplexen, hierarchischen Aufbau haben, kann insbesondere die Texturanalyse ein wichtiges Hilfsmittel sein, da sich mit den gewonnenen Informationen über die Anordnung der Kristallite z.B. mikrostrukturelle Beobachtungen deuten, erklären und zum Teil sogar begründen lassen. Grundlage vieler komplexer, hierarchischer Strukturen ist dabei zumeist eine Fasertextur.

Abgesehen von der detaillierten Texturuntersuchung inklusive Berechnung der Orientierungsverteilungsfunktion für die beiden kristallinen Phasen Chitin und Calcit des amerikanischen Hummers wird außerdem ein Überblick über Texturen und Texturmerkmale weiterer, ausgesuchter Biomaterialien gegeben. Dabei konnte für diese Materialien (insbesondere für das Exoskelett des Taschenkrebsses und den menschlichen Zahnschmelz), wie auch für den Hummer selbst, die Textur erstmals detailliert über die Orientierungsverteilungsfunktion beschrieben werden. Aufgrund dieser Ergebnisse war es somit möglich, zukünftige interessante biologische Untersuchungsmaterialien zu finden.

In dieser Arbeit werden zunächst die theoretischen Grundlagen der Texturanalyse anhand der Reihenentwicklungsmethode nach Bunge (*Bunge 1969, Park & Bunge 1991 und Bunge 1993*) vorgestellt. Hierbei wird besonders auf die Problematik der Polfigurüberlappung eingegangen und eine Möglichkeit zur Berücksichtigung dieser aufgezeigt, sowie auf besondere Eigenschaften im Zusammenhang mit Fasertexturen und auf die Berechnung physikalischer Eigenschaften wie z.B. der Richtungsabhängigkeit des Elastizitätsmoduls aus Texturinformationen.

Im weiteren Verlauf werden verschiedene Texturmessverfahren (mittels konventioneller Röntgenstrahlung und Synchrotronstrahlung) vorgestellt. In diesem Kontext werden Lösungen speziell für Probleme, die bei der Untersuchung von Biomaterialien auftreten, wie z.B. mehrfache Polfigurüberlagerung (auch von mehreren Phasen), anhand der kombinierten Rietveld-Texturanalyse (mit dem Programm MAUD, *Lutterotti et al. 1999 & Lonardelli et al. 2005*) aufgezeigt. Diese Methode erlaubt z.B. auch an bisher nicht zu untersuchenden Materialien eine vollständige Texturanalyse durchzuführen.

Es folgt eine kurze Abhandlung zur Charakterisierung der jeweils wichtigen biologischen und kristallographischen Merkmale der untersuchten Materialien sowie zur Orientierung der Proben.

Danach wird die detaillierte Prozedur einer vollständigen Texturanalyse mittels der Reihenentwicklungsmethode nach Bunge (*Bunge 1969, Park & Bunge 1991 & Bunge 1993*) anhand eines Beispiels vorgestellt, wobei speziell auf Schwierigkeiten im Zusammenhang mit biologischen Materialien eingegangen wird. Nachfolgend werden die jeweiligen Ergebnisse der Texturuntersuchungen und Berechnungen der Richtungsabhängigkeit des Elastizitätsmoduls für die untersuchten Proben der verschiedenen Biomaterialien dargestellt.

Im Anschluss werden die Ergebnisse der Untersuchungen interpretiert, diskutiert und untereinander verglichen. Dabei lassen sich bereits bekannte, mikrostrukturelle Beobachtungen und Bauprinzipien nun durch Texturinformationen belegen und in Verbindung mit der Berechnung der Richtungsabhängigkeit des Elastizitätsmoduls auch erklären.

Abschließend wird eine Fehlerbetrachtung durchgeführt und die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit werden noch einmal kurz zusammengefasst.

2. Motivation

Die moderne Zivilisation wäre ohne die heute vielfältig gebräuchlichen technologischen Materialien, wie z.B. hoch feste Stähle, hitzebeständige Keramiken oder auch die vielen neuartigen Verbundwerkstoffe, wie z.B. Stahlbeton oder auch glasfaserverstärkter Kunststoff, wohl nicht mehr zu denken. Viele dieser Materialien haben einen kristallinen Aufbau (oder zumindest meist einen teilkristallinen Aufbau) und sind vom Menschen hergestellt. Dabei ist der Herstellungsprozess neuer Materialien oft durch das so genannte trial-and-error-Prinzip ("Versuch und Irrtum") gekennzeichnet, wobei jedoch zunehmend Eigenschaften neuer Materialien simuliert werden können, noch bevor es sie wirklich gibt, und somit der Forschungsprozess bis zum neuen Material mit den gewünschten Eigenschaften beschleunigt werden kann.

Einen ganz ähnlichen Weg der Weiterentwicklung und Vervollkommnung von Materialien geht auch die Natur. Praktisch alle biologischen Materialien sind genau auf ihren jeweiligen Einsatz zugeschnitten und optimiert. Daher kann man vieles von der Natur lernen, denn die Entwicklung unzähliger Biomaterialien erstreckt sich mittlerweile über Millionen von Jahren. So verwundert es nicht, dass Biomaterialien vom Menschen hergestellte Materialien hinsichtlich vieler ihrer Eigenschaften weit übertreffen. Es ist also sinnvoll und auch lohnend, Biomaterialien genauer zu untersuchen, um die gewonnenen Erkenntnisse dann auf vom Menschen hergestellte Materialien zu übertragen. Gute Beispiele für einen solchen Transfer sind z.B. der Lotuseffekt (geringe Benetzbarkeit der Oberfläche der Lotuspflanze), der die Herstellung selbstreinigender Oberflächen möglich machte oder sich durch gelenkten Verschleiß selbstschärfende Werkzeuge in der Metallverarbeitung, die Nagetierzähnen nachempfunden sind.

Die in dieser Arbeit untersuchten Biomaterialien haben bemerkenswerte physikalische Eigenschaften. Die Außenhülle des amerikanischen Hummers *Homarus americanus* z.B. ist ein mehrphasiger Verbundwerkstoff, der nach den jeweiligen Anforderungen des entsprechenden Körperteils des Hummers entweder als eine feste, schützende Panzerung oder aber als ein flexibles Element in Form einer Gelenkmembran auftreten kann. Durch Variationen der Zusammensetzung und des kristallographischen Aufbaues bzw. der Orientierung der kristallinen Bestandteile wird eine solche Vielfalt der Eigenschaften des Materials erreicht. Außerdem hat das Exoskelett des Hummers eine geringe Dichte in Anbetracht der hohen Festigkeit, die es in Teilen bietet. Das Exoskelett des Hummers ist ein ideales Studienmaterial, da es die strukturelle Anisotropie seiner Komponenten in viel effizienterer und "eleganterer" Art und Weise nutzt, als man es heutzutage für vom Menschen hergestellte Materialien kennt. Eine nähere Untersuchung kann also Erkenntnisse bringen, die helfen, zukünftig vom Menschen hergestellte Materialien zu optimieren und den jeweiligen Anforderungen näher anzupassen, denn das Exoskelett des Hummers z.B. existiert schon seit einigen hundert Millionen Jahren und wurde in dieser Zeit ständig auf seinen Zweck hin optimiert und verändert.

Der amerikanische Hummer ist außerdem mit einer Gesamtgröße von bis zu 70cm Länge ein relativ großes Untersuchungsobjekt mit sehr verschiedenen physikalischen und mechanischen Anforderungen an die unterschiedlichen Körperteile, so dass man von einem Exemplar bereits eine Vielzahl unterschiedlicher Proben erhält. Der Kopfschild (Rückenpanzer, engl. "carapace") z.B. hat die Aufgabe die inneren Organe zu schützen. Die beiden Scheren haben unterschiedliche Funktionen. Die größere und dickere der beiden Scheren, die Knackschere (engl. "crusher claw"), wird zum Zertrümmern der Schalen von Beutetieren und als Verteidigungswaffe benutzt (Vernberg & Vernberg 1983). Die kleinere und schmalere Schere, die Packschere (engl. "pincher claw"), wird zum Festhalten und Zerkleinern der Nahrung benutzt.

Durch den komplexen, hierarchischen inneren Aufbau des Exoskeletts mit seinen verschiedenen Komponenten, wie z.B. der kristallinen Matrix aus Chitin, dem Biomineral Calcit, den Proteinen und weiteren amorphen Phasen, stellt dieses Untersuchungsmaterial zudem eine Herausforderung hinsichtlich einer genauen Materialanalyse, die Textur und die mechanischen Eigenschaften betreffend dar. So kommt es z.B. zur Polfigurüberlagerung, was bei der Berechnung der Textur speziell berücksichtigt werden muss.

Darüber hinaus werden neben dem detaillierten Beispiel des Hummers in dieser Arbeit weitere biologische "Werkstoffe" untersucht und vorgestellt, um so einen kleinen Einblick in das weite Feld der Biomaterialien zu geben. Außerdem werden somit Ansätze zur weiteren Erforschung verschiedenster Biomaterialien geliefert, die in Zukunft dann weiter erforscht werden können.

3. Theoretische Grundlagen

Viele Materialien in unserer Umwelt haben einen kristallinen Aufbau. Das bedeutet, die Atome aus denen Stoffe, wie z.B. Minerale, Metalle oder auch einige biologische Materialien, aufgebaut sind, haben eine feste, jeweils für das Material charakteristische, dreidimensionale, periodische Anordnung in Form von Kristalliten. Außerdem besitzen die meisten einphasigen Materialien ein polykristallines Gefüge, sie bestehen also aus vielen einzelnen Kristalliten. Im Gegensatz dazu stehen Materialien oder Objekte, die nur aus einem einzigen Kristallit bestehen, wie z.B. ein Silizium-Wafer, der bei der Computerchipherstellung benötigt wird oder ein Diamant. Ein mehrphasiger Stoff wiederum besteht aus vielen Kristalliten unterschiedlicher Art. Jede Phase des Stoffes kann dabei eine eigene, charakteristische Art der dreidimensionalen, periodischen Anordnung der Atome haben und natürlich können sich die Phasen auch durch unterschiedliche Atomsorten unterscheiden. Soweit dieses nicht ausdrücklich anders dargestellt wird, beziehen sich die folgenden Ausführungen in Kapitel 3 zu den theoretischen Grundlagen jeweils auf eine Phase eines Stoffes, also auf eine Art Kristallite, die jedoch analog auch auf andere Phasen übertragen werden können.

3.1. Orientierung

Die meisten Materialien haben ein polykristallines Gefüge. Sie bestehen aus einzelnen Kristalliten, deren Anordnung variieren kann. Die Orientierung g der Kristallite trifft nun eine Aussage über die Lage des Kristallkoordinatensystems K_B in Bezug auf das Probenkoordinatensystem K_A (Abbildung 1). Dabei wird jedem Kristallit zunächst ein eigenes Kristallkoordinatensystem K_B zugeordnet. Bei dieser Zuordnung greift man meistens auf die bereits definierten Kristallachsen zurück, im orthorhombischen Fall zum Beispiel auf die Quaderkanten.

Die Zuordnung des Probenkoordinatensystems K_A zur Probe geschieht meistens anhand makroskopischer Merkmale, wie Symmetrieachsen, Spiegelebenen oder auch einer besonders ausgezeichneten Richtung der Probe.

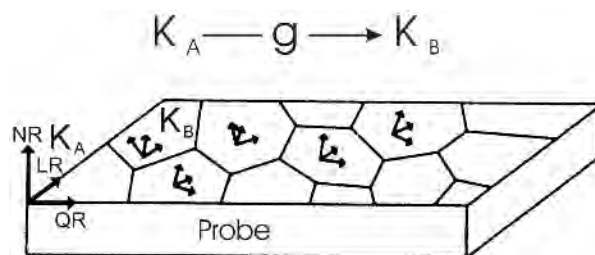


Abbildung 1: Kristall- und Probenkoordinatensystem. Das Probenkoordinatensystem K_A , hier durch Normalrichtung (NR), Längsrichtung (LR) und Querrichtung (QR) aufgespannt, wird der Probe anhand makroskopischer Merkmale zugeordnet. Das Kristallkoordinatensystem K_B orientiert sich an den Kristallachsen. (modifizierte Abbildung nach H. Klein - siehe Abbildungsverzeichnis)

Die Orientierung g eines Kristallites beschreibt man nun durch die jeweilige Rotation, die das Probenkoordinatensystem K_A in das Kristallkoordinatensystem K_B überführt (Gleichung 1):

$$K_B = g \cdot K_A \quad (1)$$

Die oben beschriebene Rotation (Gleichung 1) kann verschieden dargestellt werden, z.B. durch die Angabe der Millerschen Indizes **(hkl)**, der parallel zur Probenoberfläche liegenden Gitterebene und der in Längsrichtung zeigenden Gitterrichtung **[uvw]** (Gleichung 2).

$$g = (hkl)[uvw] \quad (2)$$

Eine weitere Beschreibung der Rotation ist die Angabe einer Orientierungsmatrix. Bei dieser Darstellung wird der jeweilige Kosinus, den die neun Winkel, die die Achsen des Proben- bzw. Kristallkoordinatensystems (K_A bzw. K_B) zueinander bilden, durch die Komponenten a_{ik} einer Matrix wiedergegeben (Gleichung 3).

$$g = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \quad (3)$$

In dieser Arbeit werden zur Beschreibung der Orientierung g die Eulerwinkel verwendet. Mit der Hilfe der drei Eulerwinkel (φ_1 , Φ , φ_2) wird die Rotation eines weiteren, unabhängigen und zum Kristallkoordinatensystem K_A parallelen Koordinatensystems beschrieben. Die Rotation wird dabei in drei einzelne Drehungen unterteilt, wobei das neu eingeführte und zu K_A parallele Koordinatensystem in K_B überführt wird (Abbildung 2). Die Drehungen der Eulerwinkel werden in der folgenden Reihenfolge ausgeführt:

- (1) φ_1 -Drehung: Rotation des Koordinatensystems um die Z-Achse, wobei für die Drehung Werte von 0 bis 2π möglich sind.
- (2) Φ -Drehung: Rotation des Koordinatensystems um die neue X-Achse, wobei für die Drehung Werte von 0 bis π möglich sind.
- (3) φ_2 -Drehung: Rotation des Koordinatensystems um die bereits verschobene Z-Achse, wobei für die Drehung Werte von 0 bis 2π möglich sind.

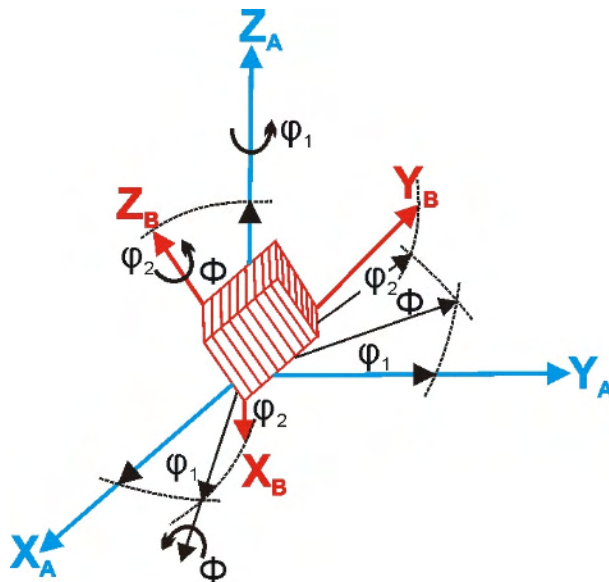


Abbildung 2: Definition der Eulerwinkel. Die hellblauen Achsen X_A , Y_A und Z_A des neu eingeführten und zu K_A parallelen Koordinatensystems entsprechen dabei Längsrichtung, Querrichtung und Normalrichtung. Die roten Achsen X_B , Y_B und Z_B gehören zum Kristallkoordinatensystem K_B .

Mit der Hilfe der drei Eulerschen Drehwinkel (φ_1 , Φ , φ_2) kann nun jede Orientierung $\mathbf{g}$ in einem kartesischen Koordinatensystem, das von den drei Eulerwinkeln aufgespannt wird, als Punkt beschrieben werden (Abbildung 3).

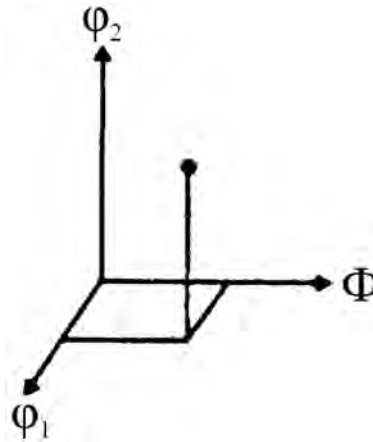


Abbildung 3: Einzelorientierung im Eulerraum. (modifizierte Abbildung nach H. Klein - siehe Abbildungsverzeichnis)

3.2. Textur

Unter dem Begriff Textur versteht man in der Kristallographie die Gesamtheit aller Einzelorientierungen $\mathbf{g}$ der Kristallite in einem Probenvolumen V (Abbildung 4).

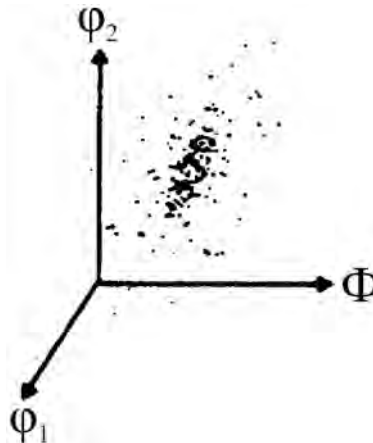


Abbildung 4: Textur im Eulerraum. Eine Textur besteht aus vielen Einzelorientierungen. (modifizierte Abbildung nach H. Klein - siehe Abbildungsverzeichnis)

Je mehr einzelne Kristallite eine ähnliche oder gleiche Orientierung haben (also je stärker kumuliert die Punktwolke der Einzelorientierungen im Eulerraum ist), desto "stärker" oder "schärfer" wird die Textur bezeichnet. Als Maß für die "Stärke" einer Textur wird der Begriff der Regellosigkeit verwendet. Einer statistisch gleichmäßig verteilten Punktwolke im Eulerraum, also einer statistisch gleichmäßigen Anordnung der Kristallite ohne bevorzugte Ausrichtung, wird dabei der Faktor 1 zugeordnet. Eine solche Probe ohne irgendeine Vorzugsorientierung der Kristallite wird als 1fach regellos bezeichnet. Je höher der Faktor der Regellosigkeit ist, desto mehr Kristallite haben statistisch gesehen die gleiche Orientierung.

Texturen entstehen auf verschiedenste Weisen. Bei Metallen zum Beispiel durch die jeweilige Bearbeitung (z.B. walzen, hämmern etc.) und Temperaturbehandlung (z.B. glühen, abschrecken etc.) des Materials. Bei biologischen Materialien sind noch nicht alle Mechanismen bekannt, die zu einer Vorzugsorientierung von Kristalliten führen. Häufig findet man jedoch ein orientiertes Aufwachsen auf ein Substrat oder eine spezielle Orientierungsbeziehung zwischen einzelnen Phasen biologischer Materialien, die ein orientiertes Wachstum begünstigen. Ein weiterer möglicher Grund für das Auftreten von bevorzugten Orientierungen in Biomaterialien sind die aus den Texturen resultierenden richtungsabhängigen physikalischen Eigenschaften (siehe dazu auch Kapitel 3.8. "Berechnung physikalischer Eigenschaften aus der Textur").

3.3. Texturmessung

Die Texturmessung wird in den meisten Fällen mittels der Beugung am Kristallgitter durchgeführt. Dabei lassen sich Orientierungen, abgesehen vom Fall der Elektronenbeugung mit dem Rasterelektronenmikroskop, nicht direkt messen, sondern werden aus den gemessenen Polfiguren (siehe Kapitel 3.4. "Polfiguren" und 3.5. "Orientierungsverteilungsfunktion (OVF / ODF)") berechnet. Der zur Beugung am Gitter (Laue 1912 & Bragg 1913) verwendete Strahl kann durch Röntgen-, Synchrotron-, Elektronen- oder Neutronenquellen erzeugt werden. Die bei der Beugung zu erfüllende Reflexionsbedingung (Abbildung 5) wird durch die Bragg'sche Gleichung wiedergegeben (Gleichung 4):

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (4)$$

Dabei ist n die Beugungsordnung ($=1$), λ die Wellenlänge der verwendeten Strahlung, d der Abstand reflektierender Netzebenen und θ der Reflexionswinkel. Verwendet man zur Messung monochromatische Strahlung der Wellenlänge λ und hält den Reflexionswinkel θ konstant, so werden nur bestimmte Netzebenenabstände d registriert.

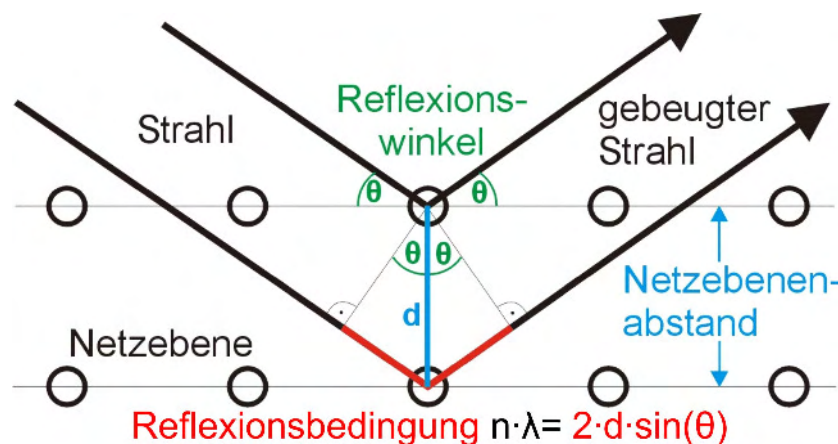


Abbildung 5: Beugung am Kristallgitter. Ein reflektierter Strahl entsteht nur, wenn der Reflexionswinkel θ die Reflexionsbedingung (Gleichung 4) erfüllt.

Durch die systematische Drehung und Kippung der Probe (wie später in Kapitel 4.1. "Röntgenmessungen" beschrieben) bei festem Reflexionswinkel θ ist es somit möglich, Poldichteverteilungen (siehe Kapitel 3.4. "Polfiguren") einzelner Netzebenen im Probenkoordinatensystem zu messen (Schulz 1949). Aus diesen Informationen kann die

Textur dann vollständig mit Hilfe der Orientierungsverteilungsfunktion $f(\mathbf{g})$ (siehe Kapitel 3.5. "Orientierungsverteilungsfunktion (OVF / ODF)") beschrieben werden.

3.4. Polfiguren

Als Polfiguren werden die graphischen Darstellungen der Poldichteverteilungen einzelner Netzebenen bezeichnet. Polfiguren sind eine zweidimensionale Darstellung der Verteilung einzelner Netzebenen im Probenkoordinatensystem (Wassermann & Grewen. 1962).

Eine beliebige Probenrichtung $\mathbf{y}$ kann im Probenkoordinatensystem K_A durch die Polarkoordinaten $\{\alpha, \beta\}$ festgelegt werden (siehe Abbildung 6 und Gleichung 5):

$$\mathbf{y} = \{\alpha, \beta\} \quad (5)$$

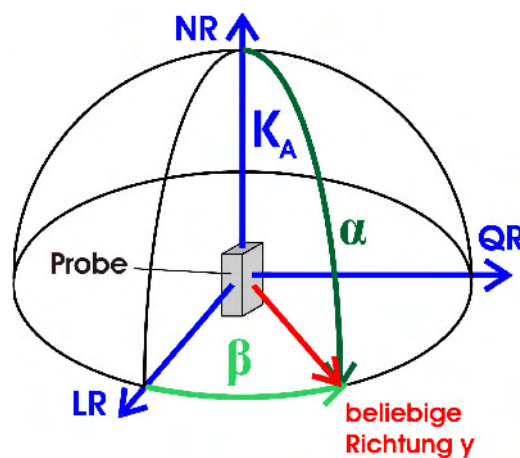


Abbildung 6: Definition der Polarkoordinaten α und β . Die beiden Winkel α und β legen eine beliebige Probenrichtung $\mathbf{y}$ im Probenkoordinatensystem K_A fest. Das Probenkoordinatensystem, das hier von Normalrichtung (NR), Querrichtung (QR) und Längsrichtung (LR) aufgespannt wird, wird meistens anhand der Probensymmetrie ausgerichtet.

Über Polarkoordinaten lässt sich ebenso eine Kristallrichtung $\mathbf{h}$ im Kristallkoordinatensystem K_B definieren als (siehe Abbildung 7 und Gleichung 6):

$$\mathbf{h} = \{\theta, \gamma\} \quad (6)$$

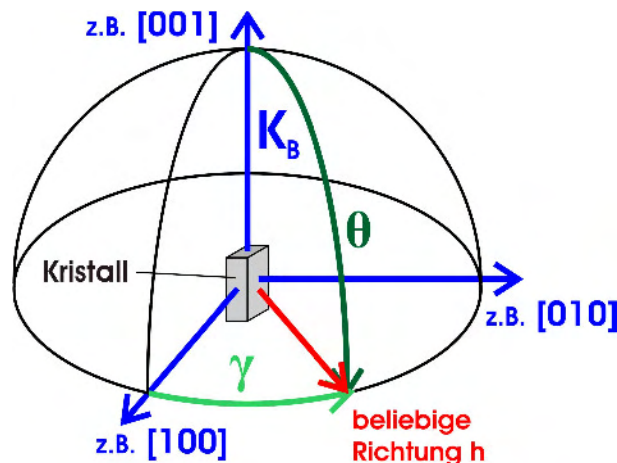


Abbildung 7: Definition der Polarkoordinaten θ und γ . Die beiden Winkel θ und γ legen eine beliebige Kristallrichtung $\mathbf{h}$ im Kristallkoordinatensystem K_B fest. Die Achsen des Kristallkoordinatensystems werden

meistens parallel zu niedrig indizierten Richtungen gewählt. Hier als Beispiel parallel zu den Richtungen [100], [010] und [001].

Betrachtet man nun die Kristallite, deren Kristallrichtung $\mathbf{h}$ parallel zur Probenrichtung $\mathbf{y}$ ist, wobei man die Drehung der Kristallite um die Richtung $\mathbf{h}$ nicht differenziert, so ist deren Volumenanteil dV durch das Integral über die Orientierungsverteilungsfunktion $f(\mathbf{g})$ gegeben. Somit kann man eine Funktion (für alle $\mathbf{h}||\mathbf{y}$) für die Achsenverteilung der betrachteten Kristallite $A(\mathbf{h}, \mathbf{y})$ aufstellen (Gleichung 7):

$$A(h, y) = \frac{1}{2\pi} \int_{h||y} f(g) d\psi \quad (7)$$

Hält man nun die Kristallrichtung $\mathbf{h}$ konstant und beschränkt sich somit auf eine Netzebenenschar mit den zugehörigen Millerschen Indizes (hkl) , ergibt sich die Poldichteverteilung oder auch Polfigur $P_h(\alpha, \beta)$ für die ausgewählte Netzebene (hkl) als (Gleichung 8):

$$A(h, y) = P_h(y) = P_h(\alpha, \beta) \quad (8)$$

Die graphische Darstellung der Poldichteverteilung $P_h(\alpha, \beta)$ erfolgt meistens mit Hilfe der stereographischen Projektion. Dabei werden die Kugeldurchstoßpunkte der Kristallrichtung $\mathbf{h}$ auf eine Ebene projiziert (Abbildung 8).

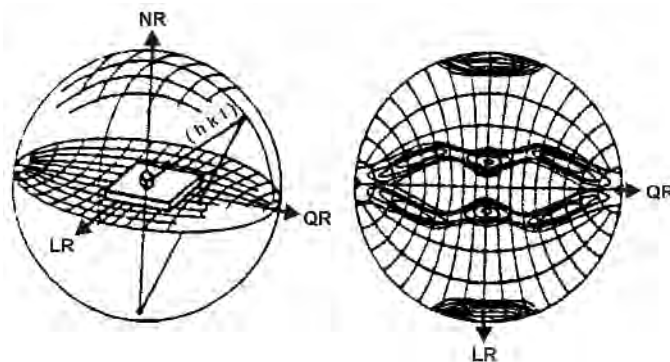


Abbildung 8: Stereographische Projektion. Bei der stereographischen Projektion wird die Verteilung der Achsen der ausgewählten Netzebenen (hkl) im Probenkoordinatensystem K_B dargestellt. Dazu wird der Kugeldurchstoßpunkt der Kristallrichtung $\mathbf{h}$ auf die Mittelebene der Lagenkugel projiziert (links dargestellt). Auf der rechten Seite ist eine typische (111) Polfigur einer Aluminium Walztextur dargestellt (modifizierte Abbildung nach H. Klein - siehe Abbildungsverzeichnis)

Polfiguren $P_h(\alpha, \beta)$ können direkt, zum Beispiel mit einem Texturgoniometer, gemessen werden. Aufgrund des Messaufbaues und der Messgeometrie werden meistens jedoch nur unvollständige Polfiguren gemessen (siehe dazu Kapitel 4.1. "Röntgenmessungen"). Aus der Orientierungsverteilungsfunktion $f(\mathbf{g})$ können jedoch beliebige, vollständige Polfiguren zurückberechnet werden. Die Polfiguren $P_h(\alpha, \beta)$ sind mit der Orientierungsverteilungsfunktion über folgende Beziehung verknüpft (Gleichung 9, siehe dazu auch Kapitel 3.5. "Orientierungsverteilungsfunktion (OVF / ODF)"):

$$P_h(\alpha, \beta) = \frac{1}{2\pi} \int_{(h||y) \perp (\alpha, \beta)} f(g) d\psi \quad (9)$$

Da der zur Beugung am Gitter verwendete Strahl aus Röntgen-, Synchrotron- oder Neutronenquellen allerdings zwischen der "Ober-" und "Unterseite" der reflektierenden

Netzebene nicht unterscheidet, setzen sich die experimentell ermittelten Polfiguren $\tilde{P}_{hkl}(\alpha, \beta)$ immer aus zwei Teilen zusammen (Gleichung 10):

$$\tilde{P}_{hkl}(\alpha, \beta) = \frac{1}{2} \cdot [P_{hkl}(\alpha, \beta) + P_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}(\alpha, \beta)] \quad (10)$$

3.5. Orientierungsverteilungsfunktion (OVF / ODF)

Die Orientierungsverteilungsfunktion (OVF) $f(\mathbf{g})$ [englisch: orientation distribution function (ODF) - im Folgenden wird die Orientierungsverteilungsfunktion mit ODF abgekürzt] erlaubt die vollständige Beschreibung der Textur (Bunge 1969, 1993 & Park et al 2001), indem sie allen Einzelorientierungen einen Funktionswert im Eulerraum zuordnet (Abbildung 9).

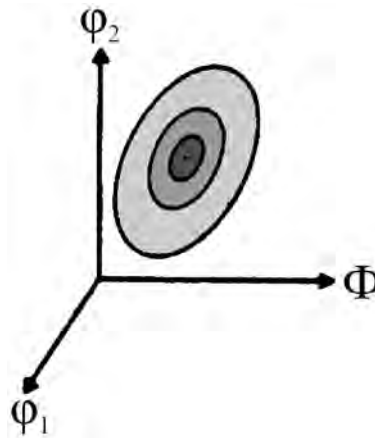


Abbildung 9: Orientierungsverteilungsfunktion im Eulerraum. Den Einzelorientierungen wird jeweils ein Funktionswert zugeordnet, wodurch eine vollständige Beschreibung der Textur möglich wird.

Der Funktionswert $f(\mathbf{g})$ der ODF gibt dabei den Volumenanteil dV an, der im Verhältnis zum untersuchten Gesamtvolumen V die Orientierung $d\mathbf{g}$ besitzt (Gleichung 11).

$$f(\mathbf{g}) = f(\phi_1, \Phi, \phi_2) = \frac{dV(\mathbf{g})/V}{dg} \quad (11)$$

Neben dieser Definition der ODF gibt es noch die der Anzahl der Körner mit einer bestimmten Orientierung; sie wird allerdings meistens nur bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen benutzt und findet in dieser Arbeit keine Anwendung.

Da die Orientierungsverteilung einer regellosen Textur auf $f_{\text{random}} = 1$ normiert ist, ergibt sich der Funktionswert $f(\mathbf{g})$ der ODF als ein Vielfaches der regellosen Orientierungsverteilung mit folgender Normierungsbedingung (Gleichung 12):

$$f_{\text{random}} = \oint f(\mathbf{g}) d\mathbf{g} = 1 \quad (12)$$

Die ODF berücksichtigt außerdem die Proben- sowie Kristallsymmetrie, daher haben symmetrisch äquivalente Punkte die gleichen Funktionswerte. Die ODF ist somit gegenüber symmetrischen Rotationen der Probensymmetrie $\mathbf{g}^P$ bzw. symmetrischen Rotationen der Kristallsymmetrie $\mathbf{g}^K$ invariant (Gleichung 13):

$$f(g) = f(g^P \cdot g \cdot g^K) \quad (13)$$

Berücksichtigt man diese Symmetrieeoperationen, so reduziert sich der von den drei Eulerwinkeln (φ_1 , Φ , φ_2) aufgespannte Eulerraum je nach vorgegebener Proben- und Kristallsymmetrie (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Winkelbereiche der Eulerwinkel (φ_1 , Φ , φ_2) für verschiedene Proben- und Kristallsymmetrien [°]. Durch die Zuordnung der Proben- und Kristallsymmetrie in eine der vorgegebenen Klassen lässt sich der maximal sinnvolle Winkelbereich der Eulerwinkel aus der Tabelle ablesen. Der Anfangswert der Eulerwinkel ist jeweils 0°.

			Probensymmetrie		
			triklin	monoklin	rhombisch
			$\bar{1}$	2/m	mmm
			Eulerwinkel (φ_1 , Φ , φ_2) [°]		
Kristallsymmetrie	triklin	$\bar{1}$	360, 180, 360	360, 180, 180	180, 180, 180
	monoklin	2/m	180, 180, 360	180, 180, 180	180, 90, 180
	rhombisch	mmm	180, 180, 180	180, 90, 180	90, 90, 180
	tetragonal	4/mmm	180, 180, 90	180, 90, 90	90, 90, 90
	trigonal	$\bar{3}m$	180, 180, 120	180, 90, 120	90, 90, 120
	hexagonal	6/mmm	180, 180, 60	180, 90, 60	90, 90, 60
	kubisch	$m\bar{3}m$	180, 180, 90	180, 90, 90	90, 90, 90

Die Berechnung der ODF kann mit verschiedenen Methoden durchgeführt werden. In der Praxis wird sie jedoch meistens aus den gemessenen Polfiguren mit Hilfe der Reihenentwicklungsmethode nach Bunge berechnet (Bunge 1969, Park & Bunge 1991 & Bunge 1993), wie auch in dieser Arbeit geschehen. Die Funktion $f(g)$ wird dabei durch eine Reihe von symmetrisch verallgemeinerten Kugelfunktionen $T(g)$ und die Texturkoeffizienten $C_l^{\mu\nu}$ beschrieben. Die Kugelfunktionen sind dabei invariant gegenüber Proben- und Kristallsymmetrie (dargestellt durch "." bzw. ":" z.B. über $T(g)$ - siehe Gleichung 14):

$$f(g) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{\mu=1}^{M(l)} \sum_{\nu=1}^{N(l)} C_l^{\mu\nu} \cdot \dot{\bar{T}}_l^{\mu\nu}(g) \quad (14)$$

Dabei ist l der Reihenentwicklungsgrad, $M(l)$ die Anzahl der unabhängigen Funktionen der Kristallsymmetrie und $N(l)$ die Anzahl der unabhängigen Funktionen der Probensymmetrie. Setzt man nun Gleichung (14) in Gleichung (7) ein und ersetzt das Integral in Gleichung (7) durch eine Summe, so ergibt sich (Gleichung 15):

$$A(h, y) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{\mu=1}^{M(l)} \sum_{\nu=1}^{N(l)} \frac{4\pi}{2l+1} C_l^{\mu\nu} \cdot \dot{\bar{k}}_l^{\mu}(h) \cdot \dot{\bar{k}}_l^{\nu}(y) \quad (15)$$

Hierbei sind $\dot{\bar{k}}_l^{\mu}$ und $\dot{\bar{k}}_l^{\nu}$ die symmetrischen Kugelflächenfunktionen der Kristallrichtung h und der Probenrichtung y . Mit den Kugelflächenfunktionen k der Kristallrichtung h und der Probenrichtung y lassen sich die symmetrisch verallgemeinerten Kugelfunktionen $T(g)$ ebenfalls darstellen (Gleichung 16):

$$\dot{\bar{T}}_l^{\mu\nu}(g) = \dot{\bar{k}}_l^{\mu}(h) \cdot \dot{\bar{k}}_l^{\nu}(y) \quad (16)$$

Hält man nun weiter die Kristallrichtung h in Gleichung (15) konstant, so erhält man (Gleichung 17):

$$P_{hkl}(y) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{v=1}^{N(l)} F_l^v(hkl) \cdot \dot{k}_l^v(y) \quad (17)$$

Die Reihenentwicklungskoeffizienten $F_l^v(hkl)$ sind dabei über einen Komponentenvergleich mit Gleichung (15) gegeben als (Gleichung 18):

$$F_l^v(hkl) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{\mu=1}^{M(l)} C_l^{\mu v} \cdot \dot{k}_l^{*\mu}(\theta_{hkl}, \gamma_{hkl}) \quad (18)$$

Gleichung (18) stellt ein lineares Gleichungssystem für jedes Paar der Indizierung l und v mit $M(l)$ unbekannt als $C_l^{\mu v}$ dar. Das Gleichungssystem kann eindeutig gelöst werden, wenn mindestens so viele Gleichungen wie Variable, d.h. Polfiguren (hkl), bekannt sind. Die Werte der $F_l^v(hkl)$ können dabei aus den gemessenen Polfiguren durch Inversion der Gleichung (17) gewonnen werden (Gleichung 19):

$$F_l^v(hkl) = \int_{\alpha=0}^{\pi} \int_{\beta=0}^{2\pi} P_{hkl}(\alpha, \beta) \cdot \dot{k}_l^{*\nu}(\alpha, \beta) \cdot \sin \alpha \, d\alpha \, d\beta \quad (19)$$

Das Integral in Gleichung (19) ist auf die vollständige Polfigur ($0 \leq \alpha \leq \pi$ und $0 \leq \beta \leq 2\pi$) bezogen. Da die Anzahl der linear unabhängigen Kugelflächenfunktionen der Kristallsymmetrie $M(l)$ in Gleichung (18) zusammen mit dem Grad der Reihenentwicklung l ansteigt, muss die Anzahl der gemessenen Polfiguren (hkl) größer sein als der Wert für $M(l)$. Für niedrige Reihenentwicklungsgrade l kann Gleichung (18) also auch überbestimmt sein. Wenn man weiterhin unvermeidbare experimentelle Fehler berücksichtigt, sollte Gleichung (18) mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gelöst werden. Eine Minimierungsbedingung lässt sich dabei durch folgende Gleichung formulieren (Gleichung 20):

$$\sum_{hkl} \left[F_l^v(hkl)_{\text{exp}} - \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{\mu=1}^{M(l)} C_l^{\mu v} \cdot \dot{k}_l^{*\mu}(\theta_{hkl}, \gamma_{hkl}) \right]^2 \stackrel{!}{=} \text{Min.} \quad (20)$$

Dabei sind die Polfigurkoeffizienten $F_l^v(hkl)_{\text{exp}}$ aus den gemessenen Polfiguren $P_{hkl}(\alpha, \beta)_{\text{exp}}$ analog zu Gleichung (19) berechnet. Aus den Texturkoeffizienten $C_l^{\mu v}$ erhält man dann die berechneten Polfigurkoeffizienten $F_l^v(hkl)_{\text{calc}}$ (analog zu Gleichung 18) sowie die berechneten Polfiguren $P_{hkl}(\alpha, \beta)_{\text{calc}}$ (analog zu Gleichung 17). Aus den gemessenen Polfiguren $P_{hkl}(\alpha, \beta)_{\text{calc}}$ lassen sich also die Polfigurkoeffizienten $F_l^v(hkl)$ und die Texturkoeffizienten $C_l^{\mu v}$ berechnen, aus denen dann auch die Orientierungsverteilungsfunktion $f(g)$ berechnet werden kann. Abbildung 10 zeigt anhand eines Flussdiagramms das Vorgehen zur Berechnung der ODF $f(g)$ und beliebiger Polfiguren $P_{hkl}(\alpha, \beta)_{\text{calc}}$.

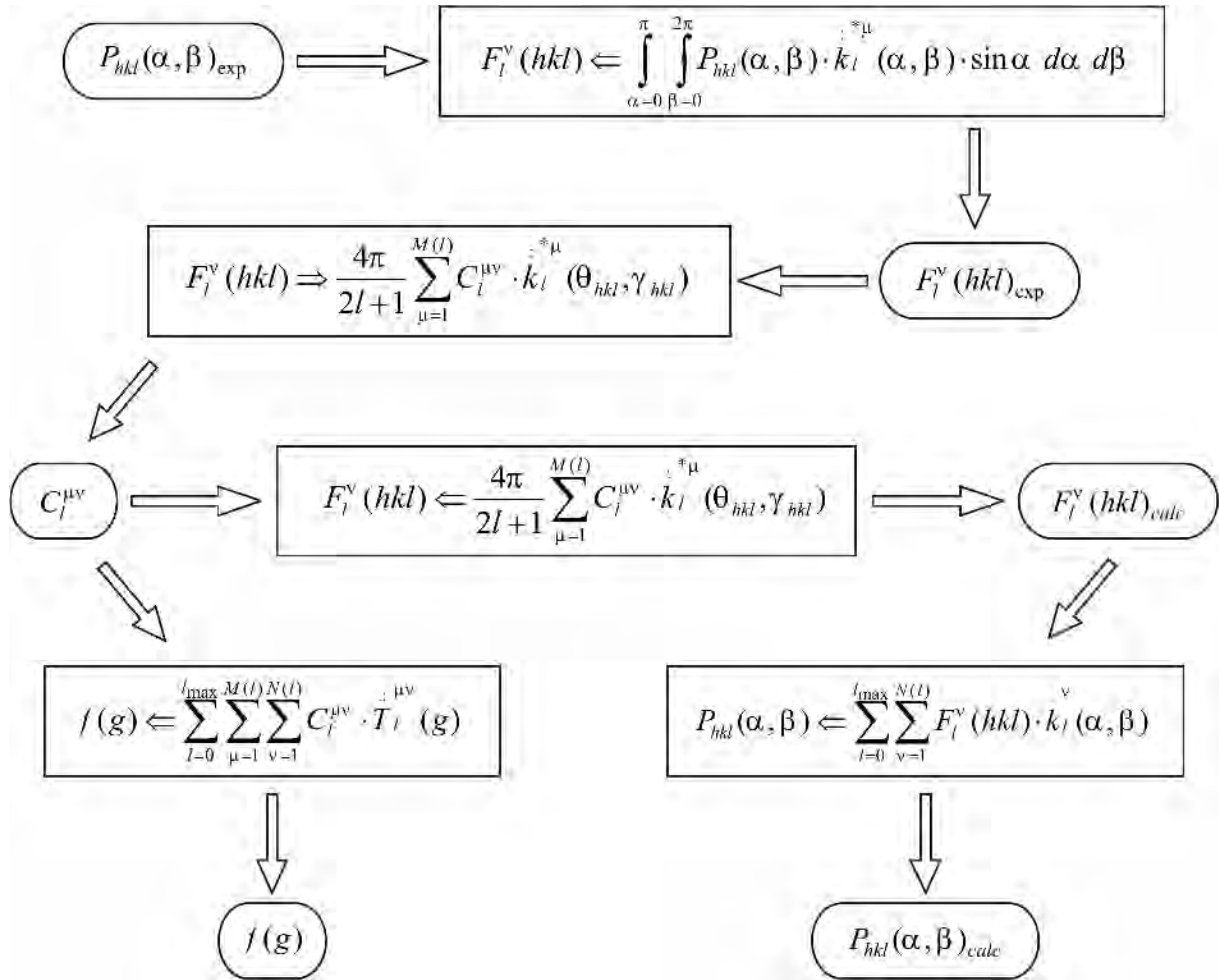


Abbildung 10: Flussdiagramm der ODF Analyse. Dargestellt ist das Vorgehen zur Berechnung der geraden ODF $f(g)$ (aus Texturkoeffizienten mit geraden Werten für l) sowie beliebiger Polfiguren $P_{hkl}(\alpha, \beta)_{\text{calc}}$.

Da bei der Beugung am Kristallgitter nicht zwischen der "Ober-" und der "Unterseite" einer Netzebene unterschieden wird, kann man $P_{hkl}(\alpha, \beta)$ in Gleichung (19) durch $\tilde{P}_{hkl}(\alpha, \beta)$ (siehe dazu auch Gleichung (10)) ersetzen und erhält damit nun Polfigurkoeffizienten $\tilde{F}_l^{\nu}(hkl)$, die dies berücksichtigen. Aus Gleichung (18) erhält man weiterhin nun (Gleichung 21):

$$\tilde{F}_l^{\nu}(hkl) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{\mu=1}^{M(l)} C_l^{\mu\nu} \cdot \frac{1}{2} [1 + (-1)^l] \cdot \overset{*}{k}_l^{\mu}(\theta_{hkl}, \gamma_{hkl}) \quad (21)$$

wobei folgende Beziehung gilt (Gleichung 22):

$$\overset{*}{k}_l^{\mu}(\theta_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}, \gamma_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}) = (-1)^l \overset{*}{k}_l^{\mu}(\theta_{hkl}, \gamma_{hkl}) \quad (22)$$

Für Gleichung (21) gilt außerdem:

$$\frac{1}{2} [1 + (-1)^l] \left\{ \begin{array}{l} = 1 \text{ für gerade Werte von } l \\ = 0 \text{ für ungerade Werte von } l \end{array} \right\} \quad (23)$$

Aus Gleichung (23) ist somit ersichtlich, dass nur Texturkoeffizienten $C_l^{\mu\nu}$ mit geraden Werten für l aus Gleichung (18) gewonnen werden können, da Texturkoeffizienten mit ungeraden Werten für l mit dem Faktor "0" multipliziert werden und somit nicht auf diesem

Wege bestimmt werden können. Bei der Berechnung der "geraden" ODF (aus Texturkoeffizienten mit geraden Werten für l) treten jedoch oft positive sowie negative Intensitäten auf, die nicht real sind und als "Geister" bezeichnet werden. Diese "Geister" sind auf das Fehlen der Texturkoeffizienten mit ungeraden Werten für l bei der Berechnung der ODF zurückzuführen. Um dieses Problem zu lösen, kann man die Orientierungsverteilungsfunktion $f(g)$ zunächst in einen geraden Teil $\tilde{f}(g)$ mit geraden Werten für l und einen ungeraden Teil $\tilde{\tilde{f}}(g)$ mit ungeraden Werten für l analog zu Gleichung (14) aufspalten (Gleichung 24):

$$f(g) = \tilde{f}(g) + \tilde{\tilde{f}}(g) \geq 0 \quad (24)$$

Der gerade Teil der ODF $\tilde{f}(g)$ in Gleichung (24) kann direkt aus den Polfiguren bestimmt werden, der ungerade Teil der ODF $\tilde{\tilde{f}}(g)$ ist jedoch aus den Polfigurdaten $\tilde{P}_{hkl}(\alpha, \beta)$ nicht direkt bestimmbar. Der ungerade Teil kann sogar entweder hinzugefügt oder abgezogen werden, ohne dass sich die Polfiguren ändern, wobei diese Addition oder Subtraktion jedoch durch die Positivitätsbedingung aus Gleichung (24) eingeschränkt ist. Dies bedeutet zunächst, dass der ungerade Teil der ODF $\tilde{\tilde{f}}(g)$ willkürlich festgelegt werden kann, solange man die Positivitätsbedingung (Gleichung 24) nicht verletzt. Eine Näherung für den ungeraden Teil der ODF $\tilde{\tilde{f}}(g)$ kann erhalten werden, wenn man zunächst annimmt, dass bereits eine "n-te" Näherung $^{(n)}\tilde{\tilde{f}}(g)$ für $\tilde{\tilde{f}}(g)$ vorhanden ist (Gleichung 25):

$$^{(n)}\tilde{\tilde{f}}(g) = \sum_{l\mu\nu} C_l^{\mu\nu} \cdot T_l^{\mu\nu}(g) \quad (25)$$

Unter dieser Annahme ist die "n-te" Näherung der vollständigen ODF $f(g)$ dann (Gleichung 26):

$$^{(n)}f(g) = \tilde{f}(g) + ^{(n)}\tilde{\tilde{f}}(g) \quad (26)$$

Falls diese Näherung (Gleichung 26) dann negative Bereiche aufweist, werden diese wie folgt ersetzt (Gleichung 27):

$$^{(n+1)}\hat{f}(g) = \begin{cases} 0 & \text{wenn } ^{(n)}f(g) > 0 \\ ^{(n)}f(g) & \text{wenn } ^{(n)}f(g) < 0 \end{cases} \quad (27)$$

Weiterhin wird eine Näherung für $^{(n+1)}\hat{f}(g)$ durch die ungerade Funktion $^{(n+1)}\tilde{\tilde{f}}(g)$ analog zu Gleichung (25) berechnet, wobei folgende Minimierungsbedingung angewendet wird (Gleichung 28):

$$\oint \left[^{(n+1)}\hat{f}(g) - ^{(n+1)}\tilde{\tilde{f}}(g) \right]^2 dg \stackrel{!}{=} \text{Min.} \quad (28)$$

Dieses Vorgehen wird so lange wiederholt, bis es keine negativen Bereiche der Näherung (Gleichung 27) mehr für die vollständige ODF gibt. Die endgültige Näherung der vollständigen ODF ist somit gegeben durch (Gleichung 29):

$$f(g) = \tilde{f}(g) + \sum_{n=1}^{n_{\max}} {}^{(n)}\tilde{f}(g) \quad (29)$$

Ein möglicher Startwert für die Näherung des ungeraden Teils der ODF ist in Gleichung (30) gegeben:

$${}^{(0)}\tilde{f}(g) \equiv 0 \quad (30)$$

Mit der Hilfe der Positivitätsbedingung der ODF (Gleichung 24) kann also durch das vorstehend beschriebene Verfahren auch die vollständige ODF (ohne "Geister") aus Polfiguren berechnet werden.

In der Praxis ist es dabei sehr wichtig, ein Maß für die Genauigkeit oder auch Vertrauenswürdigkeit dieser Berechnungen zu haben. Man kann zum Beispiel die gemessenen Polfiguren $\mathbf{P}_{hkl}(\alpha, \beta)_{\text{exp}}$ mit den berechneten Polfiguren $\mathbf{P}_{hkl}(\alpha, \beta)_{\text{calc}}$ vergleichen und erhält somit Differenzpolfiguren $\Delta\mathbf{P}_{hkl}(\alpha, \beta)$ (Gleichung 31) als ein Maß des Fehlers der Berechnungen. Dabei sollten die Differenzpolfiguren im Idealfall gleich Null sein.

$$\Delta\mathbf{P}_{hkl}(\alpha, \beta) = \mathbf{P}_{hkl}(\alpha, \beta)_{\text{exp}} - \mathbf{P}_{hkl}(\alpha, \beta)_{\text{calc}} \quad (31)$$

Ein weiteres Maß für die Genauigkeit der Berechnungen ist der Verlauf der durchschnittlichen Absolutwerte der Texturkoeffizienten $|\overline{C_l^{\mu\nu}}|$ und deren Fehler $|\overline{\Delta C_l^{\mu\nu}}|$ in Abhängigkeit vom Reihenentwicklungsgrad l . Die Werte dieser Parameter können auf folgende Art gewonnen werden. Zunächst werden die Differenzpolfiguren $\Delta\mathbf{P}_{hkl}(\alpha, \beta)$ in einer Reihe entwickelt (Gleichung 32):

$$\Delta\mathbf{P}_{hkl}(\alpha, \beta) = \sum_{l=0}^L \sum_{\nu=1}^{N(l)} \varepsilon_l^{\nu}(hkl) \cdot \dot{k}_l^{\nu}(\alpha, \beta) \quad (32)$$

wobei die Koeffizienten $\varepsilon_l^{\nu}(hkl)$ gegeben sind als (Gleichung 33):

$$\varepsilon_l^{\nu}(hkl) = F_l^{\nu}(hkl)_{\text{exp}} - F_l^{\nu}(hkl)_{\text{calc}} \quad (33)$$

Der wahrscheinliche Fehler der Texturkoeffizienten $\Delta C_l^{\mu\nu}$ kann somit durch die Lösung des Kleinste-Fehlerquadrate-Problems, beschrieben in Gleichung (20), angegeben werden durch (Gleichung 34):

$$\Delta C_l^{\mu\nu} = \sqrt{\beta^{\mu\mu}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_i [\varepsilon_l^{\nu}(hkl)_i]^2}{I_p - M(l)}} \quad (34)$$

Dabei ist I_p die Anzahl der in Gleichung (20) benutzten Polfiguren und $\beta^{\mu\mu}$ ein Charakteristika (Koeffizient) des Gleichungssystem aus Gleichung (20). Genau genommen ist Gleichung (34) jedoch nur gültig, wenn I_p größer als $M(l)$ ist. Dies ist allerdings in den meisten Fällen nicht so, aber die auf diesem Wege gewonnenen Werte für $\Delta C_l^{\mu\nu}$ können trotzdem als eine gute Abschätzung des Fehlers der jeweils zugehörigen $C_l^{\mu\nu}$ dienen. Sie können weiterhin über μ und ν gemittelt werden, wodurch sich Gleichung (35) ergibt:

$$\Delta C_l = |\overline{\Delta C_l^{\mu\nu}}| = \frac{1}{M(l) \cdot N(l)} \sum_{\mu=1}^{M(l)} \sum_{\nu=1}^{N(l)} |\Delta C_l^{\mu\nu}| \quad (35)$$

Die Werte der ΔC_l können nun mit den C_l verglichen werden. Dabei kann von Konvergenz für die Werte von C_l ausgegangen werden, wenn sie die Größenordnung der entsprechenden ΔC_l erreicht haben (Bunge 1969 & 1993). Der zum Erreichen der Konvergenz nötige Reihenentwicklungsgrad l ist dabei generell aufgrund des Reihenabbruchfehlers für "starke" Texturen mit hohen und schmalen Peaks im 2 θ -Diagramm höher anzusetzen als für "schwache" Texturen (Bunge 1993).

Die graphische Darstellung von Texturen geschieht meistens anhand von ebenen Schnitten in gleichmäßigem Abstand durch den Eulerraum. Dabei wird entweder φ_1 oder φ_2 konstant gehalten. In Abbildung (Abbildung 11) ist dieses schematisch am Beispiel von φ_2 -Schnitten dargestellt.

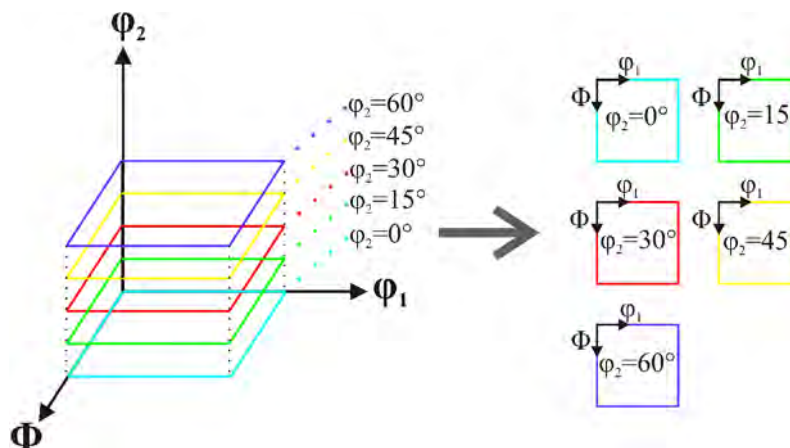


Abbildung 11: Graphische Darstellung der ODF. Der Eulerraum wird dabei in ebenen Schnitten, z.B. mit konstantem φ_2 , in gleichen Abständen dargestellt. Normalerweise wird nicht der gesamte Eulerraum abgebildet, sondern der entsprechend der Kristall- und Probensymmetrie reduzierte Raum (siehe dazu auch Tabelle 1).

Die einzelnen Schnitte durch den Eulerraum werden meistens mittels Höhenlinien, die hierbei Punkte mit gleichen Werten für $f(\mathbf{g})$ verbinden, dargestellt. Die Höhenlinien können dabei durch verschiedene Linienarten oder Farben gekennzeichnet sein (siehe Abbildung 12).

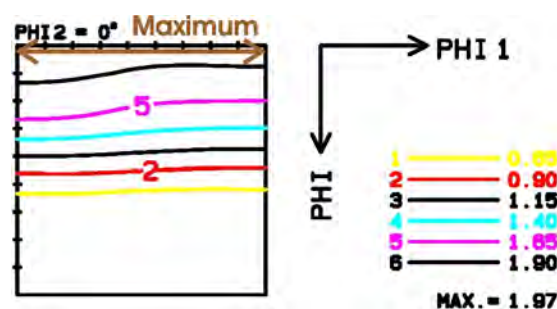


Abbildung 12: Beispiel eines φ_2 -Schnittes durch den Eulerraum. Dargestellt ist ein $\varphi_2=0^\circ$ Schnitt der ODF, die beiden Achsen φ_1 und φ_2 laufen jeweils von 0° bis 90° . Die maximale Orientierungsdichte verläuft in diesem Fall entlang der φ_1 -Achse bei $\Phi=0^\circ$, gekennzeichnet durch einen braunen Pfeil.

In den vorhergehenden Ausführungen werden Polfiguren stets als vollständig gemessen behandelt ($0^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ$). In der Praxis ist es oft jedoch nicht möglich Polfiguren im kompletten Winkelbereich von α zu messen. Die Berechnung der ODF kann jedoch auch mit unvollständig gemessenen Polfiguren durchgeführt werden. Hierbei geht man zunächst davon aus, dass jede auftretende Orientierung $\mathbf{g}$ mindestens durch einen einzelnen Orientierungspunkt im gemessenen Bereich der Polfiguren repräsentiert wird. Durch diese

Annahme sind die Texturinformationen des nicht gemessenen Bereichs einer Polfigur in dem gemessenen Bereich der anderen Polfiguren impliziert. Nun kann durch ein iteratives Verfahren auch der nicht gemessene Bereich der Polfiguren bestimmt werden (siehe dazu Abbildung 13).

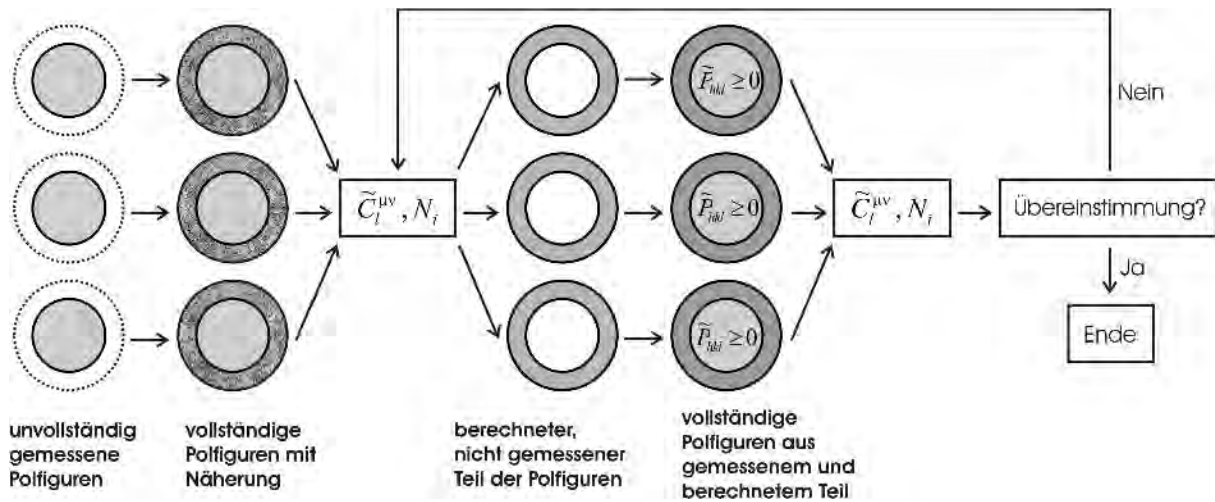


Abbildung 13: Flussdiagramm der iterativen Berechnung vollständiger Polfiguren. Ausgehend von nicht vollständig gemessenen Polfiguren, wird zunächst der nicht gemessene Bereich durch eine Näherung (im Extremfall auch einfach gleich Null gesetzt) beschrieben. Aus diesen vollständigen Polfiguren (mit der Näherung für den nicht gemessenen Bereich) kann dann über die Texturkoeffizienten und einen Polfigurnormierungsfaktor N_i der nicht gemessene Bereich der Polfiguren berechnet werden. Dieser berechnete, nicht gemessene Bereich kann dann als verbesserte Näherung für die nächste Iteration benutzt werden. Dieses iterative Vorgehen wird solange wiederholt, bis der Unterschied zwischen den gemessenen und berechneten Polfiguren möglichst minimal ist, wobei jedoch stets die Polfigurpositivität berücksichtigt werden muss.

Durch das in Abbildung 13 dargestellte, iterative Verfahren erhält man vollständige Polfiguren, wobei die Zahl der Iterationszyklen verringert werden kann, wenn man die Polfigurpositivität beachtet und negative Werte durch Null ersetzt.

3.6. Polfigurüberlappung

Bei niedriger Kristallsymmetrie erhält man bei einer Messung über den Reflexionswinkel θ oft eine hohe Anzahl von Braggreflexen. Dabei kann es je nach Kristallsymmetrie und Gitterparametern zu einer Überlagerung verschiedener Reflexionen (hkl) bei einem Reflexionswinkel θ kommen. Wenn man die Polfigur eines überlagerten Reflexes misst, werden die Polfigurdichteverteilung $P_{hkl}(\alpha, \beta)$ der an dem Reflex beteiligten (hkl) mit den jeweiligen Überlagerungsfaktoren q_i zusammen gemessen als $P_\theta(\alpha, \beta)$ (Gleichung 36).

$$P_\theta(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^I q_i \cdot P_{hkl_i}(\alpha, \beta) \quad \text{mit} \quad \sum_{i=1}^I q_i = 1 \quad (36)$$

Die Koeffizienten $F_i^v(\theta)$ der Reihenentwicklung (siehe dazu auch Kapitel 3.5. "Orientierungsverteilungsfunktion (OVF / ODF)") einer wie in Gleichung (36) beschriebenen Polfigur setzen sich dann aus den $F_i^v(hkl)_i$ aller an dem Reflex beteiligten Polfiguren zusammen (Gleichung 37).

$$F_l^v(\theta) = \sum_{i=1}^I q_i \cdot F_l^v(hkl)_i \quad (37)$$

Der Zusammenhang zwischen den Polfigurkoeffizienten $F_l^v(hkl)_i$ und den Texturkoeffizienten $C_l^{\mu\nu}$ ist gegeben durch (Gleichung 38):

$$F_l^v(hkl) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{\mu=1}^{M(l)} C_l^{\mu\nu} \cdot \dot{k}_l^{*\mu}(hkl)_i \quad (38)$$

Dabei sind $\dot{k}_l^{*\mu}$ die symmetrischen Kugelflächenfunktionen und $M(l)$ die Anzahl der linear unabhängigen Kugelflächenfunktionen der Kristallsymmetrie. Aus den Gleichungen (37) und (38) ergibt sich somit für die Koeffizienten $F_l^v(\theta)$ der Reihenentwicklung (Gleichung 39):

$$F_l^v(\theta) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{\mu=1}^{M(l)} C_l^{\mu\nu} \cdot \sum_{i=1}^I q_i \cdot \dot{k}_l^{*\mu}(hkl)_i \quad (39)$$

Die Variablen $C_l^{\mu\nu}$ und q_i sind in Gleichung (39) beide unbekannt. Dieses Problem kann jedoch durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate wie folgt gelöst werden (Gleichung 40):

$$\sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{v=1}^{N(l)} \left[F_l^v(\theta) - \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{\mu=1}^{M(l)} C_l^{\mu\nu} \sum_{i=1}^I q_i \cdot \dot{k}_l^{*\mu}(hkl)_i \right]^2 \stackrel{!}{=} \text{Min.} \quad (40)$$

Hierbei ist $N(l)$ die Anzahl der linear unabhängigen Kugelflächenfunktionen der Probensymmetrie. Die partielle Ableitung der Gleichung (40) nach $C_l^{\mu\nu}$ und q_i sowie das Null setzen führt zu einem großen Gleichungssystem, welches nichtlinear ist. Gibt man jedoch zum Beispiel einen festen Wert für q_i vor, so kann ein Wert für $C_l^{\mu\nu}$ berechnet werden. Aus dem berechneten Wert für $C_l^{\mu\nu}$ lassen sich dann wieder Polfiguren berechnen, die dann mit den gemessenen Daten verglichen werden können. Es lässt sich also eine Minimierungsbedingung folgender Art formulieren (Gleichung 41):

$$\int_{\alpha=0}^{\alpha_{\max}} \int_{\beta=0}^{2\pi} \left[P_{\theta}(\alpha, \beta) - \sum_{i=1}^I q_i \cdot P_{hkl_i}(\alpha, \beta) \right]^2 \cdot \sin \alpha \, d\alpha \, d\beta \stackrel{!}{=} \text{Min.} \quad (41)$$

Aus Gleichung (41) können nun neue, genauere q_i bestimmt werden, mit denen dann wieder die nächste, bessere Näherung für $C_l^{\mu\nu}$ berechnet werden kann. Durch diesen iterativen Prozess können also aus dem Gleichungssystem Näherungen für $C_l^{\mu\nu}$ und q_i gewonnen werden. Diese Iteration wird so lange ausgeführt, bis das Minimum erreicht ist bzw. bis sich die Werte für $C_l^{\mu\nu}$ und q_i nicht mehr ändern.

