



Clemens Klein

Diplomarbeit

Photometrische Untersuchungen im sichtbaren und NIR-Bereich zum
hochempfindlichen Nachweis der Verschmutzung und Abwitterung von Fassaden

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-
Ingenieurs (FH).

1. Betreuer:

Prof. Dr.-Ing. Winfried Malorny

2. Betreuer:

Prof. Dr.-Ing. Andreas Wehrenpfennig

eingereicht an der Hochschule Neubrandenburg

Studiengang Bauinformatik

Abgabetermin:

14.05.2008

URN:

urn:nbn:de:gbv:519-thesis2008-0055-6

Photometrische Untersuchungen im sichtbaren und NIR-Bereich zum hochempfindlichen Nachweis der Verschmutzung und Abwitterung von Fassaden

Die zielgerichtete Entwicklung und Prüfung von Technologien zur Verminderung der Verschmutzungs- und Verwitterungsneigung von Wärmedämmverbundsystem-Fassaden, etwa durch Sicherstellen einer Fassadenoberflächentemperatur knapp oberhalb des Taupunkts, erfordert den Einsatz hochempfindlicher Messsysteme zum quantifizierbaren Nachweis der Wirksamkeit.

Die Spektroskopie im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichts (VIS-Spektroskopie) und des nahen Infrarots (NIR) stellt die Grundlage vielseitig einsetzbarer, schneller Analysenmethoden dar, die in jüngerer Zeit u.a. im Bereich der Agrar- und Lebensmitteltechnologie sowie der Abfall- und Bodenanalytik zunehmende Bedeutung gewinnt.

Aufgabe von Herrn cand. ing. Clemens Klein ist es nun, die Brauchbarkeit der Spektrometrie im sichtbaren und nahen Infrarot-Bereich zum hochsensitiven vergleichenden Nachweis der durch Auftreten bzw. Vermeidung von Tauwasser bewirkten Effekte an WDVS-Fassaden, konkret die Verschmutzung und Alterung der Deckputzoberfläche betreffend, zu untersuchen.

Für die Durchführung der analytischen Untersuchungen steht ein modernes kombiniertes VIS-NIR-Spektrometer zur Verfügung. Als Referenzverfahren zur Oberflächencharakterisierung können an der Hochschule Neubrandenburg die Lichtmikroskopie und die Rasterelektronenmikroskopie zur Bearbeitung der Aufgabenstellung dienen. Als Untersuchungsgegenstände ist eine Reihe unbewitterter wie auch planmäßig bewitterter WDVS-Elemente aus einer Forschungskooperation mit der Hochschule Wismar zu nutzen. Ergänzend sind gegebenenfalls eigene, definiert beanspruchte Versuchsobjekte zu realisieren. Die Validierung der im Rahmen dieser Diplomarbeit als geeignet nachgewiesenen speziellen Verarbeitungsroutinen der Spektralanalyse soll unter Nutzung einer hierzu eigens anzulegenden Spektrendatenbank erfolgen.

Die Arbeit ist in 3 Druckexemplaren und einer CD-Fassung einzureichen. Darüber hinaus ist ein Poster anzufertigen (Format ca. 100 x 70 cm), das die Untersuchungsmethodik beschreibt und die wesentlichen Ergebnisse wiedergibt.



Prof. Dr.-Ing. W. Malorny

Vorwort

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die mir bei der Erstellung dieser Diplomarbeit geholfen haben.

Mein Dank gilt meinem Betreuer, Herrn Prof. Dr.-Ing. Winfried Malorny, der mir bei allen anstehenden Problemen ein guter Ratgeber war und mir immer wieder, auch durch seine fachliche Kompetenz die nötige Motivation vermittelte.

Des Weiteren danke ich Herrn Dipl.-Ing. Michael Sack, der immer ein offenes Ohr für mich und meine Probleme hatte und Herrn Prof. Dr.-Ing. Andreas Wehrenpfennig, der sich bereit erklärte, als Zweitprüfer zu fungieren.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dipl.-Phys. Friedrich Wilhelm Nickol und Herrn Dipl.-Phys. Markus Brandstättner der Firma SEMCOGLAS, die mir bei Problemen zum Thema Spektroskopie weitergeholfen haben.

Zuletzt möchte ich meiner Familie und meinen Freunden danken, die mich in dieser Zeit unterstützt haben.

Neubrandenburg, im Mai 2008

Clemens Klein

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	2
1 Einleitung	1
2 Optische Spektroskopie	4
2.1 Grundlagen der optischen Spektroskopie	4
2.2 Anwendung der VIS- und NIR-Reflexionsspektroskopie	8
2.3 Farbmetrik	9
2.3.1 Grundlagen der Farbmetrik	9
2.3.2 Spektrale Eigenschaften von Oberflächen	9
2.3.3 Messgeometrie	10
2.3.4 Der Weißstandard	12
2.3.5 Tageslicht und Normallichtart D65	14
2.3.6 Spektraler Reflexions- und Transmissionsgrad	15
2.3.7 Normfarbvalenzsystem	16
2.3.8 Berechnung der Normfarbwerte	17
2.3.9 CIE-Lab-Farbraum	18
2.4 Datenvorbehandlung der Spektren	22
2.4.1 Transformation der Spektren	23
2.4.2 Glättung	24
2.4.3 Splines	25
2.4.4 Derivationsspektroskopie	25
3 Voruntersuchungen	26
3.1 Initialisierung und Kalibrierung des Spektrometers	26
3.2 Messen mit BWSpec	27
3.3 LabView	29
3.4 Umsetzung in LabView	30
3.4.1 Methoden in der Dll-Datei Spektrometer	31
3.4.2 CIELab- Dll-Datei	35
3.4.3 Einbindung der Dll-Dateien in LabView	36

4 Hauptuntersuchungen	42
4.1 Probenkörper	42
4.2 VIS-Spektren.....	44
4.3 Farbortbestimmung der Proben	47
4.4 Multivariate Datenanalyse der NIR-Spektren.....	50
4.5 Prüfen auf Normalverteilung, Messfehler	51
4.6 Hauptkomponentenanalyse	53
4.6.1 Grundlagen der Hauptkomponentenanalyse	53
4.6.2 Verfahren der Hauptkomponentenanalyse.....	58
4.7 Programm „ <i>The Unscrambler</i> “	60
4.8 Hauptkomponentenanalyse anhand der Rückstellproben.....	62
4.9 Hauptkomponentenanalyse an den bewitterten Proben	65
4.9.1 Hauptkomponentenanalyse NIR-Rohspektren	65
4.9.2 Hauptkomponentenanalyse standardisierter NIR-Reflexionsspektren.....	70
4.9.3 Hauptkomponentenanalyse der NIR- Differenzspektren	72
5 Untersuchung der Oberflächenfeuchte	80
6 Untersuchung der Abwitterung	83
6.1 Experimentelle Untersuchungen	83
6.2 Zusätzliche Untersuchungsmethoden	87
7 Schlussfolgerungen und Ausblick	92
Zusammenfassung	95
Literaturverzeichnis	96
Abbildungsverzeichnis	98
Tabellenverzeichnis	101
Abkürzungen.....	102
Selbstständigkeitserklärung	103
Anlagen	

1 Einleitung

Wärmedämmungen an Gebäuden werden heute aus Gründen der Energieeinsparung eingesetzt. Dabei werden bei beheizten Bauwerken nachträglich Wärmeverbundsysteme angebracht, die zu einer erheblichen Energieeinsparung führen. Diese Fassaden haben den Nachteil, dass es durch Tauwasser zu Feuchtigkeitsablagerungen an der Oberfläche kommen kann und damit zur Besiedlung von Pilzen, Algen oder Bakterien sowie zu Schmutz- und Staubablagerungen.



Abbildung 1: Algenbefäle an Fassaden

Um solche Besiedlungen von Algen, Pilzen und Bakterien sowie auch Schmutz- und Staubablagerungen an Fassaden zu vermeiden, wurde in einer Kooperation der Hochschule Wismar und der Hochschule Neubrandenburg ein Projekt zur gezielten Temperierung von Verbund-System-Elementen erstellt. Ziel dieses Projektes ist es, durch Tauwasser bedingten Feuchtigkeitsablagerungen mit gezielter Temperierung zu begegnen. Für die Entwicklung und Prüfung solcher Technologien sowie für den Nachweis der Feuchtigkeitsablagerungen ist der Einsatz hochempfindlicher Messsysteme erforderlich. Hierfür soll das Verschmutzungsverhalten mit Hilfe eines Gitterspektrometers und mit denen in dieser Arbeit analysierten Verfahren zur Multispektralanalyse untersucht werden.

Wärmedämmverbundsysteme bestehen aus mehreren aufeinander abgestimmten Komponenten, die als System zur Wärmedämmung eingesetzt werden. In diesem System sind eine Tragwand, eine Wärmedämmsschicht, eine Armierungsschicht und ein Außenputz. Als Außenwanddämmung weisen sie eine Reihe von Vorteilen auf: Verbesserung des Wärmeschutzes, keine Tauwasserbildung im Inneren des Bauwerkes, Verbesserung des Regenwasserschutzes der Außenbauteile und Entkopplung des Außenputzes von der tragenden Konstruktion, was zu einer rissfreien Fassade auch bei der Altbausanierung führt [18]. Die verschiedenen von den Herstellern angebotenen

Systeme unterscheiden sich meistens durch die verwendeten Dämmstoffe, die Befestigungsmöglichkeiten und durch die unterschiedlichen Oberflächenbeschichtungen. Außenputze können dabei als Schlussbeschichtung mit mineralischen oder kunstharzgebundenen Oberputzen ausgeführt werden, die sich durch verschiedene Körnungen und Oberflächenstrukturen unterscheiden und meistens noch durch eine farbliche Beschichtung ergänzt werden. Bei den heute preisgünstigen und häufig verwendeten Wärmeverbundsystemen werden die dicken Dämmstoffschichten auf der Fassadenseite nur mit geringen Außenputzschichten überdeckt. Diese können aufgrund ihrer geringen thermischen Speichermasse Wärmegewinne, die durch Sonneneinstrahlung auftreten, nicht speichern. Aus den sich daraus ergebenden geringen Oberflächentemperaturen resultieren Feuchtigkeitsfilme. Durch das Vorhandensein von Feuchtigkeit an Fassadenoberflächen ist eine wesentliche Wachstumsvoraussetzung für eine Algenbesiedlung, aber auch für eine Verschmutzung durch Ablagerungen von Staub und Schmutz gegeben. Wegen dieser Ablagerungen wirken Fassaden von gedämmten Bauwerken schnell unästhetisch. Durch eine geringfügige Erhöhung der Oberflächentemperatur können solche Ablagerungen bereits vermieden werden. Dieses ist sehr gut bei dem sogenannten „Leopard-Effekt“ zu erkennen, der entsteht, wenn die zur Befestigung der Wärmeverbundsysteme verwendeten Metalldübel nicht separat gedämmt werden und als punktuelle Wärmebrücken wirken. Die geringfügige Erhöhung der Oberflächentemperatur im Bereich der Dübelköpfe sorgt für eine schnellere Abtrocknung dieser Bereiche und verhindert in diesen die Algenbesiedlung, wie auf Abbildung 2 zu erkennen.



Abbildung 2: Leopard-Effekt an einer Fassade in der Neustrelitzer Str. 27 in Neubrandenburg

Bei der Untersuchung von gedämmten Fassaden ist zwischen einer Verschmutzung und der Verwitterung durch Alterung zu unterscheiden. Verschmutzungen können nach ihrem Auftreten durch Reinigung der Fassaden beseitigt werden. Verwitterungen und Alterungen der Beschichtungen sind durch eine Reinigung, wie z.B. bei Autolacken

durch einen Materialabtrag, nicht behebbar. Aufgrund von Kosteneinsparungen werden auch nur noch selten Putze „eingefärbt“, sondern es wird eine günstigere farbige Beschichtung aufgetragen. Hierfür ist meistens eine neue Beschichtung der Fassaden notwendig. Für die Erkennung von Algenbesiedlungen ist an der Hochschule Wismar ein PAM-Gerät (Puls-Amplituden-Moduliertes Fluorometer) mit Bildauswertung vorhanden. Bei diesem werden Algenbesiedlungen bereits im mikroskopischen Bereich über ihre Fluoreszenzabstrahlung nach einer Blaulichtanregung detektiert.

Um den Einfluss von Feuchtigkeit aufgrund von Wasserfilmen durch Tauwasser oder durch Luftfeuchtigkeit auf Verschmutzungen und Abwitterungen zu ermitteln, wurden bisher nur visuelle Untersuchungen und Klassifizierungen durchgeführt. Untersuchungen mit einem Spektrometer haben den Vorteil, dass sie kostengünstig, schnell und ohne Zerstörung der zu vermessenden Proben durchgeführt werden können. Ihre Genauigkeit ist dabei aber immer von einer geeigneten Referenzmethode abhängig. Die folgende Arbeit beschäftigt sich mit der Brauchbarkeit der Spektrometrie im sichtbaren und nahen Infrarot-Bereich zum vergleichenden Nachweis der durch Abwitterung, Alterung oder Verschmutzung auftretenden Veränderungen an der Beschichtung von Wärmeverbundsystemen.

In Reflexionsspektren können Informationen über die Farborte der Oberfläche, Substanzen auf der Oberfläche sowie auch Informationen über die chemische Zusammensetzung der Beschichtungen und Substanzen enthalten sein. Die Spektroskopie ist eine wichtige Analysemethode der Physik, Chemie und Astronomie. Sie wird dabei zur quantitativen Bestimmung von bekannten Substanzen oder zur Strukturauflösung unbekannter Substanzen verwendet. Die Identifikation bekannter Substanzen erfolgt dabei durch ein Referenzspektrum. Wegen des schnellen Einsatzes stellt sie eine der wichtigsten und leistungsfähigsten Analysemethoden in der chemischen Analytik dar. Durch solche Analysen können Kalibriermodelle für die Bestimmung von Substanzen erstellt werden. In [11] sind solche Modelle für eine Online-Produktionskontrolle zur Herstellung von Molkereiprodukten (Käseerzeugnisse) beschrieben. Andere Anwendungen solcher Modelle finden sich auch in der Analyse der chemischen Zusammensetzung von Bodenproben, bei der quantitativen Bestimmung von pflanzlichen Inhaltsstoffen oder der vollautomatisierten Abfallsortierung. Bei der Abfallsortierung werden mit Hilfe der NIR-Spektroskopie unterschiedliche Stoffe nach Materialien, aufgrund von bekannten Materialspektren, klassifiziert. Für die NIR-Spektren ist eine Datenbank mit verschiedenen Referenzspektren der Materialien angelegt worden, die bei der Klassifizierung der Materialien verwendet werden. Auch hier wird die NIR-Reflexionsspektroskopie nicht alleine eingesetzt. Als Referenzmethoden kommen zusätzlich Bildanalysen, Farb- und Formerkennungen zur Anwendung.

2 Optische Spektroskopie

2.1 Grundlagen der optischen Spektroskopie

Die Spektroskopie stellt ein Analyseverfahren dar, das die Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischen Strahlen und Materie nutzt. Sie bezieht sich auf das Gesamtspektrum der elektromagnetischen Strahlung. Die elektromagnetische Strahlung ist ein Energietransport mit Hilfe elektromagnetischer Wellen. Die Spektroskopie ist ein Oberbegriff für eine Vielzahl unterschiedlicher spektroskopischer Messverfahren der Physik, wie z.B. Röntgen-, Mikrowellen- und Optische Spektroskopie. Der optische Spektralbereich mit Wellenlängen von 100nm bis 1nm umfasst das infrarote, das sichtbare und das ultraviolette Spektralgebiet. Die genaue Einteilung der optischen Strahlung nach DIN 5030 Teil2 ist in Tabelle 1 dargestellt.

Benennung der Strahlung	Kurzbezeichnung	Wellenlänge λ in nm	Frequenz ν in THz
Vakuum-UV	VUV	100-200	3000-1500
Fernes UV	FUV	200-280	1500-1070
Mittleres UV	UV-B	280-315	1070-950
Nahe UV	UV-A	315-380	950-790
Licht	VIS	380-780	790-385
Nahe IR	NIR	780-3000	385-215
Mittleres IR	MIR	$3000-5 \cdot 10^4$	100-6
Fernes IR	FIR	$5 \cdot 10^4-10^6$	6-0,3

Tabelle 1: Einteilung der Spektralbereiche der optischen Strahlung [6]

Der für den Menschen wichtige Spektralbereich wird auch Licht oder sichtbarer Bereich (engl. visible, VIS) genannt. Die Bewertung der Strahlung im sichtbaren Bereich (380 nm bis 780 nm) wird als Photometrie bezeichnet. Hierzu werden phototechnische bzw. lichttechnische Größen definiert, die für einen vom Menschen wahrgenommenen Helligkeitseindruck maßgebend sind. Die Erfassung der menschlichen Farbempfindung wird mit der Colorimetrie oder Farbmehr (Abschnitt 2.3) vorgenommen. Hierfür werden für die Bewertung gesonderte Einheiten verwendet. Mit diesen Einheiten ist bei vergleichenden Messungen eine Bewertung der Veränderungen der Oberflächenfarbe möglich [6].

Die Infrarotspektroskopie wird zur quantitativen Bestimmung von bekannten Substanzen, deren Identifikation anhand eines Referenzspektrums oder zur Strukturaufklärung unbekannter Substanzen genutzt. Dabei wird zwischen dem nahen Infrarot (engl. near infrared, NIR), dem mittleren Infrarot (MIR) und dem fernen Infrarot (FIR) unterschieden. Die zum jeweiligen Bereich gehörenden Wellenlängen sind aus der oben abgebildeten Tabelle 1 zu entnehmen. Im Spektralbereich des nahen Infrarots werden Moleküle mit Hilfe von Infrarotstrahlung angeregt. Dabei kommt es zu Oberton- bzw. Kombinationsschwingungen der Grundschwingung im

mittleren Infrarot. Bei der Analyse von Proben werden die Oberton- und Kombinationsbanden nicht direkt interpretiert, sondern mit Hilfe von statistischen Verfahren ausgewertet, da durch die zahlreichen Kombinationsmöglichkeiten der Grundschwingungen zu Oberton- und Kombinationsschwingungen die Informationen schwer zu entschlüsseln sind. Beim nahinfraroten Licht ist im Vergleich zum mittleren Infrarot eine höhere Energie im Licht vorhanden. Durch diese höhere Energie und die geringeren Absorptionskoeffizienten gibt es eine größere Eindringtiefe des Lichtes in die Proben. Ein Nachteil ist, dass die Absorptionsbanden breiter sind als im mittleren Infrarot und sich dadurch überlappen. Wasser ist in diesem Bereich ein sehr starker Absorber und die Absorptionsbanden des vorhandenen Wassers können andere Absorptionsbanden überlagern [21].

Bei einer Absorptionsbande handelt es sich um ein Wellenlängenintervall, in dem die Strahlung einer Strahlungsquelle durch chemische Substanzen auf dem Weg zum Empfänger absorbiert („aufgesaugt“, „geschluckt“) wird. Das ursprüngliche von der Strahlungsquelle gesendete Spektrum kommt nun „mit dunklen Lücken“ beim Empfänger an [21].

Es ist möglich, mittels VIS- und NIR-Reflexionsspektroskopie verschiedene Eigenschaften von Materialien zu bestimmen. Die Anwendung der VIS- und NIR-Reflexionsspektroskopie ist im Unterschied zu klassischen nasschemischen Analysemethoden sehr kostengünstig. Die dafür notwendige Probenvorbereitung fällt sehr gering aus, das Probenmaterial muss nicht zerstört werden und es entstehen keine chemischen Abfälle nach der Analyse. Bei der VIS- und NIR-Reflexionsspektroskopie wird das Licht im Wellenlängenbereich von 380 nm bis 3000 nm gemessen. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist von 380 nm bis 780 nm der sichtbare Bereich VIS, und von 780 nm bis 3000 nm der nahe infrarote Bereich NIR. Der Wellenlängenbereich ist von der Konstruktion des Spektrometers abhängig. Um die Strahlung in einzelne Wellenlängenabschnitte zu zerlegen, wird in den Strahlengang entweder ein Gitter oder ein Prisma eingebracht. Die Wellenlängen werden durch Beugung beim Gitter oder durch Brechung des Lichts beim Prisma bestimmt. Ein Gitter ist eine Platte mit einer hohen Anzahl paralleler Spalten gleicher Breite, die sich im gleichen Abstand zueinander befinden. Eine einseitige Auftrennung des Strahlenganges erfolgt bei der Verwendung eines Prismas. Für spektroskopische Messungen werden Tageslichtbedingungen genutzt. Dazu dienen Halogen- oder Xenon-Lampen als Lichtquelle. Xenon-Lampen weisen ein kontinuierliches Spektrum auf und haben im Vergleich zu Glühlampen eine höhere Lichtausbeute. In Spektrometern finden sie häufig Einsatz als Blitzlampen. Halogenlampen sind ebenfalls geeignet, um Licht von Tageslichtqualität zu produzieren. Sie werden als Dauerlichtquelle in Spektrometern zur Messung des sichtbaren Bereiches verwendet.

Wird eine Probe in den Strahlengang platziert, ändert sich das gemessene Spektrum. Reflektiert der Strahlengang an der Probenoberfläche, so misst man das Reflexionsspektrum dieser Probenoberfläche. Wird durch die Anordnung der Probe der Strahlengang durch die Probe gemessen, handelt es sich um ein Transmissionsspektrum.

Der Anwendung der VIS- und NIR-Reflexionsspektroskopie sind Grenzen gesetzt, da diese Methode nicht alleine genutzt werden kann. Die Bestimmung von Eigenschaften bei der VIS- und NIR-Reflexionsspektroskopie ist von der Genauigkeit einer entsprechenden Referenzmethode abhängig. Dabei wird ein Zusammenhang zwischen Wellenlängen des gemessenen Spektrums und zwischen denen mit Referenzverfahren erhaltenen Analysedaten hergestellt. Bei solch einer Kalibrierung gibt es zwei Datensätze, die X-Daten (Spektren) und die Y-Daten (Referenzwerte, z.B. Konzentrationen). Aus diesen Daten kann eine Kalibrierung zur Bestimmung von Konzentrationen aus den NIR-Spektren erstellt werden.

Für die Durchführung der spektral analytischen Untersuchungen stand ein VIS-NIR-Spektrometer vom Typ iSpec der Firma Polytec (Abbildung 4) zur Verfügung. Mit diesem lassen sich Reflexionsmessungen in zwei gesonderten Kanälen durchführen. Abbildung 3 zeigt den typischen Aufbau eines solchen Spektrometers. Durch einen Eintrittsspalt tritt Licht durch eine Glasfaser in das Spektrometer ein und wird durch den Hohlspiegel M1 in paralleles Licht umgewandelt. Das Licht wird im Inneren des Spektrometers durch ein feststehendes Gitter spektral zerlegt und mit einem zweiten Hohlspiegel M2 auf einen CCD-Detektor abgebildet. Dadurch wird bei allen Wellenlängen oder auch Pixel die Intensität gemessen [23].

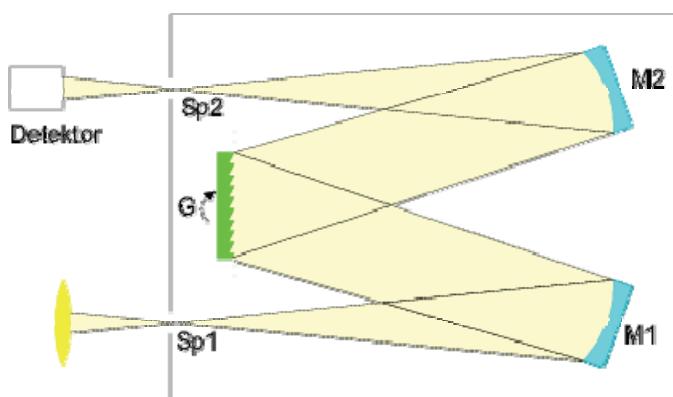


Abbildung 3: Schematischer Aufbau des Spektrometers[23]

Sp1: Licht tritt in das Spektrometer durch Eintrittsspalt ein

M1:Hohlspiegel, G: Gitter, M2: Hohlspiegel, Sp2+ Detektor: flächenhafter CCD-Detektor

Im Kanal 1 können Messungen im sichtbaren Wellenlängenbereich (VIS) von 380 nm bis 950 nm und in Kanal 2 im nahen Infrarot Wellenlängenbereich (NIR) von 930 nm bis 1700 nm durchgeführt werden. Im VIS-Bereich hat das Spektrometer eine Auflösung von 2048 Punkten, im NIR von 512 Punkten. Als Messoptik steht eine Ulbricht-Kugel mit integrierter Wolfram-Halogen-Lampe hoher Intensität zur Verfügung. Diese Eingangsoptik ist über einen Lichtwellenleiter mit dem Spektrometer verbunden. Der Lichtwellenleiter ist als Y-Leiter ausgeführt, um die Bereiche für die jeweilige Wellenlängenart im VIS oder NIR optimiert auszuführen. Dadurch wird ein optimaler Lichtdurchsatz im jeweiligen Bereich erzielt.



Abbildung 4: Spektrometer der Firma Polytec

Das Spektrometer wird mit Hilfe des Programms BWSpec (Abbildung 5) der Firma BWTEK angesteuert.

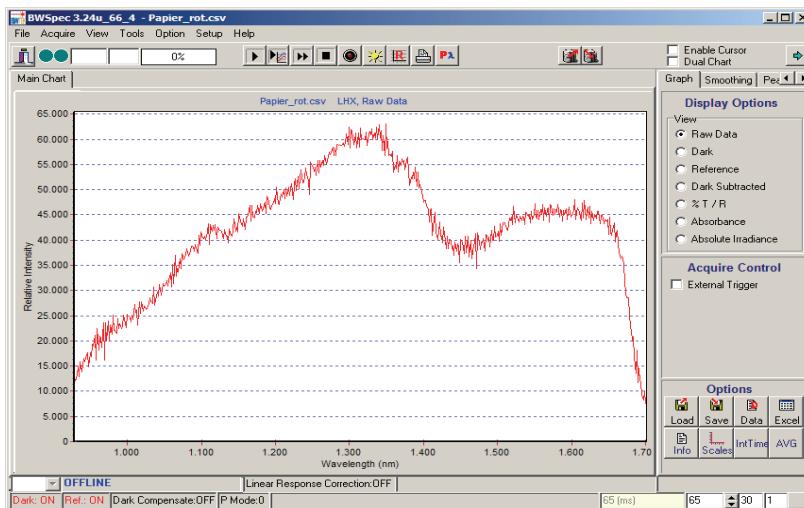


Abbildung 5: Beispielhafte Darstellung eines NIR-Spektrums im Programm BWSpec

2.2 Anwendung der VIS- und NIR-Reflexionsspektroskopie

Die Auswertung der durch die Reflexionsspektroskopie gewonnenen Spektren kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Die gewonnenen Spektren können als Ganzes oder nur in Teilen für die Charakterisierung von Eigenschaften herangezogen werden. Bei der Analyse von Spektren ist das Grundproblem die Fülle von gewonnenen Daten, die für die Auswertung anfallen. Naheliegend ist, sich auf diejenigen Wellenlängen bzw. Wellenlängenbereiche zu beschränken, welche als sogenannte charakteristische Banden kennzeichnend für die zu untersuchende Substanz sind. Dabei erhält man eine überschaubare Menge an Daten. Wird hingegen eine Messung im gesamten VIS oder NIR-Bereich durchgeführt, fallen je nach Auflösung des Spektrometers pro Messung mehrere hundert Einzeldaten an. Bei dem verwendeten Spektrometer der Firma Polytec sind das 2048 Einzeldaten pro Spektrum im VIS und 499 Einzeldaten pro Spektrum im NIR. Diese Datenmengen können nur mit Hilfe von Computern erfasst, verarbeitet und ausgewertet werden.

Im Zuge einer Analyse sind Muster der spektralen Kurvenverläufe zu erkennen und Daten zu gruppieren. Um Gruppierungen herauszufinden, werden sogenannte faktorielle Methoden wie die Hauptkomponentenanalyse verwendet. Für die Beurteilung von Spektren eignet sich besonders nach [11] die multivariate Datenanalyse, die im Abschnitt 4.4 genau erläutert wird. Durch weitere Analysen der transformierten Messergebnisse können auch Zuordnungen von unbekannten zu bekannten Daten mit Hilfe einer multivariaten Kalibrierung durchgeführt werden.

Eine weitere Form der Spektrenauswertung ist die Farbmetrik. Farbmetrische Untersuchungen eignen sich zur Objektivierung des Sinneseindruckes und somit zur Standardisierung der Erfassung des Parameters Farbe. Bei der Farbmetrik werden Farbempfindungen durch Zahlenwerte beschrieben. Es lassen sich bunte und unbunte Farben unterscheiden. Unbunte Farben werden alleine durch ihre Helligkeit beschrieben. Bunte Farben werden durch die drei Merkmale Farbton, Farbsättigung und Helligkeit dargestellt. Um verschiedene Messungen zu vergleichen, ist es möglich, den Farbabstand anzugeben. Auch bei dieser Form der Analyse handelt es sich um eine Datenreduktion.

2.3 Farbmethrik

2.3.1 Grundlagen der Farbmethrik

Bei der Farbmethrik handelt es sich um Messungen von Farben. Das Empfinden von Farben durch das menschliche Auge stellt ein komplexes Gebiet dar. Farben sind nur Sinnesempfindungen und keine physikalischen Größen. Es besteht jedoch ein Zusammenhang zwischen dem physikalischen Reiz und der durch ihn ausgelösten Farbempfindung. Zur Farbe gehören die bunten Farben (Rot, Grün, Blau, Gelb) und die unbunten Farben (Schwarz, Weiß, Grau).

Bei einem Farbreiz wird eine durch eine Lichtquelle beleuchtete Fläche von einem Betrachter wahrgenommen. Dabei fällt Strahlung ins Auge des Betrachters und löst einen Farbreiz, der zum zentralen Nervensystem geleitet wird, in den Sehzellen der Netzhaut des Auges aus. Der spektral sichtbare Bereich beschreibt die den Farbreiz auslösende Strahlung. Die physikalischen Eigenschaften Polarisation oder Kohärenz dieser Strahlung beeinflussen die Farbwahrnehmung nicht direkt. Der Farbreiz wird in der Praxis durch die spektralen Eigenschaften der Lichtquelle, benachbarte farbige Flächen und die Beschaffenheit der Oberfläche beeinflusst [6].

2.3.2 Spektrale Eigenschaften von Oberflächen

Bei nicht selbst leuchtenden Oberflächen hängt die Farbe von den spektralen Anteilen ab, die aus dem Spektrum des einfallenden Lichts reflektiert werden. Das Licht kann dabei matt oder glänzend zurückgestrahlt werden. Wenn gerichtetes, auffallendes Licht nach dem Reflexionsgesetz reflektiert wird, spricht man von Glanz. Wird das unabhängig von der Beleuchtungsrichtung reflektierte Licht in alle Richtungen verteilt, ist die Oberfläche matt. Bei einer rauen Oberfläche verteilt sich die Farbe der Lichtquelle diffus in alle Richtungen. Ein Teil des Lichtes tritt in den Körper ein und wird dort in den oberflächennahen Schichten gestreut, gefiltert und tritt schließlich wieder in die Umgebung aus (Abbildung 6). Aufgrund der mehrfachen Streuung diffus in alle Richtungen gibt es der Oberfläche ein mattes Aussehen und ist für die Eigenfarbe der Oberfläche verantwortlich.

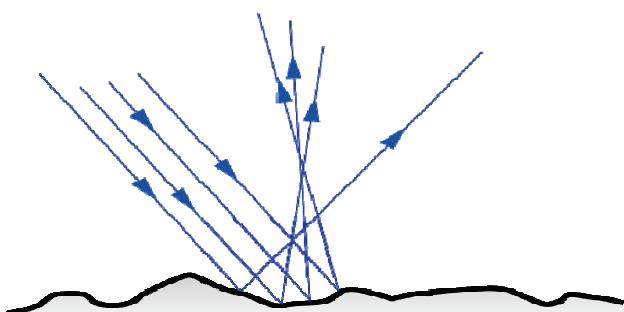


Abbildung 6: Streuung von Licht an der rauen Oberfläche einer Schicht.

2.3.3 Messgeometrie

Die Messgeometrie spielt bei der Messung und Beurteilung von Spektren eine sehr wichtige Rolle. Bei einem vollkommen matten Körper ist das Ergebnis unabhängig von der Beleuchtungsrichtung und der Richtung, unter der gemessen wird. In der Praxis glänzen Oberflächen jedoch mehr oder weniger, dadurch ergeben sich verschiedene Messgeometrien. Vergleichbare Ergebnisse erhält man nur bei gleichen Messbedingungen. Die Messgeometrie ist durch den Strahlungswinkel und den Beobachtungswinkel gekennzeichnet. Die Messgeometrie $45^\circ/0^\circ$ wird in der DIN 5033 an glänzenden oder teilweise glänzenden Proben empfohlen. Bei einem Lichteinfall von 45° zur Flächennormalen einer Probenoberfläche erfolgt die Beobachtung unter 0° .

Die Messergebnisse sind sehr stark von der Oberflächenbeschaffenheit der Proben abhängig. Bei der Verwendung dieser Geometrie führt das nicht durchweg zu reproduzierbaren Ergebnissen. Bei der $0^\circ/45^\circ$ -Messgeometrie erfolgt die Beleuchtung senkrecht (0°), die Beobachtung erfolgt unter einem Winkel von 45° . Für Untersuchungen an strukturierten, unebenen Oberflächen eignet sich am besten die Ulbricht-Kugel. Die verwendete Messoptik mit der Ulbricht-Kugel ist in Abbildung 7 dargestellt. Bei der Ulbricht-Kugel handelt es sich um eine innen diffus reflektierend beschichtete Hohlkugel, in deren Oberfläche sich im rechten Winkel zu einer Lichteintrittsöffnung eine Austrittsöffnung befindet. Vor der Lichteintrittsöffnung ist die Licht- bzw. Strahlungsquelle angebracht. Die Innenbeschichtung besteht aus möglichst gut diffus reflektierenden Materialien, wie z.B. Bariumsulfat (BaSO_4).



Abbildung 7: Ulbricht-Kugel der Firma Polytec PT

Mit dieser wird entweder die Probe diffus durch eine Ulbricht-Kugel beleuchtet und senkrecht beobachtet (Messgeometrie d/0) oder sie wird unter einem Winkel von 8° beleuchtet. Im letzteren Fall dient die Ulbricht-Kugel zum Einfangen der diffus vom Objekt reflektierten Strahlung (Messgeometrie 8°/d). Die 8°-/d-Messgeometrie wird für die Messung an strukturierten Proben von [6] empfohlen und ist in Abbildung 8 dargestellt.

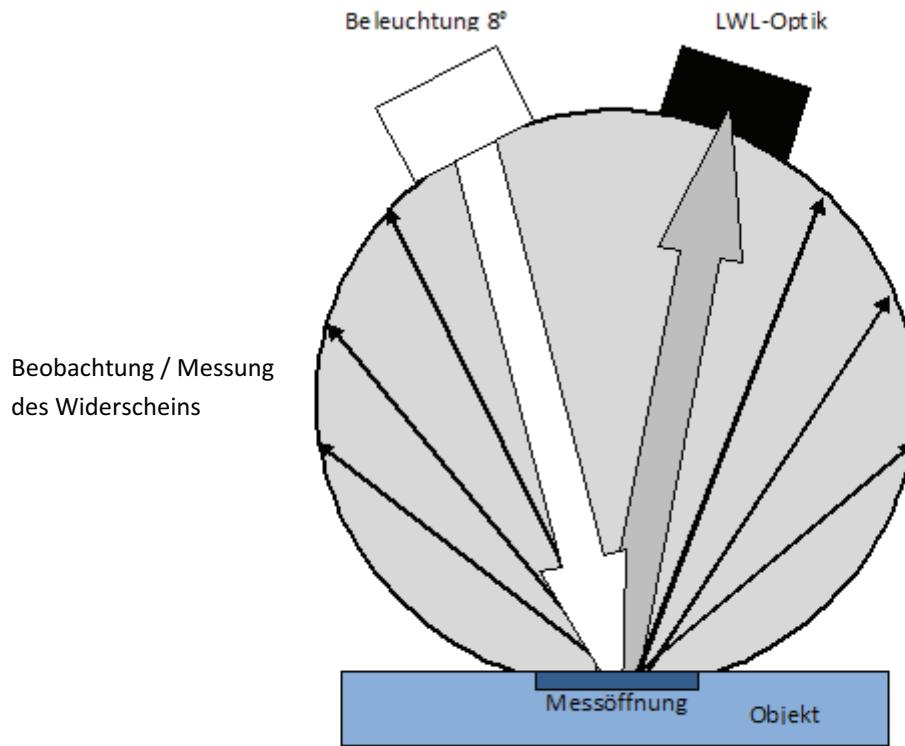


Abbildung 8: Aufbau Ulbricht-Kugel mit 8°-/d - Geometrie

2.3.4 Der Weißstandard

Beim Weißstandard geht man von einer idealisierten Oberfläche aus, der sogenannten „vollkommen weißen Fläche“. Diese Fläche soll diffus, d.h. unabhängig vom Einfallswinkel, alles auffallende Licht wieder zurückstrahlen. Sie darf keinen Glanz haben. Eine solche vollkommen mattweiße Fläche wird durch den Weißstandard realisiert. Dabei handelt es sich um eine aus weißkristallinem Pulver gepresste Tablette. Der verwendete Weißstandard ist in Abbildung 9 dargestellt. Meist wird dafür Bariumsulfat (BaSO_4) verwendet. Der Weißstandard ist in DIN 5033-9:2005-10 (Farbmessung - Teil 9: Weißstandard zur Kalibrierung in Farbmessung und Photometrie) definiert.



Abbildung 9: Weißstandard, Bariumsulfat (BaSO_4) als gepresste Tablette

Zur Kontrolle des Spektrometers sollte in regelmäßigen Abständen während der Messperiode eine Referenzmessung an einem Weißstandard durchgeführt werden. Die Messung des Weißstandards ermöglicht eine Messung des Lampenspektrums. Durch die Alterung der Lampe (Lampendrifts), Änderungen im Aufbau (Messgeometrie), durch Verschmutzungen und durch eine andere Krümmung des Lichtwellenleiters kann es zu unterschiedlichen Weißspektren kommen. Um die Spektren auf ein virtuelles konstantes Lampenspektrum zu korrigieren, verwendet man diese Weißspektren, die das Lampenspektrum wiedergeben. Das gemessene Lampenspektrum, in der unten abgebildeten Formel mit Probe(BaSO_4) bezeichnet, wird mit einem Spektrum des Weißstandards (Referenz) ins Verhältnis gebracht.

$$\text{Weißstandard}_{\%} = \frac{\text{Probe}(\text{BaSO}_4)}{\text{Referenz}} * 100\% \quad (\text{Gl.1})$$

Probe(BaSO_4) = Rohspektrum der Lampe, wird gemessen

Referenz = Rohspektrum des Weißstandards (extern eingemessen)

Weißstandard_% = Spektrum des Weißstandards ins Verhältnis gesetzt

Der aktuell verwendete Weißstandard wurde bei der Semcoglas GmbH auf einem kalibrierten Lambda 1500 VIS-/NIR-Spektrometer von PerkinElmer eingemessen. Die Reflexions- und Transmissionsspektren sind in Abbildung 10 zu sehen. Durch Messen des Weißspektrums vor der Probenmessung können Messungen mit unterschiedlicher Intensität, aufgrund von Lampenalterungen, ins Verhältnis gebracht werden. In Abbildung 11 ist das berechnete Spektrum des verwendeten Weißstandards abgebildet.

