

NMR-Methoden zur Charakterisierung der Ölalterung

zur Erlangung des akademischen Grades einer
DOKTORIN DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Eva Förster
aus Bad Kreuznach

Referent: Prof. Dr.-Ing. Hermann Nirschl
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Hans Hasse
Tag der mündlichen Prüfung: 25. Januar 2019

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Zeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Hermann Nirschl. Er gab mir nicht nur alle Freiheiten bei der Arbeitsgestaltung, auch hatte er jederzeit ein offenes Ohr und stand für Diskussionen zur Verfügung. Herrn Prof. Dr.-Ing. Hans Hasse danke ich für die Übernahme des Korreferats und für sein entgegengebrachtes Interesse an meiner Arbeit.

Prof. Dr. Gisela Guthausen danke ich für die gute Zusammenarbeit. Sie gab mir die Möglichkeit als Ingenieurin einmal etwas vollkommen Neues zu lernen. Dabei war sie stets bereit, ihr umfangreiches Fachwissen und ihren großen Ideenreichtum mit mir zu teilen und so konstruktiv zu meiner Arbeit beizutragen. Ohne sie wäre diese Arbeit so nicht möglich gewesen.

Die Zusammenarbeit mit verschiedenen Projektpartnern aus Forschung und Industrie hat mir große Freude bereitet. Ich bedanke mich besonders bei Dr.-Ing. Harald Anlauf, Herrn Steffen Bots, Herrn Carsten Heine, Herrn Weismann und Frau Tanja Vetter (OELCHECK GmbH, Brannenburg), Herrn Dr. Armin Schmidt (HYDAC INTERNATIONAL GmbH, Sulzbach/Saar) und Herrn Peter Krause (Wolftechnik Filtersysteme GmbH & Co.KG).

Herrn Prof. Dr. Esteban Anoardo, Frau Dr. Carla Cecilia Fraenza und dem Rest der Arbeitsgruppe möchte ich für die herzliche Aufnahme und die hervorragende fachliche Betreuung an der Universidad Nacional de Córdoba danken. Sie haben dafür gesorgt, dass ich mich vom ersten Tag an willkommen fühlte.

Ferner richtet sich mein Dank an meine ehemaligen Studenten, die im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten und Tätigkeiten als Hilfswissenschaftler maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Hervorheben möchte ich an dieser Stelle: Frank Rhein, Sarah Lüken, Jan Küstner, Heiko Baumann, Michael Dursch und Arne Simon.

Meinen Kolleginnen und Kollegen am MVM (alle NMR'ler eingeschlossen) danke ich für anregende Diskussionen und die freundschaftliche Atmosphäre. Gerne werde ich mich an die Wanderseminare und das ein oder andere Feierabendbierchen zurückerinnern.

Ein großer Dank geht zudem an Hans Guigas und Thomas Reutter. Durch sie erfuhr ich große Unterstützung beim Aufbau von Anlagen. In diesem Zusammenhang danke ich weiterhin der mechanischen (stellvertretend dafür Olaf Jörg) und elektrischen Werkstatt sowie der Partikelmesstechnik.

Dem Karlsruher House of Young Scientists (KHYS) danke ich für die finanzielle Unterstützung während meines Forschungsaufenthaltes an der Universidad Nacional de Córdoba in Argentinien.

Meiner Familie danke ich recht herzlich für ihre bedingungslose und liebevolle Unterstützung während meines gesamten Werdegangs.

Schließlich gilt es meinem Freund Matthias für seinen Rückhalt, seine aufmunternden Worte und sein offenes Ohr zu danken. Ich freue mich auf eine Zeit, in der wir mehr Zeit füreinander haben.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit ist auf dem Gebiet der Schmierstoffanalyse mittels Kernspinresonanz (engl. Nuclear Magnetic Resonance, NMR) angesiedelt. Aufgrund der komplexen Zusammensetzung der heutzutage eingesetzten Schmierstoffe sind gängige Analyseverfahren limitiert. Ein typisches Beispiel ist die Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR), bei der Signale von Frischölkomponenten wie zum Beispiel Estern mit Alterungsprodukten wie Säuren überlagern. Ein Verfahren, bei dem diese Probleme weniger stark ausgeprägt auftreten, ist die NMR. Sie ist im Vergleich zu vielen gängigen Ölanalysemethoden zerstörungsfrei, nicht-invasiv und ist nicht limitiert durch eine begrenzte Messtiefe. In der NMR existieren unterschiedliche technische Realisierungen; so eignen sich Hochfeld-NMR Geräte eher zur chemischen Strukturaufklärung, während Niederfeld-NMR Geräte, auch Time-Domain (TD) NMR genannt, aufgrund ihrer einfachen Handhabung und wegen der geringeren Kosten in Anschaffung und Unterhalt interessant für die Qualitätskontrolle (QC) sind. Vor allem in der Lebensmittelindustrie ist der Einsatz der TD-NMR zur QC weit verbreitet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Potenzial der TD-NMR zur Schmierstoff-QC anhand von Motor-, Getriebe- sowie Turbinenölen untersucht. Dabei lag der Fokus auf der Charakterisierung des molekulardynamischen Verhaltens der Öle mit steigendem Nutzungsgrad.

Mithilfe der NMR-Spektroskopie erfolgte zunächst die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung von Motorölen. Bereits mit der 1D ^1H -NMR-Spektroskopie gelang es, die nutzungsbedingte Alterung der Öle nachzuweisen. Neben dem Abbau von Additiven konnte die Bildung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAHs), die meist durch unvollständige Verbrennung entstehen, bestätigt werden. Auch vorangegangene Oxidationsprozesse ließen sich über Alkohole im Gebrauchstöl nachweisen. Detailliertere Informationen über die chemische Struktur der Motoröle lieferte die zweidimensionale homo- ($^1\text{H}-^1\text{H}$) und heteronukleare ($^1\text{H}-^{13}\text{C}$, $^1\text{H}-^{15}\text{N}$) NMR-Spektroskopie. Aus den Ergebnissen der homonuklearen NMR-Spektroskopie konnte geschlossen werden, dass die Aromaten im Frischöl eher aus kleinen Molekülen bestehen, wohingegen es sich bei den gebildeten PAHs um substituierte Verbindungen und größere Moleküle handelt. Mittels heteronuklearer ($^1\text{H}-^{13}\text{C}$, $^1\text{H}-^{15}\text{N}$) NMR-Spektroskopie wurde zum einen die Bildung von Oxidationsprodukten bestätigt, zum anderen wurden aminische Additive und deren Abbau nachgewiesen.

Bei Relaxations- und Diffusionsmessungen mittels TD-NMR werden häufig mehrere Hundert Datenpunkte erzeugt. Um aus den gemessenen Signalen charakteristische Qualitätsparameter abzuleiten, ist eine Datenreduktion unerlässlich. Die Anwendung der typischerweise verwendeten mono- und bi-exponentiellen Anpassungen lieferten weder eine gute Übereinstimmung der Fits mit den gemessenen Daten, noch sind diese Ansätze aus physikalischer Sicht zu rechtfertigen, da es sich bei Motorölen um Vielstoffgemische handelt. Hingegen lieferte die Anwendung eines Modells, basierend auf einer Γ -Verteilung für die gemessenen Diffusionsdaten eine sehr gute Übereinstimmung. Aufgrund der mathematischen Analogie zwischen dem Magnetisierungszerfall bei Relaxationsmessungen und der Signaldämpfung bei Diffusionsmessungen wurde das Γ -Modell im Rahmen dieser Arbeit so modifiziert, dass es auch zur Auswertung von Relaxationsmessungen anwendbar ist. Durch das Γ -Modell ergeben sich nun zwei physikalisch sinnvolle QC-Parameter zur Beschreibung der Messdaten und somit des Ölzustandes.