Auf diese Weise kann die Überlagerung verschiedener Braggreflexe (hkl) der gleichen Phase berücksichtigt werden, indem man die Überlagerungsfaktoren q_i und die Texturkoeffizienten $C_l^{\mu\nu}$ aller beteiligten (hkl) in die Berechnung der Orientierungsverteilungsfunktion $f(g)$ mit einbezieht (Park & Bunge 1990 & Park 1992).

3.7. Fasertexturen

Eine besondere Bedeutung im Eulerraum haben Bereiche hoher Orientierungsdichte, da sie statistische Anhäufungen von Orientierungen repräsentieren und somit die Textur beschreiben. Gibt es mehrere Punkte höchster Orientierungsdichte, so kann man diese in der graphischen Darstellung der ODF verbinden und erhält damit eine Skelettlinie (Wassermann & Grewen 1962). Liegt die Skelettlinie entlang oder parallel zu einer der Achsen (φ_1 , Φ , φ_2) die den Eulerraum aufspannen, so spricht man von einer Faser im Orientierungsraum (Wassermann & Grewen 1962). Im Idealfall ist diese Faser in der graphischen Darstellung der ODF nur eine Linie, im Realfall wird jedoch eine Streuung von Orientierungen um diese Linie herum auftreten (siehe Abbildung 14).

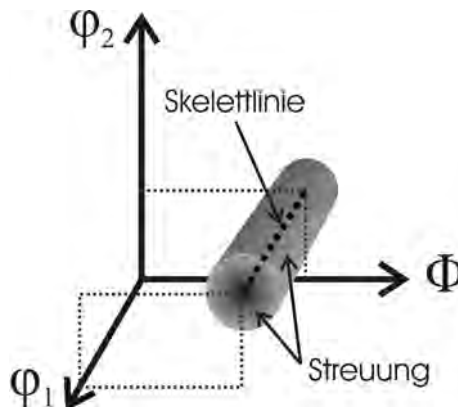


Abbildung 14: Faser im Eulerraum. Als Faser wird eine Skelettlinie mit ihrer natürlichen Streuung im Eulerraum bezeichnet. Hier dargestellt ist eine φ_1 -Faser.

Liegen die Punkte höchster Orientierungsdichte nicht auf einer Geraden, wie vorherstehend beschrieben, so spricht man von einem Orientierungsschlauch. Da eine Faser im Orientierungsraum entlang oder parallel zu einer der Achsen (φ_1 , Φ , φ_2) verläuft, stellt eine Fasertextur somit eine rotationssymmetrische Textur dar. Alle auftretenden Orientierungen der Faser gehen durch die Drehung um eine der Achsen des Orientierungsraumes hervor. Eine φ_1 -Faser zum Beispiel erstreckt sich über den gesamten Winkelbereich von φ_1 . Da der Winkel φ_1 einer Drehung um die Probennormale entspricht und diese Drehung normalerweise durch die Richtung $[uvw]$ festgelegt wird, kann eine φ_1 -Faser also durch Gleichung (42) vollständig beschrieben werden:

$$g = (hkl)[uvw] = (hkl) \quad (42)$$

Dabei nimmt (hkl) einen festen Wert an und $[uvw]$ ist beliebig und wird daher in der Praxis oft auch weggelassen (Wassermann & Grewen 1962). Eine solche φ_1 -Faser ist in der graphischen Darstellung der ODF in Abbildung 12 zu sehen. Sie stellt das Maximum dieses Schnittes durch den Eulerraum dar. Die praktische Bedeutung einer (hkl) - φ_1 -Faser [z.B. einer (001) - φ_1 -Faser] ist somit, dass die Netzebene mit der Indizierung (hkl) $[(001)]$ statistisch gesehen öfter als andere Netzebenen parallel zur Probenoberfläche liegt und dass diese Netzebene $[(001)]$ keine bevorzugte Richtung $[uvw]$ hat und somit frei drehbar um die Probennormale ist.

3.8. Berechnung physikalischer Eigenschaften aus der Textur

Ein wichtiges Ziel vieler Texturuntersuchungen ist die Berechnung richtungsabhängiger (anisotroper), physikalischer Eigenschaften. Bereits ein Einkristall kann in seinen Eigenschaften eine Richtungsabhängigkeit zeigen. Dieser Bezug wird durch Einkristallkonstanten, die von der jeweiligen Zusammensetzung des Kristallites abhängen, beschrieben.

Für die Eigenschaftsberechnungen eines polykristallinen Materials muss außer den Informationen über die Eigenschaften des Einkristalls noch die jeweilige räumliche Anordnung der Kristallite (die Textur) berücksichtigt werden (Kröner 1958). Es besteht somit ein enger Zusammenhang zwischen kristallographischen Texturen und der Richtungsabhängigkeit physikalischer Eigenschaften (Bunge 1993 & Raabe 1998). Kristallite in einem polykristallinen Material können außerdem untereinander interagieren und anisotrope Eigenschaften im Kristallverbund können sich somit verstärken oder abschwächen. Die Berechnung anisotroper, physikalischer Eigenschaften eines polykristallinen Materials ist somit möglich, indem man aus den Informationen über die Eigenschaften des Einkristalls (z.B. den elastischen Einkristallkonstanten S_{ij}) und den Informationen über die Anordnung der Kristallite (der Textur $f(g)$) die anisotropen, physikalischen Eigenschaften des Materials bestimmt (Kröner 1958). Die Richtungsabhängigkeit mechanischer Eigenschaften, wie z.B. des Elastizitätsmoduls E , wird dabei als ein über die Textur gewichteter Mittelwert $\bar{E}$ über die Eigenschaften der Einkristalle bestimmt. Dazu müssen einige Annahmen gemacht werden und Bedingungen erfüllt sein, um die Berechnungen durchführen zu können. So kann man zunächst davon ausgehen, dass die Kristallite untereinander gekoppelt sind. Auf jeden Kristallit wirkt dann auch der Einfluss seiner Nachbarn. Für diesen Ansatz der Wechselwirkung gibt es wiederum unterschiedliche mikromechanische Modelle. Das Modell von Reuss geht dabei von konstanter Spannung σ in allen Kristalliten aus, wobei die Dehnung ϵ unterschiedlich sein kann. Den zugehörigen Modellkörper kann man sich aus plattenförmigen Kristalliten aufgebaut denken. Ein anderes Modell, das den Gegensatz beschreibt, wurde von Voigt vorgeschlagen. Dabei geht man von einer konstanten Dehnung ϵ aus und die Spannung σ wird hier als variabel betrachtet. Da beide Modelle Extreme darstellen, die in der Realität wohl nicht so verwirklicht sind, wird meistens noch das arithmetische Mittel aus den beiden Näherungen nach Reuss und Voigt berechnet, was als Hill-Approximation bezeichnet wird (Hill 1952). Dieser Wert $\bar{E}^H$ stellt dann meist die beste Näherung an die Wirklichkeit dar, obwohl er lediglich den Mittelwert aus zwei nicht realen Grenzannahmen wiedergibt, da die Näherung nach Voigt $\bar{E}^V$ (Voigt 1928) meistens zu große Werte und die nach Reuss $\bar{E}^R$ (Reuss 1929) meistens zu kleine Werte liefert. Außerdem verändern die verschiedenen Modellannahmen die gegebene Anisotropie nicht in ihrer räumlichen Lage, sondern verschieben nur den jeweiligen Zahlenwert zu größeren oder kleineren Werten. Die räumliche Lage von Maxima oder Minima bleibt also unverändert. Um eine Eigenschaft, wie z.B. die Anisotropie des Elastizitätsmoduls, in allen Richtungen zu beschreiben, werden zunächst die Raumwinkel δ und κ eingeführt, die das Elastizitätsmodul in einer bestimmten Richtung $\bar{E}(\delta, \kappa)$ kennzeichnen (siehe dazu Abbildung 15).

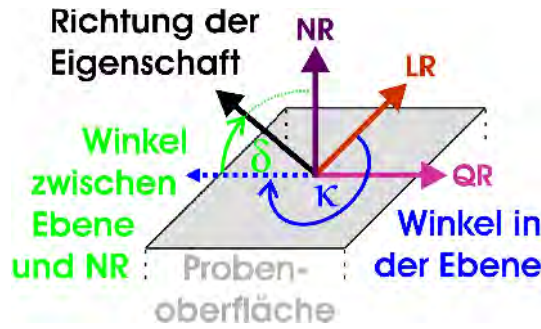


Abbildung 15: Definition der Raumwinkel δ und κ . Der Winkel κ gibt eine Richtung in der Ebene an, ausgehend von der Längsrichtung der Probe. Der Winkel δ gibt den Winkel zwischen der Richtung in der Ebene, die durch κ definiert ist, und der Normalrichtung an. Mit dem Winkelpaar (δ, κ) kann somit eine bestimmte Richtung im Raum definiert werden.

Da der Winkel ε einer Drehung um die Normalrichtung der Probe entspricht und es z.B. beim Vorliegen einer (wie unter Kapitel 3.7. "Fasertexturen" beschriebenen) ϕ_1 -Fasertextur keine bevorzugte oder ausgezeichnete Richtung in der Probenebene gibt, hängt das richtungsabhängige Elastizitätsmodul beim Auftreten einer ϕ_1 -Fasertextur nur noch vom Winkel δ ab $\bar{E}(\delta)$. Alle Richtungen in der Probenebene, die der Winkel κ kennzeichnet, haben somit für gleiche Werte von δ auch gleiche Zahlenwerte des Elastizitätsmoduls. Die Richtungsabhängigkeit des Elastizitätsmoduls ist in diesem Fall rotationssymmetrisch zur Normalrichtung der Probe.

Wenn man sich außer der Annahme des Vorliegens von Fasertexturen vom ϕ_1 -Typ nur für die Lage der Maxima und Minima des richtungsabhängigen Elastizitätsmoduls interessiert, man also nur an der relativen Richtungsabhängigkeit interessiert ist und keine konkreten Zahlenwerte benötigt, so genügt es auch, die Richtungsabhängigkeit auf der Grundlage nur eines mikromechanischen Modells zu berechnen, da die verschiedenen Modelle ja nur die Zahlenwerte ändern, nicht aber die Richtungsabhängigkeit selbst. Die Anisotropie des Elastizitätsmoduls im oben beschriebenen Fall unter Berücksichtigung des Modells von Reuss $\bar{E}^R(\delta)$ ergibt sich somit für hexagonale Kristallsymmetrie als (Gleichung 43) (Park & Bunge 1994, Park et al. 1995, Park & Bunge 1998 & Park et al. 2001):

$$\bar{E}^R(\delta) = \frac{1}{15} \cdot E_0 + E_2 \cdot F_2(\delta) + E_4 \cdot F_4(\delta) \quad (43)$$

wobei der Zusammenhang mit den elastischen Einkristallkonstanten S_{ij} über die Koeffizienten E_0 , E_2 und E_4 gegeben ist durch (Gleichung 44):

$$\begin{aligned} E_0 &= 8S_{11} + 3S_{33} + 3S_{13} + 8S_{44} \\ E_2 &= -8S_{11} + 6S_{33} + 2S_{13} + 4S_{44} \\ E_4 &= S_{11} + S_{33} - S_{13} - 4S_{44} \end{aligned} \quad (44)$$

Die Koeffizienten $F_2(\delta)$ und $F_4(\delta)$ in Gleichung (43) enthalten wiederum die Texturinformation in Form der Texturkoeffizienten $C_l^{\mu\nu}$, was aus ihrer Definition (Gleichung 45) hervorgeht:

$$\begin{aligned} F_2(\delta) &= \frac{4}{525} \sqrt{2} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} C_2^{00} \bar{P}_2^0(\delta) \right] \\ F_4(\delta) &= \frac{16}{945} \left[\frac{1}{\sqrt{2}} C_4^{00} \bar{P}_4^0(\delta) \right] \end{aligned} \quad (45)$$

$\bar{P}_2^0(\delta)$ und $\bar{P}_4^0(\delta)$ sind dabei die normierten Legendre Polynome.

Die in dieser Arbeit verwendeten elastischen Einkristallkonstanten S_{ij} sind im Folgenden zu finden (Tabelle 2):

Tabelle 2: elastische Einkristallkonstanten S_{ij} . Aufgelistet sind die elastischen Einkristallkonstanten für Calcit. Die Zahlenwerte sind in der Einheit Tera(10^{12})-Pascal angegeben (*Landolt-Börnstein 2006*).

S_{ij} [TPa]	S_{11}	S_{13}	S_{33}	S_{44}
Calcit	11,4	-4,5	17,3	41,1

4. Texturmessverfahren

4.1. Röntgenmessungen

Die für die Beugung am Kristallgitter (Laue 1912 & Bragg 1913) verwendete Röntgenstrahlung wird meistens mit Hilfe einer Röntgenröhre erzeugt. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 16 zu sehen.

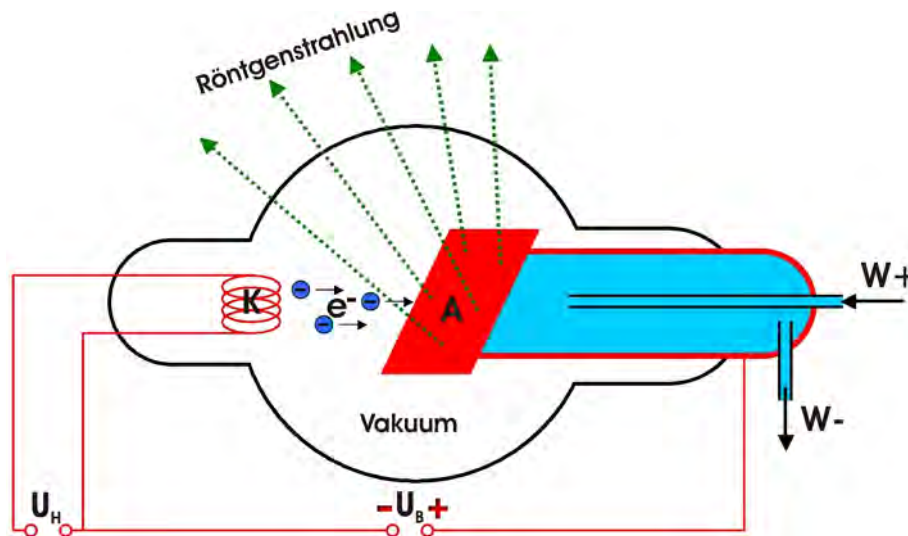


Abbildung 16: Schematischer Aufbau einer Röntgenröhre. Die Glühkathode (K) wird unter Vakuum mit einer Hochspannung / Heizspannung (U_H) versorgt, wodurch Elektronen (e^-) aus der Heizspirale austreten und von der durch die Beschleunigungsspannung (U_B) positiv geladenen Anode (A) angezogen und beschleunigt werden. Treffen die Elektronen auf die Anode, so entsteht Röntgenstrahlung. Näheres dazu im Text. Durch den fortwährenden "Beschluss" mit Elektronen heizt sich die Anode auf und wird deshalb durch einen Wasserkreislauf (Wasserzufuhr $W+$ und Wasserabfuhr $W-$) gekühlt.

Die Glühkathode (K) wird unter Vakuum mit einer Heizspannung (U_H) versorgt, wodurch sich Elektronen (e^-) aus dem Verbund lösen und aus der Heizspirale austreten. Durch die Beschleunigungsspannung (U_B) werden die Elektronen dann von der Anode angezogen und stark beschleunigt, bis sie schließlich auf die Anode treffen. Bei diesem Ablauf passieren zwei unterschiedliche Vorgänge:

- Zum einen können die Elektronen andere Elektronen des Anodenmaterials aus den Atomschalen "herausschlagen", falls die übertragene, kinetische Energie größer als die Bindungsenergie ist. Die dabei entstandenen "Löcher" werden dann von Elektronen aus höheren Energieniveaus aufgefüllt. Es entsteht eine für das Anodenmaterial typische Strahlung, die charakteristische Röntgenstrahlung, deren Energie oder auch Wellenlänge λ vom Anodenmaterial abhängt. Die entstehende Strahlung wird, je nach dem aus welcher Schale das "Loch" wieder aufgefüllt wird, entsprechend beschrieben. Mit " K_α " z.B., wenn Elektronen aus der L-Schale ein "Loch" in der K-Schale aufgefüllt haben. Da die L-Schale wiederum geringfügig verschiedene Energieniveaus aufweist, wird weiter zwischen " K_{α_1} " und " K_{α_2} " unterschieden.
- Zum anderen können die Elektronen aus der Glühkathode in dem elektrischen Feld in Kernnähe auch abgebremst oder abgelenkt werden. Der dabei entstehende

Energieverlust wird in Form von so genannter Bremsstrahlung abgegeben, die sich über einen großen Energie- bzw. Wellenlängenbereich erstrecken kann. In der Praxis treten meistens beide Effekte auf (da die Anregungsspannung oft hoch ist). Sie überlagern sich zu einem gemeinsamen Spektrum wie in Abbildung 17 dargestellt.

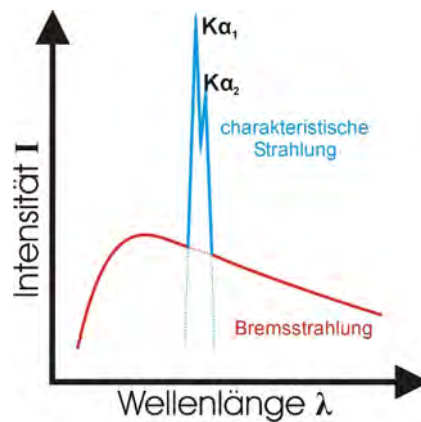


Abbildung 17: Bremsstrahlung und charakteristische Strahlung. Bremsstrahlung entsteht durch die Ablenkung oder Verlangsamung von Elektronen in einem elektrischen Feld. Sie hat ein breites Spektrum. Charakteristische Strahlung entsteht, wenn Elektronen des Anodenmaterials aus ihrer Schale "geschlagen" werden und diese "Löcher" durch Elektronen aus höheren Energieniveaus gefüllt werden. Die hierbei freigesetzte Energie wird in Form von charakteristischer Strahlung abgegeben und ist spezifisch für das jeweilige Anodenmaterial. Das Spektrum ist hier sehr eng und hat eine höhere Intensität als die der Bremsstrahlung.

Da sich die Anode durch den fortwährenden "Beschuss" mit Elektronen stark erwärmt, wird sie im Betrieb durch einen Wasserkreislauf gekühlt.

Für Texturuntersuchungen wird meistens eine einzelne, charakteristische Wellenlänge λ mit hoher Energie aus dem gesamten emittierten Spektrum mittels Filtern ausgewählt (z.B. die K_{α} -Linie). Der divergente Röntgenstrahl mit dieser Wellenlänge wird dann durch ein Blendensystem auf die Probe geleitet. Er wird dort entsprechend dem Bragg'schen Gesetz (siehe Gleichung 4 und Abbildung 5) gebeugt. Um die Probe bei der Polfigurmessung aus möglichst allen Richtungen zu bestrahlen, wird sie auf eine Eulerwiege montiert. Diese ermöglicht es, die Probe mit Hilfe der Drehwinkel χ , Φ und ω (entspricht θ) in fast alle möglichen Positionen zu drehen, bis auf einen kleinen Winkelbereich, der durch die Bauart und Messgeometrie beschränkt ist (siehe Abbildung 18).

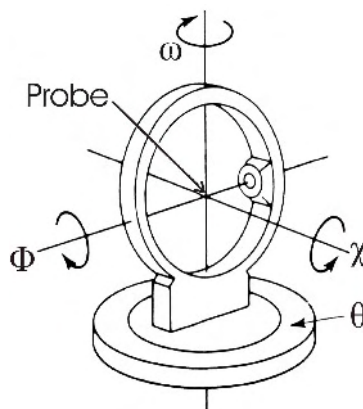


Abbildung 18: Eulerwiege. Mit Hilfe der Drehwinkel χ , Φ und ω ist es möglich, die Probe in fast jede beliebige Stellung zum Strahl zu drehen. Der Goniometerdrehwinkel ω zwischen Probenoberfläche und Primärstrahl ist dabei gleichbedeutend mit dem Winkel θ . (modifizierte Abbildung nach H. Klein - siehe Abbildungsverzeichnis)

Es ist somit möglich, über die Drehungen χ und Φ die zugehörigen Messwerte der Polfigurkoordinaten α und β für eine zuvor durch den Winkel $\omega (= \theta)$ festgelegte Netzebene (hkl) zu erhalten. Damit die Probe bei den verschiedenen Drehungen während einer Messung stets an der gleichen Stelle vom Röntgenstrahl getroffen wird, ist die Geometrie des Texturgoniometers von großer Bedeutung. Für den Fall $\chi=0^\circ$ ist sie so gewählt, dass für beliebige Drehwinkel Röntgenquelle, Probe und Detektor auf einem Kreis, dem Fokussierungskreis, liegen (siehe Abbildung 19). Der Kreisdurchmesser ist jedoch nicht konstant, sondern ändert sich in Abhängigkeit von den verschiedenen Winkeln, wie in Abbildung 19 dargestellt.

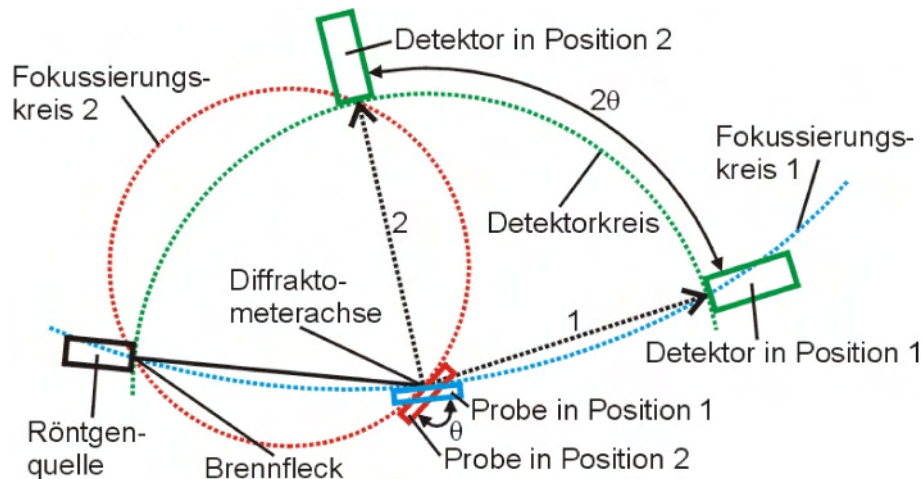


Abbildung 19: Geometrie eines Texturgoniometers für $\chi=0^\circ$. Dargestellt sind zwei verschiedene Probenpositionen. In beiden Fällen liegen Röntgenquelle, Probe und Detektor auf einem Kreis, dem so genannten Fokussierungskreis. Da die Röntgenquelle meist fest installiert ist, wird der Detektor bei einer Probendrehung um den Winkel θ um 2θ bewegt.

Für Werte von $\chi > 0^\circ$ ist diese Geometrie jedoch nicht mehr genau erfüllt und es kommt zur Defokussierung und damit verbunden zu einer Peakverbreiterung aufgrund der Probenkipfung. Die Probenkipfung führt außerdem noch zu einer geometrisch bedingten Strahlverbreiterung auf der Probe, wie in Abbildung 20 dargestellt.

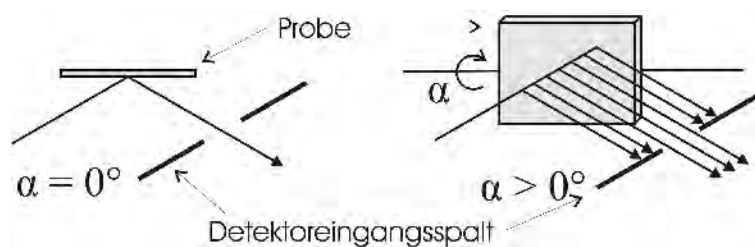


Abbildung 20: Strahlverbreiterung durch Kippung der Probe. Durch die Kippung der Probe ($\alpha > 0^\circ$) wird eine größere Fläche auf der Probe beleuchtet und es kann passieren, dass nicht mehr alle Intensität durch den Detektor aufgenommen wird. Es ist daher sinnvoll, den Messbereich von α zu beschränken.

Für große Werte des Polfigurwinkels α kommt es somit bei der Polfigurmessung einerseits zu einem Intensitätsabfall, da die beleuchtete Fläche auf der Probe vergrößert wird, und andererseits kann es passieren, dass nicht mehr alle Intensität des Reflexes vom Detektor erfasst wird (siehe Abbildung 20 Darstellung auf der rechten Seite). Daher wird der Kippwinkel α in der Praxis oft auf einen Maximalwert von $\alpha=70^\circ$ beschränkt.

Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Polfigurmessungen wurden an einem Philips Texturgoniometer (PW 3020, Abbildung 21) durchgeführt. Röntgenquelle war eine

Kupferröhre, die mit 40kV und 30mA betrieben wurde. Die Wellenlänge ($\text{Cu}_{K\alpha}$) betrug somit $\lambda=1,5418\text{\AA}$. Die Polfigur wurde im folgenden Winkelbereich gemessen: $0^\circ \leq \alpha \leq 70^\circ$ und $0^\circ \leq \beta \leq 360^\circ$ in jeweils 5° Schritten mit einer Messzeit von 8s je Messpunkt. Die Blendenöffnung an der Röntgenröhre betrug $\frac{1}{4}^\circ$, die Detektorblende hatte eine Öffnung von 0,2mm. Die beleuchtete Fläche auf der Probe war ca. 4mm lang und 3mm breit für die Winkelstellung $\chi=0^\circ$ und $\omega=45^\circ$. Der verwendete Detektor war ein Szintillationszähler (0-dimensional).

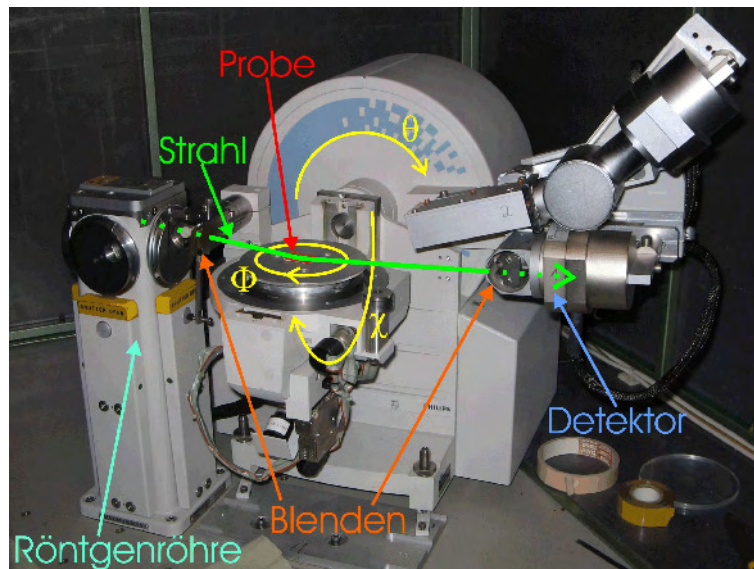


Abbildung 21: Philips Texturgoniometer PW 3020. Auf dem Bild sind die wichtigsten Komponenten mit Röntgenröhre, Detektor und Blendensystem beschriftet. Weiterhin sind der Strahlengang sowie die Drehwinkel χ , Φ und θ schematisch eingezeichnet.

Zur Verifizierung der Messergebnisse und insbesondere der unter 6.5. und 7.3. beschriebenen Orientierungsbeziehung wurde außerdem noch ein Seifert PTS Texturgoniometer eingesetzt (siehe Abbildung 22). Im Messbetrieb wurde die Kobaltröhre dieses Gerätes mit 40kV und 30mA betrieben. Die Wellenlänge ($\text{Co}_{K\alpha}$) betrug somit $\lambda=1,7903\text{\AA}$. Durch die Verwendung eines Lineardetektors (Braun OED, 1-dimensional) ist bei diesem Gerät eine ortsabhängige, integrale Intensitätsmessung über einen Winkelbereich von ca. 8° je Messschritt möglich. Dadurch wird die Peakverbreiterung und die geometrische Defokussierung bei $\chi > 0^\circ$ kompensiert, da der Lineardetektor im Gegensatz zum Szintillationszähler die integrale Intensität misst. Außerdem ist bei diesem Goniometer eine Probentranslation (Trans-Rot-Einrichtung) installiert, die es erlaubt, die Probe während der Messung translatorisch zu bewegen, um so das Probenvolumen zu vergrößern und die Zählstatistik zu verbessern.

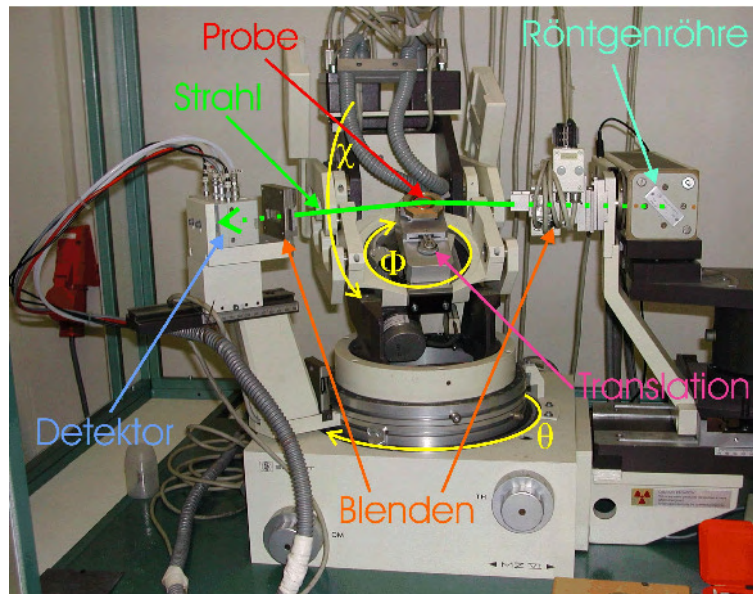


Abbildung 22: Seifert PTS Texturgoniometer. Auf dem Bild sind die wichtigsten Komponenten mit Röntgenröhre, Detektor, Translation und Blendensystem beschriftet. Weiterhin sind der Strahlengang sowie die Drehwinkel χ , Φ und θ schematisch eingezeichnet.

Die Polfigur wurde hier im folgenden Winkelbereich gemessen: $0^\circ \leq \alpha \leq 70^\circ$ in 5° Schritten und $0^\circ \leq \beta \leq 360^\circ$ in $3,6^\circ$ Schritten mit einer integralen Messzeit von 5s je Messpunkt. Der Strahlquerschnitt wurde durch das Blendensystem auf 2mm Breite und 0,3mm Höhe festgelegt.

4.2. Synchrotronmessungen

Synchrotronstrahlung entsteht, wenn z.B. Elektronen in einem Teilchenbeschleuniger unter Vakuum mit Hilfe von Mikrowellen bis auf nahezu Lichtgeschwindigkeit beschleunigt und von Ablenkmagneten auf eine Kreisbahn gezwungen werden. Durch den permanenten Richtungswechsel auf der Kreisbahn wird fortwährend hochenergetische Bremsstrahlung tangential zur Kreisbahn in Form von Röntgenstrahlung emittiert. Dieser Effekt kann noch verstärkt werden, indem den Elektronen auf ihrer Kreisbahn zusätzlich eine weitere kleinräumige, sinusförmige Bewegung aufgezwungen wird. Dies kann z.B. mit Hilfe eines Wigglers passieren. Ein Wiggler ist eine lineare Anordnung von Dipolmagneten, die die Flugbahn der Elektronen auf ihrer Kreisbahn in der vorstehend beschriebenen Art beeinflusst. Auf diese Weise werden sehr hohe Strahlenergien über ein relativ weites Spektrum erreicht. Weitere Vorteile der Synchrotronstrahlung gegenüber "normaler" Röntgenstrahlung sind die geringe Divergenz des Strahles (hohe Winkelauflösung), die geringe Wellenlänge (hohe Energie), die große Eindringtiefe und der hohe Photonenfluss (Brillanz) sowie die damit verbundene hohe Ortsauflösung bei kleinem Strahlquerschnitt.

Die Synchrotronuntersuchungen wurden am Messplatz BW5 (beamline wiggler 5) des Hamburger Synchrotronstrahlungslabors (HASYLAB) auf dem Gelände des Deutschen Elektronen Synchrotrons (DESY) durchgeführt. Der Messplatz selbst liegt am Speicherring DORIS (siehe Abbildung 23).

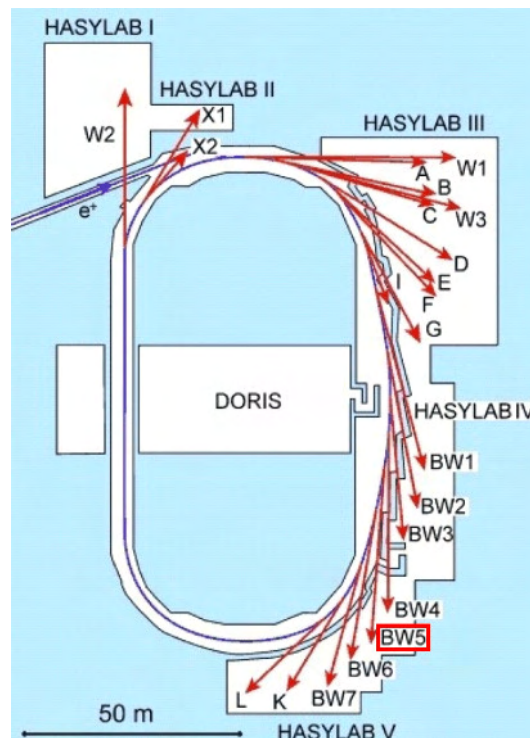


Abbildung 23: Speicherring DORIS mit Messplatz BW5. Zu sehen ist der Synchrotronspeicherring DORIS mit den verschiedenen Messplätzen. Der Messplatz BW5 ist durch eine rote Umrandung gekennzeichnet. (modifizierte Abbildung aus dem Bildarchiv "Presse" des Deutschen Elektronen Synchrotron - siehe Abbildungsverzeichnis)

Durchgeführt wurden Transmissionsmessungen nach dem Debye-Scherrer Verfahren (siehe Abbildung 24). Hierbei wird die zu untersuchende Probe unter festem Drehwinkel ω durchstrahlt und die entstehenden Debye-Scherrer Kegel (Debye & Scherrer 1916 & Hull 1917) auf einem Flächendetektor als Ringe (Schnitte durch die Kegel) registriert. Jeder Ring auf dem Detektor entspricht dabei einer Netzebenenschar (hkl).

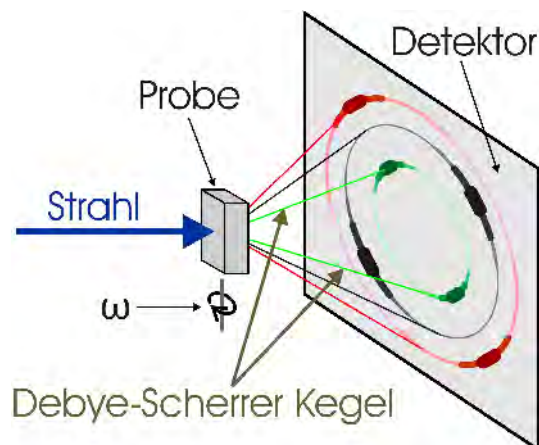


Abbildung 24: Debye-Scherrer Aufnahme. Bei einer Debye-Scherrer Aufnahme wird die Probe unter festem Drehwinkel ω durchstrahlt. Die dabei von den verschiedenen Netzebenen gebeugte Strahlung tritt dann in Form von Debye-Scherrer Kegeln an der Probenrückseite wieder aus und kann z.B. mit einem Flächendetektor registriert werden. Die auf dem Detektor abgebildeten Ringe (Schnitte durch die Debye-Scherrer Kegel) zeigen im Falle des Vorliegens einer bestimmten Textur dann charakteristische Intensitätsmaxima (Knoten) auf den Ringen. Im Gegensatz dazu würde sich die Intensität über den gesamten Ring gleichmäßig verteilen, wenn es sich um eine regellose Probe handeln würde. Der Öffnungswinkel eines Debye-Scherrer Kegels beträgt 4θ .

Eine Vorzugsorientierung bzw. Textur macht sich dabei durch Intensitätsmaxima auf den Ringen bemerkbar. Bei einer regellosen Verteilung wäre die Intensität gleichmäßig über den gesamten Ring verteilt. Es ist also oft bereits anhand einer einzelnen Debye-Scherrer Aufnahme möglich zu entscheiden, ob die Kristallite in einer Probe eine Vorzugsorientierung haben oder nicht. Des weiteren können mehrere Aufnahmen unter verschiedenen Drehwinkeln ω aufgenommen werden (eine so genannte "Step-Messung") und die Texturinformationen aus den einzelnen Bildern dann kombiniert werden, um die Textur genauer zu charakterisieren. Für diese Art der Texturuntersuchung gibt es verschiedene Vorgehensweisen. Zum einen können die Intensitäten der einzelnen Ringe direkt ausgelesen (siehe Abbildung 25) und dann in Polfiguren konvertiert werden, zum anderen kann eine kombinierte Rietveld-Texturanalyse eingesetzt werden (siehe dazu Kapitel 4.2.1 "Das Programm MAUD").

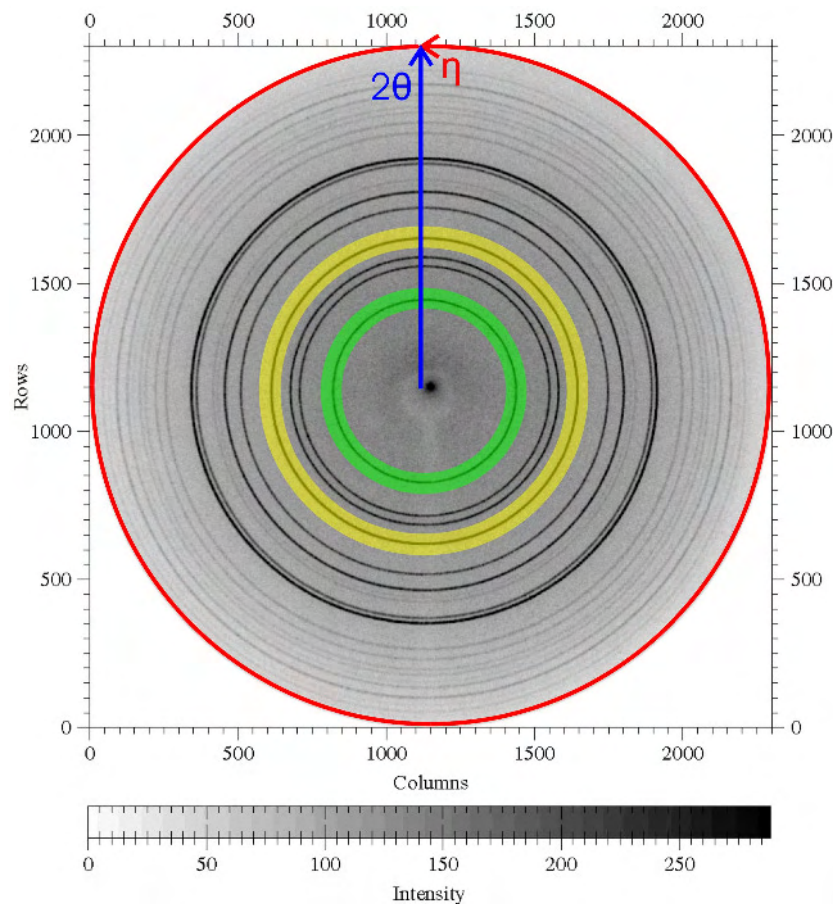


Abbildung 25: Schematische Darstellung des Auslesens einzelner Ringe aus 2D-Transmissionsaufnahmen. Gezeigt ist eine Transmissionsaufnahme einer Korund-Standard-Probe für die Winkelstellung $\omega=0^\circ$. Hierbei sind die einzelnen Ringe (hkl) gut getrennt zu sehen. Farblich in gelb und grün unterlegt sind die Auslesebereiche für zwei verschiedene hkl . Werden diese Ringe für viele Aufnahmen mit verschiedenen Winkelstellungen ω ausgelesen, so lässt sich aus diesen Informationen die Polfigur des entsprechenden (hkl) rekonstruieren.

In Abbildung 25 ist schematisch das Auslesen einzelner Ringe aus 2D-Transmissionsaufnahmen gezeigt. Hierbei werden einzelne Ringe (**hkl**) aus Aufnahmen für verschiedene Winkelstellungen ω ausgelesen. Die Definition dieser verschiedenen Winkelstellungen von ω bei einer "Step-Messung" ist nachfolgend in Abbildung 26 zu sehen.

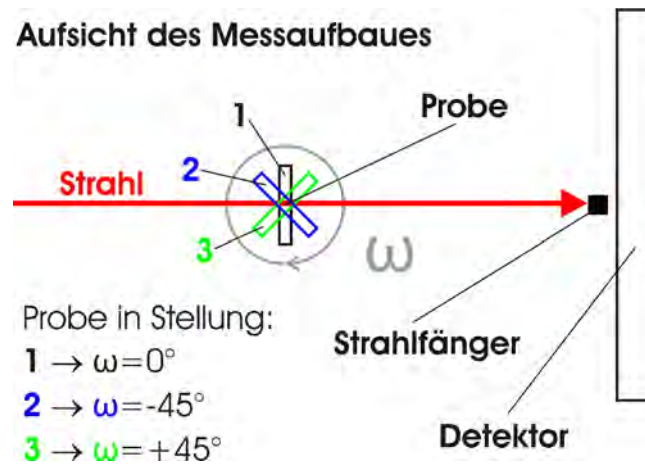


Abbildung 26: Definition der verschiedenen Winkelstellungen für ω . Abgebildet ist der schematische Messaufbau einer Step-Messung in der Aufsicht. Die Stellung der Probe ist für verschiedene Winkel von ω (0° in schwarz, -45° in blau und $+45^\circ$ in grün) eingezeichnet.

Jeder einzelne ausgelesene Ring für eine bestimmte Stellung von ω stellt einen Schnitt durch die Polfigur dar. Aus den Informationen vieler ausgelesener Ringe für verschiedene ω -Stellungen lässt sich somit eine Polfigur für die entsprechenden, ausgelesenen Reflexe (***hkl***) rekonstruieren. Wie ebenfalls in Abbildung 25 zu sehen ist, müssen die Ringe zum Auslesen gut voneinander getrennt sein. Überlagerungen von verschiedenen Reflexen (***hkl***) einer Phase oder sogar von verschiedenen Phasen können mit dieser Methode nicht berücksichtigt werden. Für den Fall einer solchen Peaküberlagerung (auch mit verschiedenen Phasen) kann jedoch die kombinierte Rietveld-Texturanalyse eingesetzt werden (siehe dazu Kapitel 4.2.1 "Das Programm MAUD").

Bei den durchgeführten Synchrotronmessungen betrug die Wellenlänge der Strahlung ca. $0,123\text{\AA}$, als Detektor wurde ein Flächendetektor (mar345) der Firma marresearch eingesetzt.

4.2.1. Das Programm MAUD

Das Programm MAUD [Materials Analysis Using Diffraction] (Lutterotti et al. 1999 & Lonardelli et al. 2005) ist ein Freeware-Programm, mit dessen Hilfe es möglich ist, aus 2D-Transmissionsaufnahmen Polfiguren zu rekonstruieren, auch wenn die Reflexe Überlagerungen von verschiedenen (***hkl***) einer Phase oder sogar von verschiedenen Phasen darstellen. Im Folgenden soll eine kurze Zusammenfassung zur Funktionsweise von MAUD gegeben werden. Auf weiterführende Literatur wird gegebenenfalls im Literaturverzeichnis hingewiesen.

Für die Auswertung mit dem Programm MAUD benötigt man zunächst 2D-Transmissionsaufnahmen für verschiedene ω -Stellungen (siehe dazu auch Abbildung 24 und Abbildung 26). Aus jeder Aufnahme (für eine bestimmte Stellung von ω) werden zunächst, wie in Abbildung 27 dargestellt, 2θ -Diagramme über einen vorgegebenen Winkelbereich für η integriert.

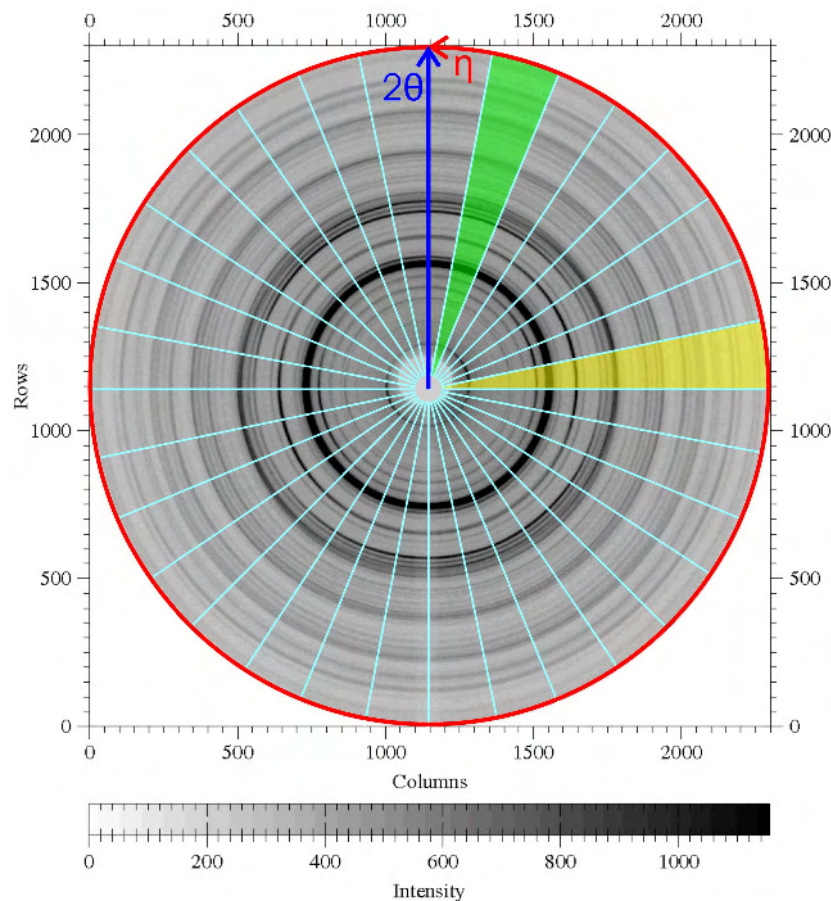


Abbildung 27: Schematische Darstellung der Integration über η entlang 2θ mit Hilfe des Programms MAUD. Gezeigt ist eine Transmissionsaufnahme von menschlichem Zahnschmelz für die Winkelstellung $\omega=0^\circ$. Für die Integration wird jede 2D-Transmissionsaufnahme zunächst in konstante Winkelbereiche über η aufgeteilt (dargestellt durch die strahlenförmig verlaufenden hellblauen Striche). Typischerweise ist die Aufteilung in 5° Segmente für η von 0° bis 360° . Jedes Segment wird dann entlang 2θ über den Winkelbereich von η (z.B. 5°) integriert (dargestellt anhand der beiden grün und gelb hinterlegten Segmente). Dadurch entstehen aus der Transmissionsaufnahme bei einer Integration über η von z.B. 5° 72 2θ -Diagramme.

Durch die in Abbildung 27 dargestellte Integration erhält man z.B. bei einer Integration in 5° Schritten für η aus jeder Transmissionsaufnahme 72 2θ -Diagramme (auch Diffraktogramme oder Spektren genannt) für jedes Transmissionsbild. Wird eine Probe z.B. typischerweise in ω von -80° bis $+80^\circ$ in 2° Schritten gemessen, ergeben sich 81 Transmissionsaufnahmen und somit $81 \cdot 72 = 5832$ Spektren, die einen Datensatz darstellen. Jedem Diffraktogramm ist dabei ein festes Wertepaar für ω und η zugeordnet (z.B. kann ein Diffraktogramm zur Transmissionsaufnahme bei $\omega=-70^\circ$ gehören und stellt weiterhin die Integration über den Bereich von 275° bis 280° in η dar). Für alle Spektren (z.B. 5832) wird dann eine "normale" Rietveldverfeinerung (Rietveld 1969) anhand der durch die existierenden Phasen vorgegebenen jeweiligen Strukturparameter durchgeführt. Bei texturierten Proben kann der Fit jedoch nicht besonders gut sein, da die Rietveldmethode die Textur nicht berücksichtigt und somit Peakhöhenschwankungen im 2θ -Diagramm auch nicht angepasst werden können. Das Beispiel einer Rietveldanpassung mit MAUD ohne Berücksichtigung der Textur ist nachfolgend in Abbildung 28 zu sehen.

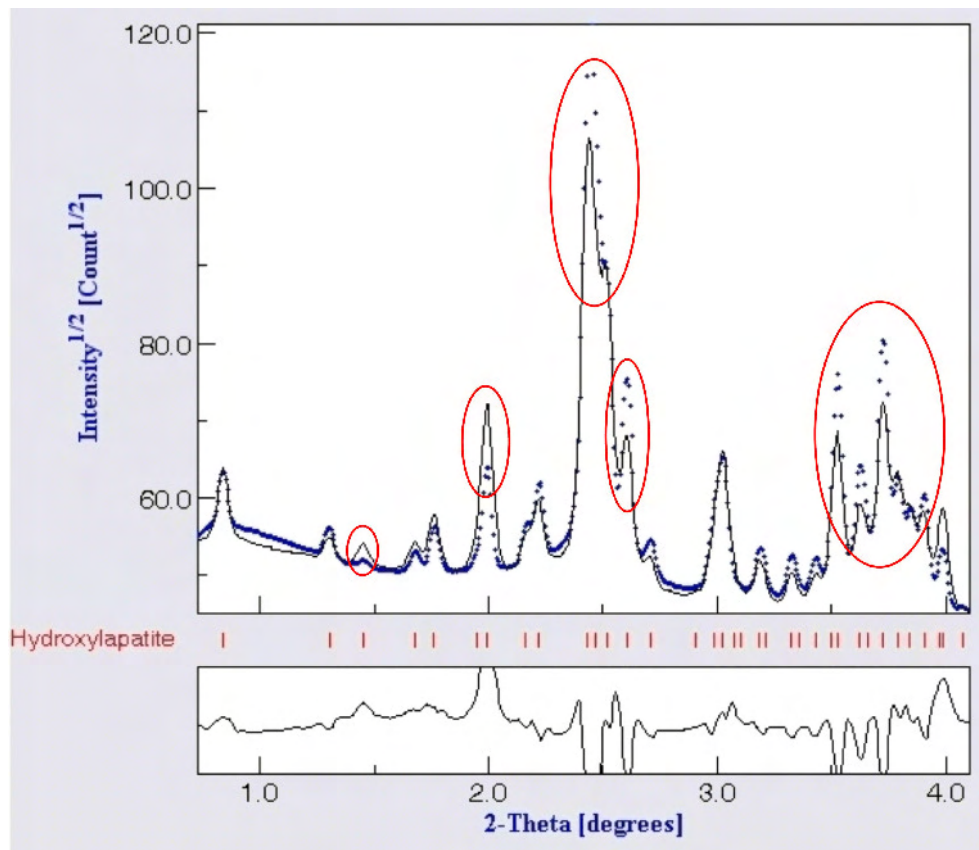


Abbildung 28: Beispiel einer Rietveldanpassung mit MAUD ohne Berücksichtigung der Textur. Abgebildet ist das Beispiel einer Rietveldanpassung für eine texturierte Probe. Die Messwerte sind durch blaue Kreuze dargestellt, die Anpassung durch eine schwarze Linie. Die Peakpositionen werden hierbei zwar gut getroffen, die verschiedenen Peakhöhen, die den Einfluss der Textur wiedergeben, sind jedoch nicht gut angepasst (entsprechende Bereiche sind rot eingekreist).

Wie in Abbildung 28 zu sehen ist, kann die Rietveldanpassung ohne Berücksichtigung der Textur nur einen relativ schlechten Fit ergeben, da die Peakhöhen nicht richtig angepasst werden können. Da jedoch genau diese Differenzen zwischen den aus der Rietveldanpassung berechneten Peakhöhen und den tatsächlichen Peakhöhen in den Spektren den Textureinfluss repräsentieren, wird anschließend für jedes Spektrum eine Peakprofilanalyse entsprechend der Le Bail Methode (*Le Bail et al. 1988*) durchgeführt und Texturgewichtungsfaktoren für den Peakhöhenunterschied ermittelt. Diese Texturgewichtungsfaktoren können dann in Zusammenhang mit den ihnen zugehörigen Winkelinformationen (2θ , ω , η) in einzelne Punkte der Polfigur konvertiert werden (*Wenk et al. 1994 & Matthies et al. 1997*). Aus der Vielzahl von Spektren können so Polfiguren erstellt werden, die von MAUD als "experimental pole figures" bezeichnet werden. Um die Textur vollständig zu beschreiben, werden in einem nächsten Schritt diese Polfiguren als Startwerte einer ODF-Berechnung nach der E-WIMV-Methode benutzt. Die E-WIMV-Methode stellt eine Weiterentwicklung der WIMV-Methode (*Matthies & Vinel 1982*) dar, wobei es E-WIMV erlaubt, beliebige Gitterpunkte im Eulerraum zu belegen (WIMV benutzt zur Belegung des Eulerraumes ein festes Gitter). Die erste ODF-Berechnung mit E-WIMV aus den "experimental pole figures" liefert nun einen "Texturvorschlag", der versucht, die Gewichtungsfaktoren, so wie mit dem Le Bail Verfahren ausgelesen, zu erklären. Als Vergleichsmerkmale werden hierbei zum einen die aus der E-WIMV-ODF berechneten Polfiguren mit den "experimental pole figures" von MAUD verglichen und zum anderen der (mit den aus der E-WIMV-ODF erhaltenen Texturfaktoren) korrigierte Rietveldfit mit den tatsächlichen Messwerten der Spektren verglichen. Aus den jeweiligen Informationen über die noch vorhandenen Abweichungen

können nun neue Texturgewichtungsfaktoren gewonnen werden, mit denen wieder eine neue E-WIMV-ODF berechnet wird. Auf diesem Wege entsteht ein Iterationszyklus, der zu immer besseren "Texturvorschlägen" führt, bis schließlich die "experimental pole figures" mit den "reconstructed pole figures" übereinstimmen und weiterhin der mit den Texturgewichtungsfaktoren korrigierte Rietveldfit auch die Daten der Spektren (insbesondere die verschiedenen Peakhöhen) wiedergibt. Ein solcher mit der Textur gewichteter Rietveldfit ist in Abbildung 29 dargestellt.

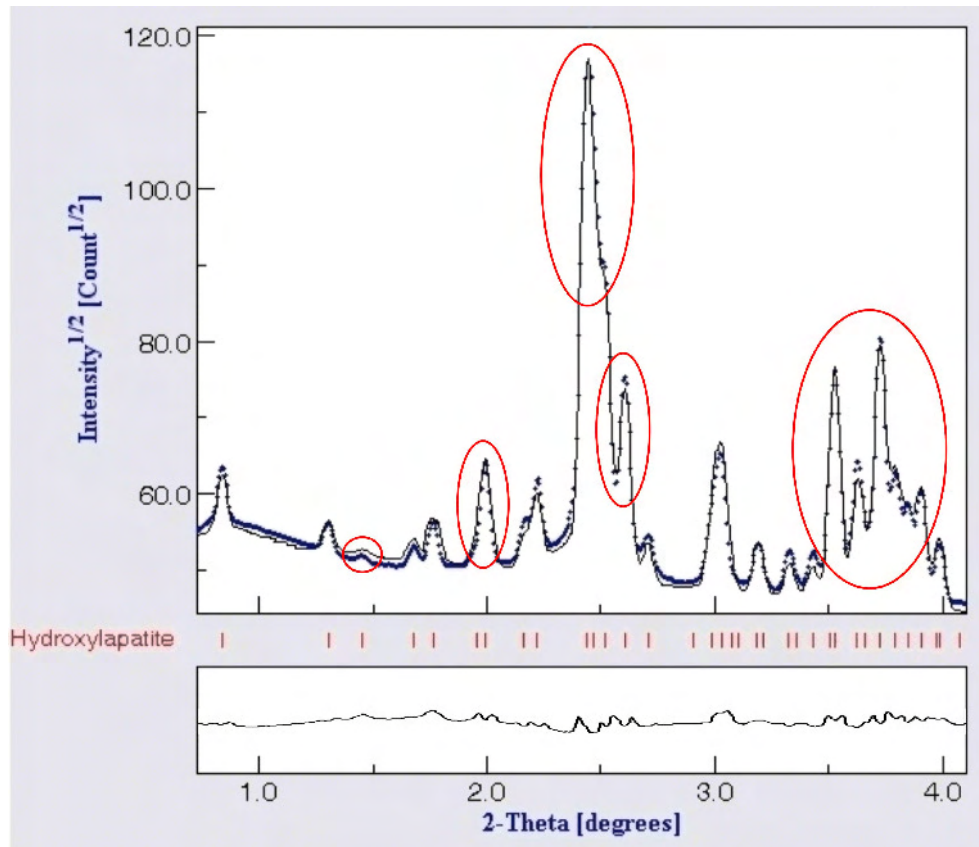


Abbildung 29: Beispiel einer Rietveldanpassung mit MAUD unter Berücksichtigung der Textur. Abgebildet ist das Beispiel einer Rietveldanpassung für eine texturierte Probe - vergleiche dazu Abbildung 28. Die Messwerte sind durch blaue Kreuze dargestellt, die Anpassung durch eine schwarze Linie. Die Peakpositionen und Peakhöhen werden hierbei gut getroffen. Die in Abbildung 28 nicht gut angepassten entsprechenden Bereiche sind zum Vergleich rot eingekreist.

Wie in Abbildung 29 zu sehen ist, kann mit der Gewichtung des Rietveldfits mit der Textur eine gute Anpassung erhalten werden. Auf diese Weise können Texturinformationen aus 2D-Transmissionsaufnahmen gewonnen werden. Dabei muss für die zu untersuchende Probe lediglich ein Strukturmodell (z.B. ein CIF-File = "crystallographic information file" aus einer Datenbank) für alle in der Probe auftretenden Phasen bekannt sein.

Ein Maß für die Güte der Anpassung und somit auch für die Verlässlichkeit der gewonnenen Texturinformationen kann leicht anschaulich über den Vergleich der Messdaten mit dem von MAUD berechneten Modell gewonnen werden. Dies geschieht z.B. über einen 2D-Plot, in dem alle Spektren einer festen Winkelstellung für ω dargestellt werden. Der 2D-Plot wird von MAUD in orthogonalen Koordinaten ausgegeben. Die dafür nötige Transformation ist schematisch in Abbildung 30 dargestellt.

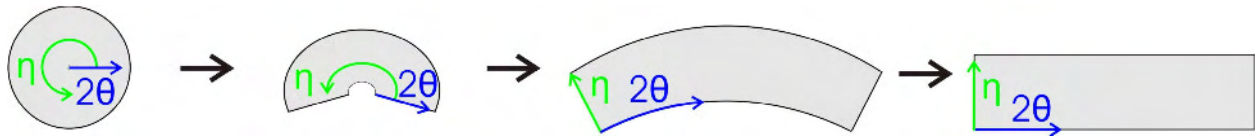


Abbildung 30: Schema der Transformation der Messdaten in ein orthogonales Koordinatensystem zur Darstellung des 2D-Plot von MAUD. Dargestellt ist links eine 2D-Transmissionsaufnahme mit den Polarkoordinaten 2θ und η . Im Folgenden ist die Transformation (anhand von Zwischenschritten) in ein rechtwinkliges Koordinatensystem (rechte Seite) dargestellt.

Zur Abschätzung der Güte der Anpassung kann nun der 2D-Plot der Messdaten mit dem 2D-Plot des mit der Textur gewichteten Rietveldfits verglichen werden. In Abbildung 31 ist dieser Vergleich dargestellt sowie zusätzlich der 2D-Plot des Rietveldfits ohne Berücksichtigung der Textur.

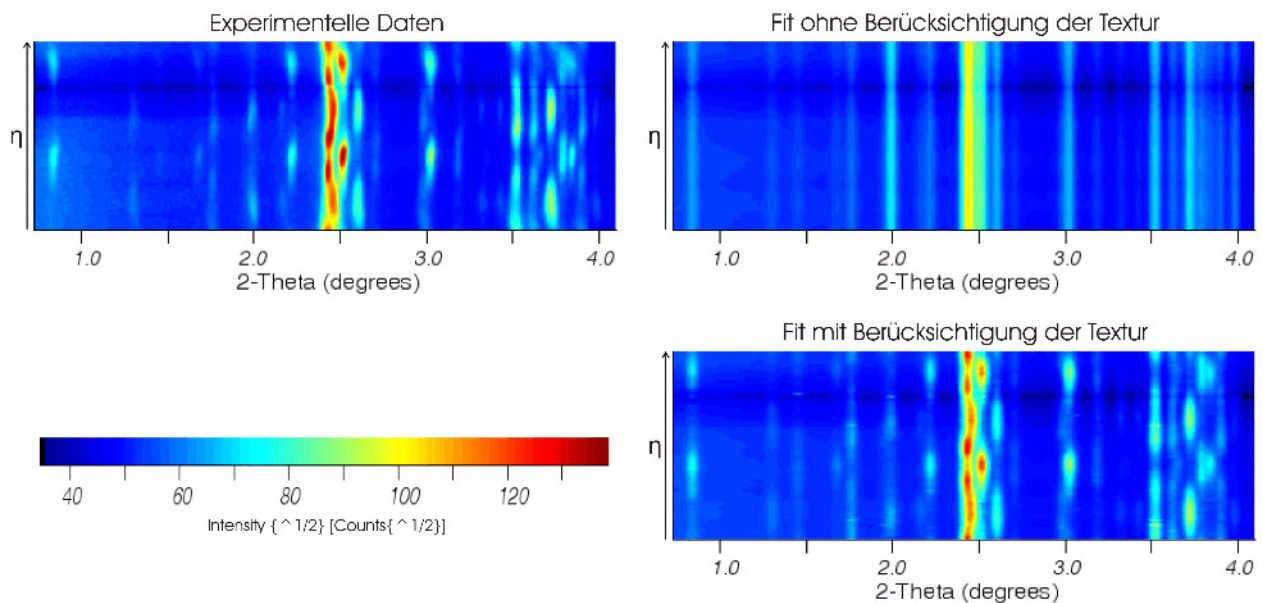


Abbildung 31: Vergleich der 2D-Plots experimenteller Daten und des Rietveldfits mit und ohne Berücksichtigung der Textur. Dargestellt ist der 2D-Plot der experimentellen Daten in der linken oberen Ecke. Der Einfluss der Textur der Probe ist deutlich anhand der ungleichmäßig belegten Ringe (hier unterbrochene, senkrechte Intensitätslinien) zu sehen. Der Rietveldfit ohne Berücksichtigung der Textur zeigt zwar bereits die Peakintensitäten an den richtigen Stellen im 2θ -Bereich, jedoch werden die Ringe noch gleichmäßig mit Intensität belegt dargestellt (hier gleichmäßige, senkrechte Intensitätslinien). Erst der Rietveldfit mit Berücksichtigung der Textur zeigt völlige Übereinstimmung mit dem 2D-Plot der experimentellen Daten, da hier die Intensitätsbelegung der Ringe mit der berechneten Textur gewichtet ist. Da beide 2D-Plots gleiche Belegungen der Ringe zeigen, stimmt die berechnete Textur auch mit der tatsächlich vorliegenden überein.

Mit der Hilfe des Programms MAUD ist es also möglich, für Proben Texturen zu berechnen, auch wenn es sich um mehrphasige Proben handelt, bei denen es zu starker Peaküberlagerung (auch zwischen verschiedenen Phasen) kommt.

Da viele Biomaterialien diese Eigenschaften haben (mehrere Phasen sowie niedrige Kristallsymmetrie und daher eventuell auch Peaküberlagerung), stellt MAUD ein gutes Hilfsmittel dar, um trotzdem Texturinformationen zu erhalten.

Da MAUD ein Freeware Programm ist, das immer noch in der Entwicklung ist und man für die Analyse zudem 2D-Transmissionsaufnahmen benötigt (was für die meisten Proben bedeutet, dass sie trotz der geringen Verfügbarkeit von Neutronen oder Synchrotronstrahlung auf diesem Wege gemessen werden müssen und überdies ein Flächendetektor benutzt werden muss), ist ein Ersatz herkömmlicher Texturmessungen praktisch nicht möglich. Außerdem ist die gute Anpassung eines Rietveldfits für die hohe Anzahl von Spektren (z.B. 5832) ein sehr

zeit- und arbeitsintensiver Vorgang, der zudem hohe Anforderungen an die benutzte Hardware stellt. Damit ist die Analyse mit MAUD wohl als eine Lösung zu sehen, die es erlaubt, auch für sonst praktisch nicht zu untersuchende Materialien Texturinformationen zu erhalten.