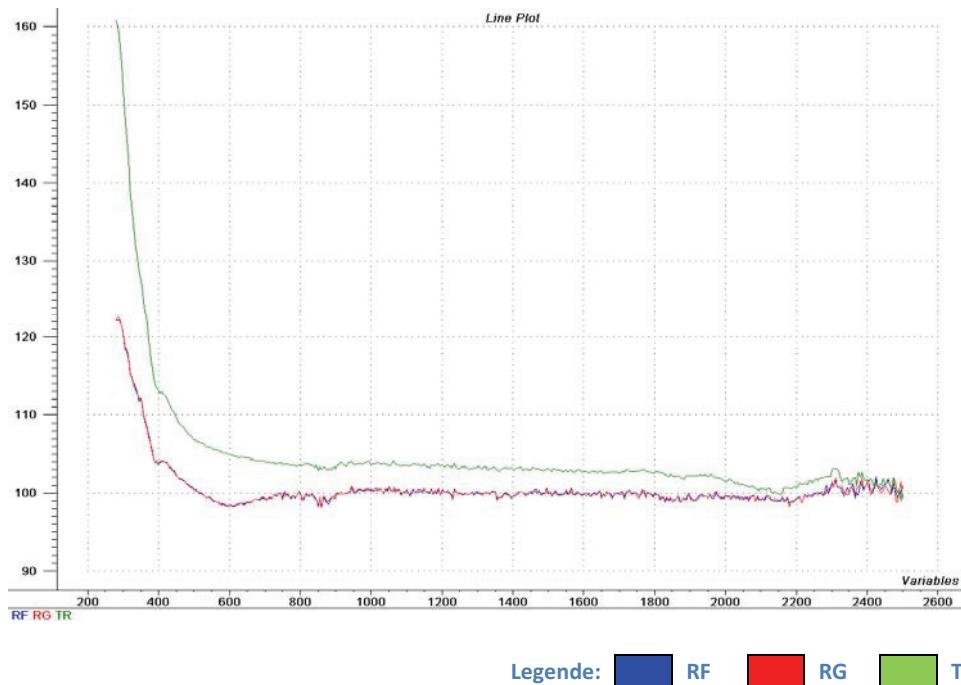


Abbildung 10: Reflexions- und Transmissionsspektren (280 nm bis 2500 nm) vom Weißstandard (BaSO_4), grüne Linie Transmission, rote und blaue Linien Reflexion

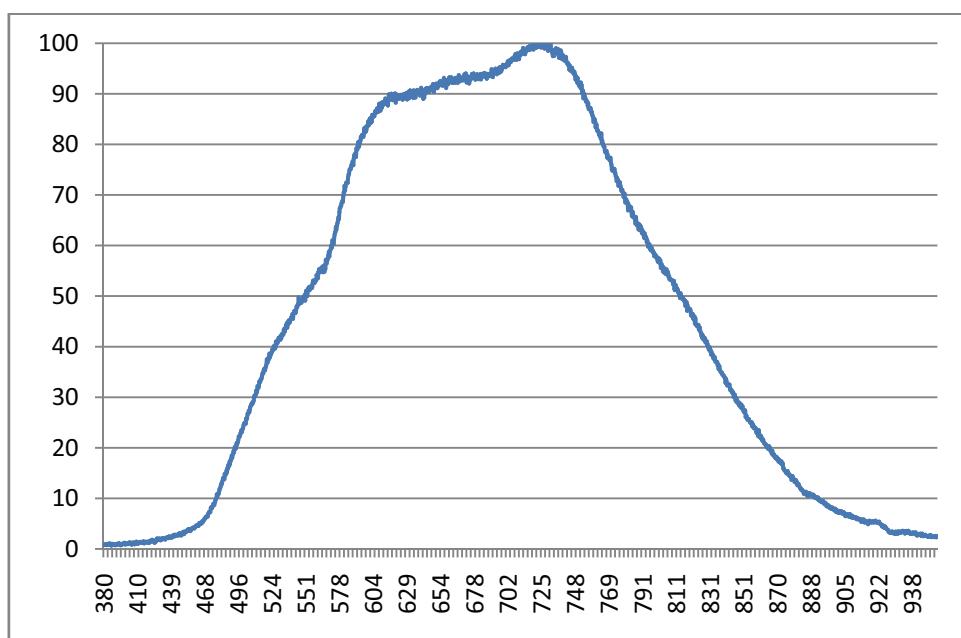


Abbildung 11: Bariumsulfat als Weißstandard gemessen im VIS und in % umgerechnet

2.3.5 Tageslicht und Normallichtart D65

Licht ist eine elektromagnetische Strahlung, die sich sehr schnell ausbreitet und deren Wellenlänge (Abbildung 13) den Farbeindruck bestimmt, den unser Auge erkennt. Sind alle Farben gleichzeitig vorhanden, so ergibt sich Weiß als ein unbuntes Gemisch. Die spektrale Verteilung des Tageslichtes hängt von der Tageszeit und der Beschaffenheit der Atmosphäre ab. Nach der Theorie der Lichtstreuung von Rayleigh (englischer Physiker Lord John William Rayleigh) wird der kurzwellige blaue Anteil wesentlich stärker gestreut als der langwellige rote Anteil des Lichtes. Deshalb erscheint der klare Himmel blau und das direkte Sonnenlicht leicht gelblich. Bei bedecktem Himmel mischen sich die Spektralanteile wieder zu einer diffusen Strahlung. Dieses diffuse Licht wird in der Farbmehrheit als Tageslichtbeleuchtung bezeichnet. Aufgrund der Abhängigkeit des Tageslichtes von der Farbmehrheit wurde eine spektrale Strahlungsverteilung (Abbildung 12) als Normallichtart D65 standardisiert. Die Normallichtart D65 repräsentiert eine bestimmte Phase des Tageslichtes mit einer Farbtemperatur von 6500 Kelvin. Dieses soll ein "mittleres Nordhimmelslicht" darstellen [6].

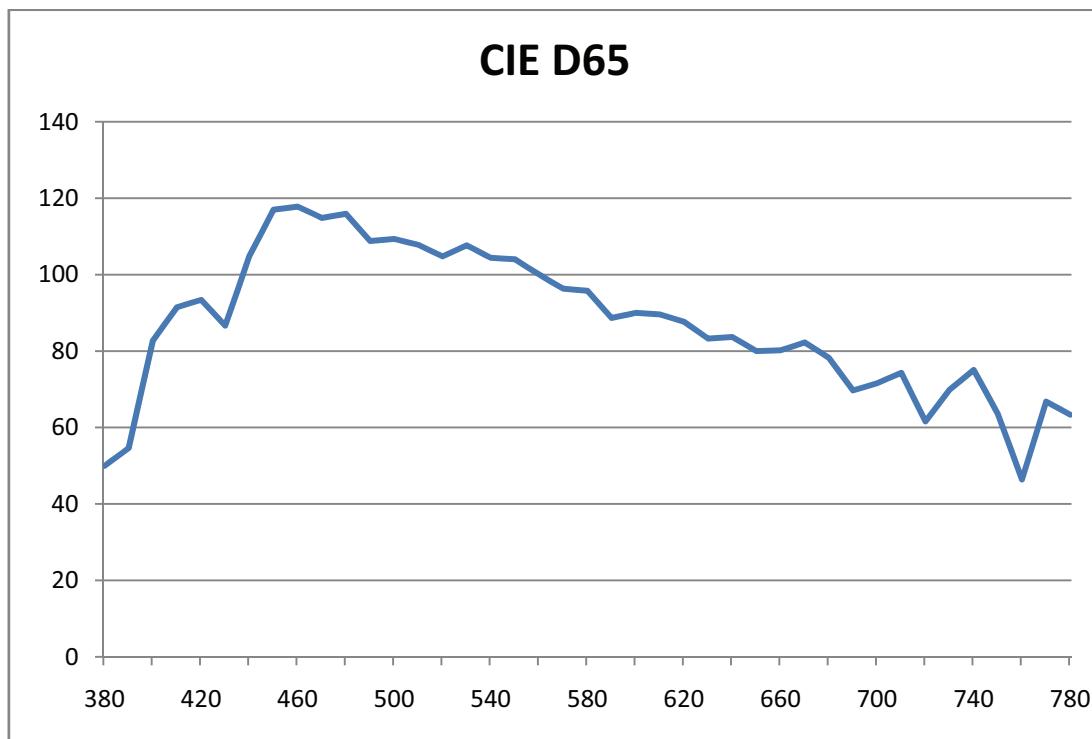


Abbildung 12: Normallichtart Tageslicht D65

Als Farbnamen für einzelne Spektralbereiche hat man festgelegt:

- 380–440 nm Violett
- 440–483 nm Ultramarinblau
- 483 —492 nm Blau
- 492—542 nm Seegrün
- 542—571 nm Laubgrün
- 571—586 nm Gelb
- 586—610 nm Orange
- 610—780 nm Rot

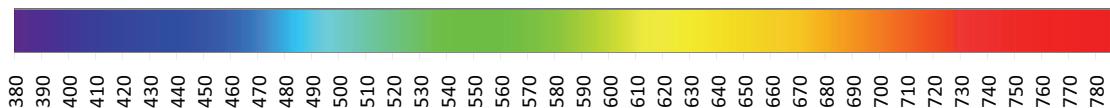


Abbildung 13: Spektralbereich von 380 nm bis 780 nm.

2.3.6 Spektraler Reflexions- und Transmissionsgrad

Wenn Licht auf einen Körper trifft, wird es je nach Eigenschaften des Körpers absorbiert, an den Grenzflächen reflektiert, gestreut oder unbeeinflusst durchgelassen. Diese Vorgänge treten gleichzeitig auf mit unterschiedlichen Gewichtungen und sind von der Wellenlänge λ abhängig. Der Transmissionsgrad eines Körpers ergibt sich aus dem Verhältnis des durchgehenden zum auffallenden Licht. Entsprechend ist das Verhältnis des an der Oberfläche reflektierten Lichts zum auffallenden Licht der Reflexionsgrad. Transmission und Reflexion können nicht größer als 1 werden.

$$1 = R + T + A \quad (\text{Gl.2})$$

Bleibt das durch den Körper gehende Licht unverändert, so ist der Körper durchsichtig oder transparent. Nimmt die Strahlungsleistung ab, so wird das Licht teilweise absorbiert (verschluckt). Es wird von der Materie in eine andere Energieform umgewandelt, z.B. in länger welliges Licht (Fluoreszenz) oder in Wärme.

2.3.7 Normfarbvalenzsystem

Zum Berechnen der Normfarbwerte wurden die Normalspektralwertkurven verwendet. Die CIE (Comission Internationale de l'Éclairage) hat für die drei Wirkungsfunktionen die Normspektralwertfunktionen $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ und $z(\lambda)$ festgelegt. Sie sind im Normblatt DIN 5044 [4] in Tabellenform für die Wellenlängen 380 nm bis 780 nm in 5 nm-Schritten angegeben. Die Normspektralwertfunktionen sind für den 2° -Beobachter und den 10° -Beobachter definiert und haben leicht unterschiedliche Werte für die jeweilige Beobachtergröße. Diese Normalspektralwertfunktionen sind in Abbildung 14 dargestellt. Die gestrichelten Linien beziehen sich auf den 2° -Beobachter und die durchgezogenen Linien auf den 10° -Beobachter.

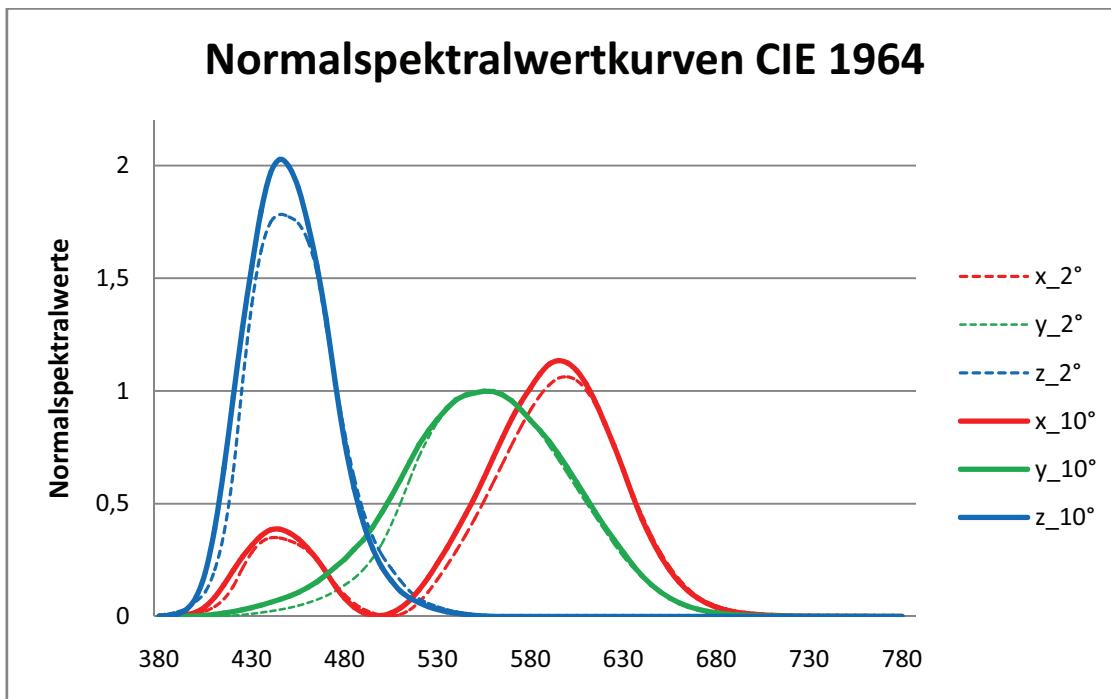


Abbildung 14: Die Normalspektralwertkurven für den 10° -Beobachter und (gestrichelt) für den 2° -Beobachter.

Beim 2° -Normalvalenzsystem ist eine Einschränkung des Gesichtsfeldes vorgenommen worden, da nur im zentralen Teil der Netzhaut Zapfen vorkommen, die das Farbsehen vermitteln, aber keine Stäbchen. Dort ist ein Gelbfilter aufgrund des eingelagerten Gelbpigmentes vorhanden, was die Empfindlichkeit etwas verändert. Bei Farbvergleichen auf großen Flächen kann dieser Einfluss vernachlässigt werden, wenn die Vergleiche mit hoher Leuchtdichte durchgeführt werden. Für Gesichtsfelder zwischen 1° und 4° werden die Funktionen für den 2° -Beobachter genutzt und bei Gesichtsfeldern über 4° die für den 10° -Beobachter.

2.3.8 Berechnung der Normfarbwerte

Die Berechnung der Normfarbwerte X, Y und Z erfolgt für den 2°-Beobachter und 10°-Beobachter in beiden Fällen identisch. Wenn keine spezielle Beleuchtungsart verwendet wird, nimmt man die Normallichtart D65 für Tageslicht. Durch Summierung der Produkte aus den Normalspektralwerten $x(\lambda)$, $y(\lambda)$, $z(\lambda)$, dem spektralen Reflexionsgrad $R(\lambda)$ (gemessene Werte in %) und durch die spektrale Strahlungsfunktion der Beleuchtung $S(\lambda)$ (Normallichtart D65) werden die Normfarbwerte X, Y, Z berechnet. Zur Berechnung des Korrekturfaktors k werden im Falle von Körperfarben die Normfarbwerte so normiert, dass sich für einen „mattweißen Körper“, messtechnisch durch den Weißstandard repräsentiert, der Hellbezugswert $Y=100$ ergibt, da dieser Körper unabhängig von der Lichtart und der Wellenlänge den Reflexionsgrad $R(\lambda) = 1$ hat. Alle anderen Körper haben einen Normfarbwert Y, der kleiner ist als der des Weißstandards [26].

$$X = k * \sum_{0}^{\infty} S(\lambda) * R(\lambda) * x(\lambda) \quad (\text{Gl.3})$$

$$Y = k * \sum_{0}^{\infty} S(\lambda) * R(\lambda) * y(\lambda) \quad (\text{Gl.4})$$

$$Z = k * \sum_{0}^{\infty} S(\lambda) * R(\lambda) * z(\lambda) \quad (\text{Gl.5})$$

Man nennt bei Körperfarben den Y-Normfarbwert, bezogen auf die mattweiße Fläche, auch Hellbezugswert A.

$$k = \frac{100}{\sum S(\lambda) * y(\lambda)} \quad (\text{Gl.6})$$

Zu den Normfarbwerten X, Y, Z gehören die Normfarbanteile x, y und z. Da die Summe der Normfarbanteile = 1 ergibt, werden meistens nur x und y angegeben [23].

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (\text{Gl.7})$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (\text{Gl.8})$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (\text{Gl.9})$$

2.3.9 CIE-Lab-Farbraum

Das L^* -, a^* -, b^* -Farbsystem wurde 1976 von der CIE aus dem CIE-XYZ-Modell entwickelt, um die empfindungsgemäße Farbcharakterisierung besser darstellen zu können. Die CIE-Normfarbtafel wurde verzerrt, um einen Farbraum zu erhalten, in dem gleiche geometrische Abstände gleichen empfindungsgemäßen Abständen entsprechen. Aus der Transformation entstanden die Farbräume CIE-Luv und CIE-Lab. Die unterschiedlich großen Mac Adam- Ellipsen wurden in annähernd gleich große Kugeln umgewandelt. Dadurch entsprechen die geometrischen Abstände annähernd den empfindungsgemäßen Abständen. Der CIE-Luv-Farbraum wird für die Lichtfarbbewertung von Scannern und Monitoren verwendet und der CIE-Lab-Farbraum zur Bewertung von Körperfarben. In diesem Raum werden die Farben durch drei Koordinaten beschrieben. Im Lab-Raum aus Abbildung 15 geht die a -Achse von $-a$ (Grün) nach $+a$ (Rot), die b -Achse von $-b$ (Blau) nach $+b$ (Gelb) und die Helligkeitsachse L von 0 (Schwarz) nach 100 (Weiß) [6].

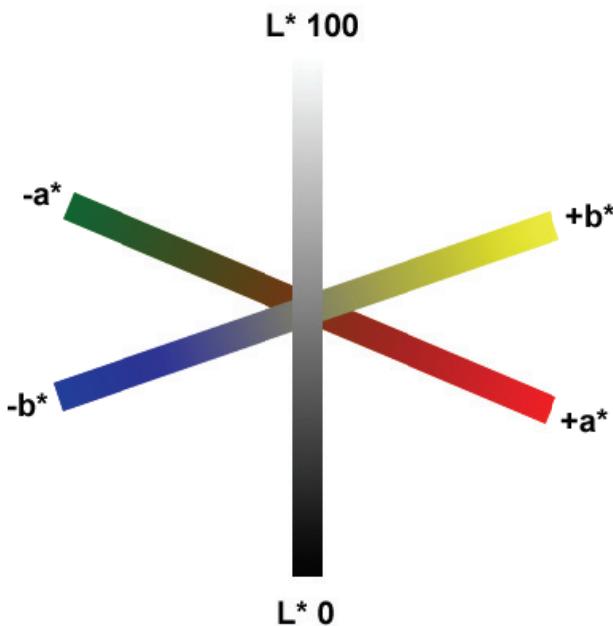


Abbildung 15: CIE- $L^*a^*b^*$ -System: Dreidimensionales Koordinatensystem zur eindeutigen Beschreibung von Farbeindrücken und zur Berechnung von Farbabständen

Im CIELAB-Farbsystem werden zuerst die „normierten“ Normfarbwerte X^* , Y^* und Z^* aus den Normfarbwerten X , Y und Z nach folgenden Formeln berechnet.

$$X^* = \sqrt[3]{\frac{X}{X_n}}, \quad \text{wenn } \frac{X}{X_n} > 0,008856 \text{ und} \quad (\text{Gl.10})$$

$$X^* = 7,787 * \frac{X}{X_n} + 0,13793104, \quad \text{wenn } \frac{X}{X_n} \leq 0,008856 \text{ und} \quad (\text{Gl.11})$$

$$Y^* = \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}}, \quad \text{wenn } \frac{Y}{Y_n} > 0,008856 \text{ und} \quad (\text{Gl.12})$$

$$Y^* = 7,787 * \frac{Y}{Y_n} + 0,13793104, \quad \text{wenn } \frac{Y}{Y_n} \leq 0,008856 \text{ und} \quad (\text{Gl.13})$$

$$Z^* = \sqrt[3]{\frac{Z}{Z_n}}, \quad \text{wenn } \frac{Z}{Z_n} > 0,008856 \text{ und} \quad (\text{Gl.14})$$

$$Z^* = 7,787 * \frac{Z}{Z_n} + 0,13793104, \quad \text{wenn } \frac{Z}{Z_n} \leq 0,008856 \quad (\text{Gl.15})$$

Die Normfarbwerte X_n , Y_n und Z_n für den 2° -Beobachter und den 10° -Beobachter bei der Normlichtart D65 für die vollkommen mattweiße Fläche zeigt die folgende Tabelle.

2°-Beobachter			10°-Beobachter		
X_n	Y_n	Z_n	X_n	Y_n	Z_n
95,05	100	108,9	94,81	100	107,34

Tabelle 2: Normfarbwerte der mattweißen Fläche

Aus den normierten Normfarben X^* , Y^* und Z^* werden dann die L^* -, a^* - und b^* -Werte berechnet.

$$L^* = 116 * Y^* - 16 \quad (\text{Gl.16})$$

$$a^* = 500 * (X^* - Z^*) \quad (\text{Gl.17})$$

$$b^* = 200 * (Y^* - Z^*) \quad (\text{Gl.18})$$

Der CIE-L^{*}-, a^{*}-, b^{*}-Farbraum ist ein Euklidisches System und in Abbildung 16 dargestellt. Die drei Farbmaßzahlen beschreiben einen dreidimensionalen Farbraum, in dem jede Farbe genau definiert ist. Der Farbabstand ΔE^*Lab zwischen zwei Farben wird daher wie der Vektorabstand in einem dreidimensionalen kartesischen Koordinatensystem berechnet. Er lässt sich als Wurzel aus der Quadratsumme der Abstände der Koordinaten berechnen [26].

$$\Delta L^* = L_{ist}^* - L_{soll}^* \quad (\text{Gl.19})$$

$$\Delta a^* = a_{ist}^* - a_{soll}^* \quad (\text{Gl.20})$$

$$\Delta b^* = b_{ist}^* - b_{soll}^* \quad (\text{Gl.21})$$

$$\Delta E^*Lab = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (\text{Gl.22})$$

Mit Hilfe dieses Farbabstandes ΔE^*Lab kann eine Aussage gemacht werden, wie verschieden zwei Farben sind. Dabei geht man von folgenden Werten aus:

ΔE^*Lab	Bewertung
< 0,2	nicht wahrnehmbar
0,2-0,5	sehr gering
0,5-1,5	gering
1,5-3	deutlich
3-6	sehr deutlich
6-12	stark
>12	sehr stark

Tabelle 3: Bewertung des Farbabstandes ΔE^*Lab

Im CIE-Farbraum sind noch die Buntheit C^* und der Buntonwinkel h° als LCh-Farbraum definiert. Der LCh-Farbraum wird in Polarkoordinaten (genauer in Zylinderkoordinaten) angegeben. Aus L^* , a^* , b^* lassen sich Buntheit und Farbton berechnen.

$$C_{ab}^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (\text{Gl.23})$$

$$h_{ab}^\circ = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (\text{Gl.24})$$

$$L_{ab}^* = L_{LCh}^* \quad (\text{Gl.25})$$

Der Buntheits-Betrag ΔC^* und der Bunnton-Betrag ΔH^* können aus diesen Werten berechnet werden.

$$\Delta C^* = C_{ist}^* - C_{soll}^* \quad (\text{Gl.26})$$

$$\Delta H^* = 2 * \sqrt{C_{ist}^* * C_{soll}^*} * \sin\left(\frac{(h_{ist}^* - h_{soll}^*)}{2}\right) \quad (\text{Gl.27})$$

Der Farbabstand ΔE^*_{Lab} kann auch mit dem Buntheits-Betrag ΔC^* und dem Bunnton-Betrag ΔH^* berechnet werden [26].

$$\Delta E^*_{Lab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta C^*)^2 + (\Delta H^*)^2} \quad (\text{Gl.28})$$

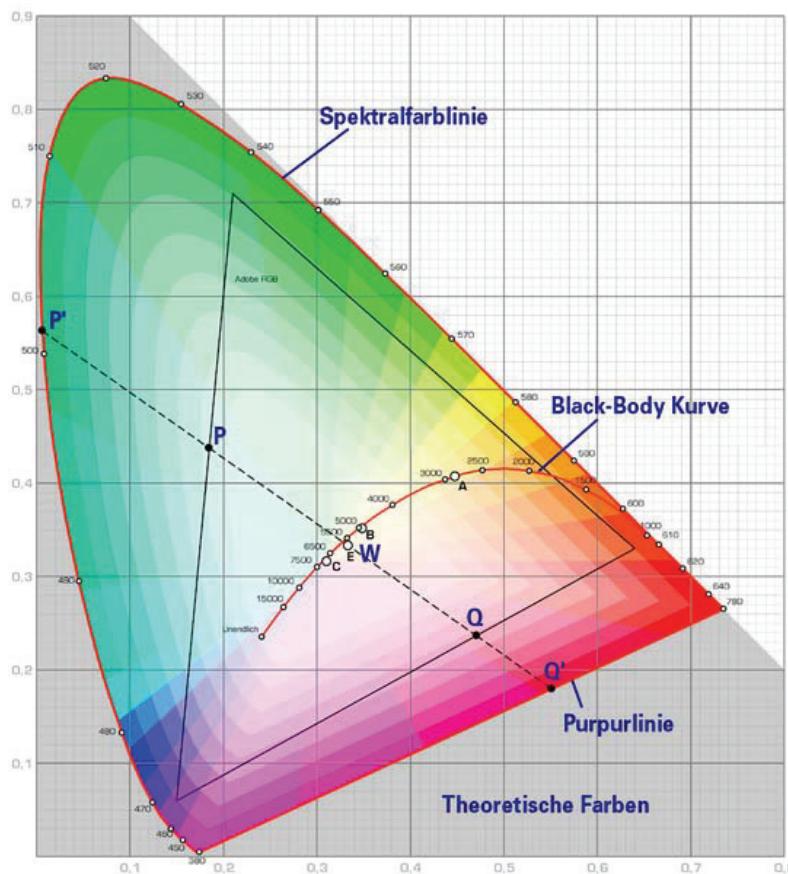


Abbildung 16: CIE L*-, a*-, b*-Farbraum

Die Bewertung der Proben über die Farbabstände ist nur bedingt auf die Bewertung der Verschmutzung oder Abwitterung von Fassaden übertragbar. Im graphischen Bereich wird mit wesentlich stärker gesättigten Farben gearbeitet. Daher ist damit zu rechnen, dass die Bewertung vom menschlichen Auge eine Farbänderung leichter wahrnimmt, als es bei geringer gesättigten Farben der Fall ist.

2.4 Datenvorbehandlung der Spektren

Bei der Messung mit dem Spektrometer erhält man Rohspektren. Im NIR-Bereich weisen diese auf den ersten Blick einen nur geringen Informationsgehalt auf. Um sinnvolle analytische Ergebnisse zu erhalten, ist es vielfach erforderlich, eine Datenvorbehandlung durchzuführen. In Abbildung 17 sind einige beispielhafte Rohspektren im VIS-Bereich dargestellt.

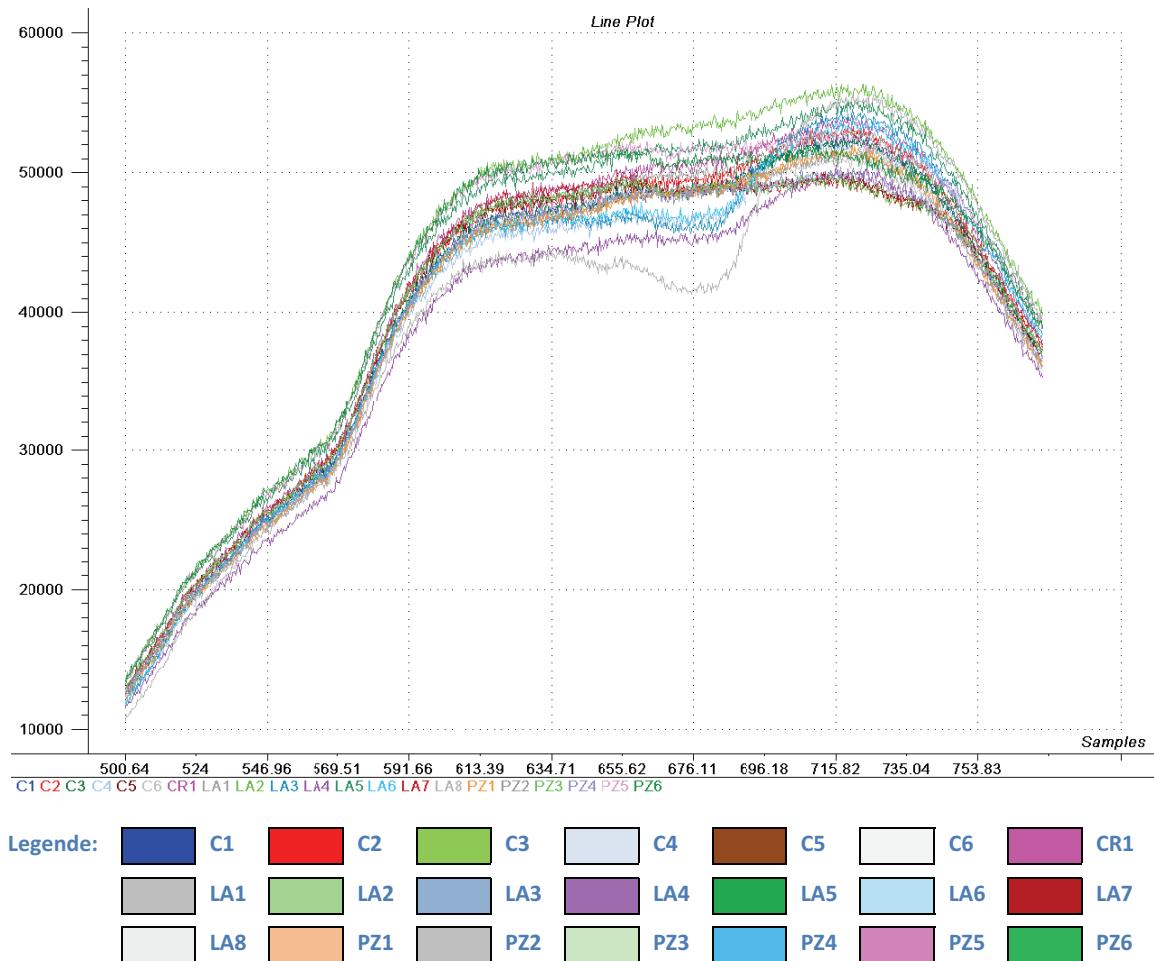


Abbildung 17: Beispielhafte VIS-Rohspektren einiger Proben

Bei Reflexionsmessungen an Putzproben kommt es aufgrund der Oberflächenstruktur dieser Proben häufig zu Lichtstreuereffekten, die die Verarbeitung und Reproduzierbarkeit negativ beeinflussen. Durch die Spektrenvorbehandlung können die Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse verbessert werden, aber auch eine Verschlechterung der Ergebnisse ist möglich, da bei einer Glättung nicht nur Störsignale, sondern auch Informationen beseitigt werden könnten. Die Vorteile und Risiken der jeweiligen Datenvorbehandlung sollten vor der Anwendung bekannt sein [11].

2.4.1 Transformation der Spektren

Man arbeitet bei der Analyse von Spektren nicht mit Rohspektren, sondern setzt die Spektren ins Verhältnis zu einem vorher vermessenen Weißstandard, der sogenannten Referenzmessung. Das elektronische Rauschen des Spektrometers wird durch die Schwarzmessung ermittelt. Mit der Messung des Weißstandards wird das Lampenspektrum bestimmt und Lampendrifts werden aufgrund von Lampenalterungen oder Aufwärmen der Lampe während der Messungen korrigiert. Das Rohspektrum der Probe wird durch die Referenzmessung geteilt und man erhält den Grad der Reflexion in Prozent. Die für diese Arbeit verwendeten Spektren wurden alle so umgerechnet und somit in ein Verhältnis gebracht. Von den Rohspektren der Probe und dem Weißstandard wird vorher noch das durch die Schwarzmessung ermittelte Rauschen abgezogen [11].

$$R\% = \frac{(I_{Probe} - D)}{(I_0 - D)} * 100 \quad (\text{Gl.29})$$

$R\%$ = Reflexion in %

I_{Probe} = Rohspektrum der Probe

I_0 = Referenzmessung des Weißstandards

D = Schwarzmessung, Rauschen

2.4.2 Glättung

Bei der Erfassung von Spektren kommt es zu Absorptionensverlusten in den Spektren durch die Struktur der Oberfläche der Probenkörper, die durch Vielfach-Streuung hervorgerufen werden. Bei rauen Oberflächen tritt eine mehrfache Streuung diffus in alle Richtungen auf, was für ein mattes Aussehen der Oberflächen und für ein Rauschen in den gemessenen Spektren sorgt.

Glättungsverfahren dienen zum Reduzieren der Rausch-Anteile in den Spektren. Für jede einzelne Wellenlänge muss dazu eine Rechnung ausgeführt werden. Dabei wird die zu bearbeitende Wellenlänge mit den Werten der Nachbarwellenlängen verglichen und daraus der korrigierte Wert der Wellenlänge berechnet.

Für die Glättung von Spektren werden folgende Verfahren angewendet:

1. Gleitender Mittelwert

Beim Verfahren Gleitender Mittelwert wird für jeden Messwert der Mittelwert berechnet, der sich aus dem Messwert und seinen beiden Nachbarwerten ergibt. Bei diesem Verfahren können auch mehr als drei Datenpunkte für die Mittelwertbildung in die Rechnung einbezogen werden, z.B. 5,7,9 Punkte. Dabei wird das Ergebnis immer „glatter“ und analytisch wichtige Informationen in den Spektren können verloren gehen.

2. Savitzky-Golay-Smoothing

Bei der Auswertung von verrauschten Spektren führt die Glättung mittels gleitenden Mittelwerts dazu, dass sich die Peaks verbreitern und in der Höhe geringer werden. Bei der Savitzky-Golay-Glättung werden die Filterkoeffizienten so bestimmt, dass das Ergebnis Element eines Ausgleichspolynoms ist. Die Koeffizienten des Polynoms müssen nicht bekannt sein und die Filterung ist nicht von den y-Werten abhängig. Dieses Verfahren kann besonders eingesetzt werden, wenn ein Peak in einem Spektrum nur in wenigen Wellenlängen vorhanden ist. Aus den Werten der einzelnen Wellenlängen lassen sich Koeffizienten des jeweiligen Ausgleichspolynoms bestimmen. Aus diesen Koeffizienten können auch die Werte der Ableitungsfunktion berechnet werden, die bei der Trennung überlagerter Banden bei Spektren Anwendung findet.

3. Averaging

Dieses Averaging Verfahren wird auch als „vektorierte Mittelwertbildung“ bezeichnet. Bei Messungen können die Störanteile in einem Spektrum größer sein als das eigentliche Signal. Werden mehrere Spektren hintereinander von der gleichen Probe gemessen, enthalten alle Spektren einen gleichbleibenden Anteil und einen zufällig variierenden Anteil. Der gleichbleibende Anteil stellt die zu bestimmende Größe dar und der variierende Teil das Störsignal. Werden die Spektren quer durch die jeweils gleichen Werte der Wellenlänge gemittelt, dann

werden die zufälligen Anteile größtenteils entfernt und die konstanten Werte sich nicht ändern.

2.4.3 Splines

Ziel der Spline-Interpolation ist es, mit Hilfe von Polynomsplines eine möglichst „glatte Kurve“ zu konstruieren. Bei Polynominterpolationen oszillieren die Funktionen sehr stark an den Rändern, was zum Verlust von Daten führt. Bei der Splineinterpolation oszillieren die Funktionen weniger stark, was bessere Approximationseigenschaften erlaubt. Dafür sind diese Funktionen nicht mehr unendlich oft differenzierbar.

Bei der Splineinterpolation läuft eine „glatte Kurve“ durch die gegebenen Punkte im Koordinatensystem und weist eine minimale Gesamtkrümmung auf, wie in Abbildung 18 dargestellt. Dabei wird jedes Teilstück durch eine kubische Parabel mit geeigneten Koeffizienten definiert. Die im Koordinatensystem gegebenen Punkte werden nicht geändert, sondern es wird nur zwischen den Punkten eine „glatte Kurve“ gelegt. Die gegebenen Punkte sind dabei als Stützstellen der Kurve definiert und stellen somit die Nahtstellen zwischen den Teilkurven dar, in denen jeweils beide Funktionswerte der zusammentreffenden Teilkurven übereinstimmen.

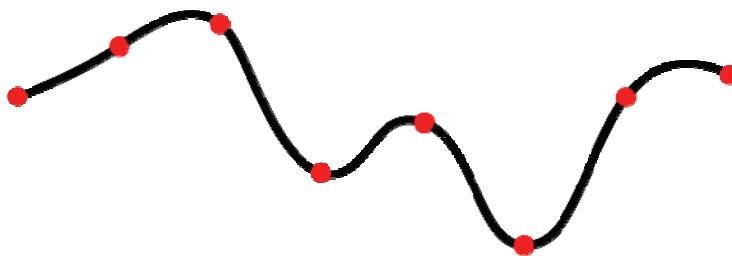


Abbildung 18: Beispiel eines Splines mit 8 Knoten

Die Splineinterpolation wird in dieser Arbeit zur Berechnung der L*-, a*- und b*-Werte verwendet, da dort ein Spektrum in 1nm Schritten benötigt wird. Das verwendete Spektrometer liefert aber VIS-Reflexionsspektren in 0,49nm Schritten. Eine genaue Erläuterung ist in Kapitel 3.4.2 zu finden.

2.4.4 Derivationsspektroskopie

Bei der Messung von Spektren kann es vorkommen, dass sich zwei Spektrallinien überlagern und dass die Lage der beiden Einzel-Maxima nicht mehr ermittelt werden kann. Eine Methode, um diesen Effekt aus den Spektren zu entfernen, ist die Ableitung der Spektren. Bei Ableitungen wird auch die Auflösung der Spektren verstärkt und überlagernde Banden werden hervorgehoben. Das Spektrum verliert aber dabei seine spektrale Form, was die Interpretation erschwert.

3 Voruntersuchungen

3.1 Initialisierung und Kalibrierung des Spektrometers

Vor Beginn der Messung von Spektren muss das Spektrometer initialisiert und kalibriert werden. Nach dem Start des Programms BWSpec ist der Messkanal für die VIS- oder NIR-Reflexionsmessungen auszuwählen. Für die Messung von Spektren im VIS –Bereich ist der Kanal 0 und für den NIR-Bereich der Kanal 1 auszuwählen.

An der Ulbricht-Kugel ist die Lichtquelle einzuschalten und ca. 2 bis 3 min warmlaufen zu lassen. Danach wird eine Referenzmessung am Weißstandard durchgeführt. Das Spektrum des Weißstandards sollte einen Spitzenwert von 65000 Counts haben. Dieses kann über die Integrationszeit eingestellt werden. Die Integrationszeit legt die Zeit der Messung fest. Bei zu geringer Integrationszeit ist das Signal schwächer und das Signal-Rausch-Verhältnis wird geringer. Wird die Integrationszeit zu hoch gewählt, kommt es zur Übersteuerung des Signals, ähnlich wie in Abbildung 19 zu sehen ist.



Abbildung 19: Programm BWSpec, Referenzmessung am Weißstandard mit zu hoher Integrationszeit, Übersteuerung des Signals

Bei Messungen über einen längeren Zeitraum muss diese Referenzmessung in regelmäßigen Abständen wiederholt werden, da sich durch die Erwärmung der Lampe das Lampenspektrum und damit auch die Integrationszeit ändern. Nach der Referenzmessung ist eine Schwarz-Messung – auch als „Dark-Messung“ bezeichnet – durchzuführen. Mit ihr wird das Rauschen des Spektrometers ermittelt und bei späteren Analysen von den Rohspektren abgezogen. Für die Dark-Messung muss die Lichtquelle an der Ulbricht-Kugel ausgeschaltet werden, um die Ulbricht-Kugel auf einen schwarzen Körper auszurichten. Beim Programm BWSpec werden die Werte der Referenz- und der Schwarzmessung in der Spektrendatei abgelegt.

3.2 Messen mit BWSpec

Bei der Messung mit dem Programm BWSpec werden die Spektren nur als Rohspektren, wie in Abbildung 20, dargestellt.

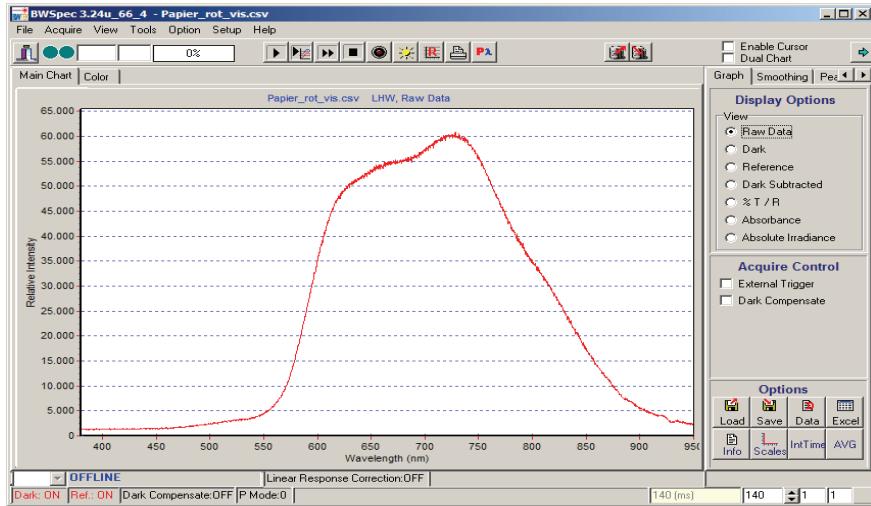


Abbildung 20: Programm BWSpec, Beispieldspektrum (VIS-Rohspektrum von rotem Papier)

Um die Reflexion der Spektren als Prozentangabe zu erhalten, ist eine Umrechnung durchzuführen, wie in Abschnitt 2.4.1 beschrieben. Eine Umrechnung im Programm BWSpec ist nicht möglich und musste während der Versuche in „Excel“ durchgeführt werden. Die vom Programm erstellte Spektrendatei im ASCII-Format konnte aufgrund der Struktur der Datei nicht in andere Programme importiert werden und musste daher in ein anderes Format umgewandelt werden. Für erste Versuche wurde die Datei in eine .csv Datei umbenannt und konnte danach mit „Excel“ gelesen werden. Um die gewonnenen Daten weiterverarbeiten zu können, war die Struktur der BWSpec-Spektrendateien zu ermitteln. Dabei stellte sich heraus, dass in BWSpec mehrere Spektren nacheinander gemessen und dargestellt werden können, aber nur die ersten beiden in der Spektrendatei gespeichert werden. Die Rohspektren können dadurch gleich nach der Messung verglichen werden, aber eine Weiterverarbeitung ist durch den Verlust der Daten nicht möglich.

Das BWSpec Programm bietet auch die Möglichkeit der Anbindung einer Datenbank. Schnittstelle und Handhabung erwiesen sich aber ebenfalls als inpraktikabel bei der Durchführung von Messungen an verschiedenen Putzen an unterschiedlichen Baukörpern. Die Entwicklung einer eigenen Anwendung erwies sich im Zuge dieser Arbeit daher als unumgänglich. Unter Nutzung der umfangreichen Dokumentation zu den Spektrometerschnittstellen einschließlich Quellcode in diversen Programmiersprachen wurde hierzu das grafische Programmiersystem LabView von National Instruments eingesetzt.

Für erste Tests mit dem Spektrometer und zur Erprobung von Messprozeduren wurden die in der Abbildung 21 dargestellten undefiniert bewitterten Proben verwendet.

