

Bestimmung der Polymerverteilung in Textilbewehrtem Beton mittels konfokaler Raman-Mikroskopie

Rainer Bornemann, Uli Lemmer, Universität Karlsruhe (TH)
Bernd Walk-Laufer, Rhein-Chemotechnik GmbH, Breitscheid
Michael Raupach, Institut für Bauforschung der RWTH Aachen

Moderne Bauteile und Systeme werden in zunehmendem Maße aus Mehrkomponentenwerkstoffen erstellt. Das Zusammenspiel der einzelnen Werkstoffe untereinander auf einer mikroskopischen Größenskala ist für die Funktion selbst großer Bauteile oft von entscheidender Bedeutung. Im Folgenden wird aufgezeigt, wie die konfokale Raman-Mikroskopie die Entwicklung neuer Beton-Verbundwerkstoffe unterstützt.

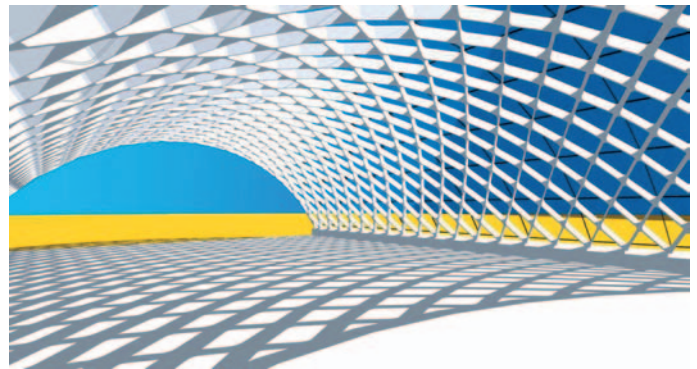
1 Motivation

Was ist Textilbewehrter Beton?

Der Baustoff Beton zeichnet sich neben guter Handhabbarkeit und nahezu unbegrenzten Gestaltungsmöglichkeiten durch eine hohe Druckfestigkeit aus. Im Vergleich dazu beträgt seine Zugfestigkeit nur ca. 10%. Das Einlegen einer sog. Bewehrung ermöglicht die Aufnahme auftretender Biege- und Zugbeanspruchungen durch das Bewehrungsmaterial. In der Baupraxis haben sich Stahllarmierungen bewährt. Baustahl ist aber nur bei pH-Werten über 10 vor Korrosion geschützt. Durch die Reaktion von Zement und Wasser steigt der pH-Wert im Beton zwar über 12,5, langfristig kann der daraus resultierende Schutz jedoch durch Einwirkung von CO₂ aus der Luft verloren gehen. Daher ist eine Betondeckung über der Bewehrung von 20 bis 50 mm notwendig. Dadurch ergibt sich je nach Expositionsbedingungen für Stahlbetonbauteile eine Mindestdicke von ca. 50 bis 100 mm.

Alternativ zur Stahlbewehrung können hochfeste Textilien aus Polymer-, Kohle- oder alkaliresistenten Glasfasern eingesetzt werden. Diese haben den Vorteil, dass sie keines alkalischen Korrosionsschutzes bedürfen. Somit ist die Herstellung dünnwandiger Betonbauteile ab ca. 6 mm Dicke möglich, s. **Bild 1**. Der Sonderforschungsbereich 532 der DFG an der RWTH Aachen befasst sich eingehend mit der Untersuchung des innovativen Verbundwerkstoffes „Textilbewehrter Beton“ [2].

Bild 1:
Entwurf einer Halle aus Textilbewehrtem Beton und Demonstrator-Segment eines dafür einsetzbaren Rautenfachwerks [1]



Wie sind die verwendeten Textilien aufgebaut?

Die kleinste (makroskopische) Einheit eines Textils ist die einzelne Faser, die auch als Filament bezeichnet wird (**Bild 2a**). Garne oder "Rovings" (**Bild 2b**) bestehen aus einigen hundert bis tausend dieser Filamente. Solche Endlosgarne als Zwischenprodukt werden z.B. zu Gelelen oder Geweben weiterverarbeitet. Im Mittelpunkt des Interesses stehen aus Kosten- und Festigkeitsgründen alkaliresistente Glasfasern [3].

