

Qualitäts- und Produktionskontrolle von TMT mit Farbmessung und NIR-Spektroskopie

Bernhard Zimmer

Fachhochschule Salzburg GmbH / Studiengang „Holztechnik & Holzwirtschaft“

Helmut Bächle

Technische Universität München / Holzforschung München

Einleitung

Die Produktion von Thermoholz zielt darauf ab, wichtige holztechnologische Eigenschaften der Holzarten gezielt zu verändern und damit die Einsatzmöglichkeiten von Holz zu erhöhen. Neben der Veränderung der Farbe, wird bei der thermischen Behandlung vor allem das Sorptionsverhalten, also die Aufnahmefähigkeit des Holzes für Wasser (Quellen und Schwinden) sowie die natürliche Dauerhaftigkeit (Resistenz gegenüber Pilzabbau) positiv verändert.

Zeit, Temperatur, Prozessbedingungen, Dimension der Hölzer, aber auch die Qualität des Ausgangsmaterials (Rohdichte, Jahringbreite, Kernanteil, Inhaltsstoffe, etc.) sowie dessen Feuchtegehalt beeinflussen das Ergebnis der Behandlung und damit die Qualität des Thermoholzes sehr stark.

Die Qualitätssortierung der behandelten Hölzer, nach den im Prozess angewandten Parametern (Temperatur, Zeit, Holzart, Dimension, Anfangsfeuchte) ist problematisch, da sie im Zweifel keinerlei Aussagen zu den technologischen Eigenschaften zulässt. Außerdem ist nach wie vor die Prozesssteuerung, die derzeit vor allem über Erfahrungswerte des Anlagenbetreibers (Zeit, Temperatur) erfolgt, eine Quelle für fehlerhafte Behandlungen.

Aufbauend auf den Ergebnissen vorangegangener Forschungsprojekte war es das Ziel, neue Wege in der Qualitätssicherung sowie der Prozesssteuerung aufzuzeigen. Als mögliche Methoden wurden sowohl die Farbmessung als auch die NIR-Spektroskopie gesehen, da beide Methoden zerstörungsfrei, schnell anwendbar und prinzipiell industrietauglich sind.

Experimentelles: Material und Methoden

Untersucht wurden jeweils etwa 20 Stämme der Holzarten Buche (*Fagus sylvatica*), Esche (*Fraxinus excelsior*) sowie Fichte (*Picea abies*), wobei die Kernbohlen vor der Behandlung in eine Referenz und eine Behandlungsbohle aufgetrennt wurden. Die Proben zur Untersuchung der technologischen Eigenschaften (Biegefestigkeit, Druckfestigkeit, Rohdichte, Ausgleichsfeuchte, etc.) wurden entsprechend dem in Abbildung 1 dargestellten Plan ausgeformt.

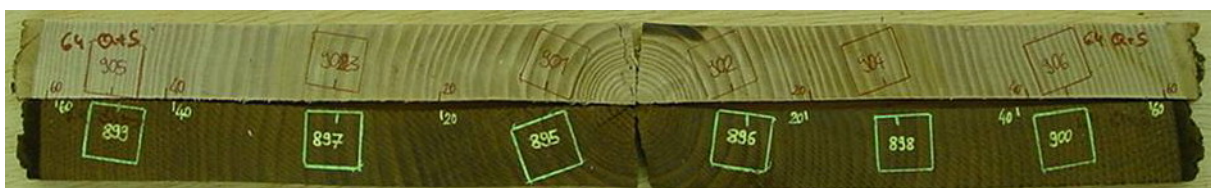


Abb. 1: Ausformung und Positionierung der Proben und Referenzproben am Beispiel einer Eschen-Kernbohle unter Berücksichtigung der Lage im Stamm

Die Farbmessung wurde mit dem Spektrophotometer Mercury 2000 der Firma Datacolor durchgeführt. Als Standard wurde die Lichtart D65 und der Normalbeobachter von 10° benutzt. Für die Farbmessung wurden sowohl die Biegeproben als auch die Proben zur Prüfung der Druckfestigkeit verwendet. Die NIR-Spektren wurden mit einem FT-NIR-Spektrometer (Bruker MPA) aufgenommen. Sowohl die Farbe als auch die NIR-Spektren wurden jeweils auf den tangentialen wie radialen Schnittrichtungen der Prüfkörper bestimmt. und anschließend mittels multivariater Datenanalyse (PCA, PLSR, SIMCA) ausgewertet und mit den Ergebnissen der technologischen Untersuchungen verknüpft.