Im nächsten Schritt wurden die molekulardynamischen Eigenschaften von Motorölen unterschiedlicher Hersteller und Laufzeiten mittels TD-NMR Relaxometrie und Diffusometrie untersucht. Dabei zeigten alle Motoröle einen Anstieg der transversalen und longitudinalen Relaxationsrate sowie eine Abnahme des Diffusionskoeffizienten mit steigender Nutzungsdauer. Um die maximale Sensitivität bezüglich der Ölalterung zu ermitteln, wurde die longitudinale Relaxation mittels Fast-Field-Cycling-(FFC-) NMR bei verschiedenen Magnetfeldstärken und somit Larmorfrequenzen gemessen. Hier erwiesen sich niedrige Larmorfrequenzen als vorteilhaft, sodass die longitudinale Relaxation zur QC von Motorölen im kHz-Bereich zu messen ist. Die Verknüpfung der TD-NMR Ergebnisse mit den Parametern der üblichen Referenzanalytik ermöglichte sowohl die Bestimmung des Beitrags durch die dipolare Wechselwirkung als auch durch die Hyperfeinwechselwirkung an der Relaxationsrate. Damit konnte ein erster Ansatz zur Quantifizierung der paramagnetischen Verunreinigungen und der Viskosität aus der Relaxationsrate geliefert werden. Die Korrelation der Viskosität mit dem Diffusionskoeffizienten ergab einen nahezu linearen Zusammenhang, wobei stark beanspruchte Öle von der Geraden abwichen. Daraus lässt sich ein mögliches Ölwechselkriterium definieren.

Um eine Messvorschrift ableiten zu können, galt es herauszufinden, bei welcher Messtemperatur die maximale Sensitivität der TD-NMR gegenüber der Ölalterung

zu erwarten ist. Hier erwies sich die transversale Relaxation R_2 als relativ temperaturunabhängig, wohingegen für die longitudinale Relaxation R_1 die größten absoluten Unterschiede bei tiefen Temperaturen und für die Diffusion D bei hohen Temperaturen lagen. Hinsichtlich einer QC-Methode, die möglichst robust und ohne aufwendige Probenvorbereitung realisierbar sein soll, ist R_2 somit ein sehr vielversprechender Messparameter. Die Modellierung der Temperaturabhängigkeit mithilfe des Arrhenius-Ansatzes lieferte die entsprechenden Korrelationszeiten und Aktivierungsenergien, sodass chemische Veränderungen in den Ölen nochmals belegt werden konnten.

Im abschließenden Teil wurden die zuvor entwickelten Methoden zur Charakterisierung von Motorölen mittels TD-NMR Relaxometrie und Diffusometrie auf andere Schmierstoffe wie Getriebeöle und Turbinenöle übertragen. Öle unterscheiden sich je nach Einsatzgebiet sehr stark in ihrer chemischen Zusammensetzung. Gründe sind die vom Einsatzgebiet abhängigen Belastungen und damit verknüpft die unterschiedlichen Alterungsmechanismen. Biogasmotoröle zeigten die gleichen Tendenzen bezüglich des Relaxations- und Diffusionsverhaltens wie Motoröle aus PKW: Mit steigender Nutzungsdauer steigt die transversale Relaxationsrate während der Diffusionskoeffizient sinkt. Für Getriebeöle aus Windkraftanlagen (WKA) hingegen ergab sich kein eindeutiger Trend. Dennoch gelang es, partikuläre Verunreinigungen in WKA-Ölen mithilfe von Diffusionsmessungen nachzuweisen. So führten Partikeln zu gehinderter Diffusion, die über eine Variation der Diffusionszeit in den Messungen detektierbar ist. Für Turbinenöle waren neben dem Abbau von Additiven zudem Veränderungen sowohl im Relaxations- als auch im Diffusionsverhalten nachweisbar.

Die TD-NMR erwies sich als eine starke Analysemethode zur Charakterisierung von Ölalterungsvorgängen. Basierend auf molekulardynamischen Untersuchungen wurden zwei Qualitätsparameter - der Diffusionskoeffizient und die Relaxationsrate - zur Beschreibung des Ölzustandes abgeleitet und bezüglich der Messsensitivität gegenüber der Ölalterung optimiert.

Abstract

The present work focuses on the characterization of oil aging processes by means of Nuclear Magnetic Resonance (NMR) methods. Due to the complexity of the nowadays often used synthetic lubricants, common oil analysis methods like Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) tend to achieve their limit. One prominent example is the peak overlap when analyzing ester-containing lubricants by FT-IR. Ester groups occur at the same wavelength as organic acids, which typically are formed due to oxidation processes. To prevent this problem, oil analysis by means of NMR is a promising approach. NMR spectroscopy allows the detailed understanding of the chemical composition of oils. Furthermore, NMR is non-destructive, non-invasive and does not suffer from limited penetration depth. In contrast to high-field NMR devices, time-domain (TD) NMR devices are not only easier to handle but also cheaper in acquisition and maintenance. Especially in food industry, the use of TD-NMR devices as a quality control (QC) tool is widely spread. In the context of this work it is investigated how TD-NMR can be used for the characterization of the engine oil state and thus for QC. The focus is on the analysis of the molecular-dynamic behavior of oils with increasing runtime.

High-field NMR spectroscopy is used to study the chemical composition of oils using one-dimensional ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. 1D ^1H NMR spectra already showed aging signatures with increasing runtime. Not only the reduction of additives but also the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) was observed. The formation of PAHs most often is the result of incomplete combustion. Previous oxidation processes were also detected by the presence of alcohols in the used oils. Deeper information on the chemical structure of engine oils was provided by two-dimensional homo- (^1H - ^1H) and heteronuclear (^1H - ^{13}C , ^1H - ^{15}N) NMR spectroscopy methods. The results of homonuclear NMR spectroscopy allow the conclusion that the aromatics in the fresh oils consist of small molecules, whereas the formed PAHs are substituted compounds and thus consist of larger molecules. Heteronuclear (^1H - ^{13}C , ^1H - ^{15}N) NMR spectroscopy confirmed the formation of oxidation products as well as the depletion of aminic additives.

In the case of relaxation and diffusion measurements by TD-NMR several hundred data points are acquired. To obtain characteristic quality parameters from the

measured signal curves, data reduction is indispensable. The application of the typically used mono- and bi-exponential fits did not provide good accordance with the measured data. Furthermore, from the physical point of view, these approaches are not justifiable, since engine oils are multicomponent mixtures. In contrast, the application of a model based on a Γ distribution provided good agreement between the fit and the measured diffusion data. Based on the analogy between the magnetization decay of relaxation measurements and the signal decay of diffusion measurements, the Γ -model was modified in such a way that it is also applicable for relaxation data.

In the next step, the molecular-dynamic properties of engine oils of different manufacturers and durations were investigated by means of TD-NMR relaxometry and diffusometry. With increasing runtime, all investigated engine oils showed an increase in the transverse and longitudinal relaxation rate as well as a decrease in the diffusion coefficient. In order to determine the maximum sensitivity to oil aging, longitudinal relaxation was measured by means of fast field cycling (FFC) NMR at different magnetic field strengths. Low Larmor frequencies proved to be advantageous, leading to the conclusion that longitudinal relaxation has to be measured in the range of several kHz. Due to the provided data of the reference analysis, it was possible to determine both the contribution of the dipolar interaction and the hyperfine interaction to the overall relaxation rate. Thus, a first approach to quantify the paramagnetic impurities and viscosity from the relaxation rate is obtained. The correlation of the viscosity with the diffusion coefficient resulted in a nearly linear relationship, whereas highly stressed oils deviated from the straight line. This finding might be a first oil change criterion.

To specify a measuring guide line, the measurement temperature had to be found at which the maximum sensitivity to oil aging occurs. The transverse relaxation R_2 proved to be relatively independent of temperature, whereas for the longitudinal relaxation R_1 the largest absolute differences were at low temperatures and for diffusion D at high temperatures. With regard to a QC method, which should be as robust as possible and without complex sample preparation, R_2 is a very promising measurement parameter. The modeling of the temperature dependency using the Arrhenius approach provided good agreement with the longitudinal relaxation data. The resulting correlation times and activation energies showed clear trends with increasing oil runtime, again proving that chemical changes take place during the

useful life of engine oils.