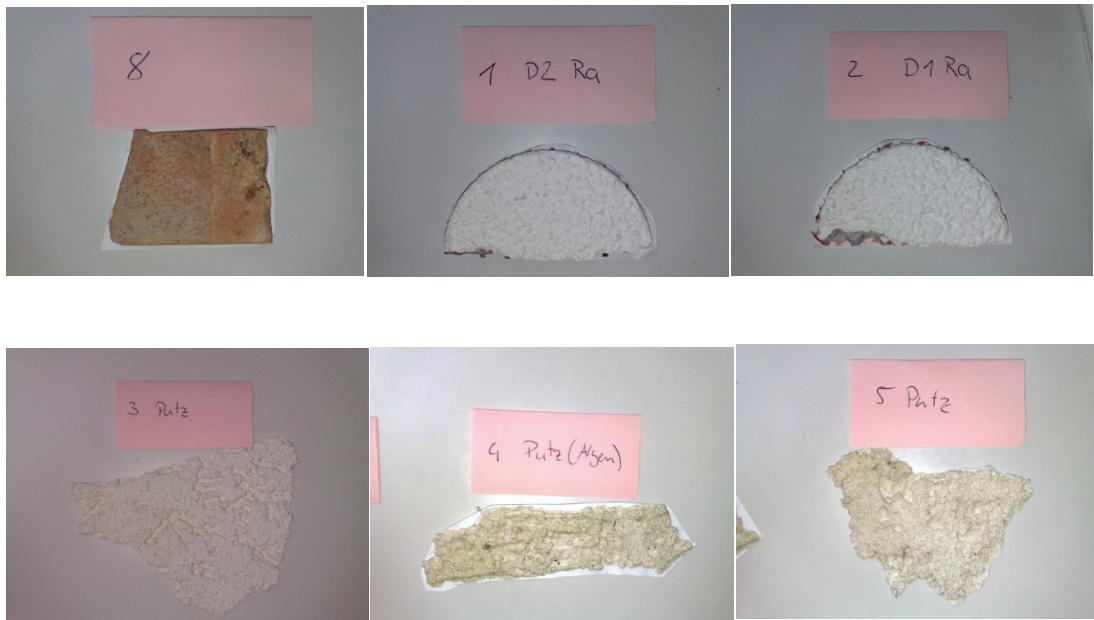


Abbildung 21 verschiedene undefiniert bewitterte Putzproben

3.3 LabView

LabView ist ein Softwarepaket von National Instruments. Die Abkürzung steht für Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench. Es handelt sich dabei um eine Entwicklungsumgebung und grafische Programmiersprache, die zugleich auf einer symbolischen Verdrahtung beruht. Hiermit lassen sich auf einfache und schnelle Weise messtechnische Anwendungen erstellen. Eingesetzt wird dieses Softwarepaket in der Industrie und an Hochschulen, da die in LabView erstellten Anwendungen sich schnell verändern oder erweitern lassen. Die Mess- und Steuerhardware wird dabei in Aussehen und Funktion möglichst praxisnah simuliert und dadurch werden komplexe Aufgaben in Kürze gelöst. Ein Signalschaltplan wird als Blockdiagramm „verdrahtet“ und im Frontpanal mit entsprechenden Symbolen verknüpft, um Schaltzustände und Messwerte zu visualisieren. Ein wichtiges Konzept ist das Programmieren in zwei Fenstern: dem sogenannten Frontpanel, auf dem sich die Bedien-, Anzeigeelemente und Elemente zur Konvertierung und Dekoration befinden, und dem Diagramm, das den Quellcode in grafischer Form enthält. Im Diagramm wird über Knoten, Anschlüsse, Terminals und Verbindungslien ein grafischer Quellcode erstellt [5].

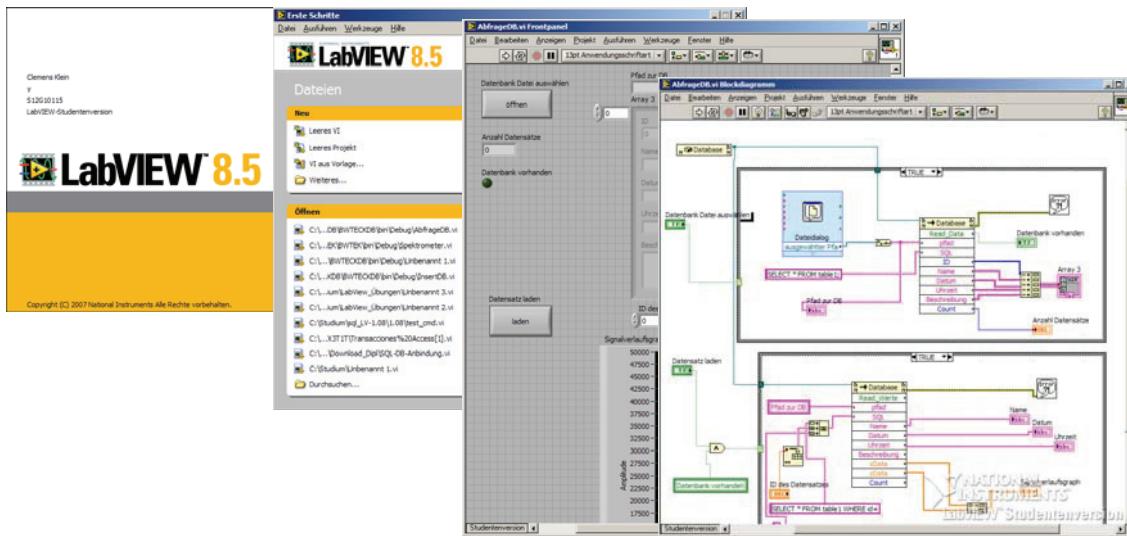


Abbildung 22: LabView Splash-Screen, Start-Menü, Frontpanal und Diagramm

Ein Knoten entspricht einer Funktion, Anweisungen oder logischen Operatoren. Anschlüsse entsprechen den Parametern eines Unterprogramms oder einer Funktion. Für jede Eingabe und Anzeige wird ein Anschluss benötigt. Terminals sind Ein- oder Ausgabeblöcke, die im Blockdiagramm platziert werden. In LabView können auch externe DLL-Dateien eingebunden und die Funktionen aufgerufen werden. Dies ermöglicht, rechenintensive Abläufe auszulagern, große Dateien einzulesen oder Datenbankzugriffe auszulagern oder Hardware in LabView einzubinden.

Die Schnittstelle zum beschriebenen Spektrometer und die Verarbeitung der Datendateien mit externen DLL-Dateien wurde in LabView umgesetzt.

3.4 Umsetzung in LabView

Da es bei Messungen mit dem Spektrometer schnell zu großen Datenmengen kommt, die unter LabView die Geschwindigkeit der Berechnungen und Messungen negativ beeinflussen, wurden die Standardroutinen als Dll-Datei in das LabView-Programm eingebunden. Dadurch wird das eigentliche LabView- Programm übersichtlicher, wiederkehrende Routinen müssen nicht neu geschrieben werden und die erstellten Dll-Dateien lassen sich auch in andere Anwendungen einbinden. Als Dll-Dateien (Dynamic Link Library) bezeichnet man allgemein dynamische Bibliotheken, die Programmcode, Daten oder Ressourcen enthalten. Durch diese Dll-Dateien wird der von einer Anwendung verwendete Speicherplatz auf der Festplatte und im Hauptspeicher reduziert.

Für die Erstellung der Dll-Dateien wurde die Programmiersprache C# (C-Sharp) von Microsoft benutzt. Voraussetzung ist, dass auf dem Rechner mindestens das Net-Framework-Paket 2.0 installiert ist, was aber mittlerweile zum Standard unter den aktuellen Betriebssystemen (Windows XP und Vista) von Microsoft geworden ist, und dass sich die Dll-Dateien im gleichen Verzeichnis wie das erstellte LabView-Programm befinden, damit diese beim Start der Anwendung von LabView gefunden werden. Für die Erstellung der Dll-Datei zur Kommunikation mit dem Spektrometer wurde die zum Spektrometer gehörende Dokumentation eingesetzt, welche auch Beispiel-Programme mit C#-Quellcode enthielt. In dem verwendeten Spektrometer befinden sich in einem Gerät jeweils ein Spektrometertyp für den VIS-Bereich und einer für den NIR-Bereich. Um ein Umschalten zwischen den Spektrometern und die damit jedesmal verbundene Neukalibrierung des jeweiligen Bereiches wie unter dem BWSpec-Programm zu vermeiden, wurden unter LabView zwei getrennte Anwendungen erstellt. Beide Bereiche können so nacheinander gemessen werden, ohne diese immer neu zu kalibrieren, was die Arbeit mit den zu vermessenden Proben vereinfacht. Für den VIS-Bereich wurde zusätzlich eine Dll-Datei zur Berechnung der L*-, a*- und b*-Werte erstellt. Der Quellcode und die erstellten Programme befinden sich auf der dieser Arbeit beiliegenden CD.

Für die neu zu entwickelnde Anwendung in LabView wurden folgende Funktionen festgelegt:

1. Initialisierung und Kalibrierung des Spektrometers
2. Messen von Spektren im VIS- und NIR-Bereich
3. Berechnung und Darstellung der Reflexionspektren in % sofort nach der Messung
4. Speichern der Spektren in Datenbank oder Datendatei mit einem Format, das vom Programm „*The Unscrambler*“ und „*Excel*“ gelesen werden kann
5. Berechnung und Anzeige der L*-, a*- und b* -Werte

Im Sequenzdiagramm in Abbildung 23 sind die Abläufe für das neu zu entwickelnde Programm dargestellt.

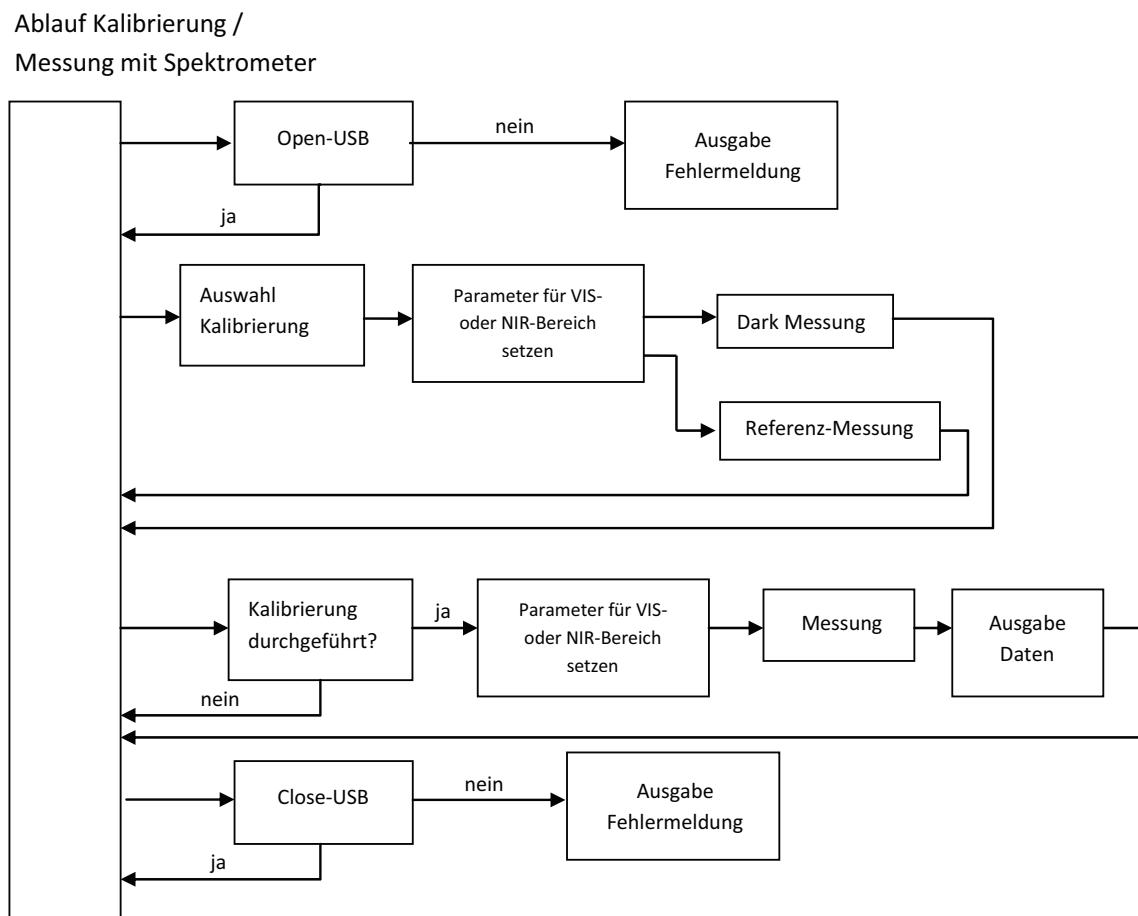


Abbildung 23: Sequenzdiagramm Kalibrierung / Messung mit Spektrometern

3.4.1 Methoden in der Dll-Datei Spektrometer

Die Kommunikation mit dem Spektrometer erfolgt über die USB-Schnittstelle zum Rechner. Beim ersten Start kann es dort zu Problemen mit der Geschwindigkeit oder den USB-Treibern kommen. Dieses Problem tritt aber bei fast allen auf dem Markt erhältlichen Spektrometern mit USB-Schnittstelle auf und ist den Herstellern auch bekannt. Aktuelle Systeme werden mit einer Ethernet-Schnittstelle ausgestattet, die wesentlich stabiler arbeitet (z.B. aktuelle MCS600 Serie von der Firma Zeiss).

Um Laufzeitfehler nicht an das LabView-Programm weiterzuleiten und Programmabstürze zu vermeiden, wurde eine Ausnahmebehandlung eingefügt. Tritt ein Laufzeitfehler auf, wird eine Exception ausgelöst und vom fehlerverursachenden Programmteil direkt behandelt. An LabView wird die Fehlermeldung als String-Wert für eine Ausgabe weitergeleitet und kann dort durch ein Meldungsfenster an den Benutzer ausgegeben werden.

Zur Durchführung der Messung mit dem Spektrometer wurde die Dll-Datei Spektrometer.dll entwickelt. Die Struktur dieser Dll-Datei in der Abbildung 24 als Klassendiagramm dargestellt.

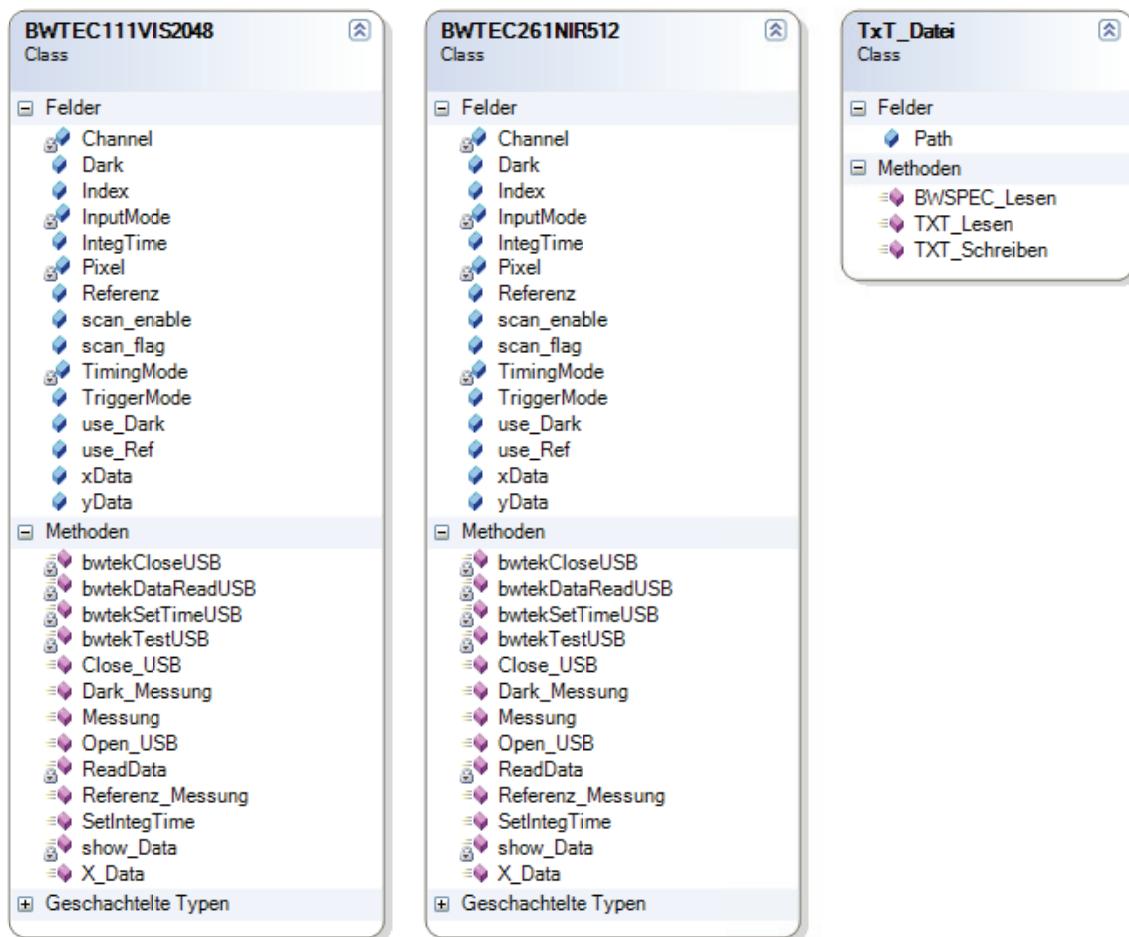


Abbildung 24: Klassendiagramm der Spektrometer.dll

In dieser Dll-Datei ist für den VIS- und den NIR-Bereich eine Klasse vorhanden. Der Name der Klasse ist der zum jeweiligen Bereich gehörende interne Spektrometername. Für den VIS-Bereich wurde die Klasse

```
public class BWTEC111VIS2048
```

entwickelt. In dieser Klasse sind alle Methoden für die Kommunikation mit dem Spektrometer im VIS-Bereich und die notwendigen Parameter vorhanden. Die Funktionen zum Öffnen, Schließen des USB-Ports, Einstellen der Integrationszeit und Auslesen der Daten werden durch die zum Spektrometer gehörenden Dll-Datei (BWTECKUSB.DLL) eingebunden. Dieses wurde mit Hilfe des DllImport-Attributs durchgeführt. Dazu ist der Namespace "System.Runtime.InteropServices" nötig.

```
using System.Runtime.InteropServices;
[DllImport("BWTECKUSB.DLL")]
static extern int bwtekSetTimeUSB(int nTime, int channel);
```

Der Funktionstyp wird als „extern“ angegeben und kann anschließend wie eine Funktion angesprochen werden. Die für den jeweiligen Bereich notwendigen Parameter sind in der Klasse mit den jeweiligen Werten definiert. Die Parameter vom oben beschriebenen Spektrometer sind im Anhang angegeben und mussten im Quellcode für den jeweilig zu messenden VIS- oder den NIR-Bereich eingestellt werden.

Die notwendigen Methoden zum Öffnen des USB-Ports, Setzen der Integrationszeit, Auslesen der Daten und Schließen des USB-Ports werden in der Methode `Messung` aufgerufen und müssen vorher nicht einzeln durch den Anwender aufgerufen werden. Die Messwerte werden als %-Werte in das 2-dimensionale `Y_Data`-Array (`public double[,] yData = new double[10, 1900]`) geschrieben. In diesem Array können bis zu 10 Spektren abgelegt werden. Die erste Dimension legt den Index der jeweiligen Messung fest, der nach jeder Messung in der Variablen `Index` um 1 erhöht wird. In der zweiten Dimension sind die Werte der Spektren abgelegt. Damit man die Rohspektren in %-Werte umrechnen kann, ist eine Referenz- und Dark-Messung (Kalibrierung) des Spektrometers notwendig.

Um für die einzelnen Pixel die jeweiligen nm-Werte für den VIS- oder NIR-Bereich zu berechnen, wird die Methode `X_Data()` aufgerufen. Die Umrechnung erfolgt durch eine Polynomfunktion dritten Grades. Die notwendigen Koeffizienten a_0 bis a_3 sind in der Dokumentation vom Spektrometer für den jeweiligen Bereich vorgegeben. Die berechneten nm-Werte werden in einem Array übergeben und können dort ausgelesen werden.

Für den NIR-Bereich werden die gleichen Methoden in der Klasse

```
public class BWTEC261NIR512
```

verwendet.

Die Rohspektren werden auch hier in %-Werte nach der Messung umgerechnet und in ein Array geschrieben. Im Vergleich zum VIS-Bereich unterscheiden sich die Arrays nur in der Größe, da für beide Bereiche eine unterschiedliche Anzahl an Pixeln verwendet wird. Die Anzahl der Pixel legt die Auflösung des gemessenen Spektrums fest.

Mit der Klasse TxT_Datei können Spektren gespeichert oder für Vergleiche geladen werden. Die Speicherung der Spektren erfolgt im ASCII-Format mit einem Semikolon(;) als Trennzeichen. Dadurch können die Spektren mit Unscrambler oder „Excel“ (als .csv-Datei) gelesen und verarbeitet werden.

Für das Einlesen von einem Spektrum in ein Array müssen die Daten im ASCII-Format vorliegen. Als Trennzeichen wurde wie beim Schreiben das Semikolon verwendet. Die gelesenen Daten werden als n_xData Array für die nm-Werte und als n_yData Array für die Werte der Spektren zurückgegeben. Der Aufbau der ASCII-Datei und der Arrays ist genauso wie in der Methode zum Schreiben einer Datei.

Die vom Programm BWSpec erstellten ASCII-Dateien enthalten neben den Messwerten noch die einzelnen Parameter des Spektrometers und der Spektren. Diese Parameter sind von der Zeile 1 bis 66 in der Datei angegeben. Ab der Zeile 66 sind die Pixel, die Wellenlänge, die Darkspektren und das Referenzspektrum und danach die Spektren durch ein Semikolon als Trennzeichen in Spalten abgelegt und die jeweiligen Spaltennamen sind in der ASCII-Datei vorhanden. Die Spektren werden als Rohspektren abgespeichert. Um die eingelesenen Spektren vergleichen zu können, müssen diese in %-Werte umgerechnet werden. In der vom BWSpec erstellten ASCII-Datei befinden sich die Daten der Rohspektren nicht immer an der gleichen Stelle, was das Einlesen dieser Dateien erschwert. Für die Rohspektren sind die Spalten mit dem Rawdata_#1, Rawdata_#2 und Rawdata_#3 vorgesehen. Bei Versuchen im Rahmen dieser Arbeit hat sich aber gezeigt, dass es auch vorkommen kann, dass unter Rawdata_#1 nicht das erste Spektrum, sondern nochmal die Werte des Referenzspektrums abgelegt sind. Wurden mehrere Spektren vermessen, sind meist nur die ersten beiden in dieser Datei gespeichert worden. Eine Angabe in den Parametern, wie viele Spektren gespeichert wurden, ist nicht vorhanden. Kommt es beim Einlesen dieser Dateien zu Fehlern, müssen diese in .csv-Dateien umbenannt werden und können dann mit Hilfe von „Excel“ bearbeitet und im richtigen Format abgespeichert werden.

3.4.2 CIELab- Dll-Datei

Um die aus den VIS-Spektren die L*-, a*- und b*-Werte berechnen zu können, wurde die CIELab.dll-Datei geschrieben. Damit man bei der Berechnung der Farborte genaue und reproduzierbare Werte erhält, wurde die Berechnung nicht wie in der DIN 5033 [9] in 5nm Schritten, sondern in 1nm-Schritten durchgeführt. Dazu war es notwendig, die Werte für die Normalspektralkurven x_10, y_10 und z_10 aus Abbildung 10 und die Werte der Normallichtart D65 aus Abbildung 8, die in der DIN 5033 [9] nur in 5nm-Schritten angegeben sind, zu interpolieren, um 1nm-Schritte zu erhalten. Diese Spektren wurden in den Dateien d65.txt, x10.txt, y10.txt und z10.txt abgespeichert und müssen immer im gleichen Verzeichnis wie die CIELab.dll-Datei liegen. In dieser Arbeit wurden die Farborte mit den Normalspektralwertkurven für den 10°-Beobachter berechnet. Um eine Berechnung für den 2°-Beobachter durchführen zu können, müssen die Dateien für die Normalspektralwertkurven im Verzeichnis nur ausgetauscht werden. Diese werden zur Laufzeit beim Aufruf der Berechnung eingelesen. Da bei dem verwendeten Spektrometer das Spektrum des VIS-Bereiches in 0,49nm Schritten angegeben wird, ist es für die Berechnung der Farborte notwendig, diese in Ganzzahl nm-Schritte von 380 nm bis 780 nm umzuwandeln. Dazu wurde eine Spline-Methode in einer Mathe.dll umgesetzt, an die das Spektrum vor der Farbortberechnung übergeben werden muss. Der Ablauf der Berechnung ist in Abbildung 25 dargestellt. Die Grundlagen der Spline-Interpolation werden im Abschnitt 2.2.3 der Spektrenvorbehandlung in dieser Arbeit beschrieben.

Berechnung Farborte

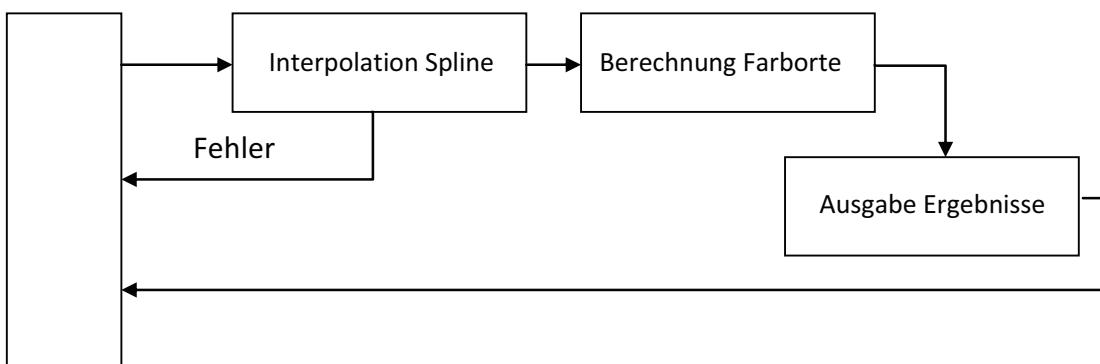


Abbildung 25: Sequenzdiagramm Berechnung Farbort

Das auf Ganzzahl nm-Schritte interpolierte Spektrum kann jetzt an die Methode zur Farbortberechnung übergeben werden. Die mathematischen Grundlagen und Abläufe der Farbortberechnung sind in dieser Arbeit im Abschnitt 2.2.8 der Farbortberechnung erklärt.

In dieser Methode wurden neben den L*-, a*- und b*-Werten auch die in der Berechnung vorkommenden X-, Y- und Z-Werte mit zurückgegeben, um sie bei Bedarf für weitere Berechnungen verwenden zu können. Die zurückgegebenen Werte sind alle wie die Arrays vom Datentyp Double.

3.4.3 Einbindung der Dll-Dateien in LabView

Die unter C# erstellten Dll-Dateien werden über einen .NET-Konstruktor-Knoten unter LabView eingebunden. Dieser befindet sich im Blockdiagramm unter Konnektivität\NET. Nach dem Einfügen des .NET-Konstruktor-Knotens muss die Dll-Datei ausgewählt werden.

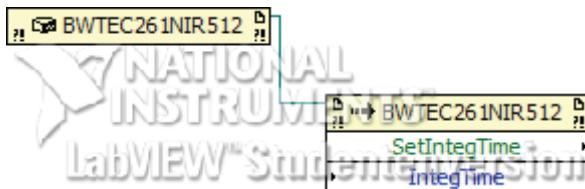


Abbildung 26: Einbindung von Dll-Datei in LabView über einen NET-Konstruktor-Knoten

Durch Einfügen eines Methodenknotens im Blockdiagramm unter Konnektivität\NET und Verbinden mit dem .NET-Konstruktor-Knoten kann die entsprechende Methode ausgewählt werden und steht damit unter LabView zur Verfügung. Die notwendigen Argumente der Methode werden nach der Auswahl der Methode automatisch mit dem entsprechenden Datentyp angezeigt.

Der gesamte Programmaufbau unter LabView für den VIS- und NIR-Bereich ist im Anhang zu sehen. Die aufzurufenden Methodenknoten müssen sich unter LabView alle in einer While-Schleife befinden, da sonst bei jedem Aufruf eine neue Referenz zur Dll-Datei hergestellt wird und die in den Arrays der Dll-Datei enthaltenen Daten verloren gehen.

Die einzelnen Methodenknoten werden in eine Case-Struktur eingefügt. Diese findet man unter Funktionen\Programmierung\Strukturen. Sie ist für zwei Fälle voreingestellt, die als „True“ und „False“ bezeichnet werden. Das sich im Rahmen befindliche Fragezeichen wird mit einer booleschen Variablen, in diesem Fall mit einem Schalter, verbunden.

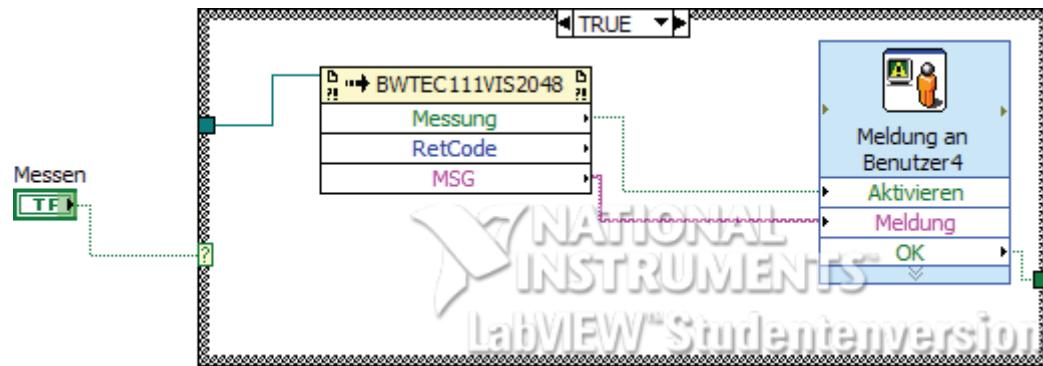


Abbildung 27: Aufruf eines Methodenknotens zum Messen des VIS-Spektrums unter LabView

An den Methodenknoten kann ein Meldungsfenster angebunden werden, dass nach erfolgreichem Aufruf der booleschen-Methode „True“ aktiviert wird. Der Anwender bekommt den Inhalt der MSG Variablen anzeigt. Nach Bestätigung des Meldungsfensters wird die Case-Struktur unter LabView zum Auslesen der Spektren aus den Arrays der Dll-Datei ausgeführt.

Dazu muss unter LabView für jede auszulesende Variable der Dll-Datei ein Eigenschaftsknoten, der unter Konnektivität\NET zur Verfügung steht, eingefügt werden. Nach Verbinden des Eigenschaftsknotens mit der Referenz der Dll-Datei kann die entsprechende in der Dll-Datei mit public deklarierte Variable ausgelesen oder beschrieben werden. Die verwendeten Datentypen werden von LabView automatisch erkannt. In der Abbildung 28 ist die Abfrage der Arrays der Spektren und die Anzeige in einem Diagramm unter LabView dargestellt. Der Aufruf der Methoden zur Referenz- und Darkmessung ist genauso wie der Aufruf der Methode Messen aufgebaut.

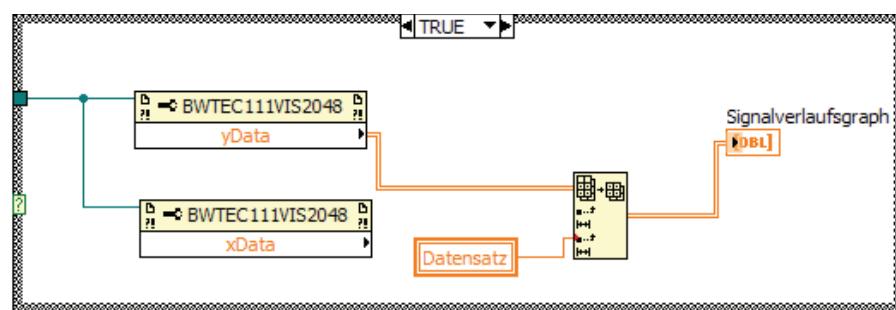


Abbildung 28: Eigenschaftsknoten in LabView zum Auslesen der Werte in den Arrays der Dll-Datei.

Da vor Beginn der Messung das Spektrometer mit der Referenz- und Dark-Messung kalibriert werden muss, werden die booleschen Variablen in LabView abgefragt und in Form einer LED, die bei „True“ grün wird, angezeigt.

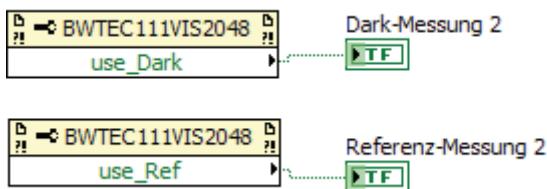


Abbildung 29: Abfrage der booleschen Variablen use_Ref und use_Dark aus der Dll-Datei, die nach erfolgreicher Kalibrierung auf „True“ gesetzt werden

Die Integrationszeit des Spektrometers wird bei der Referenzmessung ermittelt und muss so eingestellt werden, dass der größte Wert des Referenzspektrums bei ca. 65000 Counts liegt. Über ein Numerisches Eingabefeld wird der Wert in die Variable IntegTime der Dll-Datei, wie in Abbildung 30 dargestellt, geschrieben.

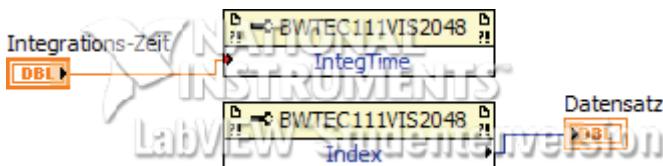


Abbildung 30: Setzen der Integrationszeit und Abfrage der Anzahl der Datensätze in LabView

Über die Variable Index kann die aktuelle Anzahl der gemessenen Spektren abgefragt werden. Dieses wird zum Erstellen von Teilarrays aus den Spektren Arrays unter LabView benötigt.

Nach erfolgreichem Messen der Spektren können die Farborte berechnet werden. Dazu wurde eine eigene Case-Struktur unter LabView erstellt. In dieser ist eine Referenz zur Mathe.dll mit der Spline-Funktion und zur CIELab.dll vorhanden. Wie in Abbildung 34 zu sehen ist, werden die Spektren über einen Eigenschaftsknoten aus den Arrays der Dll-Datei ausgelesen und über die Index-Variable (Datensatz) wird das aktuelle Spektrum als Teilarray an die Spline-Methode übergeben. Von der Spline-Methode wird das interpolierte Spektrum an die Farbort-Methode übergeben und die berechneten L*, a*, b*, X-, Y- und Z-Werte werden an Numerische Ausgabefelder übergeben und dargestellt.

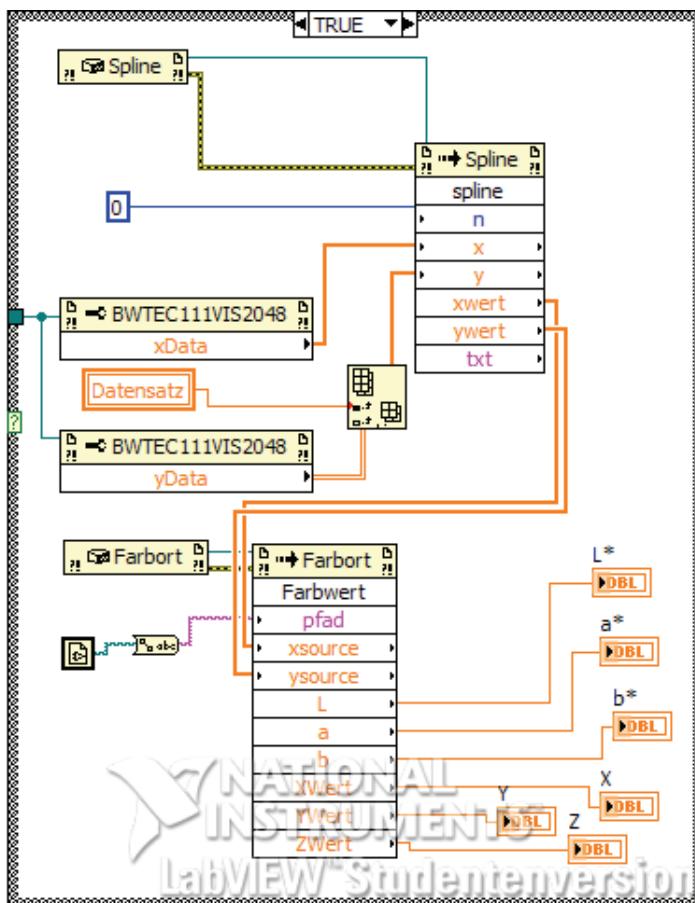


Abbildung 31: Aufruf der CIELab DLL-Datei und Ausgabe der berechneten Farborte unter LabView.

Durch das Erstellen einer Referenz zur Klasse `TxtT_Datei` und zur Methode `txt_Schreiben` können die Spektren in einer ASCII-Datei gespeichert werden. Nach erfolgreichem Speichern wird die Index-Variable(Datensatz) in der DLL-Datei auf Null gesetzt und damit werden die im Array vorhandenen Spektren entfernt. Bei den Spektren besteht die Möglichkeit, einen Namen für jedes einzelne Spektrum anzugeben, der auch in der ASCII-Datei gespeichert wird. Dadurch werden die Spektren bei Vergleichen leichter zu den Untersuchungsobjekten zugeordnet.

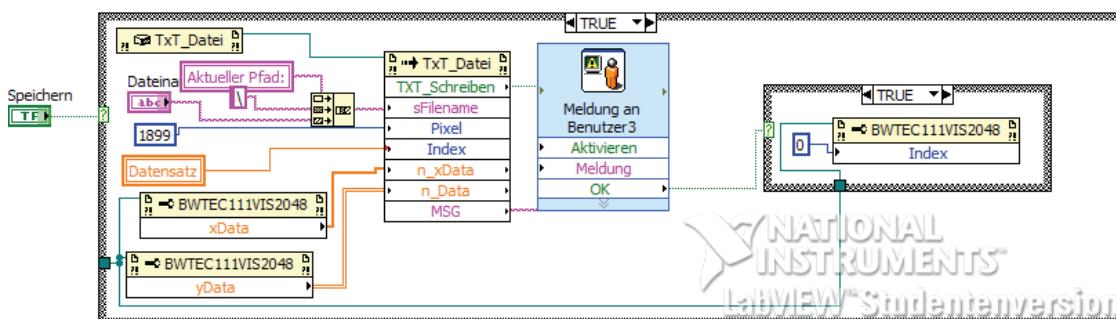


Abbildung 32: Case-Struktur unter LabView zum Aufruf der Methode `txt_Schreiben` zum Speichern der Spektren in einer ASCII-Datei

In der Abbildung 33 ist die Oberfläche des erstellten LabView Programms für den VIS-Bereich zu sehen. Die Oberfläche für den NIR-Bereich ist bis auf die dargestellten Werte des Farbortes genauso aufgebaut.

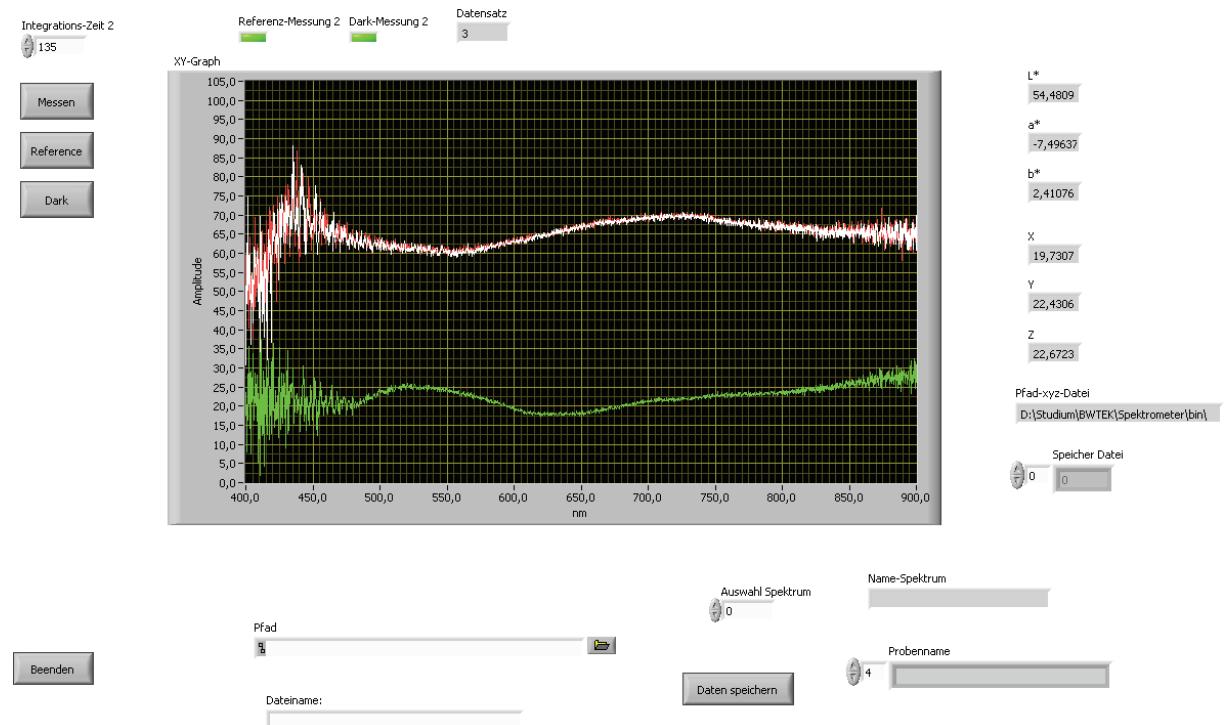


Abbildung 33: LabView Oberfläche des Programmes zum Messen von VIS-Spektren und Ausgabe der berechneten L*, a* - und b* -Werte

Um einen Vergleich mit Spektren aus anderen Untersuchungen zu ermöglichen, wurde die Methode `txt_Lesen` in das LabView Programm eingebunden. In Abbildung 34 ist die Case-Struktur unter LabView zum Aufruf der Methode `txt_Lesen` abgebildet.