5. Charakterisierung des Probenmaterials

5.1. Der Hummer *Homarus americanus*

5.1.1. Biologie des Hummers *Homarus americanus*

Der amerikanische Hummer *Homarus americanus* ist ein großer Arthropode (Gliederfüßer), der zur Klasse der Crustacea (Krebstiere) und der Ordnung der Decapoda (Zehnfüßkrebse) gehört (Vernberg & Vernberg 1983). Die Morphologie des Hummers ist in Abbildung 32 zu sehen. Der natürliche Lebensraum des amerikanischen Hummers ist vor allem die Ostküste Nordamerikas. Den Sommer verbringt er in flachen Küstengewässern mit felsigem Boden. Im Winter zieht er sich in tiefere Gewässer (bis 50 Meter Wassertiefe) zurück. Hummer können bis zu 100 Jahre alt werden (Wallace 2005), wobei sie eine Körperlänge von bis zu 80cm bei einem Gewicht von ca. 18 Kilogramm erreichen können. Diese Größe kann der Hummer erreichen, da er sein Leben lang wächst. Der äußere Panzer (das Exoskelett) wird dabei regelmäßig zu klein, weshalb sich der Hummer in regelmäßigen Abständen häutet (anfangs bis zu neunmal im Jahr, später nur noch ca. alle zwei Jahre). Während dieser Zeit zieht er sich meist in einen Unterschlupf zurück, da er ohne seinen Panzer vor Fressfeinden nicht geschützt ist. Das Exoskelett des Hummers ist ein mehrphasiger Verbundwerkstoff, der aus Chitin und Proteinen besteht und auch Biominerale, wie Calcit und amorphes Calciumcarbonat, enthält (Vincent 1990, Epple 2003). Lokale Variationen in der Zusammensetzung und Struktur des Materials können ein weites Spektrum mechanischer Eigenschaften hervorbringen (Vincent & Currey 1980, Sachs et al. 2006a & 2006b). Die verschiedenen "Bauteile" des Exoskeletts müssen damit sehr unterschiedliche mechanische Aufgaben erfüllen. Der Kopfschild oder auch Rückenpanzer (engl. "carapace" und im Folgenden als solcher bezeichnet) z.B. muss die inneren Organe schützen. Die beiden Scheren haben unterschiedliche Funktionen. Die größere und dickere der beiden Scheren, die Knackschere, (engl. "crusher claw" und im Folgenden als solche bezeichnet) wird zum Zertrümmern der Schalen von Beutetieren und als Verteidigungswaffe benutzt (Vernberg & Vernberg 1983). Die kleinere und schmalere Schere, die Packschere, (engl. "pincher claw" und im Folgenden als solche bezeichnet) wird zum Festhalten und Zerkleinern der Nahrung benutzt. [In dieser Arbeit werden die englischen Begriffe ("crusher claw", "carapace" und "pincher claw") für die untersuchten Körperteile verwendet, da sie im Gegensatz zu den deutschen Begriffen (wie z.B. Kopfschild sowie Knack- und Packschere) eine bessere Unterscheidbarkeit der Begriffe selbst bieten.] Trotz der unterschiedlichen mechanischen Anforderungen variiert die Zusammensetzung des Exoskeletts jedoch nicht signifikant (Vincent 1990, Epple 2003). Aus diesem Grund scheint es logisch, dass die unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften in der inneren Struktur, dem kristallinen Aufbau, begründet sind.

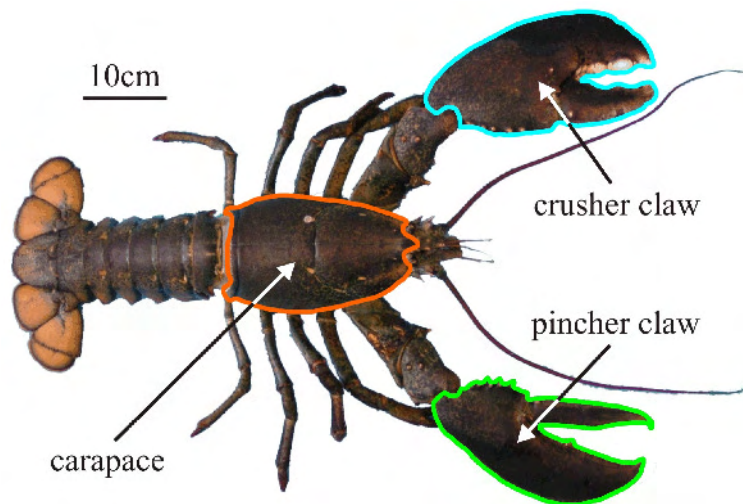


Abbildung 32: Morphologie des amerikanischen Hummers. Zu sehen ist die Dorsalseite (Oberseite) des amerikanischen Hummers *Homarus americanus*. Die in dieser Arbeit untersuchten Körperteile sind farblich gekennzeichnet und als "crusher claw" (Packschere, in blau), "carapace" (Kopfschild, in orange) und "pincher claw" (Packschere, in grün) gekennzeichnet. Näheres dazu im Text. In dieser Arbeit werden im Folgenden die englischen Begriffe ("crusher claw", "carapace" und "pincher claw") für die untersuchten Körperteile verwendet, da sie im Gegensatz zu den deutschen Begriffen (wie z.B. Kopfschild sowie Knack- und Packschere) eine bessere Unterscheidbarkeit der Begriffe selbst bieten.

Das Exoskelett des Hummers ist ein hochgradig hierarchisch aufgebauter Verbundwerkstoff (Raabe et al 2005c, Raabe et al 2005d & Romano et al 2007), der durch den gezielten Einbau von Biomineralen gehärtet wird. Die kleinste Untereinheit des mikrostrukturellen Aufbaues sind die Chitin Moleküle (siehe dazu im Folgenden jeweils Abbildung 33). Aus ihnen bilden sich durch antiparallele Anordnung α -Chitin Ketten (Roer & Dillaman 1984 & Giraud-Guille 1990). Etwa zwanzig dieser Ketten bilden zusammen so genannte Nanofibrillen, die mit Proteinen umhüllt sind und einen Durchmesser von 2-5nm bei einer Länge von ca. 300nm haben (Andersen 1999). Aus den Nanofibrillen wiederum bauen sich lange Chitin-Protein Fasern auf, wobei die Faserlängsachse parallel zur Oberfläche des Exoskeletts (senkrecht zur Probennormalrichtung) verläuft. Die Chitin-Protein Fasern wiederum ordnen sich zu einer verdrehten, bienenwabenartigen Struktur an (Raabe et al. 2005a), wobei die entstehenden ovalen Hohlräume ein Porenkanalsystem bilden. Die meisten dieser Porenkanäle durchstoßen die Schichten des Exoskeletts senkrecht und dienen wahrscheinlich dem Stoffaustausch. Durch Stapelung und Drehung der Chitin-Protein Fasern um die Probennormalrichtung entsteht dabei außerdem eine spezielles Erscheinungsbild im Querschnitt, das "twisted plywood" oder auch "Bouligand-Struktur" genannt wird (Giraud-Guille 1998). Die Stapeldicke dieser Struktur, die benötigt wird, um die Fasern um volle 180° zu drehen ist dabei in der Endocuticula (innere Oberhaut) größer als in der Exocuticula (äußere Oberhaut) (Raabe et al 2005a, b & c). Die Exocuticula kann somit als dichter gepackt bezeichnet werden. Die äußerste Schicht, die Epicuticula (äußerste Schutzhaut), bildet einen dünnen, wachsartigen Überzug, der als Diffusionsbarriere gegenüber der Umwelt dient.

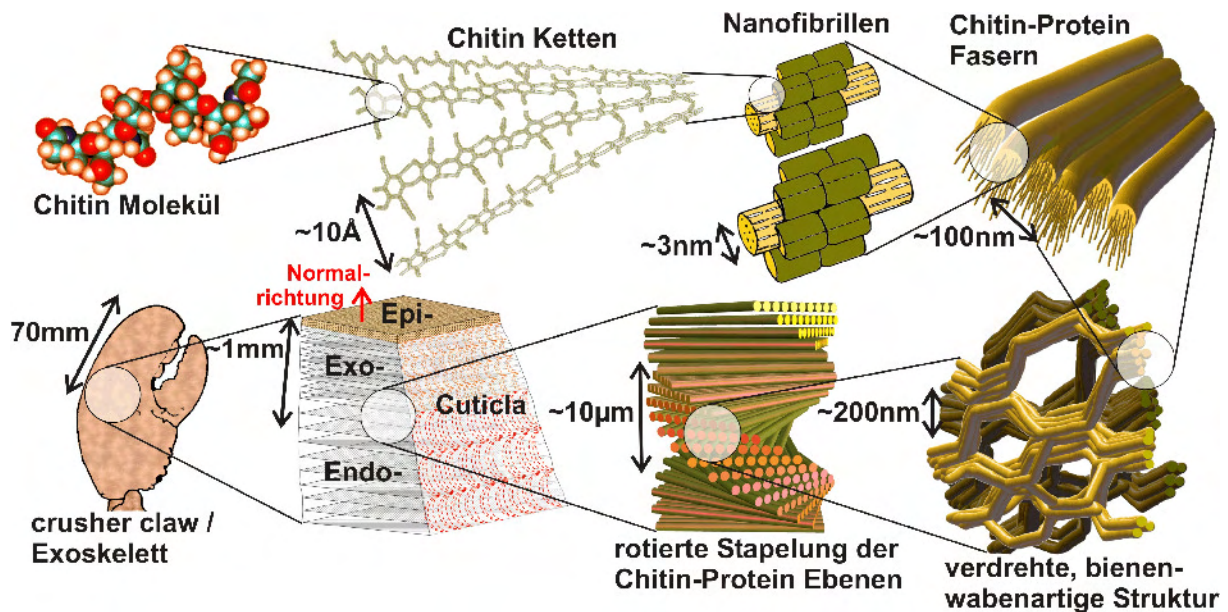


Abbildung 33: Schematische Darstellung des hierarchischen Aufbaues der Hummerschale. Dargestellt sind verschiedene strukturelle Einheiten, ausgehend vom Chitin-Molekül bis zur Gesamtheit der Hummerschale in verschiedenen Vergrößerungsstufen. (modifizierte Abbildung nach D. Raabe - siehe Abbildungsverzeichnis)

5.1.2. Mineralogie des Hummers *Homarus americanus*

Das Exoskelett des Hummers ist ein mehrphasiger Verbundwerkstoff, der aus kristallinen Phasen (Chitin und Calcit) sowie aus amorphen Phasen (Proteine und Calciumcarbonat) besteht. Der kristalline Anteil kann dabei vom zweistelligen Volumenprozentbereich bis nahezu vollkristallin gehen, je nach Stelle der Probenentnahme im Exoskelett (Vincent 1990). Nachfolgend werden die untersuchten kristallinen Phasen Chitin und Calcit näher beschrieben.

5.1.2.1. Kristallographische Daten der Chitin-Phase

α -Chitin, $(C_8H_{13}NO_5)_n$, hat orthorhombische Kristallsymmetrie ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) und die Kristallklasse 222. Die Dimensionen der Elementarzelle sind: $a = 4,74\text{\AA}$, $b = 18,86\text{\AA}$ und $c = 10,32\text{\AA}$ (Minke & Blackwell 1977). Die einzelnen Chitin-Moleküle sind über die c-Achse verbunden (Helbert & Sugijama 1997) und formen somit Chitinketten. Als Strukturmodell wurde ebenfalls der Vorschlag von Minke & Blackwell 1977 angenommen, dessen Daten nachfolgend in Tabelle 3 zu finden sind.

Tabelle 3: Strukturdaten für Chitin. Vorschlag nach *Minke & Blackwell 1977*. Fraktionelle Atomkoordinaten in [$\text{\AA}^{-1}$].

Atom	fraktionelle Atomkoordinaten [$\text{\AA}^{-1}$]		
	x/a	y/b	z/c
C - 1	-0,0065	0,0181	0,4122
C - 2	0,0877	0,0748	0,3164
C - 3	-0,0462	0,0624	0,1844
C - 4	0,0103	-0,0130	0,1389
C - 5	-0,0768	-0,0659	0,2433
C - 6	-0,0036	-0,1416	0,2083
C - 7	0,2223	0,1877	0,4194
C - 8	0,1168	0,2590	0,4652
O - 1	0,1420	0,0275	0,5270
O - 3	0,0669	0,1117	0,0929
O - 5	0,0659	-0,0502	0,3627
O - 6 (halb)	-0,2520	-0,1826	0,1860
O - 6 (halb)	-0,0559	-0,1884	0,3144
O - 7	0,4678	0,1689	0,4294
N	0,0134	0,1462	0,3654

5.1.2.2. Kristallographische Daten der Calcit-Phase

Calcit, CaCO_3 , hat trigonale Kristallsymmetrie ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) und die Kristallklasse $\bar{3}2/m$. Wie allgemein üblich, wird auch in dieser Arbeit der trigonale Calcit mit den entsprechenden hexagonalen Achsen beschrieben. Für die Dimensionen der Elementarzelle ergibt sich somit: $a = b = 4,99\text{\AA}$ und $c = 17,06\text{\AA}$ (aus ICSD - Inorganic Crystal Structure Database, dataset #52151; *Pilati et al. 1998*). Da im vorliegenden Fall die hexagonale Symmetrie eine trigonale Symmetrie mit einschließt, können trigonale Kristalle bei der Berechnung der ODF auch wie hexagonale behandelt werden.

5.1.3. Probenentnahme, -lokation und -nomenklatur

Die untersuchten Körperteile des amerikanischen Hummer sind in Abbildung 32 farblich gekennzeichnet dargestellt. Ausgewählt wurden "crusher claw", "pincher claw" und "carapace" des Exoskeletts, da diese Körperteile sehr verschiedene mechanische Funktionen für den Hummer erfüllen (siehe dazu auch Kapitel 5.1.1 "Biologie des Hummers *Homarus americanus*"). Weiterhin liefern diese "Bauteile" aufgrund ihrer Größe eine Vielzahl an Proben, bieten wegen ihrer Morphologie die Möglichkeit nahezu ebene Proben zu entnehmen und haben einen relativ hohen kristallinen Anteil im Vergleich zu anderen Körperteilen. Insgesamt wurden zwei Hummer analysiert; beide befanden sich zum Zeitpunkt der Sektion nicht in der Häutung und das Probenmaterial wurde direkt nach der Präparation eingefroren und nur für die zeitnahen Untersuchungen aufgetaut, bearbeitet und danach wieder eingefroren, um eine Veränderung des Probenmaterials post mortem zu vermeiden. Für die beiden Hummer wurde eine einheitliche Probenbezeichnung eingeführt, die nachstehend erklärt wird. Die genaue Probenbezeichnung setzt sich aus drei Teilen zusammen. Der erste

Teil bezieht sich entweder auf Hummer I oder auf Hummer II und lautet somit entweder "I" oder "II". Als nächstes Kürzel folgt die Bezeichnung des Körperteils. Proben der "crusher claw" werden mit "c" abgekürzt, Proben der "pincher claw" mit "p" und Proben des "carapace" mit "cp". Als letzter Teil der Probenbezeichnung folgt eine Probennummer, mit der die genaue Position der Probenentnahme für das jeweilige Körperteil gekennzeichnet ist (siehe dazu Abbildung 34). Eine Unterscheidung zwischen der Dorsalseite (Oberseite) und der Ventralseite (Unterseite) findet nicht statt.

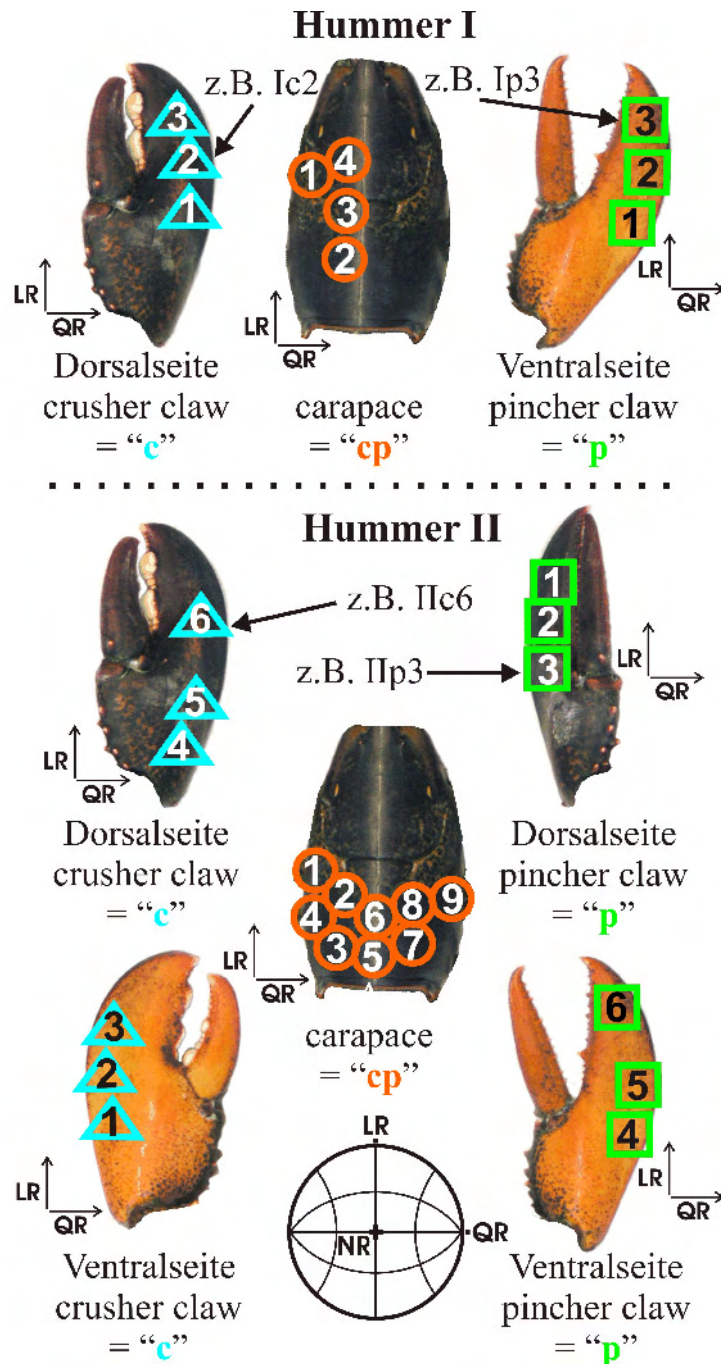


Abbildung 34: Darstellung zur Bezeichnung und Orientierung der untersuchten Proben der Hummer. Die Probenbezeichnung setzt sich aus drei Teilen zusammen (z.B. IIp3). Der erste Teil ist entweder "I" oder "II", was die Zugehörigkeit der Probe zu Hummer I oder zu Hummer II anzeigt. Der nächste Teil bezieht sich auf das untersuchte Körperteil und ist somit entweder "c", was für "crusher claw" steht, "p", was für "pincher claw" steht, oder "cp", was für "carapace" steht. Der letzte Teil der Probenbezeichnung legt den genauen Ort der Probenentnahme im Körperteil fest und wird durch eine fortlaufende Nummer gekennzeichnet. Die Probenbezeichnung "IIp3" z.B. steht für den Probenentnahmeort 3 der "pincher claw" des Hummer II. Zwischen

der Dorsalseite (Oberseite) und der Ventralseite (Unterseite) der jeweiligen Körperteile wird in der Probenbezeichnung nicht unterschieden. Das Koordinatensystem der Probenentnahme wird in der unteren Bildmitte dargestellt. Die Normalrichtung (NR) steht dabei senkrecht auf der Probenoberfläche, die Längsrichtung (LR) zeigt nach oben und die Querrichtung (QR) zur Seite.

Das Koordinatensystem der Probenentnahme ist ebenfalls in der unteren Mitte der Abbildung 34 zu sehen. Die Normalrichtung (NR) steht dabei senkrecht auf der auf der Probenoberfläche, die Längsrichtung (LR) zeigt nach oben und die Querrichtung (QR) zeigt zur Seite.

5.2. Weitere untersuchte biologische Materialien

Neben der detaillierten Texturuntersuchung der Phasen Chitin und Calcit des amerikanischen Hummers wurden noch weitere Biomaterialien untersucht. Die Auswahl der Materialien geschah anhand verschiedener Merkmale. Die Proben der Exoskelette des Taschenkrebss und des Pfeilschwanzkrebss wurden z.B. ausgewählt, da diese beiden "Werkstoffe" jeweils zum größten Teil aus Calcit, bzw. Chitin bestehen. Außerdem bieten sie eine Variation des kristallinen Gehalts im Vergleich zum Hummer (siehe dazu auch Abbildung 35).

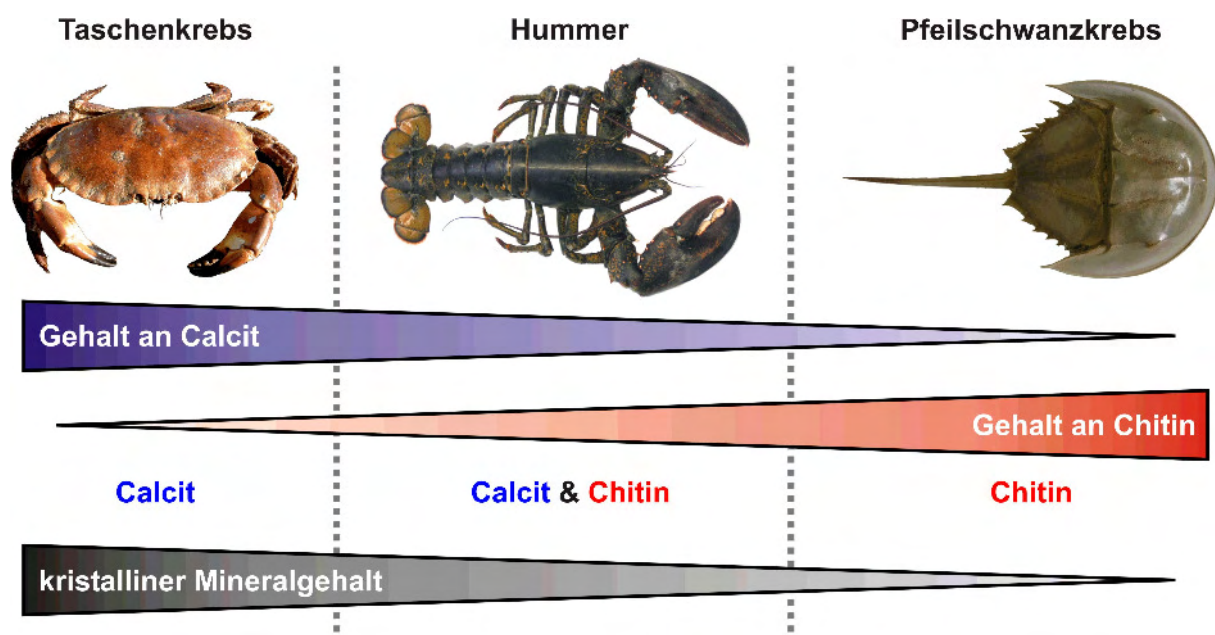


Abbildung 35: Mineralgehalt und Kristallinität von Taschenkrebs, Hummer und Pfeilschwanzkrebs im Vergleich. Der Taschenkrebs (links abgebildet) weist in seinem Exoskelett praktisch nur Calcit auf. Die Schale des Hummers (in der Mitte abgebildet) besteht hauptsächlich aus Calcit und Chitin, wohingegen das Exoskelett des Pfeilschwanzkrebss praktisch nur von Chitin aufgebaut wird. Außerdem weisen die verschiedenen "Werkstoffe" einen unterschiedlichen Gehalt kristalliner Minerale auf. Das Exoskelett des Taschenkrebss kann somit als "am Stärksten" kristallisiert betrachtet werden und das des Pfeilschwanzkrebss als "am Schwächsten". Die Kristallinität des Exoskeletts des Hummers repräsentiert ein Stadium dazwischen.

Ferner sollten die Texturen der weiteren biologischen Materialien noch nicht vollständig beschrieben sein und die durchgeführten Untersuchungen sollten somit Aufschluss darüber geben, welche Materialien in Zukunft genauer untersucht werden sollten bzw. werden könnten. Unter diesen Gesichtspunkten wurde weiterhin Zahnschmelz (Hydroxylapatit) als Materialien für Texturuntersuchungen ausgewählt. Bei der Probenwahl wurden dann Zähne mit verschiedenen funktionellen Eigenschaften ausgewählt. Die untersuchte Probe des

menschlichen Zahnschmelzes z.B. stammt von einem Schneidezahn, welcher hauptsächlich zum Abbeißen von Nahrung benutzt wird. Der untersuchte Zahn des Hausschweins ist ebenfalls ein Schneidezahn, aufgrund der unterschiedlichen Nahrung im Vergleich zum Menschen, wird er jedoch viel stärker benutzt (abgenutzt). Der Nagezahn des Bibers besteht zwar auch aus Hydroxylapatit, hat jedoch aufgrund der speziellen, funktionalen Eigenschaften (des Nagens) einen anderen Aufbau (näheres unter Kapitel 5.2.5). Die Stoßzähne eines Elefanten sind zwar auch Schneidezähne (extrem verlängerte und nach außen verlagerte Schneidezähne, die aus Elfenbein bestehen), sie stellen jedoch wiederum eine ganz andere Funktion dar. Die Stoßzähne werden vor allem zum Entrinden von Bäumen sowie als Waffe gegen Feinde eingesetzt, wobei die Stoßzähne mehr dem Imponiergehabe als dem wirklichen Kampf dienen. Der strukturelle Aufbau eines Stoßzahnes (in Abbildung 42 und Abbildung 43 zu sehen) lässt sich durch eine radialsymmetrische Faserstruktur parallel zur Längsachse des Zahnes beschreiben. Dieses strukturelle Baumerkmal (eine radialsymmetrische Faserstruktur parallel zur Längsachse) lässt sich auch bei der untersuchten Probe des Buchenholzes wieder finden (siehe Abbildung 44), wobei die Fasern in diesem Fall jedoch aus Zellulose aufgebaut sind. Die Schale eines Hühnereies stellt wieder einen einphasigen Werkstoff dar, der aus Calcit besteht, wobei die komplette Schale innerhalb von 24 Stunden gebildet wird (Lavelin *et al.* 2000) und dann als vollkristallin angesehen werden kann. Somit repräsentiert die Probe der Schale eines Hühnereies eine relativ schnelle Mineralisation.

In den folgenden Kapiteln werden nun die weiteren Biomaterialien noch einmal kurz vorgestellt und auf relevante Besonderheiten sowie Bekanntes über die Struktur und den Aufbau der Materialien hingewiesen.

5.2.1. Taschenkrebs

Der Taschenkrebs (*Cancer pagurus*) gehört zu den Krabben und wurde als Untersuchungsmaterial ausgewählt, da sein Exoskelett einen hohen Mineralgehalt an Calcit aufweist (Roer & Dillaman 1984); kristallines Chitin ist kaum zu finden, obwohl das Exoskelett auch aus einer Chitin-Matrix aufgebaut ist (Giraud-Guille 1984) und ebenfalls, wie der Hummer, strukturelle Merkmale, wie z.B. "twisted plywood-structures", zeigt (vergleiche hierzu auch Kapitel 5.1.1 "Biologie des Hummers *Homarus americanus*"). Der Taschenkrebs kann eine Panzerbreite von bis zu 30 cm erreichen. Sein Lebensraum sind sandige und felsige Meeresböden in Nordsee, Atlantik und Mittelmeer. In Abbildung 36 ist die Morphologie des Taschenkrebses mit eingezeichneter Probenlokation (in blau) zu sehen.

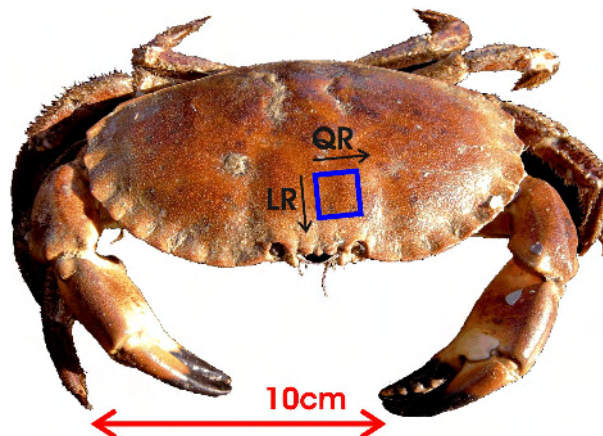


Abbildung 36: Morphologie des Taschenkrebses. Zu sehen ist die Dorsalseite (Oberseite) des Taschenkrebses *Cancer pagurus*. Die Lokation (in blau) und das Koordinatensystem (in schwarz; LR = Längsrichtung, QR =

Querrichtung) der in dieser Arbeit untersuchten Probe sind farblich gekennzeichnet. Der Probenort wurde so ausgesucht, dass die Probe möglichst eben ist.

Calcit, CaCO_3 , hat trigonale Kristallsymmetrie ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) und die Kristallklasse $\bar{3}2/m$. Wie allgemein üblich, wird der trigonale Calcit im Folgenden mit den entsprechenden hexagonalen Achsen beschrieben. Die Dimensionen der Elementarzelle betragen $a = b = 4,99\text{\AA}$ und $c = 17,06\text{\AA}$ (Pilati et al. 1998).

5.2.2. Pfeilschwanzkrebse

Die Familie der Pfeilschwanzkrebse (Lumulidae) lebt in ihrer heutigen Form fast unverändert seit ca. 400 Millionen Jahren auf unserer Erde, daher werden sie auch oft als lebende Fossilien bezeichnet. Der Pfeilschwanzkrebs (*Limulus polyphemus*) kann eine Körpergröße von bis zu 60 Zentimetern erlangen (Botton & Loveland 1992). Da der Körper der Pfeilschwanzkrebse grob gesehen hufeisenförmig ist (die Morphologie des Pfeilschwanzkrebse ist in Abbildung 37 zu sehen), wird diese Familie im englischsprachigen Raum als "horseshoe crab" bezeichnet. Pfeilschwanzkrebse leben an flachen Sandküsten tropischer Meere in Tiefen zwischen 10 bis 40 Metern (Loveland 2002).

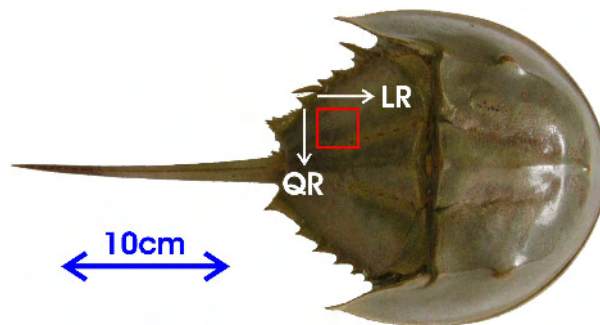


Abbildung 37: Morphologie des Pfeilschwanzkrebse. Zu sehen ist die Dorsalansicht (Oberseite) des Pfeilschwanzkrebse *Limulus polyphemus*. Die Lokation (in rot) und das Koordinatensystem (in weiß; LR = Längsrichtung, QR = Querrichtung) der in dieser Arbeit untersuchten Probe sind farblich gekennzeichnet. Der Probenort wurde so ausgesucht, dass die Probe möglichst eben ist.

Der Pfeilschwanzkrebs wurde als Untersuchungsmaterial ausgewählt, da sein Exoskelett hauptsächlich aus Chitin besteht (Vernberg & Vernberg 1983) und ebenfalls, wie der Hummer, strukturelle Merkmale, wie z.B. "twisted plywood-structures", zeigt (vergleiche hierzu auch Kapitel 5.1.1 "Biologie des Hummers *Homarus americanus*"). Allerdings ist der Pfeilschwanzkrebs auch für seinen geringen Gehalt an kristallinen Bestandteilen bekannt. α -Chitin, $(\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_5)_n$, hat orthorhombische Kristallsymmetrie ($a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) und das Hermann-Mauguin Symbol 222. Die Dimensionen der Elementarzelle sind: $a = 4,74\text{\AA}$, $b = 18,86\text{\AA}$ und $c = 10,32\text{\AA}$ (Minke & Blackwell 1977).

5.2.3. Menschlicher Zahnschmelz

Der Zahnschmelz ist das am stärksten kristallisierte und außerdem das härteste Material im menschlichen Körper (Dorozhkin 2007). Der Schmelz besteht aus Hydroxylapatit (HAP)

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Der schematische Aufbau eines Schneidezahnes ist folgend in Abbildung 38 zu sehen.

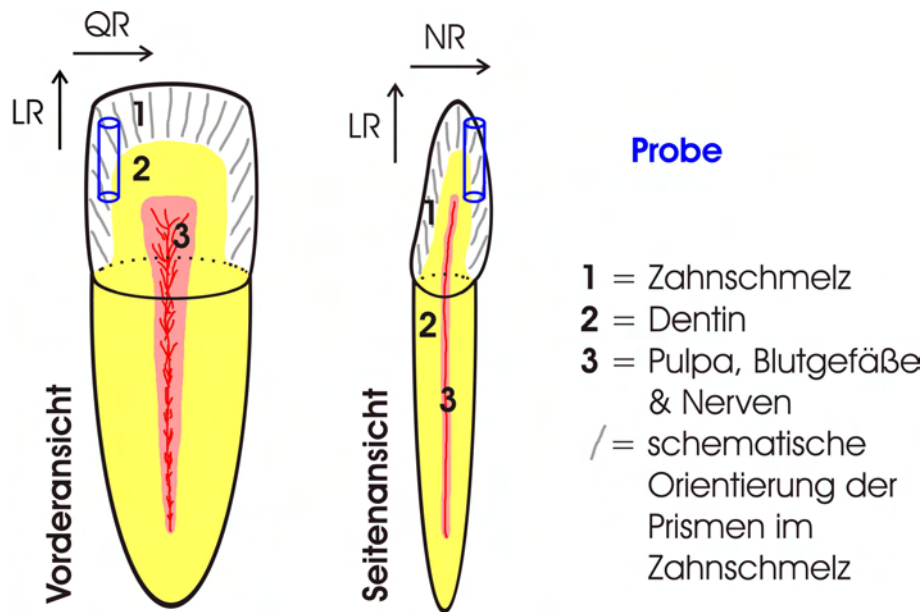


Abbildung 38: Schematischer Aufbau des menschlichen Schneidezahnes. Dargestellt ist das Schema eines Schneidezahnes in Vorder- und Seitenansicht. In blauer Farbe eingezeichnet ist die Orientierung der untersuchten Probe (ein länglicher Zylinder).

Über den strukturellen Aufbau des Zahnschmelzes ist bisher nur soviel bekannt, dass er sich aus dicht gepackten, länglichen Prismen aufbaut, deren Orientierung schematisch in Abbildung 38 durch die feinen dunkelgrauen Stiche im Zahnschmelz wiedergegeben wird. Die Prismen durchlaufen dabei den Zahnschmelz meist ununterbrochen vom Dentin ausgehend bis zur Zahnoberfläche hin. Die Angaben zur Orientierung der Prismen (wie in Abbildung 38 beschrieben) beruhen auf Untersuchungen von Avery 1994 & Ten Cate 1998. Eine beispielhafte Zusammenstellung dieser Ergebnisse ist folgend in Abbildung 39 zu sehen.

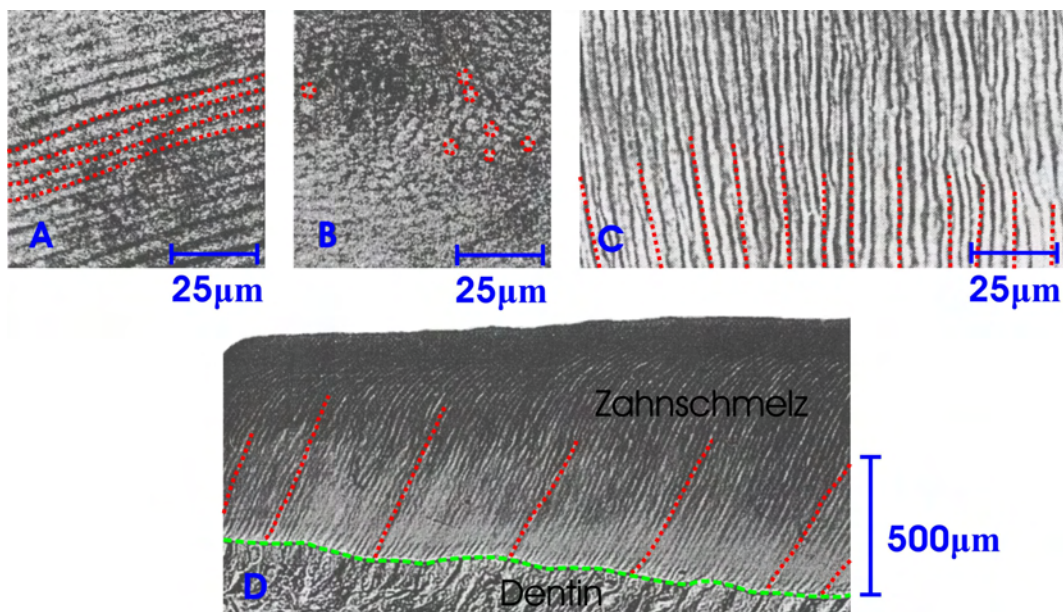


Abbildung 39: Orientierung der Prismen im Zahnschmelz. - modifizierte Darstellung nach Avery 1994 & Ten Cate 1998 - siehe Abbildungsverzeichnis - Die Abbildung zeigt die Orientierung der Prismen im Zahnschmelz. In den ersten beiden Bildern (A und B radiografische Aufnahmen aus Avery 1994) sind die

Zahnschmelzprismen in einem senkrechten Schnitt zur Oberfläche entlang ihrer Längsachse zu sehen (A) und in der Aufsicht parallel zur Oberfläche (B), wobei nun die "Köpfe" der Prismen zu sehen sind. Bild C zeigt eine leicht fächerartige Aufspreizung der Prismen (lichtmikroskopische Aufnahme aus *Ten Cate 1998*). Ein Orientierungswechsel der Prismen im Zahnschmelz ist in Bild D zu sehen, wobei die Prismen zur rechten Bildseite hin stärker geneigt sind (lichtmikroskopische Aufnahme aus *Avery 1994*). Zur jeweiligen Verdeutlichung der Orientierung sind Hilfslinien in rot eingezeichnet. Die Größenangaben der einzelnen Bilder sind nur als Richtwerte zu betrachten.

Der genaue kristallographische Aufbau der Prismen des Zahnschmelzes wird als "hoch komplex" (*Dorozhkin 2007*) und "vorzugsorientiert" (*Al-Jawad et al. 2007*) beschrieben. Hydroxylapatit, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ hat hexagonale Kristallsymmetrie ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) und die Kristallklasse 6/m. Die Dimensionen der Elementarzelle sind $a = b = 9,418\text{\AA}$ und $c = 6,875\text{\AA}$ (*Hughes et al. 1989*).

5.2.4. Zahn eines Hausschweins

Der strukturelle Aufbau der Zähne von Schweinen ist dem der menschlichen Zähne praktisch gleich (*Mathur & Polly 2000*). In Kapitel 5.2.3 "Menschlicher Zahnschmelz" ist dieser strukturelle Aufbau schematisch in Abbildung 38 zu sehen. Untersucht wurde ein Schneidezahn eines Hausschweins (*Sus scrofa domestica*), der in Abbildung 40 zu sehen ist.

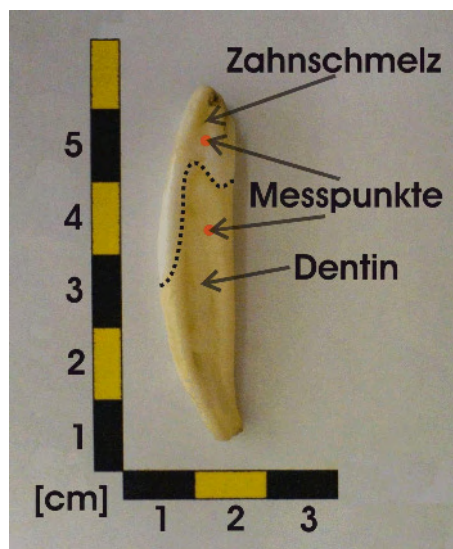


Abbildung 40: Morphologie des untersuchten Schneidezahns eines Hausschweins (*Sus scrofa domestica*). Zu sehen ist die Seitenansicht des Zahns. Die beiden Messstellen (in Zahnschmelz und Dentin) sind durch einen roten Kreis markiert. Der äußere Übergang zwischen Zahnschmelz und Dentin ist durch eine schwarz gepunktete Linie markiert.

Der Zahnschmelz und das Dentin des Schweins bestehen ebenfalls wie beim Menschen aus Hydroxylapatit, dessen chemische Formel $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ist. Der wesentliche Unterschied zwischen Zahnschmelz und Dentin besteht zum einen in der geringeren Kristallinität des Dentins und zum anderen in der Zusammensetzung. Dentin besteht neben Hydroxylapatit noch aus Eiweiß und Wasser, wohingegen Zahnschmelz praktisch völlig aus Hydroxylapatit besteht (*Dorozhkin 2007*).

Hydroxylapatit, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ hat hexagonale Kristallsymmetrie ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) und die Kristallklasse 6/m. Die Dimensionen der Elementarzelle sind $a = b = 9,418\text{\AA}$ und $c = 6,875\text{\AA}$ (*Hughes et al. 1989*).

5.2.5. Zahn eines Bibers

Die Nagezähne des europäischen Bibers (*Castor fiber*) wachsen ein Leben lang. Sie bestehen hauptsächlich aus ("weichem") Dentin und sind auf der Außenseite mit dem härteren Zahnschmelz überzogen. Durch die spezielle Stellung der oberen und unteren Zähne schärfen sie sich beim Nagen durch das Gegeneinanderreiben immer nach, da die härtere, äußere Zahnschmelzschicht bei der gegebenen Abnutzung als feine, scharfe Kante stehen bleibt (Koenigswald & Sander 1997). Untersucht wurde eine Probe aus dem Zahnschmelz, deren Orientierung in Abbildung 41 zu sehen ist.

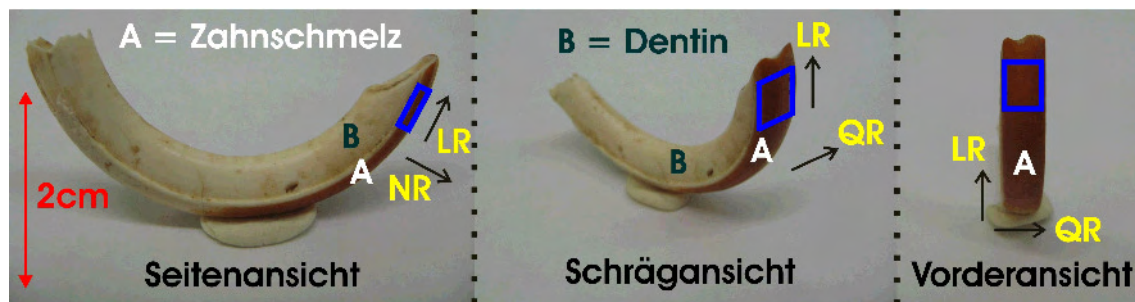


Abbildung 41: Morphologie des Nagezahns eines Bibers (*Castor fiber*). Zu sehen ist die Seitenansicht, Schrägansicht und Vorderansicht des Zahns. Die präparierte Probe des Zahnschmelzes ist durch blaue Markierungen eingezeichnet. Die Orientierung der Probe ist in gelb durch NR = Normalrichtung, LR = Längsrichtung und QR = Querrichtung gekennzeichnet. Die beiden Materialien Zahnschmelz und Dentin sind durch die Buchstaben A und B gekennzeichnet.

Auch der Zahnschmelz des Bibers besteht aus Hydroxylapatit, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, der hexagonale Kristallsymmetrie ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) hat und die Kristallklasse 6/m aufweist. Die Dimensionen der Elementarzelle sind $a = b = 9,418\text{\AA}$ und $c = 6,875\text{\AA}$ (Hughes et al 1989).

5.2.6. Elfenbein

Stoßzähne, z.B. von Elefanten, bestehen aus Elfenbein, das wiederum ein mehrphasiges Verbundmaterial ist, das größtenteils aus Hydroxylapatit (Cui et al. 1994 & Dorozhkin 2007), Wasser, etwas Kalk, Knorpelmasse und organischen Substanzen besteht (in abnehmender Reihenfolge der Gew. %). Der strukturelle Aufbau kann entfernt mit dem eines Baumstammes verglichen werden. Fasern verlaufen entlang der Zahn längsachse und sind symmetrisch in Ringen um das Zentrum des Zahns herum angeordnet. In Abbildung 42 ist dieser Aufbau schematisch dargestellt.

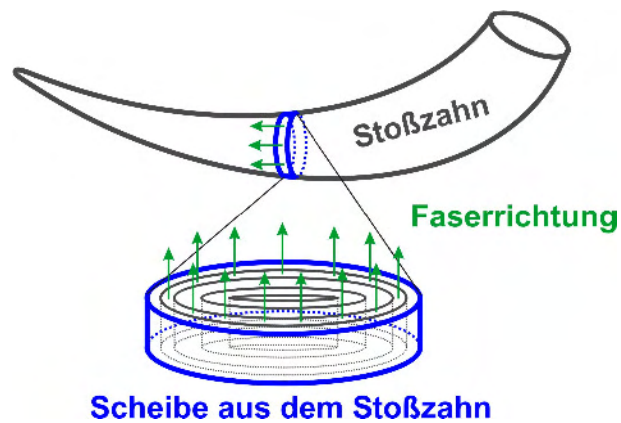


Abbildung 42: Schematischer Aufbau des Stoßzahnes eines Elefanten. Dargestellt ist der Verlauf der Fasern im Elfenbein (mit grünen Pfeilen) und die Orientierung der Elfenbeinscheibe (in blau), aus der die Probe präpariert wurde.

Die untersuchte Probe des Elfenbeins war ein Würfel von ca. 1cm Kantenlänge, der aus dem Stoßzahn eines afrikanischen Elefanten (*Loxodonta africana*) stammt. Die Orientierung der Probe ist in Abbildung 43 zu sehen.

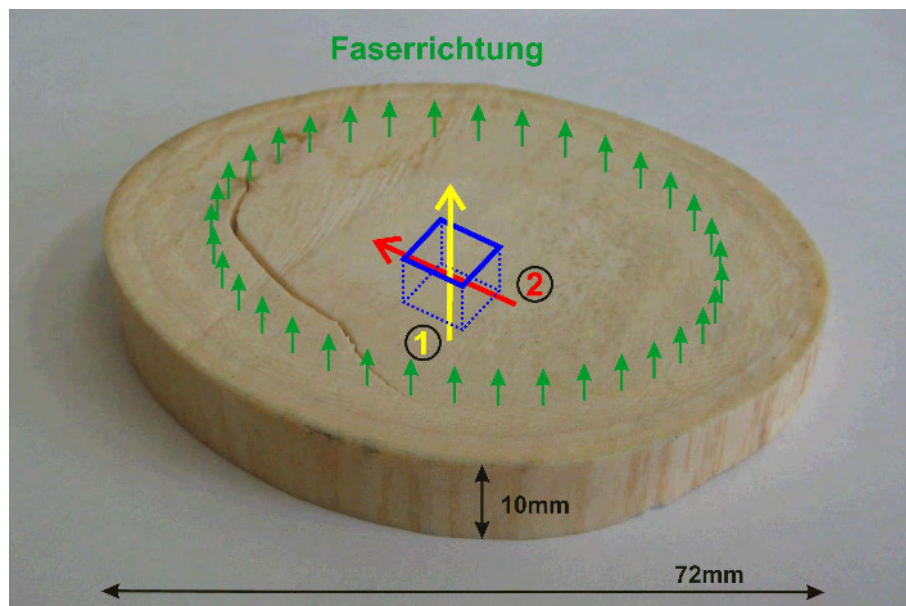


Abbildung 43: Orientierung der Elfenbeinprobe in der Scheibe des Stoßzahnes. Zu sehen ist die Orientierung des untersuchten Würfels. Es wurden 2 Transmissionsaufnahmen jeweils parallel zur Faserrichtung (Transmissionsweg des Strahls durch die Probe, dargestellt durch den Pfeil 1=in gelber Farbe) und senkrecht zur Faserrichtung, entlang der Radialrichtung (Transmissionsweg des Strahls durch die Probe, dargestellt durch den Pfeil 2=in roter Farbe) aufgenommen.

Die kristalline Phase des Elfenbeins besteht nahezu völlig aus Hydroxylapatit, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, das hexagonale Kristallsymmetrie ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) hat und die Kristallklasse 6/m aufweist. Die Dimensionen der Elementarzelle sind $a = b = 9,418\text{\AA}$ und $c = 6,875\text{\AA}$ (Hughes et al 1989).

5.2.7. Buchenholz

Holz besteht größtenteils aus Zellulose, außerdem noch aus anderen Nicht-Stärke-Polysacchariden, Lignin und weiteren Verbindungen (Pettersen 1984). Zellulose ist weiterhin die häufigste organische Verbindung der Erde, da praktisch alle Pflanzen diese beinhalten (Chow 1947). Als wirtschaftlich wichtiges Beispiel für Zellulose wurde eine Probe aus Buchenholz (hier Rotbuche - *Fagus sylvatica*) untersucht, da dieses Holz sehr feinporig und gleichmäßig gemasert und in der Möbel- und Spielzeugherstellung somit ein beliebtes Material ist. Aufgrund der gleichmäßigen Maserung ist auch eine gleichmäßige Anordnung der Zellulosefasern im Holz gegeben (Chow 1947). Die Orientierung der Probe und der Zellulosefasern in der Probe ist folgend in Abbildung 44 zu sehen.

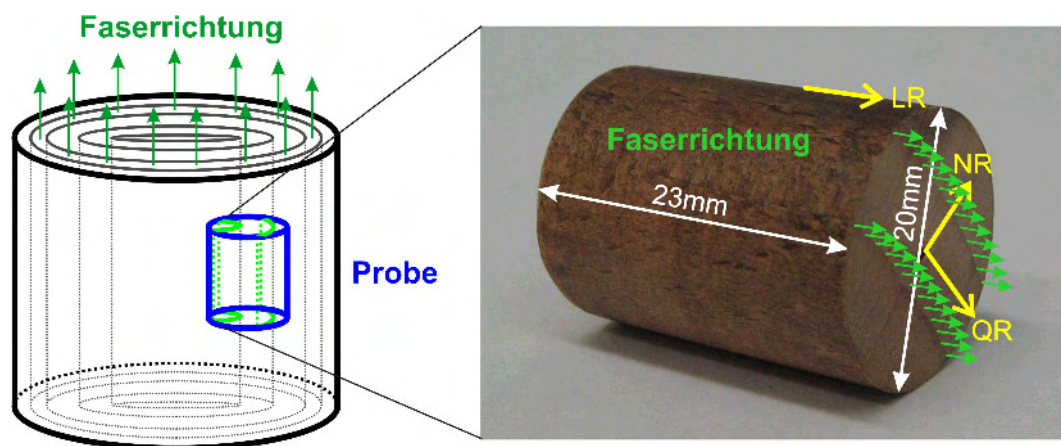


Abbildung 44: Orientierung der Rotbuchenholzprobe im Stamm. Zu sehen ist die Orientierung des untersuchten Zylinders. Die Normalrichtung der Probe (NR) entspricht dabei der Radialrichtung des Stammes und ist somit senkrecht zur Zellulosefaserrichtung. Die Längsrichtung (LR) der Probe entspricht der Längsrichtung des Stammes, welche auch die Richtung der Zellulosefasern darstellt. Die Orientierung der Querrichtung (QR) ergibt sich aus den beiden anderen Richtungen und ist in der obigen Abbildung dargestellt.

Es gibt verschiedene Formen von Zellulose, allerdings ist in der Natur bis jetzt nur Zellulose I (Sarko & Muggli 1974) nachgewiesen worden. Zellulose I hat monokline Kristallsymmetrie und die Kristallklasse 2. Die Dimensionen der Elementarzelle sind $a = 8,17\text{\AA}$, $b = 7,86\text{\AA}$ und $c = 10,38\text{\AA}$, der Winkel γ beträgt 97° (Meyer & Misch 1937, Gardner & Blackwell 1974, Sarko & Muggli 1974 & Kroon-Batenburg & Kroon 1997).

5.2.8. Schale eines Hühnereies

Das Ei eines Huhnes (*Gallus gallus domesticus*) wird komplett vom Huhn innerhalb von 24 Stunden gebildet. In diesem Zeitraum entsteht auch die Schale des Eies (Lavelin et al. 2000). Die Schale besteht aus Calcit, CaCO_3 , welcher trigonale Kristallsymmetrie ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) und die Kristallklasse $\bar{3}2/m$ hat. Die Dimensionen der Elementarzelle sind $a = b = 4,99\text{\AA}$ und $c = 17,06\text{\AA}$ (Pilati et al. 1998). Obwohl die Schale des Hühnereies nur eine Dicke von ca. 0,3mm aufweist und zudem porös. bzw. luftdurchlässig ist, ist es erstaunlich stabil, da es z.B. das Gewicht des Huhnes von ca. 3kg beim Brüten problemlos aushält. Die untersuchte Probe der Schale wurde aus einem handelsüblichen Hühnerei gewonnen. Die Orientierung der Probe ist nachfolgend in Abbildung 45 zu sehen.

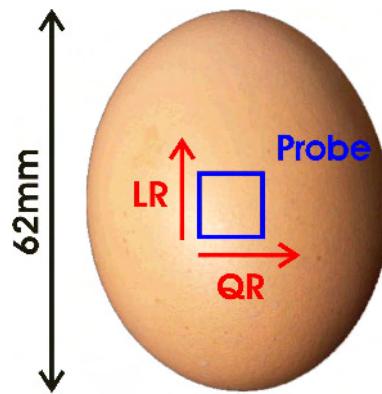


Abbildung 45: Morphologie des Eies eines Huhnes (*Gallus gallus domesticus*). Zu sehen ist die Seitenansicht des Eies mit eingezeichneter Probenlokation (ein ca. 1x1cm großes, quadratisches Stück der Schale). Die Orientierung der Probe ist durch die roten Markierungen der Längsrichtung (LR) und Querrichtung (QR) gekennzeichnet.

6. Darstellung der Ergebnisse

Die durchgeführten Texturmessungen und ODF-Berechnungen sowie die Berechnungen der Richtungsabhängigkeit des Elastizitätsmoduls liefern eine sehr große Datenmenge. So wurden z.B. allein für den Hummer über 400 Polfiguren gemessen und über 60 Orientierungsverteilungsfunktionen bestimmt. Um diese Datenmenge angemessen darzustellen, wird nun im folgenden Kapitel anhand einer ausgewählten, durchschnittlichen Probe das gesamte Vorgehen zur Texturbestimmung des Hummers im Detail gezeigt.

6.1. Detailliertes Beispiel der Berechnung der Orientierungsverteilungsfunktion anhand einer ausgewählten Probe des Hummers

Für das nachfolgend dargestellte, detaillierte Beispiel einer Texturbestimmung wurde die Probe Ilcp1 ausgewählt (siehe Abbildung 34). Anhand dieser Probe wird das gesamte Vorgehen zur Texturbestimmung gezeigt und es werden spezielle Besonderheiten im Zusammenhang mit der Analyse von Biomaterialien aufgezeigt. Zunächst ist zu sagen, dass sich ein Biomaterial flüchtig betrachtet schon alleine in seinem Ist-Zustand viel schwieriger charakterisieren lässt als beispielsweise ein Metall. Metallische Werkstoffe sind meistens von Menschen hergestellt. Das bedeutet, der gesamte Entstehungsprozess des Materials ist bekannt und kann somit nachvollzogen werden. Bei einem Biomaterial, wie z.B. dem Hummer, variiert jedoch bereits die chemische und strukturelle Zusammensetzung des Exoskeletts so sehr, dass zunächst einheitlich homogen zusammengesetzte Probenlokationen ausgesucht werden müssen bzw. zwischen ihnen unterschieden werden muss. Als nächste Schwierigkeit ergibt sich daraufhin beim Hummer, dass normalerweise leicht verfügbare Daten, wie z.B. Gitterkonstanten oder Strukturmodelle der Phasen, in Datenbanken nicht zu finden sind. Dies gilt besonders für kristallographische Daten von Chitin; Daten für Calcit sind in entsprechenden Datenbanken zu finden. Nach einer umfangreichen Recherche und einem Abgleich der gefundenen Daten mit eigenen Messungen wurde das Strukturmodell nach *Minke & Blackwell 1977* als Basis für kristallographische Daten über Chitin dieser Arbeit zugrunde gelegt. Damit ergeben sich die kristallographischen Daten für Chitin, wie in Kapitel 5.1.2.1 "Kristallographische Daten der Chitin-Phase" angegeben. Die Daten für Calcit sind in Kapitel 5.1.2.2 "Kristallographische Daten der Calcit-Phase" zu finden.

Nachdem die kristallographischen Daten der zu untersuchenden Phasen bekannt sind, wird zunächst ein 2θ -scan von der Probe mit einem Texturgoniometer gemessen. Der 2θ -Bereich wurde dabei von 10° - 50° gewählt, da in diesem Bereich für die zu untersuchenden Phasen Chitin und Calcit genügend einzelne intensitätsstarke Reflexe bei Cu K_α -Strahlung ($\lambda=1,5418\text{\AA}$) zu erwarten sind. Ein generelles Problem bei biologischen Proben ist jedoch zumeist die geringe Streukraft der Proben und damit verbunden zum Teil extreme Messzeitverlängerungen. Ein vorgehend beschriebener 2θ -scan in $0,02^\circ$ Schritten z.B. dauerte ca. 24 Stunden, wobei die Röntgenröhre mit 40kV und 30mA betrieben wurde. Die Blendenöffnung an der Röntgenröhre betrug $\frac{1}{4}^\circ$, die Detektorblende war vollständig geöffnet. Die beleuchtete Fläche auf der Probe war ca. 4mm lang und 3mm breit für die Winkelstellung $2\theta=45^\circ$. Der verwendete Detektor war ein Szintillationszähler (0-dimensional). Ein solcher Scan ist in Abbildung 46 zu sehen.

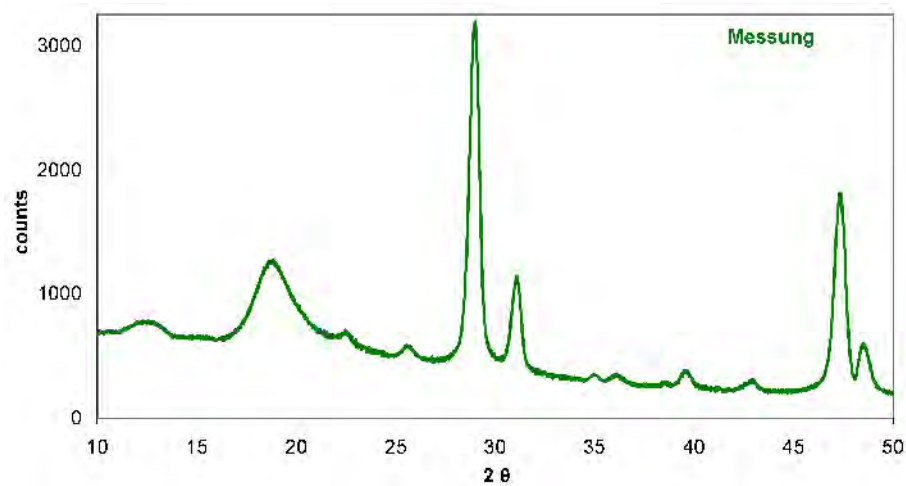


Abbildung 46: 2θ-scan der Probe IIcp1 im Bereich von 10° bis 50° mit CuK_α-Strahlung. Dargestellt ist die Messkurve in grün.

Als nächstes müssen den einzelnen Peaks die **(hkl)** der jeweiligen Netzebenen der beiden Phasen Calcit und Chitin zugeordnet werden. Für Calcit kann dies einfach anhand der entsprechenden ICSD- oder ICDD-Daten geschehen (ICSD = Inorganic Crystal Structure Database, bzw. ICDD = International Centre for Diffraction Data). Bei Chitin hat man über die Gitterparameter und die Kristallsymmetrie jedoch nur Informationen über die theoretischen Lagen der **hkl**-Reflexe. Außerdem kann es, wie auch bei vielen anderen Biomaterialien, aufgrund der niedrigen Kristallsymmetrie und der großen Gitterkonstanten leicht zur Überlagerung von einzelnen **hkl**-Reflexen kommen. Aussagen über die verschiedenen Intensitäten der Reflexe lassen sich jedoch nur über die Informationen des Strukturmodells tätigen. Eine gute Hilfe bei der richtigen Indizierung der Reflexe kann z.B. ein Programm zur Rietveldanalyse sein (Young 1993). Im vorliegenden Fall wurde das Rietveld Freeware Programm GSAS (Larson & von Dreele 2000) benutzt. Somit ist es möglich, allen Reflexen ihre nach dem jeweiligen Strukturfaktor zustehende Intensität zuzuordnen und die Reflexe eindeutig zu indizieren. Hierbei stellt sich allerdings für die Chitin-Phase heraus, dass nicht alle Reflexe einem einzelnen **(hkl)** zuzuordnen sind, sondern dass es auch Überlagerungen aus der gleichen Phase gibt. Der indizierte 2θ-scan ist in Abbildung 47 zu sehen.

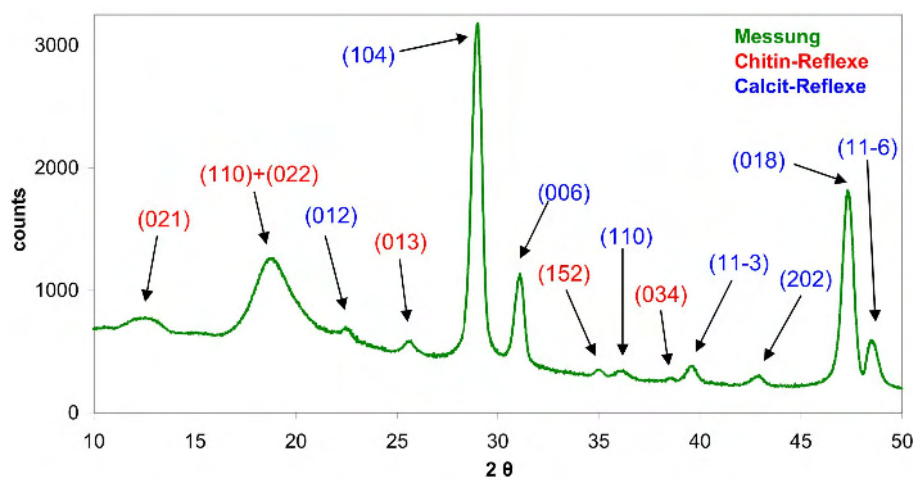


Abbildung 47: Indizierter 2θ-scan der Probe IIcp1 im Bereich von 10° bis 50° mit Cu K_α-Strahlung. Dargestellt ist die Messkurve in grün. Die auftretenden Reflexe sind jeweils mit den zugehörigen **(hkl)** gekennzeichnet. Für Chitin-Reflexe in rot und für Calcit-Reflexe in blau. Anzumerken ist weiterhin, dass sich

der Chitin (110)-Reflex mit dem (022)-Reflex der gleichen Phase überlagert (siehe dazu auch Kapitel 3.6 "Polfigurüberlappung").

Im vorliegenden Fall kommt es bei einem Chitin-Peak zur Überlagerung zweier **hkl**. Der Chitin 110-Reflex überlagert sich mit dem 022-Reflex der gleichen Phase. Diese Überlagerung muss bei allen weiteren Messungen und Berechnungen berücksichtigt werden. Aus den Daten des Strukturmodells kann mit Hilfe des Rietveldprogramms auch die Reflexüberlagerung weiter charakterisiert werden, da es auch möglich ist, theoretische 2θ -scans inklusive berechneter Peakintensitäten zu generieren. Somit wurde die Überlagerung mit 80% (110) + 20% (022) bestimmt (siehe dazu auch Abbildung 48). Weiterhin ist es auch möglich, bestimmte (**hkl**) für eine eventuelle Peaküberlagerung ganz auszuschließen. So wird z.B., wie in Abbildung 48 zu sehen, dem Reflex 040 aufgrund des aus dem Strukturmodell berechneten Strukturfaktors keine Intensität zugewiesen, wodurch dieser Reflex auch nicht in die Überlagerung der Reflexe (110) und (022) mit eingeht.

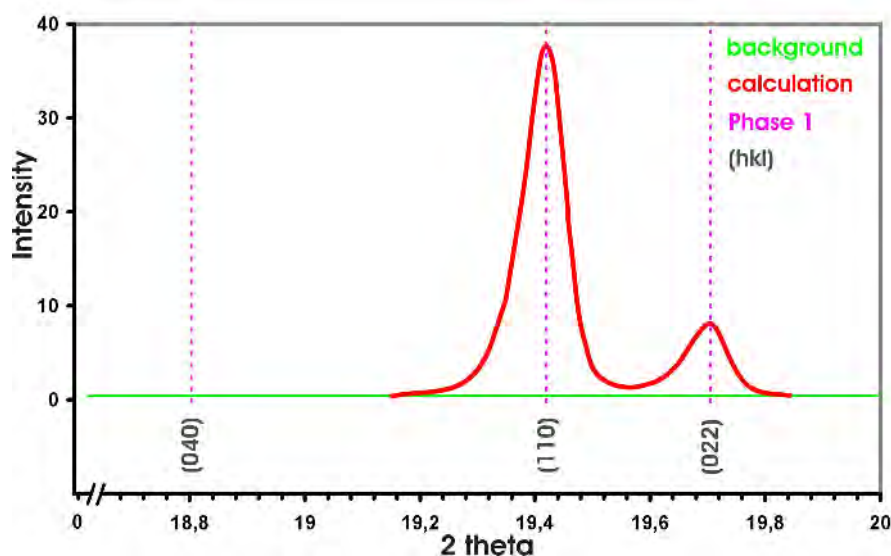


Abbildung 48: Rietveld-Plot für Chitin. Dargestellt sind die aus dem Strukturmodell von Minke & Blackwell 1977 berechneten Peaklagen und -intensitäten für Chitin bei einer Wellenlänge von 1,5418Å für einen ausgesuchten 2θ -Bereich. Deutlich zu sehen ist z.B., dass der Reflex 040 aufgrund des aus dem Strukturmodell berechneten Strukturfaktors keine Intensität zugewiesen wird und dass sich die beiden Reflexe (110) und (022) aufgrund ihres nur geringfügig verschiedenen 2θ -Wertes in der Praxis überlagern werden. Diese Überlagerung ist mit Hilfe des Rietveldprogramms zu 80% (110) + 20% (022) bestimmt worden.