Für die Inline-Messungen wurden jeweils unterschiedliche Versuchsaufbauten verwendet. Während die Farbmessungen bzw. die Farbmesssonden nach vorangegangenen Labortests direkt in der Thermokammer (Abb. 2 und 3) installiert wurden, wurden die NIR-Spektren ausschließlich unter Laborbedingungen aufgenommen. Abbildungen 4 und 5 zeigen den Versuchsaufbau für die NIR-Spektroskopie. Ziel war es sowohl den Einfluss der Temperaturänderung als auch den von der Behandlungsdauer abhängigen Masseverlust zu untersuchen.

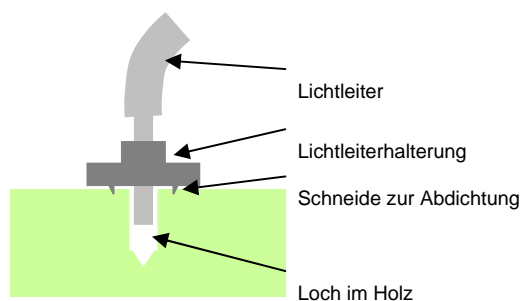


Abb. 2: Messaufbau der Inline Farbmessungen in der Thermokammer

Abb. 3: Messsonde im Einsatz

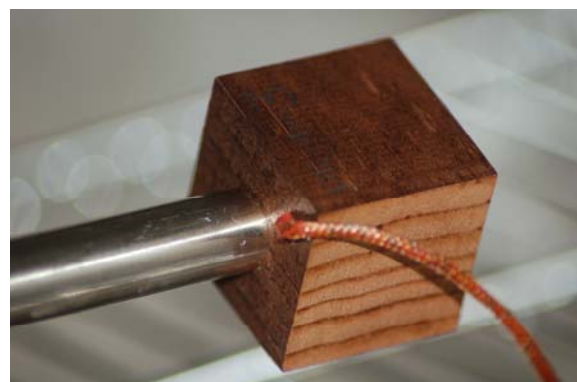


Abb. 4: Messaufbau der Inline NIR-Spektroskopie

Abb. 5: NIR-Messsonde im Einsatz inklusive der Temperaturmessung an der Messstelle

Ergebnisse und Diskussion

Farbmessungen

Die Abbildung 6 zeigt beispielhaft für Buche und Esche die Änderungen der Farbe mit der Intensität der Behandlung. Neben der Dimensionsstabilität und der Dauerhaftigkeit wird Thermoholz vor allem wegen der dunklen Farbtöne (z.B. Parkett) eingesetzt (Schönberger et. al. 2005). Die Farbe ist also, für sich gesehen bereits ein wichtiges

Qualitätsmerkmal und sie ist abhängig von der Behandlungsintensität (Temperatur, Dauer und Verlauf). Farbe spiegelt somit auch die Veränderung der technologischen Eigenschaften wider (Brischke et al. 2007; Schnabel et. al. 2007; Gonzalez-Peña und Hale 2009).



Abb. 6: Farbveränderung an Buchen- und Eschenholz mit steigender Behandlungsintensität

Die Ergebnisse der Farbmessung ergaben einen Einfluss der Schnittrichtung, wobei die Messungen auf den radialen Schnittebenen die besseren Resultate lieferten.

Abbildung 7 zeigt beispielhaft die an Buchenholz ermittelten Ergebnisse für die gemessenen L-Werte in Abhängigkeit von der Behandlungsintensität sowie der Lage der Probe im Stammquerschnitt. Die Jahrringzonen 1 bis 3 bezeichnen den Abstand der Probe zur Markröhre, wobei Zone 1 den marknahen Bereich (0-30 Jahrringe) bezeichnet und Zone 3 den markfernen Bereich größer 60 Jahre. Zusätzlich ist die Anzahl der Proben angegeben. Deutlich wird die relativ geringe Probenanzahl in Zone 1, hier war die Ausformung aufgrund der stark gekrümmten Jahrringe sowie der häufig auftretenden Risse nur begrenzt möglich.

Es war hinsichtlich der Farbe kein Unterschied zwischen den Jahrringzonen festzustellen, die Behandlungsintensitäten waren hingegen eindeutig differenzierbar.