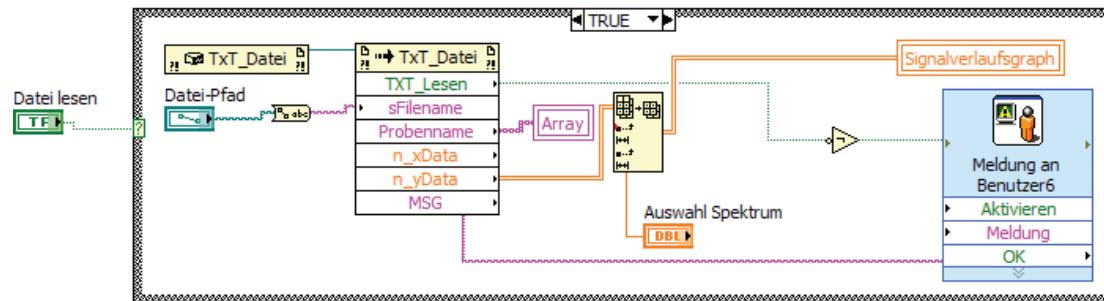


Abbildung 34 Case-Struktur unter LabView zum Aufruf der Methode `txt_Lesen` zum Laden der Spektren aus einer ASCII-Datei

Aus dem 2-dimensionalen Array mit den Daten der Spektren wird das Teilarray des jeweiligen ausgewählten Spektrums ausgelesen und im Diagramm dargestellt. Zur Auswahl der Spektren ist ein Numerisches Eingabefeld vorhanden, das den Index des ausgewählten Spektrums angibt und mit dem Knoten Teilarray aus dem 2-dimensionalen Array von der Methode `txt_Lesen` ausliest. Das Teilarray des Spektrums wird an das Diagramm übergeben.

Da es bei dieser Methode schnell zu Fehlern bei der Auswahl des Verzeichnisses, der Dateien oder beim Einlesen der Daten kommen kann, wurde ein Meldungsfenster für den Benutzer eingefügt. Bei einem Fehler wird von der Methode „false“ zurückgegeben und durch den Knoten NICHT, der die booleschen Werte negiert, wird das Meldungsfenster aktiviert. Über das Argument `MSG` wird die Fehlermeldung der Methode als String zurückgegeben und im Meldungsfenster angezeigt.

4 Hauptuntersuchungen

4.1 Probenkörper

Eine Reihe unbewitterter und planmäßig bewitterter Proben von Wärmeverbundsystemelementen der Hochschule Wismar standen für analytische Untersuchungen zur Verfügung. Von diesen Proben wurden VIS- und NIR-Spektren mit dem beschriebenen Spektrometer aufgenommen. Als Referenzverfahren zur Oberflächencharakterisierung wurden Aufnahmen von jeder Probe mit der Spiegelreflexkamera von OLYMPUS E-330 mit einer Auflösung von 7,5 Megapixeln gemacht. Die Aufnahmen in Abbildung 35 wurden in einem Abstand von 50 cm durchgeführt und sind aufgrund der hohen Auflösung der Kamera sehr gut für die Oberflächencharakterisierung geeignet. Die Bezeichnungen der einzelnen Probenreihen dient nur zur Kennzeichnung und hat keine inhaltliche Bedeutung.

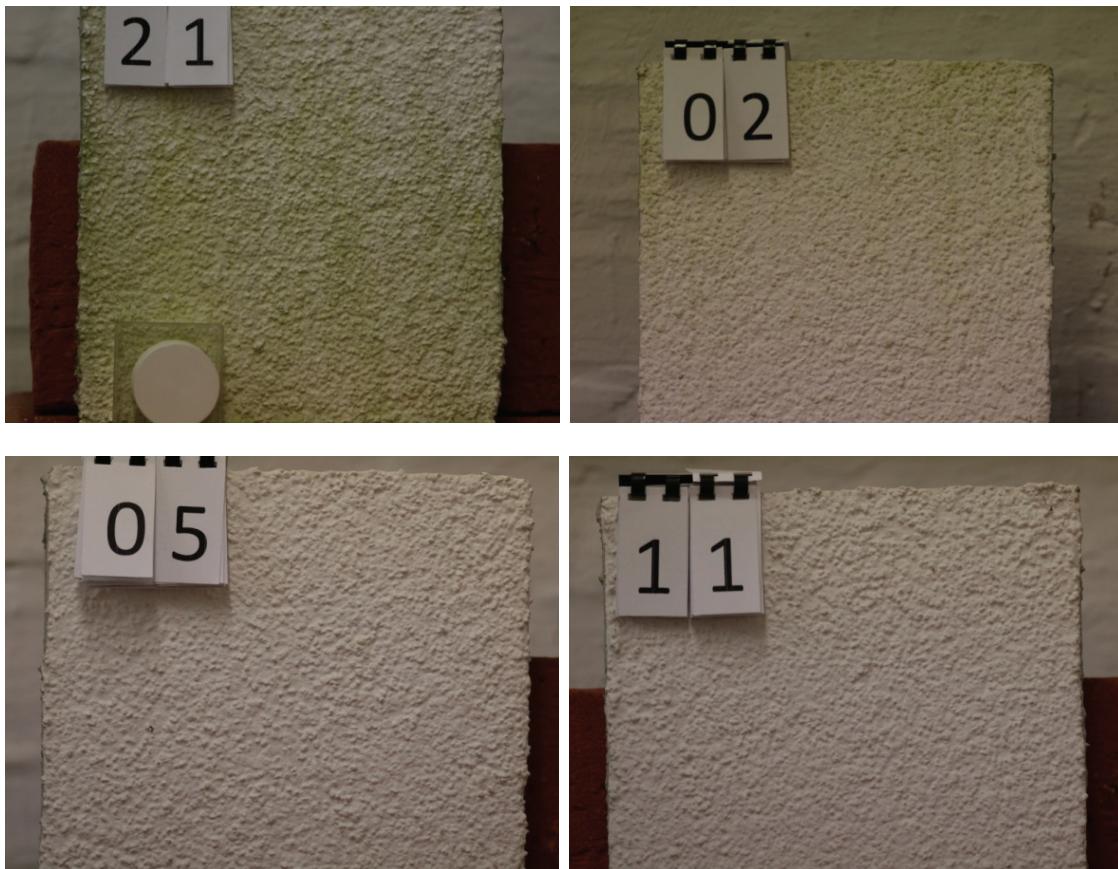


Abbildung 35: Bewitterte Proben von WDVS-Elementen an der Hochschule Wismar im Rahmen der Forschungskooperation

Eine Bilddatenbank von allen für diese Arbeit vermessenen Proben ist auf einer CD dieser Arbeit beigefügt. Insgesamt wurden 21 VIS- und NIR-Reflexionsspektren von den definiert bewitterten Proben zur Analyse gemessen. Die NIR-Reflexionsspektren wurden im Bereich 1000 nm bis 1675 nm und die VIS-Reflexionsspektren im Bereich 500 nm bis 800 nm in der Hauptkomponentenanalyse analysiert. Außerhalb dieser Wellenlängenbereiche kommt es in den Spektren zu einem starken Rauschen. Für die Berechnung der Hauptkomponenten, die im Abschnitt 4.6 erläutert wird, wurden nicht alle Reflexionsspektren verwendet, da einige Reflexionsspektren starke Streuungen über einen großen Wellenlängenbereich zeigten. Dies kann verschiedene Ursachen haben, wie z.B. Interferenzen zwischen dem Spektrometer und der Lichtquelle, Mess- oder Bedienfehler. Für die Farbortbestimmung wurden die VIS-Reflexionsspektren im Bereich von 380 nm bis 780 nm verwendet.

Von den Hochschule Wismar wurden folgende Angaben zu den Wärmedämmverbundsystem-Proben gemacht:

Übersicht: Bindemittelgruppen der Fassadenfarben

Fassadenfarben Block 1 (Ploggenseering 49-50 / Feld C1 – C6)

Bindemittel : C1 - C6: Styrol – Acrylat + Siliconharz

Biozide Ausrüstung: C1 - C5: enthalten unterschiedliche Filmkonservierer
C6: ohne Filmkonservierer

Die Rezepturen unterscheiden sich durch unterschiedliche Filmkonservierer (Wirkstoffe)

Fassadenfarben Block 2 (Ploggenseering 44 – 45 / Feld PZ1 – PZ6)

Bindemittel: PZ 1 – PZ 6: Styrol – Acrylat + Siliconharz

Biozide Ausrüstung: PZ 1: mit Filmkonservierer
PZ 2 – PZ 6: ohne Filmkonservierer

Die Rezepturen unterscheiden sich in der Pigmentzusammensetzung.

Fassadenfarben Block 3 (Ploggenseering 19 – 21 / Feld LA1 – LA8)

Bindemittel: LA1 – LA8: Styrol – Acrylat-Dispersion

Biozide Ausrüstung: LA 1 + 2: mit Filmkonservierer
LA3 – LA 8: ohne Filmkonservierer

In dieser Serie gibt es Unterschiede im Additivbereich.

4.2 VIS-Spektren

Unterstützt durch Betrachtungen mittels Stereo-Lichtmikroskop und hochauflösende Makro-Aufnahmen wurden die Proben von der Hochschule Wismar anhand der visuell erkennbaren Verschmutzung und Abwitterung klassifiziert. Diese visuelle Begutachtung diente als Referenzmethode im Zuge erster Analysen. Die Einteilung der Proben anhand einer Bewertungsskala erfolgte in Anlehnung an die EN ISO 3668. In dieser Norm sind der visuelle Vergleich der Farben von Beschichtungen und die Bewertung, wie in Tabelle 4 dargestellt, geregelt.

Bewertung	Größe des Unterschiedes
0	kein wahrnehmbarer Unterschied
1	sehr kleiner, d.h. gerade wahrnehmbarer Unterschied
2	kleiner, aber deutlicher Unterschied
3	mäßiger Unterschied
4	beträchtlicher Unterschied
5	sehr großer Unterschied

Tabelle 4: Bewertungsskala für die Komponenten des Farbabstandes bei visueller Bewertung

Bild-Nr.	Probe	Bewertung
14	C1	0
20	C5	0
17	C6	0
4	LA1	0
11	LA7	0
5	PZ4	0
18	PZ5	0
15	PZ6	0
13	CR1	1
10	PZ3	1
16	C2	2
7	PZ1	2
9	PZ2	2
6	LA2	3
8	C3	4
22	LA3	4
19	C4	4
2	LA4	4
1	LA5	5
3	LA6	5
14	LA8	5

Tabelle 5: Ergebnisse der visuellen Klassifizierung definiert bewitterter Proben, Hochschule Wismar

Bei genauer Betrachtung ist eine Einteilung in drei Gruppen auffällig. Die Proben C1, C5, C6, LA1, LA7, PZ4, PZ5 und PZ6 weisen keine visuell erkennbaren Verschmutzungen oder Abwitterungen auf. Bei den restlichen Proben gibt es leichte bis starke Verschmutzungen, zum größten Teil durch Algenbefall. In den Abbildungen ist bei der LA8- und der LA2-Probe die Verschmutzung durch Algen zu erkennen. Aus der Abbildung 38 der Probe PZ4 ist keine Verschmutzung ersichtlich.



Abbildung 36: Makroaufnahme der Probe LA8



Abbildung 37: Makroaufnahme der Probe LA2



Abbildung 38: Makroaufnahme der Probe PZ4

Das Stereomikroskop der Firma OLYMPUS in Abbildung 39 ist ein optisches Mikroskop, das zur Überprüfung und Charakterisierung von Werkstoffoberflächen eingesetzt wird. Das verwendete Stereomikroskop bietet die Möglichkeit, eine Digitalkamera anzuschließen. Dadurch können von den Untersuchungsobjekten Aufnahmen für die Dokumentation oder für spätere Vergleiche (z.B. Bildanalyse-Programme) hergestellt werden.



Abbildung 39: Stereomikroskop SZ-PT der Firma OLYMPUS

4.3 Farbortbestimmung der Proben

Die Bestimmung der Farborte der unbewitterten und bewitterten Proben wurde mit dem in LabView erstellten Programm durchgeführt.

Das Rohspektrum des verwendeten Spektrometers hat im VIS-Bereich eine Auflösung von 0,47 nm. Für die Umrechnung in 1nm Schritten wird das Spektrum mit Splines interpoliert und in 1nm Schritte umgerechnet. Dieses neue Spektrum wird für die Berechnung der Farborte verwendet.

Farborte der definiert bewitterten Proben:

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	CR1
L*	90,3869	91,621	89,5071	86,5111	90,1175	89,7927	90,9445
a*	3,02432	2,58307	3,56147	5,69677	2,99504	2,96545	3,09245
b*	-3,6134	-2,7461	-3,81	-3,7468	-3,8229	-3,7321	-2,7749
X	74,5949	76,9851	73,028	67,996	74,0194	73,3319	75,7996
Y	77,1419	79,8579	75,244	69,0143	76,5575	75,8566	78,3612
Z	87,7948	89,5819	85,9489	78,8919	87,4363	86,5254	87,9679
	LA1	LA2	LA3	LA4	LA5	LA6	LA7
L*	89,8053	93,1203	90,2255	87,9965	92,5246	89,9048	91,2564
a*	3,37742	2,49078	4,57364	4,2918	2,57893	4,13724	3,03851
b*	-4,0117	-2,117	-1,6905	-4,5857	-2,8686	-2,982	-3,1106
X	73,5557	80,1822	75,0095	70,2994	78,9276	74,128	76,4337
Y	75,8838	83,242	76,7914	72,058	81,8864	76,0979	79,4337
Z	86,9465	92,4024	84,7315	83,4346	92,0018	85,7511	89,2053
	PZ1	PZ2	PZ3	PZ4	PZ5	PZ6	
L*	89,7924	90,9893	91,1956	90,2083	92,5501	92,1924	
a*	3,52049	3,1371	2,68255	3,37832	2,69054	2,55338	
b*	-3,2554	-2,7895	-3,0068	-3,6281	-2,3135	-2,4526	
X	73,5978	75,9163	76,1296	74,3935	79,039	78,1962	
Y	75,8561	78,4599	78,9145	76,754	81,9439	81,1366	
Z	85,8619	88,0976	88,9088	87,3825	91,2609	90,5726	

Tabelle 6: Farborte der definiert bewitterten Proben der HS Wismar

Die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse wurde an verschiedenen Proben durch Vergleich mehrerer Messungen ermittelt. Um eine Veränderung der Farborte feststellen zu können, wurde die Differenz aus den unbewitterten Proben und den definiert bewitterten Proben erstellt. Zusätzlich wurde aus den beiden Probenreihen der Delta_E-Wert ermittelt. Dieser gibt die Änderung der Farborte an.

Farborte der unbewitterten Proben:

	C1_U	C2_U	C3_U	C4_U	C5_U	C6_U	CR1_U
L*	93,051	92,281	92,374	93,172	92,354	93,261	94,738
a*	1,7316	1,9397	1,9067	2,0132	2,001	2,0058	1,8227
b*	-2,075	-2,484	-2,803	-2,484	-2,836	-2,447	-1,584
X	79,646	78,728	78,264	80,052	78,268	80,245	83,433
Y	83,084	82,014	81,545	83,36	81,501	83,565	87
Z	92,168	91,584	91,529	93,068	91,527	93,24	95,73
	LA1_U	LA2_U	LA3_U	LA4_U	LA5_U	LA6_U	LA7_U
L*	93,457	95,303	93,554	93,618	93,746	94,306	93,737
a*	1,9664	1,9863	2,1721	2,1525	1,8983	2,0682	2,0146
b*	-2,193	-1,331	-2,222	-2,139	-1,753	-1,923	-1,546
X	80,655	84,797	80,974	81,105	81,257	82,591	81,297
Y	84,015	88,337	84,239	84,386	84,682	85,985	84,661
Z	93,362	96,808	93,65	93,691	93,447	95,123	93,121
	PZ1_U	PZ2_U	PZ3_U	PZ4_U	PZ5_U	PZ6_U	
L*	94,441	94,783	93,284	93,591	93,168	93,634	
a*	1,843	1,7159	1,816	1,9715	1,9478	1,9377	
b*	-0,685	-1,094	-1,541	-1,533	-1,487	-1,719	
X	82,775	83,478	80,198	80,953	80,011	81,03	
Y	86,3	87,105	83,618	84,325	83,352	84,423	
Z	93,639	95,115	91,975	92,735	91,607	93,115	

Tabelle 7: Farborte der unbewitterten Proben der HS Wismar

Der Delta_E Wert beschreibt nur die Farbänderung. Da bei der Berechnung des Delta_E Wertes die L*-, a*-, b*-Werte mit gleicher Gewichtung berechnet werden, kann aus diesem Wert keine Aussage über die Richtung der Farbänderung gemacht werden. Die Richtung der Farbänderung kann nur aus den Differenzen der einzelnen L*-, a*-, b*-Werte ermittelt werden. Dabei gibt der L*-Wert ein Vergrauen oder Aufhellen der Proben an. Daraus können erste Schlussfolgerungen für eine Verschmutzung oder Abwitterung gezogen werden. Die Änderungen der a*- und b*-Werte erlauben Rückschlüsse auf die Art der Verschmutzung.

Die Probe PZ5 zeigt keine visuell erkennbaren Verschmutzungen oder Abwitterungen. Die Differenzen der L*-, a*-, und b*-Werte der Probe sind sehr gering und liegen unter 1 (Tabelle 8). Bei der Probe LA8, die einen sehr starken Algenbefall aufweist, kommt es zu einer starken Änderung des L*-und a*-Wertes, der b*-Wert weist keine große Veränderung auf (1,6). Die Differenz des L*-Wertes ergibt 8,2 und somit eine Abnahme der Helligkeit und der a*-Wert eine Änderung von -4,5 und somit eine Abnahme des Grün-Anteils oder eine Erhöhung des Rot-Anteils. Fast identische Ergebnisse erhält man auch an der Probe LA3, die ähnliche Verschmutzungen aufweist.

Differenzen zwischen den Farborten und Bestimmung von Delta_E:

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	CR1
L*	2,7	0,7	2,9	6,7	2,2	3,5	3,8
a*	-1,3	-0,6	-1,7	-3,7	-1,0	-1,0	-1,3
b*	1,5	0,3	1,0	1,3	1,0	1,3	1,2
X	5,1	1,7	5,2	12,1	4,2	6,9	7,6
Y	5,9	2,2	6,3	14,3	4,9	7,7	8,6
Z	4,4	2,0	5,6	14,2	4,1	6,7	7,8
dE	3,3	1,0	3,5	7,7	2,6	3,8	4,2
	LA1	LA2	LA3	LA4	LA5	LA6	LA8
L*	93,4572	2,1822	3,3285	5,6215	1,2212	4,4009	2,4804
a*	1,96644	-0,505	-2,402	-2,139	-0,681	-2,069	-1,024
b*	-2,19269	0,7857	-0,531	2,4465	1,1156	1,0595	1,5644
X	80,6552	4,6144	5,9642	10,806	2,3296	8,4625	4,8634
Y	84,0154	5,0947	7,4471	12,328	2,7953	9,8867	5,2273
Z	93,3622	4,4055	8,9184	10,256	1,4453	9,3722	3,9159
dE	93,5036	2,3736	4,1386	6,4933	1,7886	4,9771	3,1062
	PZ1	PZ2	PZ3	PZ4	PZ5	PZ6	
L*	4,6481	3,7936	2,0886	3,383	0,6181	1,4416	
a*	-1,67747	-1,421	-0,867	-1,407	-0,743	-0,616	
b*	2,5701	1,6953	1,4661	2,0954	0,8266	0,7336	
X	9,1774	7,5617	4,0688	6,5599	0,9722	2,8341	
Y	10,4441	8,6453	4,7033	7,5707	1,4078	3,2866	
Z	7,7766	7,0173	3,0664	5,3523	0,346	2,5421	
dE	5,569933	4,3915	2,6949	4,2207	1,2716	1,7307	

Tabelle 8: Differenz der Farborte (unbewittert-bewittert), Delta_E Wert, der Proben der HS Wismar

Die Farbortbestimmung eignet sich, um Veränderungen an Fassaden durch die VIS-Reflexionsmessung nachzuweisen. Eine Bestimmung der Art der Verschmutzung ist durch die Datenreduktion des VIS-Reflexionsspektrums auf drei Werte nicht genau möglich. Für eine genauere Analyse sind die Informationen des NIR-Spektrums durch andere Verfahren zu ermitteln. Nachteilig bei derartigen Analysen ist der Bezug auf eine unbewitterte Referenzfläche am gleichen Objekt. Dieses ist an bestehenden Fassaden nicht möglich oder setzt eine Reinigung zur Referenzbestimmung voraus. Vorhandene Änderungen durch Abwitterung sind bei einer Reinigung nicht erkennbar.

Zusammenfassend kann zu dieser Untersuchungsreihe festgestellt werden, dass Vergleiche der Farborte durch Bildung von Differenzen, wie im obigen Beispiel gezeigt, zur Klassifizierung von Änderungen an der Fassadenoberfläche, hervorgerufen durch Abwitterung oder Verschmutzung, eingesetzt werden können. Der Grad der Änderung der Farborte kann anhand des Delta_E-Wertes mit der in Tabelle 3 festgelegten Bewertungen des Farbabstandes erfolgen. Geringe Änderungen an Fassadenoberflächen können mit Hilfe der Farbortbestimmung klassifiziert werden. Durch die Berechnung der Farborte in 1 nm-Schritten ist es möglich, geringe Änderungen aufzuzeigen. Damit wurde ein Messsystem zum hochempfindlichen Nachweis von Veränderungen an Fassaden entwickelt.

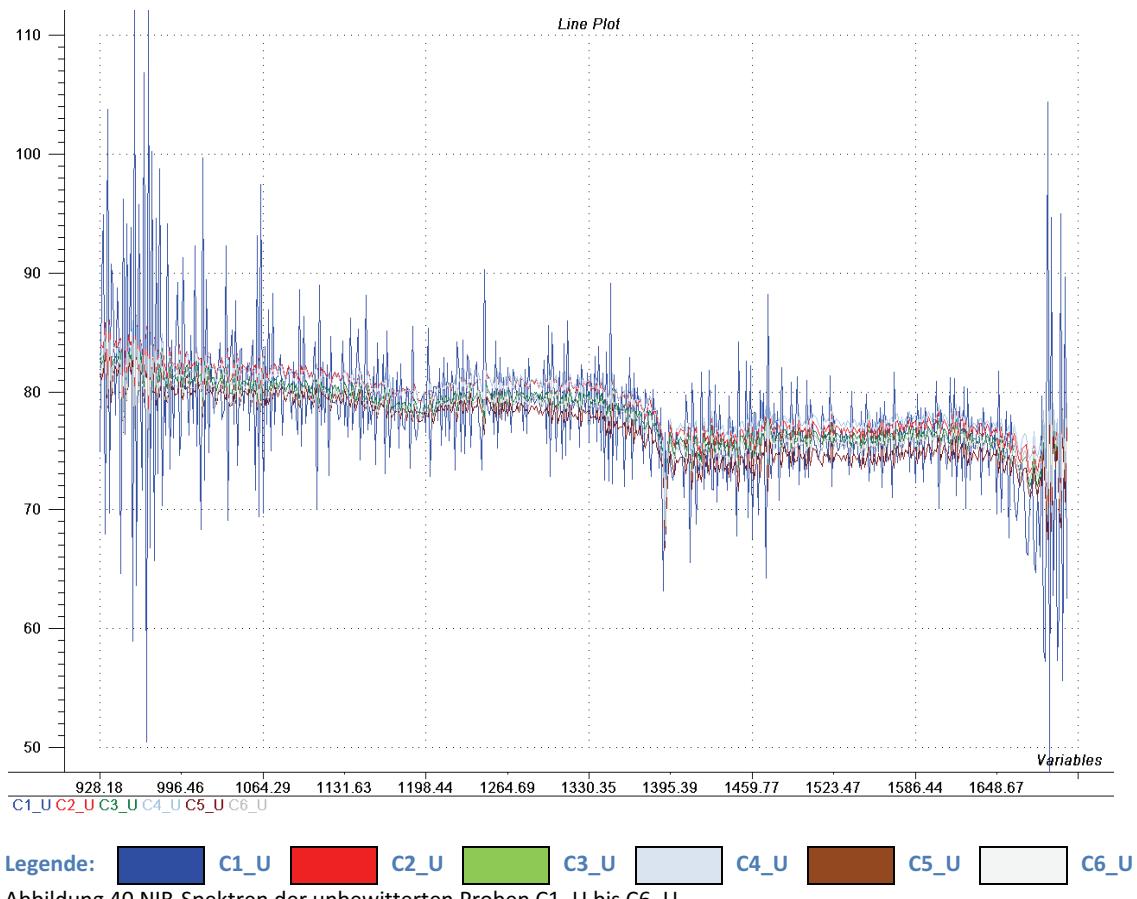
4.4 Multivariate Datenanalyse der NIR-Spektren

Bei der NIR-Reflexionsspektroskopie kommt es häufig zu einer sehr hohen Anzahl von Daten. Die multivariate Datenanalyse wird herangezogen, da häufig keine für die Auswertung geeigneten ungestörten Banden zur Verfügung stehen, sondern Überlappungen von Banden vorliegen. Für die Interpretation der gewonnenen Daten ist Vorwissen über den Sachverhalt unverzichtbar. Eine typische NIR-Reflexionskurve ist kaum selektiv und von unzähligen physikalischen, chemischen und strukturellen Variablen beeinflusst, welche nur geringe spektrale Differenzen zur Folge haben können, die vom Auge nicht oder nur schwer zu erkennen sind. Mit der multivariaten Datenanalyse soll ein Modell konstruiert werden, welches in der Lage ist, Eigenschaften unbekannter Proben vorherzusagen.

Die Ziele der multivariaten Datenanalyse lassen sich in zwei Anwendungsbereiche einteilen: Einordnung, Klassifizierung der Daten und multivariate Regressionsverfahren. Mit Hilfe der Klassifizierung von Daten will man eine Informationsverdichtung oder auch Datenreduktion der Originaldaten erreichen. Aus den Messwerten (Variablen) sollen die relevanten Informationen herausgefiltert werden. Messwerte mit gleichen Informationen werden zusammengefasst und bezüglich ihrer Informationen in Gruppen dargestellt. Mit Hilfe der Ermittlung von Zusammenhängen und Strukturen in den Daten bezüglich der Objekte und Variablen erhält man häufig Informationen über nicht direkt messbare Größen. Diese Informationen können genutzt werden, um in Proben oder Produkten Qualitätsmerkmale oder Eigenschaften zu finden. Anwendungen sind die multivariate Qualitätskontrolle, Prozesskontrollen oder sie dienen auch zur Trennung von Stoffen. Für die Datenreduktion wird die Hauptkomponentenanalyse (Principal Component Analysis, PCA) verwendet. Eine Weiterführung der Hauptkomponentenanalyse stellt das SIMCA-Verfahren dar (Soft Independent Modelling of Class Analogy). Bei den multivariaten Regressionsverfahren versucht man, leicht messbare Eigenschaften und schwer zu bestimmende Messgrößen über einen funktionalen Zusammenhang zu verbinden. Bei Produktionskontrollen oder der Überwachung einer Produkteigenschaft werden immer häufiger spektroskopische Kontrollen eingesetzt. Das heißt, es wird über einen bestimmten Wellenlängenbereich ein Spektrum des Produktes gemessen. Aus diesem Spektrum wird eine Zielgröße, z.B. die Konzentration eines Stoffes, berechnet. Dazu benutzt man Kalibrierfunktionen, die vorher aufgestellt wurden und die Zusammenhänge zwischen Spektrum und zu bestimmenden Zielgrößen enthalten. Der Vorteil liegt in den meist einfacheren, billigeren und schnelleren spektroskopischen Verfahren [11].

4.5 Prüfen auf Normalverteilung, Messfehler

Vor dem Beginn der multivariaten Datenanalyse sollten die Daten auf ihre Zuverlässigkeit und Plausibilität überprüft werden. Ausreißer oder Fehlmessungen können ein Modell stark beeinflussen und sollten vorher ausgeschlossen werden. Bei Spektren wird nicht für jeden einzelnen Spektrumswert eine Verteilung bestimmt, sondern die Spektren werden als Ganzes grafisch betrachtet. Unregelmäßigkeiten und Fehlmessungen lassen sich meistens sofort oder nach Ausführung der ersten Hauptkomponentenanalyse feststellen.



In Abbildung 40 sind die auf 100% normierten NIR-Spektren der unbewitterten Proben C1_U bis C6_U zu sehen. Die blaue Linie des C1_U NIR-Spektrums unterscheidet sich sehr deutlich von allen anderen Proben. Aufgrund des starken Rauschens des Spektrums kann man hierbei von einem Messfehler ausgehen und das Spektrum aussortieren. Noch deutlicher wird dieser Effekt nach der ersten Hauptkomponentenanalyse. In Abbildung 41, Abbildung 42 und Abbildung 44 ist zu erkennen, dass das Rauschen der Probe C1_U im NIR-Spektrum die Hauptkomponentenanalyse so stark beeinflusst, dass eine Einteilung nur nach C1_U (97% Varianz) und den restlichen Spektren (7% Varianz) in Abbildung 43 stattfindet. Auf die Grundlagen der Hauptkomponentenanalyse wird auf den folgenden Seiten eingegangen.

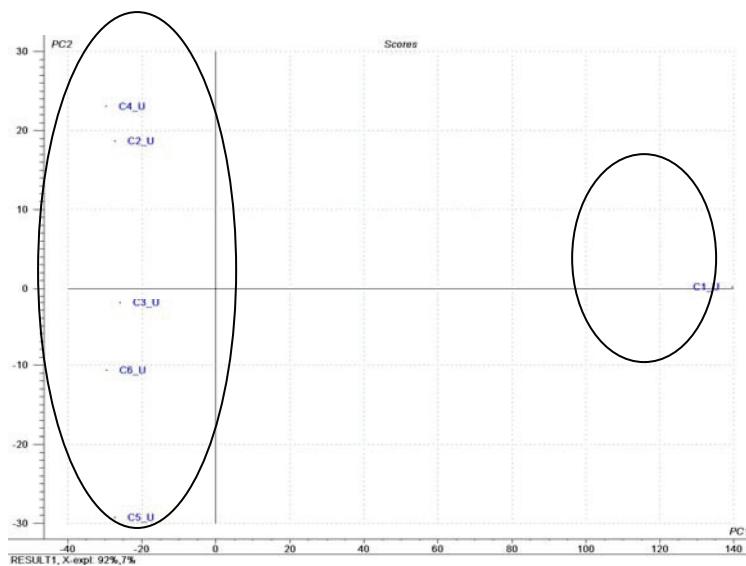


Abbildung 41: Hauptkomponentenanalyse der NIR-Spektren der unbewitterten Proben C1_U bis C6_U

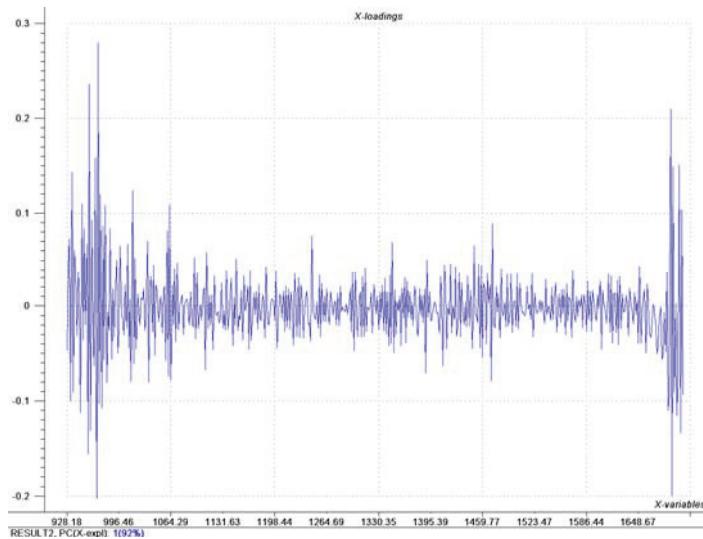


Abbildung 42: Loadingwerte der ersten Hauptkomponente der NIR-Spektren der unbewitterten Proben C1_U bis C6_U

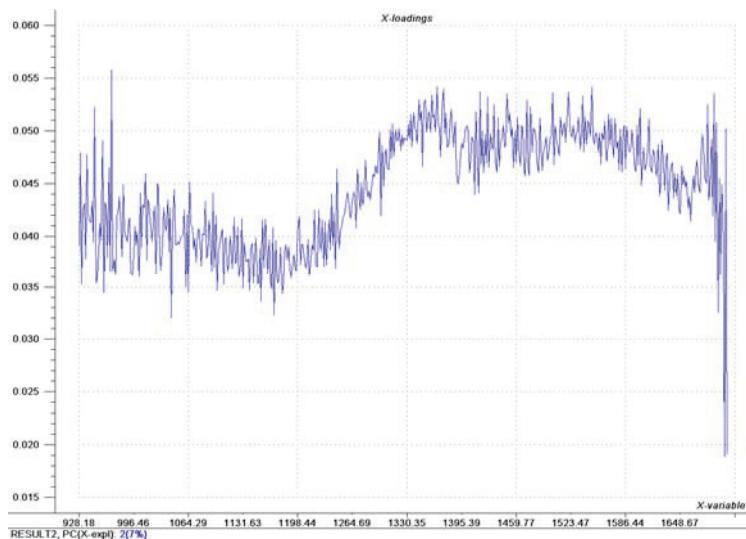


Abbildung 43 Loadingwerte der zweiten Hauptkomponente der NIR-Spektren der unbewitterten Proben C1_U bis C6_U

4.6 Hauptkomponentenanalyse

4.6.1 Grundlagen der Hauptkomponentenanalyse

Die Hauptkomponentenanalyse ist ein Verfahren der multivariaten Statistik. Sie wurde von Karl Pearson 1901 eingeführt und in den Jahren um 1933 von Harold Hotelling weiterentwickelt. Er führte die multivariate Datenanalyse bereits in den 40er Jahren in die Wirtschaftswissenschaften ein. In Sozialwissenschaften und auch in Naturwissenschaften wie den Biowissenschaften, der Medizin, den Geowissenschaften hat sich die PCA etabliert. Es werden aber zum Teil andere Namen benutzt. Die Mathematiker nennen sie Eigenwertproblem, die Berechnung der Eigenwerte und Eigenvektoren einer Matrix oder Hauptachsentransformation, die Chemiker sprechen gerne von der Faktorenanalyse und in der Signalverarbeitung wird sie Karhunen-Loeve-Transformation (KLT) genannt. Eine weite Verbreitung erlangte sie erst wie andere statistische Analysemethoden mit der Verfügbarkeit von Computern. Die Hauptkomponentenanalyse dient zum Strukturieren von umfangreichen Datensätzen, zum Vereinfachen und zum Veranschaulichen, indem eine Vielzahl statistischer Variablen durch eine geringe Zahl möglichst aussagekräftiger Linearkombinationen genähert wird.

Bei der Hauptkomponentenanalyse werden aus den ursprünglichen Messdaten, den sogenannten Variablen, neue sogenannte latente Variablen berechnet. Diese neuen Variablen bezeichnet man als Faktoren. Sie stellen die Hauptkomponenten PC dar. Ziel ist eine Datenreduktion, um alle Ausgangsvariablen mit wenigen Faktoren zu beschreiben. Um Zusammenhänge zwischen den Objekten erkennen zu können, müssen nur noch die Hauptkomponenten untersucht werden.

Damit man die Faktoren bestimmen kann, wird die Richtung der maximalen Varianz in den Ausgangsdaten untersucht. Die gefundenen Faktoren bilden ein neues Koordinatensystem, welches die Ausgangsdaten besser beschreibt. Die Ausgangsdaten werden dazu in ein neues Koordinatensystem projiziert. Dafür werden Faktorenwerte, auch Scores genannt, bestimmt.

Objekt	x	y
1	1	2
2	2	2
3	3	5
4	10	11
5	13	15
6	15	16

Tabelle 9: 6 Objekte, die durch die Variablen x und y beschrieben werden

Aus den in der Tabelle 9 aufgeführten Beispieldaten lassen sich ohne Probleme zwei Gruppen erkennen. Die Punkte aus der Tabelle 3 sind im folgenden Punkt-Diagramm eingezeichnet und durch das Einfügen einer Geraden wurde versucht, die Gruppierung hervorzuheben. Die Ausgangsdaten werden nun auf diese Gerade verschoben und wie in Abbildung 44 zu sehen ist, haben die Punkte auf der Geraden nur einen geringen Abstand zueinander und es sind keine Gruppen mehr zu erkennen. Diese Gerade erfüllt die Forderung nach der Richtung der maximalen Veränderung der Daten nicht.

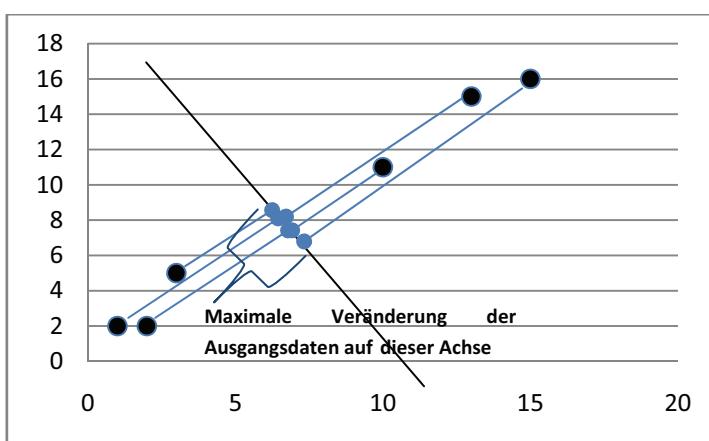


Abbildung 44: 6 Objekte mit Gerade in Richtung minimaler Varianz

In der folgenden Abbildung 45 ist nun eine Gerade eingezeichnet, die diese Forderung erfüllt. Durch Verschieben der Ausgangsdaten auf diese Gerade ist eine eindeutige Gruppierung zu erkennen.

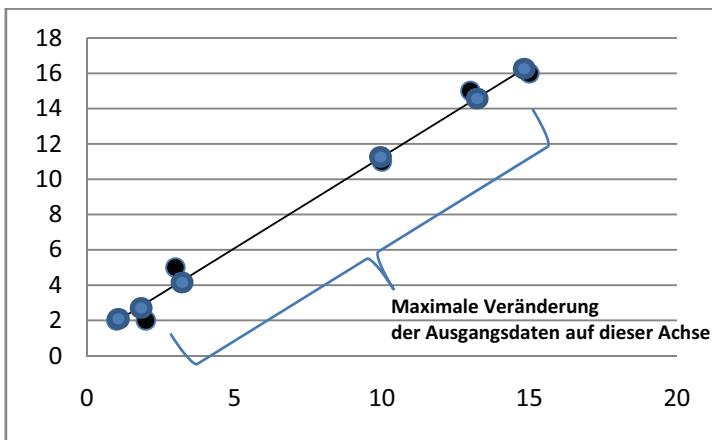


Abbildung 45: 6 Objekte mit Gerade in Richtung maximaler Varianz

Diese Gerade wird als erste Hauptkomponente bezeichnet, die mit PC1 abgekürzt wird. Diese erste Hauptkomponente erklärt die größtmögliche Veränderung in den Daten und ist in Abbildung 46 dargestellt.

Durch Verschiebung des Nullpunktes und Drehung des Koordinatensystems entsteht ein neues Achsenystem. Die zweite Hauptkomponente muss senkrecht auf der ersten Hauptkomponente stehen, da das neue Koordinatensystem orthogonal sein soll. Mit der zweiten Hauptkomponente wird der nächstgeringere Varianzanteil erklärt. Der neue Koordinatenursprung wird aus dem Schwerpunkt aller Ausgangsdaten ermittelt. Dieser Schwerpunkt wird aus dem Mittelwert jeder Variablen bestimmt, sodass eine Interpretation von extremen Werten (Ausreißern) sehr leicht möglich ist. Zur Projektion der Ausgangsdaten in das neue Koordinatensystem werden jetzt die Faktorenwerte benötigt. Sie beschreiben die Projektionen auf die Hauptachsen für jeden Punkt. Um die Ausgangsdaten auf den neuen Achsen ermitteln zu können, benötigt man noch die Änderungen (Drehung) der neuen Achsen in x- und y-Richtung. Dazu wird der Nullpunkt des alten Koordinatensystems in den Datenmittelpunkt (Schwerpunkt) und gleichzeitig der Nullpunkt des neuen Koordinatensystems verschoben. Zur Bestimmung der Änderung wird nun ein Einheitskreis in den Nullpunkt eingezeichnet [11].

$$|e_{PC1}| = \sqrt{x_1^2 + y_1^2} = 1 \quad (\text{Gl.30})$$

In der Mathematik ist der Einheitskreis der Kreis, der seinen Mittelpunkt im Ursprung des Koordinatensystems in der Ebene hat und dessen Radius die Länge 1 hat.

Mit Hilfe dieses Einheitskreises erhält man eine „Wegbeschreibung“, wie man vom alten in das neue Koordinatensystem (Abbildung 46) gelangt. Der Schnittpunkt mit den neuen Achsen bildet einen Punkt, der sich nach Gl.31 berechnen lässt und den Betrag 1 haben muss. Diese „Wegbeschreibung“ oder besser die Koordinaten nennt man Faktorenladungen oder Loadings.