Welche Funktion haben Polymere im Textilbewehrten Beton?

Zur optimalen Ausnutzung der Festigkeit der eingesetzten Glasfaser-Rovings müssen deren inneren Filamente, die nicht in ausreichendem Kontakt zum umgebenden Beton stehen, miteinander verkittet werden. Dazu werden vor allem Polymere wie Polyurethane, Epoxidharze und Acrylate

als organische Bindemittel eingesetzt und zwei Strategien verfolgt [4]:

- 1) Tränkung der Rovings mit Polymeren
- 2) Modifizierung des Feinbetons durch Polymere

Zur gezielten Abstimmung und zum Verständnis der Wirkungsweise ist es in beiden Fällen notwendig, die Verteilung der Polymere in Roving und Beton, sowie in den Übergangszonen zwischen beiden zu kennen. Die mikroskopische Polymerverteilung im Werkstück lässt sich mit einem konfokalen Raman-Mikroskop ortsaufgelöst untersuchen.

2 Prinzip der konfokalen Raman-Mikroskopie

Die konfokale Mikroskopie wurde 1957 von Marvin Minsky erstmals vorgeschlagen [5] und hat sich in den letzten Jahren

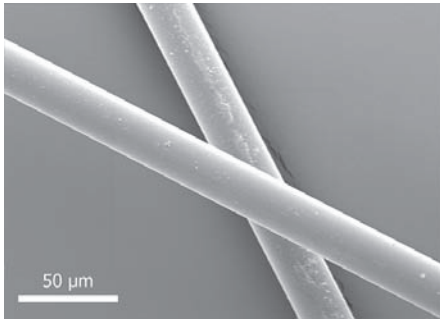


Bild 2a: Zwei Glasfasern (Filamente)

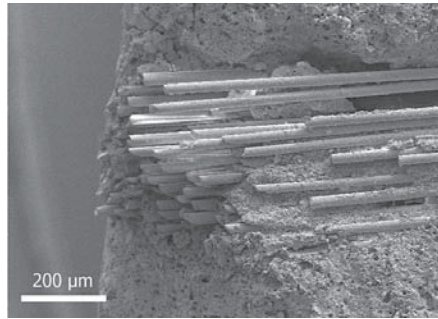


Bild 2b: Roving, eingebettet in Beton

insbesondere im Bereich der Lebenswissenschaften zu einem wirksamen Werkzeug zur Untersuchung mikroskopischer Proben entwickelt. Einige Varianten des ursprünglichen Konzepts haben sich als besonders hilfreich erwiesen. Deshalb soll hier zunächst nur das Grundprinzip veranschaulicht werden, das fast allen konfokalen Techniken gemeinsam ist.

Bei der klassischen konfokalen Laser-Scanning-Mikroskopie (LSM) wird die Probe mit einem möglichst kleinen (annähernd punktförmig fokussierten) Laserspot beleuchtet. Das von der Probe daraufhin ausgesandte Licht, meist die langwellig zur Anregung verschobene Fluoreszenz, wird ebenfalls nahezu punktförmig auf einen Empfänger abgebildet und dort detektiert. Die Punktabbildungen lassen sich z.B. mit zwei kleinen Lochblenden realisieren (engl. Pinholes). Das Anregungslicht, das durch die erste Lochblende tritt, wird mittels einer Mikroskop-Optik auf die Probe abgebildet. Das dadurch in der Probe entstandene leuchtende Volumenelement wird auf die zweite Lochblende abgebildet, hinter dem sich das Detektorsystem befindet. Der Begriff „konfokal“ beruht auf den zueinander konjugierten Fokalebene, in denen sich die Beleuchtungsblende, die Fokusebene des Mikroskopobjektives und die Detektionsblende befinden. Die Anordnung wirkt als effizienter Diskriminator für Licht, das nicht aus der unmittelbaren Umgebung des Beleuchtungsfokus stammt. Das Prinzip ist in **Bild 3** dargestellt.