In the last part, the transferability of the previously developed method for characterization of engine oils to other lubricants such as gear and turbine oils was investigated. Depending on their application, oils differ greatly in their chemical composition. The reason is the stress depending on the area of use and the associated different aging mechanisms. Biogas engine oils showed the same tendencies in their relaxation and diffusion behavior as automotive engine oils. With increasing runtime the transverse relaxation rate increased and the diffusion coefficient decreased. Gear oils from wind turbines (WKA) did not show clear trends. However, it was possible to detect particular impurities by means of diffusion measurements. Thus, present particles lead to hindered diffusion, which in turn was detectable by varying the diffusion time. For turbine oils, in addition to the degradation of additives, changes in the relaxation and diffusion behavior occurred.

TD-NMR proved to be a powerful analysis method for the characterization of oil aging processes. Based on the investigation of the molecular dynamics, two quality parameters - the diffusion coefficient and the relaxation rate - were found for the description of the oil condition and were optimized with respect to the measuring sensitivity to oil aging.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	I
Abstract	IV
Symbolverzeichnis	X
1 Motivation und Zielsetzung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Zielsetzung	2
2 Schmierstoffe	5
2.1 Schmierstoffzusammensetzung	5
2.1.1 Mineralöle	6
2.1.2 Teilsynthetische Basisöle	7
2.1.3 Synthetische Basisöle	8
2.1.4 Additive	9
2.2 Ölalterung	11
2.2.1 Oxidation	11
2.2.2 Additivabbau	12
2.2.3 Mechanische Belastungen	12
2.2.4 Partikuläre Verunreinigungen	12
2.2.5 Weitere Alterungsmechanismen	13
2.3 Ölanalysemethoden	13
2.3.1 Atom-Emissions-Spektroskopie	13
2.3.2 FT-IR-Spektroskopie	13
2.3.3 Viskosität	14
2.3.4 Viskositätsindex (VI)	14
2.3.5 PQ-Index	14
2.3.6 Acid Number (AN) und Base Number (BN)	14
3 Kernspinresonanz (NMR)	15
3.1 Wechselwirkungen in der NMR	16
3.2 Relaxation	17
3.2.1 Longitudinale Relaxation	19
3.2.2 Transversale Relaxation	21

3.2.3	Relaxivität	22
3.3	Diffusion	22
3.4	Einordnung der Kernspinresonanzmethoden	25
4	Material und Methoden	28
4.1	Untersuchte Öle	28
4.1.1	Motoröle	28
4.1.2	Biogasmotorenöle	31
4.1.3	Getriebeöle	31
4.1.4	Turbinenöle	32
4.2	Spektroskopiemessungen	33
4.3	Relaxationsmessungen	34
4.3.1	Messung der longitudinalen Relaxation	34
4.3.2	Messung der transversalen Relaxation	36
4.4	Diffusionsmessungen	37
4.5	Single-Sided NMR	38
5	Datenanalyse der Diffusions- und Relaxationsdaten	40
5.1	Modellierung Diffusionsdaten	40
5.1.1	Modellierung nach Stejskal und Tanner	41
5.1.2	Bi-exponentielle Beschreibung der Diffusionsdaten	41
5.1.3	Γ-Verteilung zur Beschreibung von Diffusionsdaten	42
5.1.4	Bi-Γ Verteilung zur Beschreibung von Diffusionsdaten	42
5.1.5	Vergleich der Modelle für Diffusionsdaten von Motorölen	43
5.2	Modellierung Relaxationsdaten	48
5.2.1	Inverse Laplace Transformation	48
5.2.2	Γ-Verteilung zur Beschreibung von Relaxationsdaten	49
5.2.3	Vergleich der Modelle für Relaxationsdaten von Motorölen	50
5.3	Modellierung der mittels FFC-NMR gemessenen Relaxationsdaten	53
5.3.1	Fitvergleich zur Beschreibung der magnetfeldabhängigen longitudinalen Relaxation	54
5.3.2	Modellierung der longitudinalen Relaxationsdispersion	56
6	Charakterisierung von Ölveränderungen	59
6.1	Chemische Analyse von Motorölen	59
6.1.1	1D ¹ H NMR an Motorölen	59

6.1.2	1D ^{13}C NMR an Motorölen	63
6.1.3	2D NMR-Spektroskopie an Motorölen	65
6.2	Relaxationsuntersuchungen an Motorölen	69
6.2.1	Einfluss der Öleinsatzdauer auf die transversale Relaxation . .	69
6.2.2	Einfluss der Öleinsatzdauer auf die longitudinale Relaxation .	72
6.2.3	Einfluss der Magnetfeldstärke auf die longitudinale Relaxation zur Untersuchung der Ölalterung	75
6.2.4	Korrelation der Relaxation mit etablierten Messparametern . .	76
6.3	Diffusionsuntersuchungen an Motorölen	78
6.3.1	Einfluss der Öleinsatzdauer auf die Diffusion	78
6.3.2	Korrelation der Diffusion mit der Viskosität	80
6.4	Single-Sided NMR zur Charakterisierung von Motorölen	81
7	Einfluss der Messtemperatur	84
7.1	Einfluss der Messtemperatur auf die Ölrelaxation	84
7.2	Einfluss der Messtemperatur auf die Öldiffusion	89
8	Anwendung der NMR-Methoden auf andere, industriell einge- setzte Öle	92
8.1	NMR-Untersuchungen an Biogasmotorölen	92
8.1.1	1D ^1H -Spektroskopie an Biogasmotorölen	93
8.1.2	Relaxometrie und Diffusometrie an Biogasmotorölen	94
8.2	NMR-Untersuchungen an Getriebeölen für Windkraftanlagen	96
8.2.1	1D ^1H -Spektroskopie an Getriebeölen aus Windkraftanlagen .	97
8.2.2	Relaxometrie und Diffusometrie an Getriebeölen aus Wind- kraftanlagen	99
8.2.3	Gehinderte Diffusion in Windkraftgetriebeölen	101
8.3	NMR-Untersuchungen an Turbinenölen	103
8.3.1	1D ^1H -Spektroskopie an Turbinenölen	103
8.3.2	Relaxometrie und Diffusometrie an Turbinenölen	105
9	Schlussfolgerungen und weiterführende Überlegungen	107
Literaturverzeichnis		111

Symbolverzeichnis

Lateinische Formelzeichen

A	Amplitude
A_D, A_R	Konstante
$A(T_k)$	Relaxationszeitverteilung
B_0	Statisches Magnetfeld
B_1	Hochfrequenzfeld
B_p	Polarisationsfeld
B_r	Relaxationsfeld
B_d	Detektionsfeld
c	Konzentration
c_{para}	Konzentration an paramagnetischen Substanzen
d_p	Polarisationszeit
D	Diffusionskoeffizient
$\langle D \rangle$	Mittlerer Diffusionskoeffizient
$\overline{\overline{D}}$	Diffusionstensor
E_A	Aktivierungsenergie
g	Gradientenamplitude
$G(\tau)$	Autokorrelationsfunktion
\hbar	reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum
$\hat{\mathcal{H}}$	Hamiltonoperator
$\hat{\mathcal{H}}_{CS}$	Hamiltonoperator für chemische Verschiebung
$\hat{\mathcal{H}}_{\mathcal{D}}$	Hamiltonoperator für dipolare Wechselwirkung
$\hat{\mathcal{H}}_{HF}$	Hamiltonoperator für Hyperfein-Wechselwirkung
$\hat{\mathcal{H}}_{\mathcal{J}}$	Hamiltonoperator für J -Kopplung
$\hat{\mathcal{H}}_Q$	Hamiltonoperator für Quadrupol-Wechselwirkung
$\hat{\mathcal{H}}_Z$	Hamiltonoperator für Zeeman-Wechselwirkung
I	Kernspin
k_B	Boltzmann-Konstante
m_I	Magnetquantenzahl
\mathbf{M}	Gesamt magnetisierung
\mathbf{M}_0	Gleichgewichtsmagnetisierung
$M_{x,y,z}$	Komponenten der Magnetisierung