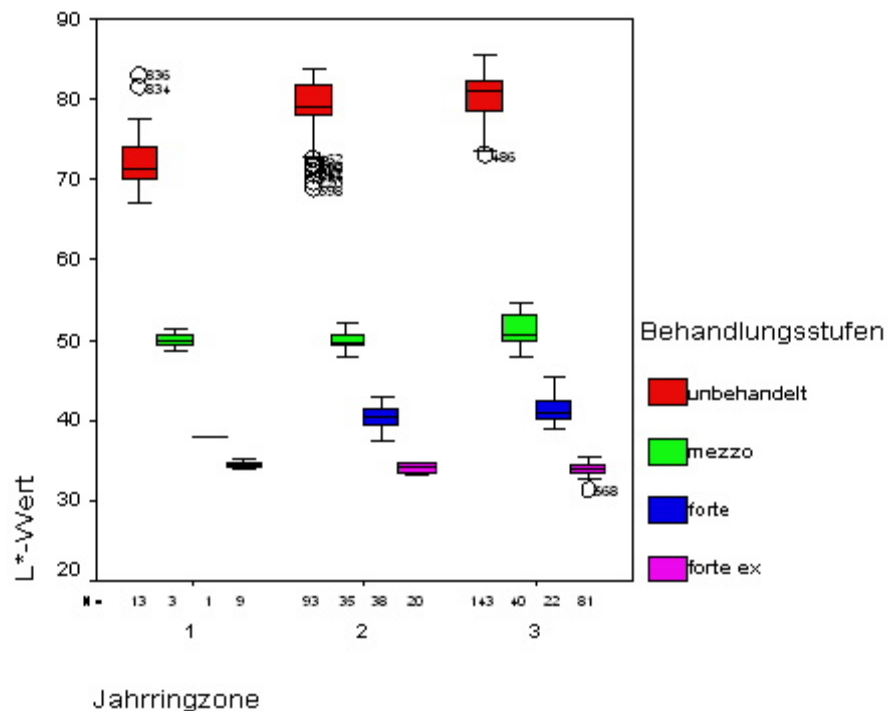


Abb. 7: Darstellung der Ergebnisse an Buchenholz für den L-Wert in Abhängigkeit von der Behandlungsintensität sowie der Lage der Probe im Stammquerschnitt (Jahrringzone)

Die Inline-Farbmessungen zeigten einerseits einen vielversprechenden Ansatz, andererseits führten sie bislang aber zu keinen schlüssigen, umsetzbaren Ergebnissen. Offene Punkte wie die Langzeitstabilität der Farbmesssensoren, die Kalibration der Messung sowie auftretende Verschmutzungen an den Sensoren müssen noch geklärt werden.

NIR-Spektroskopie

Anders als die reine Farbmessung spiegelt sich im NIR-Spektrum auch die chemische Zusammensetzung bzw. deren Veränderung durch die Hitzebehandlung wider. NIR-Spektroskopie ist schnell, zerstörungsfrei und prozessstauglich und wird industriell in der Qualitätskontrolle eingesetzt, So et al. (2004) und Tsuchikawa (2007) geben einen Überblick zum Stand der Forschung im Bereich von Holz und Papier. Auch für die Analyse von thermisch modifiziertem Holz wurde die NIR-Spektroskopie bereits in einigen Studien in Betracht gezogen (Gindl et al. 2001, Hinterstoisser et al. 2003, Schwanninger et al. 2004, Mitsui et al. 2008, Windeisen et al. 2009).

Abbildung 8 zeigt den Projektansatz der Verknüpfung von NIR-Spektren mit den mechanischen Eigenschaften und der Behandlungsintensität zur Klassifizierung und damit als Methode der Qualitätskontrolle.