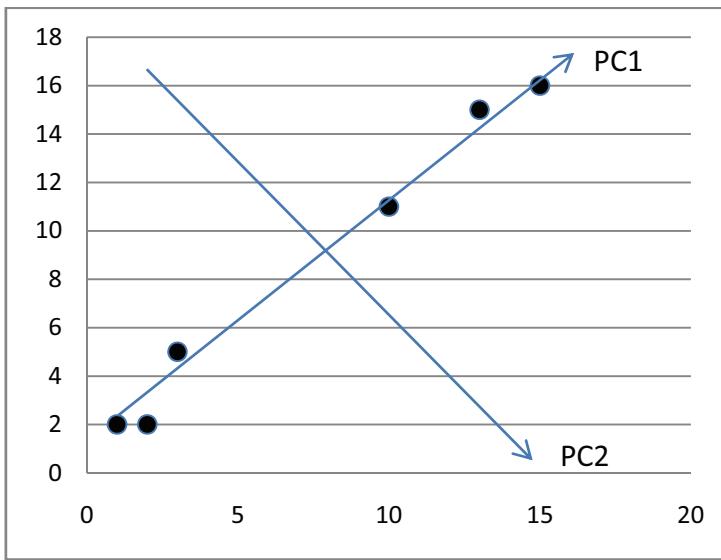


Abbildung 46: Neues Hauptkoordinatensystem, Projektionen auf die Hauptachsen sind die Faktorenwerte (Scores)

Zum Test, ob beide Achsen des neuen Koordinatensystems senkrecht aufeinander stehen bzw. orthogonal sind, kann die Loadingsmatrix X mit der transponierten Loadingsmatrix X^T multipliziert werden. Als Ergebnis muss man die Einheitsmatrix erhalten.

$$XX^T = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \text{Einheitsmatrix} \quad (\text{Gl.31})$$

Die mathematischen Grundlagen der Hauptkomponentenanalyse werden im nächsten Abschnitt genauer erklärt.

Liegen die Punkte der Ausgangsdaten nahe der Y-Achse, liegt auch die erste Hauptkomponente in der Nähe der Y-Achse. Ein hoher Loadingwert bedeutet, dass die Hauptkomponente in die Richtung dieser Achse zeigt. Dadurch ist die Achse mit dem größten Loadingwert ausschlaggebend für die Richtung der Hauptkomponente. Bei negativen Loadingwerten ist die Richtung entgegengesetzt zur Originalrichtung der Achse. In das neue Koordinatensystem zeichnet man nun die Daten entsprechend der Scorewerte ein. Für die Datensätze wird dabei die Richtung der größten Varianz zur Referenzrichtung festgelegt. Die Varianz von Daten ist ein Maß für den Informationsgehalt der Daten. In der Statistik ist die Varianz ein Streuungsmaß, d.h. ein

Maß für die Abweichung einer Variablen. Wie viel Varianz durch die Hauptkomponente erklärt wird, ist sehr wichtig für die Hauptkomponentenanalyse. Da der Koordinatenursprung im Datenmittelpunkt liegt, ist die Varianz die Summe aller Entfernungen vom Koordinatenursprung. Die Gesamtvarianz wird durch den Abstand zum Gesamtmittelwert aller Objekte berechnet. Es wird die Differenz zum Mittelwert für jedes Objekt berechnet und dann quadriert. Aus diesen Ergebnissen wird die Summe gebildet und durch die Anzahl der Objekte mal Anzahl der Komponenten dividiert.

$$s^2(\text{gesamt}) = \frac{1}{N * M} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M (x_{ij} - x_{\text{gesamt}})^2 \quad (\text{Gl.32})$$

N = Anzahl Objekte

M = Anzahl der Koordinatenachsen

$x_{\text{gesamt}}=0$ bei mittenzentrierten Daten

Dadurch erhält man eine Gesamtvarianz. Danach wird, wenn die erste Hauptkomponente gefunden wurde, die restliche Varianz berechnet. Mit dieser Restvarianz lässt sich die Gesamtvarianz, welche die Daten in der ersten Hauptkomponente beschreibt, ermitteln. Bei einer als Beispiel gewählten Gesamtvarianz von 17,98 und einer Restvarianz von 0,156 ergibt das $0,156/17,98=0,868\%$ prozentualer Anteil Restvarianz. Für die erste Hauptkomponente ergibt sich somit eine Varianz von $100\%-0,868\%=99,132\%$ in den Daten [11].

4.6.2 Verfahren der Hauptkomponentenanalyse

Die Hauptkomponentenanalyse kann auch als Lösung eines Eigenwertproblems gesehen werden. Die Daten werden als Matrizen geschrieben. Dabei wird die Matrix mit den Ausgangsdaten in eine Scores-, Loadings- und in eine Fehlermatrix zerlegt.

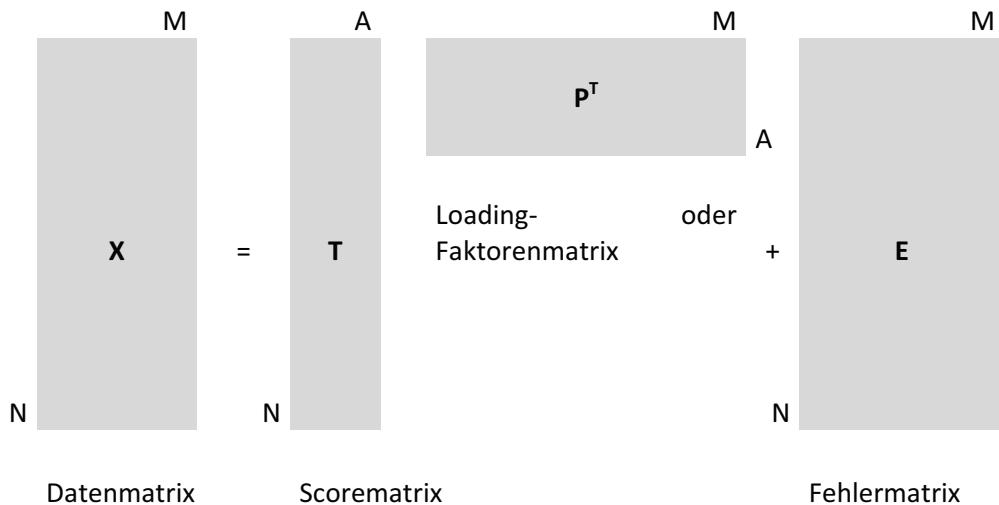


Abbildung 47 Matrizen der Hauptkomponentenanalyse

$$X = T P^T + E \quad (\text{Gl.33})$$

Durch eine Einzelwertzerlegung wird mathematisch eine Hauptkomponentenanalyse durchgeführt. Der NIPALS-Algorithmus wird in den meisten Auswerteprogrammen zur Matrizenzerlegung verwendet.

1. Für die Berechnungen wird mit $a = 1$ gestartet und für jeden weiteren Faktor um 1 erhöht. Für den 1.Faktor wird $x_0=x$ gesetzt.
2. Aus der Datenmatrix X wird die Spalte mit der größten Varianz als Startwert für t_a ausgewählt und der Loading-Vektor abgeschätzt.

$$P'_a = \frac{(t'_a t_a)^{-1} t'_a X_{a-1}}{|(t'_a t_a)^{-1} t'_a X_{a-1}|} \quad (\text{Gl.34})$$

3. Durch die Division durch den eigenen Betrag wird P'_a auf die Länge 1 normiert.
4. Berechnung des Score-Vektors:

$$t_a = X_{a-1} P_a \quad (\text{Gl.35})$$

5. Ermittlung des Eigenwertes:

$$\tau_a = t_a' t_a \quad (\text{Gl.36})$$

6. Der ermittelte Eigenwert wird mit dem vorangegangenen Eigenwert verglichen.

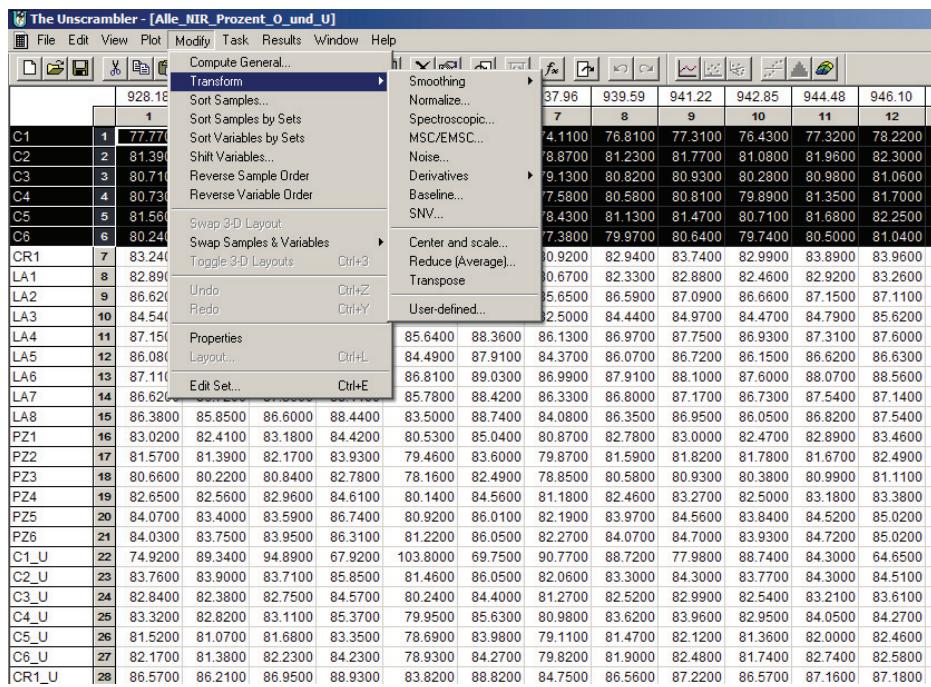
Weicht τ_a signifikant von τ_{a-1} ab, müssen die vorangegangenen Schritte 2 bis 4 wiederholt werden. Wenn keine signifikanten Unterschiede vorhanden sind, bilden der gefundene Scorevektor t_a und der dazugehörige Loadingvektor P_a die Lösung für die Hauptkomponente a.

7. Für die Berechnung des nächsten Faktors wird a um 1 erhöht und die Information der Hauptkomponente a wird aus der Datenmatrix X_a entfernt.

Beendet wird die Berechnung, wenn alle möglichen Hauptkomponenten ermittelt wurden (Anzahl der Hauptkomponenten = Anzahl M der Variablen der Datenmatrix X) oder eine vorher bestimmte Gesamtvarianz erklärt ist [11].

4.7 Programm „The Unscrambler“

Mit der Software „The Unscrambler“ von der Firma CAMO können Versuche geplant, multivariate Datenanalysen modelliert und klassifiziert werden. Alle hier aufgezeigten Hauptkomponentenanalysen wurden mit diesem Programm erstellt.



The screenshot shows the 'The Unscrambler' software interface. The main window displays a data table with 28 rows and 12 columns. The columns are labeled with numerical values ranging from 37.96 to 946.10. The rows are labeled with sample identifiers such as C1, C2, C3, C4, C5, C6, CR1, LA1, LA2, LA3, LA4, LA5, LA6, LA7, LA8, PZ1, PZ2, PZ3, PZ4, PZ5, PZ6, C1_U, C2_U, C3_U, C4_U, C5_U, C6_U, and CR1_U. A context menu is open over the data table, with the 'Transform' option highlighted. Other options in the menu include 'Compute General...', 'Sort Samples...', 'Sort Samples by Sets', 'Sort Variables by Sets', 'Shift Variables...', 'Reverse Sample Order', 'Reverse Variable Order', 'Swap 3-D Layout', 'Swap Samples & Variables', 'Toggle 3-D Layouts', 'Properties', 'Layout...', and 'Edit Set...'. The menu also includes standard keyboard shortcuts for many of these functions.

Abbildung 48: Editor im Programm „The Unscrambler“

Die Messdaten können über den Editor (Abbildung 48) aus verschiedenen Dateiformaten in das Programm importiert werden. Beim Messen von Spektren werden von N Objekten M Eigenschaften gemessen. Man erhält dadurch eine N x M-Matrix. Im Tabellenkalkulationsprogramm „Excel“ erfasste Daten sind häufig so angeordnet, dass pro Objekt eine Spalte verwendet wird. Dadurch sind Grenzen in Bezug zur Datenmenge gesetzt. Im Editor von „The Unscrambler“ können Spalten in Zeilen umgewandelt werden. Die Datenmatrix kann also transponiert werden. Damit ist bezüglich der Anordnung der vorhandenen Daten keine Einschränkung mehr vorhanden. Im Editor wird eine Datenvorbehandlung, wie z.B. eine Glättung, Differenzierung usw., vorgenommen.

Im Viewer (Abbildung 49) von „The Unscrambler“ werden in bis zu vier Fenstern die Ergebnisse der Analysen dargestellt.

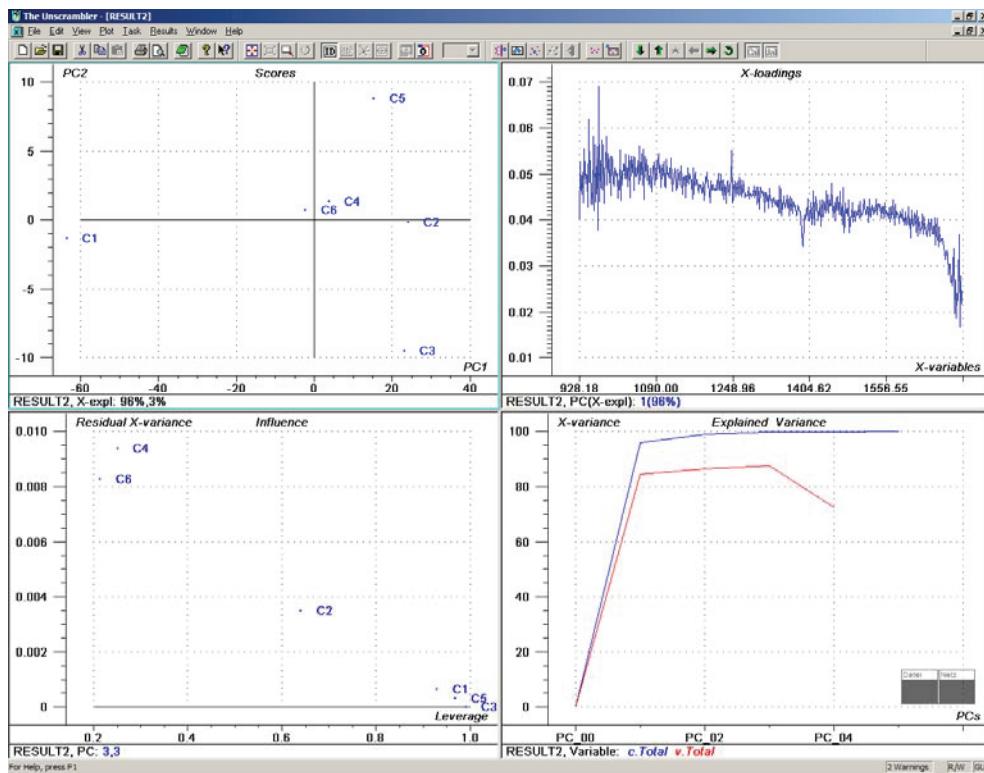


Abbildung 49 Ansicht Viewer im Programm „The Unscrambler“

Außerdem ist es möglich, im Viewer Probengruppen, versteckte Informationen und Korrelationen, welche durch visuelle Betrachtungen der Spektren nicht erkannt werden können, nach Analysen darzustellen. Hier können Eigenschaften von z.B. unterschiedlichen Materialien von Proben durch Gruppierungen erkannt werden. Dies wird durch Hauptkomponentenanalyse (PCA), descriptive Statistik und statistische Analysen erreicht. Die in den Daten entdeckten Informationen können nun in Beziehungen mit gewissen Reaktionen, Eigenschaften oder Stoffen gebracht werden. Dies führt zu einem Kalibrierungs- oder Regressionsmodell. Mit dem erstellten Kalibrierungsmodell können nun Eigenschaften von Proben ermittelt werden.

4.8 Hauptkomponentenanalyse anhand der Rückstellproben

Die Original NIR-Reflexionspektren der Rückstellproben der Hochschule Wismar wurden einer Hauptkomponentenanalyse unterzogen. In Abbildung 50 werden die NIR-Reflexionsspektren durch die erste und zweite Hauptkomponente repräsentiert. Dabei ist zu erkennen, dass die LA-Proben in der ersten Hauptkomponente sehr deutlich von den C- und PZ-Proben getrennt wurden. Die erste Hauptkomponente erklärt 95% der Gesamtvariabilität der 21 Reflexionsspektren. Die C- und PZ-Proben werden durch die zweite Hauptkomponente getrennt, welche noch 5% der Gesamtvariabilität erklärt. Die erste Hauptkomponente korreliert am stärksten mit der Wellenlänge 1390 nm (siehe Abbildung 51).

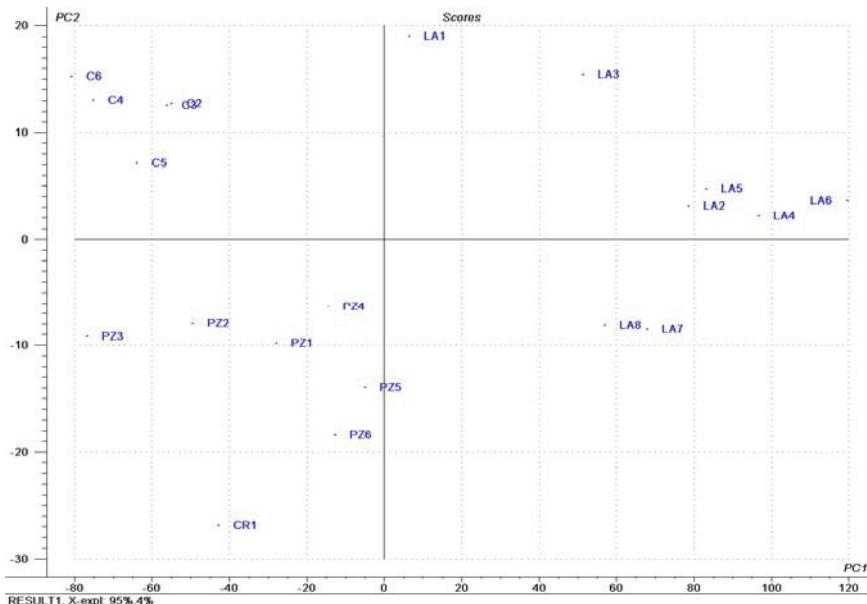


Abbildung 50: Erste und zweite Hauptkomponente der unbewitterten Proben der HS Wismar.

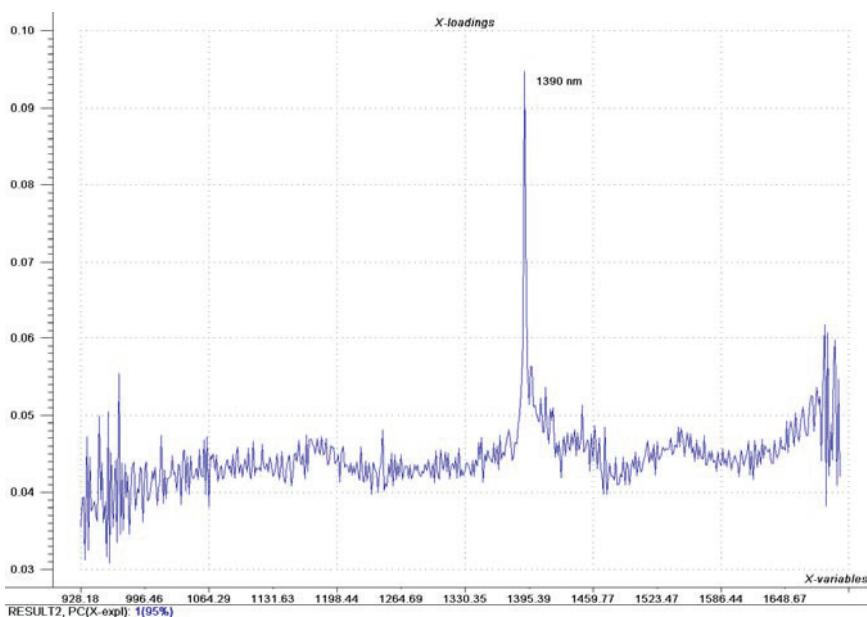


Abbildung 51: Loadingwerte der ersten Hauptkomponente der unbewitterten Proben der Original NIR-Spektren der HS Wismar, die 95% der Gesamtvariabilität erklärt.

In der Übersicht der Bindemittelgruppen der Fassadenfarben von den Proben im Abschnitt 8.3 ist zu erkennen, dass für die LA-Proben ein Bindemittel auf Styrol – Acrylat-Basis und für die C- und PZ-Proben ein Bindemittel aus Styrol – Acrylat und Siliconharz verwendet wurde. Damit befindet sich die Information zum Bindemittel bei einer Wellenlänge von 1390 nm.

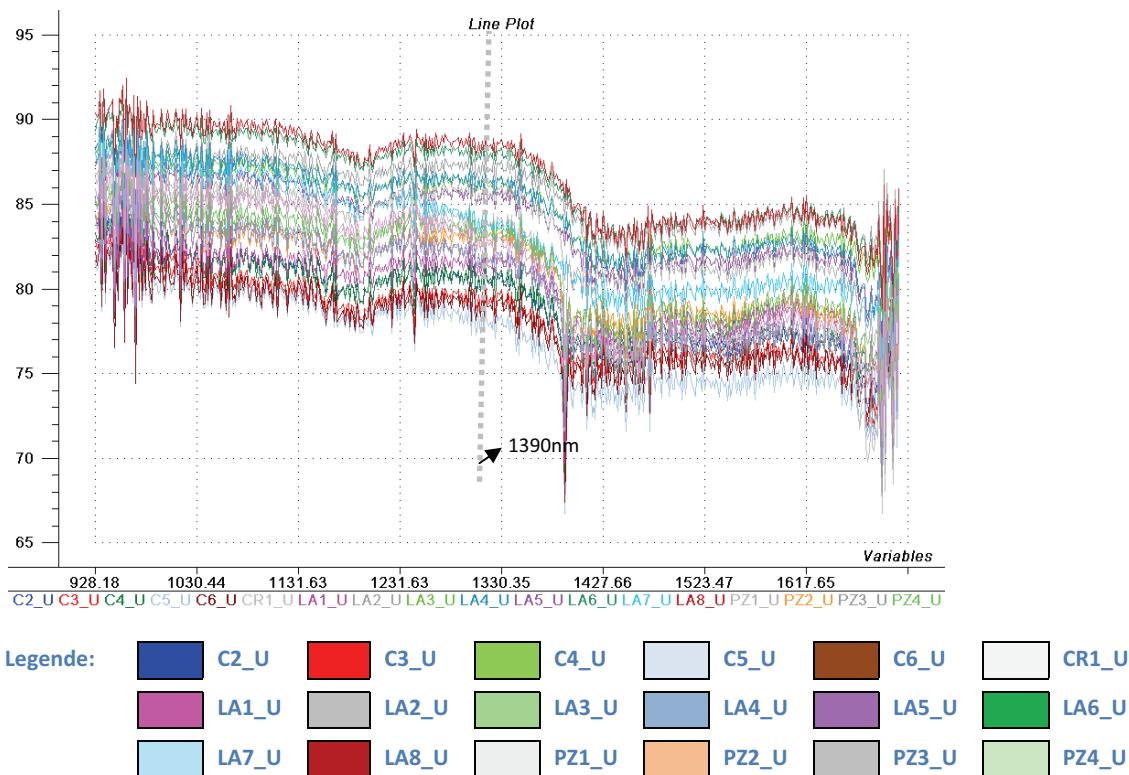


Abbildung 52: Original NIR-Reflexionsspektren der unbewitterten Proben von der HS Wismar

In Abbildung 52 sind die NIR-Reflexionsspektren dargestellt. Die gestrichelte Linie bei 1390 nm zeigt die Wellenlänge, welche am stärksten mit der ersten Hauptkomponente korreliert. In Abbildung 53 und Abbildung 51 sind die Loadingwerte der zweiten und dritten Hauptkomponente abgebildet. In der zweiten Hauptkomponente, die 3% der Gesamtvariabilität erklärt, ist ein Anstieg im Bereich der Wasserbande bei ca. 1450 nm zu erkennen.

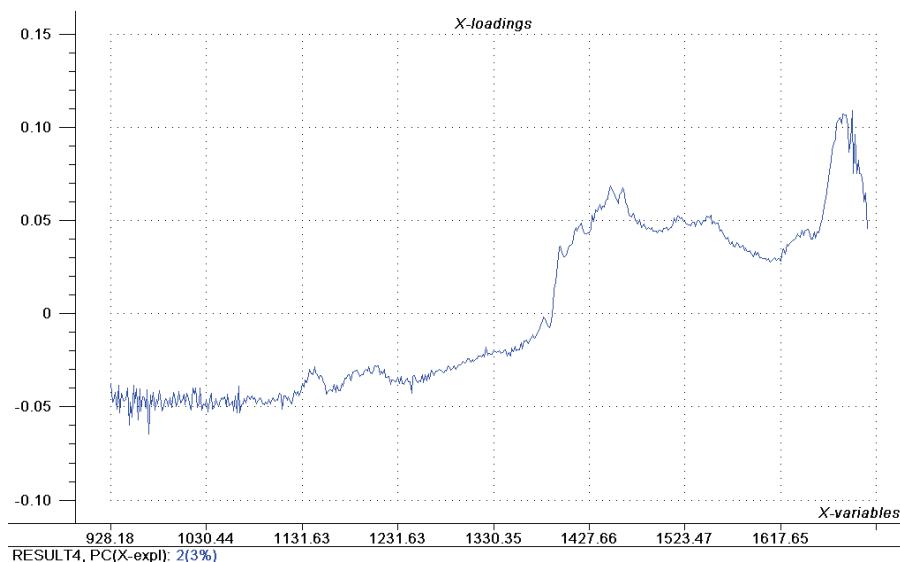


Abbildung 53: Loadingwerte der zweiten Hauptkomponente der unbewitterten Proben der Original NIR-Reflexionspektren der HS Wismar, die 3% der Gesamtvariabilität erklärt

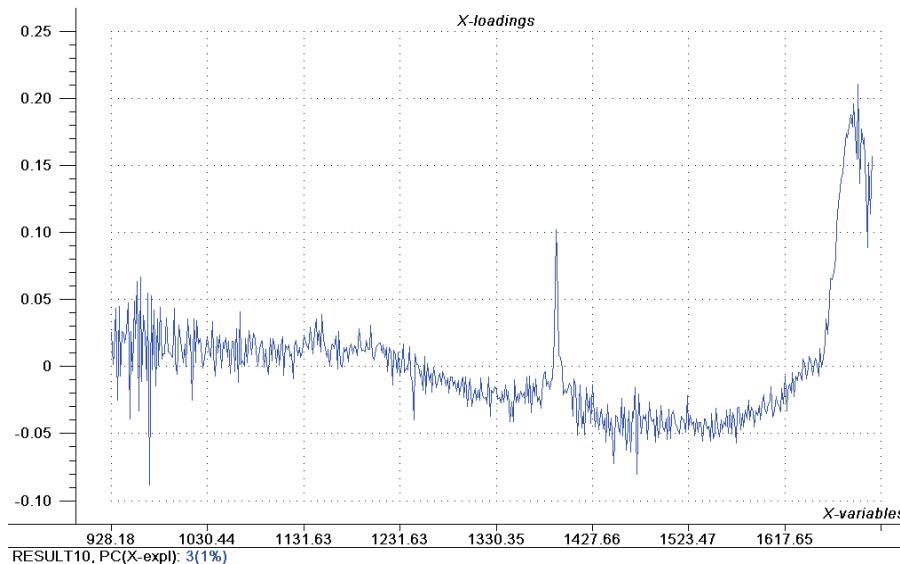


Abbildung 54: Loadingwerte der dritten Hauptkomponente der unbewitterten Proben der Original NIR-Reflexionspektren der HS Wismar, die 1% der Gesamtvariabilität erklärt

Die ersten drei Hauptkomponenten zeigen deutliche spektrale Strukturen. Ab der vierten Hauptkomponente ist das Rauschen in den Loadingwerten deutlich erkennbar. In der dritten Hauptkomponente (Abbildung 54) sticht wieder die Information der Bindemittel bei 1390 nm hervor.

Zusammenfassend kann zu den Ergebnissen der Hauptkomponentenanalyse festgestellt werden, dass die erste Hauptkomponente in diesem Beispiel einen wesentlichen Beitrag zur Bestimmung der verwendeten Bindemittel in den Proben liefert, in den Loadingwerten der zweiten Hauptkomponente die Veränderung der Wasserbande zu erkennen ist und in der dritten Hauptkomponente wieder die Bindemittelinformation enthalten ist.

4.9 Hauptkomponentenanalyse an den bewitterten Proben

4.9.1 Hauptkomponentenanalyse NIR-Rohspektren

Bei der Hauptkomponentenanalyse der NIR-Rohspektren der definiert bewitterten Proben der Hochschule Wismar ist in der ersten und zweiten Hauptkomponente wieder die Bindemittelinformation wie im vorigen Abschnitt für die Trennung der Proben am ausschlaggebendsten (Abbildung 55). Sie wird mit 95% in der ersten Hauptkomponente in Abbildung 56 erklärt.

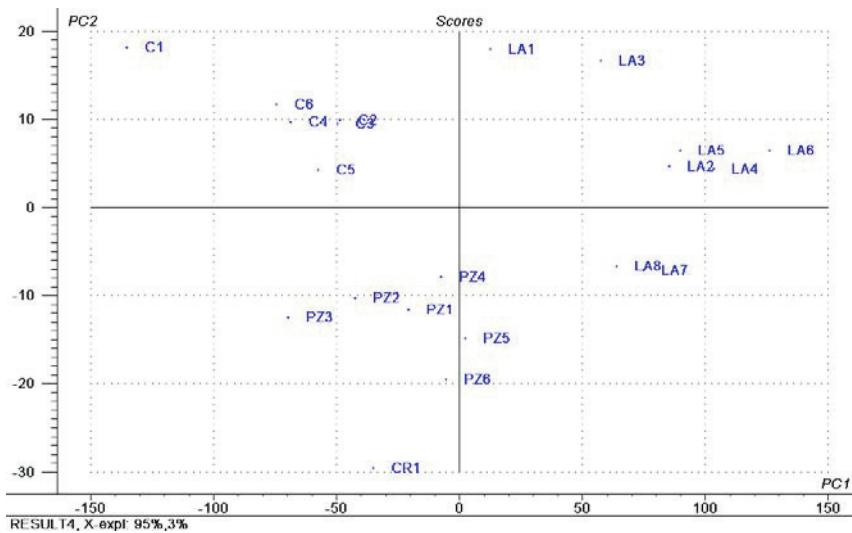


Abbildung 55: Erste und zweite Hauptkomponente der bewitterten Proben der HS Wismar

Um eine Trennung der Proben nach anderen Substanzen oder Eigenschaften durchzuführen, müssen die verschiedenen Probenreihen einzeln untersucht werden, da dann die Bindemittelinformation bei 1390 nm bei allen Probenreihen fast die gleiche Intensität haben sollte und somit für die Trennung nicht mehr am ausschlaggebendsten ist.

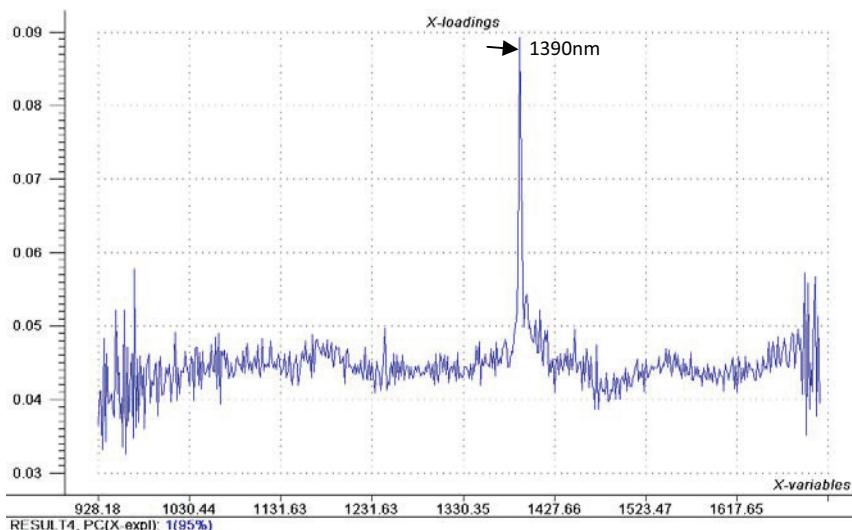


Abbildung 56: Loadingwerte der ersten Hauptkomponentenanalyse der bewitterten Proben der Original NIR-Spektren der HS Wismar

Die folgende Abbildung 57 zeigt die Spektren und die Abbildung 58 die Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse der NIR-Reflexionsspektren der bewitterten C-Probenreihe der Hochschule Wismar. Dabei sind bei der Trennung der Proben in der Hauptkomponentenanalyse keine Zusammenhänge zu den visuellen Einteilungen der Proben oder zu den L*, a*, b*-Werten zu erkennen.

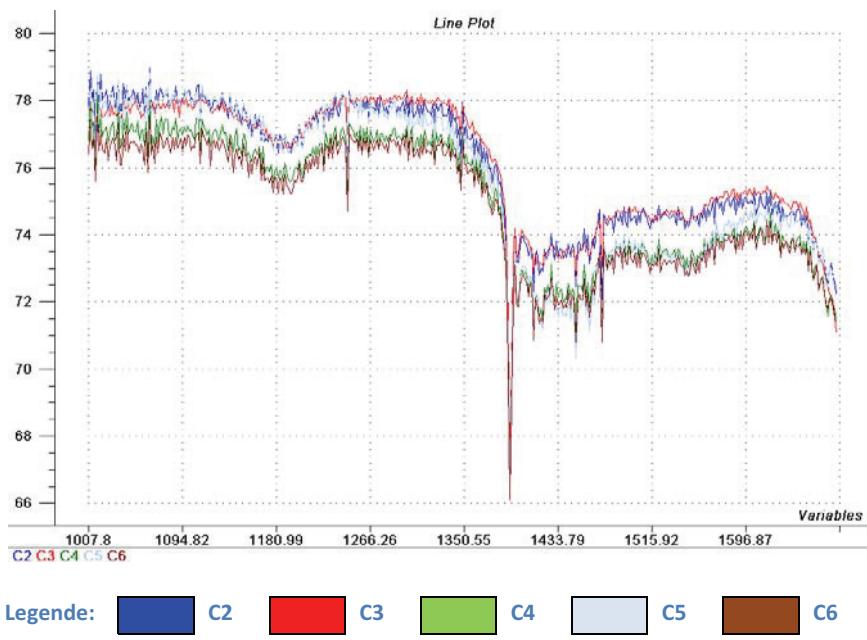


Abbildung 57: NIR-Reflexionsspektren der bewitterten C-Probenreihe der HS Wismar

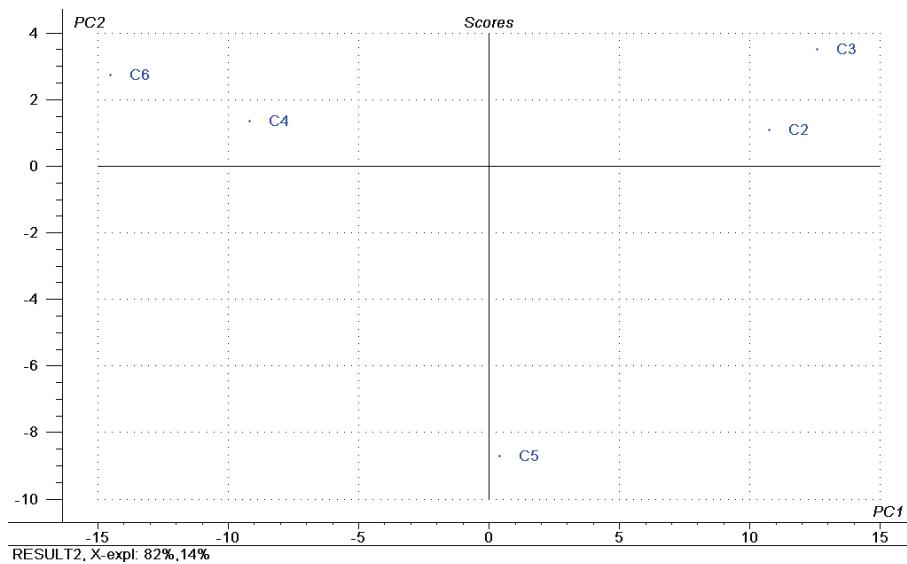


Abbildung 58: Erste und zweite Hauptkomponente der bewitterten C-Probenreihe der HS Wismar

In den Loadingwerten der ersten Hauptkomponente sind keine signifikanten Banden zu sehen. Eine Ursache hierfür kann die Überlagerung von bestimmten Banden oder zu starkes Rauschen in den Reflexionsspektren sein.

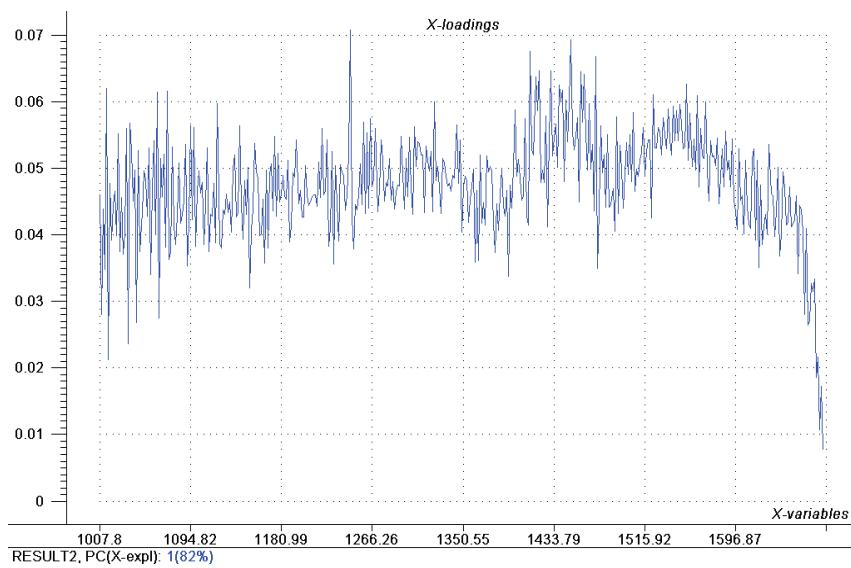


Abbildung 59 Loadingwerte der ersten Hauptkomponente der NIR-Reflexionsspektren der bewitterten C-Probenreihe der HS Wismar.

In den Loadingwerte der zweiten Hauptkomponente in Abbildung 60 ist die Wasserbande bei ca. 1450 nm zu erkennen.

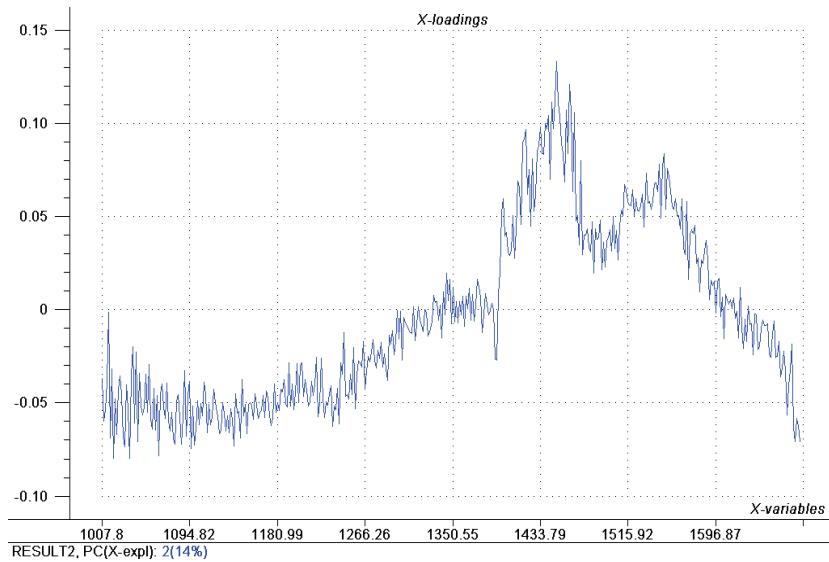


Abbildung 60 Loadingwerte zweiten Hauptkomponente der NIR-Reflexionsspektren der bewitterten C-Probenreihe der HS Wismar.

Auch die Hauptkomponentenanalyse der LA-Probenreihe zeigt keine Trennung in der ersten und zweiten Hauptkomponente (Abbildung 62), die mit der visuellen Einteilung oder den L^* -, a^* -, b^* -Werten der Probenreihe korreliert. In den NIR-Reflexionsspektren in Abbildung 61 ist der Unterschied in der Höhe der Basislinien der Proben zu erkennen. Die spektrale Form zeigt kaum Unterschiede.