Verschiebt man die Probe relativ zum Anregungsfokus und zeichnet dabei die Lichtintensität am Empfänger positionsabhängig auf, so lässt sich daraus ein hochaufgelöstes Bild der Probe gewinnen. Es kann zusätzlich eine Tiefenauflösung beinhalten.

Das räumliche Auflösungsvermögen ist durch die Intensitätsverteilung des Laserfokus und die Abbildungsfunktion des Fokuspunktes auf die Detektionslochlende gegeben. Als Auflösung wird ein minimaler Abstand Δd bezeichnet, unter dem

zwei punktförmige Objekte noch räumlich getrennt abzubilden sind.

Für den Fall einer beugungsbegrenzten Fokussierung und Verwendung eines Mikroskopobjektives mit einer moderaten Numerischen Apertur ($NA \leq 0,5$) ergeben sich nach dem Rayleigh-Kriterium zwei Auflösungen, nämlich

a) lateral innerhalb der Fokalebene:

$$\Delta d_{x/y} = \frac{0,61}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\lambda}{NA} \cong 0,43 \cdot \frac{\bar{\lambda}}{NA} \quad (\text{Gl. 1})$$

b) in axialer Richtung entlang der optischen Achse:

$$\Delta d_z = \frac{2}{\sqrt{2}} \cdot \frac{\lambda \cdot n}{NA^2} \cong 1,4 \cdot \frac{\bar{\lambda} \cdot n}{NA^2} \quad (\text{Gl. 2})$$

mit n = Brechungsindex am Ort des Fokus und (vereinfacht zur Überslagsrechnung) $\bar{\lambda}$ = mittlere Wellenlänge von Laser- und Emissionswellenlänge.

Im experimentell einfachsten Fall werden fluoreszenzmarkierte Proben untersucht.

Durch passende Farbfilter kann man dabei sehr effektiv das Anregungslicht von dem Licht trennen, das die Probe selber emittiert. Als Empfänger können einfache Ein-Pixel-Detektoren eingesetzt werden, z.B. empfindliche Photomultiplier oder Photodioden, die mit einem passenden Blockfilter vor dem Anregungslicht geschützt werden.

Aufwendiger wird es, wenn mehrere Markersonden

mit unterschiedlichen Emissionsspektren simultan in der Probe untersucht werden sollen. Hier eignet sich z.B. eine Farbseparation; durch ebenso viele Detektoren wie „Fluoreszenzsonden“ können mehrere Markerfarbstoffe voneinander unterschieden werden.

Mit empfindlichen Detektoren und hochwertiger Optik lassen sich spektral hochaufgelöste Spektren aufnehmen und die Farbstoffkonzentration bis auf das Niveau einzelner Moleküle absenken. Diese Empfindlichkeit bieten bereits moderne kommerzielle Spektrographen und Detektoren. Bei Messungen mit reduzierter Farbstoffkonzentration tritt jedoch ein wichtiger „Nebeneffekt“ auf: Die Überlagerung der Fluoreszenzspektren mit Ramanlicht, das durch eine inelastische Streuung des Anregungslichtes von den Materialien selbst hervorgerufen wird. Diese Raman-Spektren sind charakteristisch für das jeweilige Material.

Was in der Einzelmolekülspektroskopie stört, kann bei Materialuntersuchungen als ein empfindliches Messprinzip eingesetzt werden, in Form des konfokalen Raman-Mikroskops (engl. Confocal Raman Microscope, CRM).

Der zugrunde liegende Ramaneffekt beruht darauf, dass Materie bei der Lichtstreuung Energie in Form von Schwingungen aufnehmen oder abgeben kann. Dies zeigt sich durch eine Frequenzverschiebung des Anregungslichtes entweder zu kleineren Frequenzen (Stokes-Shift) bzw. größeren Frequenzen (Anti-Stokes-Shift). Je nach Material sind bestimmte Schwingungsarten erlaubt [6], die ein charakteristisches Raman-Spektrum ergeben, mit dem sich die Materialien oder Materialklassen ein-