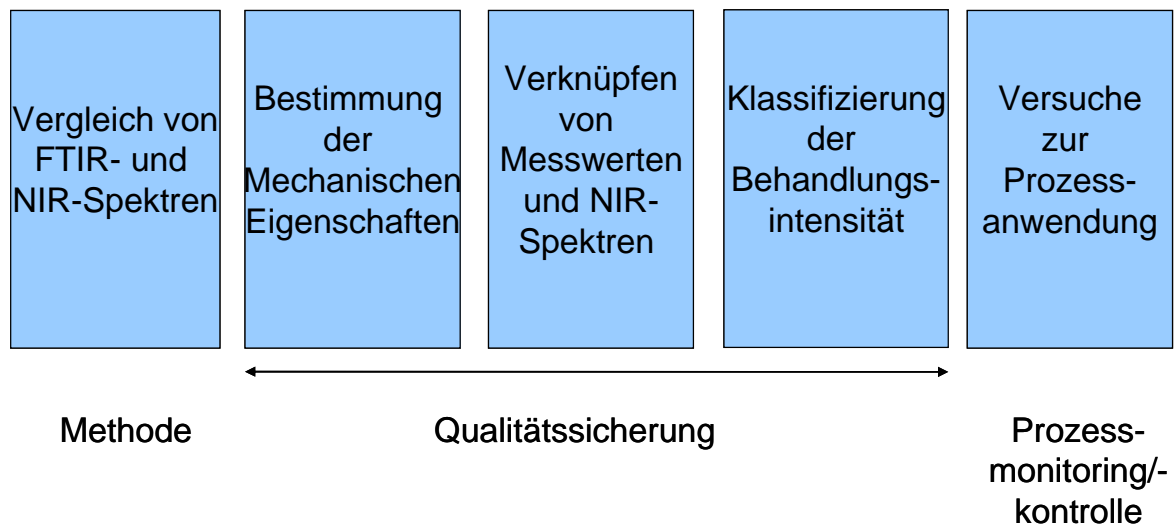


Abb. 8: Projektansatz zum Einsatz der NIR-Spektroskopie beim Thermoholzprozess

Abbildung 9 zeigt für Fichtenholz die normierten NIR-Spektren vor und nach der Hitzebehandlung für drei verschiedene Behandlungsintensitäten. Deutlich erkennbar ist die Verschiebung der Basislinie bei hohen Wellenzahlen, hervorgerufen durch die Dunkelfärbung des Holzes. Bei der Wellenzahl von ca. 8300 cm^{-1} kommt es zu einer Überlagerung mit der Deacetylierung und dem Abbau der Kohlenhydrate. Wellenzahlen kleiner 7100 cm^{-1} zeigen eine Verschiebung der Basislinie durch die mit dem Zellwandabbau verbundene Änderung der Dichte.

In Abbildung 10 ist die 2. Ableitung der Fichten-NIR-Spektren dargestellt. Die Änderungen in dem dargestellten Ausschnitt des Spektrums deuten auf den Abbau der Kohlenhydrate hin (Bächle et al. 2010).

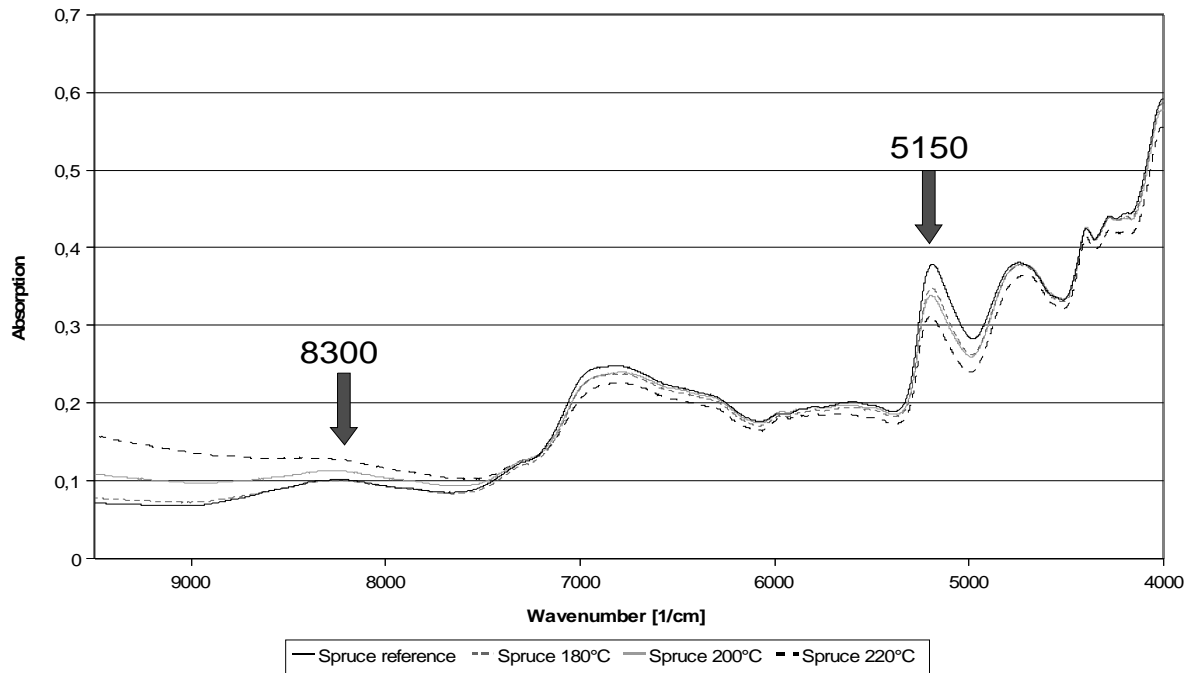


Abb. 9: Normierte Fichten NIR-Spektren vor und nach der thermischen Modifizierung (Bächle et al. 2010)