Nachdem alle Peaks des 2θ -scans eindeutig indiziert wurden, muss weiterhin überprüft werden, ob die zu untersuchenden Schichten des Exoskeletts (Epi-, Exo- und Endocuticula) auch durchweg vom Röntgenstrahl erfasst werden oder ob der Röntgenstrahl bereits in den oberen Schichten so weit geschwächt wird, dass praktisch kein Rückstreusignal mehr von den darunter liegenden Schichten erwartet werden kann. Eine solche Berechnung (Voigt & Schultz 2004) wurde mit Hilfe der Massenschwächungskoeffizienten μ/ρ (Saloman & Hubbell 1986, Saloman et al. 1988) für das Exoskelett des Hummers durchgeführt (siehe dazu Tabelle 4).

Tabelle 4: Eindringtiefe der Röntgenstrahlung im Exoskelett des Hummers. Berechnet wurde die Eindringtiefe von Röntgenstrahlung mit einer Energie von 8 keV ($\sim$ Cu K_{α} -Strahlung) bei 50% und 99% Schwächung der Primärstrahlenergie für jeweils verschiedene Gewichtsanteile von Chitin und Calcit. In rot dargestellt sind die typischen Werte für die untersuchten Körperteile des Hummerexoskeletts. - Ein wie vorstehend beschriebener Röntgenstrahl hat also bei einer Mischung aus 70 Gew.% Chitin und 30 Gew.% Calcit in einer Tiefe von $\sim$ 0,5mm noch die Hälfte der ursprünglichen Intensität.

Gew. Anteil Chitin / Calcit	Eindringtiefe für $I / I_0 =$ [mm]	
	0,5	0,01
0,9 / 0,1	0,641	4,262
0,8 / 0,2	0,611	4,061
0,7 / 0,3	0,535	3,552
0,6 / 0,4	0,32	2,123
0,5 / 0,5	0,199	1,321
0,4 / 0,6	0,139	0,924
0,3 / 0,7	0,104	0,692
0,2 / 0,8	0,082	0,542
0,1 / 0,9	0,066	0,438

In vorstehender Tabelle wurde die Eindringtiefe eines Röntgenstrahles mit einer Energie von 8 keV, dies entspricht in etwa der Wellenlänge von Cu K_{α} -Strahlung ($\approx 1,5418\text{\AA}$), für 50% und 99% Schwächung in Abhängigkeit von verschiedenen Verhältnissen von Chitin zu Calcit berechnet. In rot dargestellt sind die entsprechenden Werte für das typische Exoskelett des Hummers. Ein Vergleich mit den in Abbildung 33 angegebenen Schichtdicken zeigt, dass der Röntgenstrahl wie gewünscht alle Schichten (Epi-, Exo- und Endocuticula) des Exoskeletts erfasst. Um die adäquate Erfassung aller gewünschten Schichten des Exoskeletts weiterhin zu garantieren, sollte eine Probe weiterhin von der Vorderseite sowie von der Rückseite her gemessen werden. Die Ergebnisse der beiden Seiten sollten dann verglichen werden, um so nachzuweisen, dass entweder Unterschiede oder eben keine Unterschiede bestehen, was bedeuten würde, dass alle Schichten bis in die gesamte Tiefe der Probe hinein bereits durch die Messung von einer Seite her erfasst werden. Das detaillierte Ergebnis dieser Untersuchung wird getrennt für die Chitin- und die Calcit-Phase jeweils am Ende der Kapitel 6.1.1 bzw. 6.1.2 präsentiert. An dieser Stelle soll nur gesagt werden, dass keine signifikanten Unterschiede zwischen der Messung der Vorder- sowie der Rückseite festgestellt werden konnten und somit die Messung einer Seite bereits alle Informationen liefert.

Als nächster Schritt werden die Variablen der Polfigurmessung festgelegt (wie in Kapitel 4.1 "Röntgenmessungen" beschrieben), wobei wiederum auf die lange Messzeit hingewiesen werden muss. Für eine einzelne Polfigur betrug die Gesamtmeßzeit ca. 3,5 Stunden ($0^{\circ} \leq \alpha \leq 70^{\circ}$; $0^{\circ} \leq \beta \leq 360^{\circ}$ in jeweils 5° Schritten mit einer Meßzeit von 8s je Messpunkt). Die gemessenen *hkl*-Reflexe der beiden Phasen Chitin und Calcit sind nachfolgend in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5: gemessene Polfiguren der Phasen Chitin und Calcit des Exoskeletts des Hummers. Gesondert anzumerken ist hierbei, dass die gemessene Polfigur (110)+(022) eine überlagerte Polfigur ist und die Überlagerung zu 80% (110) + 20% (022) bestimmt wurde. Diese Überlagerung wird in allen weiteren Berechnungen berücksichtigt (siehe hierzu auch 3.6 Polfigurüberlappung).

	gemessene Polfiguren - (hkl)				
Chitin	(021)	(110)+(022)	(013)	(152)	
Calcit	(012)	(104)	(11-3)	(018)	(11-6)

Für jede Probe des Hummers wurden alle in Tabelle 5 genannten Polfiguren gemessen. In den nachfolgenden Kapiteln wird nun der weitere Fortgang der Texturanalyse detailliert anhand der Probe IIcp1 beschrieben.

6.1.1. Detailliertes Beispiel der Texturbestimmung für die Chitin-Phase

Für die Chitin-Phase des Exoskeletts wurden die in Tabelle 5 genannten Polfiguren mit den folgenden Variablen gemessen. Die Polfiguren wurden im Winkelbereich $0^\circ \leq \alpha \leq 70^\circ$ und $0^\circ \leq \beta \leq 360^\circ$ in jeweils 5° Schritten mit einer Messzeit von 8s je Messpunkt aufgenommen. Die Röntgenröhre wurde mit 40kV und 30mA betrieben. Die Wellenlänge λ der Strahlung (Cu K_α) betrug $1,5418\text{\AA}$. Die Blendenöffnung an der Röhre betrug $\frac{1}{4}^\circ$, die Detektorblende hatte eine Öffnung von 0,2mm. Die beleuchtete Fläche auf der Probe war ca. 4mm lang und 3mm breit für die Winkelstellung $\chi=0^\circ$ und $\omega=45^\circ$ des Goniometers (siehe dazu auch 4.1 Röntgenmessungen). Der verwendete Detektor war ein Szintillationszähler (0-dimensional). Nachfolgend sind die gemessenen Polfiguren der Probe IIcp1 in Abbildung 49 zu sehen. Anzumerken ist dabei, dass die gemessene Polfigur in der rechten oberen Ecke der Abbildung eine überlagerte Polfigur aus 80% (110) + 20% (022) ist und dass diese Überlagerung bei den weiteren Berechnungen gemäß 3.6 Polfigurüberlappung berücksichtigt wird.

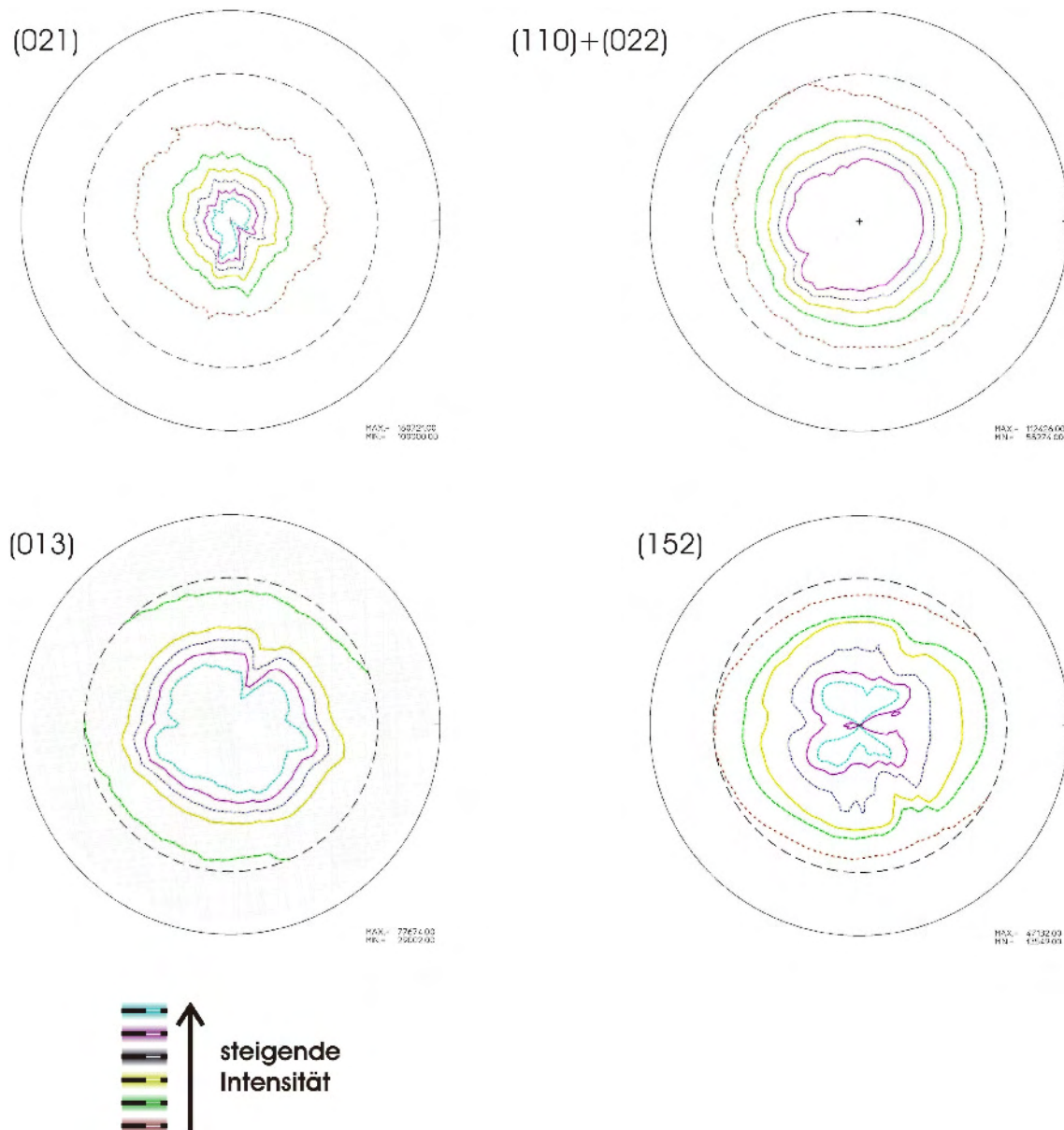


Abbildung 49: Gemessene Polfiguren für Chitin der Probe IIcp1. Dargestellt sind die Polfiguren (021), (013) und (152) sowie die überlagerte Polfigur aus 80% (110) + 20% (022). Die Höhenlinien (der Intensitäten) der Polfiguren sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit einheitlich gewählt und farblich kodiert, wie in der Abbildung unten links dargestellt.

Aus den gemessenen Polfiguren lässt sich mit der Reihenentwicklungsmethode nach Bunge (Bunge 1969, Bunge 1993, Dahlem-Klein et al. 1993) die Orientierungsverteilungsfunktion bestimmen. Dabei wurde der Reihenentwicklungsgrad $I_{max}=10$ gewählt (siehe hierzu auch Abbildung 52). In Abbildung 50 ist die graphische Darstellung der Orientierungsverteilungsfunktion anhand von ebenen Schnitten mit konstanten φ_2 -Werten durch den Eulerraum zu sehen. Abgebildet sind ausgesuchte φ_2 -Schnitte, die die vorhandenen Texturkomponenten enthalten. Die Winkel des Eulerraumes laufen im vorliegenden Fall von Chitin für φ_1 von 0° bis 90° , für Φ von 0° bis 90° und für φ_2 von 0° bis 180° , was rhombischer Kristall- und Probensymmetrie entspricht (siehe hierzu auch Tabelle 1).

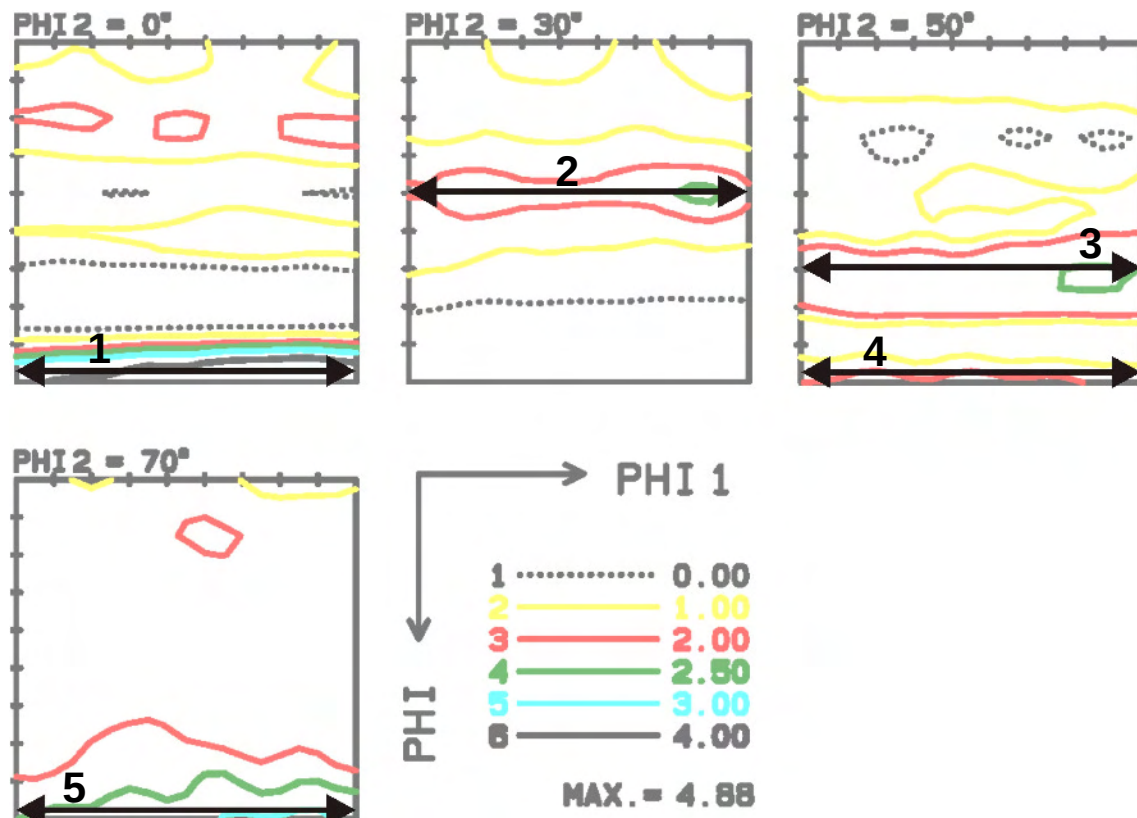


Abbildung 50: Ausgewählte ϕ_2 -Schnitte durch den Eulerraum für die Chitin-Phase der Probe IIcp1. (ODF mit orth.-orth. Symmetrie) Die Eulerwinkel ϕ_1 und Φ laufen jeweils von 0° bis 90° . Durch schwarze Pfeile sind die vorhandenen Texturkomponenten gekennzeichnet, hier jeweils ϕ_1 -Fasern (siehe dazu auch Kapitel 3.7 "Fasertexturen").

In Abbildung 50 sind die vorhandenen Texturkomponenten der Chitin-Phase der Probe IIcp1 durch schwarze Pfeile gekennzeichnet. Es handelt sich dabei um ϕ_1 -Fasern im Eulerraum (siehe dazu auch Kapitel 3.7 "Fasertexturen"). Die genauen Lagen und Texturstärken der Fasern sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: Lagen und Texturstärken der Fasern im Eulerraum für die Chitin-Phase der Probe IIcp1. Angegeben sind die Bereiche der Eulerwinkel für die vorhandenen ϕ_1 -Fasern sowie die Funktionswerte $f(g)_{\max}$ der jeweiligen Fasern.

	Bereiche der Eulerwinkel für die Fasern [$^\circ$]			$f(g)_{\max}$ der Faser
	ϕ_1	Φ	ϕ_2	
Faser 1	0 bis 90	90	0	4,8
Faser 2	0 bis 90	40	30	2,4
Faser 3	0 bis 90	60	50	2,3
Faser 4	0 bis 90	90	50	2,0
Faser 5	0 bis 90	90	70	3,0

Um die vorgefundenen ϕ_1 -Fasern weiter zu charakterisieren, muss man nun versuchen, für jede Faser die entsprechende Netzebene (**hkl**) zu finden. Dies kann durch den Abgleich der vorgefundenen Lagen mit einer computergenerierten Liste von Ideallagen geschehen. Dabei versucht man möglichst niedrig indizierte (**hkl**) zu finden, deren Lage im Eulerraum denkbar dicht an den gesuchten Lagen liegt. Hat man ein entsprechendes (**hkl**) für eine Faser gefunden, so kann man die mögliche Indizierung der Faser überprüfen, indem man die Polfigur des vermuteten (**hkl**) berechnet und dann die Texturstärke der Polfigur mit der der

Faser vergleicht. Im Idealfall sollten beide übereinstimmen, in der Praxis ergeben sich jedoch kleine Abweichungen, wobei die Texturstärke der Polfigur allerdings immer geringer als die der Faser sein sollte. In Tabelle 7 sind die auf diesem Wege bestimmten **(hkl)** der vorgefundenen Fasern aufgelistet sowie deren Lagen im Eulerraum und die Texturstärken der jeweils berechneten Polfiguren.

Tabelle 7: Indizierung der φ_1 -Fasern im Eulerraum für die Chitin-Phase der Probe IIcp1. In der Tabelle abzulesen sind jeweils die Lagen der Fasern im Eulerraum und deren Texturstärke sowie im Vergleich dazu die Lagen der zur Indizierung benutzten (*hkl*) und deren Texturstärke aus den jeweils berechneten Polfiguren der (*hkl*). Der direkte Vergleich zeigt, dass alle zur Indizierung ausgesuchten (*hkl*) in ihrer Texturstärke und Lage im Eulerraum mit den gesuchten Werten der φ_1 -Fasern übereinstimmen und somit die richtige Indizierung der Fasern überprüft ist.

	Bereiche der Eulerwinkel [°]			$f(g)_{max}$
	φ_1	Φ	φ_2	
Faser 1	0 bis 90	90	0	4,8
(010)	0	90	0	4,7
Faser 2	0 bis 90	40	30	2,4
(175)	0	41	30	2,4
Faser 3	0 bis 90	60	50	2,3
(273)	0	62	49	2,2
Faser 4	0 bis 90	90	50	2,0
(130)	0	90	52	2,0
Faser 5	0 bis 90	90	70	3,0
(230)	0	90	71	3,0

Die in Tabelle 7 aufgelisteten Indizierungen der Fasern können überprüft werden, indem man die jeweilige Lage im Eulerraum und die Texturstärke der zur Indizierung benutzten (**hkl**) bzw. der berechneten Polfiguren mit den tatsächlichen Lagen und Texturstärken vergleicht. Da beide übereinstimmen, sind die Fasern richtig indiziert. Dies ist in Abbildung 51 noch einmal graphisch dargestellt.

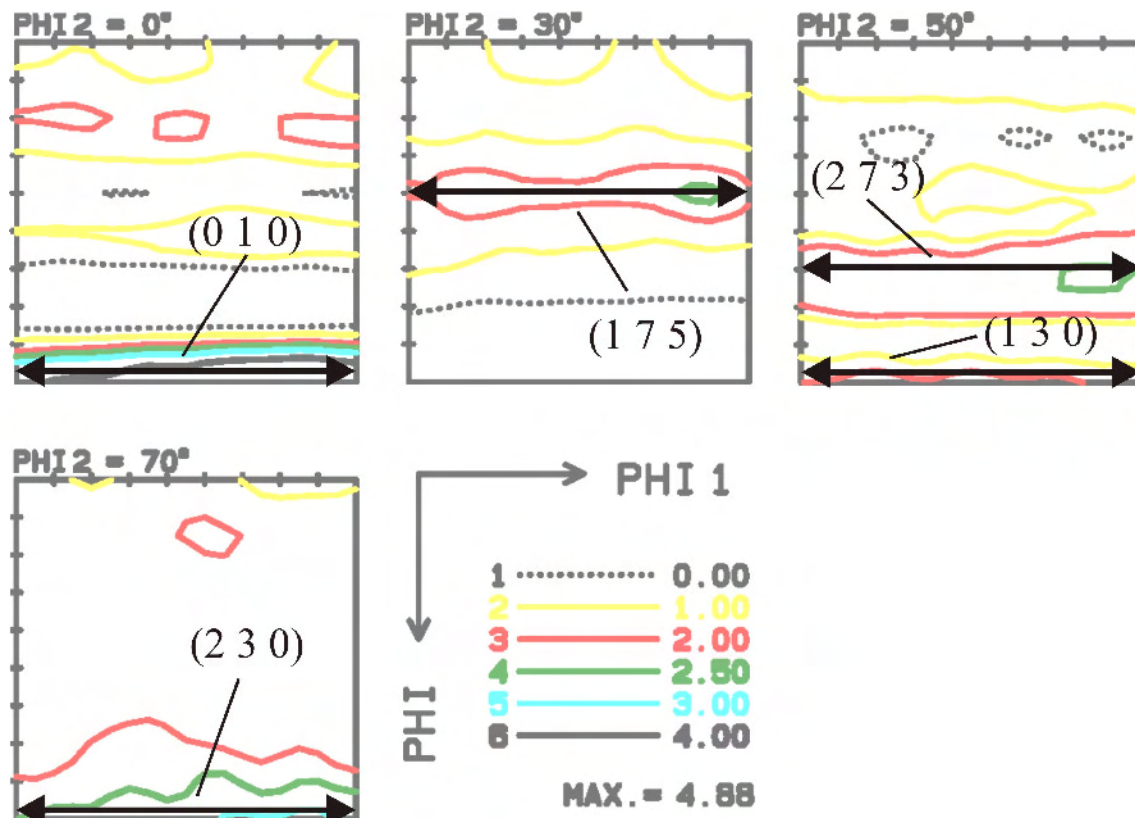


Abbildung 51: Ausgewählte ϕ_2 -Schnitte durch den Eulerraum für die Chitin-Phase der Probe Ilcp1 mit Indizierung der ϕ_1 -Fasern. (ODF mit orth.-orth. Symmetrie) Die Eulerwinkel ϕ_1 und ϕ_2 laufen jeweils von 0° bis 90° . Durch schwarze Pfeile und die entsprechenden (hkl) sind die vorhandenen Texturkomponenten gekennzeichnet.

Um die Genauigkeit und Fehlerfreiheit der vorgehend beschriebenen Texturberechnungen zu überprüfen, kann man zunächst einmal den Verlauf der durchschnittlichen Absolutwerte der Texturkoeffizienten $|\overline{C_l^{\mu\nu}}|$ und deren Fehler $|\overline{\Delta C_l^{\mu\nu}}|$ in Abhängigkeit vom Reihenentwicklungsgrad l betrachten (siehe dazu auch Kapitel 3.5 "Orientierungsverteilungsfunktion (OVF / ODF)"). Dies ist nachfolgend in Abbildung 52 dargestellt.

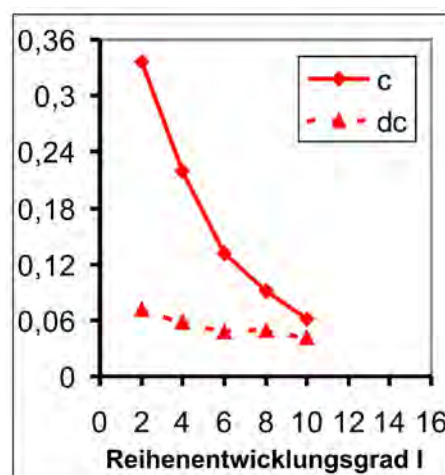


Abbildung 52: Durchschnittliche Absolutwerte der Texturkoeffizienten und deren Fehler in Abhängigkeit vom Reihenentwicklungsgrad l für die Chitin-Phase der Probe Ilcp1. Dargestellt ist der Verlauf der Texturkoeffizienten (c) und deren Fehler (dc) in Abhängigkeit vom Reihenentwicklungsgrad l . Da beide Werte mit zunehmendem Reihenentwicklungsgrad l sinken und sich dabei auch einander annähern und diese

Konvergenz ein Maß für die erreichte Güte der Berechnungen ist, ist die Fehlerfreiheit und Genauigkeit der Texturberechnungen hiermit auf diesem Wege nachgewiesen.

Wie in Abbildung 52 zu sehen ist, konvergieren der Verlauf der durchschnittlichen Absolutwerte der Texturkoeffizienten $|\overline{C_i^{\mu\nu}}|$ (durchgezogene Linie) und deren Fehler $|\overline{\Delta C_i^{\mu\nu}}|$ (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit vom Reihenentwicklungsgrad I , obwohl der maximale Reihenentwicklungsgrad "nur" $I_{max}=10$ beträgt. Dieser "geringe" Reihenentwicklungsgrad ist auf die limitierte Anzahl der messbaren Polfiguren zurückzuführen, wobei jedoch auch mit diesem "geringen" Reihenentwicklungsgrad eine Konvergenz erreicht wird. Da genau diese Konvergenz ein Gütemaß der Texturberechnungen darstellt, ist die Genauigkeit und Fehlerfreiheit der durchgeführten Berechnungen auf diesem Wege hiermit nachgewiesen.

Ein weiterer Weg der Verifizierung der Texturergebnisse ist der direkte Vergleich der gemessenen und der berechneten Polfiguren für alle **(hkl)**, die zur Berechnung der ODF verwendet wurden. Die gemessenen Polfiguren der Chitin-Phase sind in Abbildung 49 zu sehen, die entsprechenden, berechneten Polfiguren sind nachfolgend in Abbildung 53 dargestellt.

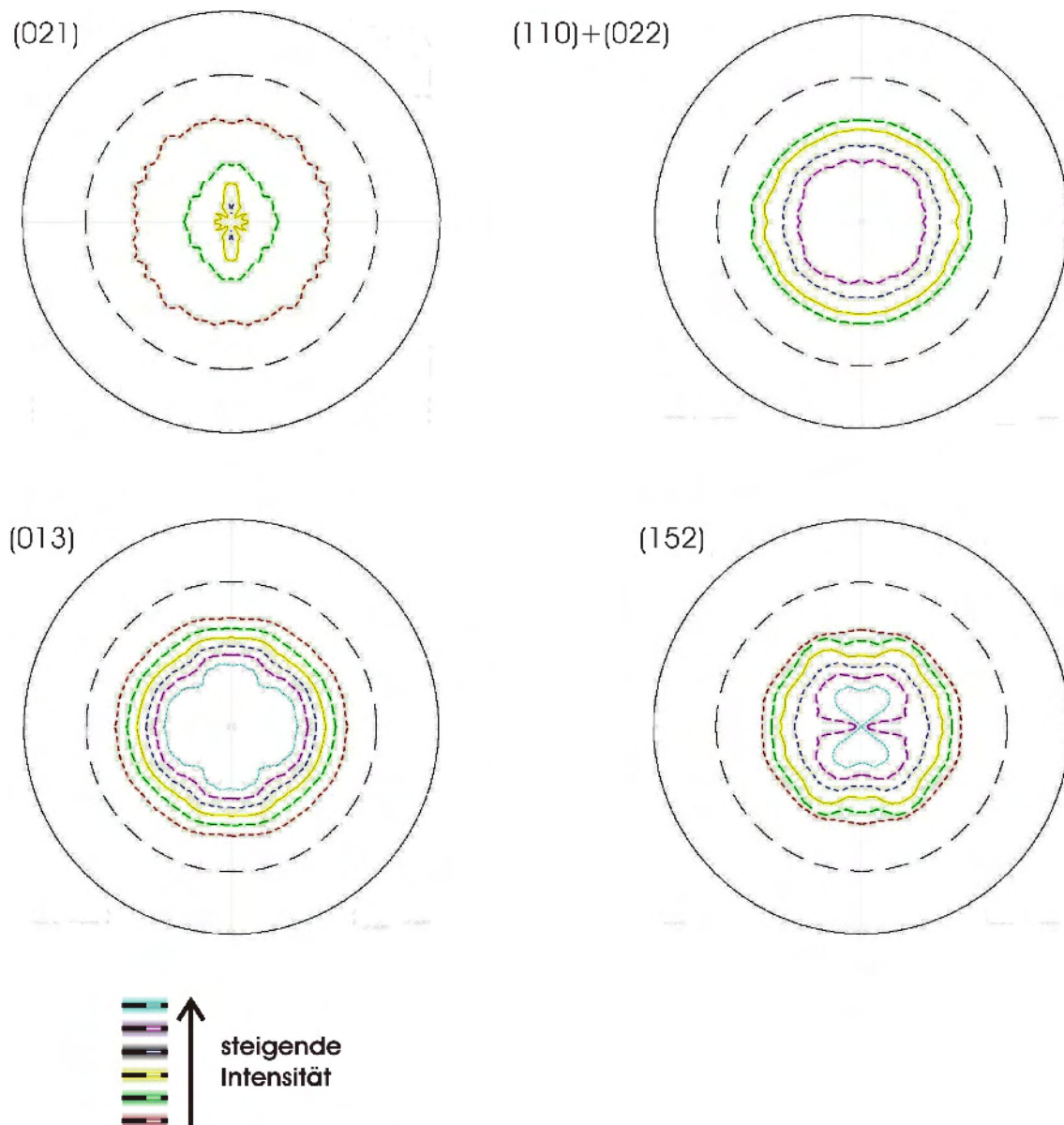


Abbildung 53: Berechnete, unvollständige Polfiguren für Chitin der Probe IIcp1. Dargestellt sind die Polfiguren (021), (013) und (152) sowie die überlagerte Polfigur aus 80% (110) + 20% (022). Die Höhenlinien (der Intensitäten) der Polfiguren sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit einheitlich gewählt und farblich kodiert, wie in der Abbildung unten links dargestellt.

Ein Vergleich der gemessenen Polfiguren (Abbildung 49) und der berechneten Polfiguren (Abbildung 53) zeigt weitestgehende Übereinstimmung. Damit ist die Genauigkeit und Fehlerfreiheit der vorgehend beschriebenen Texturberechnungen auf einem weiteren Wege nachgewiesen und kann somit für die Chitin-Phase der Probe IIcp1 als gegeben betrachtet werden. Die reinen Ergebnisse der Texturberechnung sind vorhergehend in Tabelle 7 zusammengefasst dargestellt.

Die bereits in Kapitel 6.1 angesprochene Überprüfung, ob auch wirklich alle Schichten des Exoskeletts bis in die gesamte Tiefe der Probe hinein vom Röntgenstrahl erfasst werden, wird durchgeführt, indem man zunächst die "Vorderseite" der Probe misst. Die Ergebnisse dieser Messung sind vorstehend detailliert dargestellt. Die Messung der "Rückseite" der Probe folgt dem gleichen Schema, daher werden nachfolgend in Tabelle 8 nur die Ergebnisse der beiden Messungen verglichen.

Tabelle 8: Indizierung, Lage und Texturstärke der φ_1 -Fasern im Eulerraum für die Messungen der Vorder- und der Rückseite der Chitin-Phase der Probe IIcp1. In der Tabelle abzulesen sind im Vergleich jeweils die Indizierungen, Lagen und Texturstärken der Fasern im Eulerraum für die Messung der Vorder- sowie der Rückseite der Probe IIcp1. Der direkte Vergleich zeigt, dass die Lagen und Indizierungen der beiden Messungen übereinstimmen. Die berechneten Stärken der einzelnen Texturkomponenten weichen zwar sehr geringfügig voneinander ab, jedoch bleibt die Intensitätsreihenfolge der Komponenten unverändert, so dass insgesamt von einer sehr guten Vergleichbarkeit der Ergebnisse der Vorder- und Rückseite gesprochen werden kann.

Vorderseite	Bereiche der Eulerwinkel [°]			$f(g)_{max}$
Rückseite	φ_1	Φ	φ_2	
(010) _{Faser V}	0 bis 90	90	0	4,8
(010) _{Faser R}	0 bis 90	90	0	4,6
(175) _{Faser V}	0 bis 90	40	30	2,4
(175) _{Faser R}	0 bis 90	40	30	2,3
(273) _{Faser V}	0 bis 90	60	50	2,3
(273) _{Faser R}	0 bis 90	60	50	2,3
(130) _{Faser V}	0 bis 90	90	50	2,0
(130) _{Faser R}	0 bis 90	90	50	2,0
(230) _{Faser V}	0 bis 90	90	70	3,0
(230) _{Faser R}	0 bis 90	90	70	2,9

Der direkte Vergleich der Ergebnisse der beiden Messungen der Vorder- sowie der Rückseite (Tabelle 8) zeigt eindeutig, dass die beiden Messungen und deren Ergebnisse völlig gleichwertig sind. Es werden also bereits durch die Messung einer Seite alle relevanten Informationen gewonnen.

6.1.2. Detailliertes Beispiel der Texturbestimmung für die Calcit-Phase

Für die Calcit-Phase des Exoskeletts wurden die in Tabelle 5 genannten Polfiguren mit den folgenden Variablen gemessen. Die Polfiguren wurden ebenfalls im Winkelbereich $0^\circ \leq \alpha \leq 70^\circ$ und $0^\circ \leq \beta \leq 360^\circ$ in jeweils 5° Schritten mit einer Messzeit von 8s je Messpunkt aufgenommen. Die Röntgenröhre wurde gleichfalls mit 40kV und 30mA betrieben. Die Wellenlänge ($\text{Cu}_{K\alpha}$) der Strahlung betrug $\lambda=1,5418\text{\AA}$. Die Blendenöffnung an der Röhre betrug $\frac{1}{4}^\circ$, die Detektorblende hatte eine Öffnung von 0,2mm. Die beleuchtete Fläche auf der Probe war ca. 4mm lang und 3mm breit für die Winkelstellung $\chi=0^\circ$ und $\omega=45^\circ$ des Goniometers (siehe dazu auch Kapitel 4.1 "Röntgenmessungen"). Der verwendete Detektor war ein Szintillationszähler (0-dimensional). Nachfolgend sind die gemessenen Polfiguren der Probe IIcp1 in Abbildung 54 zu sehen.

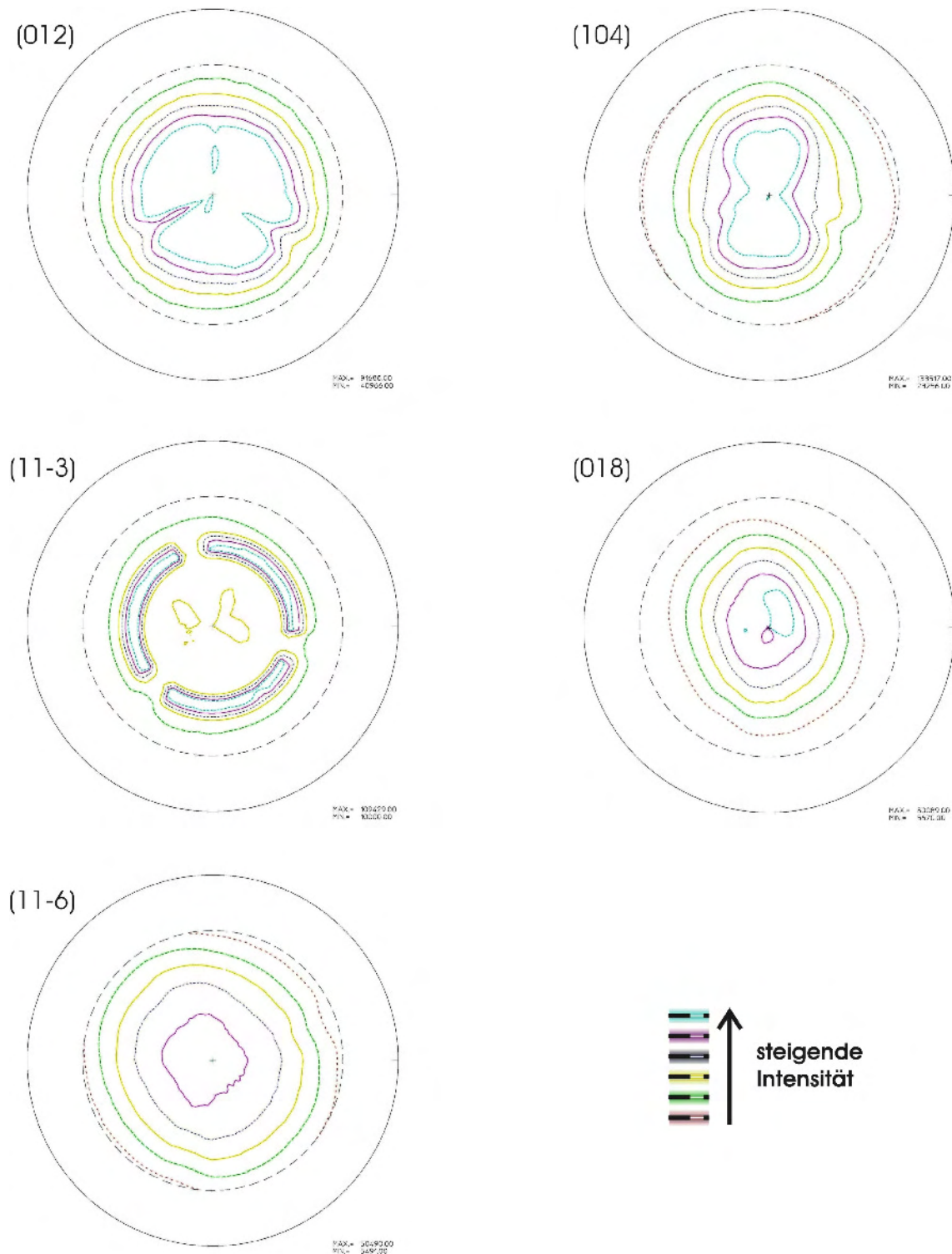


Abbildung 54: Gemessene Polfiguren für Calcit der Probe IIcp1. Dargestellt sind die Polfiguren (012), (104), (11-3), (018) und (11-6). Die Höhenlinien (der Intensitäten) der Polfiguren sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit einheitlich gewählt und farblich kodiert, wie in der Abbildung unten links dargestellt.

Aus den gemessenen Polfiguren wurde ebenfalls mit der Reihenentwicklungsmethode nach Bunge (Bunge 1969, Bunge 1993, Dahlem-Klein et al. 1993) die Orientierungsverteilungsfunktion bestimmt. Dabei wurde der Reihenentwicklungsgrad $I_{max}=14$ gewählt. In Abbildung 55 ist die graphische Darstellung der Orientierungsverteilungsfunktion anhand von ebenen Schnitten mit konstanten φ_2 -Werten durch den Eulerraum zu sehen. Abgebildet sind ausgesuchte φ_2 -Schnitte, die die vorhandenen

Texturkomponenten enthalten. Die Winkel des Eulerraumes laufen im vorliegenden Fall von Chitin für φ_1 von 0° bis 90° , für Φ von 0° bis 90° und für φ_2 von 0° bis 180° , was rhombischer Kristall- und Probensymmetrie entspricht (siehe hierzu auch Tabelle 1).

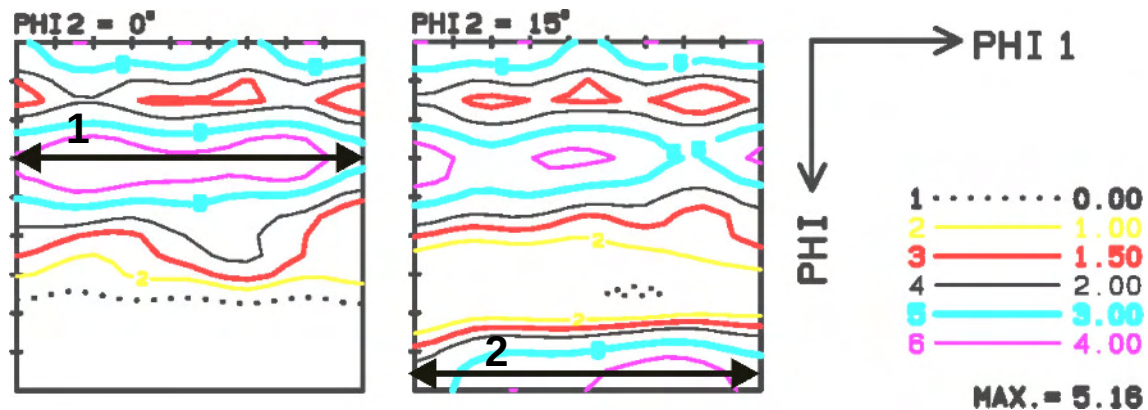


Abbildung 55: Ausgewählte φ_2 -Schnitte durch den Eulerraum für die Calcit-Phase der Probe IIcp1. (ODF mit hex.-orth. Symmetrie) Die Eulerwinkel φ_1 und Φ laufen jeweils von 0° bis 90° . Durch schwarze Pfeile sind die vorhandenen Texturkomponenten gekennzeichnet, hier jeweils φ_1 -Fasern (siehe dazu auch 3.7 Fasertexturen).

In Abbildung 55 sind die vorhandenen Texturkomponenten der Calcit-Phase der Probe IIcp1 durch schwarze Pfeile gekennzeichnet. Es handelt sich dabei um φ_1 -Fasern im Eulerraum (siehe dazu auch Kapitel 3.7 "Fasertexturen"). Die genauen Lagen und Texturstärken der Fasern sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9: Lagen und Texturstärken der Fasern im Eulerraum für die Calcit-Phase der Probe IIcp1. Angegeben sind die Bereiche der Eulerwinkel für die vorhandenen φ_1 -Fasern sowie die Funktionswerte $f(g)_{\max}$ der jeweiligen Fasern.

	Bereiche der Eulerwinkel für die Fasern [$^\circ$]			$f(g)_{\max}$ der Faser
	φ_1	Φ	φ_2	
Faser 1	0 bis 90	30	0	4,7
Faser 2	0 bis 90	90	15	4,1

Um die vorgefundenen φ_1 -Fasern weiter zu charakterisieren, muss man nun versuchen, für jede Faser die entsprechende Netzebene (**hkl**) zu finden. Dies kann durch den Abgleich der vorgefundenen Lagen mit einer computergenerierten Liste von Ideallagen geschehen. Dabei versucht man möglichst niedrig indizierte (**hkl**) zu finden, deren Lage im Eulerraum denkbar dicht an den gesuchten Lagen liegt. Hat man ein entsprechendes (**hkl**) für eine Faser gefunden, so kann man die mögliche Indizierung der Faser überprüfen, indem man die Polfigur des vermuteten (**hkl**) berechnet und dann die Texturstärke der Polfigur mit der der Faser vergleicht. Im Idealfall sollten beide übereinstimmen, in der Praxis ergeben sich jedoch kleine Abweichungen, wobei die Texturstärke der Polfigur allerdings immer geringer als die der Faser sein sollte. In Tabelle 10 sind die auf diesem Wege bestimmten (**hkl**) der vorgefundenen Fasern aufgelistet sowie deren Lagen im Eulerraum und die Texturstärken der jeweils berechneten Polfiguren.

Tabelle 10: Indizierung der φ_1 -Fasern im Eulerraum für die Calcit-Phase der Probe IIcp1. In der Tabelle abzulesen sind jeweils die Lagen der Fasern im Eulerraum und deren Texturstärke sowie im Vergleich dazu die Lagen der zur Indizierung benutzten (**hkl**) und deren Texturstärke aus den jeweils berechneten Polfiguren der (**hkl**). Der direkte Vergleich zeigt, dass beide zur Indizierung ausgesuchten (**hkl**) in ihrer Texturstärke und Lage

im Eulerraum mit den gesuchten Werten der φ_1 -Fasern übereinstimmen und somit die richtige Indizierung der Fasern überprüft ist.

	Bereiche der Eulerwinkel [°]			$f(g)_{max}$
	φ_1	Φ	φ_2	
Faser 1	0 bis 90	30	0	4,7
(1 1 11)	0	31	0	4,5
Faser 2	0 bis 90	90	15	4,1
(2 5 1)	0	88	14	3,7

Die in Tabelle 10 aufgelisteten Indizierungen der Fasern können überprüft werden, indem man die jeweilige Lage im Eulerraum und die Texturstärke der zur Indizierung benutzten **(hkl)** bzw. der berechneten Polfiguren mit den tatsächlichen Lagen und Texturstärken vergleicht. Da beide übereinstimmen, sind die Fasern richtig indiziert. Dies ist in Abbildung 56 noch einmal graphisch dargestellt.

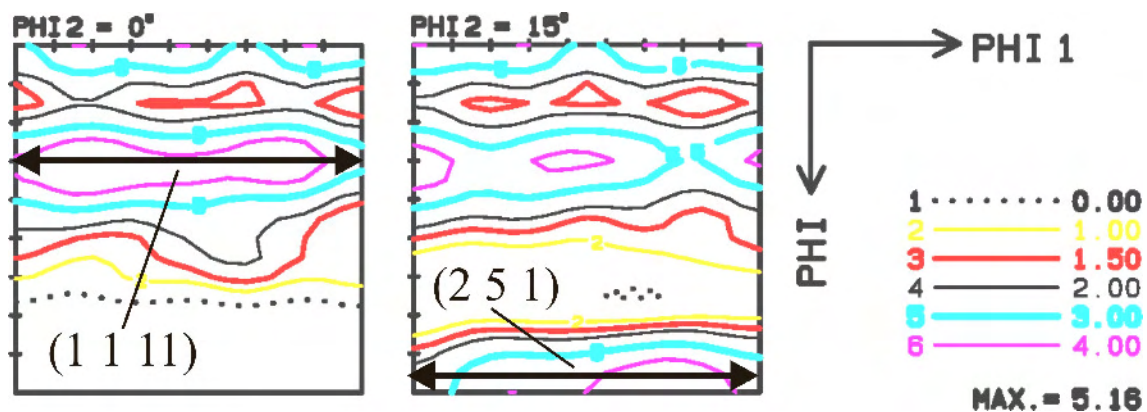


Abbildung 56: Ausgewählte φ_2 -Schnitte durch den Eulerraum für die Calcit-Phase der Probe Ilcp1 mit Indizierung der φ_1 -Fasern. (ODF mit hex.-orth. Symmetrie) Die Eulerwinkel φ_1 und Φ laufen jeweils von 0° bis 90°. Durch schwarze Pfeile und die entsprechenden **(hkl)** sind die vorhandenen Texturkomponenten gekennzeichnet.

Um die Genauigkeit und Fehlerfreiheit der vorhergehend beschriebenen Texturberechnungen zu überprüfen, kann man zunächst einmal den Verlauf der durchschnittlichen Absolutwerte der Texturkoeffizienten $|\overline{C_l^{\mu\nu}}|$ und deren Fehler $|\Delta C_l^{\mu\nu}|$ in Abhängigkeit vom Reihenentwicklungsgrad l betrachten (siehe dazu auch 3.5 Orientierungsverteilungsfunktion (OVF / ODF)). Dies ist nachfolgend in Abbildung 57 dargestellt.

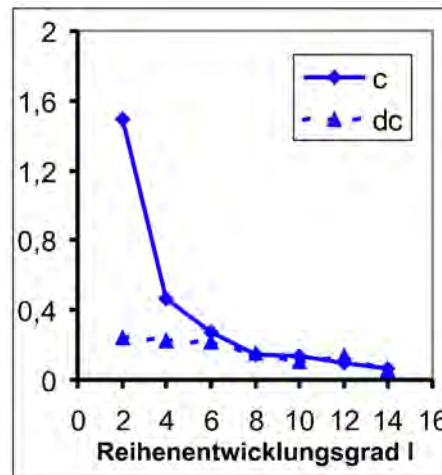


Abbildung 57: Durchschnittliche Absolutwerte der Texturkoeffizienten und deren Fehler in Abhängigkeit vom Reihenentwicklungsgrad l für die Calcit-Phase der Probe Ilcp1. Dargestellt ist der Verlauf der Texturkoeffizienten (c) und deren Fehler (dc) in Abhängigkeit vom Reihenentwicklungsgrad l . Da beide Werte mit zunehmendem Reihenentwicklungsgrad l sinken und sich dabei auch einander annähern und diese Konvergenz ein Maß für die erreichte Güte der Berechnungen ist, ist die Fehlerfreiheit und Genauigkeit der Texturberechnungen hiermit auf diesem Wege nachgewiesen.

Wie in Abbildung 57 zu sehen ist, konvergieren der Verlauf der durchschnittlichen Absolutwerte der Texturkoeffizienten $|\overline{C_l^{\mu\nu}}|$ (durchgezogene Linie) und deren Fehler $|\overline{\Delta C_l^{\mu\nu}}|$ (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit vom Reihenentwicklungsgrad l . Da genau diese Konvergenz ein Gütemaß der Texturberechnungen darstellt, ist die Genauigkeit und Fehlerfreiheit der durchgeführten Berechnungen auf diesem Wege hiermit nachgewiesen. Ein weiterer Weg der Verifizierung der Texturergebnisse ist der direkte Vergleich der gemessenen und der berechneten Polfiguren für alle **(hkl)**, die zur Berechnung der ODF verwendet wurden. Die gemessenen Polfiguren der Calcit-Phase sind in Abbildung 54 zu sehen, die entsprechenden berechneten Polfiguren sind nachfolgend in Abbildung 58 dargestellt.

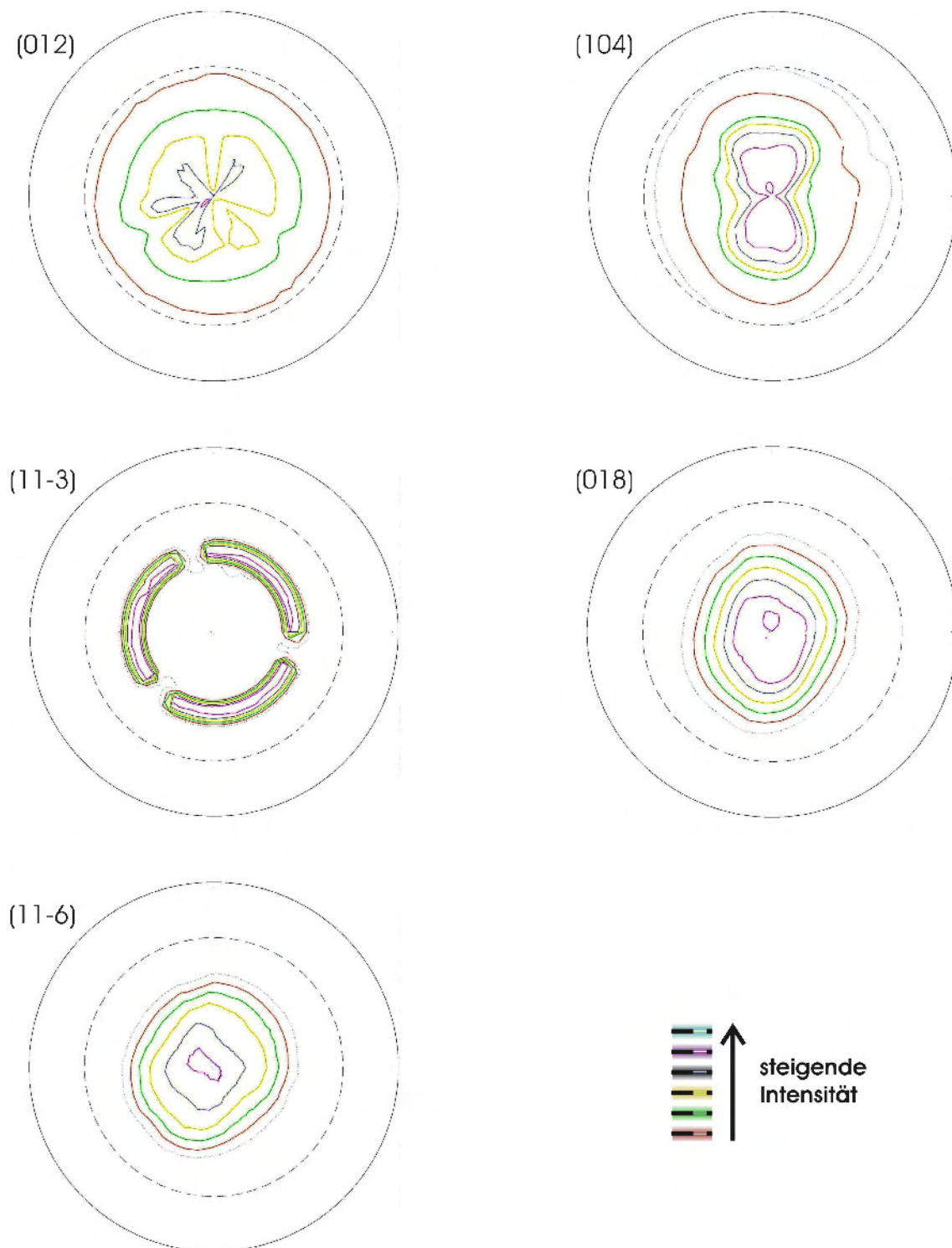


Abbildung 58: Berechnete, unvollständige Polfiguren für Calcit der Probe Ilcp1. Dargestellt sind die Polfiguren (012), (104), (11-3), (018) und (11-6). Die Höhenlinien (der Intensitäten) der Polfiguren sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit einheitlich gewählt und farblich kodiert, wie in der Abbildung unten links dargestellt.

Ein Vergleich der gemessenen Polfiguren (Abbildung 54) und der berechneten Polfiguren (Abbildung 58) zeigt weitestgehende Übereinstimmung. Damit ist die Genauigkeit und Fehlerfreiheit der vorgehend beschriebenen Texturberechnungen auf einem weiteren Wege nachgewiesen und kann somit für die Calcit-Phase der Probe Ilcp1 als gegeben angesehen werden. Da jedoch speziell im vorliegenden Fall für die Texturberechnungen auch die

Figure 1 consists of two contour plots side-by-side. The left plot is labeled $\text{PHI}2 = 0^\circ$ and the right plot is labeled $\text{PHI}2 = 15^\circ$. Both plots show intensity contours (1 to 6) as a function of $\text{PHI}1$ (horizontal axis) and PHI (vertical axis). The (111) reflection is labeled in the left plot, and the (251) reflection is labeled in the right plot. A legend on the right indicates the intensity scale from 0.00 to 4.00, with a maximum value of 3.18.

In Abbildung 59 sind die vorhandenen Texturkomponenten der Calcit-Phase der Probe Ilcp1 durch schwarze Pfeile gekennzeichnet, wobei die Orientierungsverteilungsfunktion allerdings nur aus den drei Polfiguren (012), (104) und (11-3) berechnet wurden. Es handelt sich allerdings auch bei dieser Texturberechnung um ϕ_1 -Fasern im Eulerraum (siehe dazu auch Kapitel 3.7 "Fasertexturen"). Die genauen Lagen und Texturstärken der Fasern im Vergleich zu der Berechnung mit fünf Polfiguren (inklusive der fraglichen beiden (018) und (11-6)) sind in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 11: Vergleich der Texturberechnungen aus drei und fünf Polfiguren für die Lagen und Texturstärken der φ_1 -Fasern im Eulerraum der Calcit-Phase der Probe Ilcp1. In der Tabelle abzulesen sind jeweils die Lagen der Fasern im Eulerraum (berechnet aus drei und fünf Polfiguren) und deren Texturstärke sowie im Vergleich dazu die Lagen der zur Indizierung benutzten (hkl) und deren Texturstärke aus den jeweils berechneten Polfiguren der (hkl). Der direkte Vergleich der beiden Berechnungen aus drei und fünf Polfiguren zeigt zunächst, dass alle zur Indizierung ausgesuchten (hkl) in ihrer Texturstärke und Lage im Eulerraum mit den gesuchten Werten der φ_1 -Fasern übereinstimmen und somit die richtige Indizierung der Fasern überprüft ist. Außerdem stimmen die Lagen und Indizierungen der beiden Berechnungen für die Fasern überein. Die Texturberechnungen aus drei und fünf Polfiguren ergeben also die gleichen Texturkomponenten, nur die Texturstärken stimmen nicht überein, was jedoch erwartungsgemäß auf den unterschiedlichen Reihenentwicklungsgrad l zurückzuführen ist.

	Bereiche der Eulerwinkel [°]			$f(g)_{max}$
	φ_1	Φ	φ_2	
Faser _{5PF}	0 bis 90	30	0	4,7
(1 1 1) _{5PF}	0	31	0	4,5
Faser _{3PF}	0 bis 90	30	0	2,9
(1 1 1) _{3PF}	0	31	0	2,8
Faser _{5PF}	0 bis 90	90	15	4,1
(2 5 1) _{5PF}	0	88	14	3,7
Faser _{3PF}	0 bis 90	90	15	1,8
(2 5 1) _{3PF}	0	88	14	1,6

Wie in Tabelle 11 zu sehen ist, ergeben sich bei der Texturberechnung aus allen gemessenen Polfiguren für Calcit (5PF) die gleichen Texturkomponenten wie bei der Berechnung aus drei Polfiguren (3PF). Durch die Miteinbeziehung der fraglichen Polfiguren (018) und (11-6) in die Texturberechnung ergibt sich also keine Änderung der Texturkomponenten. Allerdings ist die Güte der Berechnung aus drei Polfiguren (siehe dazu Abbildung 60) als "schlechter" zu bewerten als die der Berechnungen aus fünf Polfiguren (siehe dazu Abbildung 57).

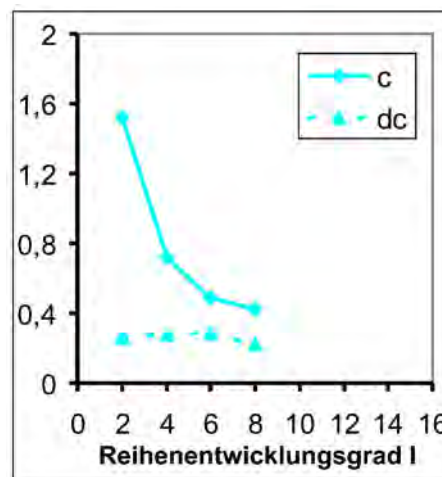


Abbildung 60: Durchschnittliche Absolutwerte der Texturkoeffizienten und deren Fehler in Abhängigkeit vom Reihenentwicklungsgrad l für die Calcit-Phase der Probe Ilcp1 - Orientierungsverteilungsfunktion aus nur 3 Polfiguren berechnet. Dargestellt ist der Verlauf der Texturkoeffizienten (c) und deren Fehler (dc) in Abhängigkeit vom Reihenentwicklungsgrad l . Beide Werte sinken mit zunehmendem Reihenentwicklungsgrad l und nähern sich dabei einander an. Eine mit Abbildung 57 vergleichbare Konvergenz wird jedoch nicht erreicht.

Die Texturberechnung aus drei Polfiguren (Abbildung 60) zeigt eine deutlich "schlechtere" Konvergenz als die Texturberechnung mit allen gemessenen Polfiguren (Abbildung 57). Da bei beiden Berechnungen die gleichen Texturkomponenten auftreten und die Güte der Berechnung mit fünf Polfiguren um einiges höher liegt (Konvergenz vollständig erreicht), ist

das Miteinbeziehen der fraglichen Polfiguren (018) und (11-6) ohne weitere Einschränkungen möglich und verbessert sogar die Berechnung. Eine weitere Kontrolle zur Genauigkeit und Fehlerfreiheit der mit fünf Polfiguren durchgeführten Berechnungen kann gemacht werden, indem man die beiden fraglichen gemessenen Polfiguren (018) und (11-6) mit den entsprechenden, berechneten vergleicht, die man aus der ohne diese beiden Polfiguren berechneten Orientierungsverteilungsfunktion erhält. Die gemessenen Polfiguren (018) und (11-6) sind bereits in Abbildung 54 zu sehen. Die aus der Orientierungsverteilungsfunktion ohne die beiden gemessenen Polfiguren (018) und (11-6) berechneten Polfiguren (018) und (11-6) sind nachfolgend in Abbildung 61 zu sehen.

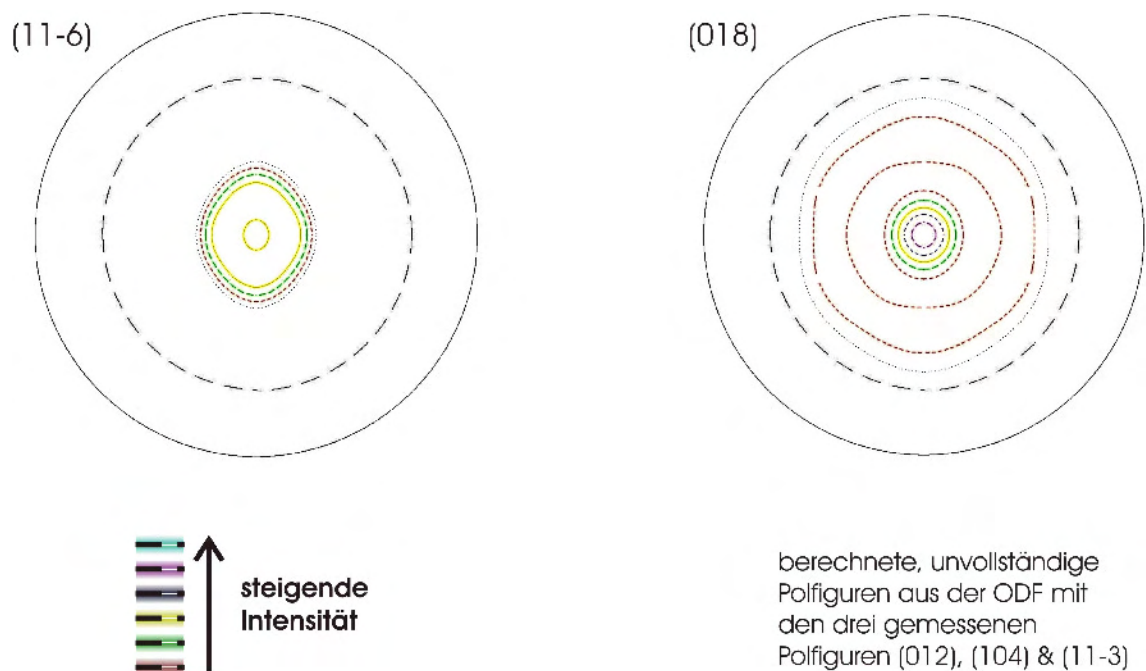


Abbildung 61: Berechnete, unvollständige Polfiguren für Calcit der Probe Ilcp1 aus der Orientierungsverteilungsfunktion berechnet aus den Polfiguren (012), (104) und (11-3). Dargestellt sind die berechneten Polfiguren (018) und (11-6). Die Höhenlinien (der Intensitäten) der Polfiguren sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit einheitlich gewählt und farblich kodiert, wie in der Abbildung unten links dargestellt.

Ein direkter Vergleich der beiden gemessenen Polfiguren (018) und (11-3) (siehe Abbildung 54) und der aus der Orientierungsverteilungsfunktion ohne diese beiden Polfiguren berechneten Polfiguren (018) und (11-3) (siehe Abbildung 61) zeigt weitestgehende Übereinstimmung in der Belegung der Polfigur. Daher ist davon auszugehen, dass es zu keiner Überlagerung oder gegenseitigen Beeinflussung der beiden Peaks der Netzebenen (018) und (11-6) bei der Polfigurmessung und damit verbunden bei der späteren Texturberechnung kommt. Es konnte im Gegenteil dazu sogar gezeigt werden, dass die Berechnung der Textur aus allen gemessenen Polfiguren (012), (104), (11-3), (018) und (11-6) die beste Güte und Genauigkeit besitzt, da in diesem Fall zum einen die Konvergenz vollständig erreicht wird (Abbildung 57) und zum anderen die gemessenen Polfiguren (Abbildung 54) mit den berechneten (Abbildung 58) am Besten übereinstimmen. Durch die Hinzunahme der fraglichen Polfiguren (018) und (11-6) bei der Texturberechnung verbessert sich also lediglich die Qualität der Berechnung selbst.

Die bereits in Kapitel 6.1 angesprochene Überprüfung, ob auch wirklich alle Schichten des Exoskeletts bis in die gesamte Tiefe der Probe hinein vom Röntgenstrahl erfasst werden, wird, wie bereits im vorherigen Kapitel für die Chitin-Phase geschehen, durchgeführt, indem man die Ergebnisse der Messungen der Vorderseite sowie der Rückseite miteinander vergleicht. Da die Messung der "Rückseite" der Probe dem gleichen Schema folgt wie die in

diesem Kapitel beschriebene Messung der Vorderseite, werden nachfolgend in Tabelle 12 nur die Ergebnisse der beiden Messungen verglichen.

Tabelle 12: Indizierung, Lage und Texturstärke der φ_1 -Fasern im Eulerraum für die Messungen der Vorder- und der Rückseite der Calcit-Phase der Probe Ilcp1. In der Tabelle abzulesen sind im Vergleich jeweils die Indizierungen, Lagen und Texturstärken der Fasern im Eulerraum für die Messung der Vorder- sowie der Rückseite der Probe Ilcp1. Der direkte Vergleich zeigt, dass die Lagen und Indizierungen der beiden Messungen übereinstimmen. Die berechneten Stärken der einzelnen Texturkomponenten weichen zwar sehr geringfügig voneinander ab, jedoch die Intensitätsreihenfolge der Komponenten bleibt unverändert, so dass insgesamt von einer sehr guten Vergleichbarkeit der Ergebnisse der Vorder- und Rückseite gesprochen werden kann.

Vorderseite	Bereiche der Eulerwinkel [°]			$f(g)_{max}$
Rückseite	φ_1	Φ	φ_2	
(1 1 11) _{Faser V}	0 bis 90	30	0	4,7
(1 1 11) _{Faser R}	0 bis 90	30	0	4,7
(2 5 1) _{Faser V}	0 bis 90	90	15	4,1
(2 5 1) _{Faser R}	0 bis 90	90	15	3,9

Der direkte Vergleich der Ergebnisse der beiden Messungen der Vorder- sowie der Rückseite (Tabelle 12) zeigt eindeutig, dass die beiden Messungen und deren Ergebnisse völlig gleichwertig sind. Es werden also bereits durch die Messung einer Seite alle relevanten Informationen gewonnen.