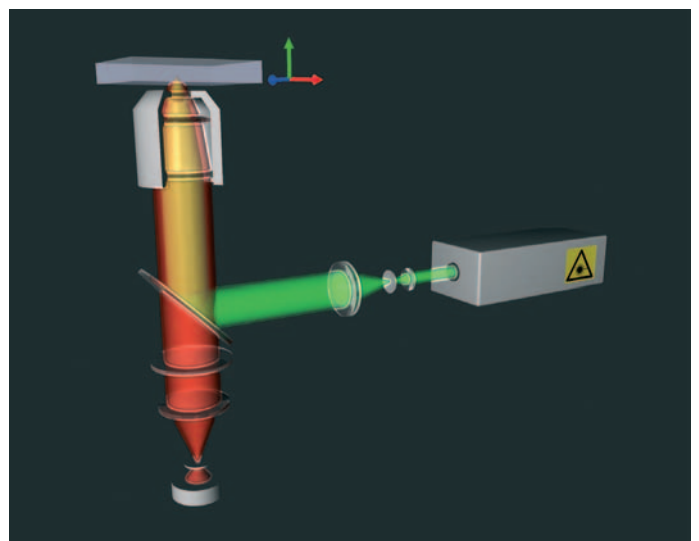
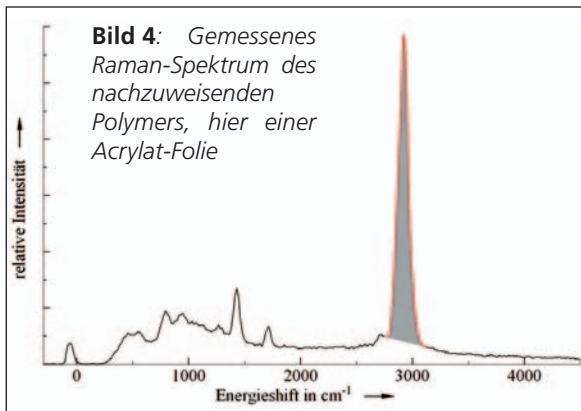


Bild 3: Messprinzip der konfokalen Aufnahme (grün = Anregungslicht, rot = von der Probe emittiertes Licht)



chronisieren, mit der die Spektren aufgezeichnet werden. Ein Kamera-Controller mit Zwischenspeicher beschleunigt die Datenaufnahme, so dass Messungen quasi in Echtzeit aufgenommen werden können. Damit werden die Tot-Zeiten minimiert, die beim Verfahren der Probe und dem anschließenden Auslesen der Spektren auftreten. Als Anregungsquelle steht ein frequenzverdoppelter Nd:YVO₄-Laser (Verdi, Fa. Coherent) mit Emission bei 532 nm zur Verfügung.

deutig identifizieren lassen. In **Bild 4** ist das Raman-Spektrum eines Acrylat-Films dargestellt, bei dem eine für organische Verbindungen charakteristische Bande hervorgehoben wurde. Zeichnet man die Intensität dieser Emissionsbande über der Probenposition auf, so kann man direkt aus dem resultierenden Bild die relative räumliche Konzentrationsverteilung einzelner Probenbestandteile in einem komplex zusammengesetzten Mehrstoff-System ersehen.

3 Messungen an den Probekörpern

Auf den ersten Blick ist Textilbewehrter Beton zwar ein hochmoderner Verbundwerkstoff – aber für den Mikroskopiker doch ein recht ungewöhnliches Untersuchungsobjekt. Die im Folgenden vorgestellte exemplarische Messung kann eine solche Wahrnehmung vielleicht positiv korrigieren. Das in **Bild 5** skizzierte mikroskopische Messsystem wurde für spektral und zeitlich aufgelöste Einzelmolekül-Experimente aufgebaut, ist aber auch für andere Messaufgaben geeignet. Es besteht aus einem inversen Mikroskop (TE2000, Fa. Nikon), an das ein hochauflösender Spektrograph (Triax 320, Fa. Horiba JobinYvon) mit hoher Transmission angeschlossen ist. Der Monochromator-Eingang bildet gleichzeitig die Detektions-Lochblende. Das Mikroskop ist mit einem motorisierten Probenstisch (Scan IM 120x100, Fa. Märzhäuser) ausgestattet. Als Detektor dient eine hochempfindliche CCD-Kamera (Symphony, Fa. Horiba JobinYvon), deren Empfindlichkeit zum Nachweis von einigen wenigen Photonen ausreicht. Für räumlich aufgelöste Messungen lässt sich die Probenpositionierung auf den Frame-Takt der Kamera syn-