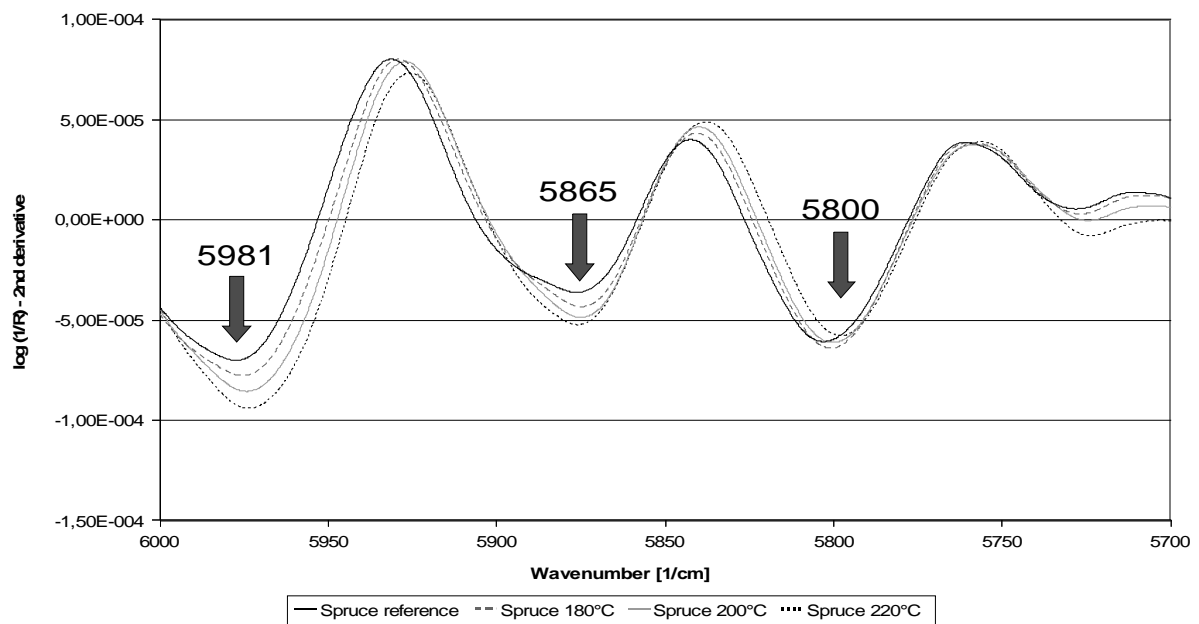


Abb. 10: Fichten NIR-Spektren – 2. Ableitung für ausgewählte Wellenzahlbereiche vor und nach der thermischen Modifizierung; der Abbau der Kohlenhydrate ist durch die Änderung der C-H Banden deutlich erkennbar (Bächle et al. 2010)

Abbildung 11 zeigt die Ergebnisse aus der Verknüpfung der aus den NIR-Spektren abgeleiteten technologischen Eigenschaften und den in Versuchen ermittelten Werten beispielhaft für Buchenholz. Ähnlich gute Ergebnisse konnten auch für die beiden anderen Holzarten erzielt werden (Bächle et al. 2009, Bächle et al. 2010).