N_A	Avogadro-Konstante
P	Wahrscheinlichkeitsverteilung
P_G	Γ -Verteilung
r	Abstand zweier Kerne
r_1	longitudinale Relaxivität
r_2	transversale Relaxivität
$\underline{\underline{R}}$	Relaxationsmatrix
R	Allgemeine Gaskonstante
R_1	Longitudinale Relaxationsrate
$R_{1,DD}$	Longitudinale Relaxationsrate durch dipolare Wechselwirkung
$R_{1,HF}$	Longitudinale Relaxationsrate durch Hyperfein-Wechselwirkung
$R_{1,Tr}$	Longitudinale Relaxationsrate durch translatorische Diffusion
$R_{1,Rot}$	Rotatorische longitudinale Relaxationsrate
R_2	Transversale Relaxationsrate
$R_{2,DD}$	Transversale Relaxationsrate durch dipolare Wechselwirkung
R_{2eff}	Effektive transversale Relaxationsrate
$R_{2,HF}$	Transversale Relaxationsrate durch Hyperfein-Wechselwirkung
s_w	Switching Time
S	Signalintensität
t	Zeit
t_M	Motorlaufzeit
t_O	Öllaufzeit
T	Temperatur
T_1	Longitudinale Relaxationszeit
T_2	Transversale Relaxationszeit
T_2^*	Relaxationszeit unter Berücksichtigung von Magnetfeldinhomogenitäten
J	Spektrale Dichte
x	Partikelradius

Griechische Formelzeichen

α	Glättungsparameter
γ	Gyromagnetisches Verhältnis
Γ	Gamma-Funktion
δ	Gradientendauer

δ_c	Chemische Verschiebung
Δ	Diffusionszeit
ϵ	Rauschniveau
η	Dynamische Viskosität
θ	Skalierungsparameter
κ	Formfaktor
μ	Reibkoeffizient
μ_0	Magnetische Feldkonstante
ν	Kinematische Viskosität
ν_0	Larmorfrequenz
ρ	Dichte
σ_G	Verteilungsbreite
τ, τ_1, τ_2	Aufenthaltszeit
τ_c	Korrelationszeit
τ_{c_0}	Korrelationszeit zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit
τ_D	Diffusionskorrelationszeit
τ_E	Echozeit
τ_R	Rotationskorrelationszeit
ω	Kreisfrequenz
ω_0	Larmor-Kreisfrequenz

Abkürzungen

BPP	Bloembergen, Pound, Purcell
COSY	Correlation Spectroscopy
CPMG	Carr-Purcell-Meiboom-Gill
EP	Extreme Pressure
FFC	Fast-Field-Cycling
FTIR	Fourier Transformations Infrarotspektroskopie
GC-MS	Gaschromatografie-Massenspektrometrie
HSQC	„Heteronuclear Single Quantum Coherence“
ICP-OES	„Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy“
ILT	Inverse Laplace Transformation
IR	Infrarot
MOUSE	„Mobile Universal Surface Explorer“

MR	„Medium-Resolution“
MRI	„Magnetic Resonance Imaging“
NMR	„Nuclear Magnetic Resonance“
NOESY	„Nuclear Overhauser Enhancement and Exchange Spectroscopy“
NP	„Non-Polarized“
PAH	„Polycyclic Aromatic Hydrocarbon“
PAO	Poly-Alpha-Olefin
PFG	„Pulsed Field Gradient“
STE	„Stimulated Echo“
PKW	Personenkraftwagen
PP	„Pre-Polarized“
PRE	„Paramagnetic Relaxation Enhancement“
TD	„Time-Domain“
TMS	Tetramethylsilan
TOCSY	„Total Correlated Spectroscopy“
VI	Viskositätsindex
WKA	Windkraftanlage
QC	„Quality Control“

1 Motivation und Zielsetzung

1.1 Motivation

Im Laufe der Jahre wurden die Umweltstandards nicht nur für Abgase sondern auch für das Ölrecycling deutlich verschärft. Gleichzeitig nimmt die Leistung und Effizienz der heute entwickelten Maschinen immer weiter zu. Folglich besteht ein großes Interesse darin, die Ölwechselintervalle bei gleichzeitig gewährleisteter Maschinenleistung zu verlängern [2]. Sowohl die Ölhersteller als auch die Maschinenentwickler streben daher längere Öllaufzeiten an. Hierzu ist zunächst die genaue Kenntnis über die Öl Zusammensetzung und die Alterungsprozesse unerlässlich. Typische Schmierstoffe bestehen aus einer Vielzahl an Additiven und einem Grundöl [3, 4]. Die spezifische Zusammensetzung des Schmierstoffs hängt dabei vor allem von den individuellen Anforderungen der Maschine ab. Aus diesem Grund existieren auf dem Markt viele verschiedene Schmierstoffe für die unterschiedlichsten Anwendungen. Für den Maschinen- aber auch Ölhersteller erschwert diese Tatsache die Vorhersage der Ölalterungsprozesse und die Rolle der Additive maßgeblich. Im Allgemeinen ist der Ölalterungsprozess eine irreversible Veränderung der physico-chemischen Eigenschaften des Öls [5]. Verschiedene Analysemethoden wurden entwickelt, um Informationen über z.B. Oxidationsreaktionen, die Viskosität, die Säure- und die Basezahl zu erhalten. Zu den wichtigsten analytischen Methoden zur Charakterisierung von Ölen zählen die Infrarot- (IR-) Spektroskopie, die Massenspektrometrie gekoppelt mit Gaschromatographie (GC-MS), die Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) sowie die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) [6–11]. Im Gegensatz zu vielen etablierten Analysewerkzeugen für die Ölcharakterisierung ist die NMR nicht-invasiv und zerstörungsfrei und ist daher nicht durch eine begrenzte Messtiefe und Oberflächeneffekte, wie z.B. optische Methoden, limitiert.

Nicht nur die NMR-Spektroskopie, auch die NMR-Relaxometrie und Diffusometrie sind in der Qualitätskontrolle (QC) bekannte Analysemethoden. Sie kommen z.B. in der Lebensmittelindustrie zur Bestimmung des Fest-Flüssig-Gehalts von Fetten [12–15], in den Materialwissenschaften zur Untersuchung von Materialeigenschaften und in der Polymer- und Elastomerindustrie zum Einsatz [16]. Hierzu werden Time-Domain- (TD-) NMR-Geräte verwendet, die deutlich platzsparender als herkömmliche Hochfeld-NMR-Spektrometer sind. Zudem sind sie kostengünstiger in

Anschaffung und Unterhalt, da keine Kryoflüssigkeiten wie Helium und Stickstoff zur Kühlung der supraleitenden Magneten notwendig sind. TD-NMR-Geräte basieren auf Permanentmagneten und nutzen, anders als Hochfeld-NMR-Geräte, meist die molekulardynamischen Eigenschaften von Stoffen, um QC oder wissenschaftliche Fragestellungen zu beantworten.

Der Einsatz von TD-NMR zur Charakterisierung des Ölzustandes in Maschinen erscheint daher besonders interessant. Das Ziel dieser Arbeit war daher die Erkundung der Möglichkeiten der TD-NMR zur Charakterisierung von Alterungsprozessen in diversen industriell eingesetzten Ölen.

1.2 Zielsetzung

Einblicke in Alterungsmechanismen von Ölen, die aufgrund der Diversifizierung komplex und vielfältig sind, stellen eine Herausforderung für die Gestaltung der Analytik dar. Um einen Beitrag zur Aufklärung dieser Mechanismen zu leisten und einen Ansatz zur QC von Ölen zu liefern, widmet sich die vorliegende Arbeit der Untersuchung von Schmierölen mittels diverser NMR-Methoden, wobei folgende Aspekte adressiert werden:

1) Charakterisierung von Alterungsvorgängen in Motorölen mittels NMR-Spektroskopie

Motoröle unterschiedlicher Laufleistung werden mittels eindimensionaler und zweidimensionaler homonuklearer (^1H - ^1H -) und heteronuklearer (^1H - ^{13}C -, ^1H - ^{15}N -) Spektroskopie hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung untersucht. Erste Untersuchungen zum Alterungsverhalten von Motorölen mittels eindimensionaler ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie wurden in [6, 17] gezeigt. Die zweidimensionale NMR-Spektroskopie dient dazu, einen tieferen Einblick in die chemische Zusammensetzung von Motorölen zu erlangen und Alterungsmechanismen aus den Spektren abzuleiten.