chronisieren, mit der die Spektren aufgezeichnet werden. Ein Kamera-Controller mit Zwischenspeicher beschleunigt die Datenaufnahme, so dass Messungen quasi in Echtzeit aufgenommen werden können. Damit werden die Tot-Zeiten minimiert, die beim Verfahren der Probe und dem anschließenden Auslesen der Spektren auftreten. Als Anregungsquelle steht ein frequenzverdoppelter Nd:YVO₄-Laser (Verdi, Fa. Coherent) mit Emission bei 532 nm zur Verfügung.

Die untersuchte Probe ist ein Bruchstück eines Textilbewehrten Betons. Darin ist ein Roving aus alkaliresistentem Glas enthalten, der vor dem Betonieren mit einer Acrylatdispersion getränkt und bei Raumtemperatur getrocknet wurde (s. Spektrum in Bild 4).

Der untersuchte Bereich in Bild 6, 7 und 8 besitzt eine Fläche von 512 µm x 255 µm. Diese Fläche wurde mit 130 560 Spektren in einem Raster von 1 µm abgetastet. **Bild 6** zeigt ein Intensitätsbild bei einer einzelnen detektierten Wellenlänge und exemplarische Spektren zweier Bildpunkte. Bei 1024 Messpunkten je Spektrum und einer digitalen Auflösung von 16 Bit/Messpunkt ergibt dies ein reines Rohda-

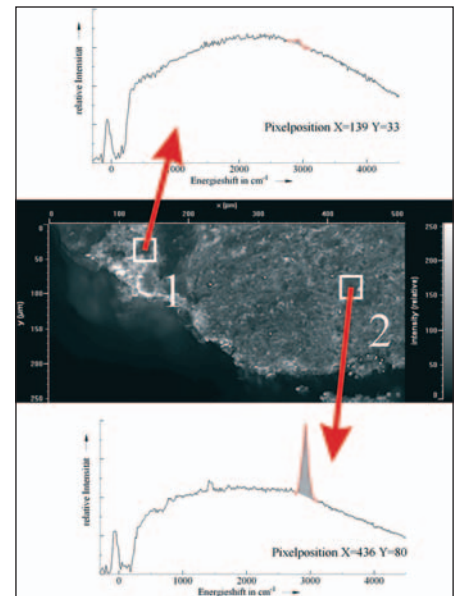


Bild 6: Betonprobe mit eingebettetem getränktem Roving, aufgenommen als Emissionsbild bei 2900 cm⁻¹, sowie zwei exemplarische Spektren zu den Bildpunkten 1 und 2

tenvolumen von 255 MByte. Um hieraus die gewünschte Bildinformation zu erhalten ist eine effektive Datenverarbeitung erforderlich.

Die Einzelspektren setzen sich jeweils aus folgenden spektralen Anteilen zusammen:

- direkte („elastische“) Reflektion der Anregungsstrahlung
- Fluoreszenzhintergrund der Probe
- Raman-Streuung (inelastisch gestreutes Licht)

Da der direkt reflektierte Teil des zurückgeworfenen Lichtes um ein Vielfaches größer ist als der inelastisch gestreute Teil, stört er die spektrale Analyse der eigentlichen Nutzinformation. Die Reflektion wird deshalb aus dem Spektrum weitgehend herausgefiltert, bis auf eine Restintensität, die z.B. noch zur Topographiebestimmung herangezogen werden kann.