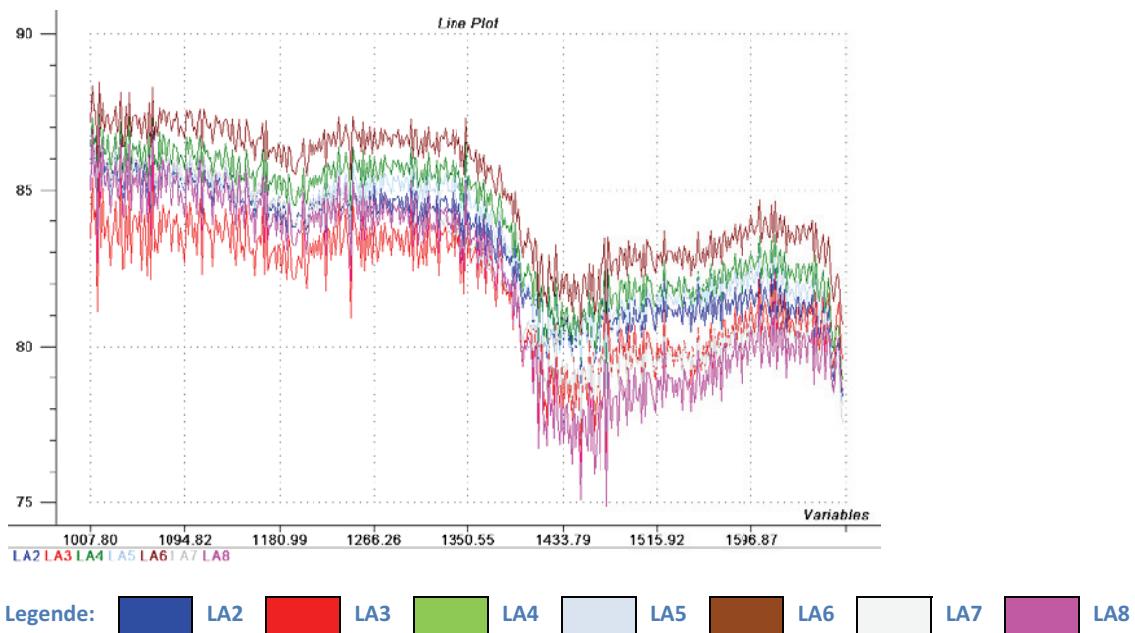


Abbildung 61 NIR-Reflexionsspektren der bewitterten LA-Probenreihe der HS Wismar

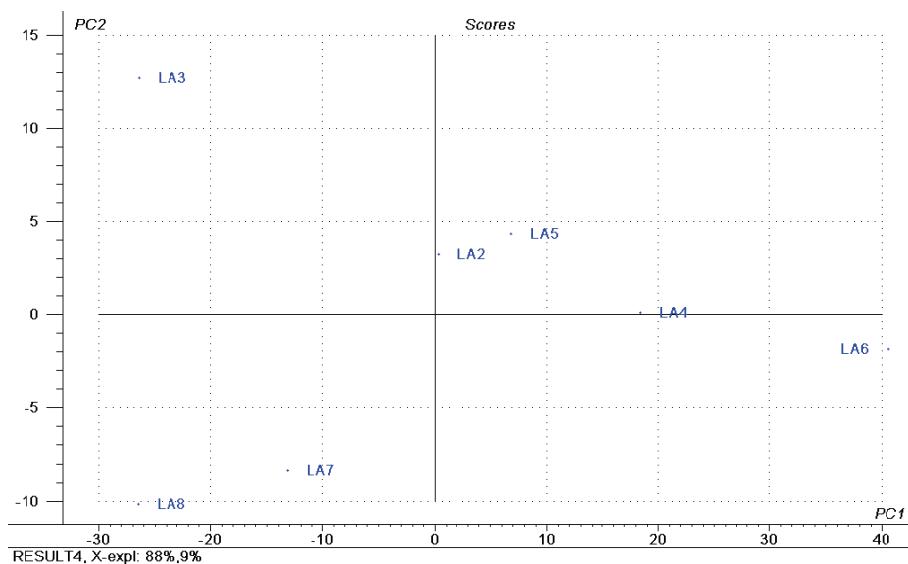


Abbildung 62 Die erste und zweite Hauptkomponente der NIR-Reflexionsspektren der bewitterten LA-Probenreihe der HS Wismar

In den Loadingwerte der zweiten Hauptkomponente in Abbildung 63 ist wie bei der C-Probenreihe ein Anstieg im Bereich der Wasserbande bei ca. 1450 nm zu sehen.

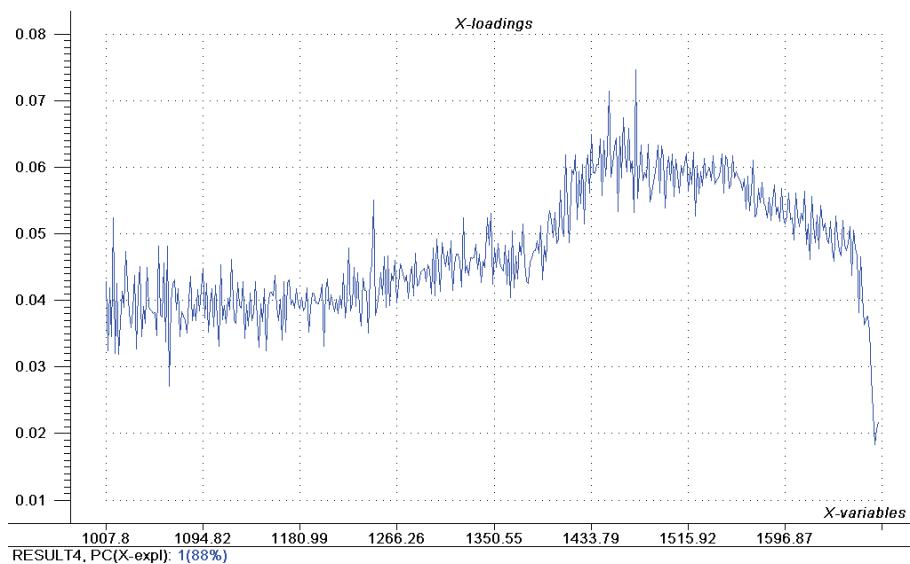


Abbildung 63 Loadingwerte der ersten Hauptkomponente der NIR-Reflexionsspektren der bewitterten LA-Probenreihe der HS Wismar.

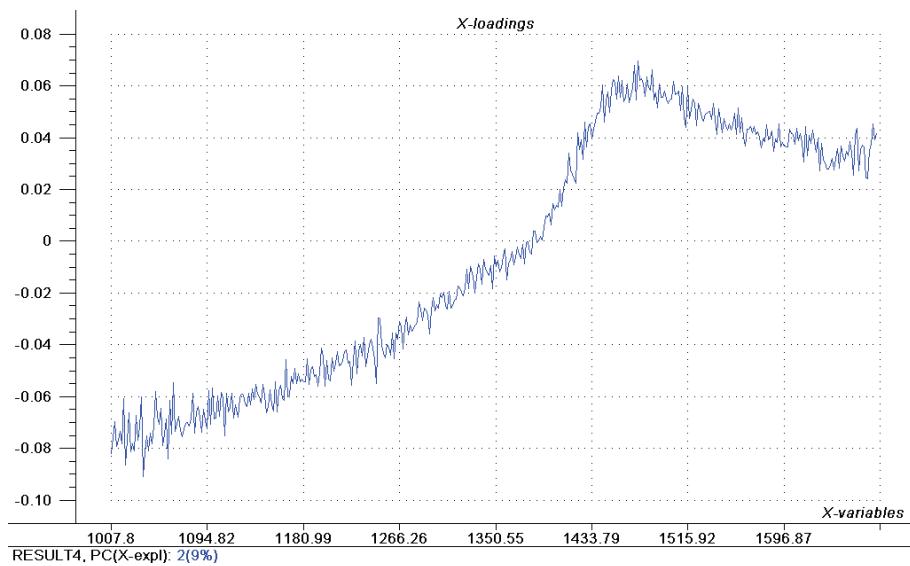


Abbildung 64 Loadingwerte der zweiten Hauptkomponente der NIR-Reflexionsspektren der bewitterten LA-Probenreihe der HS Wismar.

4.9.2 Hauptkomponentenanalyse standardisierter NIR-Reflexionsspektren

Die Analysen der NIR-Reflexionsspektren einzelner Probenreihen lieferten keine brauchbaren Ergebnisse. Da sich die Spektren nur in der Höhe unterscheiden, wie in Abbildung 65 dargestellt, und in ihrer spektralen Form keine Unterschiede aufweisen, wurde angenommen, dass die Verschiebung der Spektren von der Beschaffenheit der Oberfläche der Proben abhängen könnte und sich dadurch die Menge und Richtung des reflektierten Lichts ändern. Die Höhe der Spektren enthält, wie bei den vorherigen Analysen gezeigt, keine Informationen für die Einteilung der Proben. Bei den bisherigen Verfahren war immer der Messwert mit dem größten Absolutwerten bestimmt für die erste Hauptkomponentenanalyse, da nach der größten Varianz in den Daten gesucht wird. Spektren mit kleinen Veränderungen in der Höhe der Spektren und damit kleinen Varianzen werden erst bei höheren Hauptkomponenten berücksichtigt. Je nach gesuchten Veränderungen kann es sinnvoll sein, die Spektren zu standardisieren, um gerade kleine Veränderungen oder im Verhältnis zu anderen Spektren kleine Veränderungen hervorzuheben und auszuwerten.

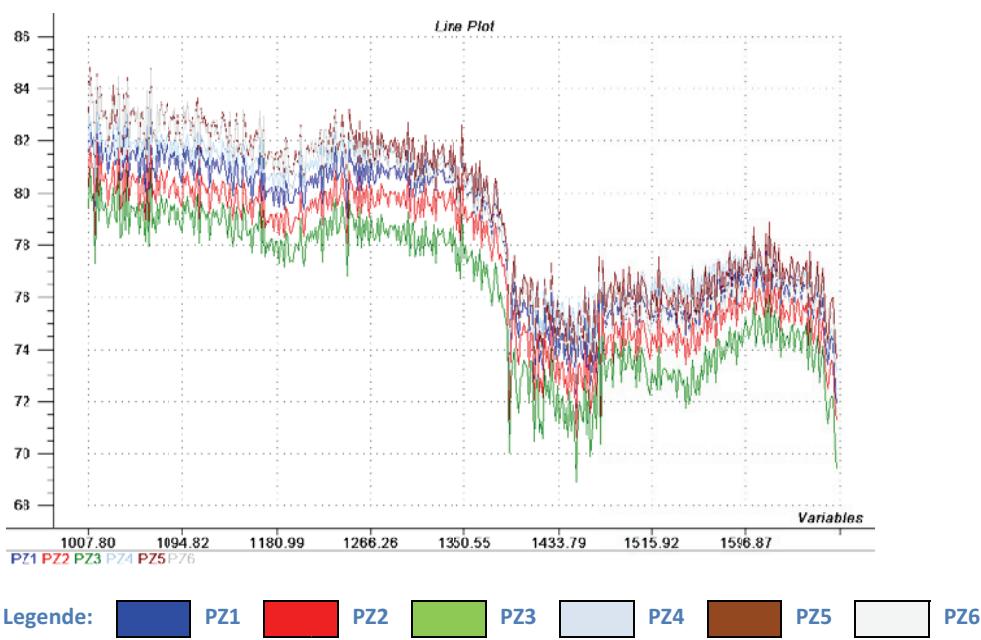


Abbildung 65: Original NIR-Reflexionsspektren der PZ-Probenreihe

In Abbildung 66 sind die standardisierten NIR-Reflexionsspektren der PZ-Probenreihe zu erkennen. Die Form der Spektren ist unverändert. Durch die Standardisierung der Spektren werden die Wasserbanden bei ca. 1450 nm wesentlich stärker hervorgehoben. Solche untergeordneten Variablen werden gleichmäßig in die Hauptkomponentenanalyse mit einbezogen.

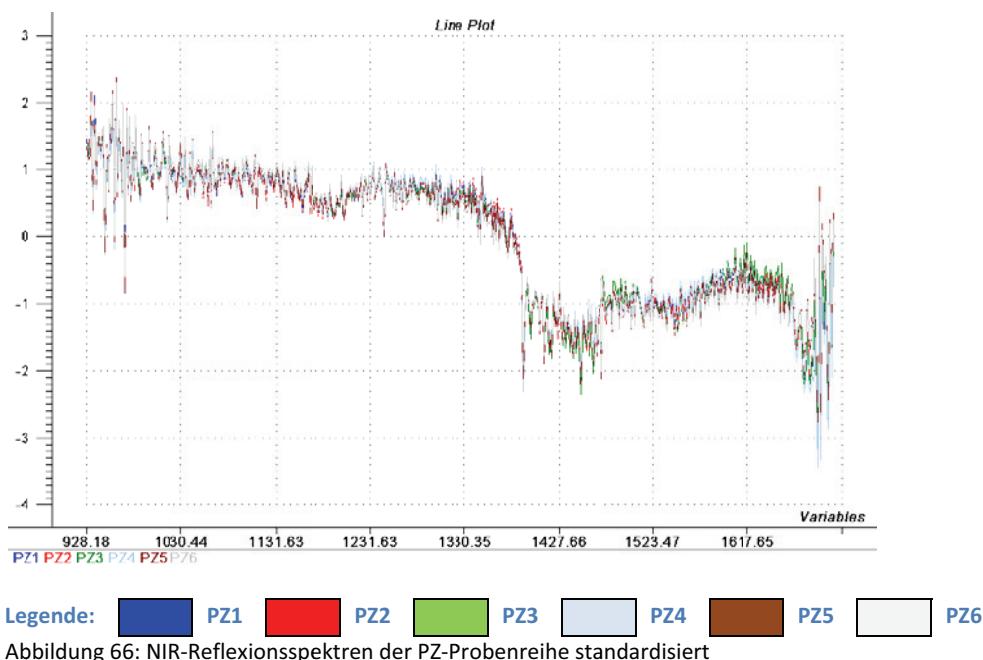


Abbildung 66: NIR-Reflexionsspektren der PZ-Probenreihe standardisiert

Die Trennung in der ersten Hauptkomponente in der Abbildung 67 korreliert mit der visuellen Einteilung der Proben. Die Proben PZ5 und PZ6, die keine Verschmutzung aufwiesen, werden sehr deutlich von den verschmutzten Proben getrennt.

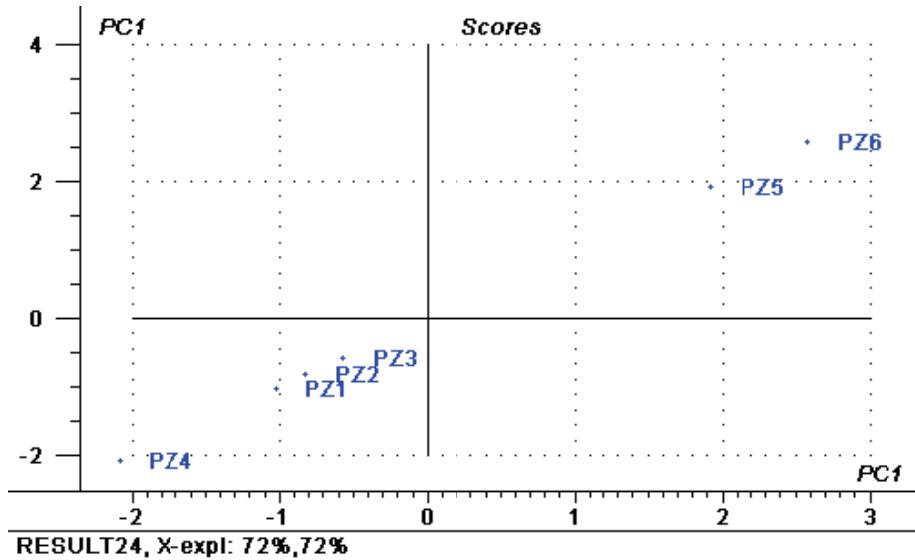


Abbildung 67: Erste Hauptkomponente der NIR-Reflexionsspektren der PZ-Probenreihe

Die Standardisierung der Spektren sollte immer erst nach einer genauen Prüfung der Informationen aus den Rohspektren erfolgen, da durch die Standardisierung auch Informationen in den Hintergrund gelangen können oder mit geringeren Informationen gleichwertig werden. Sie ist sehr gut für eine genauere Einteilung oder für Analysen mit geeigneten Vorinformationen geeignet.

4.9.3 Hauptkomponentenanalyse der NIR- Differenzspektren

Für eine weitere Analyse wurde aus den NIR-Reflexionsspektren der unbewitterten Proben und der zugehörigen bewitterten Proben die Differenz gebildet. Dadurch sollten in den Differenzspektren (Abbildung 68) nur noch Informationen über die Veränderungen der Proben enthalten sein. Durch die Höhe der Basislinien in den Differenzspektren könnten schon Aussagen über den Grad der Änderungen getroffen werden.

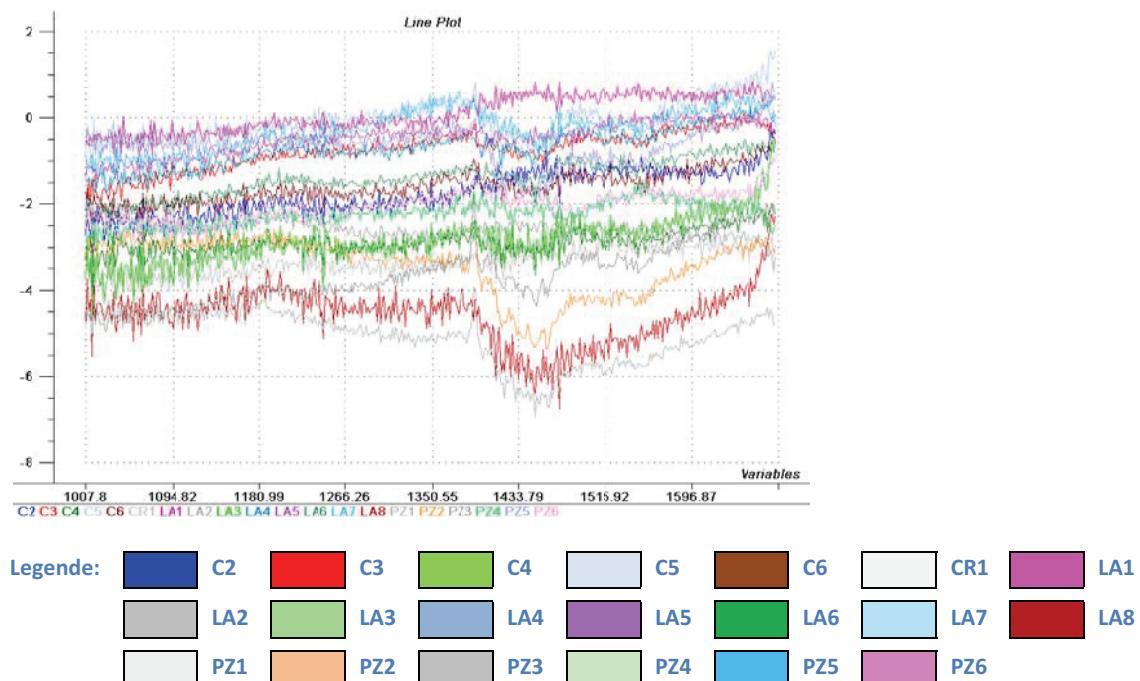


Abbildung 68 NIR-Differenzspektren aus den unbewitterten und bewitterten Reflexionsspektren

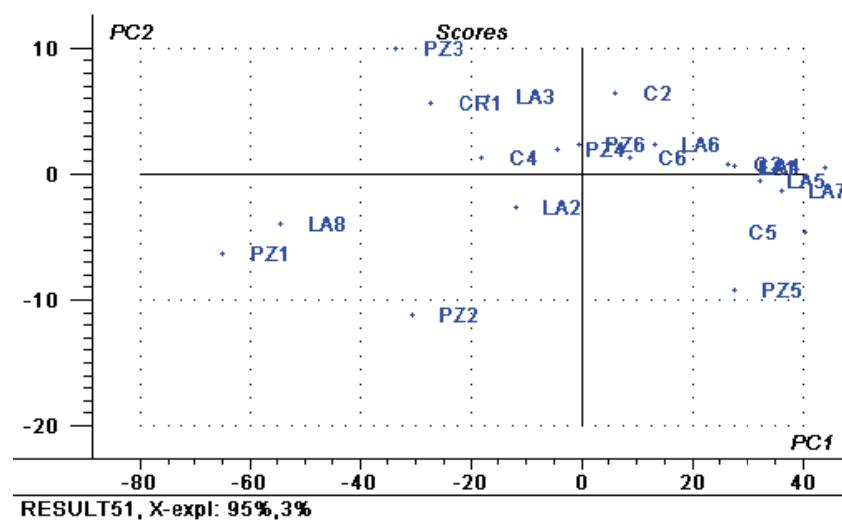


Abbildung 69 Erste und zweite Hauptkomponente der NIR-Differenzspektren aus den unbewitterten und bewitterten Reflexionsspektren

In den Loadingwerten der ersten und zweiten Hauptkomponente ist die Wasserbande bei ca. 1450 nm zu erkennen. Beide Hauptkomponenten enthalten 98% der Gesamtvarianz. Damit ist für die Gruppierung der Differenzspektren bei dieser Analyse die Feuchtigkeit der Probenoberflächen am ausschlaggebendsten. Die dritte

Hauptkomponente enthält 1% Varianz und zeigt deutlich spektrale Informationen. Ab der vierten Hauptkomponente ist nur noch das Rauschen in den Loadingwerten enthalten.

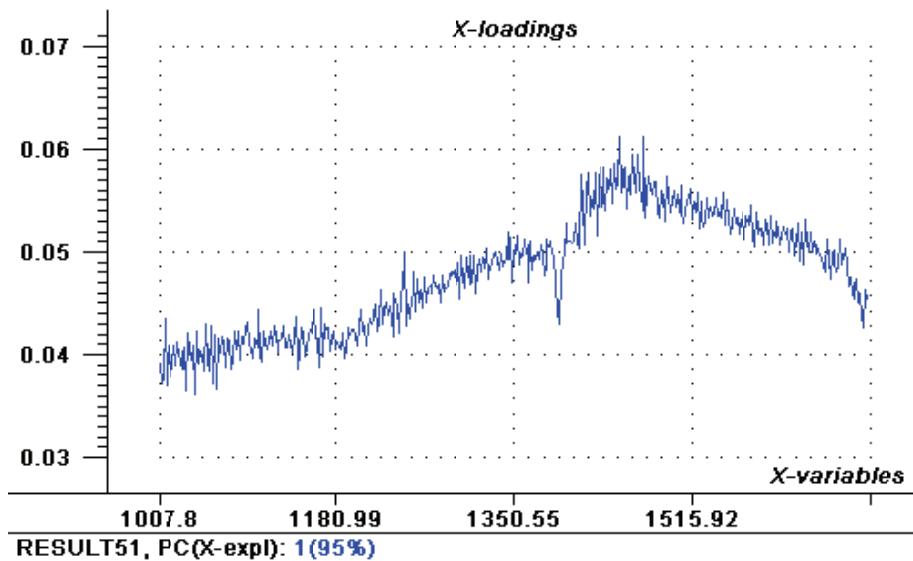


Abbildung 70: Loadingwerte der ersten Hauptkomponente der NIR-Differenzspektren

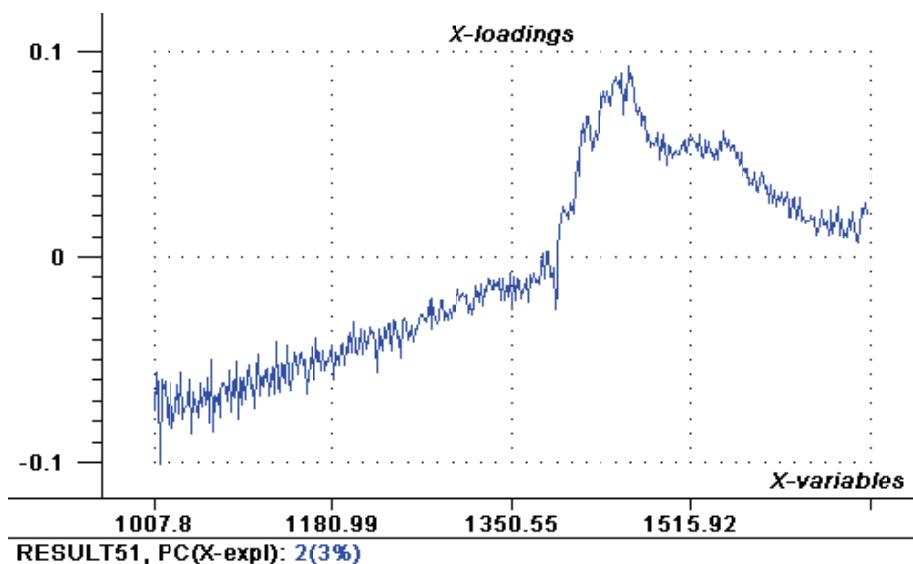


Abbildung 71: Loadingwerte der zweiten Hauptkomponente der NIR-Differenzspektren

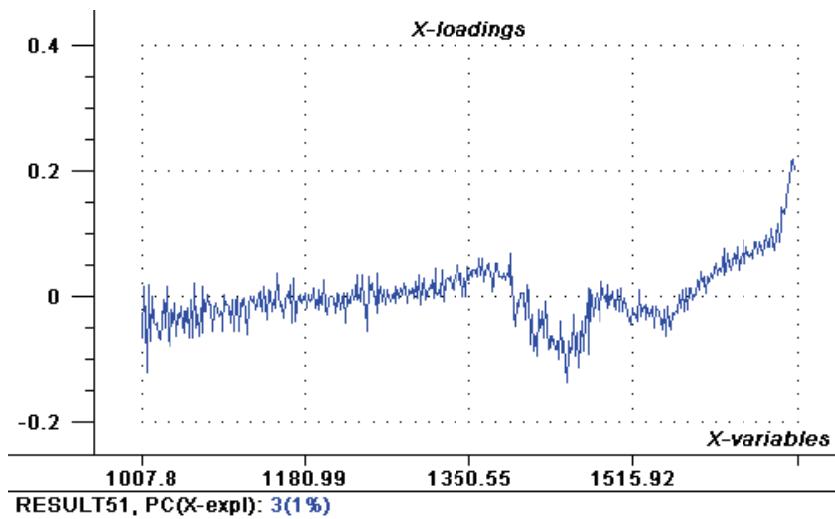


Abbildung 72: Loadingwerte der dritten Hauptkomponente der NIR-Differenzspektren

Um die Informationen der dritten Hauptkomponente genauer hervorzuheben, wurden die Differenzspektren der einzelnen Probenreihen getrennt analysiert.

In den NIR-Differenzspektren der C-Probenreihe ist an der spektralen Form ein Unterschied zwischen dem Differenzspektrum der C2 Probe zu den anderen Proben im Bereich der Wasserbande zu erkennen. Diese Form korreliert auch mit den Ergebnissen der visuellen Einteilung der Proben.

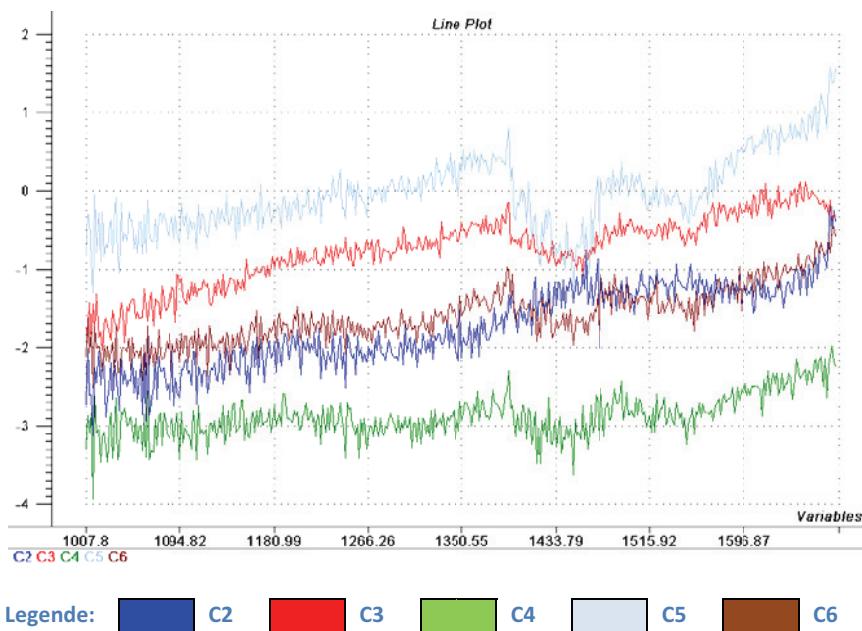


Abbildung 73: NIR-Differenzspektren der C-Probenreihe

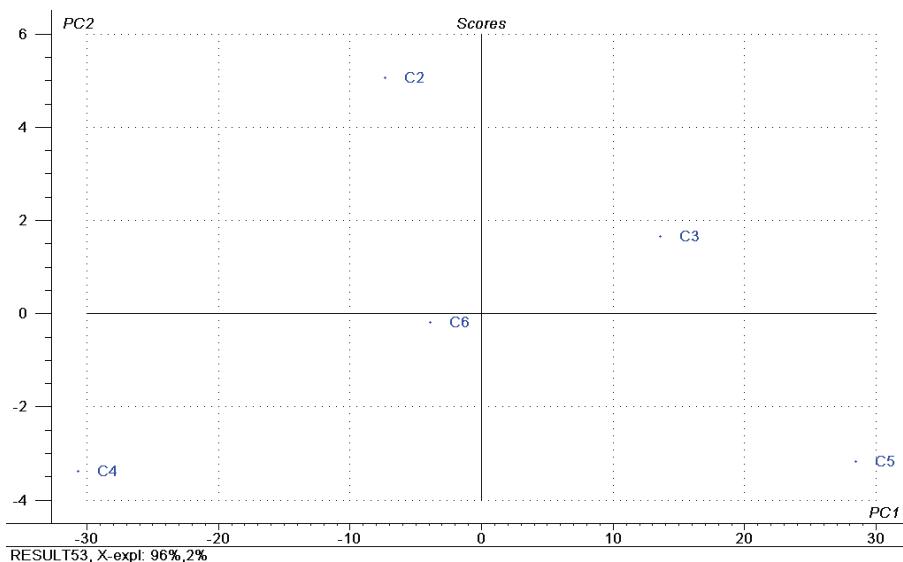


Abbildung 74: Erste und zweite Hauptkomponente der NIR-Differenzspektren der C-Probenreihe

Die Loadingwerte der ersten Hauptkomponente, die 96% erklärt, zeigen bei 1350nm eine für die Einteilung ausschlaggebende Bande. Für eine genauere Analyse ist die chemische Bestimmung dieser Bande notwendig. Die Wasserbande ist in der zweiten Hauptkomponente mit 2% Varianz zu erkennen. In der dritten Hauptkomponente ist zum größten Teil nur noch das Rauschen in den Spektren enthalten.

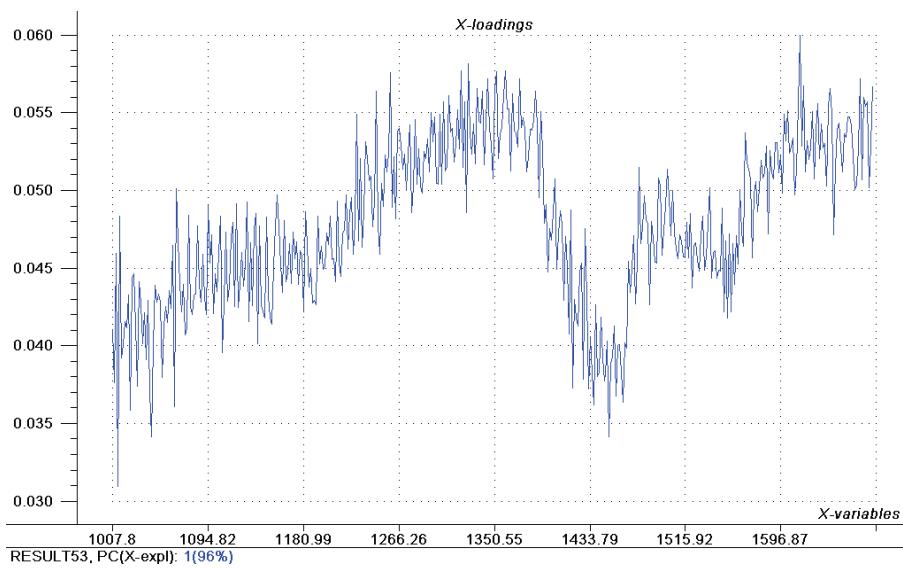


Abbildung 75: Loadingwerte der ersten Hauptkomponente der NIR-Differenzspektren der C-Probenreihe

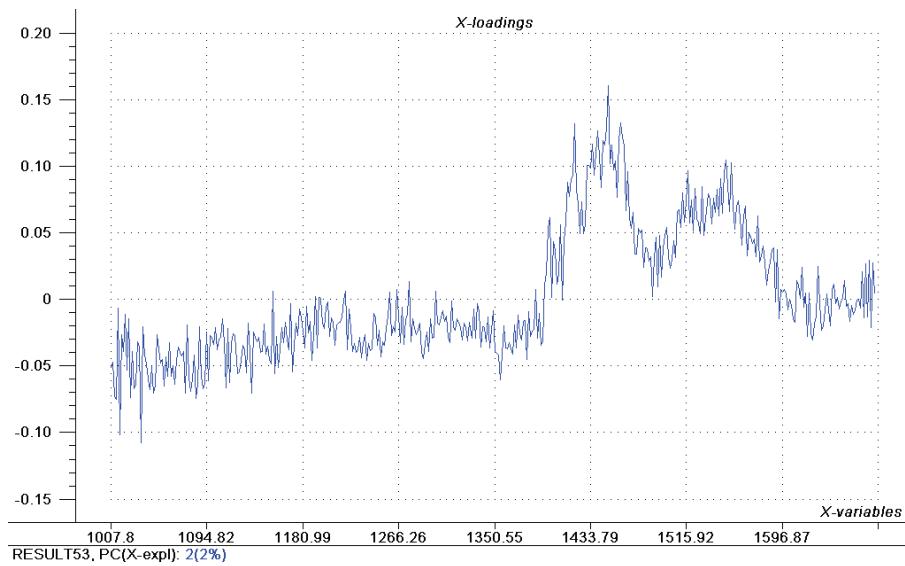


Abbildung 76: Loadingwerte der zweiten Hauptkomponente der NIR-Differenzspektren der C-Probenreihe

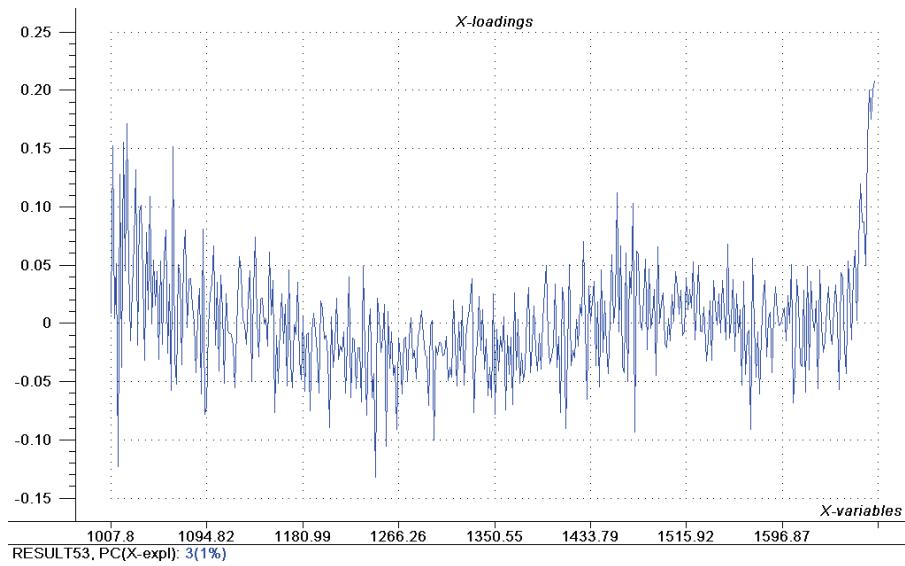


Abbildung 77: Loadingwerte der dritten Hauptkomponente der NIR-Differenzspektren der C-Probenreihe

Die NIR-Differenzspektren (Abbildung 78) der LA-Probenreihe zeigen ebenfalls einen deutlichen Unterschied im spektralen Verlauf, besonders im Bereich der Wasserbande. Die LA1-Probe (im Diagramm blaue Linie, visuell mit 1,0 bewertet) hat in diesem Bereich einen entgegengesetzten Verlauf im Vergleich zur LA8-Probe (im Diagramm graue Linie, visuell mit 6,0 bewertet).

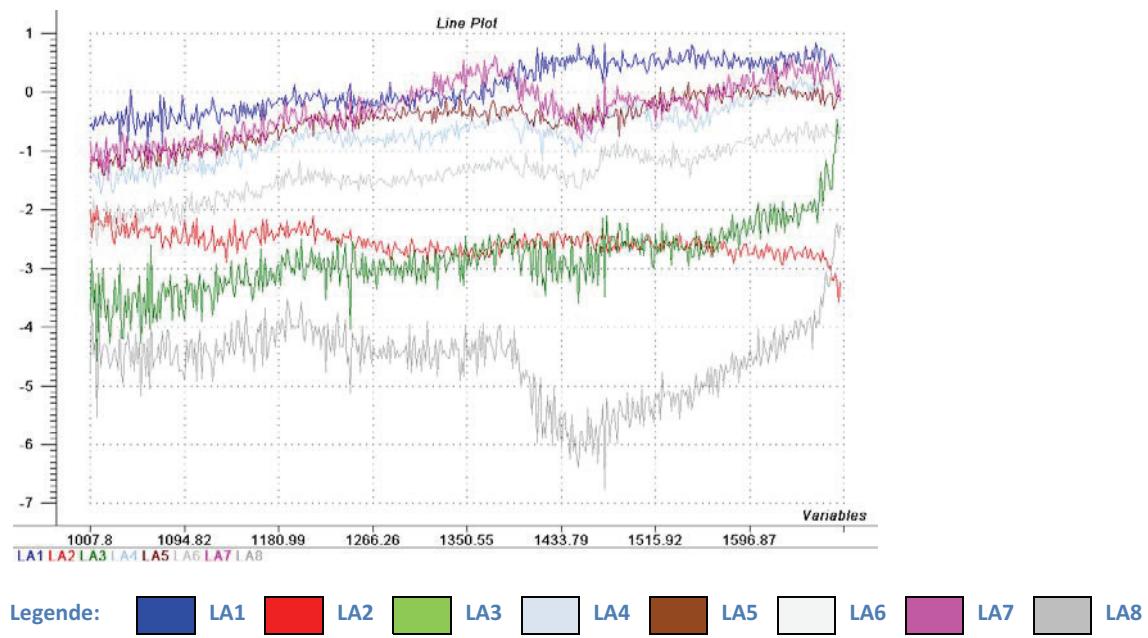


Abbildung 78: NIR-Differenzspektren der LA-Probenreihe

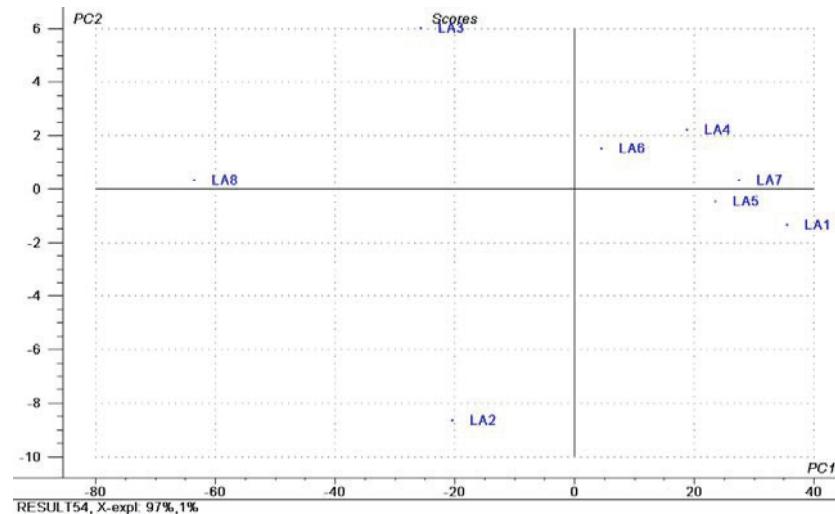


Abbildung 79: Erste und zweite Hauptkomponente der NIR-Differenzspektren der LA-Probenreihe

Die Gruppierung in der ersten und zweiten Hauptkomponente korreliert mit der visuellen Einteilung der Proben und den unterschiedlichen spektralen Formen der Spektren aus Abbildung 79. In den Loadingwerten der ersten (Abbildung 80) und dritten Hauptkomponente (Abbildung 82) ist sehr deutlich die Wasserbande zu erkennen.