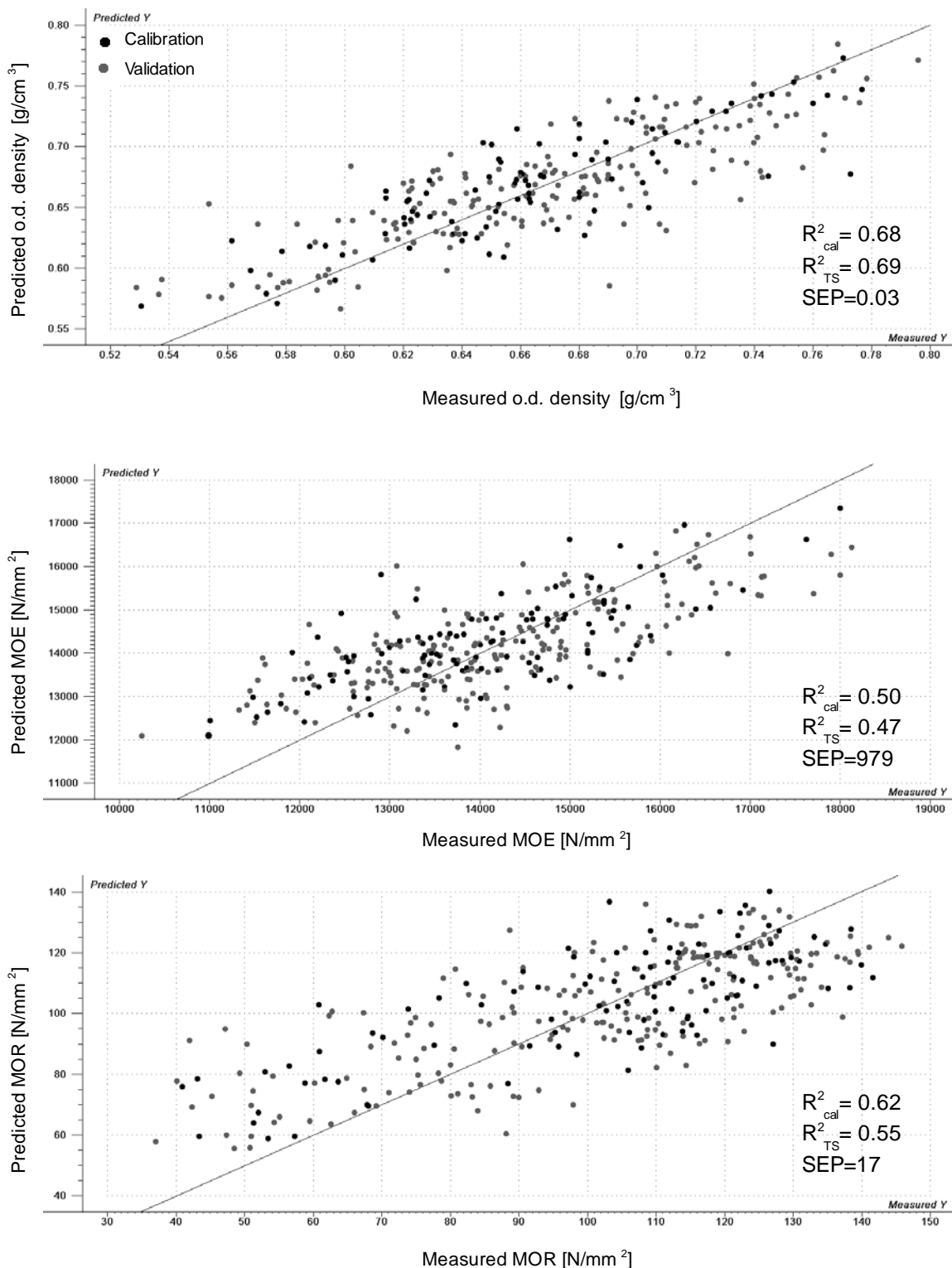


Abb. 11: Gemessene und durch NIR-Spektren modellierte Darrdichte, Elastizitätsmodul und Biegefestigkeit von TMT- und Referenzproben von Buche (Bächle et al. 2010)

Vergleichbar den Ergebnissen der Farbmessung lieferten auch hier die Messungen auf den radialen Schnittebenen die besseren Ergebnisse, deshalb wurde die Klassifizierung mit den normierten Mittelwertspektren der Radialschnitte durchgeführt.

Die Holzstruktur [z.B. Ringporigkeit (Esche)] hat die Ergebnisse nicht eindeutig negativ beeinflusst. Einflüsse durch die Provenienz oder Variationen bei der thermischen Modifizierung scheinen einen stärkeren Einfluss zu besitzen (insbesondere bei der Klassifizierung).

Bei der quantitativen Analyse zeigten die homogener aufgebauten Buchenproben häufig schlechtere Ergebnisse als die Fichten- und Eschenproben. Die Ursache konnte letztlich nicht eindeutig geklärt werden.

Bei der SIMCA Klassifizierung wurden 73% der Eschen- und 81% der Fichtenproben richtig zugeordnet. 17% bzw. 27% der Proben wurden mehrfach oder nicht klassifiziert. Dies ist auf technische Probleme bei zwei Behandlungsvarianten zurückzuführen, was letztlich dazu führte, dass bei den Eschen- und Fichtenproben je zwei Behandlungsstufen kaum signifikante Unterschiede bei den physikalisch-mechanischen Eigenschaften aufwiesen. Dieses Ergebnis verdeutlicht noch einmal die Notwendigkeit einer besseren Prozesssteuerung und es unterstreicht die Wirksamkeit der Methode der Qualitätssicherung, denn die Fehler in der Behandlung wurden aufgrund der Versuchsergebnisse aufgespürt.