Für die hier nachzuweisende Polymerverbindung Polyacrylat erfolgt die Auswertung bei einer spektralen Verschiebung von ca. 2900 cm⁻¹ zur Anregungswellenlänge, was der Energie der aliphatischen -CH₂- und -CH₃-Valenzschwingungen ν₃ entlang des Kohlenwasserstoffgerüsts entspricht. Die detektierte Lichtintensität dieser Ramanbande ist proportional zur lokalen Konzentration der Substanz im Fokus.

Eine störende Restfluoreszenz der Probe lässt sich als annähernd kon-

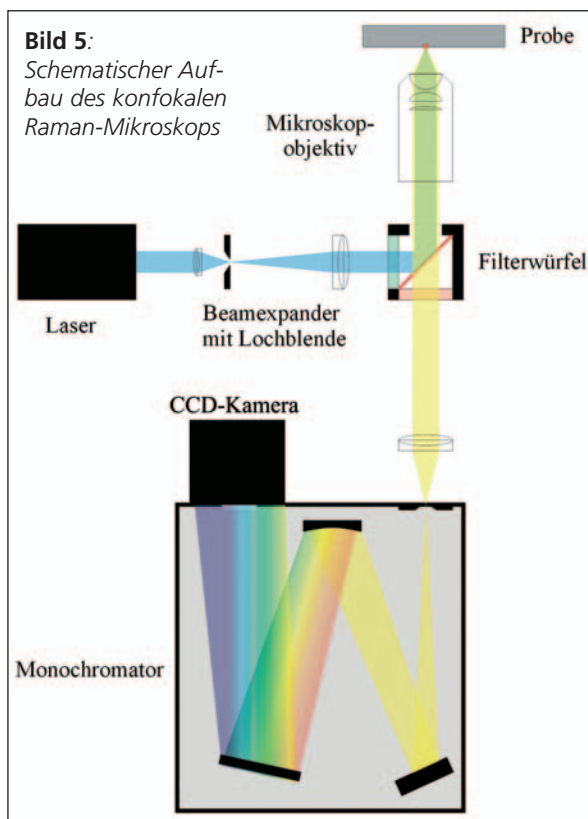


Bild 5: Schematischer Aufbau des konfokalen Raman-Mikroskops

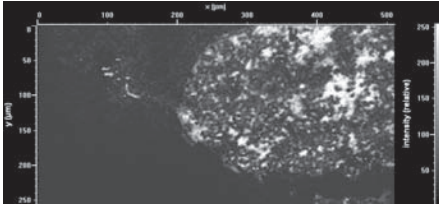


Bild 7: Reines Raman-Bild, erhalten durch Abzug der Hintergrund-Fluoreszenz aus den spektralen Daten von Bild 6

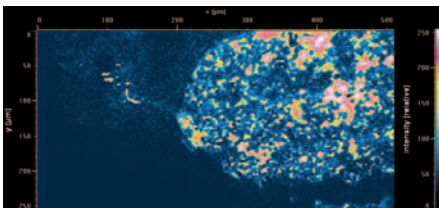


Bild 8: Falschfarbenbild zur Erhöhung des Bildkontrastes der Intensitätsverteilung; die unterschiedlichen Polymerkonzentrationen innerhalb des getränkten Rovings im Beton sind gut zu erkennen

stanter Hintergrund beschreiben und bei der Datenverarbeitung herausfiltern. Dieser Effekt ist in **Bild 7** zu sehen. In Bild 6 war dem Emissionsbild bei der Wellenlänge, bei der die Ramanbande zu erwarten ist, ein Fluoreszenzhintergrund überlagert. In Bild 7 wurde dieser Hintergrund abgezogen und die Intensitätswerte entsprechend angepasst. Dies gelingt, da die kompletten spektralen Daten der Emission zur Verfügung stehen. Deutlich ist nun der Bereich des Rovings mit der die Filamente umgebenden Polymermatrix zu erkennen.

In **Bild 8** wurden die Intensitätswerte in eine Falschfarbenskala umgewandelt um eine noch anschaulichere Darstellung der Polymerverteilung zu erhalten. Es zeigt sich, dass die Verteilung nicht homogen zu sein scheint: Es gibt lokal dichtere (orange-rote) Bereiche und Bereiche mit einer weniger dichten Polymermatrix (blau).