6.2. Ergebnisse aller Texturberechnungen für die Chitin-Phase

Das detaillierte Vorgehen zur Berechnung der Textur der Chitin-Phase der untersuchten Proben des Exoskeletts des Hummers kann anhand eines Beispiels in Kapitel 6.1.1 "Detailliertes Beispiel der Texturbestimmung für die Chitin-Phase" nachvollzogen werden. Daher wird aufgrund der übersichtlicheren und komprimierteren Darstellung im Folgenden nur noch das jeweilige Ergebnis der Texturberechnung dargestellt. Im Falle der Chitin-Phase der untersuchten Proben muss zunächst gesagt werden, dass alle Proben (von "crusher claw", "pincher claw" und "carapace") die gleichen Fasertexturen zeigen. Nachfolgend ist die graphische Darstellung der Orientierungsverteilungsfunktion anhand von ebenen Schnitten mit konstanten φ_2 -Werten durch den Eulerraum zu sehen (siehe Abbildung 62). Abgebildet sind ausgesuchte φ_2 -Schnitte der Probe Ilcp1, die alle auch in den restlichen Proben vorkommenden Texturkomponenten enthalten. Die Winkel des Euleraumes laufen im vorliegenden Fall von Chitin für φ_1 von 0° bis 90°, für Φ von 0° bis 90°.

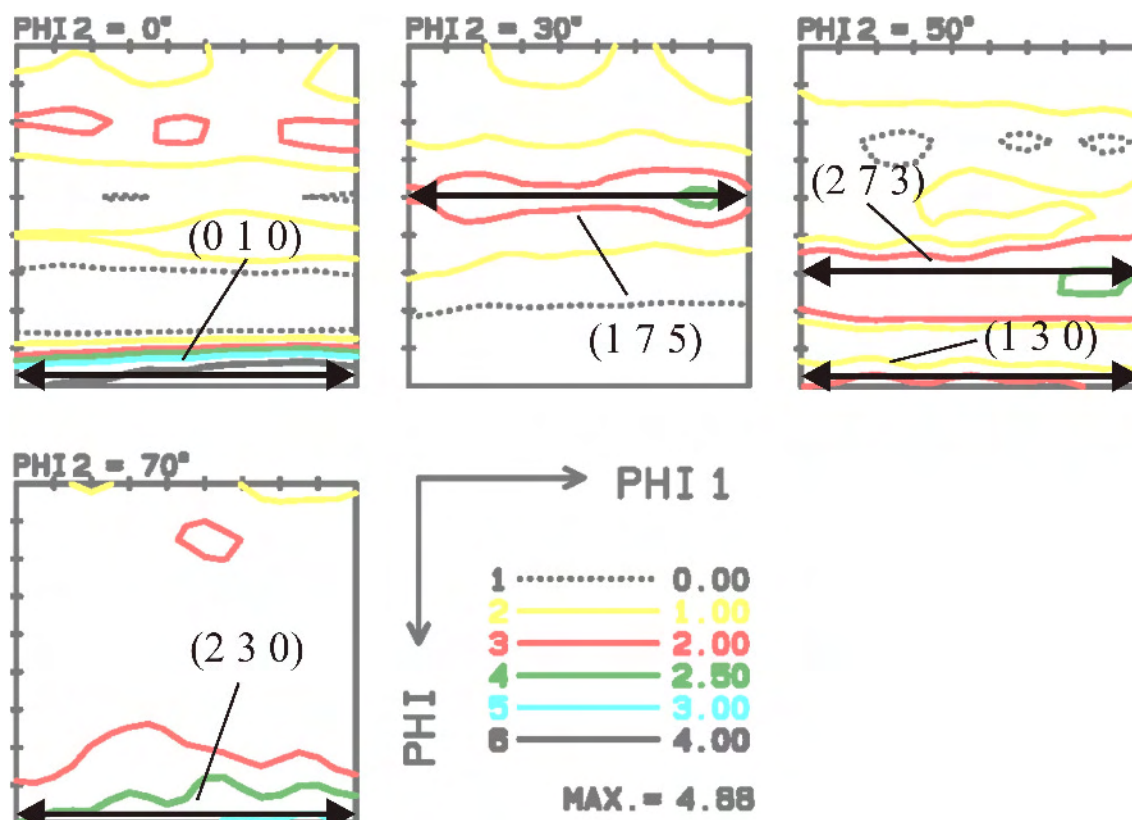


Abbildung 62: Ausgewählte φ_2 -Schnitte durch den Eulerraum für die Chitin-Phase der Probe Ilcp1 mit Indizierung der φ_1 -Fasern. (ODF mit orth.-orth. Symmetrie) Die Eulerwinkel φ_1 und φ_2 laufen jeweils von 0° bis 90° . Durch schwarze Pfeile und die entsprechenden (hkl) sind die vorhandenen Texturkomponenten gekennzeichnet. Alle weiteren Proben des Exoskeletts des Hummers zeigen gleichfalls diese Texturkomponenten.

In Abbildung 62 sind alle Texturkomponenten zu sehen, die in den gesamten untersuchten Proben des Exoskeletts des Hummers gleichfalls vorkommen. Eine Auflistung dieser Komponenten ist in Tabelle 13 zu finden.

Tabelle 13: φ_1 -Fasern im Eulerraum für die Chitin-Phase der Probe Ilcp1 als Beispiel sowie stellvertretend für alle weiteren Proben. In der Tabelle abzulesen sind jeweils die Lagen der Fasern im Eulerraum sowie im Vergleich dazu die Lagen der zur Indizierung benutzten (hkl) . Die hier aufgelisteten Lagen finden sich so auch in allen weiteren untersuchten Proben wieder.

	Bereiche der Eulerwinkel [°]		
	φ_1	Φ	φ_2
Faser 1	0 bis 90	90	0
(010)	0	90	0
Faser 2	0 bis 90	40	30
(175)	0	41	30
Faser 3	0 bis 90	60	50
(273)	0	62	49
Faser 4	0 bis 90	90	50
(130)	0	90	52
Faser 5	0 bis 90	90	70
(230)	0	90	71

Die untersuchten Proben des Exoskeletts des Hummers unterscheiden sich zwar nicht in den vorhandenen Texturkomponenten selbst, jedoch in der jeweiligen Ausprägung der Texturstärke der einzelnen Lagen. Da es sich bei den vorgefundenen Texturen ausschließlich um φ_1 -Fasern handelt, sich die Komponenten also über den gesamten Winkelbereich von φ_1 im Eulerraum erstrecken und weiterhin der Winkel φ_1 die Drehung um die Probennormale darstellt (siehe hierzu auch Kapitel 3.7 "Fasertexturen"), sind nun also diejenigen Netzebenen bekannt, die sich bevorzugt parallel zur Probenoberfläche anordnen, wobei sie dann allerdings noch eine freie Drehbarkeit um die Probennormale besitzen, da es sich ja jeweils um φ_1 -Fasern handelt. Aus diesen Informationen ist es dann möglich, die genaue Lage der Chitinketten im Probenkoordinatensystem zu rekonstruieren, da sich α -Chitin Moleküle über die c-Achse zu Ketten verbinden (Minke & Blackwell 1977, Saito et al. 1995, Raabe et al. 2006). Diese Ketten besitzen dann allerdings auch immer in ihrer jeweiligen räumlichen Lage eine freie Drehbarkeit um die Probennormalrichtung. Daher ist es sinnvoll und ausreichend, zur Charakterisierung der räumlichen Lage der Chitinketten einen Winkel γ zu definieren, der die Lage der c-Achse der Chitin Moleküle angibt und somit auch die Abweichung der Lage der Chitinketten von der Probenoberfläche oder auch einer hypothetischen Ebene, die selbst parallel zur Probenoberfläche ist. Die Definition des Winkels γ ist in Abbildung 63 noch einmal dargestellt.

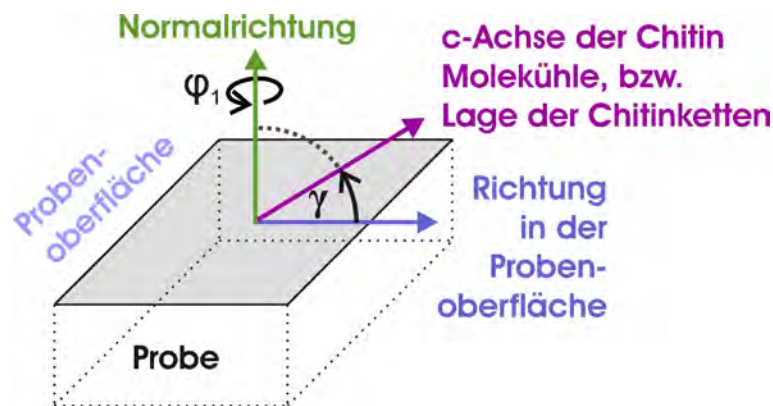


Abbildung 63: Definition des Winkel γ . Der Winkel γ ist zwischen der Probenoberfläche und der Normalrichtung der Probe definiert. Die Winkelangabe $\gamma=0^\circ$ bedeutet z.B. dass die Chitinketten parallel zur Probenoberfläche liegen, wobei die freie Drehbarkeit um die Normalrichtung, wie bei allen weiteren Winkelwerten für γ ebenfalls, gegeben ist.

In folgender Tabelle 14 sind die Texturstärken der vorgefundenen φ_1 -Fasern sowie ihre Indizierungen für die Chitin-Phase aller "crusher claw" Proben des Hummers aufgelistet. Außerdem ist die Texturstärke der berechneten Polfigur des Reflexes (**hkl**) angegeben, das zur Indizierung verwendet wurde. Damit ist auch hier eine Kontrolle der richtigen Indizierung der Fasern möglich. Schließlich ist noch der dem jeweiligen (**hkl**) zugehörige Winkel γ angegeben, der die räumliche Lage der Chitinketten im Probenkoordinatensystem, wie in Abbildung 63 dargestellt, beschreibt.

Tabelle 14: Charakteristika der Fasertexturen der Chitin-Phase aller Proben der "crusher claw" und deren Bedeutung für die räumliche Lage der Chitinketten. In der Tabelle sind zunächst alle Proben der "crusher claw" aufgeführt (1.Spalte). Für jede Probe sind die Texturstärken der charakteristischen φ_1 -Fasern in sinkender Reihenfolge in der zweiten Spalte unter " $f(g)_{\max}$ der Faser" aufgelistet. In der dritten Spalte " $g=(hkl)$ der Faser" ist dann das der Faser zur Indizierung zugeordnete (hkl) aufgeführt. In der vierten Spalte ist dann unter " $p_{\max}=(hkl)$ berechnet" die Texturstärke der berechneten Polfigur des (hkl) aufgeführt, das zur Indizierung benutzt wurde. Somit kann die richtige Indizierung der Fasern auch hier noch einmal überprüft werden. In der letzten Spalte ist unter " $\angle \gamma$ für (hkl) " der aus der Indizierung der Faser resultierende Winkel γ angegeben, der die räumliche Lage der Chitinketten, wie in Abbildung 63 dargestellt, beschreibt.

Probe	$f(g)_{\max}$ der Faser	$g=(hkl)$ der Faser	$p_{\max}(hkl)$ berechnet	$\angle \gamma$ für (hkl)
Ic1	3,7	(1 3 0)	3,7	0°
	2,2	(0 1 0)	2,2	0°
	1,5	(2 3 0)	1,5	0°
Ic2	3,4	(1 3 0)	3,2	0°
	2,0	(0 1 0)	2,0	0°
Ic3	3,4	(1 3 0)	3,1	0°
	1,3	(2 3 0)	1,3	0°
IIc1	4,0	(2 3 0)	3,8	0°
	2,9	(1 7 5)	2,8	5°
	2,6	(2 7 3)	2,5	17°
	2,2	(0 1 0)	2,2	0°
IIc2	3,5	(2 3 0)	2,8	0°
	2,7	(1 7 5)	2,7	5°
	2,6	(2 7 3)	2,6	17°
IIc3	4,1	(2 3 0)	3,6	0°
	3,1	(1 7 5)	2,9	5°
	2,8	(2 7 3)	2,7	17°
	1,2	(0 1 0)	1,2	0°
IIc4	4,3	(0 1 0)	4,2	0°
	2,9	(2 3 0)	2,9	0°
	2,4	(2 7 3)	2,3	17°
	2,2	(1 7 5)	2,2	5°
	1,6	(1 3 0)	1,5	0°
IIc5	4,4	(0 1 0)	4,2	0°
	3,1	(2 3 0)	3,0	0°
	2,4	(2 7 3)	2,3	17°
	2,2	(1 7 5)	2,2	5°
	1,4	(1 3 0)	1,4	0°
IIc6	2,8	(2 3 0)	2,5	0°
	2,7	(1 7 5)	2,7	5°
	2,5	(2 7 3)	2,5	17°
	2,2	(0 1 0)	2,2	0°

In Tabelle 15 sind, wie vorstehend für die "crusher claw" beschrieben, die Ergebnisse der Texturberechnungen und gewonnenen Informationen zur Lage der Chitinketten für alle Proben des "carapace" des Hummers aufgelistet.

Tabelle 15: Charakteristika der Fasertexturen der Chitin Phase aller Proben des "carapace" und deren Bedeutung für die räumliche Lage der Chitinketten. In der Tabelle sind zunächst alle Proben der "crusher claw" aufgeführt (1. Spalte). Für jede Probe sind die Texturstärken der charakteristischen φ_1 -Fasern in sinkender Reihenfolge in der zweiten Spalte unter " $f(g)_{\max}$ der Faser" aufgelistet. In der dritten Spalte " $g=(hkl)$ der Faser" ist dann das der Faser zur Indizierung zugeordnete (hkl) aufgeführt. In der vierten Spalte ist dann unter " $p_{\max}=(hkl)$ berechnet" die Texturstärke der berechneten Polfigur des (hkl) aufgeführt, das zur Indizierung benutzt wurde. Somit kann die richtige Indizierung der Fasern auch hier noch einmal überprüft werden. In der letzten Spalte ist unter " $\angle \gamma$ für (hkl) " der aus der Indizierung der Faser resultierende Winkel γ angegeben, der die räumliche Lage der Chitinketten, wie in Abbildung 63 dargestellt, beschreibt.

Probe	$f(g)_{\max}$ der Faser	$g=(hkl)$ der Faser	$p_{\max}(hkl)$	$\angle \gamma$ für (hkl)
Icp1	4,3	(1 3 0)	4,3	0°
	2,9	(0 1 0)	2,9	0°
	1,5	(2 3 0)	1,4	0°
Icp2	3,6	(0 1 0)	3,5	0°
	3,4	(1 3 0)	3,4	0°
	1,6	(2 3 0)	1,5	5°
	1,3	(2 7 3)	1,1	17°
Icp3	3,9	(1 3 0)	3,8	0°
	3,0	(0 1 0)	2,6	0°
	1,4	(2 3 0)	1,3	0°
Icp4	3,9	(1 3 0)	3,9	0°
	2,2	(0 1 0)	2,2	0°
	1,7	(2 3 0)	1,7	0°
	1,2	(1 7 5)	1,1	5°
IIcp1 Vorderseite	4,8	(0 1 0)	4,7	0°
	3,0	(2 3 0)	3,0	0°
	2,4	(1 7 5)	2,4	5°
	2,3	(2 7 3)	2,2	17°
	2,0	(1 3 0)	1,9	0°
IIcp1 Rückseite	4,6	(0 1 0)	4,6	0°
	2,9	(2 3 0)	2,8	0°
	2,3	(1 7 5)	2,3	5°
	2,3	(2 7 3)	2,2	17°
	2,0	(1 3 0)	1,9	0°
IIcp2	5,0	(0 1 0)	4,9	0°
	3,1	(2 3 0)	3,0	0°
	2,3	(1 7 5)	2,3	5°
	2,2	(2 7 3)	2,2	17°
	1,5	(1 3 0)	1,5	0°
IIcp3	5,0	(0 1 0)	5,0	0°
	3,0	(2 3 0)	3,0	0°
	2,7	(1 7 5)	2,5	5°
	2,6	(2 7 3)	2,5	17°
	1,4	(1 3 0)	1,3	0°
IIcp4	5,0	(0 1 0)	4,8	0°
	2,9	(2 3 0)	2,9	0°
	2,6	(2 7 3)	2,6	17°
	2,4	(1 7 5)	2,4	5°
	1,7	(1 3 0)	1,6	0°

Icp5	5,1	(0 1 0)	4,9	0°
	3,0	(2 3 0)	3,0	0°
	2,6	(1 7 5)	2,5	5°
	2,5	(2 7 3)	2,3	17°
Icp6	4,1	(0 1 0)	4,0	0°
	2,9	(2 3 0)	2,9	0°
	2,2	(1 7 5)	2,1	5°
	2,1	(2 7 3)	2,1	17°
Icp7	4,5	(0 1 0)	4,4	0°
	2,6	(2 3 0)	2,6	0°
	2,6	(2 7 3)	2,5	17°
	2,3	(1 7 5)	2,3	5°
	1,8	(1 3 0)	1,8	0°
Icp8	4,3	(0 1 0)	4,3	0°
	2,6	(2 3 0)	2,6	0°
	2,4	(2 7 3)	2,4	17°
	2,2	(1 7 5)	2,2	5°
	1,8	(1 3 0)	1,7	0°
Icp9	4,7	(0 1 0)	4,6	0°
	2,5	(2 3 0)	2,5	0°
	2,4	(2 7 3)	2,4	17°
	2,2	(1 7 5)	2,2	5°
	2,0	(1 3 0)	1,8	0°

In der folgenden Tabelle 16 sind, wie bereits für die beiden anderen Probenlokationen beschrieben, die Ergebnisse der Texturberechnungen und gewonnenen Informationen zur Lage der Chitinketten für alle Proben der "pincher claw" des Hummers aufgelistet.

Tabelle 16: Charakteristika der Fasertexturen der Chitin Phase aller Proben der "pincher claw" und deren Bedeutung für die räumliche Lage der Chitinketten. In der Tabelle sind zunächst alle Proben der "crusher claw" aufgeführt (1.Spalte). Für jede Probe sind die Texturstärken der charakteristischen φ_1 -Fasern in sinkender Reihenfolge in der zweiten Spalte unter " $f(g)_{\max}$ der Faser" aufgelistet. In der dritten Spalte " $g=(hkl)$ der Faser" ist dann das der Faser zur Indizierung zugeordnete (hkl) aufgeführt. In der vierten Spalte ist dann unter " $p_{\max}=(hkl)$ berechnet" die Texturstärke der berechneten Polfigur des (hkl) aufgeführt, das zur Indizierung benutzt wurde. Somit kann die richtige Indizierung der Fasern auch hier noch einmal überprüft werden. In der letzten Spalte ist unter " $\star \gamma$ für (hkl) " der aus der Indizierung der Faser resultierende Winkel γ angegeben, der die räumliche Lage der Chitinketten, wie in Abbildung 63 dargestellt, beschreibt.

Probe	$f(g)_{\max}$ der Faser	$g=(hkl)$ der Faser	$p_{\max}(hkl)$ berechnet	$\star \gamma$ für (hkl)
Ip1	3,3	(1 3 0)	3,3	0°
	3,0	(0 1 0)	2,8	0°
	1,5	(2 3 0)	1,4	0°
	1,3	(1 7 5)	1,2	5°
Ip2	3,5	(0 1 0)	3,5	0°
	3,3	(1 3 0)	3,3	0°
	1,6	(2 3 0)	1,6	0°
Ip3	3,7	(0 1 0)	3,6	0°
	3,2	(1 3 0)	3,2	0°
	1,3	(2 3 0)	1,1	0°

IIp1	3,2	(2 3 0)	3,0	0°
	2,8	(1 7 5)	2,6	5°
	2,7	(2 7 3)	2,5	17°
	2,3	(0 1 0)	2,3	0°
IIp2	3,2	(2 3 0)	3,0	0°
	2,7	(1 7 5)	2,4	5°
	2,5	(2 7 3)	2,3	17°
	2,4	(0 1 0)	2,3	0°
IIp3	3,7	(2 3 0)	3,5	0°
	2,7	(1 7 5)	2,5	5°
	2,4	(2 7 3)	2,3	17°
	2,4	(0 1 0)	2,3	0°
IIp4	3,8	(2 3 0)	3,7	0°
	3,0	(1 7 5)	2,9	5°
	2,3	(2 7 3)	2,2	17°
	2,2	(0 1 0)	2,2	0°
IIp5	4,1	(2 3 0)	4,3	0°
	3,0	(1 7 5)	3,0	5°
	2,7	(2 7 3)	2,7	17°
IIp6	3,9	(2 3 0)	3,8	0°
	3,0	(1 7 5)	3,0	5°
	2,7	(2 7 3)	2,7	17°
	2,2	(0 1 0)	2,2	0°

In den vorangegangenen Tabellen sind alle Daten zur Charakterisierung der Textur der Chitin Phase aller Proben des Hummers enthalten. Weiterhin geben sie Aufschluss über die räumliche Lage der Chitinketten im Exoskelett anhand des in Abbildung 63 definierten Winkels γ . Da in diesem Kapitel aufgrund der Übersichtlichkeit und der Prägnanz nur die Ergebnisse vorgestellt werden, muss noch einmal auf die Vielzahl an aufwendigen Berechnungen, Kontrollen und Zwischenergebnissen hingewiesen werden, die hinter jedem einzelnen Wert in den Tabellen stehen. Das vollständige und detaillierte Vorgehen zur Texturanalyse ist gesondert an einem Beispiel in Kapitel 6.1 "Detailliertes Beispiel der Berechnung der Orientierungsverteilungsfunktion anhand einer ausgewählten Probe des Hummers" dargestellt.

6.3. Ergebnisse aller Texturberechnungen für die Calcit-Phase

Das detaillierte Vorgehen zur Berechnung der Textur der Calcit-Phase der untersuchten Proben des Exoskeletts des Hummers kann anhand eines Beispiels in Kapitel 6.1.2 "Detailliertes Beispiel der Texturbestimmung für die Calcit-Phase" nachvollzogen werden. Daher wird aufgrund der übersichtlicheren und komprimierteren Darstellung im Folgenden nur noch das jeweilige Ergebnis der Texturberechnung für die einzelnen untersuchten Körperteile des Hummers in den folgenden Kapiteln dargestellt.

6.3.1. Ergebnisse der Texturberechnungen für die Calcit-Phase der "crusher claw"

Zu den untersuchten Proben der "crusher claw" ist zunächst zu sagen, dass alle Proben die gleichen Texturkomponenten der Orientierungsverteilungsfunktion aufweisen. Folgend ist eine für die Proben der "crusher claw" typische graphische Darstellung der Orientierungsverteilungsfunktion anhand von ebenen Schnitten mit konstanten ϕ_2 -Werten durch den Eulerraum zu sehen (siehe Abbildung 64). Abgebildet sind ausgesuchte ϕ_2 -Schnitte der Probe Ic1, die die vorhandenen Texturkomponenten enthalten. Die Winkel des Euleraumes laufen im vorliegenden Fall von Calcit für ϕ_1 von 0° bis 90° und für Φ von 0° bis 90° .

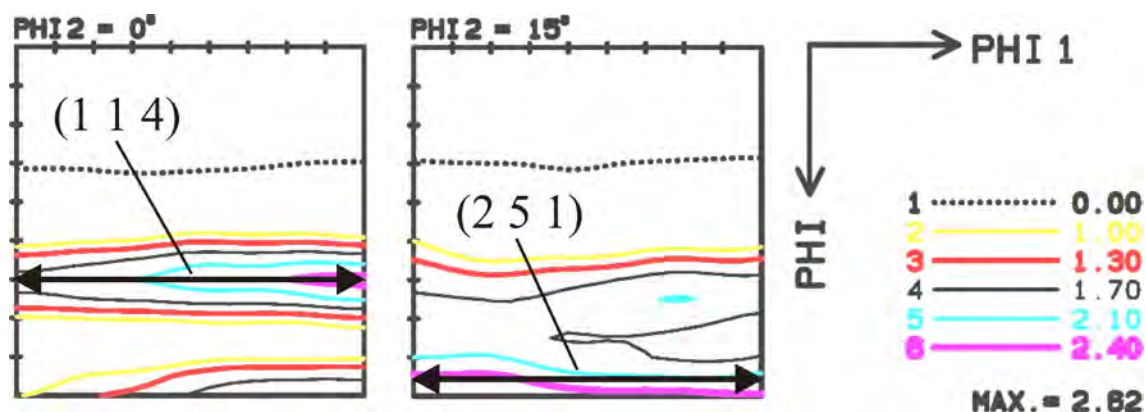


Abbildung 64: Ausgewählte ϕ_2 -Schnitte durch den Eulerraum für die Calcit-Phase der Probe Ic1 mit Indizierung der ϕ_1 -Fasern. (ODF mit orth.-orth. Symmetrie) Die Eulerwinkel ϕ_1 und Φ laufen jeweils von 0° bis 90° . Durch schwarze Pfeile und die entsprechenden (hkl) sind die vorhandenen Texturkomponenten gekennzeichnet. Alle weiteren Proben der "crusher claw" zeigen ebenfalls diese Texturkomponenten.

In Abbildung 64 sind die für alle Proben der "crusher claw" typischen Texturkomponenten bzw. ϕ_1 -Fasern mit der zugehörigen Indizierung am Beispiel der Probe Ic1 zu sehen. Die detaillierten Ergebnisse der Texturberechnungen der Calcit-Phase der restlichen Proben der "crusher claw" sind nachfolgend in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17: Charakteristika der Fasertexturen der Calcit-Phase aller Proben der "crusher claw". In der Tabelle sind zunächst alle Proben der "crusher claw" aufgeführt (1. Spalte). Für jede Probe sind die Texturstärken der beiden charakteristischen ϕ_1 -Fasern in sinkender Reihenfolge in der zweiten Spalte unter " $f(g)_{\max}$ der Faser" aufgelistet. In der dritten Spalte " $g=(hkl)$ der Faser" ist dann das der Faser zur Indizierung zugeordnete (hkl) aufgeführt. In der letzten Spalte ist dann unter " $p_{\max}=(hkl)$ berechnet" die Texturstärke der berechneten Polfigur des (hkl) aufgeführt, das zur Indizierung benutzt wurde. Somit kann die richtige Indizierung der Fasern auch hier noch einmal überprüft werden.

Probe	$f(g)_{\max}$ der Faser	$g=(hkl)$ der Faser	$p_{\max}(hkl)$ berechnet
Ic1	2,6	(2 5 1)	2,5
	2,2	(1 1 4)	2,2
Ic2	2,7	(2 5 1)	2,4
	2,2	(1 1 4)	2,2
Ic3	2,5	(2 5 1)	2,4
	2,3	(1 1 4)	2,2
IIc1	4,1	(2 5 1)	4,1
	3,4	(1 1 4)	3,4

IIc2	3,3	(2 5 1)	3,2
	2,9	(1 1 4)	2,9
IIc3	3,9	(2 5 1)	3,9
	3,3	(1 1 4)	3,3
IIc4	4,1	(2 5 1)	4,1
	3,4	(1 1 4)	3,4
IIc5	3,8	(2 5 1)	3,8
	3,2	(1 1 4)	3,2
IIc6	2,8	(2 5 1)	2,8
	2,5	(1 1 4)	2,5

Die Calcit-Phasen aller untersuchten Proben der "crusher claw" des Hummers zeigen die gleichen in Tabelle 17 aufgelisteten φ_1 -Fasertexturen. Die Intensitätsreihenfolge der Komponenten für die einzelnen Proben stimmt dabei ebenfalls überein.

6.3.2. Ergebnisse der Texturberechnungen für die Calcit-Phase der "pincher claw"

Zu den untersuchten Proben der "pincher claw" ist zunächst zu sagen, dass alle Proben ebenfalls die gleiche Textur, die somit für die "pincher claw" charakteristisch ist, zeigen. Nachfolgend ist eine für diese Proben typische graphische Darstellung der Orientierungsverteilungsfunktion anhand von ebenen Schnitten mit konstanten φ_2 -Werten durch den Eulerraum zu sehen (siehe Abbildung 65). Abgebildet sind ausgesuchte φ_2 -Schnitte der Probe Ip1, die die vorhandene Texturkomponente enthalten. Die Winkel des Eulerraumes laufen im vorliegenden Fall von Calcit für φ_1 von 0° bis 90° und für Φ von 0° bis 90° .

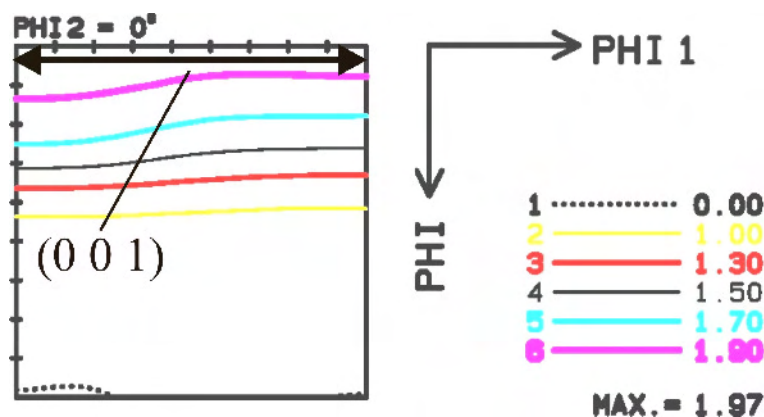


Abbildung 65: Ausgewählter φ_2 -Schnitt durch den Eulerraum für die Calcit-Phase der Probe Ip1 mit Indizierung der φ_1 -Faser. (ODF mit hex.-orth. Symmetrie) Die Eulerwinkel φ_1 und Φ laufen jeweils von 0° bis 90° . Durch den schwarzen Pfeil und das entsprechende (hkl) ist die vorhandene Texturkomponente gekennzeichnet. Alle weiteren Proben der "pincher claw" zeigen ebenfalls diese Texturkomponente.

In Abbildung 65 ist die für alle Proben der "pincher claw" typische Textur am Beispiel der Probe Ip1 zu sehen. Die detaillierten Ergebnisse der weiteren Proben sind nachfolgend in Tabelle 18 zusammengefasst.

Tabelle 18: Charakteristika der Fasertexturen der Calcit-Phase aller Proben der "pincher claw". In der Tabelle sind zunächst alle Proben der "pincher claw" aufgeführt (1.Spalte). Für jede Probe ist die Texturstärke der charakteristischen φ_1 -Faser in der zweiten Spalte unter " $f(g)_{\max}$ der Faser" aufgelistet. In der dritten Spalte

" $g=(hkl)$ der Faser" ist dann das der Faser zur Indizierung zugeordnete (hkl) aufgeführt. In der letzten Spalte ist schließlich unter " $p_{\max}=(hkl)$ berechnet" die Texturstärke der berechneten Polfigur des (hkl) aufgeführt, das zur Indizierung benutzt wurde. Somit kann die richtige Indizierung der Fasern auch hier noch einmal überprüft werden.

Probe	$f(g)_{\max}$ der Faser	$g=(hkl)$ der Faser	$p_{\max}(hkl)$ berechnet
Ip1	2,0	(0 0 1)	2,0
Ip2	2,2	(0 0 1)	2,2
Ip3	2,6	(0 0 1)	2,6
Iip1	2,1	(0 0 1)	2,1
Iip2	1,8	(0 0 1)	1,8
Iip3	1,8	(0 0 1)	1,8
Iip4	2,0	(0 0 1)	2,0
Iip5	2,2	(0 0 1)	2,2
Iip6	2,6	(0 0 1)	2,6

Alle untersuchten Proben der "pincher claw" zeigen die gleiche Textur für die Calcit-Phase. Im Gegensatz zu den Texturen der restlichen untersuchten Körperteile des Hummers tritt allerdings nur eine Texturkomponente auf.

6.3.3. Ergebnisse der Texturberechnungen für die Calcit-Phase des "carapace"

Die untersuchten Proben des "carapace" zeigen, wie die Proben der "crusher claw" und der "pincher claw" ebenfalls, eine spezielle und für das jeweilige Bauteil charakteristische Textur. Nachstehend ist eine für die Proben des "carapace" typische, graphische Darstellung der Orientierungsverteilungsfunktion anhand von ebenen Schnitten mit konstanten φ_2 -Werten durch den Eulerraum zu sehen (siehe Abbildung 66). Abgebildet sind ausgesuchte φ_2 -Schnitte der Probe Iip1, die die vorhandenen Texturkomponenten enthalten. Die Winkel des Eulerraumes laufen im vorliegenden Fall von Calcit für φ_1 von 0° bis 90° und für Φ von 0° bis 90° .

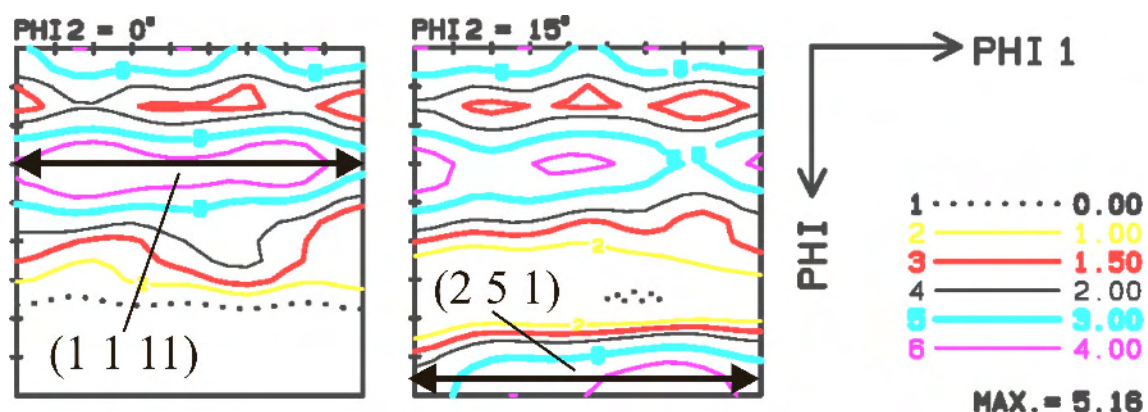


Abbildung 66: Ausgewählte φ_2 -Schnitte durch den Eulerraum für die Calcit-Phase der Probe Iip1 mit Indizierung der φ_1 -Fasern. (ODF mit hex.-orth. Symmetrie) Die Eulerwinkel φ_1 und Φ laufen jeweils von 0° bis 90° . Durch die schwarzen Pfeile und das entsprechende (hkl) sind die vorhandenen Texturkomponenten gekennzeichnet. Alle weiteren Proben des "carapace" zeigen ebenfalls diese Texturkomponenten.

Typische Texturkomponenten für die Calcit-Phase der Proben des "carapace" sind in Abbildung 66 dargestellt. In Tabelle 19 ist eine vollständige Auflistung der Texturergebnisse der restlichen Proben des "carapace" zu sehen.

Tabelle 19: Charakteristika der Fasertexturen der Calcit-Phase aller Proben des "carapace". In der Tabelle sind zunächst alle Proben des "carapace" aufgeführt (1.Spalte). Für jede Probe sind die Texturstärken der charakteristischen φ_1 -Fasern in sinkender Reihenfolge in der zweiten Spalte unter " $f(g)_{\max}$ der Faser" aufgelistet. In der dritten Spalte " $g=(hkl)$ der Faser" ist dann das der Faser zur Indizierung zugeordnete (hkl) aufgeführt. In der letzten Spalte ist schließlich unter " $p_{\max}=(hkl)$ berechnet" die Texturstärke der berechneten Polfigur des (hkl) aufgeführt, das zur Indizierung benutzt wurde. Somit kann die richtige Indizierung der Fasern auch hier noch einmal überprüft werden.

Probe	$f(g)_{\max}$ der Faser	$g=(hkl)$ der Faser	$p_{\max}(hkl)$ berechnet
Icp1	3,5	(1 1 11)	3,4
Icp2	3,2	(1 1 11)	3,2
Icp3	3,8	(1 1 11)	3,8
Icp4	3,2	(1 1 11)	3,2
IIcp1 Vorderseite	4,7	(1 1 11)	4,5
	4,1	(2 5 1)	3,7
IIcp1 Rückseite	4,7	(1 1 11)	4,6
	3,9	(2 5 1)	3,8
IIcp2	4,4	(1 1 11)	4,3
	4,4	(2 5 1)	4,0
IIcp3	4,5	(1 1 11)	4,5
	3,8	(2 5 1)	3,4
IIcp4	4,6	(1 1 11)	4,5
	3,9	(2 5 1)	3,7
IIcp5	4,5	(1 1 11)	4,5
	3,1	(2 5 1)	3,0
IIcp6	4,3	(1 1 11)	4,2
	4,2	(2 5 1)	3,8
IIcp7	4,6	(1 1 11)	4,6
	4,4	(2 5 1)	3,7
IIcp8	4,2	(1 1 11)	4,2
	4,0	(2 5 1)	3,7
IIcp9	4,5	(1 1 11)	4,4
	4,1	(2 5 1)	3,7

Die untersuchten Proben des "carapace" des Hummers zeigen alle für die Calcit-Phase die gleiche, stärkste Texturkomponente. Zum Teil tritt auch eine schwächere Nebenkompente auf.

6.4. Ergebnisse der Berechnungen der Richtungsabhängigkeit des Elastizitätsmoduls der Calcit-Phase

Für die verschiedenen Proben der untersuchten Körperteile des Hummers wurde jeweils die Richtungsabhängigkeit des Elastizitätsmoduls, wie in Kapitel 3.8 beschrieben, für die Calcit-Phase berechnet. Da es sich bei den für die Berechnung verwendeten Texturinformationen bzw. den Texturen selber ausschließlich um φ_1 -Fasertexturen handelt, ist es möglich, die Variablen der Berechnung ohne Informationsverlust zu beschränken. Somit wird die Richtungsabhängigkeit des Elastizitätsmoduls im vorliegenden Fall allein durch den Raumwinkel δ hinreichend beschrieben, da der Winkel κ , wie bereits in Kapitel 3.8 und Abbildung 15 dargestellt, eine Drehung um die Probennormale repräsentiert und aufgrund der Eigenschaften einer φ_1 -Faser genau in dieser Drehung keine Präferenz besteht (siehe dazu auch Kapitel 3.7 "Fasertexturen"). In folgender Abbildung 67 ist der Raumwinkel δ nochmals in Anlehnung an Abbildung 15 definiert.

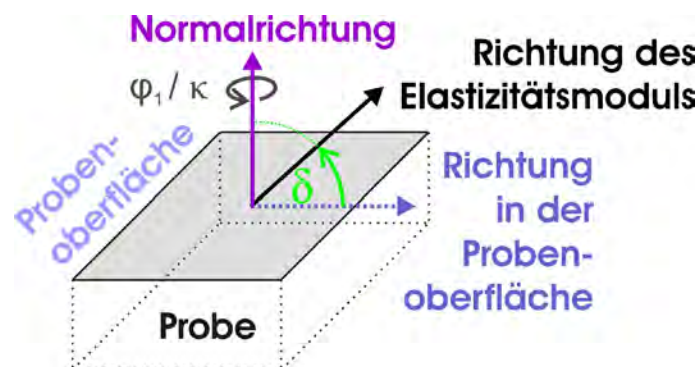


Abbildung 67: Definition des Raumwinkels δ . Der Winkel δ gibt den Winkel zwischen der Richtung in der Ebene und der Normalrichtung an. Der Winkel φ_1 / κ ist aufgrund der φ_1 -Fasertextur frei drehbar und hat somit keine Präferenz.

Aufgrund der Definition des Raumwinkels δ in Abbildung 67 ergibt sich der mögliche Winkelbereich zu $0^\circ \leq \delta \leq 90^\circ$. Die zur Berechnung der Richtungsabhängigkeit des Elastizitätsmoduls verwendeten Einkristallkonstanten sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Da sich aus den Texturberechnungen des Hummers für jedes untersuchte Körperteil ("crusher claw", "pincher claw" und "carapace") jeweils charakteristische Fasertexturen der Calcit-Phase ergeben, werden im Folgenden die Ergebnisse der Berechnungen der Richtungsabhängigkeit des Elastizitätsmoduls der Calcit-Phase der verschiedenen Körperteile getrennt dargestellt. Zunächst ist in Abbildung 68 die Anisotropie des Elastizitätsmoduls der Proben der "crusher claw" dargestellt.

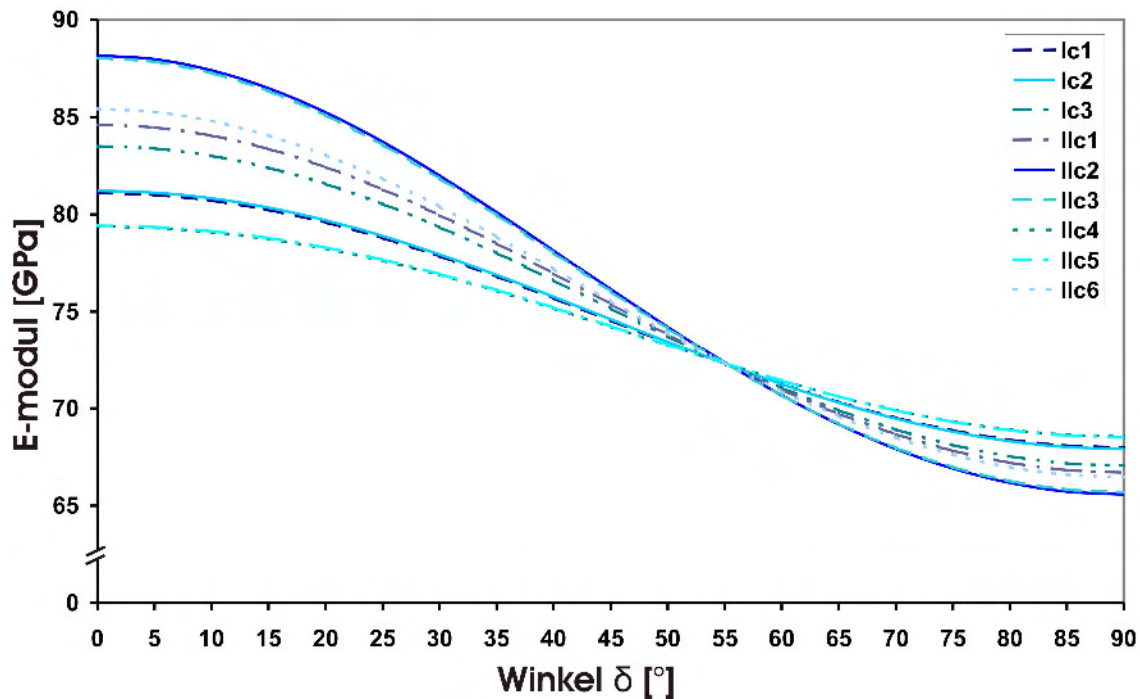


Abbildung 68: Anisotropie des Elastizitätsmoduls der Calcit-Phase der Proben der "crusher claw". Dargestellt ist der Zahlenwert des Elastizitätsmoduls in GPa in Abhängigkeit vom Raumwinkel δ . Alle Proben der "crusher claw" zeigen praktisch den gleichen Kurvenverlauf. Zur Definition des Winkels δ siehe Abbildung 67.

In Abbildung 68 ist zu sehen, dass praktisch alle Proben der "crusher claw" den gleichen Kurvenverlauf für die Abhängigkeit des Elastizitätsmoduls vom Raumwinkel δ zeigen. Die höchsten Werte sind für $\delta=0^\circ$ zu finden, also in allen Richtungen, die parallel zur Probenoberfläche sind. Die geringsten Werte sind bei allen Proben für $\delta=90^\circ$ zu finden, also in Probennormalrichtung. Zur besseren Verdeutlichung dieser Ergebnisse wurde ein Modellkörper der Anisotropie des Elastizitätsmoduls der Calcit-Phase aus den Daten der Probe Ic3 erstellt, da diese Probe in ihrem Kurvenverlauf am Besten den Durchschnitt aller "crusher claw" Proben wiedergibt. Der berechnete Modellkörper ist im vorliegenden Fall ein Rotationsellipsoid (aufgrund der ϕ_1 -Fasertextur), dessen Rotationsachse der Normalrichtung entspricht. In Abbildung 69 ist dieser dargestellt.

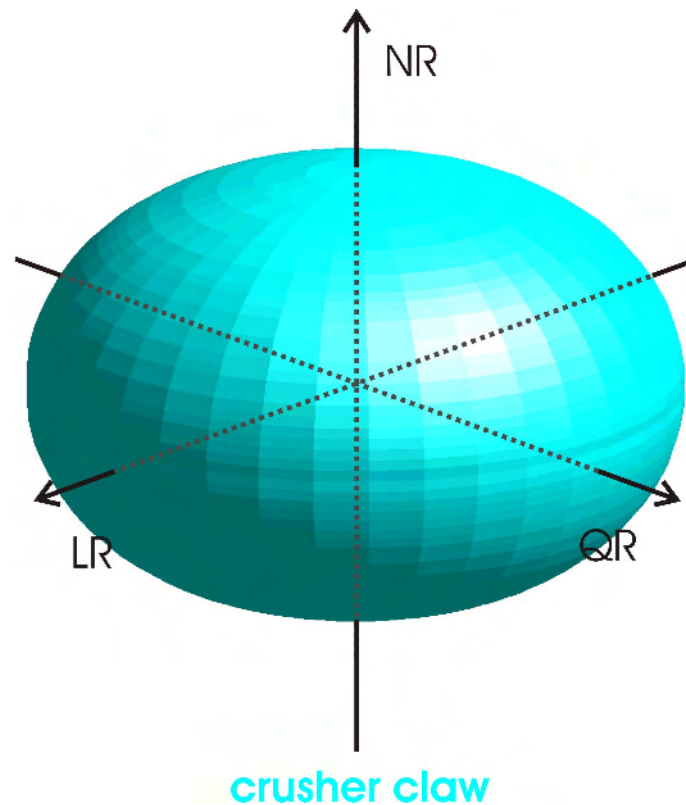


Abbildung 69: Modellkörper der Anisotropie der Calcit-Phase für die "crusher claw" - Probe Ic3. Der Modellkörper ist ein Rotationsellipsoid, dessen Rotationsachse der Normalrichtung (NR) entspricht. In dieser Richtung weist der Modellkörper auch die geringste Ausdehnung vom Zentrum aus, was bedeutet, dass in dieser Richtung die kleinsten Zahlenwerte für die Anisotropie des Elastizitätsmoduls zu finden sind. Die größte Ausdehnung vom Zentrum aus gesehen hat der Körper in der Ebene, die von Längsrichtung (LR) und Querrichtung (QR) aufgespannt wird, also in der Probenoberfläche bzw. den dazu parallelen Ebenen in der Probe. Diese Richtungen weisen die größten Zahlenwerte der Anisotropie des Elastizitätsmoduls auf.

Im Vergleich zur Anisotropie der "crusher claw" zeigen die Proben der "pincher claw" einen anderen Kurvenverlauf, dieser ist jedoch wieder für alle Proben der "pincher claw" gleich (Abbildung 70).

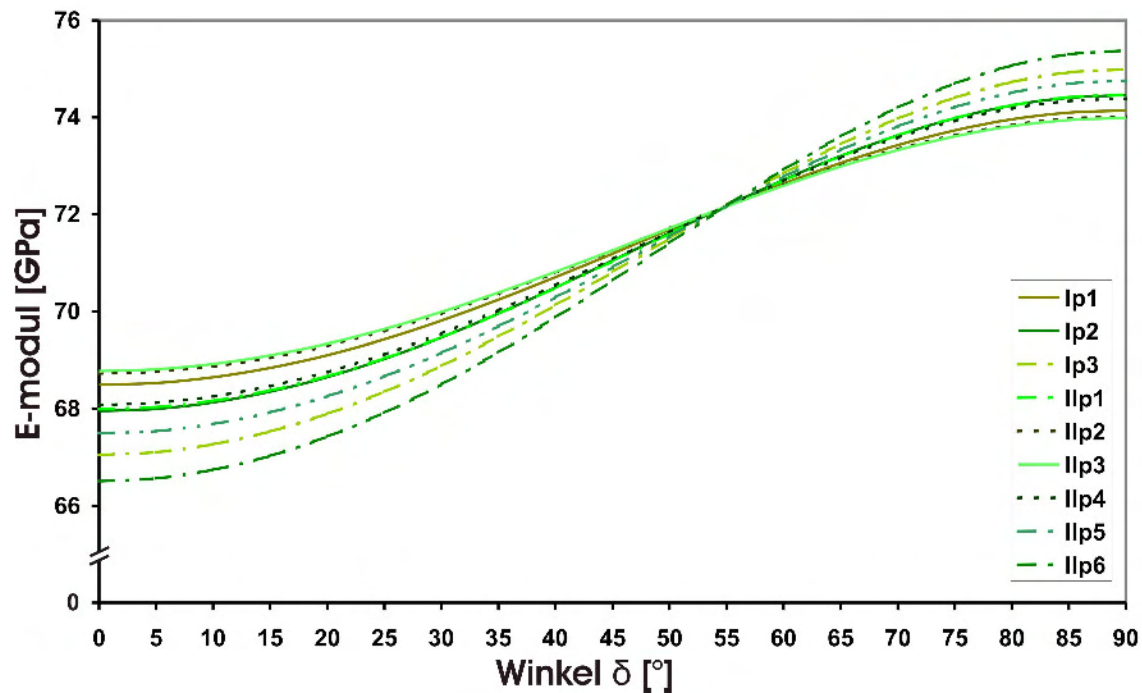


Abbildung 70: Anisotropie des Elastizitätsmoduls der Calcit-Phase der Proben der "pincher claw". Dargestellt ist der Zahlenwert des Elastizitätsmoduls in GPa in Abhängigkeit vom Raumwinkel δ . Alle Proben der "pincher claw" zeigen praktisch den gleichen Kurvenverlauf. Zur Definition des Winkels δ siehe Abbildung 67.

Wie in Abbildung 70 zu sehen ist, zeigen praktisch auch alle Proben der "pincher claw" einen gleichartigen Kurvenverlauf. Die höchsten Werte sind allerdings für $\delta=90^\circ$ zu finden, also in Probennormalrichtung. Die geringsten Werte sind bei allen Proben für $\delta=0^\circ$ zu finden, also in der Ebene parallel zur Probenoberfläche. Zur besseren Verdeutlichung der Ergebnisse wurde auch hierfür wieder ein Modellkörper der Anisotropie des Elastizitätsmoduls der Calcit-Phase erstellt. Die Probe IIp5 stellt mit ihrem Kurvenverlauf den Durchschnitt aller "pincher claw" Proben am Besten dar und wurde somit für die Berechnung verwendet. Der entsprechende Modellkörper ist ebenfalls ein Rotationsellipsoid, dessen Rotationsachse der Normalrichtung entspricht (Abbildung 71).

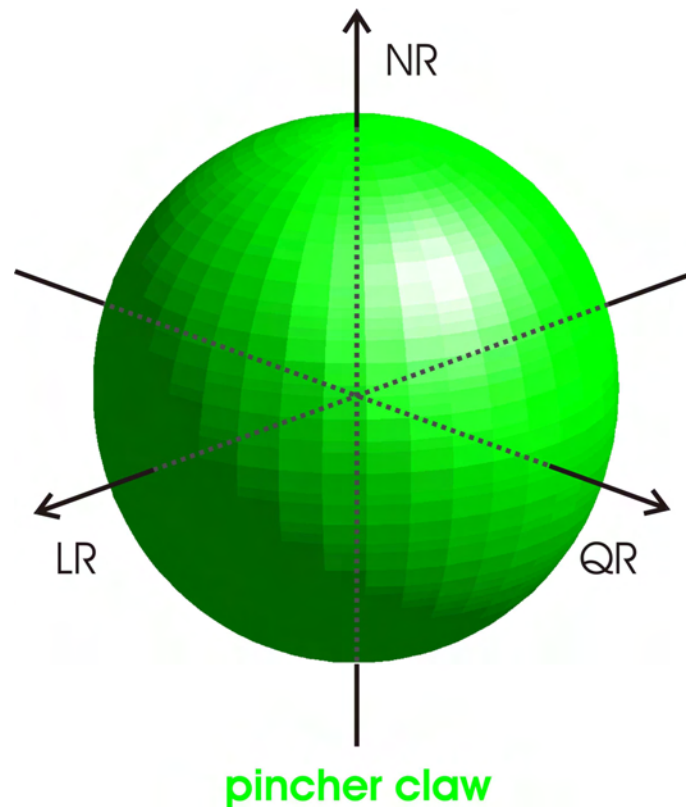


Abbildung 71: Modellkörper der Anisotropie der Calcit-Phase für die "pincher claw" - Probe IIp5. Der Modellkörper ist ein Rotationsellipsoid, dessen Rotationsachse der Normalrichtung (NR) entspricht. In dieser Richtung weist der Modellkörper auch die größte Ausdehnung vom Zentrum aus, was bedeutet, dass in dieser Richtung die größten Zahlenwerte für die Anisotropie des Elastizitätsmoduls zu finden sind. Die geringste Ausdehnung vom Zentrum aus gesehen hat der Körper in der Ebene, die von Längsrichtung (LR) und Querrichtung (QR) aufgespannt wird, also in der Probenoberfläche bzw. den dazu parallelen Ebenen in der Probe. Diese Richtungen weisen die kleinsten Zahlenwerte der Anisotropie des Elastizitätsmoduls auf.

Die Berechnungen der Anisotropie des Elastizitätsmoduls der Calcit-Phase für die Proben des "carapace" sind nachfolgend in Abbildung 72 zu sehen.

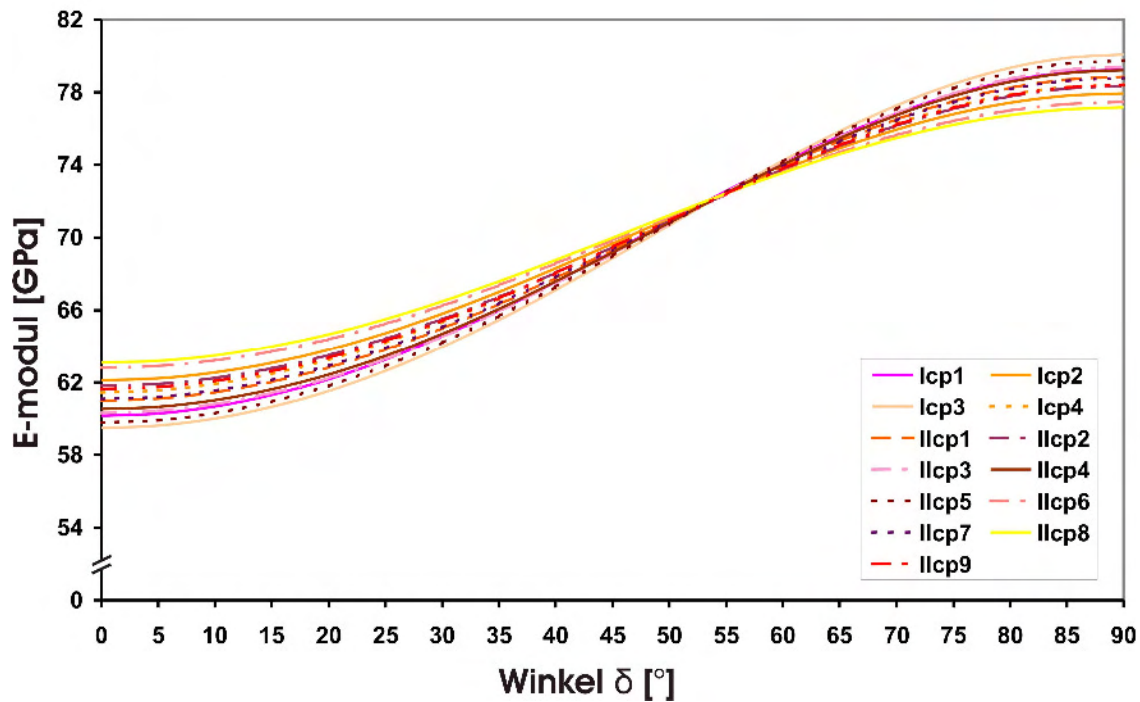


Abbildung 72: Anisotropie des Elastizitätsmoduls der Calcit-Phase der Proben des "carapace". Dargestellt ist der Zahlenwert des Elastizitätsmoduls in GPa in Abhängigkeit vom Raumwinkel δ . Alle Proben des "carapace" zeigen praktisch den gleichen Kurvenverlauf. Zur Definition des Winkels δ siehe Abbildung 67.

Praktisch alle Proben des "carapace" zeigen den gleichen Kurvenverlauf (Abbildung 72), ähnlich dem der Proben der "pincher claw", jedoch ist bei den Proben des "carapace" die Anisotropie stärker ausgeprägt. Die höchsten Werte sind, wie bei der "pincher claw", für $\delta = 90^\circ$ zu finden, also in Probennormalrichtung. Die geringsten Werte sind bei allen Proben für $\delta = 0^\circ$ zu finden, also in der Ebene parallel zur Probenoberfläche. Zur besseren Verdeutlichung der Ergebnisse wurde auch hierfür wieder ein Modellkörper der Anisotropie des Elastizitätsmoduls der Calcit-Phase erstellt. Die Probe llcp1 stellt mit ihrem Kurvenverlauf den Durchschnitt aller Proben des "carapace" am Besten dar und wurde somit für die Berechnung verwendet. Der entsprechende Modellkörper ist ebenfalls erneut ein Rotationsellipsoid, dessen Rotationsachse der Normalrichtung entspricht (Abbildung 73).

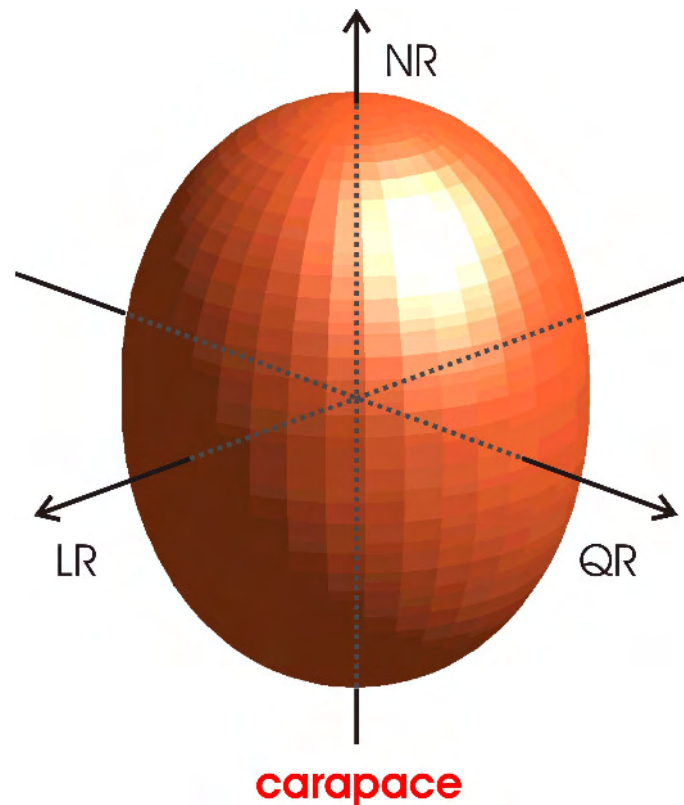


Abbildung 73: Modellkörper der Anisotropie der Calcit-Phase für den "carapace" - Probe IIcp1. Der Modellkörper ist ein Rotationsellipsoid, dessen Rotationsachse der Normalrichtung (NR) entspricht. In dieser Richtung weist der Modellkörper auch die größte Ausdehnung vom Zentrum aus, was bedeutet, dass in dieser Richtung die größten Zahlenwerte für die Anisotropie des Elastizitätsmoduls zu finden sind. Die geringste Ausdehnung vom Zentrum aus gesehen hat der Körper in der Ebene, die von Längsrichtung (LR) und Querrichtung (QR) aufgespannt wird, also in der Probenoberfläche bzw. den dazu parallelen Ebenen in der Probe. Diese Richtungen weisen die kleinsten Zahlenwerte der Anisotropie des Elastizitätsmoduls auf.

Um die verschiedenen Ergebnisse der Berechnungen des anisotropen Elastizitätsmoduls der Calcit-Phase der untersuchten Körperteile des Hummers besser vergleichen zu können, sind in Abbildung 74 noch einmal alle Kurvenverläufe dargestellt. Aufgrund der besseren Übersichtlichkeit und Vergleichbarkeit sind jeweils alle Kurvenverläufe eines Körperteils mit der gleichen Farbe eingefärbt, die der "crusher claw" in blau, die der "pincher claw" in grün und die des "carapace" in orange.

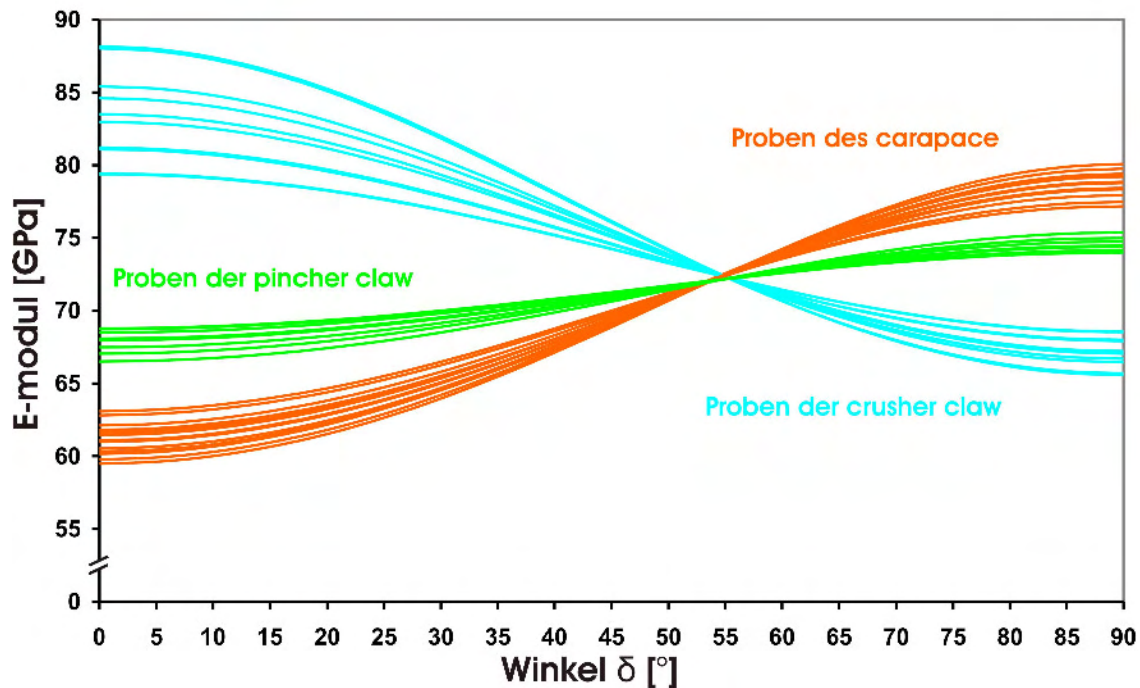


Abbildung 74: Anisotropie des Elastizitätsmoduls der Calcit-Phase für die verschiedenen Proben der untersuchten Körperteile des Hummers. Dargestellt ist jeweils der Zahlenwert des Elastizitätsmoduls in GPa in Abhängigkeit vom Raumwinkel δ . Die Kurvenverläufe der Proben der "crusher claw" sind dabei in blau gefärbt, die der "pincher claw" in grün und die des "carapace" in orange. Alle Proben eines Körperteils zeigen jeweils einen charakteristischen Kurvenverlauf. Zur Definition des Winkels δ siehe Abbildung 67.

Wie in Abbildung 74 zu sehen ist, zeigen alle Proben eines jeden untersuchten Körperteils einen charakteristischen Kurvenverlauf für die Anisotropie des Elastizitätsmoduls in Abhängigkeit vom Raumwinkel δ . So zeigen z.B. die Proben der "crusher claw" generell in allen Richtungen, die parallel zur Probenoberfläche sind ($\delta = 0^\circ$), die größten Zahlenwerte und in Probennormalrichtung ($\delta = 90^\circ$) die geringsten Zahlenwerte. Für die Proben der "pincher claw" sowie des "carapace" ist dieser Trend genau gegenläufig. In den Richtungen, die parallel zur Probenoberfläche sind, ergeben sich die geringsten Werte und in Probennormalrichtung die größten Zahlenwerte. Die Proben der "pincher claw" zeigen jedoch eine geringere Ausprägung der Anisotropie (Unterschied zwischen den Werten in Normalrichtung und denen in der Probenebene). Ein guter Vergleich dieser Unterschiede kann auch anhand der im Verhältnis zueinander maßstabgerecht abgebildeten Modellkörper vorgenommen werden (Abbildung 75).