Bei den Buchenproben (die aus zwei Chargen bestanden) konnten 99% der Proben richtig klassifiziert werden. Lediglich 1% der Proben konnten nicht klassifiziert werden. Da die NIR-Spektren stark feuchteempfindlich sind wurde die Klassifizierung zusätzlich mit einem Wellenzahlenspektrum durchgeführt, das um die besonders feuchteempfindlichen Bereiche bereinigt wurde, diese ausgeklammert hat. Dabei wurden 97% der Proben richtig und 3% der Proben nicht klassifiziert. Dies deutet darauf hin, dass die Klassifizierung unabhängig vom Feuchtegehalt und damit auch unter Produktionsbedingungen möglich sein kann.

In-line Messungen während mehrerer Modifizierungsprozesse bei 180°C und 210°C in einem Labortrockenschrank zeigen, dass während einer konstanten Prozesstemperatur die chemischen Abbaureaktionen durch NIR-Spektren beobachtet werden können.

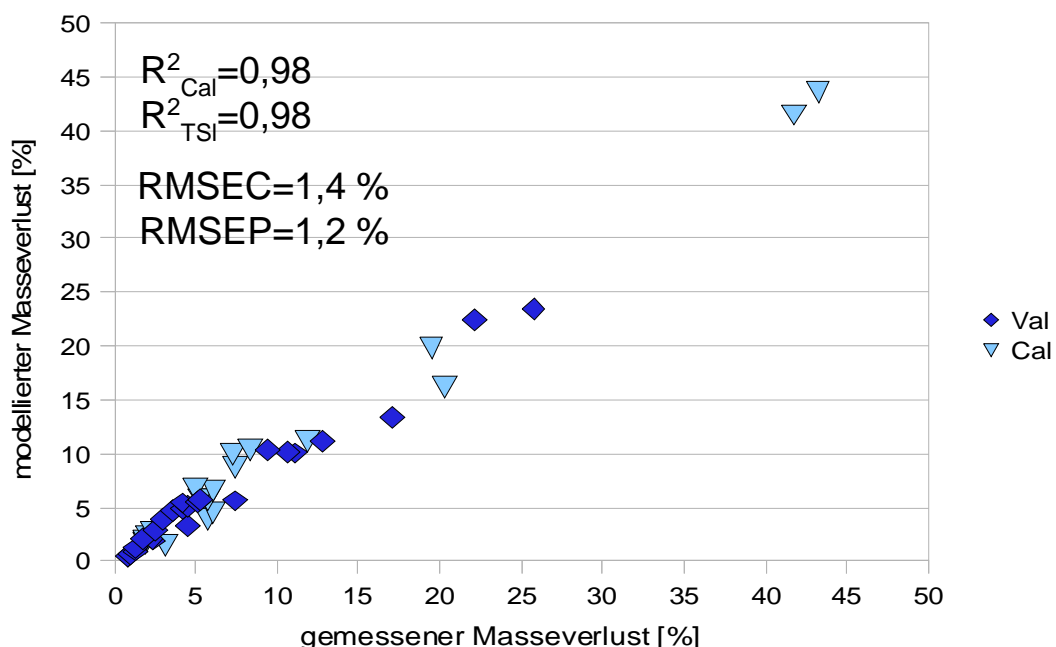


Abb. 12: Kalibrations- und Validierungsergebnisse des gemessenen und modellierten Masseverlustes. Die NIR-Spektren wurden während der thermischen Modifizierung von Fichtenproben bei 180°C und 210°C in einem Labortrockenschrank mittels einer Prozesssonde aufgenommen.

Während der Aufheizphasen sind starke temperaturbedingte Verschiebungen der Basislinien der Spektren in Richtung positiver Absorptionswerte zu beobachten. Der Masseverlust bei konstanter Temperatur führt zu einer Abnahme der Absorptionswerte. Während der abschließenden Abkühlungsphase ist eine weitere Verschiebung der Basislinien nach unten zu beobachten.

Die für die Prozessüberwachung der thermischen Modifizierung entscheidende Phase ist aber durch eine konstante Temperatur gekennzeichnet, während der die Spektren mit einer Prozesssonde ohne technische Probleme erfasst werden können.

Die gemessenen In-line-Spektren wurden mit den entsprechenden Masseverlusten mittels multivariater Regression (PLSR) verknüpft (Abb. 12). Die Ergebnisse zeigen sehr gute Bestimmtheitsmaße ($>0,90$) und niedrige Standardfehler für alle Behandlungsvarianten und Holzarten.

Die Ergebnisse lassen die Schlußfolgerung zu, dass die NIR-Spektroskopie eine geeignete Methode ist, um den Prozess der thermischen Modifizierung an Hand des Masseabbaus zu überwachen oder zu steuern. Insgesamt zeigt diese Anwendung im Moment das vielleicht größte Potential mit vertretbarem Aufwand in die Praxis umgesetzt zu werden.