2) Entwicklung einer Auswertemethode für Relaxations- und Diffusionsdaten

Bei Relaxations- und Diffusionsmessungen mittels TD-NMR werden häufig hunderte von Datenpunkten akquiriert. Um aus diesen Daten einen Qualitätsparameter zu erhalten, ist eine Datenreduktion unerlässlich. Der einfachste Ansatz zur Auswertung von Relaxations- und Diffusionsdaten ist der physikalisch motivierte

mono-exponentielle Ansatz [18, 19]. Bei Ölen handelt es sich jedoch um Vielstoffgemische, sodass eine mono-exponentielle Modellierung, die streng genommen nur für Reinstoffe gilt, unzureichend ist. Ein weiterer, weit verbreiteter Ansatz zur Bestimmung von Relaxationsraten und Diffusionskoeffizienten von Mehrstoffgemischen ist die Inverse Laplace Transformation (ILT) [20]. Diese ist, bedingt durch das unvermeidliche statische Rauschen in experimentellen Daten, numerisch oft instabil [21] und zudem nicht ganz unabhängig von subjektiv zu wählenden Parametern. Zur Auswertung von Diffusionsdaten ist die Γ -Verteilung ein vielversprechender Ansatz in der Literatur [1]. Verschiedene Datenanalysestrategien werden auf die Relaxations- und Diffusionsdaten der Motoröle angewandt und hinsichtlich Fitgüte, chemisch-physikalischer Aussagekraft und numerischer Stabilität analysiert.

3) Untersuchung der molekulardynamischen Eigenschaften von Motorölen mittels Relaxometrie und Diffusometrie

Die molekulardynamischen Eigenschaften werden für verschiedene Motoröle unterschiedlicher Hersteller und Laufzeiten mittels Hochfeld- und TD-NMR-Relaxometrie und -Diffusometrie untersucht. Während die Relaxometrie Aufschluss über die intramolekulare Beweglichkeit von Molekülen gibt, wird bei der Diffusion die translatorische Beweglichkeit der Moleküle betrachtet. Relaxationsvorgänge werden durch verschiedene Wechselwirkungen beeinflusst. So können beispielsweise paramagnetische Inhaltsstoffe zu einer Relaxationszeitverkürzung führen. Durch Korrelation der Relaxationsraten mit Daten aus der Referenzanalytik wird ein Ansatz zur Quantifizierung dieser Beiträge abgeleitet. Da die longitudinale Relaxation darüber hinaus von der Larmorfrequenz abhängt, dient die Fast-Field-Cycling- (FFC-) NMR dazu, die Larmorfrequenz zu finden, bei der die maximale Sensitivität bezüglich der Ölalterung resultiert. Schließlich werden auch für die Diffusionsdaten Korrelationen mit der Referenzanalytik hergestellt und Alterungsmechanismen identifiziert.

4) Einfluss der Messtemperatur auf Relaxation und Diffusion

Da die Messtemperatur einen maßgeblichen Einfluss auf die molekulardynamischen Eigenschaften von Stoffen hat, wird in diesem Teil durch die Variation der Messtemperatur analysiert, bei welcher Temperatur die größten molekulardynamischen Unterschiede zwischen unterschiedlich stark beanspruchten Motorölen resultieren. Basierend darauf lässt sich schließlich eine Messvorschrift für Relaxations- und Diffusionsmessungen ableiten.

5) Übertragbarkeit der entwickelten Analysemethoden auf andere, industriell eingesetzte Öle

Öle variieren je nach Einsatzgebiet sehr stark in ihrer chemischen Zusammensetzung. Der Grund sind die vom Einsatzgebiet abhängigen Belastungen und die damit verknüpft unterschiedlichen resultierenden Alterungsmechanismen. Daher stellt sich die Frage, ob die am Beispiel von Motorölen aufgezeigten NMR-Methoden auf weitere, industriell eingesetzte Öle übertragbar sind. Verschiedene Biogasmotoren-, Getriebe- und Turbinenöle wurden daher untersucht und mittels NMR-Spektroskopie, Relaxometrie und Diffusometrie hinsichtlich der Ölalterung charakterisiert.

2 Schmierstoffe

Oberflächen, die sich relativ zueinander bewegen, verursachen Reibung und Verschleiß. Um dies zu verringern, sind Schmierstoffe unerlässlich. Es ist daher besonders wichtig, dass während der Konstruktion mechanischer Systeme alle Aspekte, inklusive der Wahl des Schmiermittels, von Anfang an berücksichtigt werden. Umgekehrt muss der Schmierstoffentwickler die Betriebsbedingungen und -umgebung kennen, um passende Schmierstoffe zu formulieren [22]. Aufgrund der zahlreichen Einsatzgebiete und der speziellen Anforderungen gibt es eine große Anzahl an Schmierstoffsorten, die sich z.B. nach ihren Anwendungsbereichen einteilen lassen:

- Motorenöle
- Getriebeöle
- Turbinenöle
- Hydraulikflüssigkeiten
- Kompressorenöle
- Kältemaschinenöle
- Schmierfette

Im Rahmen dieser Dissertation fand die Analyse von Ölen der drei erstgenannten Anwendungsbereiche statt, wobei das Hauptaugenmerk auf der Untersuchung von Motorölen lag. Motoröle müssen einen tragfähigen Film zwischen sich bewegenden Oberflächen bilden, sodass eine vollständige Trennung der Bauteile gewährleistet ist. Außerdem dienen sie als Korrosionsschutz und neutralisieren chemisch aggressive Verbrennungsprodukte, sorgen für eine Wärmeabfuhr und den Abtransport von partikulären Verunreinigungen zum Filter [23].

2.1 Schmierstoffzusammensetzung

Schmierstoffe bestehen zum Großteil aus einem Grundöl und zu einem deutlich kleineren Anteil aus Additiven. Typische Additivkonzentrationen liegen im Bereich zwischen < 1-20 % [8, 24]. Das Grundöl lässt sich weiter in drei Gruppen untergliedern: Mineralöle, teilsynthetische Basisöle und vollsynthetische Basisöle.

2.1.1 Mineralöle

Mineralöle werden in Raffinerien durch mehrstufige Destillation von im Erdöl befindlichen Kohlenwasserstoffen hergestellt. Bei der atmosphärischen Destillation werden zunächst Kraft- und Brennstoffe gewonnen. Der resultierende Rückstand wird dann bei der anschließenden Vakuumdestillation in mehrere Schmierölfaktionen aufgetrennt, wobei diese sich in ihrer Viskosität unterscheiden. Nach anschließender Reinigung werden schließlich die sogenannten Mineralöle erhalten, die im Wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Molekülgröße und -struktur zusammengesetzt sind. Mineralöle lassen sich in zwei chemische Grundstrukturen unterteilen: kettenförmig und ringförmig (Abbildung 2.1). Weiterhin wird zwischen gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen unterschieden. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe besitzen eine oder mehrere Doppelbindungen und sind daher besonders reaktionsfreudig. Da die chemischen Strukturen meist nicht in Reinform auftreten, sondern in Kombinationen vorliegen, wird je nach prägendem Kohlenwasserstofftyp von paraffinbasisch, naphtenbasisch bzw. aromatisch gesprochen [8, 25].

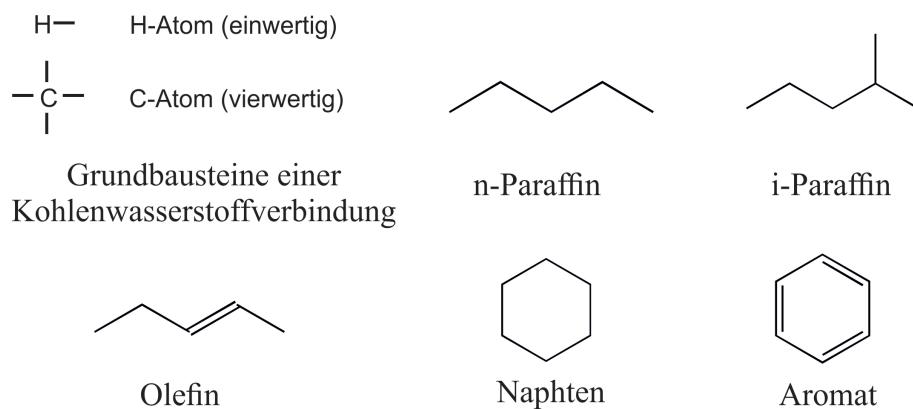


Abbildung 2.1: Grundbausteine eines Mineralöls nach [25].