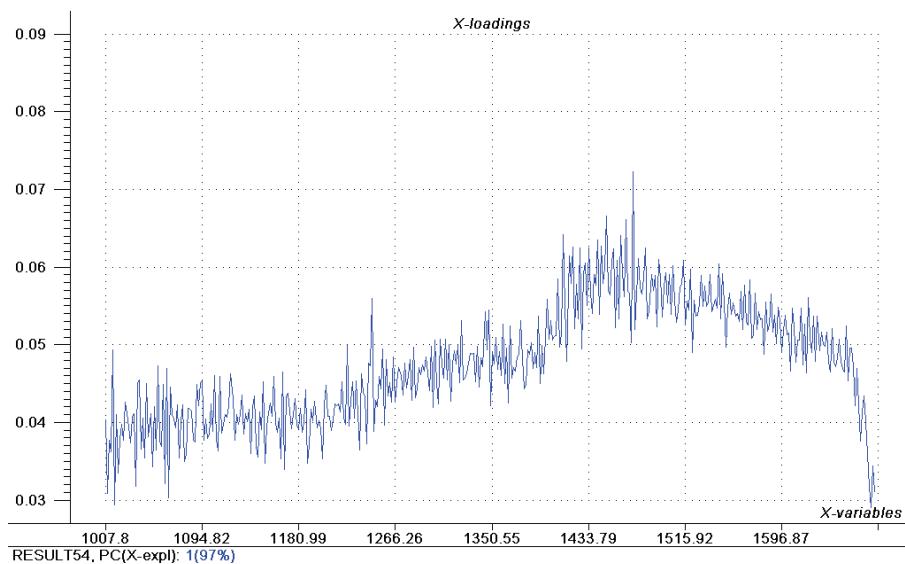


Abbildung 80: Loadingwerte der ersten Hauptkomponente der NIR-Differenzspektren der LA-Probenreihe

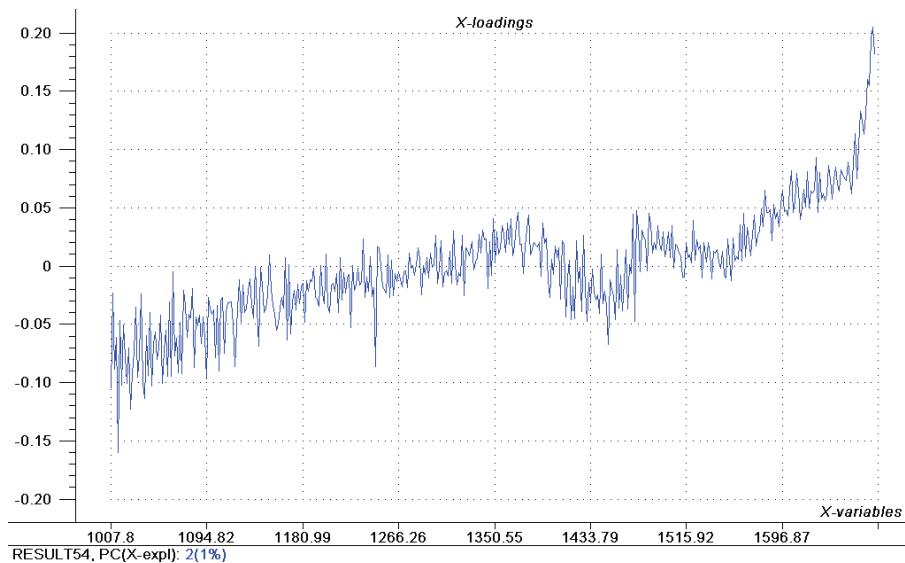


Abbildung 81: Loadingwerte der zweiten Hauptkomponente der NIR-Differenzspektren der LA-Probenreihe

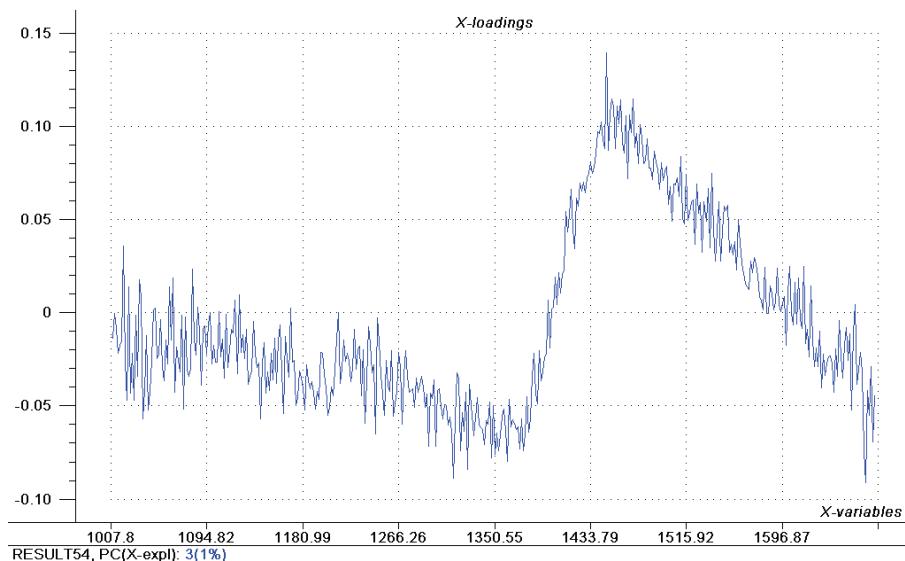


Abbildung 82: Loadingwerte der dritten Hauptkomponente der NIR-Differenzspektren der LA-Probenreihe

Zusammenfassend kann zu den Ergebnissen dieser Untersuchungsreihe festgestellt werden, dass mit Hilfe der Hauptkomponentenanalyse anhand der Differenzspektren hauptsächlich eine Trennung nach dem Feuchtegehalt der Oberfläche erfolgt. Signifikante Banden für einen hochempfindlichen Nachweis von Verschmutzungen oder Abwitterungen wurden nicht gefunden. Anhand der NIR-Differenzspektren konnte ermittelt werden, dass die NIR-Spektren mit zunehmender Verschmutzung auf der Probenoberfläche an Intensität abnehmen. Ein Zusammenhang für eine Kalibrierung konnte nicht hergestellt werden, da durch den Feuchtegehalt an der Probenoberfläche das Reflexionsverhalten der Oberfläche stark beeinflusst wird. Um eine Kalibrierung aus dem Intensitätsverlust der NIR-Spektren und einer Verschmutzung an der Probenoberfläche herstellen zu können, ist eine Trocknung der Probenoberfläche erforderlich.

5 Untersuchung der Oberflächenfeuchte

Die Bestimmung des Feuchtegehalts von beschichteten Putzoberflächen ist ein wichtiger Schritt, um die Wirksamkeit von Maßnahmen gegen Biofilmbesiedlungen sowie Schmutz- und Staubablagerungen nachzuweisen. Zur Bestimmung des Feuchtegehalts wurde die Stärke des Fingerabdrucks ermittelt. Je stärker der „Fingerabdruck“ bzw. das gemessene Signal ist, umso höher ist der Wassergehalt der Beschichtung.

Um eine genaue Aussage über den Feuchtegehalt zu machen, wurde eine klassische lineare Kalibrierung verwendet. Dazu ist es notwendig, bei bekanntem Feuchtegehalt NIR-Spektren zu messen und einen Zusammenhang zwischen dem Feuchtegehalt und dem maßgebenden Bereich des Spektrums herzustellen. Damit ist es möglich, mit Hilfe der klassischen linearen Kalibrierung aus einem unbekannten Spektrum den Feuchtegehalt zu berechnen.

Für die Erstellung einer Kalibrierung wurden 2 Proben einer Beschichtung als sogenannte „freie Filme“ auf einem Trägermaterial mit Trennmittel hergestellt. Bei der Beschichtung handelt es sich um eine Sovasilan Silikon-Fassadenfarbe der Firma Sova, von der sich ein technisches Merkblatt im Anhang befindet. Von den Beschichtungsproben wurden das Gewicht und die NIR-Spektren im trockenen Zustand, nach dem Benässen mit destilliertem Wasser und während der Trocknungsphase in gleichmäßigen Zeitabständen gemessen.

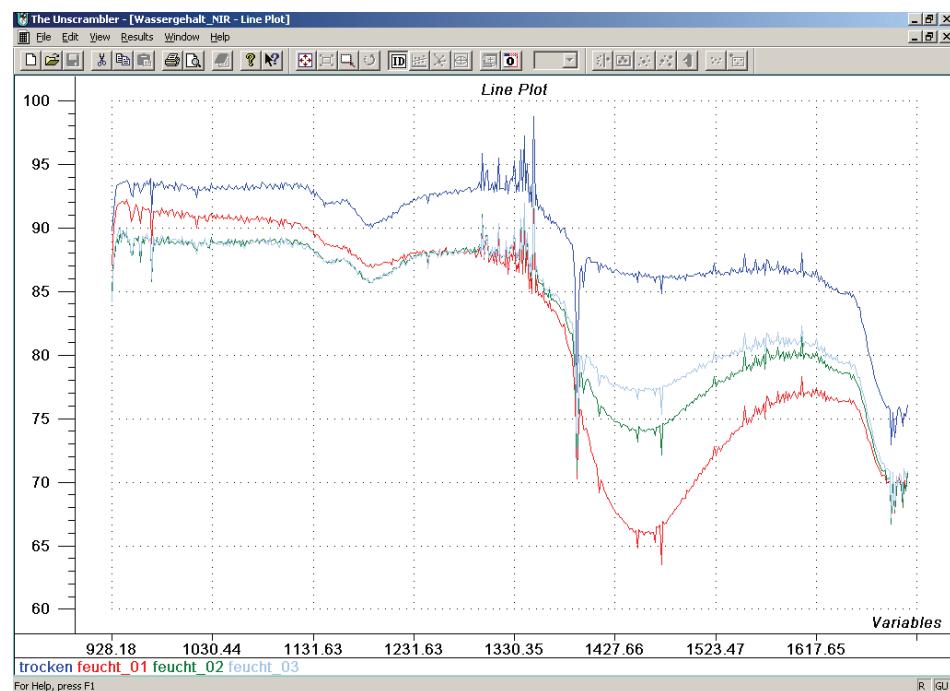


Abbildung 83: NIR-Reflexionsspektren einer Silikon-Fassadenfarbe der Firma Sova. Blaue Linie – trockene Beschichtung, rote Linie-wassergesättigte Beschichtung, graue und grüne Linie – Trocknungsphase der Beschichtung

In der Abbildung 83 sind die NIR-Reflexionsspektren der trockenen Beschichtung, der wassergesättigten Beschichtung und die Spektren während der Trocknungsphase zu sehen. Die Proben wurden bis zur Gewichtskonstanz bei einer Temperatur von 30° getrocknet. Dabei ist deutlich die Abnahme der Intensität bei der wassergesättigten Beschichtung, aufgrund der Wasserbande, im Bereich von 1450 nm zu erkennen.

Nr	trocken (g)	1450nm(%)	feucht (g)	1450nm(%)	feucht 2(g)	1450nm(%)	feucht3(g)	1450nm(%)
1	2,101	86,536	2,267	66,274	2,191	74,382	2,170	77,379
2	1,998	84,835	2,145	67,566	2,090	75,799	2,073	77,395

Tabelle 10: Messwerte des Masse in g und der Intensität der Wasserbande bei 1450nm in %

Um eine Modellgleichung aufzustellen zu können, müssen Parameter ermittelt werden, die den Zusammenhang zwischen einer zu bestimmenden Kennzahl und einer experimentell gemessenen Größe beschreiben. Aus denen in Tabelle 12 abgebildeten gewonnenen Daten konnte eine erste lineare Kalibrierung erstellt werden. Dafür wurden bei den NIR-Reflexionsspektren die Wasserbande bei 1450 nm und die von den Proben ermittelten Gewichte für ein mathematisches Modell verwendet. Für dieses Modell gilt:

$$y = b_1 * x + b_0 \quad (\text{Gl.37})$$

y = zu bestimmende Kennzahl

x = gemessene Intensität der Wellenlänge 1450nm

b_1 = Steigung der Funktion

b_0 = Ordinatenabschnitt der Funktion

Für die Ermittlung der Koeffizienten eines solchen Gleichungssystems sind zwei Referenzmessungen notwendig. Die gewonnenen Messergebnisse werden in die Gleichung nach deren Umstellung eingesetzt.

$$b_0 = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \quad (\text{Gl.38})$$

$$b_0 = y - b_1 * x \quad (\text{Gl.39})$$

Für eine einfache und schnelle Umsetzung können die Ergebnisse auch unter „Excel“ verarbeitet werden und mit Hilfe einer linearen Trendlinie die Koeffizienten des Gleichungssystems ermittelt werden.

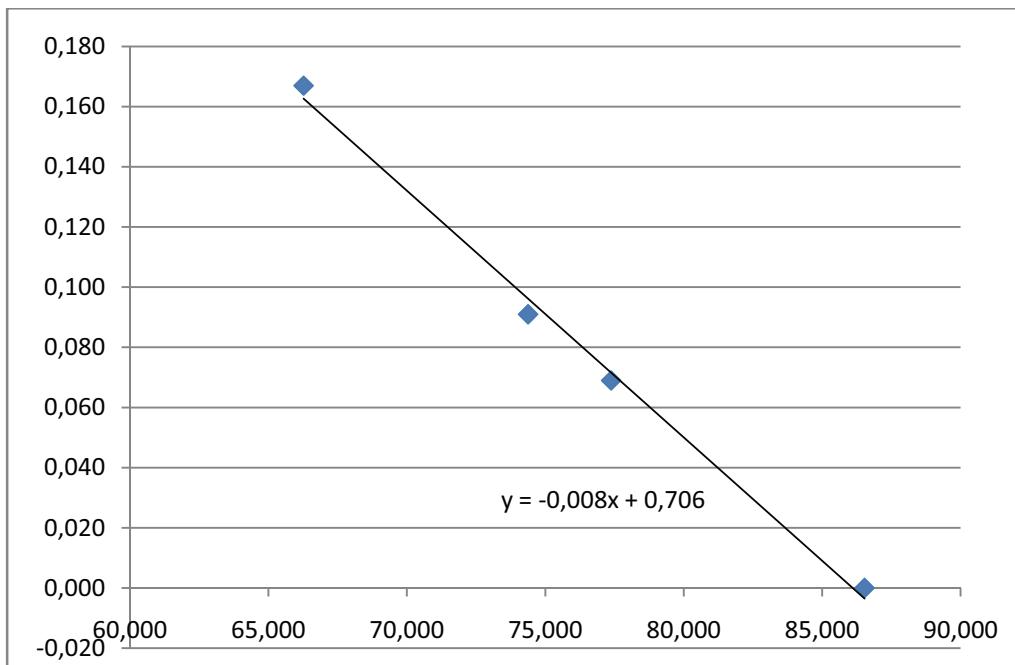


Abbildung 84: Diagramm der ersten Beschichtungsprobe mit linearer Regressionsgeraden durch die 4 ermittelten Daten.

Bei einem Feldversuch kann das Gewicht der zu vermessenden Fassade nicht bestimmt werden. Dort besteht die Möglichkeit, eine Fläche auf der Fassade mit Hilfe eines Gebläses zu trocknen und eine andere Fläche mit einem Schwamm zu benässen. Von beiden Flächen wird dann ein NIR-Reflexionsspektrum gemessen. Aus dem Datenblatt der Beschichtung kann die maximale Wasseraufnahme in g ermittelt werden und für die benässte Fläche umgerechnet werden. Aus diesen zwei Referenzmessungen kann ein Gleichungssystem zur Bestimmung der Oberflächenfeuchte für die vorhandene Beschichtung erstellt werden. Damit ist es dann möglich, einen Nachweis über die Wirksamkeit von Maßnahmen zu erbringen, die zur Verhinderung von durch Tauwasser entstandener Oberflächenfeuchte führen und die vorhandene Oberflächenfeuchte sehr schnell vor Ort zu bestimmen.

6 Untersuchung der Abwitterung

6.1 Experimentelle Untersuchungen

An den bewitterten Proben der Hochschule Wismar konnte zum größten Teil nur ein Algenbefall festgestellt werden. Durch diesen war es kaum möglich, Veränderungen aufgrund von Abwitterungen an den Proben zu bestimmen. Für genauere Untersuchungen der Abwitterung von Beschichtungen auf Putzoberflächen wurden eigene Probenkörper hergestellt. Dazu wurden auf Styropor als Putzträger mit einem Armierungsmörtel und Gewebe der Firma Maxit 10 Proben 10x10cm und 5 Proben 20x20cm mit mineralischem Putz der Firma Faust und 2 Proben 10x10cm und 1 Probe 20x20cm mit Kunstharzlatexputz der Firma Ceresit aufgebracht.

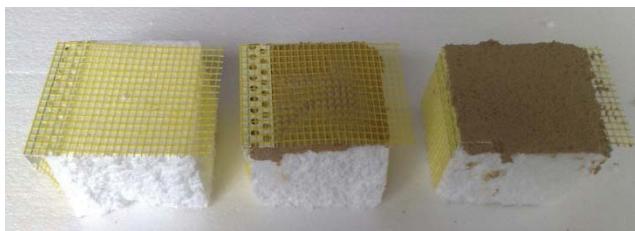


Abbildung 85 Herstellung der Proben für definierte Bewitterung an der Hochschule Neubrandenburg

Zum definierten Bewittern der Beschichtung wurde dann auf einen Teil der Proben Silikon-Fassadenfarbe aufgetragen. Als Referenz für die Beschichtung auf Putz wurden 8 Proben der Silikon-Fassadenfarbe auf Glas hergestellt. Davon wurden 7 Proben definiert bewittert. Eine Probe wurde im unbewitterten Zustand für Vergleiche belassen.

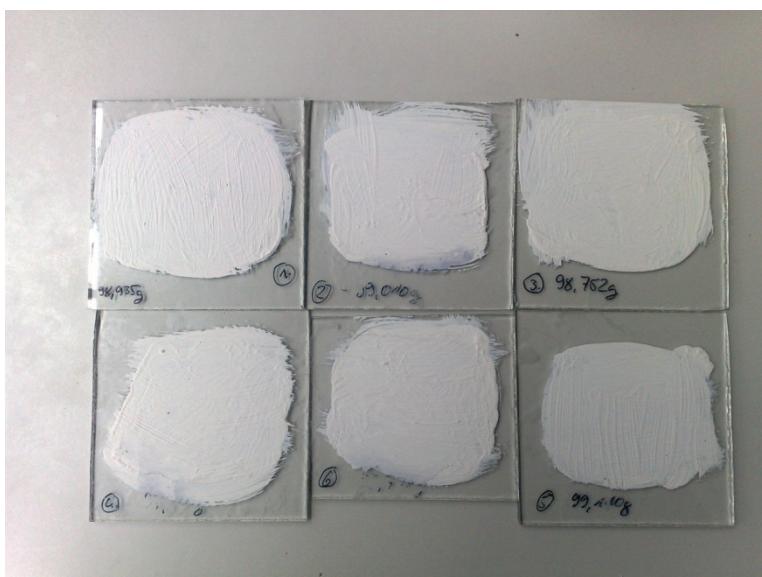


Abbildung 86 der Beschichtung für die definierte Bewitterung auf Glasträgern

Diese Proben wurden in einem Klimaschrank mit einer UV-Lampe nach DIN EN ISO 4892-3 (Kunststoffe – Künstliches Bestrahlen oder Bewittern in Geräten Teil3: UV-Leuchtstofflampe) künstlich geregelten Umweltbedingungen ausgesetzt. Die UV-Leuchtstofflampe simuliert die spektrale Bestrahlungsstärke der Globalstrahlung im ultravioletten (UV) Wellenlängenbereich.



Abbildung 87: Versuchsaufbau an der Hochschule Neubrandenburg zur definierten Bewitterung von Beschichtungen im Klimaschrank mit UV-Lampe.

Die Probenkörper wurden dabei unterschiedlichen Niveaus von UV-Strahlung, Wärme, relativer Luftfeuchte und Wasser ausgesetzt. Die empfohlenen „Beanspruchungsbedingungen“ für künstliches Bewittern wurden nach den in der EN ISO 4892-3 festgelegten Zyklen durchgeführt.

Zyklusnummer	Beanspruchungsperiode	Lampentyp	Temperatur	Luftfeuchte
1	8 h trocken	UV-A-340	60 °C	Nicht geregelt
2	2 h Kondensation		50 °C	98%
3	8 h trocken	UV-A-340	50 °C	Nicht geregelt
4	2 h Kondensation		50 °C	98%
5	6 h trocken	UV-A-340	50 °C	Nicht geregelt
6	12 h trocken + 1h Sprühen von Wasser	UV-A-340	70 °C	Nicht geregelt

Tabelle 11: Beanspruchungszyklen der definierten Bewitterung

Von den Proben wurden nach jedem Bewitterungszyklus und vor der Bewitterung VIS- und NIR-Reflexionsspektren gemessen. Aus diesen Spektren wurde mit Hilfe der multivariaten Datenanalyse und der Farbmethrik versucht, Effekte in den Spektren aufgrund der definierten Bewitterung zu erkennen.

Farbort	unbewittert	1. Zyklus	2. Zyklus	3. Zyklus	4. Zyklus	5. Zyklus	6. Zyklus
L	96,42814	96,13794	96,6694	96,07288	96,79204	95,88954	95,74488
a	0,990838	1,011652	0,73233	1,043418	0,832844	1,078376	1,247192
b	-0,797924	-0,800438	-0,362448	-0,468818	-0,457914	-1,245674	-1,486364

Tabelle 12: Farborte der definiert bewitterten Proben nach den einzelnen Zyklen

Um eine statistische Auswertung der Ergebnisse zu ermöglichen, wurde von allen definiert bewitterten Beschichtungen auf einem Glasträger der Farbort bestimmt und anschließend der Mittelwert aus diesen Ergebnissen gebildet. Aus Tabelle 13 können die gewonnenen Daten entnommen werden.

In Abbildung 88 sind die L-Werte nach den einzelnen Zyklen der Bewitterung dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass es nach den Dunkelphasen mit hoher Luftfeuchtigkeit und Bildung von Kondensat an den Probenoberflächen zu einer Erhöhung des L-Wertes und nach den Bestrahlungszyklen zu einer Abnahme des L-Wertes kommt. Bei den a*- und b*- Werten tritt nur eine geringe Änderung auf. Die Erhöhung des L-Wertes kommt infolge der Bildung von Kondensat an der Probenoberfläche und der damit verbundenen Erhöhung der Reflexion zustande. Die Regressionsgerade zeigt aber eine generelle Abnahme des L-Wertes durch die Bewitterung.

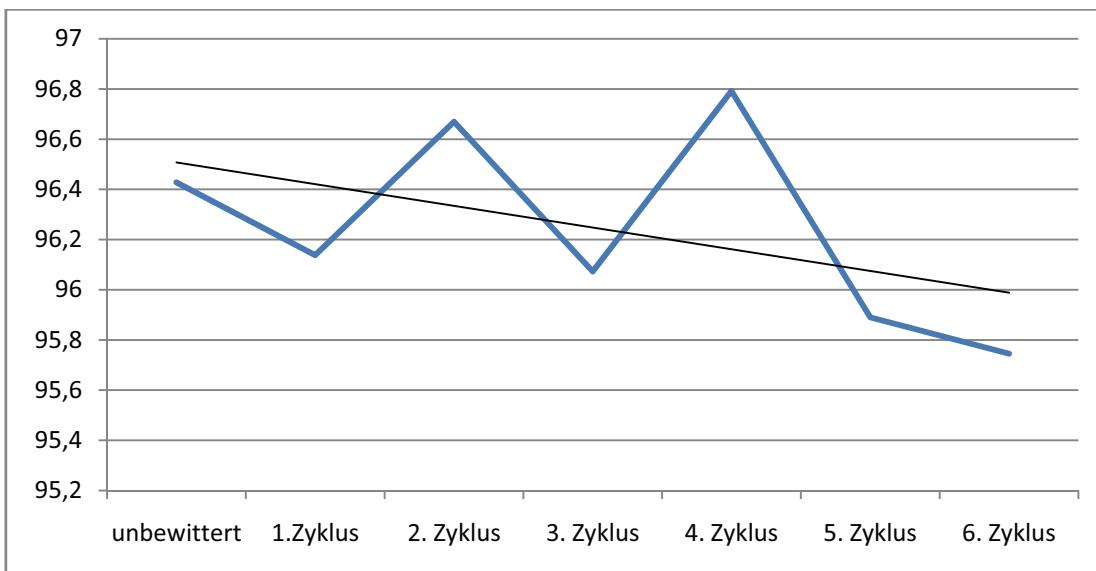


Abbildung 88: Diagramm der L-Werte nach den einzelnen Zyklen

Der starke Einfluss des Kondensats an den Probenoberflächen macht deutlich, dass die Oberflächenfeuchte bei der Messung von Spektren beachtet werden muss und Proben vor dem Messen getrocknet werden sollten.

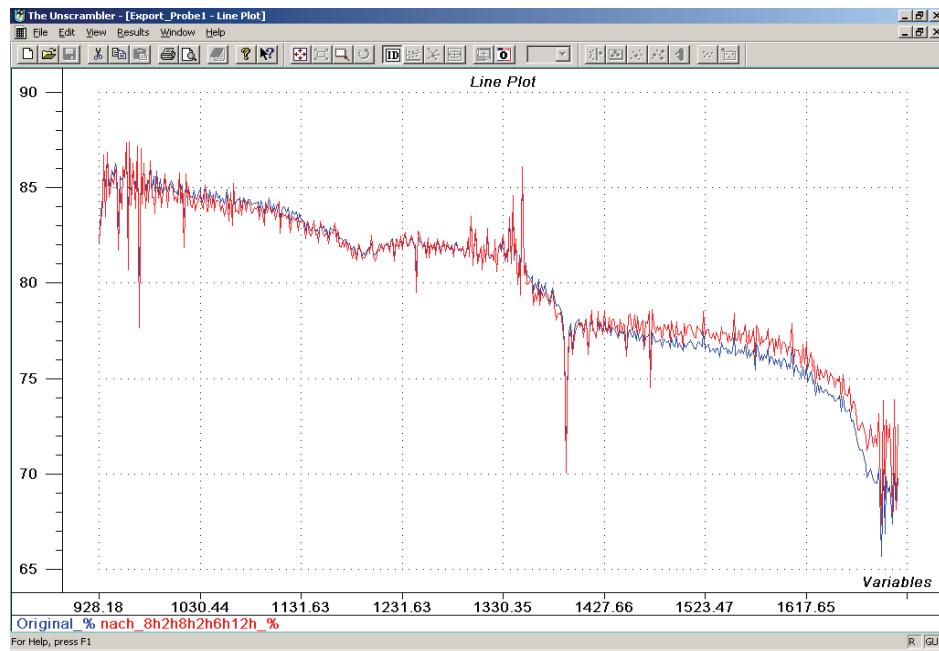


Abbildung 89 NIR-Reflexionsspektren der bewitterten Proben

In den NIR-Reflexionsspektren sind keine Informationen, die in Zusammenhang mit den Bewitterungszyklen gebracht werden können, zu erkennen. Auch die Veränderungen in der Intensität der Spektren sowie die Untersuchung der Spektren mit Hilfe einer Hauptkomponentenanalyse lassen sich nicht in Zusammenhang mit den Bewitterungszyklen bringen.

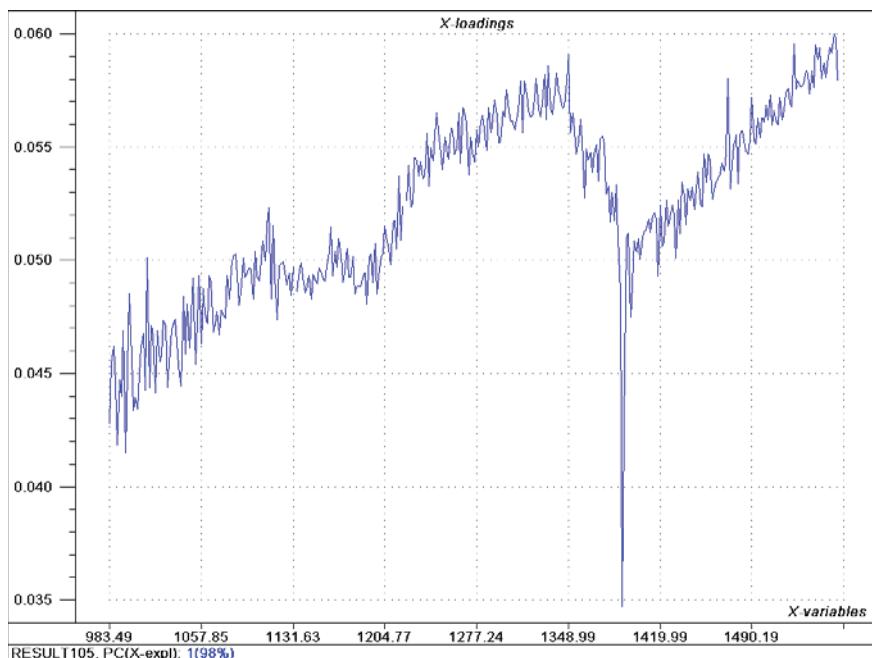


Abbildung 90: Hauptkomponentenanalyse der NIR-Reflexionsspektren nach den Bewitterungszyklen

Bei 1390 nm ist in der Abbildung 90 ein nicht näher identifizierter Peak, der dem polymeren Bindemittel zugeordnet werden muss, wie bei den Probekörpern der Hochschule Wismar zu erkennen. Damit ist auch bei diesen Versuchen im NIR-Bereich eine Trennung nach Material, aber nicht nach der Abwitterung möglich.

Von den eigens hergestellten und definiert bewitterten Proben wurde nach jedem Bewitterungszyklus eine Aufnahme unter dem Stereomikroskop gemacht. Mit diesen Bildern wurden die Veränderungen an den Beschichtungsüberflächen durch die jeweilige Bewitterungsart (UV-Licht oder Feuchte bei hohen Temperaturen) dokumentiert.

6.2 Zusätzliche Untersuchungsmethoden

Ein Rasterelektronenmikroskop (REM) nutzt zur Erzeugung eines Bildes die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Objekt. Dabei wird ein Elektronenstrahl zeilenförmig über das zu vergrößernde Objekt geführt (gerastert). Die erzeugten Bilder sind Abbildungen der Objektoberfläche, die eine hohe Schärfentiefe aufweisen. Im Vergleich zu Bildern, die mit einem lichtoptischen Mikroskop aufgenommen wurden, weisen die Bilder beim Rasterelektronenmikroskop eine höhere Schärfentiefe auf. Der maximale theoretische Vergrößerungsfaktor liegt etwa bei 1.000.000:1, während dieser bei der Lichtmikroskopie bei etwa 2000:1 liegt.

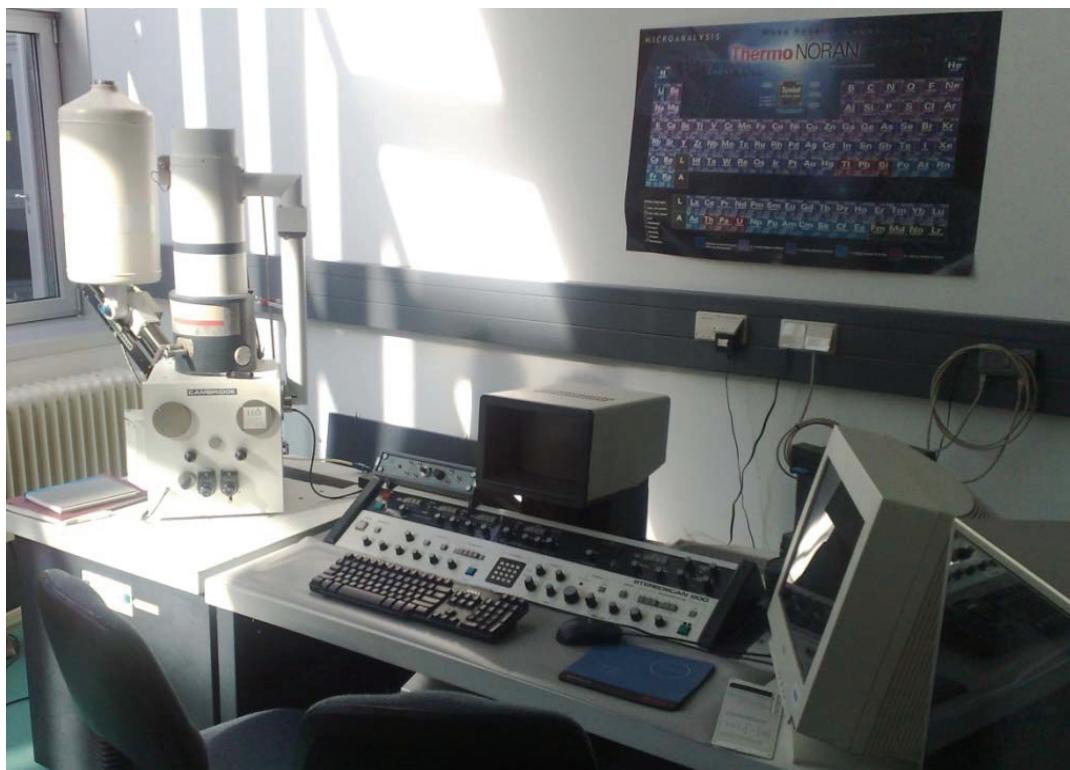


Abbildung 91: Rasterelektronenmikroskop im Bauphysiklabor der Hochschule Neubrandenburg

Da die Untersuchungen im Vakuum stattfinden, müssen die Proben vakuumstabil sein. Um Aufladungseffekte bei der Untersuchung zu vermeiden, kann man isolierende Materialien mit sehr dünnen Edelmetallschichten versehen (z.B. Gold, Chrom, Platin). Diese werden durch sogenanntes Sputtern aufgetragen. Das Sputtern ist eine Beschichtungstechnik, bei der Atome aus einem Festkörper (Target) durch Beschuss mit energiereichen Ionen (vorwiegend Edelgasionen) herausgelöst werden und in die Gasphase übergehen. Dabei werden die Proben mit denen aus dem Festkörper gelösten Ionen beschichtet.

Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops wurden Aufnahmen von bewitterten und unbewitterten Beschichtungsfilmen aufgenommen. An den untersuchten Beschichtungsfilmen zeigten sich keine Merkmale, die mit den Spektren der Beschichtungsfilme in Zusammenhang gebracht werden konnten. Da auch anhand der Spektren nur geringfügige Änderungen festgestellt wurden, ist eine längere Bewitterungsdauer bei weiterführenden Untersuchungen erforderlich.

Auf den Aufnahmen sind die Pigmente der Beschichtung zu erkennen. Die Größe dieser Pigmente hat Einfluss auf die Farbe sowie das Deckungsvermögen. Die Deckfähigkeit heller Pigmente hängt von ihrem Brechungsindex ab. Bei dunklen Pigmenten wird Licht stark absorbiert. Die Lichtbeständigkeit der Beschichtung hängt nicht nur von den Pigmenten ab, sondern auch vom verwendeten Bindemittel und dem Anteil der Weißpigmente.

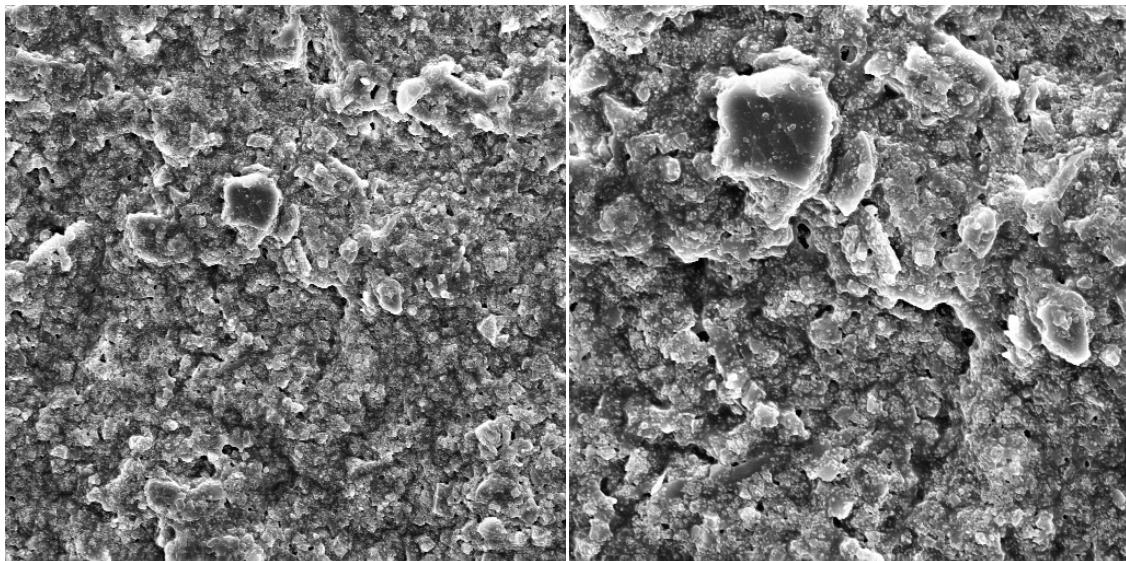


Abbildung a

Abbildung b

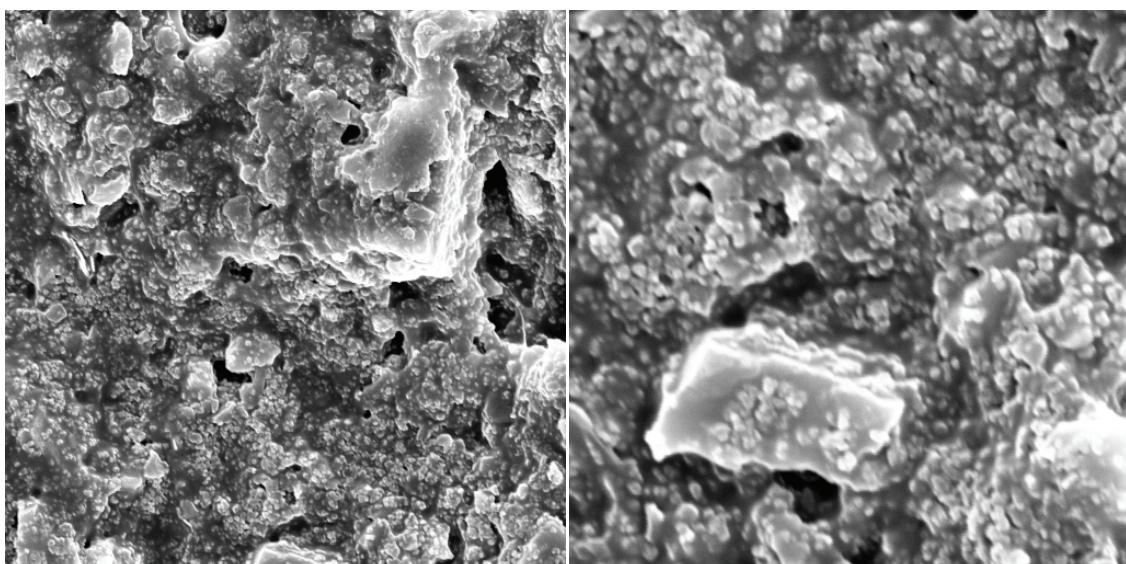


Abbildung c

Abbildung d

Abbildung 92: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen vom unbewitterten Beschichtungsfilm, Abbildung a – bei 500-facher Gerätevergrößerung, Abbildung b – bei 1000-facher Gerätevergrößerung, Abbildung c – bei 2000-facher Gerätevergrößerung, Abbildung d – bei 5000-facher Gerätevergrößerung

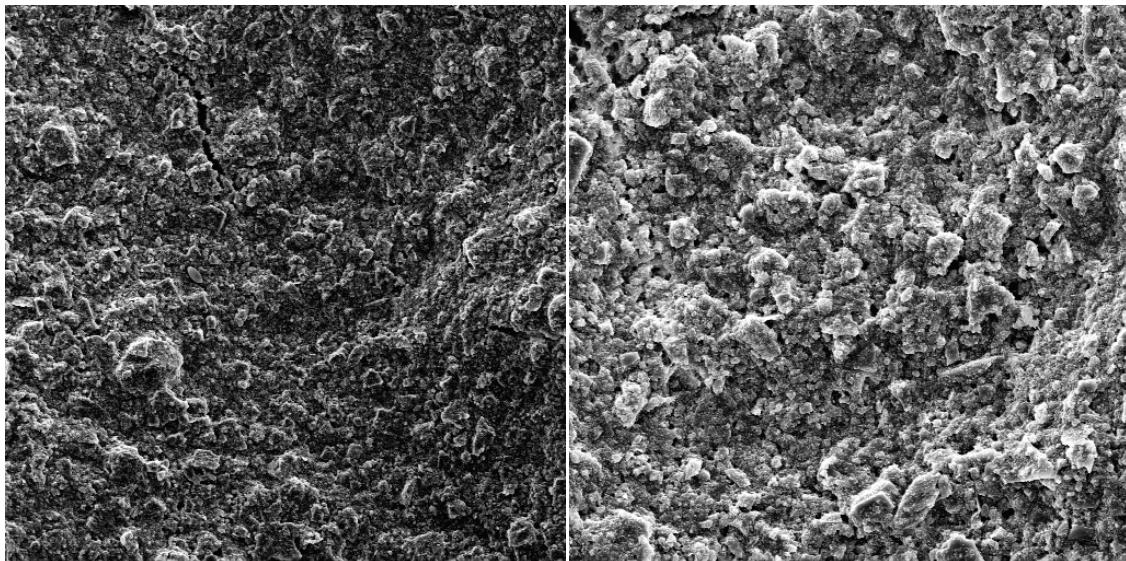


Abbildung a

Abbildung b

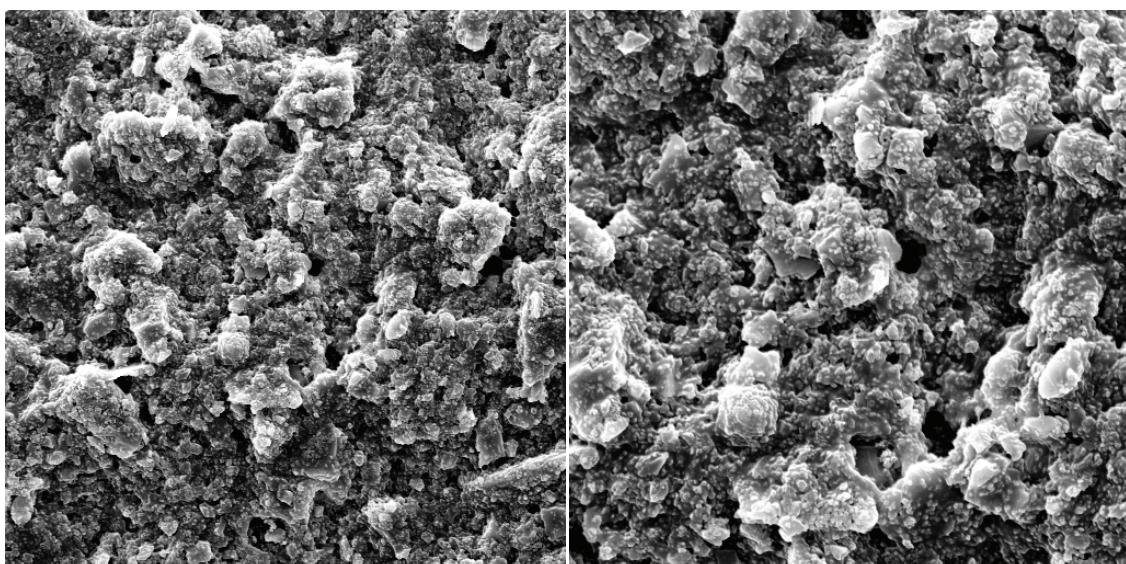


Abbildung c

Abbildung d

Abbildung 93: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von unbewitterter Beschichtung, Abbildung a – bei 200-facher Gerätevergrößerung, Abbildung b – bei 500-facher Gerätevergrößerung, Abbildung c – bei 1000-facher Gerätevergrößerung, Abbildung d – bei 2000-facher Gerätevergrößerung

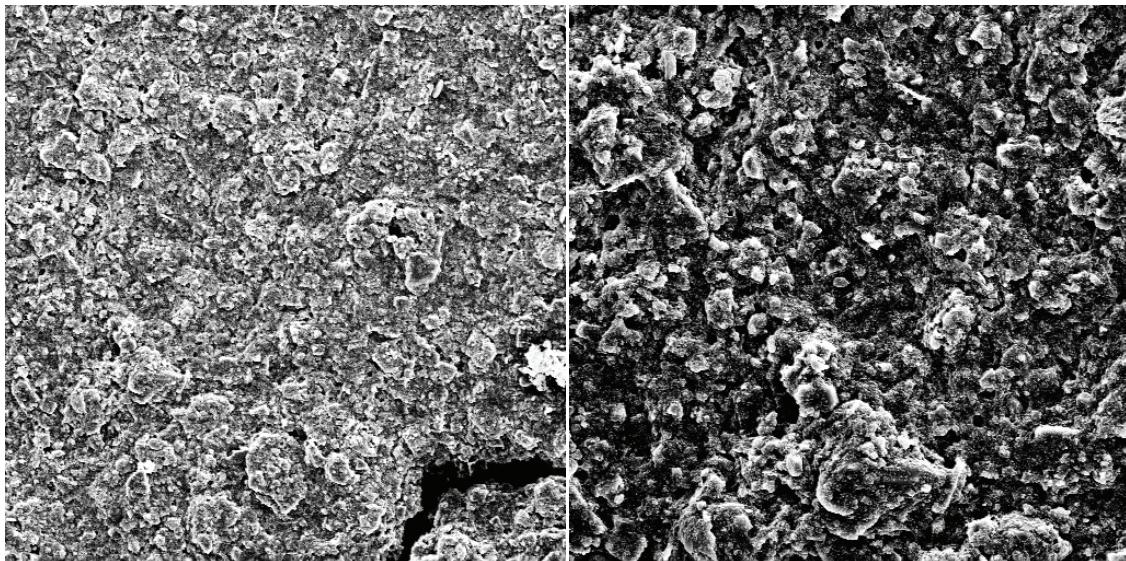


Abbildung a

Abbildung b

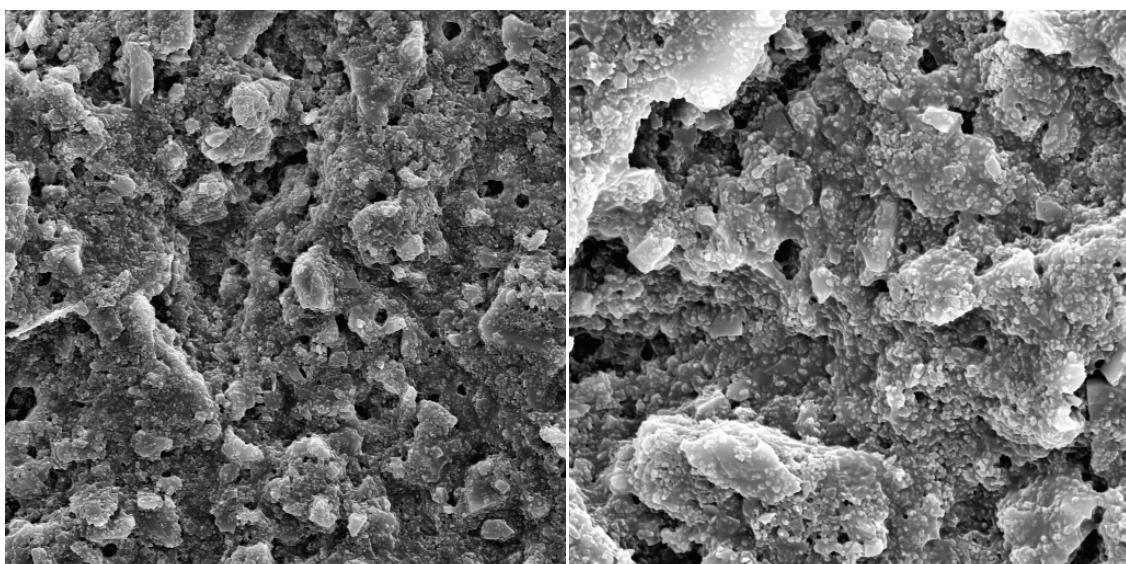


Abbildung c

Abbildung d

Abbildung 94: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen vom bewitterten Beschichtungsfilm, Abbildung a – bei 200-facher Gerätevergrößerung, Abbildung b – bei 500-facher Gerätevergrößerung, Abbildung c – bei 1000-facher Gerätevergrößerung, Abbildung d – bei 2000-facher Gerätevergrößerung

7 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Resultate der Analysen von den bewitterten und unbewitterten Proben von WDVS-Elementen der Hochschule Wismar zeigen, dass mit der Hauptkomponentenanalyse charakteristische, die einzelnen Proben kennzeichnende Merkmale ermittelt werden können, die den Rohspektren nicht zu entnehmen sind. Die NIR-Reflexionsspektren enthalten sowohl Informationen über die Zusammensetzung der Proben als auch über die physikalischen Eigenschaften einer Probe, die mit Hilfe einer Hauptkomponentenanalyse aufgezeigt werden können. Um die Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse genauer interpretieren zu können, müssten die Proben chemisch analysiert werden und die genauen Banden der in den Proben enthaltenden Substanzen bekannt sein. Organische Verbindungen besitzen typische Reflexionsspektren, welche charakteristische Banden aufweisen.