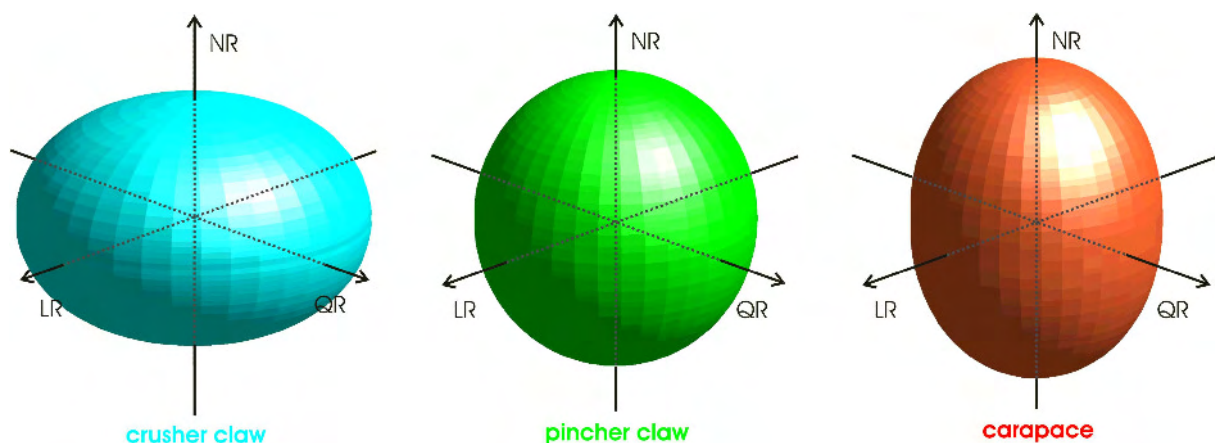


Abbildung 75: Modellkörper der Anisotropie der Calcit-Phase für die verschiedenen Körperteile des Hummers. Die Modellkörper sind untereinander maßstabgerecht abgebildet. Dadurch ist ein direkter Vergleich

ihrer Morphologie möglich. Es sind jeweils Rotationsellipsoide, deren Rotationsachsen der Normalrichtung (NR) entsprechen. Der Körper für die "crusher claw" entspricht den Berechnungen der Probe Ic3, die "pincher claw" wird durch die Probe Ilp5 repräsentiert und der "carapace" durch die Probe Ilcp1. Der Modellkörper der "crusher claw" zeigt entlang der Normalrichtung seine geringste Ausdehnung. Die Körper der "pincher claw" und des "carapace" haben ihre größte Ausdehnung entlang der Normalrichtung. In der Ebene, die von Längsrichtung (LR) und Querrichtung (QR) aufgespannt wird, hat der Modellkörper der "crusher claw" seine größte Ausdehnung. Die Körper von "pincher claw" und "carapace" haben in dieser Ebene ihre geringste Ausdehnung, wobei der Körper der "pincher claw" noch ein wenig mehr "geplättet" ist und in der Ebene von Längsrichtung und Querrichtung ausgedehnter als der des "carapace" ist.

Eine weitere Vergleichsmöglichkeit ist z.B. durch Schnitte durch die Modellkörper entlang der Normalrichtung gegeben. Diese Schnitte sind in Abbildung 76 dargestellt.

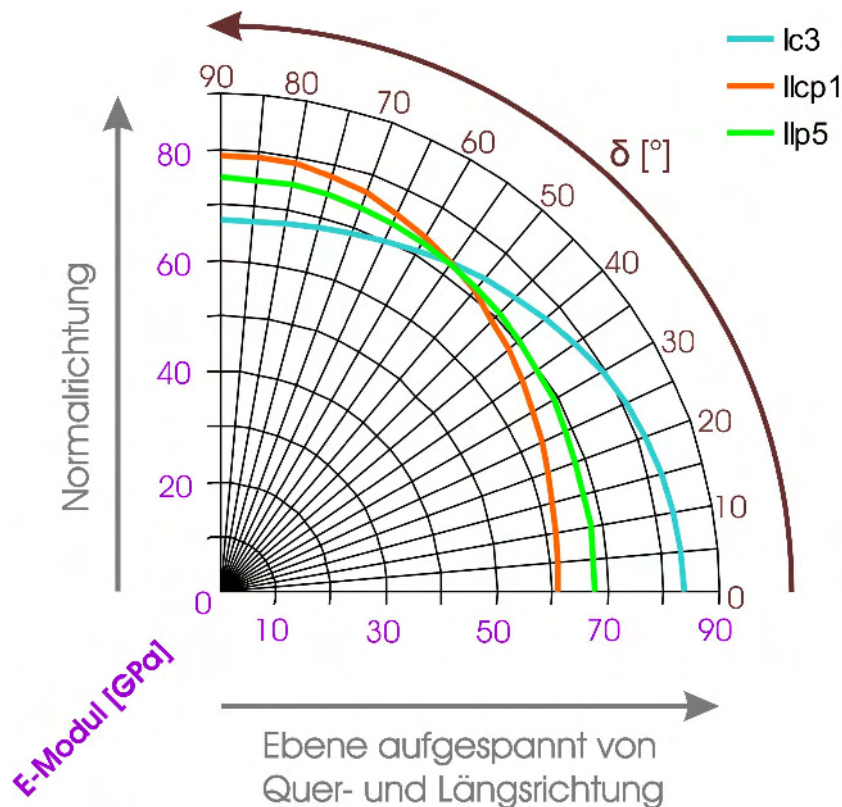


Abbildung 76: Schnitt durch die Modellkörper der Anisotropie der Calcit-Phase für die verschiedenen Körperteile des Hummers. Abgebildet ist ein Schnitt entlang der Normalrichtung durch die Rotationsellipsoide. Stellvertretend für die "crusher claw" sind die Daten der Probe Ic3 dargestellt, für die "pincher claw" steht die Probe Ilp5 und für den "carapace" die Probe Ilcp1. Der Raumwinkel δ (braune Farbe) ist in dieser Darstellung in der Orientierung des Probenkoordinatensystem (hier in grau gekennzeichnet) aufgetragen. Deutlich zu sehen ist, dass der Kurvenverlauf der Probe der "crusher claw" in allen Richtungen, die parallel zur Probenoberfläche sind ($\delta = 0^\circ$), die größten Zahlenwerte und in Probennormalrichtung ($\delta = 90^\circ$) die geringsten Zahlenwerte aufweist. Für die Proben der "pincher claw" sowie des "carapace" ist dieser Trend genau gegenläufig, wobei der "carapace" eine stärkere Ausprägung der Anisotropie als die "pincher claw" zeigt.

Als abschließendes Ergebnis der Berechnungen der Richtungsabhängigkeit des Elastizitätsmoduls der Calcit-Phase der untersuchten Körperteile des Hummers lässt sich sagen, dass jedes Körperteil eine charakteristische Anisotropie besitzt, die in Abbildung 74, Abbildung 75 und Abbildung 76 dargestellt ist, und dass jeweils alle Proben eines Körperteils in ihrer Charakteristik der Anisotropie (z.B. dem Kurvenverlauf oder der Morphologie des Modellkörpers) übereinstimmen.

6.5. Orientierungsbeziehung zwischen Calcit und Chitin im Hummer

Für die beiden untersuchten Phasen Calcit und Chitin des Exoskeletts des Hummers wurden außer den für die Texturberechnung verwendeten Polfiguren noch weitere Polfiguren gemessen. Die Qualität und Güte dieser Polfigurmessungen war jedoch objektiv gesehen im Vergleich zu den für die Texturberechnungen verwendeten Polfiguren aufgrund des sehr schlechten Peak-Untergrund Verhältniss bzw. der geringen Intensität der Peaks nicht ausreichend, um auch diese Polfiguren für die Texturberechnungen zu verwenden. Weiterhin lässt sich z.B. der Reflex (034) der Chitin-Phase nicht in allen 2θ -scans einwandfrei vom Untergrundrauschen unterscheiden. Bei der Probe Ilcp2 ist der (034)-Peak jedoch gut erkennbar (Abbildung 77).

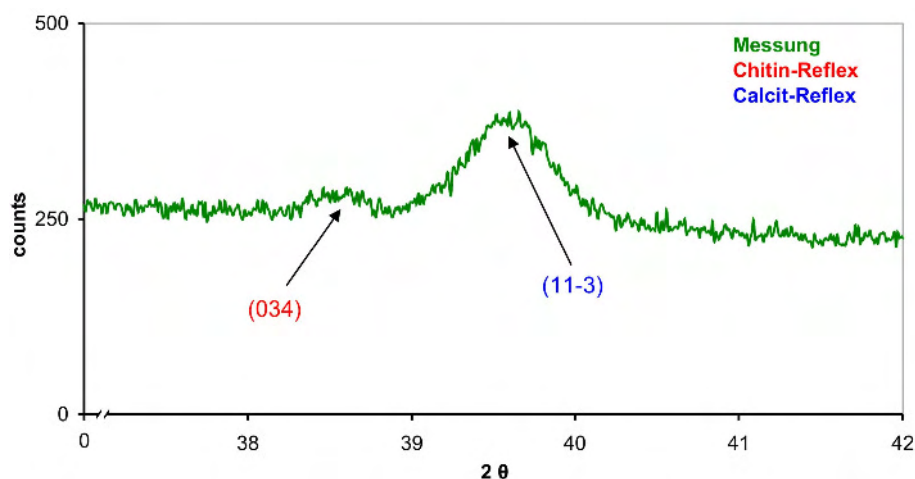


Abbildung 77: Indizierter 2θ -scan der Probe Ilcp2 im Bereich von 37° bis 42° mit $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung. Dargestellt ist die Messkurve in grün. Die auftretenden Reflexe sind jeweils mit den zugehörigen (hkl) gekennzeichnet, für Chitin-Reflexe in rot und für Calcit-Reflexe in blau.

Bei einem visuellen Vergleich der zusätzlich gemessenen Polfigur (034) der Chitin-Phase und der Polfigur (11-3) der Calcit-Phase der Probe Ilcp2 (Abbildung 78) fällt zunächst auf, dass die beiden Polfiguren eine ähnliche Belegung der Polfigur zeigen. In beiden Fällen zeigt sich in der Polfigur eine Faser für konstante Werte von α (siehe dazu auch Kapitel 3.4 "Polfiguren"), wobei die Faser jedoch in regelmäßigen Abständen in β unterbrochen ist. Diese Beobachtung kann auch bei allen restlichen untersuchten Proben des Hummers gemacht werden. Aufgrund der übersichtlichen und komprimierten Darstellung wird im Folgenden als Beispiel detailliert auf die Probe Ilcp2 eingegangen. Die vorgestellten Beobachtungen lassen sich jedoch ohne weiteres auf alle anderen Proben übertragen.

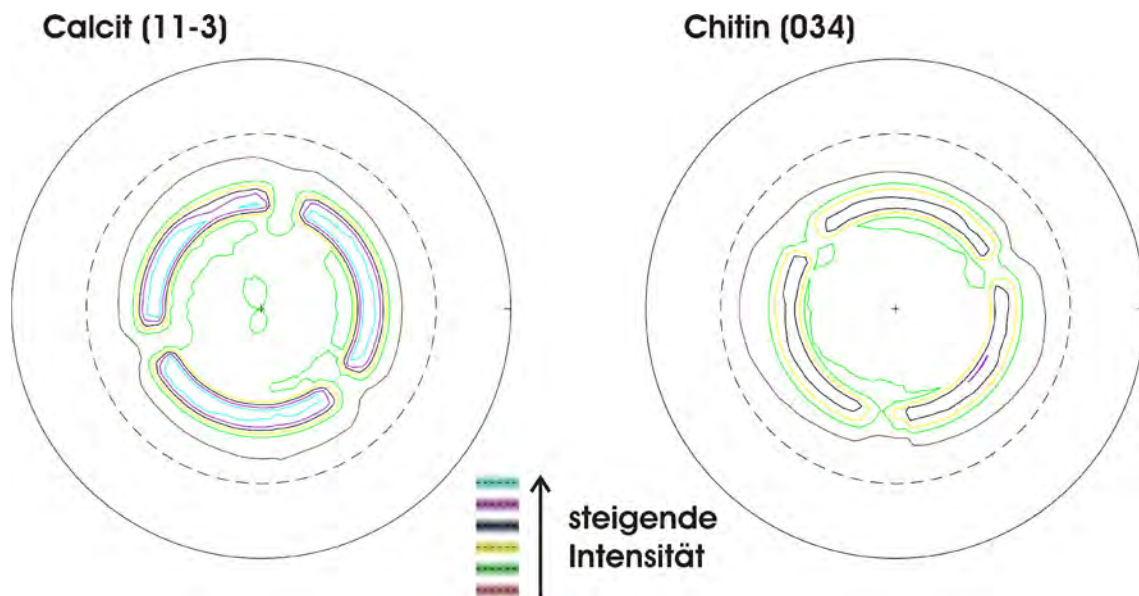


Abbildung 78: Gemessene Polfiguren der Probe IIcp2. Dargestellt sind die Polfiguren (11-3) der Calcit-Phase und (034) der Chitin-Phase. Die Höhenlinien (der Intensitäten) der Polfiguren sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit einheitlich gewählt und farblich kodiert, wie in der Abbildung unten dargestellt.

Eine gegenseitige Beeinflussung der beiden in Abbildung 78 dargestellten Polfigurmessungen durch die (im 2θ -scan) dicht beieinander liegenden Reflexe der beiden Netzebenen kann praktisch ausgeschlossen werden, da sich die beiden Polfiguren, z.B. in der Lage der Faserunterbrechnungen, deutlich unterscheiden. Außerdem wurden zur Kontrolle der Messungen die beiden Polfiguren nochmals gemessen, diesmal war die Probe jedoch um 90° um die Normalrichtung (φ_1) verdreht. Durch diese Kontrolle kann weiterhin ausgeschlossen werden, dass die Messergebnisse durch die Geometrie des Messaufbaues beeinflusst werden. In Abbildung 79 ist diese Kontrolle anhand des Vergleiches der Polfiguren der Netzebene (11-3) der Calcit-Phase zu sehen.

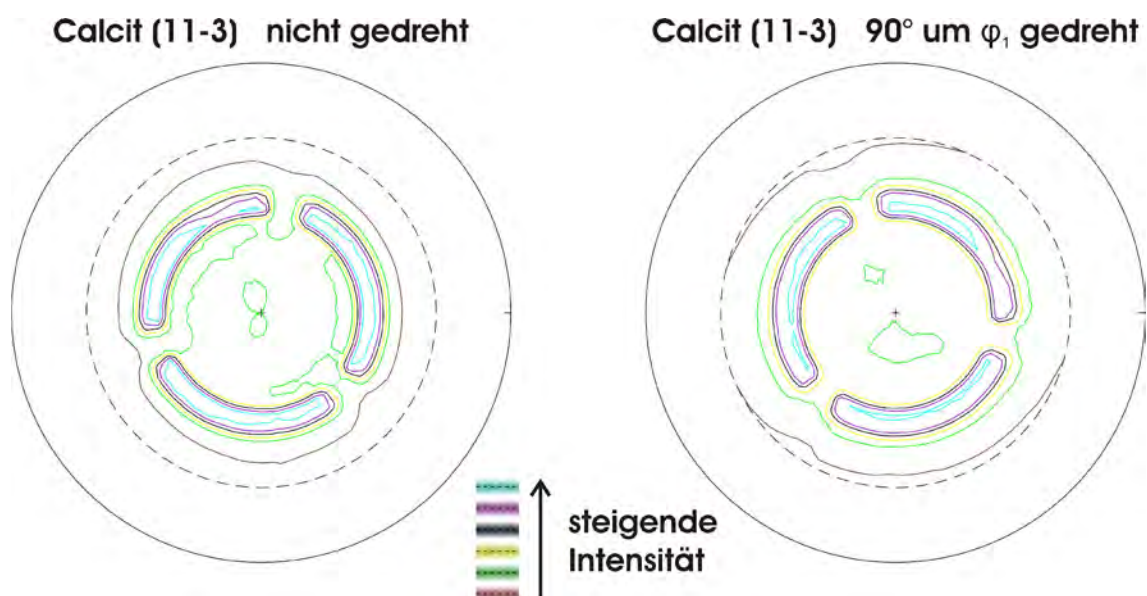


Abbildung 79: Gemessene Polfiguren (11-3) der Calcit-Phase der Probe IIcp2 - links nicht gedreht und rechts Probe um 90° um φ_1 gedreht. Dargestellt sind die Polfiguren (11-3) der Calcit-Phase mit ungedrehter Probe (links) und um 90° um φ_1 gedrehter Probe (rechts). Da die unterbrochene Faser in den beiden Polfiguren ebenfalls genau diese Drehung um 90° zeigt, muss dieses Polfigurcharakteristikum von der Probe selbst stammen und kann nicht in der Messgeometrie begründet sein. Die Höhenlinien (der Intensitäten) der Polfiguren

sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit einheitlich gewählt und farblich kodiert, wie in der Abbildung unten dargestellt.

Wie in Abbildung 79 zu sehen ist, vollzieht die unterbrochene Faser in der Polfigur (11-3) der Calcit-Phase die Drehung der Probe um 90° um die Probenormale (φ_1) genau nach. Damit ist nachgewiesen, dass dieses Polfigurcharakteristikum nicht von der Messgeometrie beeinflusst ist. Als weitere zusätzliche Kontrolle wurden die entsprechenden Polfiguren der Probe außerdem noch auf einem anderen (Seifert PTS Texturgoniometer) als dem sonst benutzten Texturgoniometer (Philips Texturgoniometer PW3020,) gemessen (siehe dazu auch Kapitel 4.1 "Röntgenmessungen"). Diese Vergleichsmessungen sind in Abbildung 80 zu sehen und können mit denen in Abbildung 78 verglichen werden.

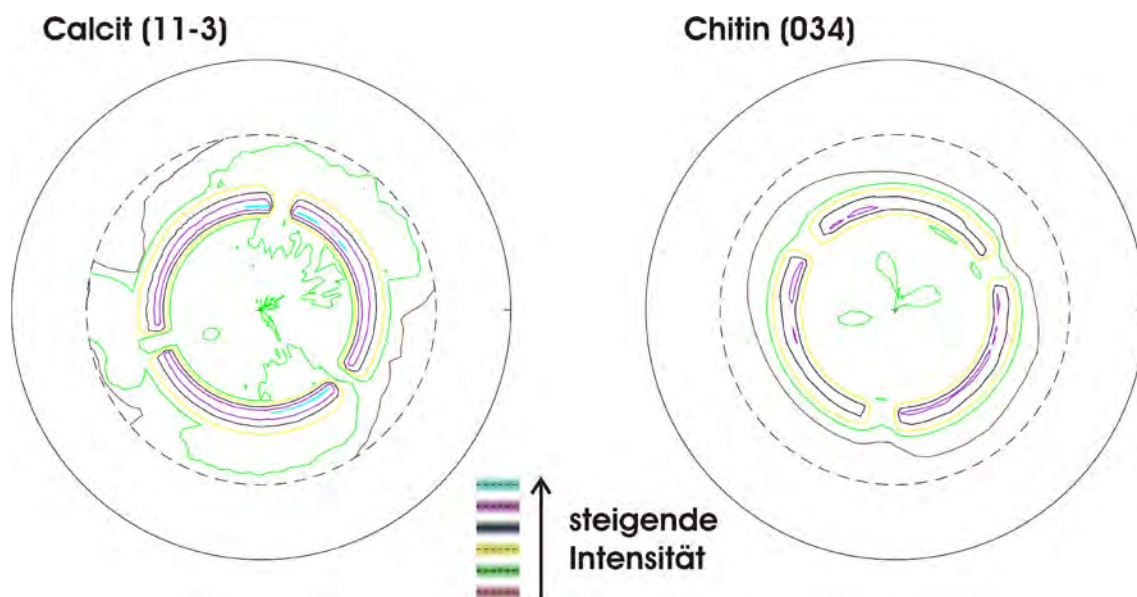


Abbildung 80: Gemessene Polfiguren der Probe Ilcp2 mit dem Seifert PTS Texturgoniometer. Dargestellt sind die Polfiguren (11-3) der Calcit-Phase und (034) der Chitin-Phase. Ein Vergleich mit Abbildung 78 zeigt weitestgehende Übereinstimmung. Damit sind die Messungen des Philips Texturgoniometers anhand einer Vergleichsmessung auf dem Seifert PTS Texturgoniometer bestätigt. Die Höhenlinien (der Intensitäten) der Polfiguren sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit einheitlich gewählt und farblich kodiert, wie in der Abbildung unten dargestellt.

Da die beiden Messungen der Polfiguren mit dem Philips Texturgoniometer PW3020 sowie mit dem Seifert PTS Texturgoniometer die gleichen Ergebnisse liefern (vergleiche Abbildung 78 und Abbildung 80), können die Messdaten als gesichert gelten und nunmehr näher miteinander verglichen werden. Zu diesem Zweck ist eine andere Auftragung der Polfiguren sinnvoll. Die Polarkoordinaten α und β der Polfigur werden hierfür in ein orthogonales Koordinatensystem entsprechend Abbildung 81 übertragen.

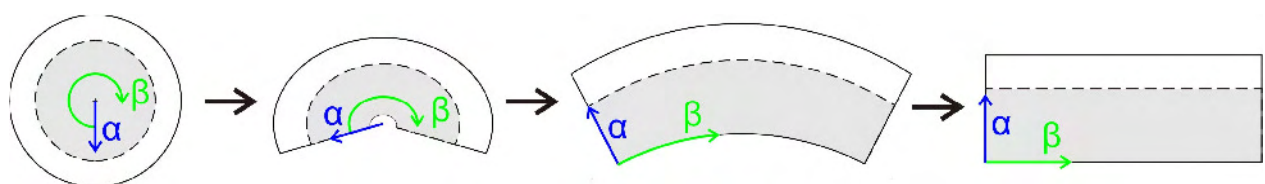
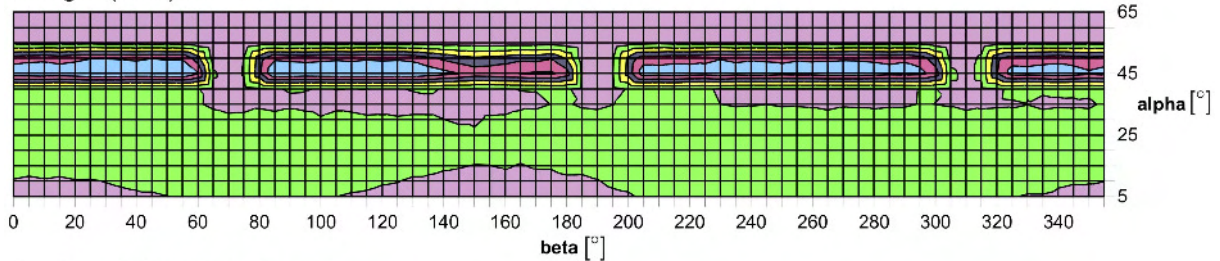


Abbildung 81: Schaubild zur Transformation der Polarkoordinaten α und β in ein orthogonales Koordinatensystem. Dargestellt ist links eine normale Polfigur mit den Polarkoordinaten α und β . Im Folgenden (mit zwei Zwischenschritten) ist die Transformation in ein rechtwinkliges Koordinatensystem (rechte Seite) dargestellt. Die Winkelbereiche der Koordinaten α und β laufen in allen Fällen für α von 0° bis 70° bzw. maximal bis 90° und für β von 0° bis 360° .

Die beiden Polfiguren (11-3) der Calcit-Phase und (034) der Chitin-Phase der Probe Ilcp2 sind nachfolgend in Abbildung 82 im orthogonalen Koordinatensystem der Variablen α und β dargestellt.

Polfigur (11-3) Calcit-Phase



Polfigur (034) Chitin-Phase

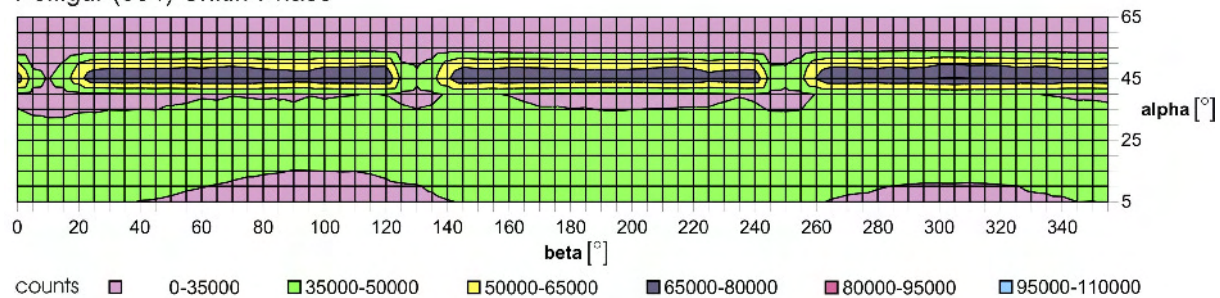


Abbildung 82: Gemessene Polfiguren der Probe Ilcp2 im orthogonalen Koordinatensystem der Variablen α und β . Dargestellt sind die Polfiguren (11-3) der Calcit-Phase und (034) der Chitin-Phase jeweils für den Winkelbereich $5^\circ \leq \alpha \leq 65^\circ$ und $0^\circ \leq \beta \leq 355^\circ$. Die Höhenlinien (der Intensitäten) der Polfiguren sind aufgrund der besseren Übersichtlichkeit einheitlich gewählt und farblich kodiert, wie in der Abbildung unten dargestellt.

Um die beiden Polfiguren im orthogonalen Koordinatensystem (Abbildung 82) miteinander zu vergleichen, kann man zunächst jeweils die Lage der unterbrochenen Faser charakterisieren. Dies ist in Tabelle 20 abzulesen.

Tabelle 20: Lage der Charakteristika für β der Fasern der Polfiguren (11-3) der Calcit-Phase und (034) der Chitin-Phase. Angegeben sind die Winkelbereiche für β der Fasersegmente und ihrer Unterbrechungen [°]. Auffällig ist hierbei, dass sich die Charakteristika ähneln, wobei jedoch eine "Verschiebung" um 60° in β zu beobachten ist. Beide Bereiche der Charakteristika sind also vollkommen gleich, wenn man die Daten eines Bereiches in β um 60° verschiebt. Die erste Unterbrechung der Calcit-Faser von 65° bis 75° stimmt also genau mit der Unterbrechung der Chitin-Faser überein, wenn man vorher die Daten der Chitin-Faser um 60° verschiebt. Aus der ersten Unterbrechung der Chitin-Faser von 5° bis 15° wird dabei durch die Verschiebung nämlich der Bereich von $5^\circ + 60^\circ = 65^\circ$ bis $15^\circ + 60^\circ = 75^\circ$.

[°]	Charakteristische Winkelbereiche der Fasern für β					
	Fasersegment					
	Unterbrechung der Faser					
(11-3) Calcit	0-65		75-185		195-305	315-355
		65-75		185-195		305-315
(034) Chitin	0-5		15-125		135-245	255-355
		5-15		125-135		245-255

In Tabelle 20 sind charakteristische Winkelbereiche für β der beiden Polfiguren (11-3) der Calcit-Phase und (034) der Chitin-Phase im orthogonalen Koordinatensystem (Abbildung 82) angegeben. Bei einem Vergleich der jeweiligen Charakteristika fällt auf, dass die Bereiche völlig übereinstimmen, wenn man einen der beiden Datensätze in β um 60° verschiebt. Dann

stimmen die Lagen von Fasersegment und Faserunterbrechung für beide Polfiguren überein. Diese Beobachtung kann auch bei allen anderen untersuchten Proben des Hummers unabhängig vom Körperteil gemacht werden. Die weiter oben dargelegten Ausführungen können also ohne weiteres auf die anderen Proben übertragen werden. Besonders hinzuweisen ist dabei auf die anscheinend allgemeingültige 60° Beziehung zwischen der Belegung der Polfigur (11-3) der Calcit-Phase und der Polfigur (034) der Chitin-Phase.

6.6. Ergebnisse weiterer Biomaterialien

Die durchgeführten Texturuntersuchungen an den weiteren Biomaterialien sind hauptsächlich anhand von Transmissionsaufnahmen mit Hilfe von Synchrotronstrahlung (siehe dazu auch Kapitel 4.2 "Synchrotronmessungen" und Kapitel 4.2.1 "Das Programm MAUD") aufgenommen worden. Hierbei wurden jeweils nur einzelne Proben der unterschiedlichen Materialien untersucht, um aufgrund des zum Teil erheblichen Zeitaufwandes der Auswertung trotzdem einen Überblick über verschiedene, interessante Materialien geben zu können. Die hier aufgezeigten Ergebnisse sollen außerdem weiterhin dazu dienen, zukünftige Untersuchungsmaterialien zu finden, die aus wissenschaftlicher Sicht interessant und lohnenswert sind, um weiter untersucht zu werden.

6.6.1. Taschenkrebs

Für die untersuchte Probe des Taschenkrebses (*Cancer pagurus*) wurden in einer "Step-Messung" unter verschiedenen Winkeln für ω Transmissionsaufnahmen mit einem Flächendetektor (Debye-Scherrer-Aufnahmen - siehe hierzu auch Kapitel 4.2 "Synchrotronmessungen" sowie Abbildung 24 und Abbildung 26) aufgenommen. Der Winkelbereich für ω lief dabei von -80° bis $+80^\circ$ in 2° Schritten mit einer Messzeit von 15s je Bild (insgesamt 81 Bilder wurden aufgenommen). Der Primärstrahl war auf 1x1mm eingeschränkt, die Wellenlänge betrug $0,164\text{\AA}$. In Abbildung 83 sind ausgewählte Transmissionsbilder der Probe zu sehen.

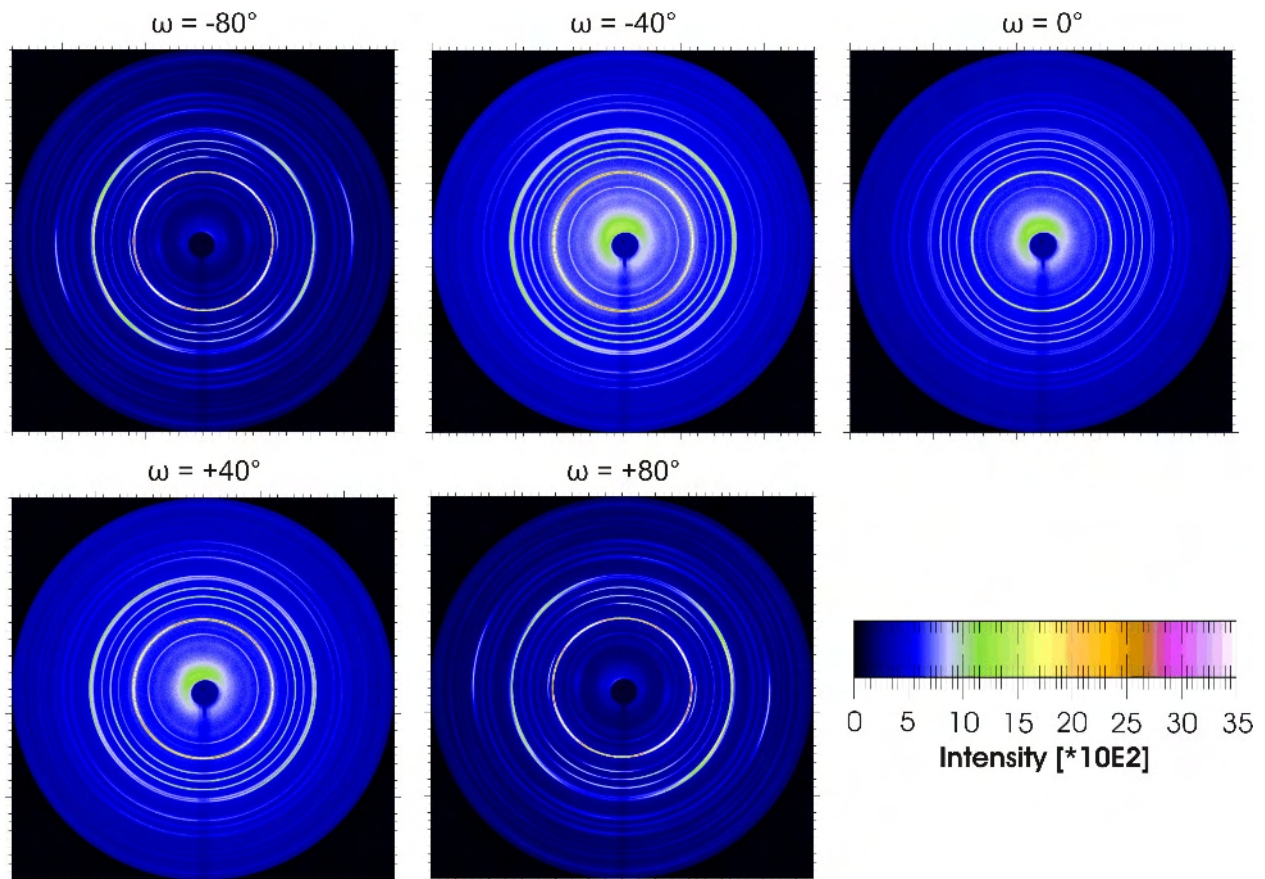


Abbildung 83: Transmissionsaufnahmen unter verschiedenen ω -Winkeln der Probe des Taschenkrebses (*Cancer pagurus*). Dargestellt sind Transmissionsaufnahmen unter den Winkelstellungen -80° , -40° , 0° , $+40^\circ$ und $+80^\circ$ für ω . Die Intensitätsskalierung ist für alle Aufnahmen gleich gewählt und in der rechten unteren Ecke der Abbildung dargestellt. Deutlich zu sehen ist, dass die abgebildeten Ringe der Debye-Scherrer-Kegel keine gleichmäßige Intensitätsverteilung über die einzelnen Ringe zeigen, sondern dass aufgrund der vorhandenen Textur Intensitätsknoten auf den Ringen existieren. Die Verteilung der Knoten auf den Ringen ist ebenfalls von der Winkelstellung ω abhängig.

Wie in Abbildung 83 zu sehen ist, zeigen die abgebildeten Ringe der Debye-Scherrer-Kegel unterschiedliche Intensitätsknoten auf den Ringen für verschiedene Winkelstellungen von ω . Da genau diese Knoten auf den Ringen in der vorhandenen Vorzugsorientierung der Kristallite (also der Textur) begründet ist, ist dies ein erster Hinweis auf das Vorhandensein einer Textur.

Die weitere Auswertung der Messergebnisse wurde mit dem Programm MAUD (siehe dazu auch Kapitel 4.2.1 "Das Programm MAUD") durchgeführt. Dabei wurden die gewonnenen Transmissionsbilder mit MAUD über den Winkel η in jeweils 5° integriert, womit sich 72 Spektren je Bild ergeben. Im Folgenden (Abbildung 84) ist als Beispiel der anhand der Texturinformationen angepasste Rietveldfit für ein Spektrum zu sehen.

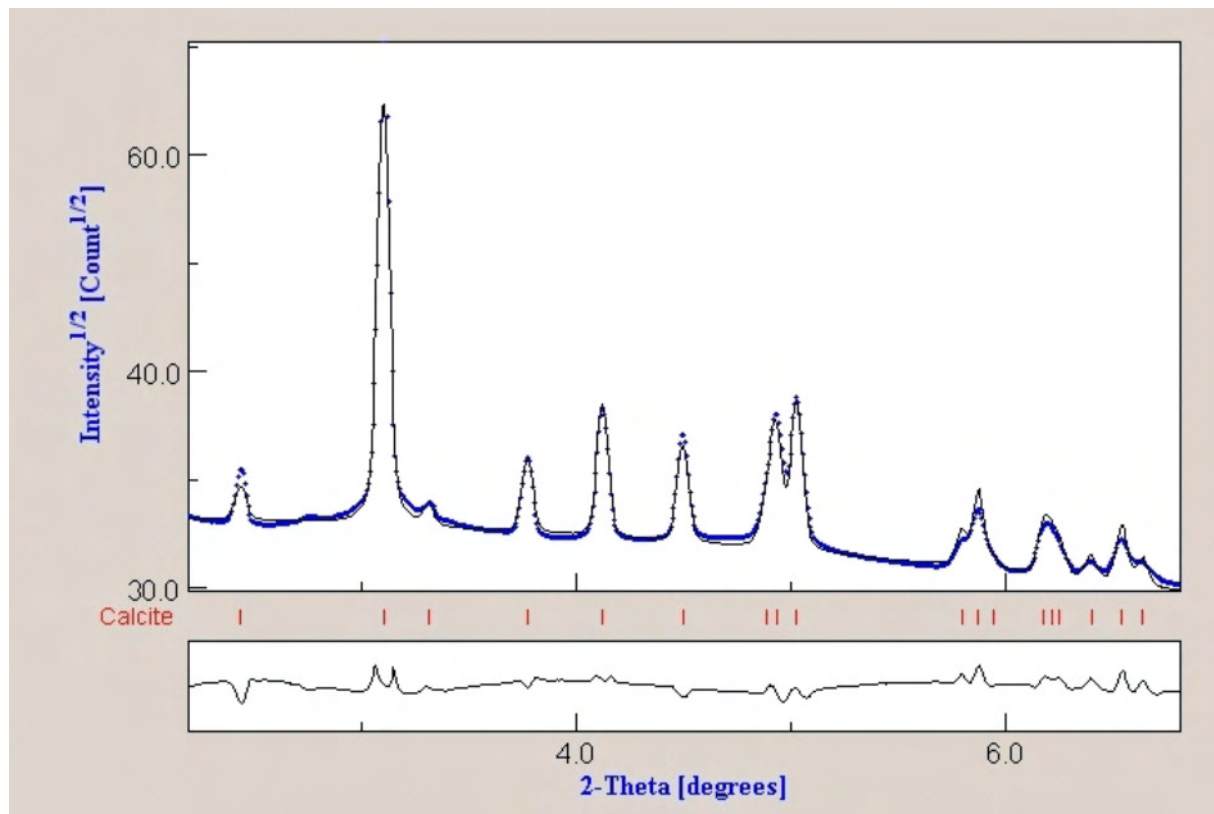


Abbildung 84: Beispiel eines mit den Texturinformationen gewichteten Rietveldfits der Probe des Taschenkrebses. Dargestellt ist der Fit für die Winkelstellung $\omega=+30^\circ$. Die Messwerte sind durch blaue Kreuze dargestellt, der Fit durch eine schwarze Linie, wobei die Peakpositionen und -höhen gut getroffen werden.

Als weiteres Beispiel für die Güte der Anpassung sind nachfolgend in Abbildung 85 die 2D-Plots der experimentellen Daten und des theoretisch berechneten und mit den gewonnenen Texturinformationen gewichteten Fits dargestellt.

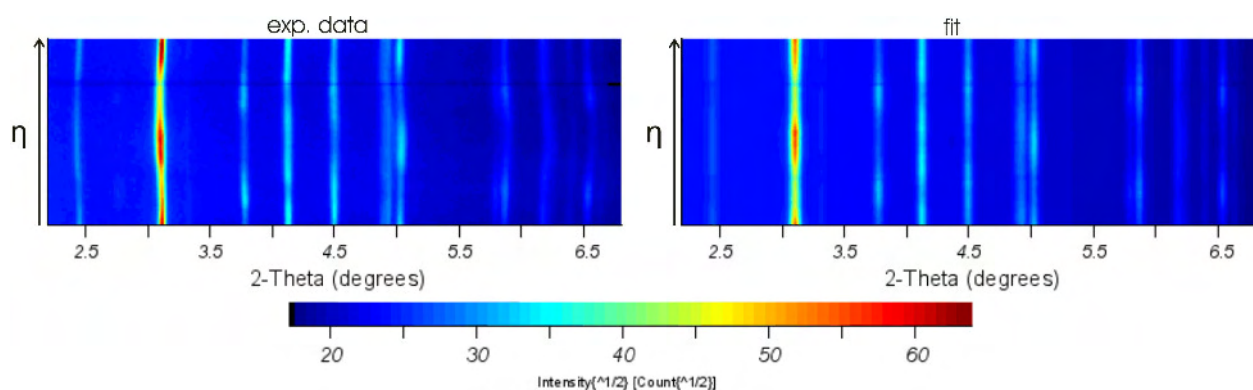


Abbildung 85: Vergleich der 2D-Plots der experimentellen Daten und des MAUD-Fits. Dargestellt sind die experimentellen Daten auf der rechten Seite und der entsprechende, mit den gewonnenen Texturinformationen gewichtete Rietveldfit für die Winkelstellung $\omega=+30^\circ$. Beide Plots zeigen gleiche Intensitätsbelegungen der Ringe (senkrechte Linien).

Wie in Abbildung 84 und Abbildung 85 zu sehen ist, wurde eine gute Anpassung des theoretischen Modells an die tatsächlichen Messdaten erreicht. Weiterhin können die experimentellen Polfiguren (Abbildung 86) mit den berechneten Polfiguren (Abbildung 87) verglichen werden.

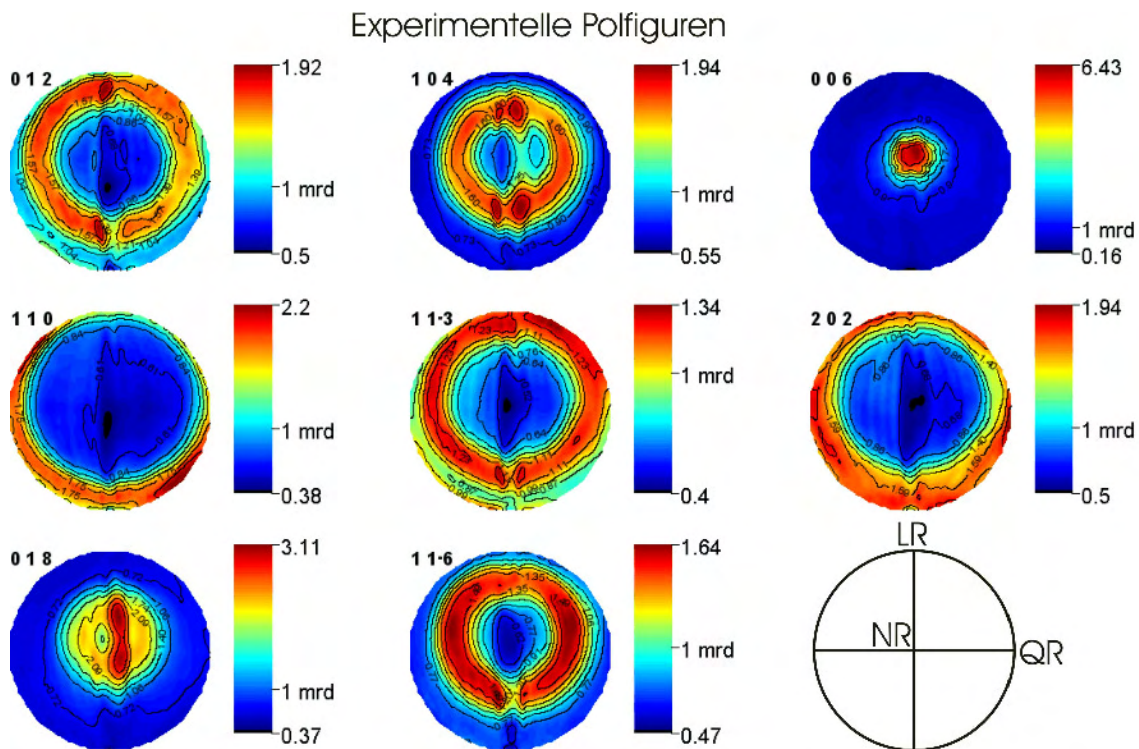


Abbildung 86: Experimentelle Polfiguren (berechnet mit MAUD) für die untersuchte Probe des Taschenkrebsses. Dargestellt sind ausgewählte Polfiguren der Calcit-Phase. Das Koordinatensystem der Polfiguren ist in der rechten unteren Ecke abgebildet.

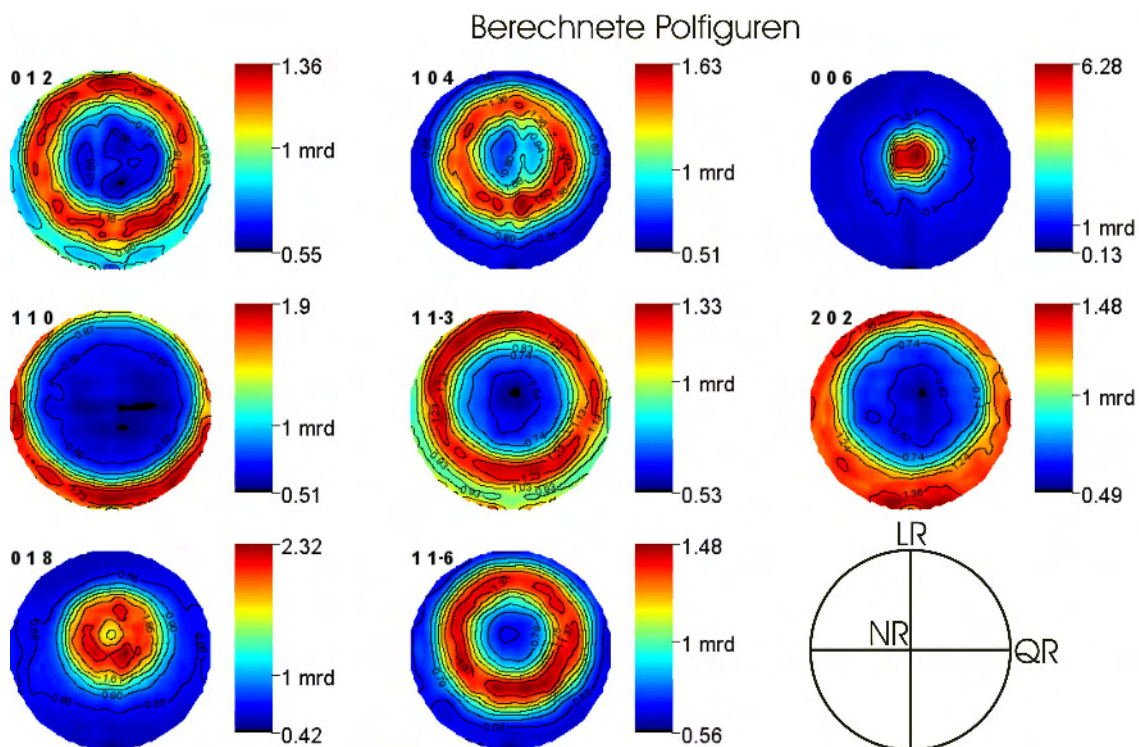


Abbildung 87: Berechnete Polfiguren (mit MAUD) für die untersuchte Probe des Taschenkrebsses. Dargestellt sind ausgewählte Polfiguren der Calcit-Phase. Das Koordinatensystem der Polfiguren ist in der rechten unteren Ecke abgebildet.

Ein direkter Vergleich der experimentellen Polfiguren (Abbildung 86) mit den berechneten Polfiguren (Abbildung 87) zeigt eine gute Übereinstimmung in den jeweiligen

Poldichteverteilungen sowie den Intensitäten. Die Verlässlichkeit der gewonnenen Texturinformationen ist somit hinreichend belegt.

Die vorgefundene Textur lässt sich am Besten anhand eines charakteristischen ϕ_2 -Schnitt durch den Eulerraum darstellen (Abbildung 88).

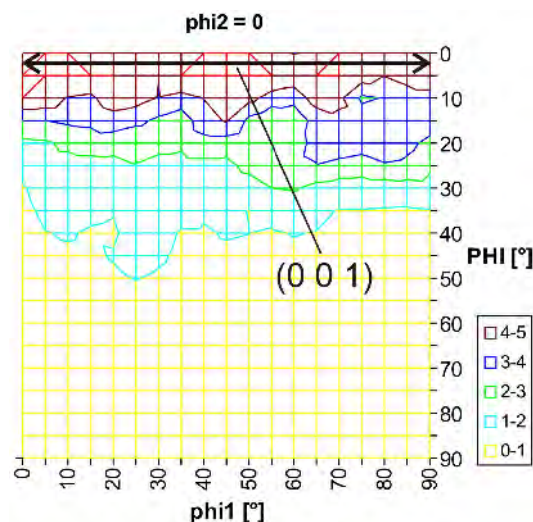


Abbildung 88: Charakteristischer ϕ_2 -Schnitt durch den Eulerraum für die Calcit-Phase der Probe des Taschenkrebses. (ODF mit hex.-orth. Symmetrie) Durch den schwarzen Pfeil ist die vorhandene Texturkomponente, hier eine (001) ϕ_1 -Faser, gekennzeichnet. Das Maximum von $f(g)$ beträgt 6,5 und ist der vorher bezeichneten Faser zuzuordnen.

Der in Abbildung 88 gezeigte, charakteristische ϕ_2 -Schnitt durch den Eulerraum zeigt eine (001) ϕ_1 -Faser Textur. Der Maximalwert von $f(g)$ liegt bei 6,5 und ist ebenfalls der Faser zuzuordnen. Die berechnete Polfigur (006) zeigt ein Maximum von 6,3, womit die richtige Indizierung der Faser nachgewiesen ist.

6.6.2. Pfeilschwanzkrebs

Für die untersuchte Probe des Pfeilschwanzkrebses (*Limulus polyphemus*) wurden in einer "Step-Messung" unter verschiedenen Winkeln für ω Transmissionsaufnahmen mit einem Flächendetektor (Debye-Scherrer-Aufnahmen - siehe hierzu auch Kapitel 4.2 "Synchrotronmessungen" sowie Abbildung 24 und Abbildung 26) aufgenommen. Der Winkelbereich für ω lief dabei von -80° bis $+80^\circ$ in 2° Schritten mit einer Messzeit von 120s je Bild (insgesamt 81 Bilder wurden aufgenommen). Der Primärstrahl war auf $2 \times 2 \text{ mm}$ eingeschränkt, die Wellenlänge betrug $0,164 \text{ \AA}$. Die Probe wurde während der Messung translatorisch um 5mm entlang ihrer Querrichtung mit einer Frequenz von 4 Hz bewegt, um das erfasste Probenvolumen zu vergrößern. In Abbildung 89 sind nachfolgend ausgewählte Transmissionsbilder der Messung zu sehen.

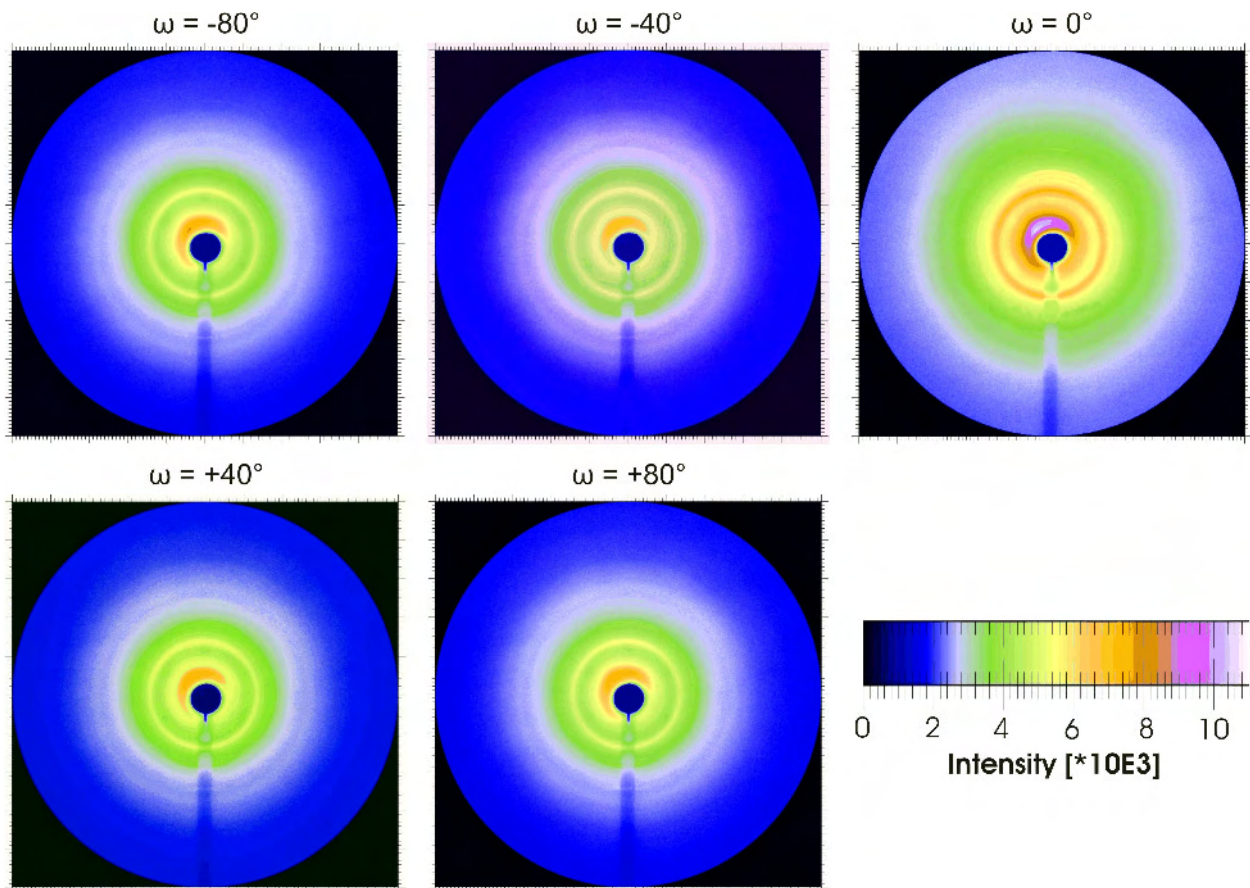


Abbildung 89: Transmissionsaufnahmen unter verschiedenen ω -Winkeln der Probe des Pfeilschwanzkrebses (*Limulus polyphemus*). Dargestellt sind Transmissionsaufnahmen unter den Winkelstellungen -80° , -40° , 0° , $+40^\circ$ und $+80^\circ$ für ω . Die Intensitätsskalierung ist für alle Aufnahmen gleich gewählt und in der rechten unteren Ecke der Abbildung dargestellt. Auf den Aufnahmen sind außer einem hohen amorphen Untergrund keine differenzierten Ringe zu sehen. Es ergibt sich eine gleichmäßige Intensitätsverteilung, die sich auch bei verschiedenen Winkelstellungen für ω nicht ändert.

Obwohl aufgrund der aus der Literatur bekannten geringen Kristallinität (siehe hierzu auch Kapitel 5.2.2 "Pfeilschwanzkrebs") bereits ein großer Strahlquerschnitt und eine lange Messzeit sowie eine Probentranslation zur Vergrößerung des untersuchten Probenvolumens gewählt wurden, zeigen die Transmissionsbilder in Abbildung 89 weder differenzierten Ringe noch eine Vorzugsorientierung der Kristallite. Hauptsächlich ist ein hoher amorpher Untergrund zu sehen. Um dennoch definitiv auszuschließen, dass es einzelne Reflexe gibt, die in der Darstellung der Transmissionsaufnahmen einfach nur "schlecht" wiedergegeben werden, ist nachfolgend in Abbildung 90 eine Integration (2θ -Diagramm) aller gemessenen Aufnahmen zu sehen.

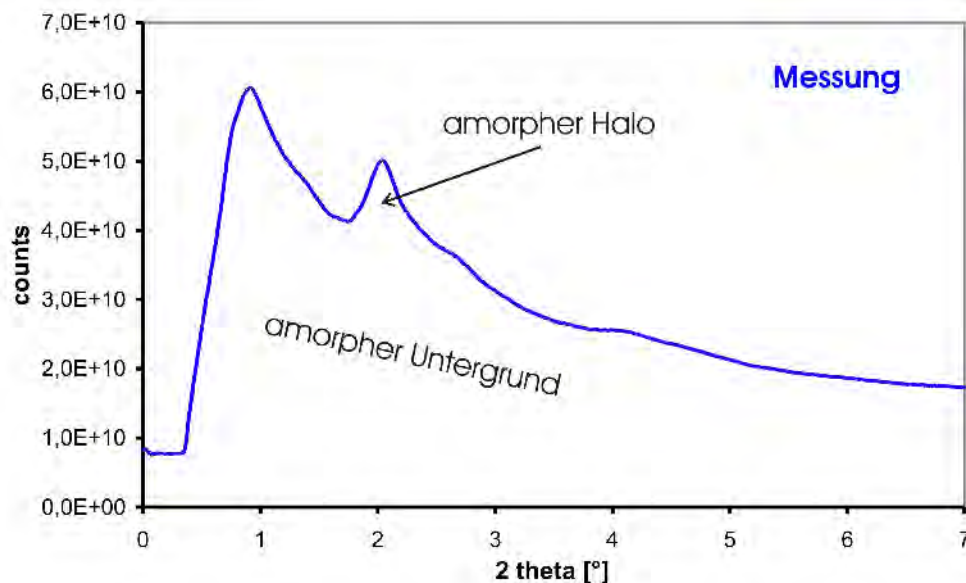


Abbildung 90: Integriertes 2θ -Diagramm aus allen gemessenen Transmissionsaufnahmen des Pfeilschwanzkrebses. Dargestellt ist die Integration aller Transmissionsaufnahmen anhand eines 2θ -Diagramms. Außer einem sehr hohen amorphen Untergrund und einem amorphen Intensitäts-Halo sind praktisch keine Peaks zu erkennen.

Auch die Integration über alle gemessenen Transmissionsaufnahmen (Abbildung 90) zeigt keine auswertbaren Peaks. Weiterhin wurde die Probe noch mit Hilfe konventioneller Röntgenstrahlung untersucht (Philips Texturgoniometer, unter Kapitel 4.1 "Röntgenmessungen" beschrieben). Ein 2θ -Diagramm dieser Messung ist nachfolgend in Abbildung 91 zu sehen.

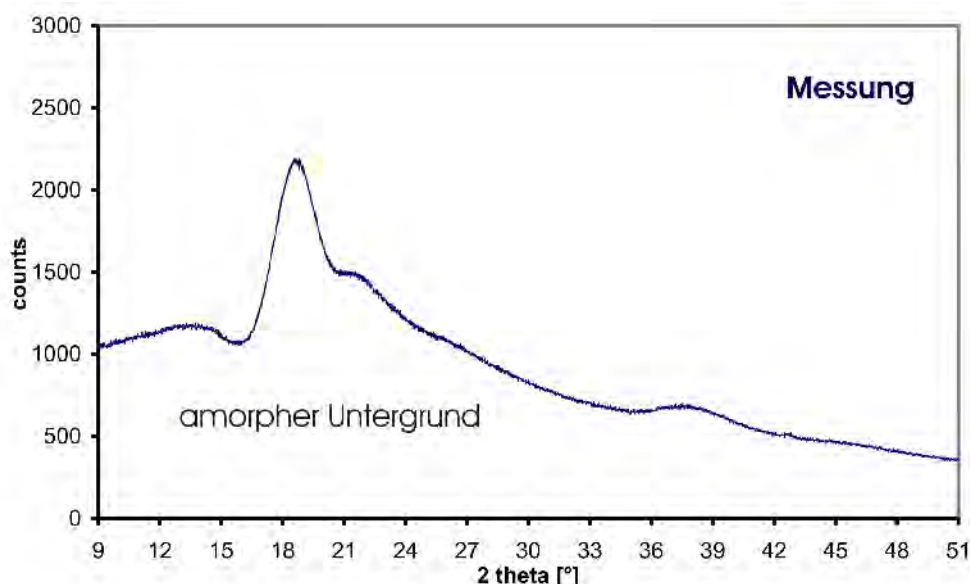


Abbildung 91: 2θ -Diagramm der Probe des Pfeilschwanzkrebses; mit konventioneller Röntgenstrahlung aufgenommen. Dargestellt ist ein Ausschnitt des 2θ -Diagramms von 9° bis 51° . Eventuell auftretende Reflexe sollten in diesem Bereich liegen. Außer einem sehr hohen amorphen Untergrund ist in diesem Diagramm zu erkennen, dass sich der amorphe Intensitäts-Halo zwar aus verschiedenen Überlagerungen zusammensetzt, doch insgesamt sind praktisch keine auswertbaren Peaks zu erkennen.

Auch die Untersuchung der Probe mittels konventioneller Röntgenstrahlung (Abbildung 91) ergab keine auswertbaren Peaks, wobei jedoch anzumerken ist, dass die langwelligere Strahlung ($\lambda=1,5418\text{\AA}$) den amorphen Halo besser auflöst als die kurzwellige Synchrotronstrahlung ($\lambda=0,164\text{\AA}$).

6.6.3. Menschlicher Zahnschmelz

Für die untersuchte Probe des menschlichen Zahnschmelzes wurden in einer "Step-Messung" unter verschiedenen Winkeln für ω Transmissionsaufnahmen mit einem Flächendetektor (Debye-Scherrer-Aufnahmen - siehe hierzu auch Kapitel 4.2 "Synchrotronmessungen" sowie Abbildung 24 und Abbildung 26) aufgenommen. Der Winkelbereich für ω lief dabei von -90° bis $+90^\circ$ (möglich, da es sich bei der Probe um einen Zylinder handelte) in 2° Schritten mit einer Messzeit von 120s je Bild (insgesamt 91 Bilder wurden aufgenommen). Der Primärstrahl war auf $1\times 1\text{mm}$ eingeschränkt, die Wellenlänge betrug $0,1195\text{\AA}$. In Abbildung 92 sind ausgewählte Transmissionsbilder der Probe zu sehen.

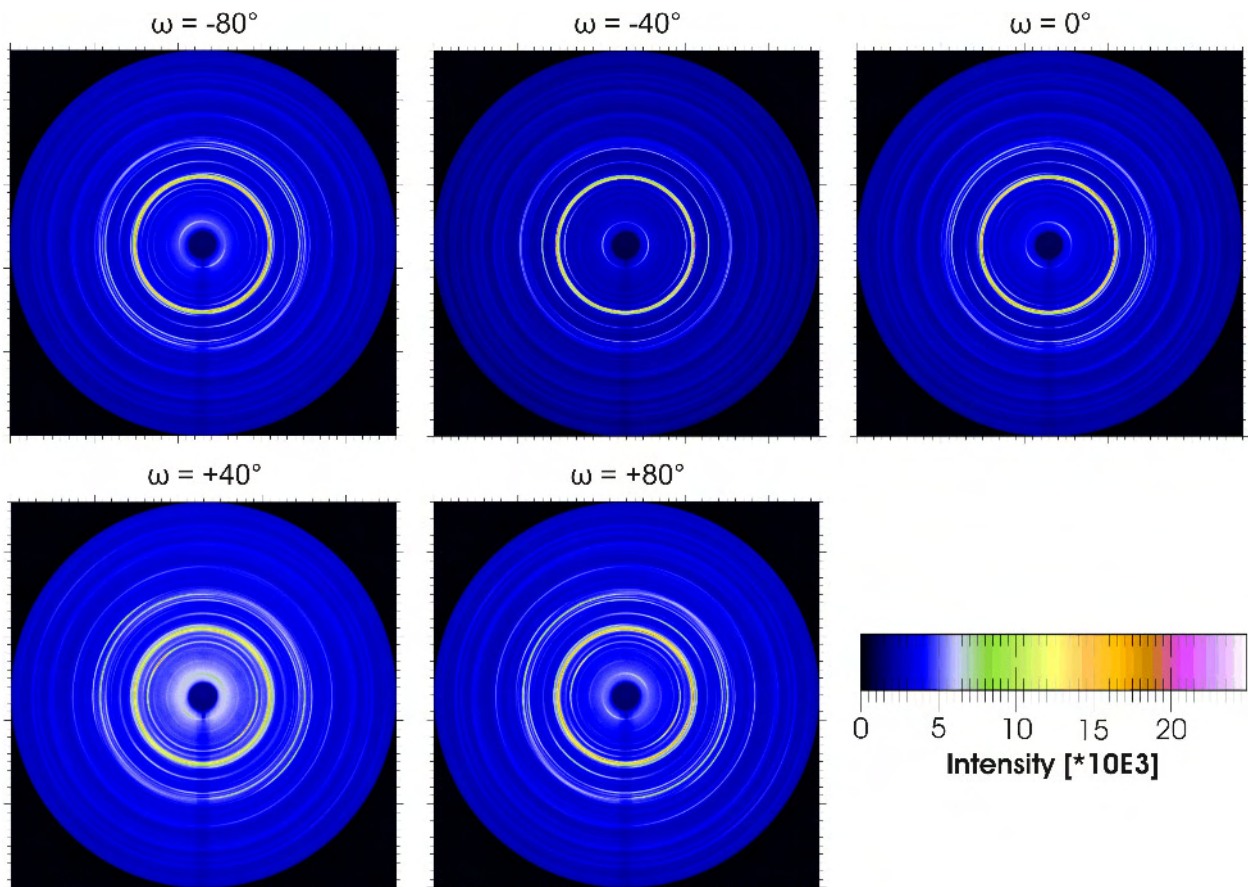


Abbildung 92: Transmissionsaufnahmen unter verschiedenen ω -Winkeln der Probe des menschlichen Zahnschmelzes. Dargestellt sind Transmissionsaufnahmen unter den Winkelstellungen -80° , -40° , 0° , $+40^\circ$ und $+80^\circ$ für ω . Die Intensitätsskalierung ist für alle Aufnahmen gleich gewählt und in der rechten unteren Ecke der Abbildung dargestellt. Bei genauer Betrachtung der zahlreichen und dicht beieinander liegenden Ringe der Debye-Scherrer-Kegel zeigt sich keine gleichmäßige Intensitätsverteilung über die einzelnen Ringe, sondern dass aufgrund der vorhandenen Textur Intensitätsknoten auf den Ringen existieren. Die Verteilung der Knoten auf den Ringen ist ebenfalls von der Winkelstellung ω abhängig.

Wie in Abbildung 92 zu sehen ist, zeigen die abgebildeten Ringe der Debye-Scherrer-Kegel unterschiedliche Intensitätsknoten auf den dicht beieinander liegenden Ringen für verschiedene Winkelstellungen von ω . Da genau diese Knoten auf den Ringen in der vorhandenen Vorzugsorientierung der Kristallite (also der Textur) begründet sind, ist dies ein erster Hinweis auf das Vorhandensein einer Textur.

Die weitere Auswertung der Messergebnisse wurde mit dem Programm MAUD (siehe dazu auch Kapitel 4.2.1 "Das Programm MAUD") durchgeführt, da die dicht beieinander liegenden und sich gegenseitig überlagernden Ringe nicht einzeln zu trennen sind. Dabei wurden die gewonnenen Transmissionsbilder mit MAUD über den Winkel η in jeweils 5° integriert, womit sich 72 Spektren je Bild ergeben. Im Folgenden (Abbildung 93) ist als Beispiel der anhand der Texturinformationen angepasste Rietveldfit eines Spektrums zu sehen.