Sowohl die Molekülstruktur als auch das Molekulargewicht beeinflussen das chemische und physikalische Verhalten von Kohlenwasserstoffen maßgeblich. Hier seien vor allem die Viskosität bzw. das Viskositäts-Temperatur-Verhalten, der Aggregatzustand sowie die oxidative und thermische Stabilität zu nennen. Zunehmende Molekülgrößen, zunehmende Kettenverzweigung und zunehmende intermolekulare Kohäsionskräfte haben beispielsweise eine viskositätssteigernde Wirkung. Eine höhere Molekülflexibilität wirkt sich viskositätsenkend aus. Dementsprechend ist das

Viskositäts-Temperatur-Verhalten der drei Kohlenwasserstofftypen sehr unterschiedlich: Während Naphtene und Aromaten bei höheren Temperaturen eine größere Molekülflexibilität zeigen, wirken sich höhere Temperaturen auf die sowieso recht flexiblen Paraffine kaum aus [26].

Weiterhin ist die oxidative Beständigkeit klar von der thermischen zu unterscheiden. Von oxidativer Beständigkeit wird gesprochen, wenn das Molekül stabil gegenüber Reaktionen mit Sauerstoff ist und sich so kaum Säuren bilden. Thermische Beständigkeit hingegen ist der Widerstand eines Moleküls gegen den Zerfall durch Wärmeeinwirkung. Moleküle mit Doppelbindungen neigen eher zu Reaktionen mit Sauerstoff, weswegen Paraffine und Naphtene deutlich oxidationsbeständiger sind als Olefine und Aromaten. Andererseits ist die Molekulardynamik durch Wärmeeinwirkung bei kettenförmigen Molekülen deutlich stärker ausgeprägt, wodurch es zum thermischen Zerfall kommen kann [26]. Aromaten und Naphtene sind daher thermisch wesentlich stabiler als Paraffine. Da es sich meist jedoch um Mischungen dieser Komponenten handelt, kommen Mineralöle sowohl bei sehr hohen als auch sehr tiefen Temperaturen an ihre Grenzen. Daher werden Mineralöle typischerweise dort eingesetzt, wo keine Temperaturextreme auftreten. Ein typisches Einsatzgebiet, wo Mineralöle als Basisöl dienen, sind Getriebeöle für Windkraftanlagen.

2.1.2 Teilsynthetische Basisöle

Von teilsynthetischen Ölen wird gesprochen, wenn Mineralöle einem Veredlungsschritt unterzogen wurden. Dieser kann entweder darin bestehen, dass dem Mineralöl synthetisches Grundöl zugegeben wird, oder die Mineralöle durch einen Crackprozess umgeformt und von unerwünschten Inhaltsstoffen befreit werden. Durch Hydrocracken werden aus langkettigen Molekülen bei sehr hohen Temperaturen und hohem Druck unter Wasserstoffatmosphäre kürzere Moleküle gebildet, was eine Viskositätsabnahme zur Folge hat. Außerdem werden ringförmige Moleküle aufgebrochen, sodass ausschließlich kettenförmige Moleküle vorliegen. Die Wasserstoffatmosphäre führt zur Hydrierung der ungesättigten Moleküle und somit zur Erhöhung des Anteils an paraffinischen Molekülen. Deshalb besitzen teilsynthetische Öle ein deutlich besseres Viskositäts-Temperatur-Verhalten und sind aufgrund der gesättigten Struktur zudem sehr oxidationsbeständig [27].

2.1.3 Synthetische Basisöle

Von vollsynthetischen Basisölen wird dann gesprochen, wenn die Moleküle bei der Herstellung vollständig neu synthetisiert wurden. Dadurch lassen sich bei diesen Ölen diverse Eigenschaften gezielt einstellen. Jedoch führt der vollsynthetische Ansatz zu deutlich höheren Herstellungskosten dieser Öle.

Poly-Alpha-Olefine

Bei der Synthese von Poly-Alpha-Olefinen (PAOs) wird zunächst Ethylen durch thermisches Cracken aus Mineralöl gewonnen. In weiteren Syntheseschritten mit abschließender Hydrierung werden schließlich paraffinische, gesättigte Kohlenwasserstoffmoleküle produziert (Abbildung 2.2). Poly-Alpha-Olefine stellen die am häufigsten eingesetzten vollsynthetischen Basisöle dar. Sie zeichnen sich durch ein gutes Viskositäts-Temperatur-Verhalten aus und haben darüber hinaus ein hervorragendes Tieftemperaturverhalten sowie eine gute Oxidationsbeständigkeit. Hauptanwendungsgebiet von PAOs ist der Automobilbereich [8, 28].

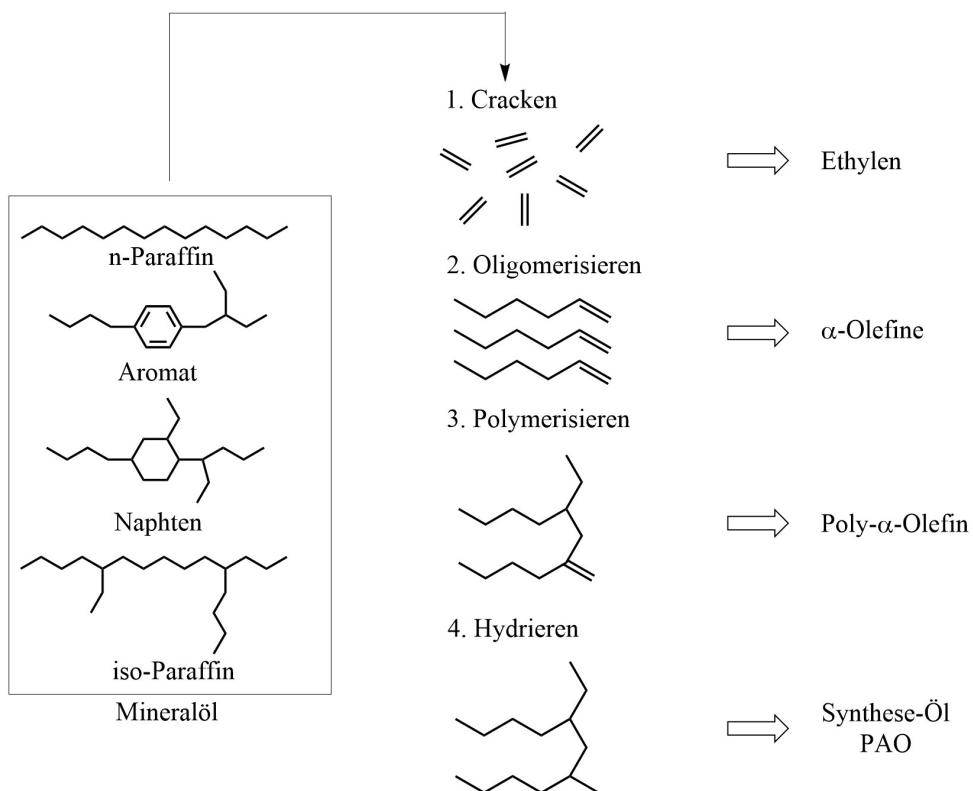


Abbildung 2.2: Schema zur Herstellung von Poly-Alpha-Olefinen (PAO) nach [27].

Ester

Ester werden durch die Reaktion eines Alkohols mit einer organischen Säure unter Abspaltung von Wasser gebildet (Abbildung 2.3).