Zusammenfassung

Die Änderungen in der Zusammensetzung des Holzes durch die thermische Modifikation sind mittels NIR nachvollziehbar. Die Charakterisierung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften der fehlerfreien Proben ist möglich und die Klassifizierung nach der Intensität der Behandlung ist eindeutig.

Die Ergebnisse belegen, dass mit der NIR-Spektroskopie Qualitätssicherung betrieben werden kann. Handheld-Geräte für die kombinierte Messung von Farb- und NIR-Spektren können hierfür eingesetzt werden. Weitere Projekte mit Versuchen unter Industriebedingungen müssen zeigen, ob sich die Methode letztlich in der Praxis bewährt.

Mit der NIR-Spektroskopie und dem Einsatz von Prozesssonden ist der Masseverlust während der thermischen Modifizierung quantifizierbar.

Sowohl die Farbmessung und die NIR-Spektroskopie sind zur Qualitätskontrolle von thermisch modifiziertem Holz geeignet. Die NIR-Spektroskopie bietet das breitere Spektrum insbesondere im Hinblick auf die Prozessüberwachung und -steuerung.

Literatur

- Bächle H, Zimmer B, Windeisen E, Wegener G (2010) Evaluation of thermally modified beech and spruce wood and their properties by FT-NIR spectroscopy. Wood Science and Technology (eingereicht)
- Bächle H, Zimmer B, Windeisen E, Wegener G (2009) Nondestructive evaluation of thermally modified ash by near infrared spectroscopy. Proceedings of the 4th European Conference on Wood Modification 27 - 29 April, 2009 Stockholm, Sweden:173-176
- Brischke C, Welzbacher C, Brandt K, Rapp A (2007) Quality control of thermally modified timber: Interrelationship between heat treatment intensities and CIEL*a*b* colour data on homogenized wood samples. Holzforschung 61:19–22
- Esteves B, Pereira H (2008) Quality assessment of heat-treated wood by NIR spectroscopy. Holz Roh Werkst 66:323-332
- Gindl W, Teischinger A, Schwanninger M, Hinterstoisser B (2001) The relationship between near infrared spectra of radial wood surfaces and wood mechanical properties. J Near Infrared Spectroscopy 9:255-261

- Gonzalez-Peña M, Hale M (2009) Colour in thermally modified wood of beech, Norway spruce and Scots pine. Part 2: Property predictions from colour changes. *Holzforschung* 63:394 - 401
- Hinterstoisser B, Schwanninger M, Stefke B, Stingl R, Patzelt M (2003) Surface analysis of chemically and thermally modified wood by FT-NIR. In: Acker J, Hill ASC (Ed.), *The First European Conference on Wood Modification: ECWM 2003* ; Ghent, Belgium, 3 - 4 April 2003, Univ. Laboratory of Wood Technology:65–70
- Mitsui K, Inagaki T, Tsuchikawa S (2008) Monitoring of hydroxyl groups in wood during heat treatment using NIR spectroscopy. *Biomacromolecules* 9:286-288
- Schönberger St., Zimmer B., Schnabel T., Mühlberger M. (2005): Entwicklung und Evaluierung von Kriterien und Methoden zur Qualitätssicherung von thermobehandeltem Laubschnittholz. Endbericht FFG-Projekt 807968; 86 Seiten.
- Schnabel T, Zimmer B, Petutschnigg AJ, Schönberger St. (2007) An approach to classify thermally modified hardwoods by colour. *Forest Prod J* 57(9):105-110
- Schwanninger M, Hinterstoisser B, Gierlinger N, Wimmer R, Hanger J (2004) Application of Fourier Transform Near Infrared Spectroscopy (FT-NIR) to thermally modified wood. *Holz Roh Werkst* 62:483–485
- So CL, Via B, Groom L, Schimleck L, Shupe T, Kelley S, Rials T (2004) Near infrared spectroscopy in the forest products industry. *Forest Prod J* 54(3):6–16
- Tsuchikawa S (2007) A review of recent near infrared research for wood and paper. *Appl Spectrosc Rev* 42:43–71
- Windeisen E, Wegener G, Bächle H, Zimmer B (2009) Relations between the chemical changes and mechanical properties of thermally treated wood. *Holzforschung* 63:773-778

Danksagung

Die Projekte wurden von der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft (FFG) im Rahmen der Förderprogramme "Fhplus" (FFG-Projekt 811968 „Thermoholz“) sowie "Nachhaltiges Wirtschaften" (FFG-Projekt 807968) sowie der Thermoholz Austria GmbH finanziell unterstützt.