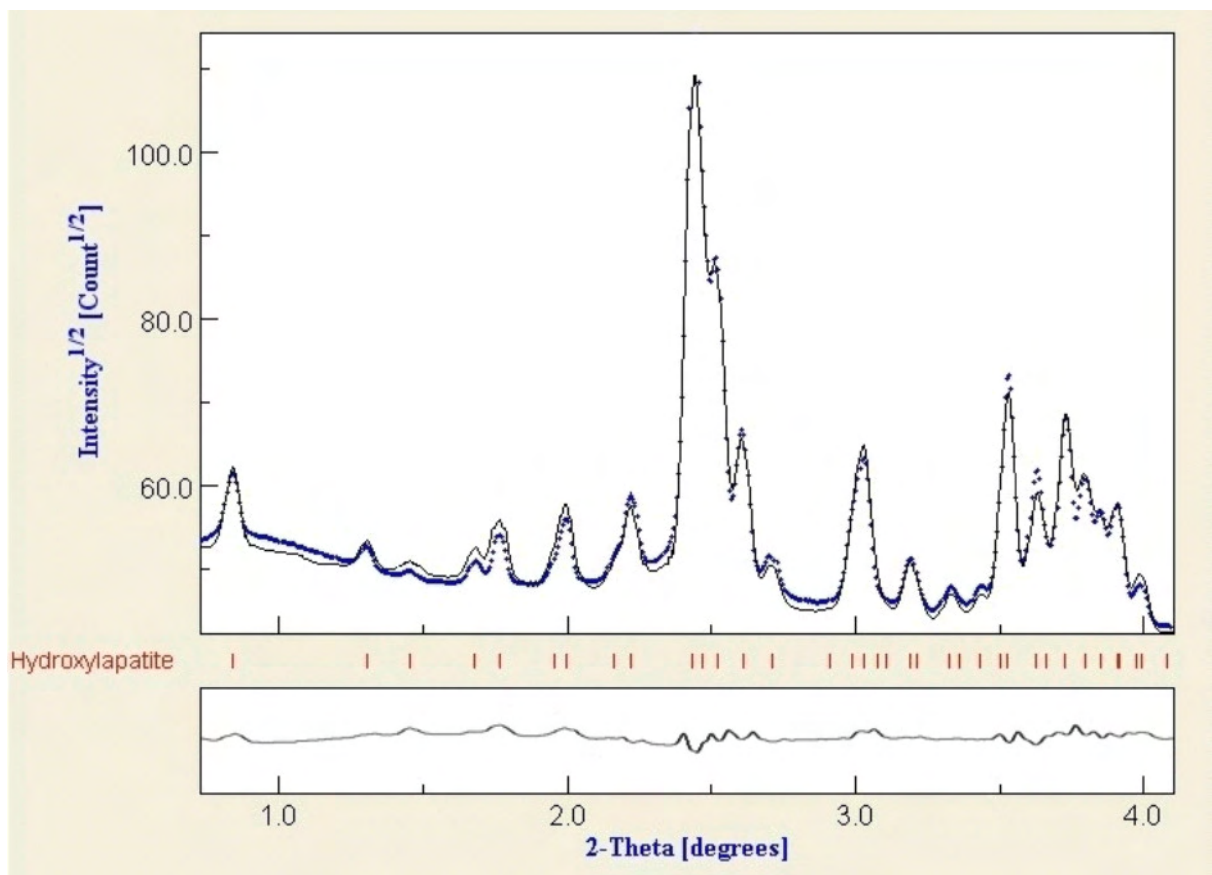


Abbildung 93: Beispiel eines mit den Texturinformationen gewichteten Rietveldfits der Probe des menschlichen Zahnschmelzes. Dargestellt ist der Fit für die Winkelstellung $\omega = -30^\circ$. Die Messwerte sind durch blaue Kreuze dargestellt, der Fit durch eine schwarze Linie, wobei die Peakpositionen und -höhen gut getroffen werden.

Als weiteres Beispiel für die Güte der Anpassung sind nachfolgend in Abbildung 94 die 2D-Plots der experimentellen Daten und des theoretisch berechneten und mit den gewonnenen Texturinformationen gewichteten Fits dargestellt.

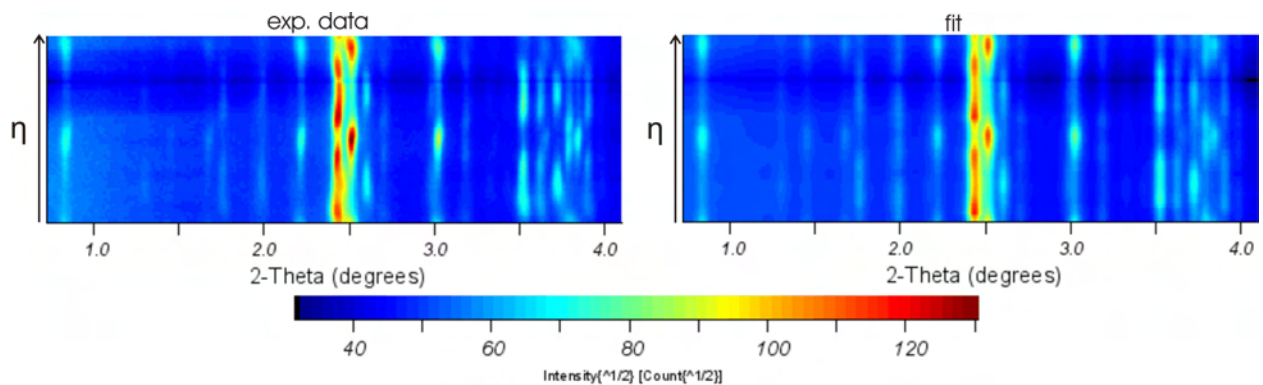


Abbildung 94: Vergleich der 2D-Plots der experimentellen Daten und des MAUD-Fits. Dargestellt sind die experimentellen Daten auf der linken Seite und der entsprechende, mit den gewonnenen Texturinformationen gewichtete Rietveldfit für die Winkelstellung $\omega = -30^\circ$. Beide Plots zeigen gleiche Intensitätsbelegungen der Ringe (senkrechte Linien).

Wie in Abbildung 93 und Abbildung 94 zu sehen ist, wurde eine gute Anpassung des theoretischen Modells an die tatsächlichen Messdaten erreicht. Weiterhin können die experimentellen Polfiguren (Abbildung 95) mit den berechneten Polfiguren (Abbildung 96) verglichen werden.

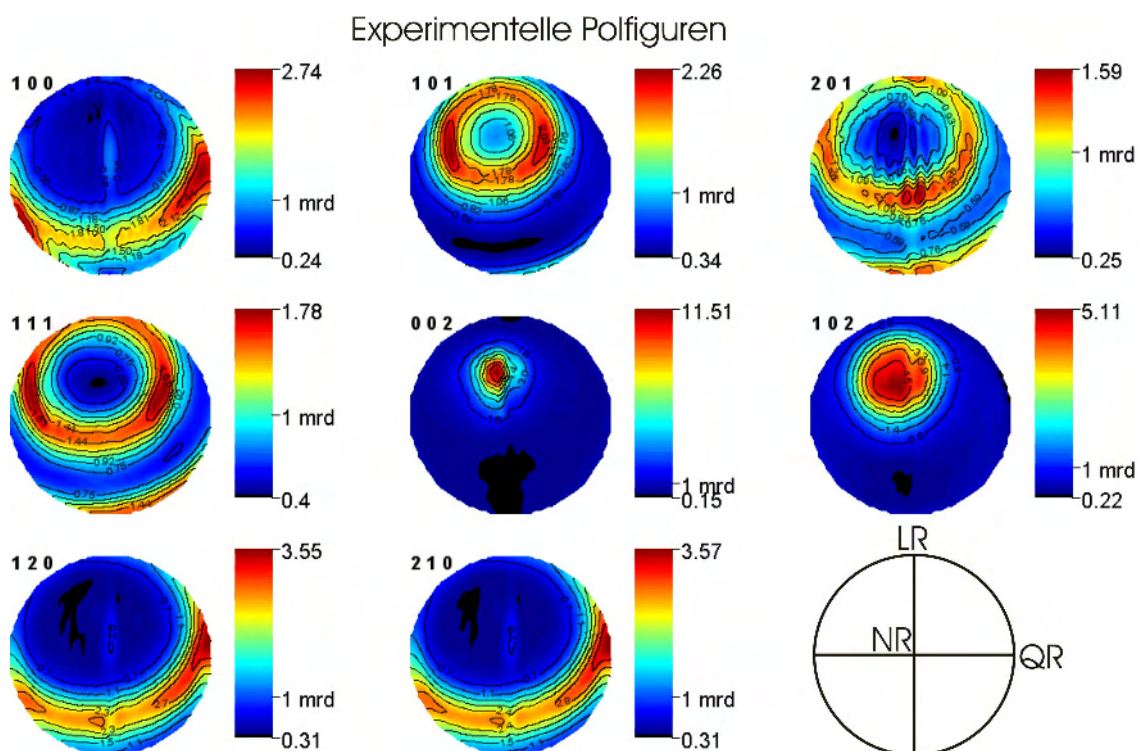


Abbildung 95: Experimentelle Polfiguren (berechnet mit MAUD) für die untersuchte Probe des menschlichen Zahnschmelzes. Dargestellt sind ausgewählte Polfiguren. Das Koordinatensystem der Polfiguren ist in der rechten unteren Ecke abgebildet.

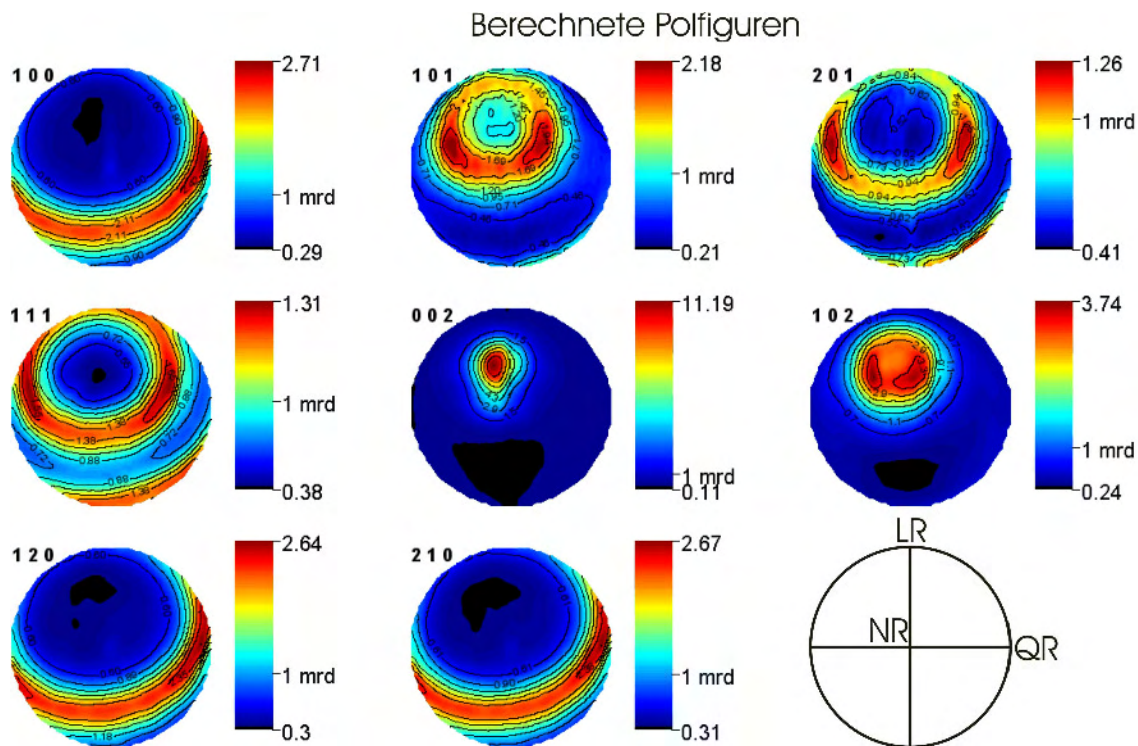


Abbildung 96: Berechnete Polfiguren (mit MAUD) für die untersuchte Probe des menschlichen Zahnschmelzes. Dargestellt sind ausgewählte Polfiguren. Das Koordinatensystem der Polfiguren ist in der rechten unteren Ecke abgebildet.

Der direkte Vergleich der experimentellen Polfiguren (Abbildung 95) mit den berechneten Polfiguren (Abbildung 96) zeigt eine gute Übereinstimmung in den jeweiligen Poldichtevertellungen sowie den Intensitäten. Die Verlässlichkeit der gewonnenen Texturinformationen ist somit hinreichend belegt.

Die vorgefundene Textur lässt sich am Besten anhand eines charakteristischen ϕ_2 -Schnitt durch den Eulerraum darstellen (Abbildung 97).

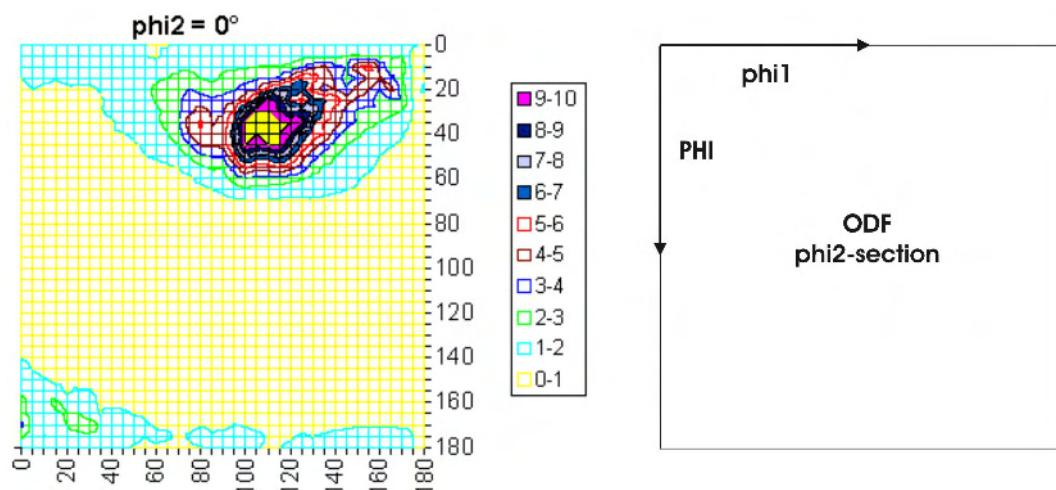


Abbildung 97: Charakteristischer ϕ_2 -Schnitt durch den Eulerraum für die Probe des menschlichen Zahnschmelzes. (ODF mit hex.-tri. Symmetrie) Charakteristische Texturkomponente ist eine ϕ_2 -Faser, die durch den gesamten Eulerraum entlang des Wertepaars $\phi_1=105^\circ$ und $\Phi=35^\circ$ läuft. Das Maximum von $f(g)$ beträgt 12,7 und ist der vorher bezeichneten Faser zuzuordnen.

Der in Abbildung 97 gezeigte, charakteristische φ_2 -Schnitt durch den Eulerraum zeigt eine φ_2 -Fasertextur, die im Eulerraum entlang des Wertepaars $\varphi_1=105^\circ$ und $\Phi=35^\circ$ verläuft. Der Maximalwert von $f(g)$ liegt bei 12,7 und ist ebenfalls der Faser zuzuordnen. Aufgrund der elementaren, räumlichen Eigenschaften einer φ_2 -Faser (im Eulerraum und im Probenkoordinatensystem) lässt sich einer solchen Fasertextur weder eine bestimmte Kristallebene (hkl) noch eine bestimmte Richtung $[uvw]$ zuordnen. Eine φ_2 -Faser in der gegebenen Lage repräsentiert also alle Netzebenen und Richtungen.

Bei genauer Betrachtung der Polfiguren (siehe dazu Abbildung 95 und Abbildung 96) fällt auf, dass sie alle eine gemeinsame Rotationssymmetrie aufweisen. Das bedeutet, alle Polfiguren entstehen aus einer einzelnen, freien Rotation um eine feste Achse im Raum. Diese Achse kann aus den Polfiguren ausgemessen werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 98 zu sehen.

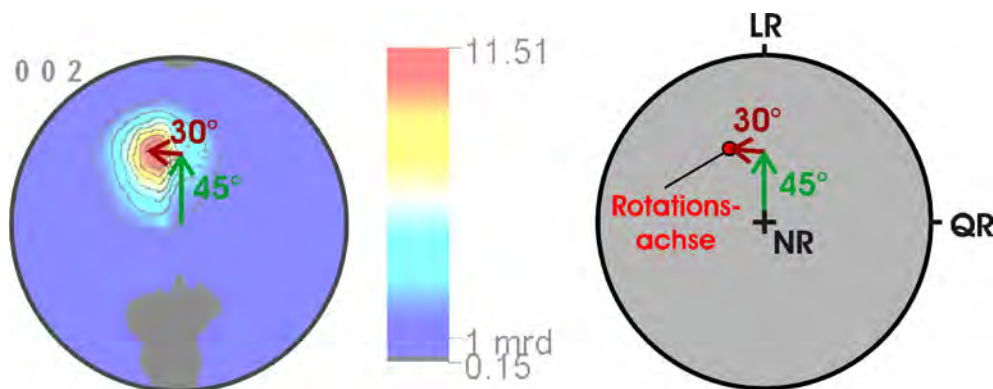


Abbildung 98: Darstellung der gemeinsamen Rotationsachse aller Polfiguren des menschlichen Zahnschmelzes. Die gemeinsame Rotationsachse aller Polfiguren ist hier beispielhaft auf der linken Seite der Abbildung in die Polfigur (002) eingetragen. Auf der rechten Seite der Abbildung ist die Rotationsachse ins Probenkoordinatensystem eingetragen. Die Rotation kann charakterisiert werden als eine freie Drehbarkeit um die Achse (neue Normalrichtung), die entsteht, wenn man zuerst um 30° um die alte Normalrichtung dreht und dann noch um 45° um die bereits verdrehte Querrichtung (QR) kippt. Diese Rotationsachse ist in hellem rot eingetragen.

Wie in Abbildung 98 dargestellt ist, lässt sich die gemeinsame Rotationsachse aller Polfiguren beschreiben als eine freie Drehbarkeit um die Achse (neue Normalrichtung), die entsteht, wenn man zuerst um 30° um die alte Normalrichtung dreht und dann um 45° um die bereits verdrehte Querrichtung kippt. Wie in Abbildung 98 auf der linken Seite weiterhin zu sehen ist, fällt diese Rotationsachse genau mit der maximalen Poldichte der Flächennormale der Netzebenenschar (002) zusammen. Die vorgefundene φ_2 -Fasertextur kann also ferner charakterisiert werden als eine freie Drehbarkeit um die Flächennormale einer um 30° um die Normalrichtung verdrehten und um 45° um die bereits verdrehte Querrichtung verkippten Netzebene (002) (ausgehend von einer Anfangslage der Netzebene (002) parallel zur Probenoberfläche). Diese Rotation beschreibt nun eine freie Drehung, aus der die vorgefundene φ_2 -Fasertextur entsteht.

6.6.4. Zahn eines Hausschweins

Für die untersuchte Probe des Zahnes eines Hausschweins (*Sus scrofa domestica*) wurden Transmissionsaufnahmen mit einem Flächendetektor (Debye-Scherrer-Aufnahmen - siehe hierzu auch Kapitel 4.2 "Synchrotronmessungen" sowie Abbildung 24 und Abbildung 26) für den Zahnschmelz und das Dentin mit einer Messzeit von 180s je Bild aufgenommen. Der Primärstrahl war auf 1x1mm eingeschränkt, die Wellenlänge betrug 0,155Å. In Abbildung 99 sind nachfolgend die Transmissionsbilder der Messung zu sehen.

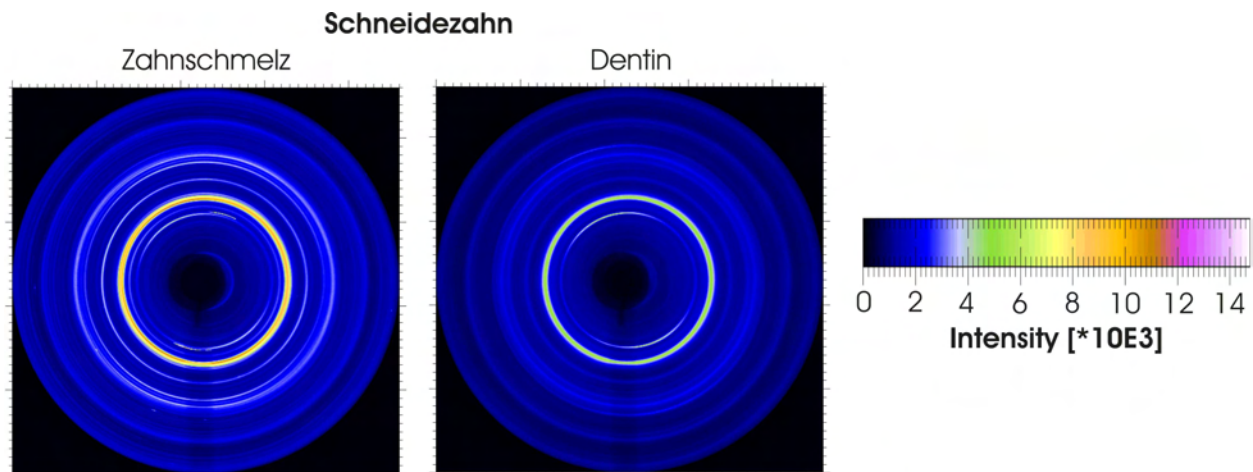


Abbildung 99: Transmissionsaufnahmen des Schneidezahnes eines Hausschweins (*Sus scrofa domestica*). Dargestellt sind Transmissionsaufnahmen des Zahnschmelzes (linke Seite) und des Dentins (Mitte) sowie die Intensitätsskalierung (rechte Seite). Deutlich zu sehen ist, dass die abgebildeten Ringe der Debye-Scherrer-Kegel keine gleichmäßige Intensitätsverteilung über die einzelnen Ringe zeigen, sondern dass aufgrund der vorhandenen Textur Intensitätsknoten auf den Ringen existieren. Zwischen der kristallinen Zusammensetzung (der Lage der Ringe) von Zahnschmelz und Dentin ist - wie zu erwarten - kein Unterschied sichtbar. Lediglich die Intensitäten sind bei gleicher Messzeit des Dentins geringer. Dies ist auf die geringere Kristallinität des Dentins zurückzuführen (vergleiche hierzu Kapitel 5.2.4 "Zahn eines Hausschweins").

Die in Abbildung 99 gezeigten Transmissionsbilder des Zahnschmelzes und Dentins zeigen aufgrund der gleichen Lage der abgebildeten Debye-Scherrer-Kegel keinen Unterschied in der kristallinen Zusammensetzung (vergleiche hierzu auch Abbildung 100 und Kapitel 5.2.4 "Zahn eines Hausschweins"). Die generell geringeren Intensitäten des Dentins sind auf seine geringere Kristallinität zurückzuführen. Beide Aufnahmen zeigen eine inhomogene Verteilung der Intensitäten über die Ringe, was ein Hinweis auf die existierende Textur ist.

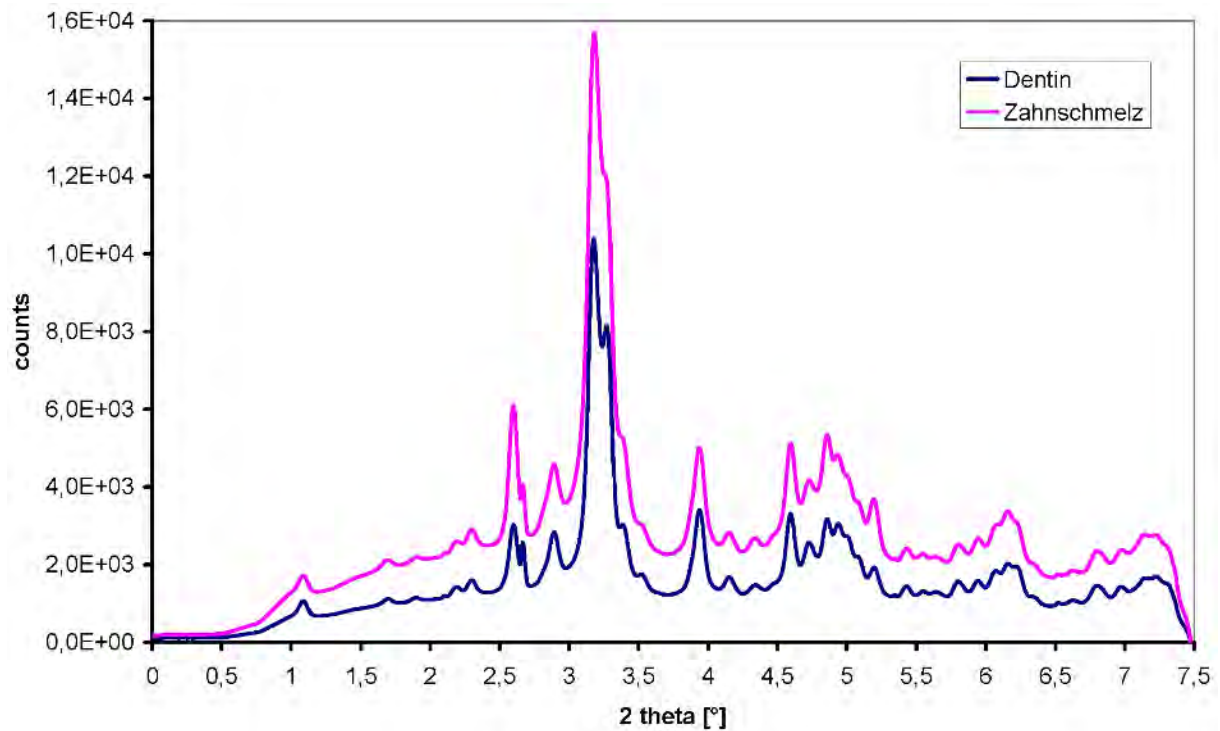


Abbildung 100: Integrierte 2θ -scans aus den Transmissionsaufnahmen des Schneidezahnes eines Hausschweins. Zu sehen sind die beiden Diffraktogramme für Zahnschmelz und Dentin ($\lambda=0,155\text{\AA}$). Die Lage der auftretenden Peaks stimmt für beide Scans überein, was auf eine gleiche Zusammensetzung schließen lässt. Die Daten des Dentins zeigen trotz gleicher Messzeit geringere Intensitäten, was auf die geringere Kristallinität des Dentins zurückzuführen ist. Auf die Indizierung der vorhandenen Peaks wurde aufgrund der Übersichtlichkeit verzichtet, da praktisch alle Peaks mehrfache Überlagerungen [teilweise bis zu 7 verschiedener (hkl)] darstellen.

6.6.5. Zahn eines Bibers

Für die untersuchte Probe des Zahnschmelzes eines Bibers wurden in einer "Step-Messung" unter verschiedenen Winkeln für ω Transmissionsaufnahmen mit einem Flächendetektor (Debye-Scherrer-Aufnahmen - siehe hierzu auch Kapitel 4.2 "Synchrotronmessungen" sowie Abbildung 24 und Abbildung 26) aufgenommen. Der Winkelbereich für ω lief dabei von -80° bis $+80^\circ$ in 2° Schritten mit einer Messzeit von 60s je Bild (insgesamt 81 Bilder wurden aufgenommen). Der Primärstrahl war auf $1 \times 1 \text{ mm}$ eingeschränkt, die Wellenlänge betrug $0,128 \text{ \AA}$. In Abbildung 101 sind ausgewählte Transmissionsbilder der Probe zu sehen.

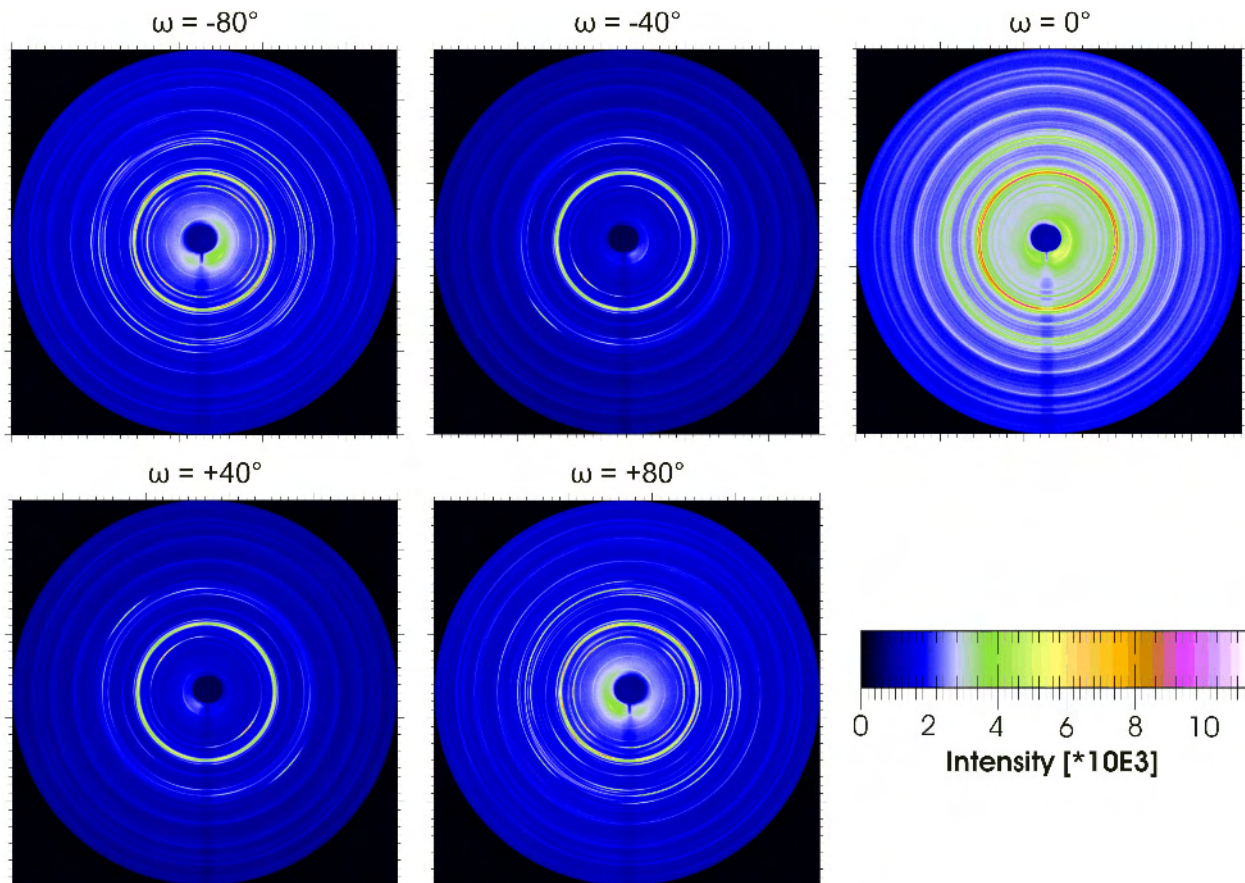


Abbildung 101: Transmissionsaufnahmen unter verschiedenen ω -Winkeln der Probe des Zahnschmelzes des Bibers (*Castor fiber*). Dargestellt sind Transmissionsaufnahmen unter den Winkelstellungen -80° , -40° , 0° , $+40^\circ$ und $+80^\circ$ für ω . Die Intensitätsskalierung ist für alle Aufnahmen gleich gewählt und in der rechten unteren Ecke der Abbildung dargestellt. Bei genauer Betrachtung der zahlreichen und dicht beieinander liegenden Ringe der Debye-Scherrer-Kegel zeigt sich keine gleichmäßige Intensitätsverteilung über die einzelnen Ringe, sondern dass aufgrund der vorhandenen Textur Intensitätsknoten auf den Ringen existieren. Die Verteilung der Knoten auf den Ringen ist ebenfalls von der Winkelstellung ω abhängig.

Die in Abbildung 101 dargestellten Transmissionsaufnahmen des Zahnschmelzes eines Bibers zeigen zahlreiche, dicht beieinander liegende und überlagerte Ringe des Hydroxylapatits. Die Lagen der Intensitätsbelegungen der Ringe (die Knoten) ändern sich mit unterschiedlichen Winkeln für ω . Das Vorhandensein einer Vorzugsorientierung ist somit belegt. Für die weitere Auswertung des Datensatzes kann das Rietveldprogramm MAUD verwendet werden. Aufgrund der sehr zeitaufwendigen Bearbeitung wurde jedoch auf eine weitere Auswertung zugunsten der Auswertung der Datensätze eines Taschenkrebsses (siehe Kapitel 6.6.1) und menschlichen Zahnschmelzes (siehe Kapitel 6.6.3) verzichtet.

6.6.6. Elfenbein

Für die untersuchte Probe des Elfenbeins wurden unter verschiedenen Winkeln für ω (parallel und senkrecht zur Faserrichtung) Transmissionsaufnahmen mit einem Flächendetektor (Debye-Scherrer-Aufnahmen - siehe hierzu auch Kapitel 4.2 "Synchrotronmessungen" sowie Abbildung 24 und Abbildung 26) mit einer Messzeit von 60s je Bild aufgenommen. Der Primärstrahl war auf 1,5x1,5mm eingeschränkt, die Wellenlänge betrug 0,104Å. Abbildung 102 zeigt die Aufnahme parallel zur Faserrichtung und Abbildung 103 die Aufnahme senkrecht zur Faserrichtung.

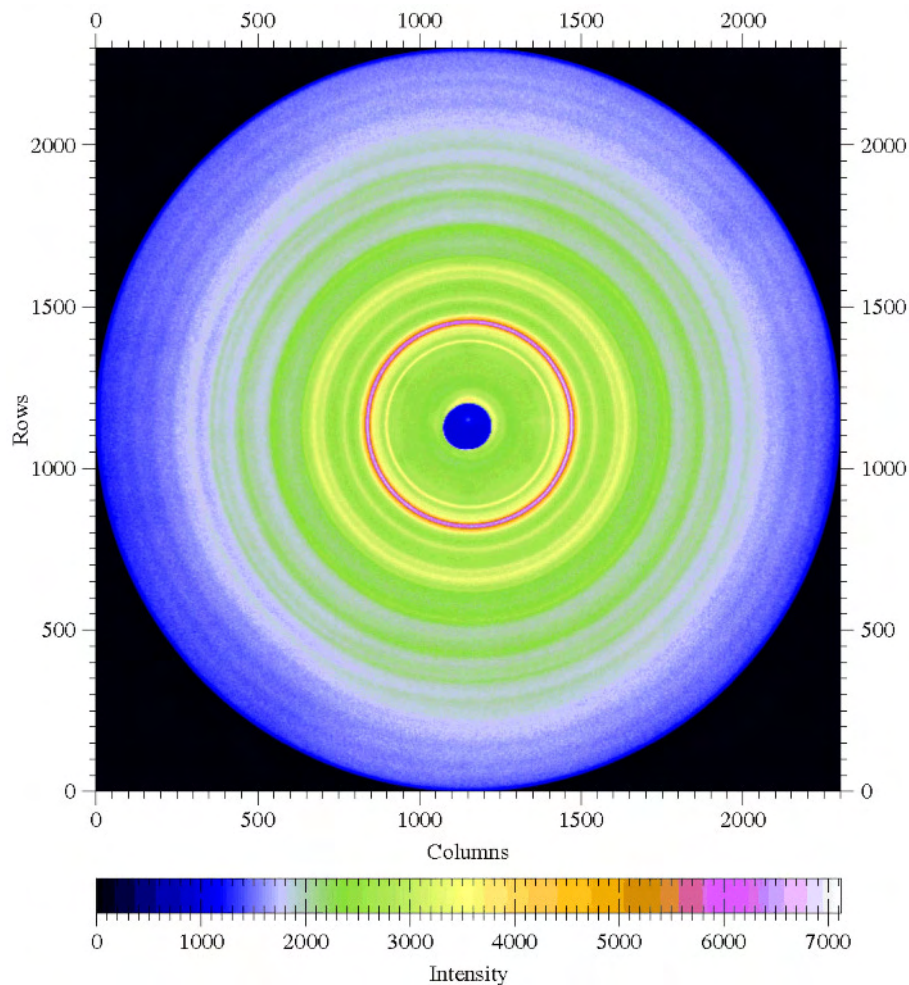


Abbildung 102: Transmissionsaufnahme der Probe des Elfenbeins, parallel zur Faserrichtung durchstrahlt. Dargestellt ist die Transmissionsaufnahme parallel zur Faserrichtung des Elfenbeins. Bei genauer Betrachtung der zahlreichen und dicht beieinander liegenden Ringe der Debye-Scherrer-Kegel zeigt sich eine gleichmäßige Intensitätsverteilung über die einzelnen Ringe. Intensitätsknoten, die auf das Vorhandensein einer Textur schließen lassen, sind praktisch nicht zu erkennen.

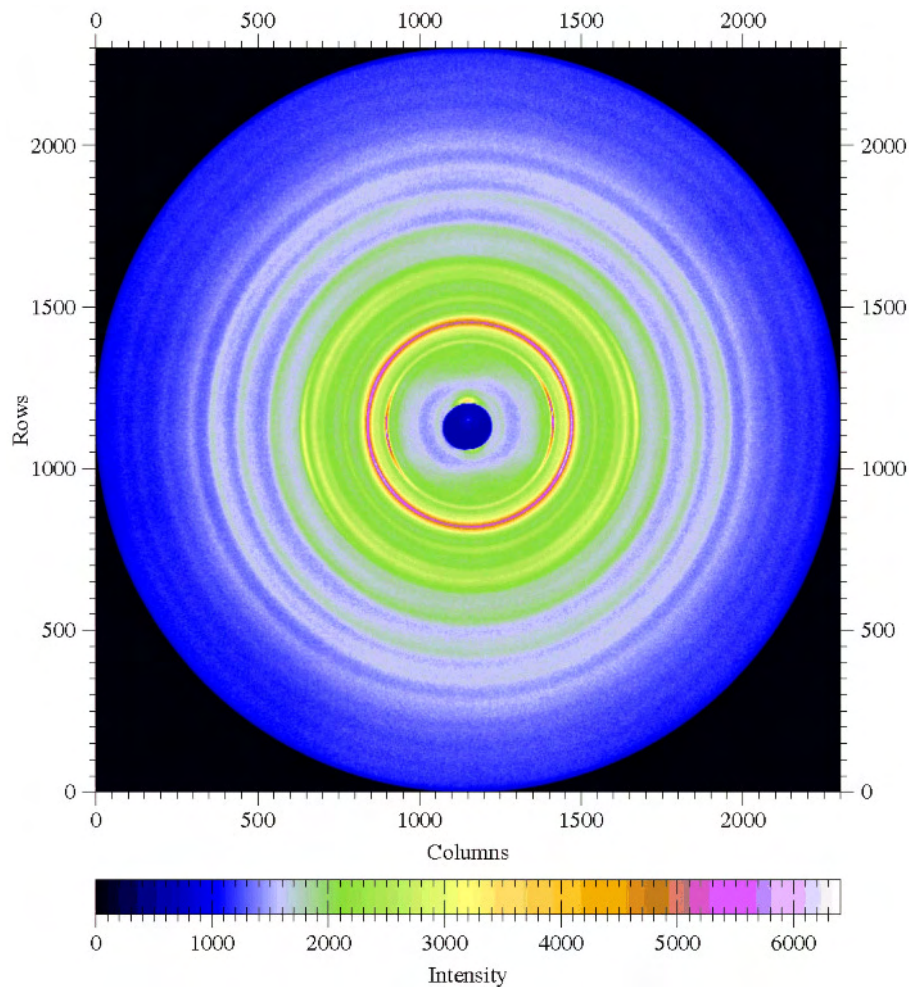


Abbildung 103: Transmissionsaufnahme der Probe des Elfenbeins, senkrecht zur Faserrichtung durchstrahlt. Dargestellt ist die Transmissionsaufnahme senkrecht zur Faserrichtung des Elfenbeins. Bei genauer Betrachtung der zahlreichen und dicht beieinander liegenden Ringe der Debye-Scherrer-Kegel zeigt sich hier keine gleichmäßige Intensitätsverteilung über die einzelnen Ringe. Intensitätsknoten sind besonders bei den inneren Ringen zu erkennen. Das Vorhandensein texturierter Ringe lässt auf eine Vorzugsorientierung der Kristallite in der Probe schließen.

Die beiden Aufnahmen des Elfenbeins zeigen einerseits regellose Ringe mit gleichmäßiger Intensitätsverteilung (Aufnahme parallel zur Faserrichtung - Abbildung 102) und andererseits texturierte Ringe (Aufnahme senkrecht zur Faserrichtung - Abbildung 103). Bereits aus diesen Informationen können Rückschlüsse auf die vorliegende Textur gezogen werden (siehe Kapitel 7.4 "Vergleich der Ergebnisse der weiteren Biomaterialien").

6.6.7. Buchenholz

Für die untersuchte Probe des Buchenholzes (*Fagus sylvatica*) wurden in einer "Step-Messung" unter verschiedenen Winkeln für ω Transmissionsaufnahmen mit einem Flächendetektor (Debye-Scherrer-Aufnahmen - siehe hierzu auch Kapitel 4.2 "Synchrotronmessungen" sowie Abbildung 24 und Abbildung 26) aufgenommen. Der Winkelbereich für ω lief dabei von -90° bis $+90^\circ$ (möglich, da die Probe ein Zylinder war) in 2° Schritten mit einer Messzeit von 90s je Bild (insgesamt 91 Bilder wurden aufgenommen). Der Primärstrahl war auf $1 \times 1 \text{ mm}$ eingeschränkt, die Wellenlänge betrug $0,127 \text{ \AA}$. In Abbildung 104 sind ausgewählte Transmissionsbilder der Probe zu sehen.

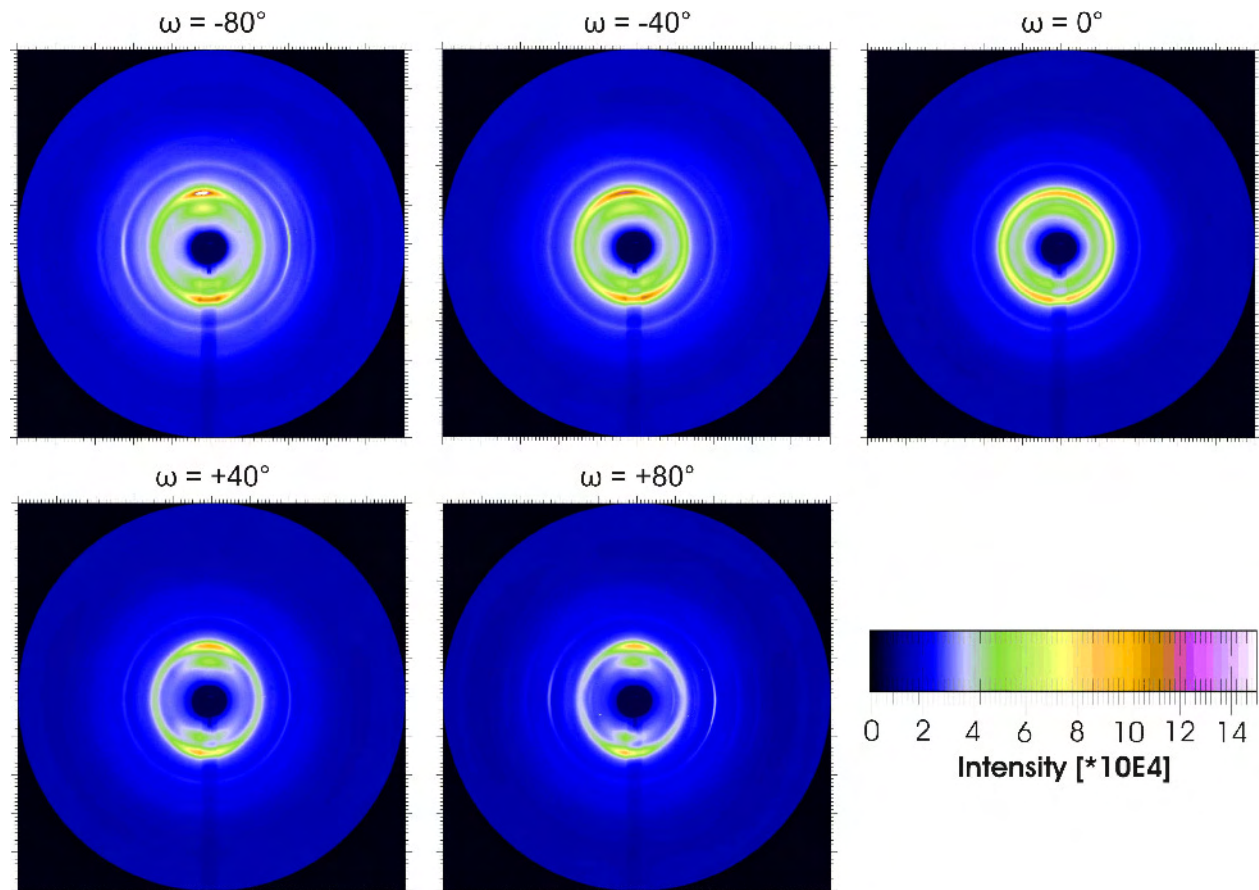


Abbildung 104: Transmissionsaufnahmen unter verschiedenen ω -Winkeln der Probe des Buchenholzes (*Fagus sylvatica*). Dargestellt sind Transmissionsaufnahmen unter den Winkelstellungen -80° , -40° , 0° , $+40^\circ$ und $+80^\circ$ für ω . Die Intensitätsskalierung ist für alle Aufnahmen gleich gewählt und in der rechten unteren Ecke der Abbildung dargestellt. Bei genauer Betrachtung der Ringe der Debye-Scherrer-Kegel zeigt sich keine gleichmäßige Intensitätsverteilung über die einzelnen Ringe, sondern dass aufgrund der vorhandenen Textur Intensitätsknoten auf den Ringen existieren. Die Verteilung der Knoten auf den Ringen ist ebenfalls von der Winkelstellung ω abhängig.

Die in Abbildung 104 dargestellten Transmissionsaufnahmen des Buchenholzes zeigen wenige, jedoch deutlich texturierte Ringe. Die Lagen der Intensitätsbelegungen der Ringe (die Knoten) ändern sich mit unterschiedlichen Winkeln für ω . Das Vorhandensein einer Vorzugsorientierung ist somit belegt. Für die weitere Auswertung des Datensatzes kann das Rietveldprogramm MAUD verwendet werden. Aufgrund der sehr zeitaufwendigen Bearbeitung wurde jedoch auf eine weitere Auswertung zugunsten der Auswertung der Datensätze eines Taschenkrebses (siehe Kapitel 6.6.1) und menschlichen Zahnschmelzes (siehe Kapitel 6.6.3) verzichtet.

6.6.8. Schale eines Hühnereies

Für die untersuchte Probe der Schale eines Hühnereies wurde eine Transmissionsaufnahme mit einem Flächendetektor (Debye-Scherrer-Aufnahmen - siehe hierzu auch Kapitel 4.2 "Synchrotronmessungen" sowie Abbildung 24 und Abbildung 26) mit einer Messzeit von 60s aufgenommen. Der Primärstrahl war auf 1,5x1,5mm eingeschränkt, die Wellenlänge betrug 0,104Å. Die Aufnahme ist nachfolgend in Abbildung 105 zusehen.

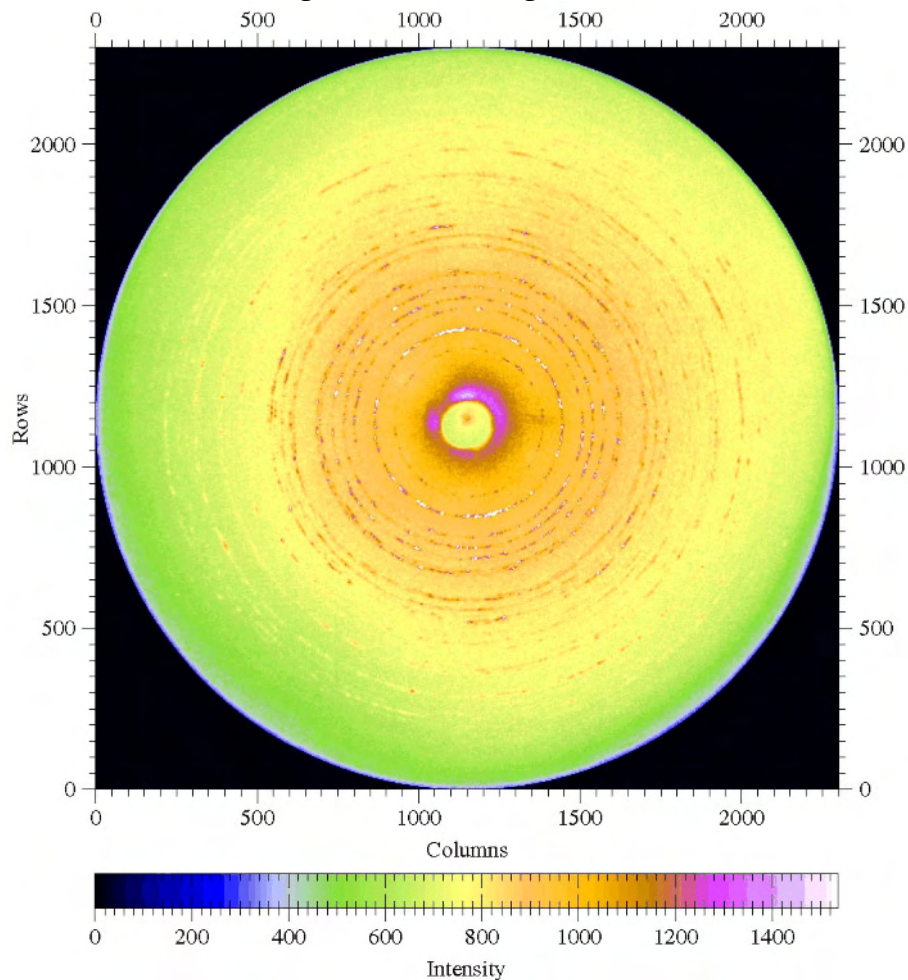


Abbildung 105: Transmissionsaufnahme der Schale eines Hühnereies. Dargestellt ist die Transmissionsaufnahme der Schale eines Hühnereies. Bei genauer Betrachtung der Aufnahme zeigen sich zahlreiche und dicht beieinander liegende Ringe der Debye-Scherrer-Kegel. Die Intensitätsverteilung über die einzelnen Ringe ist nicht gleichmäßig, was auf das Vorhandensein einer Vorzugsorientierung der Kristallite in der Probe schließen lässt.

Die in Abbildung 105 dargestellten Ringe der Debye-Scherrer-Kegel zeigen schwach texturierte Ringe (ungleichmäßige Intensitätsbelegung der Ringe), wobei man weiterhin relativ große "Spots" einzelner Kristallite auf den Ringen erkennen kann.

7. Vergleich der Ergebnisse und Diskussion

7.1. Ergebnisse der Texturberechnungen für den Hummer

Die Vielzahl der Texturberechnungen für die Chitin- sowie die Calcit-Phase des Exoskeletts des amerikanischen Hummers lassen sich anhand der in den Kapiteln 6.2 "Ergebnisse aller Texturberechnungen für die Chitin-Phase" und 6.3 "Ergebnisse aller Texturberechnungen für die Calcit-Phase" dargestellten Ergebnisse nun vergleichen. Dabei werden die Ergebnisse nachstehend anhand ihrer jeweiligen Aussage bzw. ihres Probenortes zusammengefasst dargestellt bzw. erläutert.

Alle untersuchten Proben des Hummers zeigen zunächst die gleichen Texturkomponenten der Chitin-Phase (vergleiche hierzu Tabelle 14, Tabelle 15 und Tabelle 16). Die einzelnen Texturkomponenten sind in Tabelle 13 aufgelistet. Da sich die vorgefundenen Texturen der Chitin-Phase für die verschiedenen untersuchten Körperteile des Hummers gleichen, zeigt dieser Fakt eine erste Übereinstimmung mit dem aus der Literatur bekannten, strukturellen Aufbau der Hummerschale (vergleiche hierzu Kapitel 5.1.1 "Biologie des Hummers *Homarus americanus*" sowie insbesondere Abbildung 33). Der Aufbau wird in der Literatur als über alle Körperteile hinweg gleich beschrieben. Das strukturelle Merkmal der Lage der Chitinketten ist demnach auch als für alle Körperteile gleich anzusehen. Die Chitinketten werden in ihrer Lage als meist parallel zur Oberfläche des Exoskeletts beschrieben, wobei sie jedoch eine freie Drehbarkeit um die Oberflächennormale haben, wodurch die "twisted-plywood" oder auch "Bouligand-Struktur" entsteht (vergleiche Kapitel 5.1.1 "Biologie des Hummers *Homarus americanus*"). Genau diese in der Literatur beschriebene Lage der Chitinketten konnte auch in den hier untersuchten Proben des Exoskeletts nachgewiesen werden. Da die räumliche Lage der Elementarzelle von Chitin im Probenkoordinatensystem durch die Texturberechnung bekannt ist, kann weiterhin mit der Information, dass sich die einzelnen Chitin-Moleküle über ihre c-Achse zu Ketten verbinden (Minke & Blackwell 1977, Saito et al. 1995, Raabe et al. 2006), die räumliche Lage der Chitinketten berechnet werden. Die räumliche Lage der Chitinketten ist in dieser Arbeit durch den Winkel γ definiert (siehe Abbildung 63), wobei $\gamma = 0^\circ$ bedeutet, dass die Chitinketten parallel zur Oberfläche sind. Die Lage der Chitinketten in den einzelnen Proben kann im Kapitel 6.2 "Ergebnisse aller Texturberechnungen für die Chitin-Phase" (Tabelle 14, Tabelle 15 und Tabelle 16) nachgeschlagen werden. Zusammenfassend kann dazu gesagt werden, dass die Berechnung der Lage der Chitinketten ergab, dass praktisch alle Ketten parallel zur Oberfläche liegen und eine freie Drehbarkeit um die Normalrichtung der Probe haben. Wie bereits erwähnt, decken sich diese Messergebnisse mit den Angaben aus der Literatur. Einige, allerdings auch nur sehr schwache, Texturkomponenten ergeben eine Abweichung der Chitinketten von 5° bzw. 17° zur Oberfläche. Diese Abweichungen sind als natürliche Schwankungen zu sehen, da die Hummerschale zum einen gekrümmt ist (die Proben wurden eigentlich so gewählt, dass sich fast keine Krümmung ergab) und es zum anderen im Exoskelett auch ein Porenkanalsystem gibt (vergleiche Kapitel 5.1.1 "Biologie des Hummers *Homarus americanus*"), wodurch einige wenige Chitinketten wohl auch quer oder senkrecht durch den Raum laufen können. Abschließend ist zu den Texturuntersuchungen der Chitin-Phase des Exoskeletts zu sagen, dass sich durch diese Untersuchungen die bereits in der Literatur wiedergegebene Lage (parallel zur Oberfläche) der Chitinketten bestätigen ließ und dass sich keine Unterschiede in den Texturen der verschiedenen untersuchten Körperteile ergaben. Die Chitinketten sind somit in allen untersuchten Proben parallel zur Oberfläche angeordnet.

Bei den Texturberechnungen für die Calcit-Phase fällt zunächst auf, dass es für jedes untersuchte Körperteil des Hummers eine charakteristische Textur gibt, die in allen Proben des jeweiligen Körperteils gleichermaßen wieder zu finden ist. Im Gegensatz zur Chitin-Phase zeigt die Calcit-Phase also eine "bauteilabhängige" Textur. Die verschiedenen Texturen der untersuchten Körperteile ("crusher claw", "pincher claw" und "carapace") sind in den Kapiteln 6.3.1, 6.3.2 und 6.3.3 beschrieben.

7.2. Ergebnisse der Berechnung des Elastizitätsmoduls der Calcit-Phase für den Hummer

Aus den Ergebnissen der Texturuntersuchungen in Verbindung mit den elastischen Einkristallkonstanten lassen sich physikalische Eigenschaften, wie z.B. das Elastizitätsmodul in Abhängigkeit von verschiedenen Probenrichtungen, berechnen (siehe hierzu auch Kapitel 3.8 "Berechnung physikalischer Eigenschaften aus der Textur"). Für die beiden untersuchten Phasen Chitin und Calcit waren zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeit jedoch die elastischen Einkristallkonstanten nur für Calcit bekannt, so dass eine Berechnung nur für diese Phase durchführbar ist. Jedoch können noch weitere Gründe gefunden werden, warum eine solche Berechnung speziell für die Calcit-Phase sehr sinnvoll ist. Beispielsweise zeigt die Chitin-Phase keine Unterschiede in den vorgefundenen Texturen der untersuchten Körperteile. Zweifellos sind jedoch die mechanischen Anforderungen an die untersuchten "Bauteile" verschieden bzw. haben sie verschiedene, spezielle Aufgaben. Die "mechanische" Aufgabe des "carapace" z.B. ist es, in erster Linie die inneren Organe abzuschirmen und somit den Körper zu beschützen. Da die Calcit-Phase für jedes untersuchte Körperteil eine spezielle Textur aufweist (vergleiche Kapitel 6.3 "Ergebnisse aller Texturberechnungen für die Calcit-Phase"), ist es nahe liegend anzunehmen, dass die erforderlichen, mechanischen Unterschiede der verschiedenen "Bauteile" zumindest zu einem großen Teil in der für jedes "Bauteil" verschiedenen Vorzugsorientierung der Calcit-Kristallite begründet ist. Somit lassen sich wichtige Informationen über die mechanisch begründete Anisotropie des Elastizitätsmoduls bereits aus der Berechnung dieser Eigenschaft allein für die Calcit-Phase gewinnen. Dabei sollte man jedoch berücksichtigen, dass die berechneten Zahlenwerte des Elastizitätsmoduls sich nur auf die Calcit-Phase beziehen und nicht auf die gesamte, mehrphasige Hummerschale. Aus diesem Grund wird im Folgenden auch vielmehr die Anisotropie selbst als die reinen Zahlenwerte diskutiert.

Die Anisotropie des Elastizitätsmoduls der "crusher claw" z.B. zeigt für alle untersuchten Proben die größten Zahlenwerte in der Ebene, die von Längs- und Querrichtung aufgespannt wird ($\delta=0^\circ$), also in der Ebene der Probenoberfläche oder einer dazu parallelen Ebene.

Die Hauptaufgabe der kräftigen (und großen) "crusher claw" ist es, die Panzer bzw. Schalen von Beutetieren zu "knacken". Das bedeutet, die mechanische Aufgabe der "crusher claw" ist es, einen möglichst hohen Widerstand der beim "Knacken" auftretenden Verformung der beiden Scherenteile entgegenzusetzen. Ein hoher Wert des Elastizitätsmoduls in der Ebene der Probenoberfläche bewirkt genau dieses gewünschte Verhalten. Wie z.B. in Abbildung 68 zu sehen ist, zeigen alle Proben der "crusher claw" genau diese Anisotropie. Geringe Werte sind demnach - wie zu erwarten - in der Normalrichtung zu finden.

Die schwächere (und kleinere) "pincher claw" wird vom Hummer hauptsächlich zum Halten und Manipulieren kleinerer Dinge benutzt. Mit ihr müssen keine großen Kräfte übertragen werden. Die Anisotropie des Elastizitätsmoduls zeigt folgerichtig demnach auch nicht die größten Werte in der Ebene, die von Längs- und Querrichtung aufgespannt wird ($\delta=0^\circ$), sondern in der Normalrichtung ($\delta=90^\circ$), wobei die Stärke der Anisotropie nicht so sehr ausgeprägt ist, im Vergleich zu den Proben der "crusher claw", was gut daran zu sehen ist,

dass der in Abbildung 75 gezeigte Modellkörper für die "pincher claw" fast einer Kugel (isotroper Fall) entspricht, wobei er jedoch tatsächlich ein Rotationsellipsoid ist. Ein möglicher Grund, weshalb die "pincher claw" geringfügig höhere Werte in der Normalrichtung zeigt als in allen anderen Richtungen, könnte im Artverhalten des Hummers begründet sein. Wenn zwei Hummer z.B. um Territorium miteinander kämpfen (im Fall des Aufeinandertreffens von zwei Männchen sind auch Kämpfe um Weibchen möglich), dann versuchen sie sich gegenseitig an den Scheren zu greifen und den Rivalen auf den Rücken zu werfen. Die Interaktion der Scheren von zwei Individuen A und B bei diesem Vorgehen ist schematisch in Abbildung 106 dargestellt.

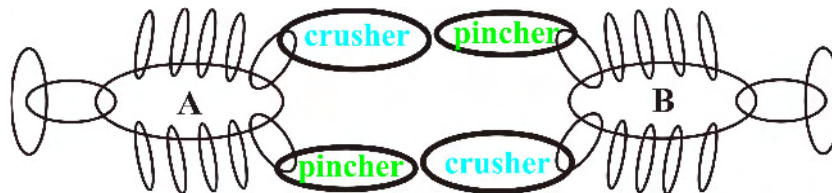


Abbildung 106: Schema der Interaktion der Hummerscheren zweier Individuen während einer Auseinandersetzung. Kommt es zu einem Kampf zweier Individuen A und B, so ist die Interaktion der Scheren so, dass z.B. die "pincher claw" des Individuums A mit der "crusher claw" des Individuums B agiert. Dabei besteht prinzipiell die Gefahr, dass die "pincher claw" des Individuums A von der "crusher claw" des Individuums B zerbrochen wird.

Wie in Abbildung 106 zu sehen ist, ist die Interaktion der Scheren zweier Hummer bei einem Kampf normalerweise so, dass die "pincher claw" des einen Individuums mit der "crusher claw" des anderen agiert. Dabei besteht prinzipiell die Gefahr, dass die "pincher claw" des einen Individuums von der starken "crusher claw" des anderen Individuums zerbrochen wird. Um genau diesem Zerbrechen entgegenzuwirken, wäre es sinnvoll, einen hohen Wert des Elastizitätsmoduls in der Normalrichtung (der Richtung der wohl größten Krafteinwirkung bei der in Abbildung 106 beschriebenen Interaktion) zu haben. Allerdings muss die "pincher claw" auch stabil bzw. fest genug sein, um ein sicheres Festhalten zu ermöglichen (was wiederum einen hohen Wert in der Ebene, die von Querrichtung und Längsrichtung aufgespannt wird, erfordert). Die berechnete Anisotropie des Elastizitätsmoduls für die "pincher claw" (siehe z.B. Abbildung 70) zeigt genau die Kombination aus beiden vorhergehend beschriebenen Anforderungen. Es werden gleichfalls hohe Werte in der Normalrichtung sowie in der Ebene der Probenoberfläche gefunden, wobei jedoch die Werte in der Normalrichtung etwas höher liegen. Die Ausprägung (Stärke) der Anisotropie ist bei den Proben der "pincher claw" von allen Proben am geringsten.

Der "carapace" hat für den Hummer primär eine schützende Funktion. Er soll die weiter innen liegenden Weichteile vor möglichen Angreifern bewahren und muss somit einen maximalen Widerstand gegen Penetration gewähren. Somit sollten die höchsten Werte des anisotropen Elastizitätsmoduls in der Normalrichtung zu finden sein. Bei der Betrachtung der Abbildung 72 z.B. lässt sich erkennen, dass die untersuchten Proben des "carapace" genau diesen Trend widerspiegeln. Die höchsten Werte sind in der Normalrichtung zu finden und weiterhin ist zu erkennen, dass die Proben des "carapace" auch die höchsten Zahlenwerte aller Proben überhaupt aufweisen. Auch beim "carapace" lässt sich also eine einfache und logische Verbindung zwischen der vorgefundenen bzw. berechneten Anisotropie des Elastizitätsmoduls und den tatsächlichen, mechanischen Anforderungen an das jeweilige Bauteil finden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das Exoskelett des Hummers primär eine Schutzfunktion hat. Dieser Schutz kann am Besten gewährt werden, wenn besonders in der Normalrichtung hohe Werte des Elastizitätsmoduls zu finden sind (wie bei den Proben des "carapace"). Spezielle Aufgaben, wie z.B. das Zerstören anderer Exoskelette von Beutetieren,

machen es jedoch erforderlich, dieses Schutzprinzip zugunsten der besseren oder auch leichteren Nahrungsaufnahme zu ändern. Somit hat die "crusher claw" die größten Werte in der Ebene, die von Längs- und Querrichtung aufgespannt wird. Die "pincher claw" bildet gewissermaßen einen Mix aus den beiden Funktionen "Schutz" (carapace) und "hohe Greifkraft" ("crusher claw") und hat somit eine nur gering ausgeprägte Anisotropie des Elastizitätsmoduls aufzuweisen. Die vorgefundenen Anisotropien des Elastizitätsmoduls der verschiedenen "Bauteile" spiegeln also eigentlich genau die jeweiligen mechanischen Anforderungen an das Bauteil wider und können so theoretische Überlegungen bestätigen.

7.3. Orientierungsbeziehung zwischen Calcit und Chitin im Hummer

Wie in Kapitel 6.5 "Orientierungsbeziehung zwischen Calcit und Chitin im Hummer" beschrieben, konnte ein Zusammenhang zwischen der Orientierung der Polfigur (034) der Chitin-Phase und der Polfigur (11-3) der Calcit-Phase nachgewiesen werden.

Orientierungsbeziehungen zwischen verschiedenen Phasen eines Werkstoffes sind bei biologischen Materialien bereits bekannt. Dabei geht es meistens z.B. um das gezielt orientierte Aufwachsen einer Phase auf das Substrat einer anderen Phase.