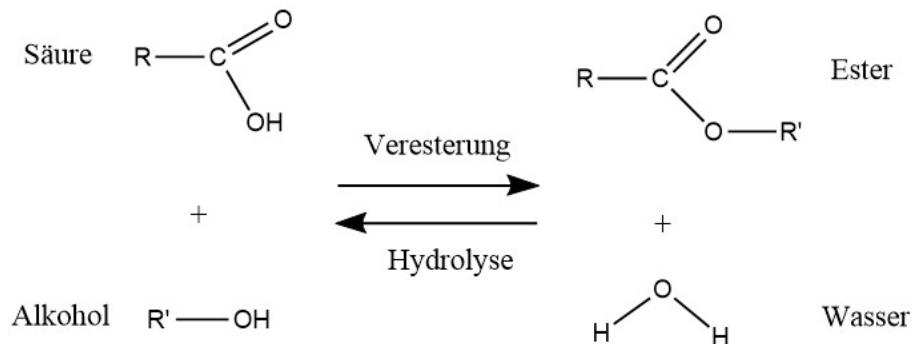


Abbildung 2.3: Reaktionsschema einer Veresterung am Beispiel einer Carbonsäure nach [28].

Sie besitzen ein gutes Viskositäts-Temperatur-Verhalten, sind sehr temperaturbeständig und haben ein gutes Benetzungsverhalten. Darüber hinaus sind sie biologisch abbaubar und daher sehr umweltfreundlich. Esterbasierte Öle finden häufig in Turbinen Anwendung oder werden als Additiv z.B. PAOs zugesetzt. Da Ester in Anwesenheit von Wasser durch eine Hydrolysereaktion (Abbildung 2.3, Rückreaktion) erneut zu Säuren und Alkoholen reagieren können, sind diese Öle nur im Hochtemperaturbereich einzusetzen, sodass die Anwesenheit von Wasser weitestgehend auszuschließen ist.

2.1.4 Additive

Additive sind synthetisch hergestellte chemische Substanzen und dienen dazu, die Eigenschaften der Grundöle zu verstärken oder auch grundlegend zu ergänzen. Die Wirkung von Additiven lässt sich in zwei Klassen unterteilen [26]:

1. Beeinflussung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Grundöle.
 - Physikalisch: z.B. Viskositäts-Temperatur-Verhalten, Niedrigtemperaturverhalten
 - Chemisch: z.B. Oxidationsbeständigkeit
2. Wirkung an Oberflächen: z.B. Reibungsminimierung, Verschleißschutz, Korrosionsschutz, etc.

Es existiert eine Vielzahl an Additiven, jedoch werden im Folgenden nur die wichtigsten Typen erwähnt. Eine Zusammenstellung der unterschiedlichen Additivtypen ist beispielsweise in [4] und [26] zu finden.

Tabelle 2.1: Übersicht über die wichtigsten Additivtypen [26, 27].

Additivtyp	Wirkungsmechanismus
Oxidationsinhibitoren	<ul style="list-style-type: none"> • Stoppen der Oxidationskettenreaktion • Minimierung der Säurebildung durch verringerte Sauerstoffaufnahme im Öl • Verhinderung katalytischer Reaktionen
Korrosionsinhibitoren	<ul style="list-style-type: none"> • Filmbildung auf Metalloberflächen • Schutz gegen Angriff durch Säuren und Laugen
Verschleißschutz (Anti-Wear)	<ul style="list-style-type: none"> • Bildung einer plastisch deformierbaren Schicht an Metalloberflächen zur Minimierung des Misch- und Grenzreibungskontaktes
Detergents/ Dispersants	<ul style="list-style-type: none"> • Erhöhung des Schmutzlöse- und Schmutztragevermögens von z.B. Ruß, Schlamm und Wasser
Neutralisatoren	<ul style="list-style-type: none"> • Neutralisation saurer Verunreinigungen z.B. aus der Verbrennung im Motor
Pourpoint-Erniedriger	<ul style="list-style-type: none"> • Verbesserung der Fließeigenschaften bei niedrigen Temperaturen durch Verhinderung der Agglomeration der Paraffinkristalle
Viskositäts-Index (VI)-Verbesserer	<ul style="list-style-type: none"> • Absenkung der Viskositäts-Temperatur-Abhängigkeit durch Einsatz von Polymermolekülen
Schauminhibitoren	<ul style="list-style-type: none"> • Verringerung des Schäumungsverhaltens durch Herabsetzen der Grenzflächenspannung
Reibungsveränderer	<ul style="list-style-type: none"> • Polare Moleküle adsorbieren an Metalloberflächen und trennen so die Oberflächen voneinander
Haftverbesser	<ul style="list-style-type: none"> • Verbesserung der Haftung an Metalloberflächen durch Erhöhung der Viskosität
Emulgatoren	<ul style="list-style-type: none"> • Besseres Emulgiervermögen von Wasser durch Herabsetzen der Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl
Demulgatoren	<ul style="list-style-type: none"> • Besseres Wasserabscheidevermögen

2.2 Ölalterung

Während des Maschinenbetriebs kommt es mit der Zeit zu einer Verringerung der Leistungsfähigkeit des Schmierstoffs. Diese ist besonders der thermisch-oxidativen und der mechanischen Beanspruchung geschuldet (Abbildung 2.4). Die chemischen Ölveränderungen lassen sich in den Additivabbau und die chemische Veränderung der Grundöle unterteilen. Typische Veränderungen der Kohlenwasserstoffe sind entweder das Ausdampfen flüchtiger Komponenten oder Oxidationsprozesse.

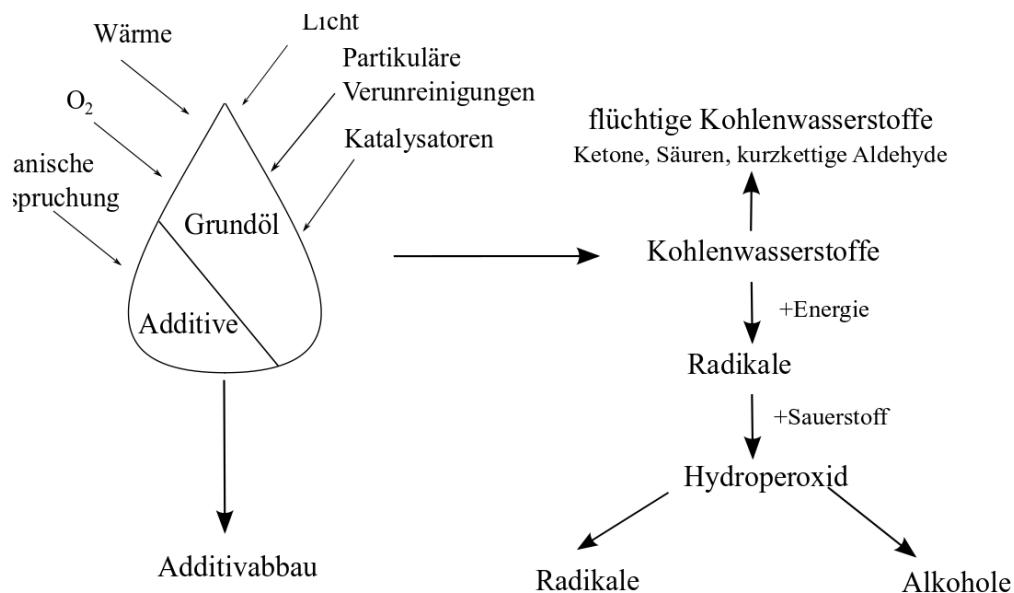


Abbildung 2.4: Schematische Ölalterung nach [25, 29].

2.2.1 Oxidation

Die Oxidation von Kohlenwasserstoffen ist eine Kettenreaktion (Abbildung 2.4, rechts). Durch Energiezufuhr bilden sich instabile Radikale, die mit Luftsauerstoff zu Hydroperoxiden reagieren. Anschließend gibt es unterschiedliche Zersetzungsmechanismen der Hydroperoxide. Hierbei sind Temperatur, Druck, Anwesenheit von Katalysatoren und Sauerstoffangebot maßgebliche Einflussfaktoren. Schließlich können ölunlösliche Produkte wie z.B. Harze und Schlämme entstehen, aber auch saure Komponenten, wie z.B. organische Säuren, gebildet werden.

Zwei Sorten von Antioxidantien werden unterschieden: Die kettenabbrechenden bzw. primären Antioxidantien (Radikalfänger) und Hydroperoxidzersetzter bzw. sekundären Antioxidantien (Synergisten) [29].