Diese Information kann z.B. mittels einer Rasterelektronen-Mikroskopie- (REM-) Aufnahme nicht erhalten werden, mit der das reine Oberflächenprofil der Probe abgebildet wird. In REM-Aufnahmen erscheinen

daher die Filament-Zwischenräume homogen und vollständig gefüllt. Das Vorliegen unterschiedlich hoher Polymerkonzentrationen eröffnet daher neue Aspekte zum Verständnis der mechanischen Eigenschaften von polymermodifiziertem Textilbewehrtem Beton.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die konfokale Raman-Mikroskopie (CRM) stellt ein effektives Verfahren sowohl zur morphologischen als auch zur chemischen Charakterisierung von Materialien dar. Unter ihrer Zuhilfenahme lassen sich selbst komplexe organisch-mineralische Proben untersuchen, wie der hier vorgestellte polymermodifizierte Textilbewehrte Beton. Mit relativ geringem präparativen Aufwand und unter Standardbedingungen – im Gegensatz z.B. zur Rasterelektronen-Mikroskopie – kann auf elegante Art und Weise die räumliche Verteilung ramanaktiver Verbindungen halbquantitativ ermittelt und visualisiert werden.

Die Ergebnisse sollen durch Untersuchungen an weiteren Polymersystemen verifiziert und mit den physikalisch-mechanischen Eigenschaften der damit hergestellten Bauteile korreliert werden. Die Erfahrungen aus den hier vorgestellten Versuchen sollen in zukünftige CRM-Untersuchungen einfließen. Durch optimierte Präparationstechnik und Datenverarbeitung kann damit eine größere Informationsdichte erreicht werden.

Danksagung

Die Autoren danken für die finanzielle Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 532 „Textilbewehrter Beton – Grundlagen für die Entwicklung einer neuartigen Technologie“ (sfb532.rwth-aachen.de).

Literaturhinweise:

- [1] J. Hegger, S. Voss, *Textile Reinforced Concrete – Bearing Behavior, Design, Applications*, Proceedings 3rd International Conference on Composites

in Construction, Lyon, France, 2005

- [2] M. Curbach (Ed.), *Textile Reinforced Structures*, Proceedings of the 2nd Colloquium, 29.9.2003-1.10.2003, Dresden
- [3] M. Raupach, J. Brockmann, *Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von textilbewehrtem Beton: Chemische und mechanische Beanspruchung von Textilien aus Glas*, Beton, 52 (2002), Nr. 2, 72
- [4] B. Walk-Laufer, M. Raupach, M. Schleser et al., *The Interconnection Between Inner Filaments of Textile Reinforcement by Means of Polymer Modified Concrete*, Proceedings of the 1st International Conference on Innovative Materials and Technologies for Construction and Restoration, Lecce, Italy, 2004
- [5] M. Minsky, *Microscopy apparatus*, US-Patent-Nr. US 3,013,467
- [6] W. Schmidt, *Optische Spektroskopie*, Wiley-VCH, 2. Auflage, 2000

Ansprechpartner:

Dr. Rainer Bornemann
Universität Karlsruhe (TH)
Lichttechnisches Institut
Kaiserstraße 12
D-76131 Karlsruhe
Tel. 0721/608-2547
Fax 0721/358149
rainer.bornemann@lti.uni-karlsruhe.de
Internet: www.lti.uni-karlsruhe.de



Dr. Bernd Walk-Laufer
Rhein-Chemotechnik
GmbH, Forschung und
Entwicklung
Gewerbepark Sieben-
morgen 8
53547 Breitscheid
Tel. 02638/9317-21
Fax 02638/9317-23
eMail: walk@rhein-chemotechnik.com
Internet: www.rhein-chemotechnik.com



Prof. Michael Raupach
Institut für Bauforschung
der RWTH Aachen (ibac)
Schinkelstraße 3
52062 Aachen
Tel. 0241/80-95104
Fax 0241/80-92139
eMail: raupach@ibac.rwth-aachen.de
Internet: www.ibac.rwth-aachen.de



www.photonik.de ▶ Webcode 4007