Bei dem komplexen strukturellen Aufbau des Exoskeletts des Hummers (siehe hierzu z.B. Abbildung 33) ist es daher auch leicht vorstellbar, dass sich die Calcit-Phase sehr gezielt in die vorhandene Chitin-Matrix einbindet und es somit eine spezielle Orientierungsbeziehung gibt, durch die die Chitin-Matrix je nach Orientierung der Calcit-Phase in bestimmten Raumrichtungen z.B. verstärkt wird. Diese Überlegungen würden sich auch mit denen in Kapitel 7.2 "Ergebnisse der Berechnung des Elastizitätsmoduls der Calcit-Phase für den Hummer" decken, wobei die Anpassung der (anisotropen) physikalischen Eigenschaften der unterschiedlichen Bauteile an die jeweiligen mechanischen Anforderungen wohl zu einem Großteil in der für jedes "Bauteil" unterschiedlichen Textur der Calcit-Phase begründet ist, im Gegenteil zu der über alle "Bauteile" gleichen Textur der Chitin-Phase. Es ist aufgrund dieser Überlegungen also anzunehmen, dass es eine spezielle Orientierungsbeziehung zwischen den beiden Phasen Chitin und Calcit geben sollte.

Die genaue Charakterisierung der Orientierungsbeziehung über den bereits aus Kapitel 6.5 "Orientierungsbeziehung zwischen Calcit und Chitin im Hummer" bekannten Fakt, dass eine 60° Beziehung zwischen den Polfiguren (11-3) der Calcit-Phase und (034) der Chitin-Phase besteht, ist jedoch keinesfalls trivial. Da die Texturen der Calcit- bzw. Chitin-Phase in beiden Fällen aus mehreren Komponenten bestehen, die ihrerseits jeweils ϕ_1 -Fasern im Eulerraum darstellen, kann es keine eindeutige Orientierungsbeziehung geben, die sich durch eine Kombination von (hkl) und $[uvw]$ für Chitin bzw. Calcit beschreiben lässt. Vielmehr sind jeweils alle möglichen Kombinationen der einzelnen Texturkomponenten heranzuziehen, um die Orientierungsbeziehung zu beschreiben. Das bedeutet, die für alle "Bauteile" gleichen Texturkomponenten der Chitin-Phase können mit den jeweils für das "Bauteil" charakteristischen Texturen der Calcit-Phase kombiniert werden. Am einfachsten kann dies am Beispiel der "pincher claw" gezeigt werden, da in diesem Fall die Textur der Calcit-Phase nur aus einer einzelnen Komponente, einer (001) ϕ_1 -Faser, besteht. Diese Textur bedeutet, dass die (001) Netzebene des Calcit parallel zur Probenoberfläche liegt und eine freie Drehbarkeit um die Probennormale hat. Ebenfalls parallel zur Oberfläche und mit der gleichen freien Drehbarkeit liegen die Netzebenen (230), (175), (273) und (010) von Chitin. Jede dieser Netzebenen von Chitin kann nun mit der Netzebene (001) von Calcit kombiniert werden. Bereits aus diesem Beispiel wird ersichtlich, dass eine genaue Charakterisierung der Orientierungsbeziehung über die Nennung der bereits in Kapitel 6.2 und 6.3 genannten ϕ_1 -Fasern und die bereits beschriebene 60° Beziehung (Kapitel 6.5) hinaus wenig sinnvoll ist.

Abschließend bleibt zu sagen, dass es eine Orientierungsbeziehung zwischen der Calcit- und der Chitin-Phase im Hummer gibt und dass diese Orientierungsbeziehung eine sehr komplexe Kombination widerspiegelt.

7.4. Vergleich der Ergebnisse der weiteren Biomaterialien

In diesem Kapitel sollen die verschiedenen Ergebnisse der weiteren Biomaterialien verglichen und diskutiert werden, obwohl nicht für alle Materialien eine vollständige Texturanalyse durchgeführt werden konnte.

Als Ergebnis der Texturuntersuchungen am Exoskelett des **Taschenkrebses** kann auf die vorgefundene (001) ϕ_1 -Fasertextur der Calcit-Phase (siehe Kapitel 6.6.1 "Taschenkrebs") verwiesen werden. Da das Exoskelett des Taschenkrebses praktisch vollständig aus Calcit besteht, kann in diesem Fall die vorgefundene Textur auch auf das gesamte Probenvolumen übertragen werden, was bedeutet, dass die Calcit-Kristallite in der Probe mit ihrer (001) Netzebene parallel zur Oberfläche liegen, wobei sie eine freie Drehbarkeit um die Probenormalrichtung aufweisen. Eine solche Orientierung zur Basisebene des Calcits ist bei einphasigen biologischen Werkstoffen, die aus Calcit bestehen, nicht ungewöhnlich (Chateigner et al. 1999 & Chateigner et al. 2000). Somit kann mit großer Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden, dass die vorgefundene Textur auch auf große Teile des Restes des Thorax des Taschenkrebses übertragen werden kann und dieses Körperteil damit hinreichend bezüglich seiner Textur charakterisiert werden konnte.

Zu den erhobenen Messdaten des **Pfeilschwanzkrebses** kann zunächst gesagt werden, dass es nicht möglich war, verwertbare Daten zu erhalten, obwohl verschiedene Messtechniken und Wellenlängen zur Untersuchung benutzt wurden (vergleiche Kapitel 6.6.2 "Pfeilschwanzkrebs"). Wie bereits aus der Literatur bekannt (Vernberg & Vernberg 1983), konnte damit bestätigt werden, dass der Pfeilschwanzkrebs in seinem Exoskelett kristalline Bestandteile nur in einem sehr geringen Maß einbaut, so dass keine kristallinen Reflexe gemessen werden konnten. Bei den Untersuchungen konnte jedoch festgestellt werden, dass sich der auftretende, amorphe Halo (vergleiche Kapitel 6.6.2) mit einer größeren Wellenlänge ($\text{Cu}_{K\alpha} \approx 1,54\text{\AA}$) besser auflösen ließ als mit einer kleinen Wellenlänge (Synchrotronstrahlung $\approx 0,164\text{\AA}$).

Für die untersuchte Probe des **menschlichen Zahnschmelzes** konnte eine komplette Texturanalyse durchgeführt werden. Die vorgefundene Textur ist eine ϕ_2 -Fasertextur des Hydroxylapatits, die sich durch den Eulerraum entlang des Wertepaars $\phi_1=105^\circ$ und $\Phi=35^\circ$ über den gesamten ϕ_2 -Bereich erstreckt. Wie bereits in Kapitel 6.6.3 beschrieben, lässt sich die vorgefundene ϕ_2 -Fasertextur auch als eine freie Drehbarkeit um die Flächennormale einer um 30° um die Normalrichtung verdrehten und um 45° um die bereits verdrehte Querrichtung verkippten Netzebene (002) (ausgehend von einer Anfangslage der Netzebene (002) parallel zur Probenoberfläche) beschreiben. Aus dieser freien Rotation entsteht die vorgefundene ϕ_2 -Fasertextur. Betrachtet man nun aufmerksam die in Abbildung 38 dargestellte Orientierung der Probe und besonders die schematisch eingezeichnete Orientierung der Prismen im Zahnschmelz (nach Avery 1994 und Ten Cate 1998), so fällt auf, dass die Lage der Prismen in etwa der vorher beschriebenen Verkipfung bzw. Verdrehung entspricht (siehe hierzu Abbildung 107).

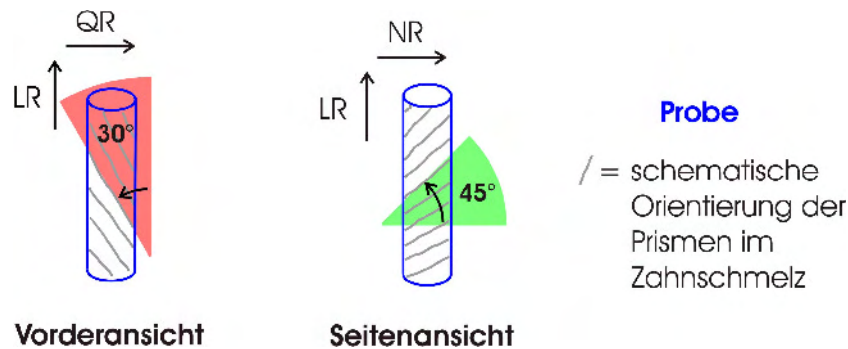


Abbildung 107: Schematische Darstellung zur Orientierung der Hydroxylapatit-Prismen in der untersuchten Probe des menschlichen Zahnschmelzes. Abgebildet ist die Vorder- und Seitenansicht der untersuchten Probe (definiert nach dem verwendeten Koordinatensystem, das durch LR = Längsrichtung, QR = Querrichtung und NR = Normalrichtung gekennzeichnet ist). Die Prismen in der Probe sind um ca. 30° um die Normalrichtung (NR) verdreht, dargestellt durch den roten Kreisbogen auf der linken Seite der Abbildung, und um ca. 45° um die Querrichtung (QR) verdreht, dargestellt durch den grünen Kreisbogen.

Abbildung 107 verdeutlicht noch einmal genau die räumliche Lage der Prismen des Hydroxylapatits in der untersuchten Probe. Da, wie bereits erwähnt, die Lage der Prismen in etwa mit der Lage der verkippten Rotationsachse (Abbildung 98), aus deren freier Drehung die ϕ_2 -Fasertextur entsteht, übereinstimmt, und weiterhin diese Rotationsachse auch gleichzeitig die Flächennormale der (002) Netzebene ist, lassen sich über den kristallographischen Aufbau der Prismen die nachfolgend beschriebenen Aussagen machen.

Die Längsachse der Prismen fällt in etwa mit der Flächennormalen der (002) Netzebene zusammen, da beide in gleicher Art und Weise verkippt sind.

Die vorgefundene Textur entsteht aus der freien Drehung um die Flächennormale der, wie vorhergehend beschrieben, verkippten Netzebene (002).

Würde man die Orientierung der Kristallite aus der Längsrichtung der Prismen betrachten, so würde man orthogonal auf die Netzebene (002) blicken, welche eine freie Drehbarkeit um die Blickrichtung aufweist.

Kombiniert man diese Informationen und vergleicht diese mit der Definition einer ϕ_1 -Fasertextur (vergleiche hierzu Kapitel 3.7 "Fasertexturen"), so fällt auf, dass man die vorgefundene Textur auch als eine (002) ϕ_1 -Fasertextur bezeichnen kann, wenn man das Probenkoordinatensystem ändert. Dazu muss man das Koordinatensystem nur so transformieren, dass die neue Normalrichtung mit der Längsrichtung der Prismen übereinstimmt. Die dafür notwendige Transformation ist bereits bekannt. Es ist die Drehung um 30° um die Normalrichtung und um 45° um die bereits verdrehte Querrichtung. Die gedanklich nur schwer vorzustellende Orientierung der Kristallite für die ϕ_2 -Fasertextur kann also in eine leicht nachvollziehbare Orientierung der Kristallite einer ϕ_1 -Fasertextur durch eine Transformation des Probenkoordinatensystems überführt werden. Damit ergibt sich der kristallographische Aufbau der Prismen, aus der Längsrichtung der Prismen gesehen, als eine einfache Stapelung von (002) Netzebenen, die jeweils eine freie Drehbarkeit um ihre Flächennormale haben (oder anders gesagt, aus einer (002) ϕ_1 -Fasertextur, wenn man die Orientierungen aus dieser Richtung, der Prismenlängsachse, betrachtet).

Um diese Interpretation der Textur endgültig zu sichern, müssten noch weitere Proben untersucht werden, die dann jeweils eine andere Ausgangsorientierung der Prismen aufweisen sollten, so dass der Zusammenhang zwischen Orientierung der Prismen und der Orientierung der Rotationsachse der Polfiguren sicher nachgewiesen werden kann. Auch sollten die Proben von der Texturuntersuchung abgesehen zukünftig auch lichtmikroskopisch, bzw. mit einem Rasterelektronenmikroskop untersucht werden, um die genaue Lage der Zahnschmelzprismen für die jeweilige Probe zu bestimmen um so den bereits erwähnten Zusammenhang zwischen der Orientierung der Prismen und der Orientierung der Rotationsachse der Polfiguren zu

bestätigen. Bis dahin stellt die hier aufgezeigte Interpretation einen Weg dar, der die Ergebnisse der Texturuntersuchungen mit den vorgegebenen Informationen über den strukturellen Aufbau logisch verknüpft.

Die Untersuchungen des **Zahns eines Hausschweins** geben Hinweise auf das Vorhandensein einer Textur. Da hierbei Zahnschmelz und Dentin untersucht worden sind, konnte die bereits aus der Literatur bekannte, gleiche stoffliche Zusammensetzung der beiden Substanzen (Dorozhkin 2007) nachvollzogen werden. Auch scheinen beide Substanzen eine sehr ähnliche Textur aufzuweisen, da die Intensitätsbelegung der Ringe in beiden Transmissionsbildern (Abbildung 99) gleich zu sein scheint. Über den kristallographischen Aufbau lässt sich aufgrund der engen Verwandtschaft im strukturellen Aufbau zwischen Zahnschmelz vom Schwein und vom Menschen nur vermuten, dass er dem des menschlichen Zahns ähnlich sein sollte.

Im Falle des **Biberzahns** wurden Transmissionsaufnahmen unter verschiedenen Winkeln aufgenommen, womit auch hier klar nachzuweisen war, dass es eine Vorzugsorientierung der Kristallite gibt. Eine vollständige Auswertung der Daten wäre allerdings nur über eine kombinierte Rietveld-Texturanalyse (mit dem Programm MAUD) möglich gewesen. Aufgrund des hohen Zeitaufwandes wurde dieser Datensatz zugunsten der detaillierten Auswertung des menschlichen Zahnschmelzes und des Taschenkrebsses nicht weiter analysiert.

Die Texturuntersuchungen am **Elfenbein** zeigen zunächst einerseits regellose Ringe mit gleichmäßiger Intensitätsverteilung (Aufnahme parallel zur strukturellen Faserrichtung - Abbildung 102) und andererseits texturierte Ringe (Aufnahme senkrecht zur strukturellen Faserrichtung - Abbildung 103). Aus diesen Informationen lässt sich bereits auf die Art der Textur schließen, denn nur bei einer Fasertextur können speziell diese Beobachtungen gemacht werden. Die Drehachse der Faser muss dabei parallel zur strukturellen Faserrichtung liegen. Es können also bereits aus der Verknüpfung der Informationen aus den Transmissionsaufnahmen mit der Orientierung der Probe sowie deren strukturellen Aufbaues grundlegende Informationen gewonnen werden.

Durch die Analyse der gewonnenen Transmissionsbilder des **Buchenholzes** ist es möglich, auch in diesem Material eine Vorzugsorientierung der Kristallite nachzuweisen, da die Intensitätsbelegung der Ringe nicht gleichmäßig ist und sich zudem mit dem Winkel ω ändert. Eine vollständige Auswertung des Datensatzes wäre allerdings auch in diesem Beispiel nur über eine kombinierte Rietveld-Texturanalyse (mit dem Programm MAUD) möglich gewesen, da es z.B. zu zahlreichen Peaküberlappungen kommt. Aufgrund des hohen Zeitaufwandes wurde dieser Datensatz zugunsten der detaillierten Auswertung des menschlichen Zahnschmelzes und des Taschenkrebsses daher nicht weiter analysiert.

Die Transmissionsaufnahme der **Schale des Hühnereies** (Abbildung 105) zeigt zum einen eine Vorzugsorientierung der Kristallite (texturierte Ringe) und zum anderen relativ große "Spots". Diese lassen auf große, kristalline Körner schließen, die demnach schnell gewachsen sein müssen, wenn man bedenkt, dass das Huhn für die Bildung der Schale nur einen Tag benötigt.

Abschließend kann gesagt werden, dass für alle weiteren untersuchten Biomaterialien jeweils interessante Texturmerkmale gefunden werden konnten. Für die Biomaterialien, an denen eine vollständige Texturanalyse vorgenommen werden konnte, lassen sich dabei auch Gemeinsamkeiten erkennen. So zeigt z.B. die Probe des Taschenkrebsses eine ϕ_1 -Fasertextur,

ebenso wie die Chitin-Phase und die Calcit-Phase des Exoskeletts des Hummers. Auch der menschliche Zahnschmelz zeigt eine Fasertextur (φ_2 -Fasertextur), die sich durch eine Transformation des Probenkoordinatensystems (beschrieben in diesem Kapitel weiter vorne und in Kapitel 6.6.3) als eine φ_1 -Fasertextur interpretieren lässt. Aufgrund des strukturell identischen Aufbaues von menschlichen Zähnen und Schweinezähnen ist zu vermuten, dass eine Fasertextur auch als Charakteristikum des Zahnschmelzes bei Hausschweinen zu finden ist. Bei der untersuchten Probe der Biberzahnes ist, bedingt durch den andersartigen strukturellen Aufbau eines Nagezahnes, zu vermuten, dass sich die Textur von der des menschlichen Zahnschmelz unterscheiden sollte, da die mechanischen Anforderungen völlig anders sind, die mineralogische Zusammensetzung jedoch vergleichbar ist. Die Textur stellt also in diesem Fall eine Variationsmöglichkeit dar, mit deren Hilfe es möglich ist, auch bei gleicher Zusammensetzung andere mechanische Aufgaben zu erfüllen. Die Texturuntersuchungen am Elfenbein geben wiederum eindeutige Hinweise auf das Vorhandensein einer Fasertextur. Für die Probe des Buchenholzes lässt sich aus den gewonnenen Messdaten zwar direkt keine Fasertextur ableiten, jedoch scheint es sehr wahrscheinlich, dass auch in diesem Fall eine Fasertextur zu finden sein sollte, da sich die Zellulosefasern im Holz ähnlich ringartig anordnen wie im Falle des Elfenbeins dessen Fasern. Die Schale des Hühnereies zeigt eine ungleichmäßige Intensitätsbelegung der Debye-Scherrer-Ringe. Aus den Messdaten lässt sich nicht auf das Vorhandensein einer Fasertextur schließen.

Nahezu alle untersuchten Biomaterialien zeigen also Merkmale von Fasertexturen, wobei die φ_1 -Fasertextur besonders hervorzuheben ist (bei dieser Textur liegt eine spezifische Netzebene parallel zur Probenoberfläche und besitzt eine freie Drehbarkeit um die Probennormale). Selbst komplexe Texturen, wie die φ_2 -Fasertextur des menschlichen Zahnschmelzes lassen sich durch einfache Transformationen als φ_1 -Fasertexturen interpretieren. Hierbei spielt speziell die Wahl des Probenkoordinatensystems eine wichtige Rolle. Bei Metallen geschieht diese Wahl meistens anhand makroskopischer Merkmale, wie Probenoberfläche oder Walzrichtung. Das Kristallkoordinatensystem ist zumeist fest definiert vorgegeben. Bei biologischen Materialien ist das Kristallkoordinatensystem auch fest definiert, falls die kristallinen Phasen bereits hinreichend charakterisiert sind. Auch die Wahl des Probenkoordinatensystems kann anhand makroskopischer Merkmale wie z.B. der Probenoberfläche geschehen. Wie jedoch anhand des Beispiels der Texturuntersuchung des menschlichen Zahnschmelzes (siehe dazu auch Kapitel 5.2.3 und 6.6.3) bereits dargestellt, kann die Texturinterpretation durch eine Transformation des Probenkoordinatensystems auch stark vereinfacht werden. Diese Transformation orientiert sich dann an der Ausrichtung des "mikrostrukturellen Koordinatensystems", welches durch die Orientierung der mikrostrukturellen Komponenten (wie z.B. den Prismen im Zahnschmelz) festgelegt ist. Man sollte also bei der Wahl des Probenkoordinatensystems nach Möglichkeit auch die Lage des "mikrostrukturellen Koordinatensystems" berücksichtigen und eventuell beide Koordinatensysteme in der Probe zur Deckung bringen. Bei biologischen Untersuchungsmaterialien ist somit neben dem Proben- und Kristallkoordinatensystem auch das "mikrostrukturelle Koordinatensystem" zu betrachten, wodurch auch komplizierte Texturen interpretiert werden können. Besonders hervorzuheben ist dabei in dieser Arbeit der menschliche Zahnschmelz, da diese Texturinterpretation wohl am Anspruchsvollsten ist. Außerdem können auf Grund der hohen Kristallinität und der Einphasigkeit des Materials auch hierfür besonders gut anisotrope physikalische Eigenschaften berechnet werden. Dies ist von großer Bedeutung, da z.B. heute übliche Füllungen von Löchern, wie Gold, Amalgam, Kunststoff oder Keramik, meist härter sind als der Zahnschmelz selbst. Dies kann z.B. bei der Füllung eines Backenzahnes dazu führen, dass der gesunde Zahnschmelz des gegenüberliegenden Zahnes beim Kauen abrasiv beschädigt wird. Dies könnte verhindert werden, wenn man die genauen anisotropen physikalischen Eigenschaften des Zahnschmelzes

kennen würde, denn dann könnte man für die Füllung Materialien mit gleichen oder ähnlichen Eigenschaften verwenden bzw. versuchen, solche Materialien gezielt herzustellen. Aus diesen Gründen ist der menschliche Zahnschmelz das Biomaterial, welches für weitergehende Texturanalysen in Zukunft über diese Dissertation hinaus ausgesucht wurde.

8. Fehlerbetrachtung

Mögliche Fehlerquellen sind zunächst grob in zwei verschiedene Kategorien einzuteilen. Zum einen kann es zu Fehlern bei den Messungen und Berechnungen kommen (siehe hierzu Kapitel 8.1) und zum anderen können Fehlerquellen in den untersuchten biologischen Materialien selber begründet sein (siehe hierzu Kapitel 8.2). Zunächst ist jedoch noch zu sagen, dass zwar keine numerische Fehlerrechnung möglich ist, jedoch eine Bewertung der einzelnen Fehler und deren Einfluss auf den Gesamtfehler und das Endergebnis gegeben wird.

8.1. Mögliche Fehlerquellen der Messungen und Berechnungen

Bei Röntgenmessungen ist ein möglicher Fehler zunächst einmal in den nicht vollständig erfüllten Geometriebedingungen (siehe hierzu Abbildung 19) des Röntgengerätes zu suchen. Die Probenoberfläche liegt hierbei nicht genau auf dem Goniometerkreis, was zu abweichenden 2θ -Winkeln führt. Dies kann z.B. durch eine falsche Justage der Probe oder eine nicht ganz ebene Probenoberfläche geschehen. Diese Fehlerquelle ist bei den Röntgenmessungen zwar nicht ganz auszuschließen, jedoch recht unwahrscheinlich, da die untersuchten Proben speziell auf das Merkmal der ebenen Probenoberfläche hin ausgesucht wurden.

Ein weiterer Fehler ist denkbar, wenn nicht alle reflektierte Intensität von Detektor aufgrund der Defokussierung erfasst wird (siehe hierzu Abbildung 20). Diese Ungenauigkeit ist bei einem Szintillationszähler (0-dimensional) gegeben. Insgesamt kann dieser Fehler jedoch als gering betrachtet werden, da die Polfiguren „nur“ im Winkelbereich $0^\circ \leq \alpha \leq 70^\circ$ gemessen wurden und dieser Fehler sowie der Intensitätsverlust mit steigendem Probenkippwinkel α zunimmt, wie in Abbildung 108 zu sehen ist.

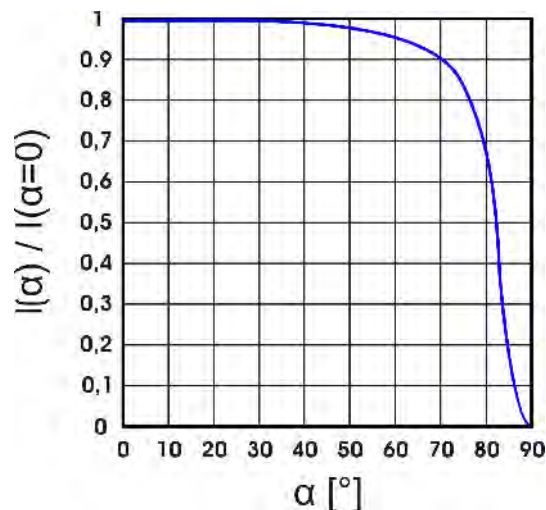


Abbildung 108: Diagramm zum Intensitätsverlust mit steigender Kippung der Probe. Abgebildet ist der Intensitätsverlust (als Verhältnis Intensität $I(\alpha)$ zu $I(\alpha=0)$) in Abhängigkeit vom Kippwinkel α . Die blaue Kurve ist als Beispiel eingezeichnet und gehört zu einer regellosen Kupferprobe - (220) Peak bei Cr-Strahlung. (modifizierte Abbildung nach H. Klein - siehe Abbildungsverzeichnis)

Als weiterer denkbarer Fehler kann ein zu geringer Reihenentwicklungsgrad bei der ODF-Berechnung eine Rolle spielen. Diese Fehlermöglichkeit wird durch die Kontrolle des Verlaufs der Texturkoeffizienten berücksichtigt. Wie bereits in Kapitel 6.1 beschrieben,

konvergieren der Verlauf der durchschnittlichen Absolutwerte der Texturkoeffizienten $|\overline{C_l^{\mu\nu}}|$ und deren Fehler $|\overline{\Delta C_l^{\mu\nu}}|$ mit zunehmendem Reihenentwicklungsgrad l für alle durchgeführten Berechnungen. Somit ist nicht von einem Fehler auszugehen, der auf einen zu geringen Reihenentwicklungsgrad zurückzuführen ist.

Eine schlechte Zählstatistik der Texturmessungen kann ebenfalls zu einem ungenauen Ergebnis führen. Die Zählstatistik der vorgenommenen Röntgenmessungen war stets hoch genug, um einen Einfluss ihrerseits auf das Messergebnis auszuschließen, was auch bei allen Messungen kontrolliert wurde.

Der Überlapp von verschiedenen (**hkl**) in einem Peak kann gleichfalls zu ungenauen Messergebnissen führen, da jedoch genau dieser Überlapp in den Berechnungen berücksichtigt wurde (vergleiche Kapitel 3.6), kann diese Fehlerquelle ausgeschlossen werden.

Bei der Berechnung physikalischer Eigenschaften aus den Informationen der Textur sind die verwendeten elastischen Einkristallkonstanten eine mögliche Fehlerquelle. Da die verwendeten Zahlenwerte der Konstanten (*Landolt-Börnstein 2006*) jedoch als gesicherte Daten angesehen werden können, ist deren Fehler als äußerst gering anzunehmen. Die Texturinformationen selbst sollten speziell bei der Eigenschaftsberechnung keinen nennenswerten Fehler beinhalten, da die Textur hier nur mit "sehr geringer Auflösung" (mit $l_{\max}=4$) mit in die Berechnung eingeht.

Bei den Synchrotronmessungen am Messplatz BW5 (siehe hierzu Kapitel 4.2) kann es passieren, dass die Strahlenergie eventuell nicht genau der eingestellten Energie von normalerweise ca. 100 keV entspricht und man somit mit einer anderen (als der aus 100 keV resultierenden) Wellenlänge misst. Da die Wellenlänge generell bei jeder Messung anhand einer Standardprobe (eine als regellos anzusehende Korund Platte des National Institute of Standards and Technology - NIST) in einer Rietveldverfeinerung bestimmt wurde und dann mit dieser genau bestimmten Wellenlänge alle weiteren Rechnungen ausgeführt wurden, ist auch dieser Fehler als sehr gering anzusehen.

Ein weiterer Fehler bei den Synchrotronmessungen könnte auftreten, wenn die Probenoberfläche in der vermeintlichen $\omega=0^\circ$ Stellung nicht ganz orthogonal zur Strahlrichtung ist. Diese Fehlstellung wird bei der Justage der Messapparatur speziell überprüft. Die Abweichung der Probenstellung liegt damit unter $0,001^\circ$ und dürfte somit keinen nennenswerten Beitrag zum Gesamtfehler der Messung liefern.

Eine schlechte Zählstatistik der Synchrotronmessungen kann aufgrund des hohen Photonenflusses bzw. der hohen Brillanz des Strahles ausgeschlossen werden. Zudem wurden die Messzeiten jeder Probe entsprechend angepasst, um eine gute Zählstatistik zu erhalten.

Bei den Texturauswertungen mit dem Programm MAUD ergibt sich ein Fehler, wenn der theoretische Fit mit den Messdaten nicht übereinstimmt. Die Güte des Fits kann jedoch leicht beurteilt werden, indem man z.B. die 2θ -Diagramme oder 2D-Plots der Messdaten und des Fits vergleicht (siehe Abbildung 84 und Abbildung 85 für die Messungen des Taschenkrebsses und Abbildung 93 und Abbildung 94 für die Messung des menschlichen Zahnschmelzes). Da die theoretischen Fits mit den Messdaten jeweils gut übereinstimmen und in den entsprechenden 2D-Plots alle Texturkomponenten vom Fit wiedergegeben werden, sollte der Fehler der Anpassung sehr gering sein.

Abschließend bleibt zu den Fehlern bei den Messungen und Berechnungen zu sagen, dass es zwar zweifelsfrei Fehlerquellen gibt, da diese jedoch hinreichend bekannt sind, wurden sie speziell beachtet bzw. ist versucht worden, diese so gering wie möglich zu halten. Alles in

allem ist von einer Größenordnung der Fehler auszugehen, die die Ergebnisse nicht nennenswert beeinflusst.

8.2. Mögliche materialbedingte Fehlerquellen

Eine weitere Art von Fehlerquellen, abgesehen von den Fehlern bei Messungen und Berechnungen, ergibt sich aus dem biologischen Probenmaterial selbst. Zunächst muss sichergestellt werden, dass die zu untersuchenden Proben eines Individuums wirklich repräsentativ für die gesamte Population dieser Art sind. Es dürfen also bei dem untersuchten Individuum keine Besonderheiten oder Abnormitäten auftreten, was bei einem lebenden Organismus nie ganz auszuschließen ist. Eine erste Begutachtung des Tieres ist somit eine wichtige Voraussetzung für das Erlangen repräsentativer Proben. Bei dem Exoskelett des Hummers wurde dabei z.B. besonderes Augenmerk auf bereits verheilte Brüche gelegt, um diese Bereiche dann später von der Untersuchung ausschließen zu können. Auf diese Weise wurde sichergestellt, dass es sich bei den untersuchten Proben um repräsentatives Material handelt.

Des Weiteren muss z.B. beim Hummer beachtet werden, dass er sich zum Zeitpunkt der Untersuchung nicht im Häutungsstadium befindet, da in dieser Zeit ein neues, größeres Exoskelett gebildet wird und zum Teil eine komplexe Umstrukturierung des vorhandenen Materials des Exoskeletts passiert. Die untersuchten Individuen des amerikanischen Hummers, des Taschenkrebsses und des Pfeilschwanzkrebsses befanden sich nicht in einem Häutungsstadium.

Biologische Proben neigen generell dazu, sich nach dem Tod des Tieres zu verändern, falls sie nicht vollkristallin sind. Deshalb wurden die Proben des Exoskeletts des Hummers (sowie des Taschenkrebsses und des Pfeilschwanzkrebsses) z.B. auch sofort nach der Extraktion eingefroren und nur für die zeitnahe Messung aufgetaut und anschließend wieder eingefroren. Durch dieses Vorgehen sollten Veränderungen des Probenmaterials post mortem so gering wie möglich gehalten werden.

Bei den weiteren untersuchten biologischen Materialien ist nicht direkt von einer Veränderung durch übliche Lagerungszeiträume auszugehen, da sie entweder praktisch vollkristallin sind (Zahnschmelz des Menschen und des Bibers, Elfenbein und Eierschale) oder sich in einem definierten Zustand befinden (Buchenholz, abgelagert mit einer Restfeuchte von ca. 13%). Deshalb ist bei den hier untersuchten Biomaterialien nicht von merklichen Veränderungen durch Lagerung auszugehen.

Eine letzte, jedoch wichtige Fehlerquelle, die zu berücksichtigen ist, sind natürliche Schwankungen, z.B. der Zusammensetzung des Materials. Ein Organismus kann meist nur die Stoffe für die Herstellung seiner biologischen Materialien verwenden, die ihm zur Verfügung stehen. Da das Stoffangebot jedoch nicht immer gleich ist und z.B. der Grad der Verwertung der Stoffe von Individuum zu Individuum leicht schwanken kann, kann sich hierdurch auch eine natürliche Schwankung, z.B. der Zusammensetzung, ergeben. Dies bedeutet z.B., dass biologische Proben ein und desselben Materials nicht automatisch immer gleich sind. So wurde z.B. für jede untersuchte Probe ein eigener 2θ -Scan gemessen, um die Peaklagen für die Polfigurmessung zu überprüfen und gegebenenfalls leicht anzupassen. Durch dieses Vorgehen sollte der Einfluss vorhergehend beschriebener Schwankungen minimiert bzw. ausgeglichen werden.

Abschließend bleibt zu den Fehlerquellen, die sich aus dem biologischen Probenmaterial selbst ergeben, zu sagen, dass versucht wurde, möglichst viele Fehler zu erkennen und von Anfang an auszuschließen (z.B. durch Einfrieren, Kontrollmessungen, Probenauswahl mit

Bedacht), so dass auch hierbei keine Fehler aufgetreten sein sollten, die die erhaltenen Ergebnisse über ein vertretbares Maß hinaus beeinflussen sollten.

9. Zusammenfassung

Bei den für diese Arbeit durchgeführten Texturuntersuchungen und weiteren Berechnungen konnte eine Vielzahl von neuen Erkenntnissen gewonnen werden. So war es z.B. möglich, die Texturen der beiden kristallinen Phasen des Exoskeletts des amerikanischen Hummers zu bestimmen. Mit den gewonnenen Informationen über die Textur der Chitin-Phase, die im Übrigen für alle untersuchten Körperteile gleich ist, konnte die räumliche Lage der Chitinketten bestimmt werden (parallel zur Probenoberfläche). Mit diesen Daten kann z.B. das Strukturmodell des Aufbaues der Schale des Hummers (*Raabe et al. 2005a*) gestützt und bewiesen werden. Aus den für jedes untersuchte Körperteil verschiedenen und charakteristischen Texturinformationen der Calcit-Phase wurde die Richtungsabhängigkeit des Elastizitätsmoduls für diese Phase bestimmt. Die berechnete Anisotropie lässt sich dabei in logischer Weise mit den jeweiligen mechanischen Anforderungen an das Körperteil korrelieren und kann somit auch einen Beitrag zum tieferen Verständnis des Aufbaues und der Funktion des Exoskeletts liefern.

Außer der detaillierten Analyse der Proben des amerikanischen Hummers wurden noch weitere biologische Materialien, wie z.B. Taschenkrebis, Pfeilschwanzkrebis, menschlicher Zahnschmelz, Zähne von Hausschwein und Biber, Elfenbein, Holz und die Schale eines Hühnereies, untersucht. Dabei sollte zunächst festgestellt werden, inwieweit diese Materialien überhaupt mit den hier verwendeten Methoden untersuchbar sind und welche Materialien interessant und lohnenswert sind, in Zukunft weiter und genauer in Bezug auf ihre Textur und die daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften analysiert zu werden. Für die Analyse der weiteren Biomaterialien wurden auch relativ neue Analyseansätze, wie z.B. die kombinierte Rietveld-Texturanalyse, angewendet. Diese Methode ist vor allem bei biologischen Materialien von großer Bedeutung, da sie eine "elegante" Lösung darstellt, um z.B. speziell mit mehrfacher Polfigurüberlappung (auch mehrerer Phasen) umzugehen.

Bei den weiteren untersuchten Biomaterialien hat sich der menschliche Zahnschmelz als ein Material herausgestellt, über dessen strukturellen Aufbau bis jetzt nur wenig bekannt ist und dessen weitergehende und detaillierte Analyse in Zukunft eine überaus interessante und lohnenswerte Aufgabe darstellt. Aus den Texturinformationen können nämlich später auch physikalische Eigenschaften berechnet werden und so z.B. neue Füllmaterialien für Löcher in Zähnen gefunden werden, die in ihren Eigenschaften denen des Zahnschmelzes ähnlich sind und ihn deshalb beim Kauen nicht mehr abrasiv beschädigen.

Literaturverzeichnis

- Al-Jawad, M., Steuwer, A., Kilcoyne, S. H., Shore, R.C., Cywinski, R. & Wood, D. J. (2007). 2D mapping of texture and lattice parameters of dental enamel, *Biomaterials*, **28**, 2908-2914.
- Andersen, S.O. (1999). Exoskeletal proteins from the crab *Cancer pagurus*, *Comp. Biochem. Physiol.*, **A 123**, 203-211.
- Avery, J. K. (1994). Oral development and histology, Thieme Medical Pub. Inc., New York.
- Botton, M. L. & Loveland, R. E. (1992). Body size, morphological constraints, and mated pair formation in four populations of horseshoe crabs (*Limulus polyphemus*) along a geographic cline, *Marine Biol.*, **112**, 409-415.
- Bragg, W. H. (1913). The Reflection of X-rays by Crystals (II), *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A 89**, 240 & 430.
- Bunge, H.-J. (1969). Mathematische Methoden der Texturanalyse, Akademie-Verlag, Berlin, Germany.
- Bunge, H.-J. (1993). Texture Analysis in Materials Science, 2. ed., Cuvillier Verlag, Göttingen, Germany.
- Chateigner, D., Hedegaard, C. & Wenk, H.-R. (1999). Quantitative Charakterisation of Mollusc Shell Textures, Proceeding of the Twelfth International Conference on Textures of Materials (ICOTOM-12), Vol. 1, 1495-1500.
- Chateigner, D., Hedegaard, C. & Wenk, H.-R. (2000). Mollusc shell microstructures and crystallographic textures, *J. Str.Geol.*, **22**, 1723-1735.
- Chow, K. Y. (1947). A comparative study of the structure and. chemical composition of tension wood and normal wood in. beech (*Fagus sylvatica*), *Forestry*, **20**, 62-77.
- Cui, F. Z., Wen, H. B., Zhang, H. B., Ma, C. L. & Li, H. D. (1994). Nanophase hydroxyapatite-like crystallites in natural ivory, *J. Mater. Sci. Letters*, **13**, 1042-1044.
- Dahlem-Klein, E., Klein, H. and Park, N.J. (1993). Program System: ODF Analysis, Ed.: Bunge, H.-J., Cuvillier Verlag, Göttingen, Germany.
- Debye, P. & Scherrer, P. (1916). Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht, *Physik. Zeitschr.*, **17**, 277-282.
- Dorozhkin, S. V. (2007). Calcium Orthophosphates, *J. Mater. Sci.*, **42**, 1061-1095.
- Epple, M. (2003). Biomineralien und Biomineralisation, Teubner Verlag, Germany.
- Gardner, H. K. & Blackwell, J. (1974). The structure of natural cellulose, *Biopolymers*, **13**, 1975-2001.
- Giraud-Guille, M.-M. (1984). Fine Structure of the Chitin-Protein System in the Crab Cuticle, *Tissue & Cell*, **16**, 1, 75-92.
- Giraud-Guille, M.-M. (1990). Chitin crystals in arthropod cuticles revealed by diffraction contrast transmission electron microscopy, *J. Struct. Biol.*, **103**, 232-240.
- Giraud-Guille, M.-M. (1998). Plywood structures in nature, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **3**, 221-228.

- Helbert, W. & Sugijama, J. (1997). High-resolution electron microscopy on cellulose II and alpha-chitin single crystals, *Cellulose*, **5**, 113-122.
- Hill, R. (1952). The elastic behaviour of a crystalline aggregate, *Proc. Phy. Soc.*, **A65**, 349-354.
- Hughes, J. M., Cameron, M., Crowley, K.D. (1989). Structural variations in natural F, OH and Cl apatites, *Am. Miner.*, **74**, 870-876.
- Hull, A. W. (1917). A New Method of X-Ray Crystal Analysis, *Phys. Rev.*, **10**, 661-697.
- Koenigswald, W. v. & Sander, P. M. (1997). Tooth Enamel Microstructure, A.A. Balkema, Rotterdam, Niederlande.
- Kroon-Batenburg, L. M. J. & Kroon, J. (1997). The crystal and molecular structures of cellulose I and II, *Glycocon. J.*, **14**, 677-690.
- Kröner, E. (1958). Berechnung der elastischen Konstanten des Vielkristalls aus den Konstanten des Einkristalls, *Z. Phys.*, **151**, 504-518.
- Landolt-Börnstein (2006). Second and Higher Order Elastic Constants, Group III Condensed Matter, Vol. 29a, Springer-Verlag, Germany, 139-153.
- Larson, A. C. & von Dreele, R. B. (2000). General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR, 86-748.
- Laue, M. v. (1912). Sitzungsber. Bay. Akad. Wiss., Mathem.-phys. Klasse, 363.
- Lavelin, I., Meiri, N. & Pines, M. (2000). New Insight in Eggshell Formation, *Poultry Science*, **79**, 1014–1017.
- Le Bail, A., Duroy, H. & Fourquet, J. (1988). Ab Initio Structure Determination of LiSbWO₆ by X-ray Powder Diffraction, *Mat. Res. Bull.*, **23**, 447-452.
- Lonardelli, I., Wenk, H.-R., Lutterotti, L. & Goodwin, M. (2005). Texture analysis from synchrotron diffraction images with the Rietveld method: dinosaur tendon and salmon scale, *J. Synchr. Radiat.*, **12**, 354–360.
- Loveland, R. E. (2002). The Life History of Horseshoe Crabs, in: *Limulus in the Limelight*, Springer US, 93-101.
- Lutterotti, L., Matthies, S. & Wenk, H.-R. (1999). MAUD (Material Analysis Using Diffraction): a user friendly Java program for Rietveld Texture Analysis and more, *Proceeding of the Twelfth International Conference on Textures of Materials (ICOTOM-12)*, Vol. 1, 1599-1604.
- Mathur, A. K. & Polly, P. D. (2000). The Evolution of Enamel Microstructure, *J. Mamm. Evol.*, **7**, 1, 23-42.
- Matthies, S. & Vinel, G. W. (1982). On the reproduction of the orientation distribution function of textured samples from reduced pole figures using the concept of conditional ghost correction, *Phys. Status Solidi B*, **112**, 2, K111–K114.
- Matthies, S., Lutterotti, L., Wenk, H.-R. (1997). Advances in Texture Analysis from Diffraction Spectra, *J. Appl. Cryst.*, **30**, 31-42.
- Meyer, H. K. & Misch, L. (1937). Positions des atomes dans le nouveau modele spatial de la cellulose, *Helv. Chim. Acta*, **20**, 232-244.
- Minke, R. & Blackwell, J. (1977). The Structure of alpha-chitin, *J. Mol. Biol.*, **128**, 167-181.
- Park, N.-J. & Bunge, H.J. (1990). Determination of the Orientation Distribution Function of a CuZnAl Shape Memory Alloy, *Z. Metallkde.*, **81**, 636-645.

- Park, N.-J. & Bunge, H.J. (1991). An ODF-Analysis Program for Orthorhombic Crystal Symmetry and its Application to CuZnAl Shape Memory Alloys, *Textures and Microstructures*, **14-18**, 231-240.
- Park, N.-J. (1992). Untersuchung der Texturtransformation von CuZnAl Shape-Memory-Legierungen, PhD thesis, TU Clausthal, Germany.
- Park, N.-J. & Bunge, H.J. (1994). Determination of Young's Modulus in textured CuZnAl Shape Memory Alloys, *Mat. Sc. Forum*, **157-162**, 1663-1670.
- Park, N.-J., Bunge, H.J., Kiewel, H. and Fritsche, L. (1995). Calculation of Effective Elastic Moduli of Textured Materials, *Textures and Microstructures*, **23**, 43-59.
- Park, N.-J. & Bunge, H.J. (1998). Texture, Texture Transformation and Properties of CuZnAl Shape Memory Alloys, *Mat. Sc. Forum*, **273-275**, 547-552.
- Park, N.J., Klein, H. and Dahlem-Klein, E. (2001). Program System: Physical Properties of Textured Materials, Ed. H.J. Bunge, 2. ed., Cuvillier Verlag, Göttingen, Germany.
- Pettersen, R. C. (1984). The Chemical Composition of Wood, in: The Chemistry of Solid Wood, American Chemical Society Publication, USA.
- Pilati, T., Demartin, F. & Gramaccioli, C.M. (1998). Lattice-Dynamical Estimation of Atomic Displacement Parameters in Carbonates: Calcite and Aragonite CaCO_3 , Dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ and Magnesite MgCO_3 , *Acta Cryst. B*, **54**, 515-523.
- Raabe, D. (1998). Computational Materials Science, Wiley-VCH, Germany.
- Raabe, D., Romano, P., Al-Sawalmih, A., Sachs, C., Brokmeier, H.-G., Yi, S.-B., Servos, G. & Hartwig, H.G. (2005a). Discovery of a honeycomb structure in the twisted plywood patterns of fibrous biological nano-composite tissue, *J. Cryst. Growth*, **283**, 1-7.
- Raabe, D., Al-Sawalmih, A., Romano, P., Sachs, C., Brokmeier, H.-G., Yi, S.-B., Servos, G., Hartwig, H.G. (2005b). Structure and crystallographic texture of arthropod bio-composites, *Mat. Sc. Forum*, **495-497**, 1665-1674.
- Raabe, D., Romano, P., Al-Sawalmih, A., Sachs, C., Servos, G. & Hartwig, H. G. (2005c). Mesostructure of the Exoskeleton of the Lobster *Homarus Americanus*, *Mater. Res. Soc. Sympos. Proc.*, **874**, 155-160.
- Raabe, D., Sachs, C. & Romano, P. (2005d). The crustacean exoskeleton as an example of a structurally and mechanically graded biological nanocomposite material, *Acta Mat.*, **53**, 4281-4292.
- Raabe, D., Romano, P., Sachs, C., Fabritius, H., Al-Sawalmih, A., Yi, S.-B., Servos, G., Hartwig, H.G. (2006). Microstructure and crystallographic texture of the chitin-protein network in the biological composite material of the exoskeleton of the lobster *Homarus americanus*, *Mat. Sc. and Eng. A*, **421**, 143-153.
- Rietveld, H. M. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65-71.
- Reuss, A. (1929). Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle, *Z. Angew. Math. Mech.*, **9**, 49-58.
- Roer, R.D. & Dillaman, R.M. (1984). The structure and calcification of the crustacean cuticle, *Am. Zool.*, **24**, 893-909.
- Romano, P., Fabritius, H. & Raabe, D. (2007). The exoskeleton of the lobster *Homarus americanus* as an example of a smart anisotropic biological material, *Acta Biomat.*, **3**, 301-309.

- Sachs, C., Fabritius, H. & Raabe, D. (2006a). Experimental investigation of the elastic-plastic deformation of mineralized lobster cuticle by digital image correlation, *J. Str. Biol.*, **155**, 409-425.
- Sachs, C., Fabritius, H. & Raabe, D. (2006b). Hardness and elastic properties of dehydrated cuticle from the lobster *Homarus americanus* obtained by nanoindentation, *J. Mat. Res.*, **21**, 1987-1995.
- Saito, Y., Okano, T., Chanzy, H. & Sugiyama, J. (1995). Structural Study of α -Chitin from the Grasping Spines of the Arrow Worm (*Sagitta spp.*), *J. Struct. Biol.*, **114**, 218-228.
- Saloman, E.B. & Hubbell, J.H. (1986). X-ray Attenuation Coefficients: Comparison of the Experimental Data Base with the Recommended Values of Henke and the Theoretical Values of Scofield for Energies between 0,1-100 keV, US National Bureau of Standards, NBSIR 86-3431.
- Saloman, E.B., Hubbell, J.H. & Scofield, J.H. (1988). X-ray Attenuation Cross Sections for Energies 100 eV to 100 keV and Elements $Z = 1$ to $Z = 92$, Atomic Data and Nucl. Data Tables 38, 1.
- Sarko, A. & Muggli, R. (1974). Packing Analysis of Carbohydrates and Polysaccharides III and Valonia Cellulose and Cellulose II, *Macromolecules*, **7**, 486-494.
- Schulz, L.G. (1949). A Direct Method of Determining Preferred Orientation of a Flat Reflection Sample Using a Geiger Counter X-Ray Goniometer, *J. Appl. Phys.*, **20**, 1030-1033.
- Ten Cate, A. R. (1998). Oral histology: development, structure and function, 5th ed., Mosby-Year Book, Saint Louis, USA.
- Vincent, J.F.V. (1990). Structural Biomaterials, Princeton University Press, USA.
- Vincent, J.F.V. & Currey, J.D. (1980). Editors. Mechanical Properties of Biological Materials, Society for Experimental Biology, Cambridge, UK.
- Vernberg, J. & Vernberg, W.B. (1983). The Biology of Crustacea, Academic Press, New York, USA.
- Voigt, W. (1928). Lehrbuch der Kristallphysik, Teubner, Leipzig, Germany.
- Voigt, H.-G. & Schultz, H. (2004). Grundzüge des praktischen Strahlenschutzes, Hanser Verlag, München, Germany.
- Wallace, D.F. (2005). Consider the Lobster, Little, Brown & Company, Boston, USA.
- Wassermann, G. & Grewen, J. (1962). Texturen metallischer Werkstoffe, 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Germany
- Wenk, H.-R., Matthies, S. & Lutterotti, L. (1994). Texture analysis from diffraction spectra, *Mater. Sci. Forum*, **157-162**, 473-480.
- Young, R.A. (1993). The Rietveld Method, Oxford University Press, UK.

Abbildungsverzeichnis / -nachweis

In der folgenden Aufzählung sind alle in dieser Arbeit vorkommenden Abbildungen mit der entsprechenden Seitenzahl, auf der sie abgebildet sind, aufgelistet. Soweit nicht anders gekennzeichnet, wurden die Abbildungen selbst erstellt. Gegebenenfalls gibt ein hochgestellter Buchstabe die Herkunft der Abbildung an. Dabei wurde folgende Zuordnung verwendet:

- a** = Originale der Abbildungen mit freundlicher Genehmigung von Herrn Dr.-Ing. Helmut Klein, GZG, Universität Göttingen; hier zum Teil leicht überarbeitet abgebildet
- b** = aus dem Bildarchiv "Presse" des Deutschen Elektronen Synchrotron (DESY); http://desyntwww.desy.de/has/cgi-bin/display_DORIS.pdf
- c** = modifizierte Abbildung mit freundlicher Genehmigung von Herrn Prof.Dr.-Ing. Dierk Raabe, Max-Planck-Institut für Eisenforschung, MPIE, Düsseldorf; in Anlehnung an *Raabe et al. 2005a* (siehe Literaturverzeichnis)
- d** = modifizierte Abbildung in Anlehnung an *Avery 1994* und *Ten Cate 1998* (siehe Literaturverzeichnis)

Abbildung 1 ^a	Seite 4	Abbildung 30	Seite 34
Abbildung 2	Seite 5	Abbildung 31	Seite 34
Abbildung 3 ^a	Seite 6	Abbildung 32	Seite 37
Abbildung 4 ^a	Seite 6	Abbildung 33 ^c	Seite 38
Abbildung 5	Seite 7	Abbildung 34	Seite 40
Abbildung 6	Seite 8	Abbildung 36	Seite 42
Abbildung 7	Seite 8	Abbildung 37	Seite 43
Abbildung 8 ^a	Seite 9	Abbildung 38	Seite 44
Abbildung 9	Seite 10	Abbildung 39 ^d	Seite 44
Abbildung 10	Seite 13	Abbildung 40	Seite 45
Abbildung 11	Seite 16	Abbildung 41	Seite 46
Abbildung 12	Seite 16	Abbildung 42	Seite 47
Abbildung 13	Seite 17	Abbildung 43	Seite 47
Abbildung 14	Seite 19	Abbildung 44	Seite 48
Abbildung 15	Seite 21	Abbildung 45	Seite 49
Abbildung 16	Seite 23	Abbildung 46	Seite 51
Abbildung 17	Seite 24	Abbildung 47	Seite 51
Abbildung 18 ^a	Seite 24	Abbildung 48	Seite 52
Abbildung 19	Seite 25	Abbildung 49	Seite 55
Abbildung 20	Seite 25	Abbildung 50	Seite 56
Abbildung 21	Seite 26	Abbildung 51	Seite 58
Abbildung 22	Seite 27	Abbildung 52	Seite 58
Abbildung 23 ^b	Seite 28	Abbildung 53	Seite 60
Abbildung 24	Seite 28	Abbildung 54	Seite 62
Abbildung 25	Seite 29	Abbildung 55	Seite 63
Abbildung 26	Seite 30	Abbildung 56	Seite 64
Abbildung 27	Seite 31	Abbildung 57	Seite 65
Abbildung 28	Seite 32	Abbildung 58	Seite 66
Abbildung 29	Seite 33	Abbildung 59	Seite 67

Abbildung 60	Seite 68
Abbildung 61	Seite 69
Abbildung 62	Seite 71
Abbildung 63	Seite 72
Abbildung 64	Seite 77
Abbildung 65	Seite 78
Abbildung 66	Seite 79
Abbildung 67	Seite 81
Abbildung 68	Seite 82
Abbildung 69	Seite 83
Abbildung 70	Seite 84
Abbildung 71	Seite 85
Abbildung 72	Seite 86
Abbildung 73	Seite 87
Abbildung 74	Seite 88
Abbildung 75	Seite 88
Abbildung 76	Seite 89
Abbildung 77	Seite 90
Abbildung 78	Seite 91
Abbildung 79	Seite 91
Abbildung 80	Seite 92
Abbildung 81	Seite 92
Abbildung 82	Seite 93
Abbildung 83	Seite 95
Abbildung 84	Seite 96
Abbildung 85	Seite 96
Abbildung 86	Seite 97
Abbildung 87	Seite 97
Abbildung 88	Seite 98
Abbildung 89	Seite 99
Abbildung 90	Seite 100
Abbildung 91	Seite 100
Abbildung 92	Seite 101
Abbildung 93	Seite 102
Abbildung 94	Seite 103
Abbildung 95	Seite 103
Abbildung 96	Seite 104
Abbildung 97	Seite 104
Abbildung 98	Seite 105
Abbildung 99	Seite 106
Abbildung 100	Seite 107
Abbildung 101	Seite 108
Abbildung 102	Seite 109
Abbildung 103	Seite 110
Abbildung 104	Seite 111
Abbildung 105	Seite 112
Abbildung 106	Seite 115
Abbildung 107	Seite 118
Abbildung 108 ^a	Seite 122

Zusammenfassung der Dissertation

„Kristallographische Texturen und richtungsabhängige mechanische Eigenschaften des Exoskeletts des amerikanischen Hummers sowie Texturen weiterer Biomaterialien“

Die meisten biologischen Materialien erfüllen ganz spezielle Aufgaben und besitzen Eigenschaften, die noch nicht einmal von neuesten, synthetischen Materialien erzielt werden. Der offensichtliche "technologische" Fortschritt einiger biologischer Materialien ist das Resultat einer ständigen Verbesserung über Millionen Jahre durch die Natur. Daher ist es nicht erstaunlich, dass viele synthetische Materialien nach dem Vorbild der Natur hergestellt werden. Um von der Natur zu lernen und die Erkenntnisse dann übertragen zu können, muss man zunächst den inneren Aufbau biologischer Materialien im Detail verstehen. Viele materialwissenschaftliche Größen wurden bereits untersucht, doch ein spezieller struktureller Aspekt, der noch nicht im Detail erforscht wurde, ist das Auftreten vorzugsorientierter kristallographischer Anordnungen in solchen biologischen Materialien.

Ein allgemein starker Zusammenhang besteht zwischen kristallographischen und morphologischen Texturen und den daraus resultierenden mechanischen und funktionellen Anisotropien kristalliner Materialien. Aus biologischer Sicht scheint dieser Aspekt von besonderer Bedeutung zu sein, da biologische Materialien oft das Vorhandensein der strukturellen Anisotropie ihrer natürlichen Bestandteile in einer viel effizienteren und eleganteren Weise ausnutzen als es normalerweise in synthetisch hergestellten Materialien vorzufinden ist.

Als biologischer Modellorganismus für detaillierte Untersuchungen wurde der amerikanische Hummer - *Homarus americanus* - gewählt. Mit Hilfe der für diese Arbeit durchgeführten Texturuntersuchungen und weitergehenden Berechnungen konnte eine Vielzahl neuer Erkenntnisse gewonnen werden. So war es z.B. möglich, die Texturen der beiden kristallinen Phasen des Exoskeletts des amerikanischen Hummers zu bestimmen. Aus den Texturinformationen der Chitinphase, die übrigens in allen untersuchten Körperteilen des Hummers gleich sind, konnte die räumliche Lage der Chitinketten bestimmt werden (parallel zur Probenoberfläche). Mit diesen neuen Erkenntnissen konnte dann auch das strukturelle Modell der hierarchischen Organisation des Exoskeletts des Hummers überprüft und gefestigt werden. Aus den Texturinformationen der Calcitphase, die für jedes untersuchte Körperteil des Hummers jeweils charakteristisch sind, wurde die Richtungsabhängigkeit des Elastizitätsmoduls für diese Phase berechnet. Die errechnete Anisotropie konnte dabei in logischer Weise mit den jeweiligen mechanischen Anforderungen der einzelnen Körperteile des Hummers in Verbindung gesetzt werden. Diese neu gewonnenen Erkenntnisse sind als nützlicher Beitrag zum besseren Verständnis der Struktur und der Funktionsweise des Exoskeletts des amerikanischen Hummers zu sehen.

Abgesehen von der ausführlichen Texturanalyse des amerikanischen Hummers wurden noch weitere biologische Materialien, wie z.B. das Exoskelett von einem Taschen- und einem Pfeilschwanzkrebs, menschlicher Zahnschmelz, Zähne eines Hausschweins und des europäischen Bibers, Elfenbein, Buchenholz sowie die Schale eines Hühnereies untersucht. Bei diesen Untersuchungen sollte zunächst festgestellt werden, inwieweit diese Materialien mit den in dieser Arbeit verwendeten Methoden untersuchbar sind, um so interessante und lohnenswerte Materialien zu finden, die dann in Zukunft im Detail erforscht werden können. Bei der Untersuchung der weiteren biologischen Materialien wurden auch neue Methoden, wie z.B. die kombinierte Rietveld Texturanalyse, eingesetzt. Diese Methode ist vor allem für biologische Untersuchungsmaterialien von besonderer Bedeutung, da sie eine "elegante" Lösung darstellt, um mit mehrfacher Polfigurüberlagerung (auch von verschiedenen Phasen)

umzugehen. Es können somit auch Materialien untersucht werden, die bis jetzt für konventionelle Texturuntersuchungen unzugänglich waren.

Von allen untersuchten weiteren biologischen Materialien hat sich der menschliche Zahnschmelz als das interessanteste Material für weitere detaillierte Untersuchungen herausgestellt, da bis jetzt nur wenig über die innere Struktur bekannt ist und später aus den gewonnenen Texturinformationen auch physikalische Eigenschaften berechnet werden können. Mit der Fortsetzung dieser Arbeit wird es später möglich sein z.B. neue Füllungen für Löcher im Zahnschmelz zu finden oder herzustellen, die dann gleiche mechanische Eigenschaften wie der Zahnschmelz aufweisen. Die meisten heute üblichen Füllungen besitzen nämlich mechanische Eigenschaften, die sich von denen des Zahnschmelzes erheblich unterscheiden. Dadurch kann es zur Zerstörung gesunden Zahnschmelzes beim Kauen kommen, wenn die oft härteren Füllungen an den gegenüberliegenden gesunden Zähnen reiben. Dies könnte verhindert werden, wenn die Richtungsabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften des Zahnschmelzes im Detail bekannt wäre.

Abstract of the PhD Thesis

„Crystallographic textures and anisotropic mechanical properties of the exoskeleton of the american lobster as well as textures of further biomaterials“

Most biological materials fulfil very special tasks and possess properties which could not even be achieved with latest man-made materials. The apparent “technological” advance of some biomaterials is the result of an enhancement over million years by nature. Hence it is not astonishing that various man-made materials are built after the model of nature. To learn from nature and to transfer the results, one must understand the inner construction of natural materials in detail. Many materials scientific details have been already studied, but one special structural aspect which has not yet been studied in detail is the occurrence of pronounced crystallographic and topological orientation distributions in such biological materials.

A general strong relationship exists between crystallographic and morphological textures and the resulting mechanical and functional anisotropy of crystalline materials. In biological matter this aspect seems to be of particular importance since natural constructions exploit the presence of structural anisotropy of its natural ingredients in a much more efficient and elegant way than usually encountered in man-made structural materials used in engineering constructions.

The chosen model organism to look at in detail is the American lobster - *Homarus americanus*. With the texture investigations and further calculations done for this work, a variety of new information could be won. For example it was possible to determine the textures of the two crystalline phases of the exoskeleton of the American lobster. With these information about the texture of the chitin phase, which is actual the same in all examined parts, the spatial orientation of the chitin chains could be determined (parallel to the sample surface). Also the structural model for the hierarchical organisation of the lobsters exoskeleton proposed by *Raabe et al. 2005a* could be supported and proved. With the texture data from calcite phase, characteristic for each examined part of the lobster, the direction dependence of the elastic modulus was determined for this phase. The calculated anisotropy could be correlated thereby in a logical way with the respective mechanical requirements of each part of the lobster. Hence the obtained information can be seen as a helpful contribution for the deeper understanding of the structure and the function of the lobsters exoskeleton.

Except the detailed analysis of the American lobster further biological materials have been examined, e.g. crab, horseshoe crab, enamel of a human tooth, teeth of a domestic sow and an european beaver, ivory, beech wood and the shell of a hen`s egg. Thereby it should be determined first, if these materials are examinable at all with the methods used here and which materials would be interesting and worth, to be examined in detail in future. Analysing these materials, also relatively new methods have been used, e.g. the combined rietveld texture analysis. This method is of particular importance dealing with biological materials, since it represents an "elegant" solution, in order to cope with overlapped pole figures (also from different phases).

The enamel of human teeth turned out to be the most interesting and worthwhile material for further future examinations, since only little about the inner structure is known up to now and later on from texture information also physical properties could be calculated. Continuing this work, e.g. new fillings for cavities in teeth could be found with equal properties as enamel itself, because fillings nowadays often posses mechanical properties far away from those of dental enamel itself. So the destruction of healthy teeth by abrasion from the harder fillings of opposing teeth could be avoided.

Tabellarischer Lebenslauf

Dipl.-Geow. Lars Raue

Oktober 1999 – April 2002	Studium der Geowissenschaften an der Georg-August Universität zu Göttingen; angestrebter Abschluss „Bachelor of Science“
März-April 2002	Anfertigung der Bachelorarbeit mit dem Titel „Zerstörungsfreie Untersuchung des Straßenaufbaues mit dem Georadar“; Note „Sehr Gut“
April 2002	Erlangung des Grades „Bachelor of Science“; Gesamtnote „Gut“
April 2002 – Oktober 2004	Fortsetzung des Studiums der Geowissenschaften an der Georg-August Universität zu Göttingen; angestrebter Abschluss „Diplom Geowissenschaftler“; Vertiefungsrichtung Mineralogie
Februar – April 2003	Anfertigung der Diplomkartierung mit dem Titel „Diplomkartierung eines Gebietes südlich des Kiu Lom Dam (Prov. Lampang / N Thailand)“; Note „Sehr Gut“
November 2003 – Juli 2004	Anfertigung der Diplomarbeit mit dem Titel „Methodenvergleich : Texturen aus Röntgen-, Synchroton- und Ultraschallmessungen“; Note „Sehr Gut“
November 2004	Abschluss des Studiums der Geowissenschaften mit der Erlangung des Titels „Diplom Geowissenschaftler“; Gesamtnote „Sehr Gut“
seit Februar 2005	Doktorand am MPI für Eisenforschung, Abt. Mikrostrukturphysik & Umformtechnik, in Düsseldorf; Titel der Dissertation „Kristallographische Texturen und richtungsabhängige mechanische Eigenschaften des Exoskeletts des amerikanischen Hummers sowie Texturen weiterer Biomaterialien“



(L a r s R a u e , Dipl.-Geow.), 16.06.2008

Die meisten biologischen Materialien erfüllen ganz spezielle Aufgaben und besitzen Eigenschaften, die noch nicht einmal von neuesten, synthetischen Materialien erzielt werden. Der offensichtliche "technologische" Fortschritt einiger biologischer Materialien ist das Resultat einer ständigen Verbesserung über Millionen Jahre durch die Natur. Daher ist es nicht erstaunlich, dass viele synthetische Materialien nach dem Vorbild der Natur hergestellt werden. Um von der Natur zu lernen und die Erkenntnisse dann übertragen zu können, muss man zunächst den inneren Aufbau biologischer Materialien im Detail verstehen. Viele materialwissenschaftliche Größen wurden bereits untersucht, doch ein spezieller struktureller Aspekt, der noch nicht im Detail erforscht wurde, ist das Auftreten vorzugsorientierter kristallographischer Anordnungen in solchen biologischen Materialien.

Ein allgemein starker Zusammenhang besteht zwischen kristallographischen und morphologischen Texturen und den daraus resultierenden mechanischen und funktionellen Anisotropien kristalliner Materialien. Aus biologischer Sicht scheint dieser Aspekt von besonderer Bedeutung zu sein, da biologische Materialien oft das Vorhandensein der strukturellen Anisotropie ihrer natürlichen Bestandteile in einer viel effizienteren und eleganteren Weise ausnutzen als es normalerweise in synthetisch hergestellten Materialien vorzufinden ist.

Als biologischer Modellorganismus für detaillierte Untersuchungen wurde der amerikanische Hummer - *Homarus americanus* - gewählt.

Abgesehen von der ausführlichen Texturanalyse des amerikanischen Hummers wurden noch weitere biologische Materialien, wie z.B. das Exoskelett von einem Taschen- und einem Pfeilschwanzkrebs, menschlicher Zahnschmelz, Zähne eines Hausschweins und des europäischen Bibers, Elfenbein, Buchenholz sowie die Schale eines Hühnereies untersucht. Bei diesen Untersuchungen sollte zunächst festgestellt werden, inwieweit diese Materialien mit den in dieser Arbeit verwendeten Methoden untersuchbar sind, um so interessante und lohnenswerte Materialien zu finden, die dann in Zukunft im Detail erforscht werden können.



ISBN 978 3 86664 423 6
48,00 Euro