Mit Hilfe der Hauptkomponentenanalyse wurden keine signifikanten Banden für einen hochempfindlichen Nachweis von Verschmutzungen oder Abwitterungen gefunden. Die NIR-Differenzspektren zeigten, dass die NIR-Spektren mit zunehmender Verschmutzung auf der Probenoberfläche an Intensität abnehmen, die spektrale Form aber erhalten bleibt.

Die NIR-Reflexionsspektren der bewitterten Proben weisen die größte Variabilität in einem Wellenlängenbereich auf, der sich mit einer NIR-Wasserbande deckt. Durch diese Wasserbande werden andere Informationen in den Reflexionsspektren erheblich abgeschwächt. Bei Vergleichen zwischen Felduntersuchungen und Labormessungen ist auf die Oberflächenfeuchte der Proben zu achten. Eine erhöhte Oberflächenfeuchte kann auch die Intensität der Reflexion der VIS-Spektren beeinflussen, sodass es zu Änderungen des L-Wertes kommt. Proben oder Fassaden sollten daher immer vor dem Messen an den vorhergesehenen Messpunkten, z.B. mittels Heißluftföhn, getrocknet werden.

Aus zwei NIR-Referenzmessungen kann ein Gleichungssystem zur Bestimmung des Feuchtegehalts der vorhandenen Beschichtung erstellt werden. Damit ist es dann möglich, einen Nachweis über die Wirksamkeit von Maßnahmen zu erbringen, die zur Verhinderung von durch Tauwasser entstandener Oberflächenfeuchte führen und die vorhandene Oberflächenfeuchte sehr schnell vor Ort bestimmen.

Bei den unbewitterten Proben zeigt sich die größte Variabilität im Wellenlängenbereich um 1390 nm. Aufgrund der Gruppierung der Proben in der ersten und zweiten Hauptkomponente nach Probenreihen ergibt sich dies aus den nicht näher ermittelten polymeren Bindemitteln der untersuchten WDVS-Beschichtungen.

Um exakt den Anteil der Verschmutzung auf den Putzproben aus den Reflexionsspektren bestimmen zu können, ist eine längerfristige Messreihe von definiert bewitterten Proben mit chemischer Analyse der Verschmutzung erforderlich.

Zusammenfassend können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Durch eine Hauptkomponentenanalyse lassen sich Reflexionsspektren von verschiedenen Putzprobenreihen aufgrund der Zusammensetzung in der Herstellung klassifizierten.
- Geringe Unterschiede des Wassergehalts der Putzoberflächen haben einen starken Einfluss auf die Streuung der NIR-Reflexionsspektren. Die Streuung der Reflexionsspektren, welche aufgrund von Substanzen auf der Putzoberfläche oder durch Abwitterungen vorhanden sein könnte, wird dadurch abgeschwächt. Für eine genauere Bestimmung ist es deshalb erforderlich, die Feuchtigkeit auf der Putzoberfläche zu ermitteln, oder bei vergleichenden Analysen darauf zu achten, dass alle Putzproben die gleiche Feuchtigkeit besitzen.
- Durch zwei Referenzmessungen mit NIR-Spektren und den Anteil der Oberflächenfeuchte kann ein Gleichungssystem zur Bestimmung der Oberflächenfeuchte für die vorhandene Beschichtung erstellt werden.
- Effekte durch Abwitterungen und Verschmutzung konnten im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe der Farborte bestimmt werden. Dabei kommt es vor allem beim L-Wert zu Änderungen. Durch die Berechnung der Farborte in 1 nm-Schritten konnten geringe Änderungen aufgezeigt werden. Damit wurde ein Messsystem zum hochempfindlichen Nachweis von Veränderungen an Fassaden entwickelt.
- Mit den gemessenen NIR-Spektren konnten nur Effekte durch Verschmutzung anhand von Intensitätsveränderungen in den Spektren festgestellt werden. Durch die vorhandene Feuchtigkeit auf den Probenoberflächen war die Erstellung einer Kalibrierung anhand der Intensität und der Verschmutzung nicht möglich.

Um nachzuweisen wie exakt NIR-Reflexionsspektren an Fassadenputzen, die im Labor ermittelte Kalibrierung der Oberflächenfeuchte widerspiegeln, sind an verschiedenen Fassaden Untersuchungen durchzuführen. Mit den gewonnenen Ergebnissen kann der Kalibrierfehler verkleinert werden. Mit Hilfe von Klassifizierungsmethoden, die aus den Informationen der VIS- und NIR-Spektren entwickelt werden, könnten verschiedene Schadens- und Materialklassen ermittelt werden. Bei bekannten Wellenlängenbereichen könnten durch entsprechende optische Filter auch Digitalkameras zur schnellen Diagnostik eingesetzt werden.

Um Zusammenhänge aus der Verschmutzung der Oberflächen und den Reflexionsspektren aufzuzeigen, könnten mit Hilfe einer Bildanalysesoftware und Digitalbildern Untersuchungen durchgeführt werden. Effekte durch Bewitterung von Beschichtungen müssten durch längere Bewitterungsintervalle verstärkt und untersucht werden.

Zusammenfassung

Nachträglich an Bauwerken angebrachte Wärmeverbundsysteme führen zu einer Reduktion der Betriebskosten und leisten somit einen wesentlichen Beitrag zur Energieeinsparung. Aufgrund der thermischen Entkopplung zwischen dem Innenraum und der Fassadenaußenseite kommt es zu einem Absinken der Oberflächentemperatur auf dem Außenputz. Auf diesen kalten Oberflächen trocknen durch Regen oder Tauwasser hervorgerufene Feuchtigkeitsablagerungen nur sehr langsam und bieten somit Algen optimale Wachstumsvoraussetzungen und können zu einer verstärkten Ablagerung von Staub und Schmutz auf den Fassadenoberflächen führen.

In dieser Arbeit wurde die Brauchbarkeit der Spektrometrie im sichtbaren Bereich und im nahen Infrarot-Bereich zum vergleichenden Nachweis der durch Abwitterung, Alterung oder Verschmutzung auftretenden Veränderungen an der Beschichtung von Wärmeverbundsystemen untersucht. Dazu wurde eine Reihe von definiert bewitterten Proben, die an der Hochschule Wismar und an der Hochschule Neubrandenburg hergestellt wurden, betrachtet. An diesen Proben wurden analytische Untersuchungen mit einem kombinierten VIS-NIR-Spektrometer durchgeführt, indem Reflexionsspektren der Oberflächen im sichtbaren und nahen Infrarot-Bereich gemessen wurden. Als Referenzverfahren zur Oberflächencharakterisierung wurden visuelle Begutachtungen und daneben die Lichtmikroskopie und die Rasterelektronenmikroskopie eingesetzt.

Für die Aufnahme von Reflexionspektren wurde ein Programm entwickelt, das die Spektralanalyse vereinfacht. Dabei können Reflexionsspektren gemessen und in Datendateien gespeichert und wieder ausgelesen werden. Die erstellten Datendateien können aufgrund des Formates auch in anderen, für die Analyse notwendigen, Anwendungen eingelesen werden. Die Spektralanalyse erfolgte dabei in Voruntersuchungen anhand von visuellen Begutachtungen, der Einteilung nach Farborten und aufgrund einer Hauptkomponentenanalyse. Die Hauptkomponentenanalyse ist eine Methode der multivariaten Statistik. Mit dieser Methode ist es möglich, bei Reflexionsspektren die Ähnlichkeiten graphisch darzustellen und die für die Gruppenbildung maßgebenden Wellenlängen zu bestimmen.

Im VIS-Bereich lassen sich Veränderungen durch Abwitterung, aber auch Verschmutzung durch eine Farbortänderung erkennen. Im NIR-Bereich konnten chemische Informationen über die verwendete Beschichtung und die Oberflächenfeuchte an den untersuchten Beschichtungen gemessen werden und mit Hilfe einer klassischen linearen Kalibrierung konnte ein Gleichungssystem zur genauen Bestimmung des Feuchtegehalts der Beschichtung erstellt werden.

Literaturverzeichnis

1. **Wilhelm Burger, Mark James Burge.** *Digitale Bildverarbeitung*. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2005,2006.
2. **Dr.-Ing. Matthias Hemmleb, Dr. rer. nat. Friederike Weritz, Dr. rer. nat. Christiane Maierhofer.** *Multispektraler Laserscanner*. Stuttgart : Fraunhofer IRB Verlag, 2005. ISBN 3-8167-7092-4.
3. **W.Gottwald, K.H.Heinrich.** *UV/VIS-Spektroskopie für Anwender*. Weinheim : WILEY-VCH, 1998. ISBN 3-527-28760-4.
4. **Hans-Rudolf Schwarz, Norbert Köckler.** *Numerische Mathematik*. Wiesbaden : B.G. Teubner Verlag, 2004. ISBN 3-519-42960-8.
5. **Wolfgang Georgi, Ergun Metin.** *Einführung in LabView*. München : Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag, 2007. ISBN 978-3-446-41109-8.
6. **Bergmann, Schaefer.** *Optik - Lehrbuch der Experimentalphysik*. Berlin - New York : Walter de Gruyter, 1993. ISBN 3-11-012973-6.
7. **Bigalke, A.** Erstellung einer DLL-Datei zur Verwendung in LabView 8.2 mittels Microsoft Visual C++ 2005 Express. <http://tutorial.labviewforum.de/index.pdf>. [Online] 03. 04 2007.
8. **Normenausschuß Farbe im DIN Deutschen Institut für Normung e.V.** DIN 5033 Teil2 . *Farbmessung Normvalenz-Systeme*. s.l. : Deutsche Norm, Mai 1992. DK 535.65, 535.643.2.
9. **Normenausschuß Farbe in DIN Deutsches Institut für Normung e.V.** Farbmessung Grundbegriffe der Farbmetrik. *DIN 5033 Teil 1*. s.l. : DEUTSCHE NORMEN, März 1992. DK 535.65 : 001.4 : 535.64.
10. **Macbeth, Gretag.** Color Measurement On-Line . [Online] <http://www.erx50.com/content/view/16/31/lang,en/>.
11. **Kessler, Waltraud.** *Multivariate Datenanalyse*. Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH, 2007. ISBN: 978-3-527-31262-7.
12. **B.Dolezel.** *Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi*. München : Carl Hanser Verlag, 1978. ISBN: 3-446-12394-6.
13. **e.V., DIN Deutsches Institut für Normung.** *DIN Taschenbuch 400 - Bewitterung Normen*. Berlin : Beuth Verlag GmbH, 2007. ISBN: 978-3-410-16522-4.

14. **Prof. Dr. Rainer Schlittgen, Prof. Dr. Bernd H. J. Streitberg.** *Zeitreihenanalyse.* München Wien : R.Oldenbourg Verlag München Wien, 1999. ISBN: 3-486-24982-7.
15. **Sachs, Lothar.** *Angewandte Statistik.* Klausdorf : Springer-Verlag Berlin, 1999. ISBN: 3-540-65371-6.
16. **Frick, Knöll.** *Baukonstruktionslehre 1.* Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden : Teubner Verlag, 2002. ISBN: 3-519-45250-2.
17. **Frick, Knöll.** *Baukonstruktionslehre 2.* Wiesbaden : Teubner Verlag, 2003. ISBN: 3-519-45251-0.
18. **Lutz, Jenisch, Klopfer, Freymuth, Krampf, Petzold.** *Lehrbuch der Bauphysik.* Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden : Teubner Verlag, 2002. ISBN: 3-519-45014-3.
19. **Scholz, Hiese.** *Baustoffkenntnis.* München : Werner Verlag, 2003. ISBN: 3-8041-4197-8.
20. **Benedix, Roland.** *Bauchemie.* Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden : Teubner Verlag, 2003. ISBN: 3-519-10226-9.
21. WIKIPEDIA. *IR-Spektroskopie.* [Online] 01. Mai 2008. <http://de.wikipedia.org/wiki/IR-Spektroskopie>.
22. **Kittelmann, Philipp.** Visuelle Überprüfung großer CIELAB-Farbabstände von 3- und 5-stufigen Farbreihen. [Online] <http://www.ps.bam.de/KIT05/>.
23. **Marti, Othmar.** Vorlesungsskript Physikalische Elektronik . *Gitterspektrometer* . [Online] http://wwwex.physik.uni-ulm.de/lehre/physikalischeelektronik/phys_elektr/node223.html.
24. **Müller, Walter.** ComputerUnterstützte Labor-Messtechnik. [Online] Carl-Engler-Schule, 76135 Karlsruhe, Steinhäuserstr. 23, 1999-2007. <https://ces.karlsruhe.de/culm/index.htm>.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Algenbefäle an Fassaden	1
Abbildung 2: Leopard-Effekt an einer Fassade in der Neustrelitzer Str. 27 in Neubrandenburg	2
Abbildung 3: <i>Schematischer Aufbau des Spektrometers[23] Sp1: Licht tritt in das Spektrometer durch Eintrittspalt ein M1:Hohlspiegel, G: Gitter, M2: Hohlspiegel, Sp2+ Detektor: flächenhafter CCD-Detektor</i>	6
Abbildung 4: Spektrometer der Firma Polytec	7
Abbildung 5: Beispielhafte Darstellung eines NIR-Spektrums im Programm BWSpec	7
Abbildung 6: Streuung von Licht an der rauen Oberfläche einer Schicht.....	9
Abbildung 7: Ulbricht-Kugel der Firma Polytec PT.....	10
Abbildung 8: Aufbau Ulbricht-Kugel mit 8°-/d - Geometrie.....	11
Abbildung 9: Weißstandard, Bariumsulfat (BaSO_4) als gepresste Tablette.....	12
Abbildung 10: Reflexions- und Transmissionsspektren (280 nm bis 2500 nm) vom Weißstandard (BaSO_4), grüne Linie Transmission, rote und blaue Linien Reflexion	13
Abbildung 11: Bariumsulfat als Weißstandard gemessen im VIS und in % umgerechnet	13
Abbildung 12: Normallichtart Tageslicht D65	14
Abbildung 13: Spektralbereich von 380 nm bis 780 nm	15
Abbildung 14: Die Normalspektralwertkurven für den 10°-Beobachter und (gestrichelt) für den 2°-Beobachter.	16
Abbildung 15: CIE-L*a*b*-System: Dreidimensionales Koordinatensystem zur eindeutigen Beschreibung von Farbeindrücken und zur Berechnung von Farbabständen.....	18
Abbildung 16: CIE L*-, a*-, b*-Farbraum	21
Abbildung 17: Beispielhafte VIS-Rohspektren einiger Proben.....	22
Abbildung 18: Beispiel eines Splines mit 8 Knoten	25
Abbildung 19: Programm BWSpec, Referenzmessung am Weißstandard mit zu hoher Integrationszeit, Übersteuerung des Signals	26
Abbildung 20: Programm BWSpec, Beispiespektrum (VIS-Rohspektrum von rotem Papier).....	27
Abbildung 21 verschiedene undefiniert bewitterte Putzroben	28
Abbildung 22: LabView Splash-Screen, Start-Menü, Frontpanal und Diagramm	29
Abbildung 23: Sequenzdiagramm Kalibrierung / Messung mit Spektrometer	31
Abbildung 24: Klassendiagramm der Spektrometer.dll	32
Abbildung 25: Sequenzdiagramm Berechnung Farbort.....	35
Abbildung 26: Einbindung von Dll-Datei in LabView über einen NET-Konstruktor-Knoten.....	36
Abbildung 27: Gesamtes unter LabView erstelltes Programm..... Fehler! Textmarke nicht definiert.	
Abbildung 28: Aufruf eines Methodenknotens zum Messen des VIS-Spektrums unter LabView	37
Abbildung 29: Eigenschaftsknoten in LabView zum Auslesen der Werte in den Arrays der Dll-Datei.....	37
Abbildung 30: Abfrage der booleschen Variablen use_Referenz und use_Dark aus der Dll-Datei, die nach erfolgreicher Kalibrierung auf „True“ gesetzt werden	38
Abbildung 31: Setzen der Integrationszeit und Abfrage der Anzahl der Datensätze in LabView	38
Abbildung 32: Aufruf der CIELab Dll-Datei und Ausgabe der berechneten Farborte unter LabView.....	39
Abbildung 33: Case-Struktur unter LabView zum Aufruf der Methode txt_Schreiben zum Speichern der Spektren in einer ASCII-Datei.....	39
Abbildung 34: LabView Oberfläche des Programmes zum Messen von VIS-Spektrien und Ausgabe der berechneten L*-, a*- und b*-Werte	40
Abbildung 35 Case-Struktur unter LabView zum Aufruf der Methode txt_Lesen zum Laden der Spektren aus einer ASCII-Datei	41
Abbildung 36: Bewitterte Proben von WDVS-Elementen an der Hochschule Wismar im Rahmen der Forschungskooperation	42

Abbildung 37: Makroaufnahme der Probe LA8	45
Abbildung 38: Makroaufnahme der Probe LA2	45
Abbildung 39: Makroaufnahme der Probe PZ4	45
Abbildung 40: Stereomikroskop SZ-PT der Firma OLYMPUS	46
Abbildung 41 NIR-Spektren der unbewitterten Proben C1_U bis C6_U	51
Abbildung 42: Hauptkomponentenanalyse der NIR-Spektren der unbewitterten Proben C1_U bis C6_U52	
Abbildung 43: Loadingwerte der ersten Hauptkomponente der NIR-Spektren der unbewitterten Proben C1_U bis C6_U	52
Abbildung 44 Loadingwerte der zweiten Hauptkomponente der NIR-Spektren der unbewitterten Proben C1_U bis C6_U	52
Abbildung 45: 6 Objekte mit Gerade in Richtung minimaler Varianz	54
Abbildung 46: 6 Objekte mit Gerade in Richtung maximaler Varianz	55
Abbildung 47: Neues Hauptkoordinatensystem, Projektionen auf die Hauptachsen sind die Faktorenwerte (Scores)	56
Abbildung 48 Matrizen der Hauptkomponentenanalyse	58
Abbildung 49: Editor im Programm „The Unscrambler“	60
Abbildung 50 Ansicht Viewer im Programm „The Unscrambler“	61
Abbildung 51: Erste und zweite Hauptkomponente der unbewitterten Proben der HS Wismar.	62
Abbildung 52: Loadingwerte der ersten Hauptkomponente der unbewitterten Proben der Original NIR-Spektren der HS Wismar, die 95% der Gesamtvariabilität erklärt.....	62
Abbildung 53: Original NIR-Reflexionsspektren der unbewitterten Proben von der HS Wismar	63
Abbildung 54: Loadingwerte der zweiten Hauptkomponente der unbewitterten Proben der Original NIR-Reflexionspektren der HS Wismar, die 3% der Gesamtvariabilität erklärt.....	64
Abbildung 55: Loadingwerte der dritten Hauptkomponente der unbewitterten Proben der Original NIR-Reflexionspektren der HS Wismar, die 1% der Gesamtvariabilität erklärt.....	64
Abbildung 56: Erste und zweite Hauptkomponente der bewitterten Proben der HS Wismar.....	65
Abbildung 57: Loadingwerte der ersten Hauptkomponentenanalyse der bewitterten Proben der Original NIR-Spektren der HS Wismar	65
Abbildung 58: NIR-Reflexionsspektren der bewitterten C-Probenreihe der HS Wismar.....	66
Abbildung 59: Erste und zweite Hauptkomponente der bewitterten C-Probenreihe der HS Wismar	66
Abbildung 60 Loadingwerte der ersten Hauptkomponente der NIR-Reflexionsspektren der bewitterten C-Probenreihe der HS Wismar.....	67
Abbildung 61 Loadingwerte zweiten Hauptkomponente der NIR-Reflexionsspektren der bewitterten C-Probenreihe der HS Wismar.	67
Abbildung 62 NIR-Reflexionsspektren der bewitterten LA-Probenreihe der HS Wismar.....	68
Abbildung 63 Die erste und zweite Hauptkomponente der NIR-Reflexionsspektren der bewitterten LA-Probenreihe der HS Wismar	68
Abbildung 64 Loadingwerte der ersten Hauptkomponente der NIR-Reflexionsspektren der bewitterten LA-Probenreihe der HS Wismar.	69
Abbildung 65 Loadingwerte der zweiten Hauptkomponente der NIR-Reflexionsspektren der bewitterten LA-Probenreihe der HS Wismar.	69
Abbildung 66: Original NIR-Reflexionsspektren der PZ-Probenreihe	70
Abbildung 67: NIR-Reflexionsspektren der PZ-Probenreihe standardisiert	71
Abbildung 68: Erste Hauptkomponente der NIR-Reflexionsspektren der PZ-Probenreihe	71
Abbildung 69 NIR-Differenzspektren aus den unbewitterten und bewitterten Reflexionsspektren	72
Abbildung 70 Erste und zweite Hauptkomponente der NIR-Differenzspektren aus den unbewitterten und bewitterten Reflexionsspektren	72
Abbildung 71: Loadingwerte der ersten Hauptkomponente der NIR-Differenzspektren.....	73

Abbildung 72: Loadingwerte der zweiten Hauptkomponente der NIR-Differenzspektren	73
Abbildung 73: Loadingwerte der dritten Hauptkomponente der NIR-Differenzspektren	74
Abbildung 74: NIR-Differenzspektren der C-Probenreihe	74
Abbildung 75: Erste und zweite Hauptkomponente der NIR-Differenzspektren der C-Probenreihe	75
Abbildung 76: Loadingwerte der ersten Hauptkomponente der NIR-Differenzspektren der C-Probenreihe	75
Abbildung 77: Loadingwerte der zweiten Hauptkomponente der NIR-Differenzspektren der C-Probenreihe	76
Abbildung 78: Loadingwerte der dritten Hauptkomponente der NIR-Differenzspektren der C-Probenreihe	76
Abbildung 79: NIR-Differenzspektren der LA-Probenreihe	77
Abbildung 80: Erste und zweite Hauptkomponente der NIR-Differenzspektren der LA-Probenreihe	77
Abbildung 81: Loadingwerte der ersten Hauptkomponente der NIR-Differenzspektren der LA-Probenreihe	78
Abbildung 82: Loadingwerte der zweiten Hauptkomponente der NIR-Differenzspektren der LA-Probenreihe	78
Abbildung 83: Loadingwerte der dritten Hauptkomponente der NIR-Differenzspektren der LA-Probenreihe	78
Abbildung 84: NIR-Reflexionsspektren einer Silikon-Fassadenfarbe der Firma Sova. Blaue Linie – trockene Beschichtung, rote Linie-wassergesättigte Beschichtung, graue und grüne Linie – Trocknungsphase der Beschichtung	80
Abbildung 85: Diagramm der ersten Beschichtungsprobe mit linearer Regressionsgeraden durch die 4 ermittelten Daten	82
Abbildung 86 Herstellung der Proben für definierte Bewitterung an der Hochschule Neubrandenburg ..	83
Abbildung 87 der Beschichtung für die definierte Bewitterung auf Glasträgern	83
Abbildung 88: Versuchsaufbau an der Hochschule Neubrandenburg zur definierten Bewitterung von Beschichtungen im Klimaschrank mit UV-Lampe	84
Abbildung 89: Diagramm der L-Werte nach den einzelnen Zyklen	85
Abbildung 90 NIR-Reflexionsspektren der bewitterten Proben	86
Abbildung 91: Hauptkomponentenanalyse der NIR-Reflexionsspektren nach den Bewitterungszyklen ..	86
Abbildung 92: Rasterelektronenmikroskop im Bauphysiklabor der Hochschule Neubrandenburg	87
Abbildung 93: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen vom unbewitterten Beschichtungsfilm, Abbildung a – bei 500- facher Gerätevergrößerung, Abbildung b – bei 1000-facher Gerätevergrößerung, Abbildung c – bei 2000-facher Gerätevergrößerung, Abbildung d – bei 5000-facher Gerätevergrößerung	89
Abbildung 94: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen von unbewitterter Beschichtung, Abbildung a – bei 200- facher Gerätevergrößerung, Abbildung b – bei 500-facher Gerätevergrößerung, Abbildung c – bei 1000-facher Gerätevergrößerung, Abbildung d – bei 2000-facher Gerätevergrößerung	90
Abbildung 95: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen vom bewitterten Beschichtungsfilm, Abbildung a – bei 200- facher Gerätevergrößerung, Abbildung b – bei 500-facher Gerätevergrößerung, Abbildung c – bei 1000-facher Gerätevergrößerung, Abbildung d – bei 2000-facher Gerätevergrößerung	91

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einteilung der Spektralbereiche der optischen Strahlung [6]	4
Tabelle 2: Normfarbwerte der mattweißen Fläche	19
Tabelle 3: Bewertung des Farbabstandes ΔE^*Lab	20
Tabelle 4: Bewertungsskala für die Komponenten des Farbabstandes bei visueller Bewertung	44
Tabelle 5: Ergebnisse der visuellen Klassifizierung definiert bewitterter Proben, Hochschule Wismar ...	44
Tabelle 6: Farborte der definiert bewitterten Proben der HS Wismar	47
Tabelle 7: Farborte der unbewitterten Proben der HS Wismar.....	48
Tabelle 8: Differenz der Farborte (unbewittert-bewittert), Delta_E Wert, der Proben der HS Wismar ...	49
Tabelle 9: 6 Objekte, die durch die Variablen x und y beschrieben werden	54
Tabelle 10: Messwerte des Masse in g und der Intensität der Wasserbande bei 1450nm in %	81
Tabelle 11: Beanspruchungszyklen der definierten Bewitterung.....	84
Tabelle 12: Farborte der definiert bewitterten Proben nach den einzelnen Zyklen	85

Abkürzungen

λ	Lambda
A	Absorption
ASCII	American Standard Code for Information Interchange
BaSO_4	Bariumsulfat
CIE	Comission Internationale de l'Éclairage
DIN	Deutsches Institut für Normung
DLL-Datei	Dynamic Link Library-Datei
EN	Europäische Norm
FIR	Fernes IR
FUV	Fernes-UV
HS-NB	Hochschule Neubrandenburg
HS-Wismar	Hochschule Wismar
IR	Infrarot
ISO	Internationale Organisation für Normung
KLT	Karhunen-Loeve-Transformation
MHz	Megahertz
NIR	Naher Infrarot-Bereich
nm	Nanometer = 10^{-9} Meter
PAM	Puls-Amplituden-Moduliertes Fluorometer
PCA	Hauptkomponentenanalyse
PLS	Partial Least Squares
R	Reflektion
REM	Rasterelektronenmikroskop
SIMCA	Soft Independent Modelling of Class Analogy
T	Transmission
THz	Terahertz
UV	ultraviolettes Licht
UV-A	Nahes UV
UV-B	Mittleres UV
VIS	Sichtbarer Bereich
VUV	Vakuum-UV
WDVS	Wärmeverbundsystem

Selbstständigkeitserklärung

Mit diesem Schreiben versichere ich, Clemens Klein, dass ich die Diplomarbeit selbstständig verfasst habe. Sämtliche Quellen einer Entlehnung wurden kenntlich gemacht. Außer den genannten sind keine weiteren Hilfsmittel verwendet worden.

Neubrandenburg, den 13.05.2008

Clemens Klein

Verzeichnis der Anlagen

Technisches Merkblatt Sovasilan Silikon-Fassadenfarbe	A I
Technisches Merkblatt maxit WDVS AK	A III
Bilder Probenreihe C	A IV
Bilder Probenreihe LA	A V
Bilder Probenreihe PZ	A VI
Gesamtübersicht VIS-LabView-Programm	A VII
Gesamtübersicht NIR-LabView-Programm	A VIII

Technisches Merkblatt

Stand 01.01.2006

**SOVA****Sovasilan Silikon-Fassadenfarbe****Artikel-Nr.: 75100 / 12,5 L****75102 / 5,0 L****Produktbeschreibung**

Sovasilan Silikon-Fassadenfarbe ist eine matte Fassadenfarbe mit mineralischem Charakter. Sie ist Wetterbeständig, schlagregendicht und wasserabweisend. Sie zeichnet sich durch eine hohe Wasserdampfdiffusion und Witterungsbeständigkeit aus. Sie besitzt einen hohen Weißgrad, und kann werkseitig in fast allen gängigen Farbtönen eingefärbt werden. Ferner besitzt sie eine gute Deckkraft und geringe Verschmutzungsneigung. Sovasilan Silikon-Fassadenfarbe ist algizid und fungizid ausgestattet. Hierdurch wird eine vorbeugende und verzögernde Wirkung erreicht. Ein dauerhaftes Ausbleiben von Algen- bzw. Pilzbefall kann nicht zugesichert werden.

Einsatzgebiete

Sovasilan Silikon-Fassadenfarbe wird im Außenbereich eingesetzt.

Geeignet sind alle tragfähigen Kalk, Kalk-Zement und Zementputze der Mörtelgruppe CS II bis CS IV nach DIN EN 998-1, sowie Kunstharz- Silikon- und Silikatputze.

Kalksandstein-Sichtmauerwerk und intakte Wärmedämmverbundsysteme mit Putzbeschichtung eignen sich ebenfalls hervorragend für die Beschichtung mit Sovasilan Silikon-Fassadenfarbe.

Untergrundvorbereitung beachten.

Untergrund

Der Untergrund muss sauber, trocken und tragfähig sowie frei von Ausblühungen und Trennmitteln sein.

Vorhandene Beschichtungen sind auf Tragfähigkeit zu prüfen, nicht tragfähige Beschichtungen und Sinterschichten sind zu entfernen.

Bei unsicheren Untergründen Beratung durch die Sova-Fachberater vor Ort.

Verarbeitung

Die Verarbeitung kann mit Pinsel, Rolle oder geeigneten Spitzgeräten erfolgen.

Beschichtungsaufbau

Grundierung (falls erforderlich) Sovasilan Silikon-Tiefengrund

Zwischenbeschichtung: Sovasilan Silikon-Fassadenfarbe mit maximal 10 % Wasser verdünnt

Schlussbeschichtung: Sovasilan Silikon-Fassadenfarbe 5-10% mit Wasser verdünnt.

Überarbeitbar nach ca. 8-10 Std. (bei 20 °C und 65 % rel. Luftfeuchte)

Bei hoher Luftfeuchtigkeit bzw. niedrigen Temperaturen verzögert sich die Trocknung entsprechend.

Bei Temperaturen (Luft oder Bauteil) unter +5° nicht verarbeiten.

Eigenschaften

Sehr wasserdampfdurchlässig

Sehr wasserabweisend

Sehr kohlendioxiddurchlässig

Sehr spannungsarm

Kein Filmbildner

Geringe Verschmutzungsneigung

Gutes Deckvermögen

Beständig gegen Luftschaadstoffe.

Technische Daten

Dichte	1,58 g/ml
--------	-----------

Wasserdampfdiffusion sd -Wert	< 0,1m
-------------------------------	--------

Wasserdampfdiffusion μ - Wert	ca. 400
-----------------------------------	---------

Wasserdurchlässigkeit w- Wert	< 0,1 kg(m ² ·vh)
-------------------------------	------------------------------

Helligkeit	88 %
------------	------



Technisches Merkblatt

Stand 01.01.2006



SOVA

Sovasilan Silikon-Fassadenfarbe

Artikel-Nr.: 75100 / 12,5 L

75102 / 5,0 L

Zusammensetzung

Silikonharzemulsion, Polymerdispersion, Titandioxid,
silikatische Füllstoffe, Calciumcarbonat, Talcum, Wasser,
Glykolether, Additive, Konservierungsmittel.

Verbrauch*

ca. 0,25 - 0,45 l/m² je Anstrich

*Angaben sind Richtwerte, die je nach Untergrund und Verarbeitung abweichen können.
Genaue Verbrauchswerte durch Probefläche am Objekt ermitteln.

Lieferform

5,0 Liter Kunststoffeimer
12,5 Liter Kunststoffeimer

Lagerung

kühl und frostfrei. Lagerung im Originalgebinde ca. 12 Monate
Angeborechene Gebinde gut verschlossen halten und bald verarbeiten

Reinigung der Geräte

Sofort nach Gebrauch mit Wasser.

Entsorgung

Nur restentleerte Gebinde dem Recycling zuführen. Materialreste
können eingetrocknet als Baustellenabfall entsorgt werden.

Technische Beratung:

Bei Fragen steht unser Außendienst bzw.
der technische Beratungsdienst zur Verfügung

Sicherheit

Sovasilan Silikon-Fassadenfarbe ist gemäß EU-Richtlinie
kennzeichnungspflichtig.
Bitte beachten Sie unser gültiges Sicherheitsdatenblatt.

Vorstehende Angaben entsprechen dem derzeitigen Erkenntnisstand unserer Technik. Da Anwendung und Verarbeitung außerhalb unseres Einflusses liegen, kann eine Rechtsverbindlichkeit hieraus nicht abgeleitet werden. Mit Erscheinen dieses Merkblattes verlieren die vorausgegangenen technischen Produktinformationen ihre Gültigkeit.

SOVA GmbH · Klostergarten 3 · 56341 Kamp-Bornhofen · Tel: +49 (0) 67 73 - 13 99 · service@sova-online.de · www.sova-online.de

maxit WDVS AK

Seite 1, 28.01.2008

Spachtel, Kleber und Armierungsmörtel hell für maxit Wärmedämmverbundsystem

Produktbeschreibung

maxit WDVS AK ist ein mineralischer Kleber und Armierungsmörtel auf der Basis von Kalk, Zement, fraktionierten Sanden und haftungsverbessernden Zusätzen.

Mörtelgruppe: P II nach DIN V 18550, CS IV nach EN 998-1

Baustoffklasse: A1, nicht brennbar

Anwendung

Als Kleber und Armierungsmörtel für maxit Wärmedämmverbundsysteme sowie als Renovationsmörtel auf tragfähigen Untergründen.

Untergrund

Der Untergrund muss sauber, trocken, fest und frei von losen Teilen sein. Altuntergründe gründlich reinigen. Ältere Dispensionsanstriche und Kunsharzputze mit Hochdruckreiniger abstrahlen. Bei kritischen Untergründen Haftzugsprobe durchführen. Bei verdübelten Systemen (i.d.R. Altbau) Dübelanordnung beachten.

Verarbeitung

Mit gängigen Putzmaschinen, Mischpumpen und Quirl.

Anmischen mit dem Quirl: Zuerst ca. 5 - 6 l sauberes Wasser in die Mörtelwanne geben, dann Sackinhalt einstreuen, kurze Zeit einsämpfen lassen und Material gründlich mit dem Quirl aufmischen. Mit dem restlichen Wasser wird die gewünschte Verarbeitungskonsistenz eingestellt. Mischvorgang so lange durchführen, bis eine homogene, gleichmäßige Mörtelmasse entstanden ist.

Als Kleber: Material mit der Kelle im Punkt-Wulst Verfahren (Mörtel - Wulst ca. 3cm vom Dämmplattenrand rund herum und 6 Mörtel - Punkte gleichmäßig verteilt) auf die Kleberseite der Dämmplatten auftragen. Direkt nach dem Mörtelauftrag die Dämmplatten auf den sauberen Untergrund einschwimmen und bündig ohne Stoßfugen, oberflächenbündig andrücken.

Als Armierungslage:

Material 4 bis 5 mm dick aufziehen, maxit Armierungspfelle an Öffnungsecken einbringen, dann vollflächig mit Armierungsgewebe einbetten und deckend überziehen bis ca. 6 mm Dicke gemäß Zulassung.

Oberputze können frühestens nach einer Standzeit von mind. 1 Woche aufgebracht werden.

Beschichtung

Nach Aushärtung mit dünnbeschichtigen maxit Oberputzen.

Besonders zu beachten

Keine Fremdstoffe beimischen. Im Übrigen gelten die Bestimmungen der DIN V 18550 / EN 998-1.

Lagerung

Trocken mindestens 9 Monate lagerfähig.

Lieferform

In Beuteln à 10 kg auf Paletten à 60 Beutel = 0,600 t.

In Papierstücken à 25 kg auf Paletten à 42 Sack = 1,260 t.

Sicherheitshinweis

Mörtel reagiert mit Wasser stark alkalisch, deshalb: Haut und Augen schützen, bei Berührung gründlich mit Wasser spülen, bei Augenkontakt unverzüglich Arzt aufsuchen.

Allgemeine Hinweise

Stand: 15.05.2007

Technische Daten

Materialverbrauch Verbrauch: Als Kleber ca. 4 - 6 kg/m².

Als Armierungsmörtel ca. 6 - 8 kg/m².

Die Werte beziehen sich auf planebenen Untergrund.

Ergiebigkeit 1 Tonne maxit Alleskörner ergibt ca. 700 l Frischmörtel

Maximale Schicht- 10 mm dicke

Empfohlene Auftragstärke einlagig: ca. 5 - 6 mm Schichtdicke

Wasserbedarf ca. 4,5 l je 25 kg Sack, ca. 1,8 l je 10 kg Beutel

Druckfestigkeit ≥ 6 N/mm²

Dokumente

Sicherheitsdatenblatt

Die Angaben in dieser Druckschrift basieren auf unseren derzeitigen technischen Kenntnissen und Erfahrungen. Sie befreien den Verarbeiter wegen der Falle möglicher Einflüsse bei Verarbeitung und Anwendung unserer Produkte nicht von eigenen Prüfungen und Versuchen und stellen nur allgemeine Richtlinien dar. Eine rechtlich verbindliche Zusicherung bestimmter Eigenschaften oder der Eignung für einen konkreten Einsatzzweck kann hieraus nicht abgeleitet werden. Etwasige Schutzrechte sowie bestehende Gesetze und



C1



C2



C3



C4



C5



C6



LA1



LA2



LA3



LA4



LA5



LA6



LA7



LA8



PZ1



PZ2



PZ3



PZ4



PZ5



PZ6