2.2.2 Additivabbau

Um dem Öl bestimmte Eigenschaften zu verleihen, werden Additive eingesetzt. Mit zunehmender Nutzungsdauer des Schmierstoffs verringert sich der Additivgehalt. Nach [29] und Referenzen dort, kann es zu folgenden Veränderungen der Additive kommen, wobei diese getrennt, aber auch gleichzeitig auftreten können:

- Erwünschte chemische Reaktionen der Additive
 - z.B. Reaktion von EP-Additiven mit Metalloberflächen
- Erwünschte physikalische Vorgänge
 - z.B. Haften von Korrosionsschutz-Additiven auf Metalloberflächen
- Unerwünschte physikalische Vorgänge
 - z.B. Auswaschung der Additive durch Wasser, Ausfällen durch Abkühlung, Austragung durch Schaum
- Zersetzung
 - z.B. Oxidationsreaktion, thermische Spaltung, hydrolytische Zersetzung
- Weitere Reaktionen
 - z.B. Additive reagieren untereinander

2.2.3 Mechanische Belastungen

Insbesondere Schmierstoffe mit Viskositäts-Index-Verbesserern sind instabil gegenüber mechanischer Scherbeanspruchung. So können langkettige Polymermoleküle bei entsprechend hohem Schergefälle zu kürzerkettigen Molekülen abgebaut werden, sodass eine Erniedrigung der Schmierstoffviskosität einhergeht.

2.2.4 Partikuläre Verunreinigungen

Typische partikuläre Verunreinigungen in Schmierstoffen sind metallischer Abrieb, Rost und von außen eingetragene Staub- und Schmutzpartikeln. Partikeln < 3 µm werden ohne Probleme im Schmierstoff dispergiert [25, 29]. Dennoch können diese Partikeln katalytisch wirken und beispielsweise Oxidationsreaktionen beschleunigen.

2.2.5 Weitere Alterungsmechanismen

Neben Oxidationsprozessen spielt in Ölen aus Verbrennungsmotoren zusätzlich die Nitration und Versäuerung eine Rolle. Bei magerer Verbrennung zum Beispiel entstehen Stickoxide, die über das „Blow-By-Gas“ ins Motoröl gelangen [23].

2.3 Ölanalysemethoden

Aufgrund der Komplexität der heute eingesetzten Schmierstoffe, ist eine Analysemethode allein nicht ausreichend, um den Schmierstoffzustand zu beurteilen. Es existiert eine Vielzahl an Analysemethoden, wobei im Folgenden die wichtigsten nach [27] kurz erläutert werden.

2.3.1 Atom-Emissions-Spektroskopie

Mithilfe der Atom-Emissions-Spektroskopie lassen sich Aussagen über anwesende Verschleißmetalle, Additive und Verunreinigungen treffen. Typischerweise wird bei den Verschleißmetallen der Eisen-, Chrom-, Nickel-, Zinn-, Aluminium-, Kupfer-, Blei-, Zink- und Molybdängehalt ermittelt. Aus diesen Werten können wiederum Rückschlüsse auf den Verschleiß des Bauteils gezogen werden. Um Informationen über verbleibende Additive oder Ölvermischung zu erhalten, wird in der Regel der Bor-, Magnesium-, Kalzium-, Phosphor-, Zink-, Molybdän-, Zinn-, Kalium- und Bariumgehalt gemessen. Silizium kann als Staub auftreten und gilt als einer der stärksten „Verschleißbeschleuniger“. Feinste Staubkörnchen reiben an den Bauteiloberflächen und führen zu Maschinenausfall. Natrium kommt häufig durch Streusalz oder Kühlwasserzusätze ins Öl und verursacht Korrosion. Allerdings sind mittels Atom-Emissions-Spektroskopie lediglich Partikeln $< 5 \mu\text{m}$ detektierbar.

2.3.2 FT-IR-Spektroskopie

Mittels FT-IR können Aussagen über Verunreinigungen wie beispielsweise Wasser, Frostschutz-Glykol, Kraftstoff und Ruß getroffen werden. Wasser und andere ölfremde Flüssigkeiten verringern die Schmierfähigkeit und den Verschleißschutz. Ruß erhöht die Viskosität wohingegen Kraftstoffe diese verringern. Dadurch verändert sich die gewünschte Schmierfilmdicke. Weiterhin gibt die FT-IR Aufschluss über die Öloxidation, Nitration und Sulfation.

2.3.3 Viskosität

Die Viskosität ist einer der wichtigsten Qualitätsparameter von Ölen. Sie gibt Hinweise auf die Schmierfähigkeit eines Ölfilms oder mögliche Vermischungen. Darüber hinaus erlaubt sie Aussagen über die hydraulischen Eigenschaften und die Pumpfähigkeit des Schmierstoffs. Typischerweise wird die Viskosität bei 40 °C und 100 °C angegeben.

2.3.4 Viskositätsindex (VI)

Der Viskositätsindex gibt Aufschluss darüber, ob der Schmierstoff noch in der Lage ist, einen stabilen Schmierfilm auszubilden. Diesem Parameter liegt zugrunde, dass sich Öle bei verschiedenen Temperaturen unterschiedlich verhalten. Je höher der Viskositätsindex (VI) ist, desto geringer ist die Temperaturabhängigkeit der Viskosität. Besonders bei Mehrbereichsölen, also Ölen die bei stark unterschiedlichen Temperaturen zum Einsatz kommen, spielt der VI eine entscheidende Rolle.

2.3.5 PQ-Index

Der „Particle Quantifier“- (PQ-) Index ist ein Maß für den Eisenverschleiß, indem magnetisierbarer Abrieb gemessen wird. Im Gegensatz zur Atom-Emissions-Spektroskopie ist diese Methode unabhängig von der Partikelgröße.

2.3.6 Acid Number (AN) und Base Number (BN)

Die AN liefert Informationen über den Anteil an sauren Bestandteilen und steigt durch Oxidation, Verbrennungsrückstände oder Verunreinigungen. Die BN gibt Aufschluss über die alkalische Additivreserve und sinkt durch Oxidation, Säureeintrag aus der Verbrennung oder Verunreinigungen.

3 Kernspinresonanz (NMR)

Die physikalische Voraussetzung der Kernspinresonanz (engl.: Nuclear Magnetic Resonance, NMR) ist, dass viele Atomkerne ein magnetisches Moment und einen Drehimpuls, den Kernspin, besitzen. Typische Atomkerne, die einen Kernmagnetismus aufweisen, sind Wasserstoff ^1H , Kohlenstoff ^{13}C , Phosphor ^{31}P und die Stickstoffisotope ^{14}N und ^{15}N . Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Betrachtung von ^1H , sodass nachfolgend lediglich auf diese eingegangen wird. Die NMR ist vor allem aus der Medizin, Chemie und Physik bekannt, gewinnt jedoch auch im Bereich der Material- und Ingenieurwissenschaften zunehmend an Bedeutung. In der Verfahrenstechnik kommt die NMR beispielsweise bei der Untersuchung von Filtrationsprozessen, dem Reaktionsmonitoring oder der Charakterisierung von Emulsionen zum Einsatz [30–32]. Aus dieser Anwendungsvielfalt ergeben sich zahlreiche Experimentmöglichkeiten, deren Grundlagen unter anderem in [33–37] nachzuschlagen sind.

Befinden sich ^1H -Atomkerne außerhalb eines Magnetfeldes, sind die Vektoren der Kernmomente zufällig angeordnet. Innerhalb eines Magnetfeldes \mathbf{B}_0 wechselwirken die magnetischen Kernmomente mit \mathbf{B}_0 . Aus quantenmechanischer Sicht können die Kernspins bezüglich ihrer magnetischen Energie nur diskrete Energiezustände annehmen. Für den Fall von ^1H mit dem Kernspin $I = 1/2$ gibt es demnach genau zwei erlaubte Zustände: $m_I = \pm 1/2$, wobei m_I die Magnetquantenzahl ist. Die Besetzung der beiden Energieniveaus folgt einer Boltzmann-Verteilung, wobei sich mehr Spins im Grundzustand als im angeregten Zustand befinden. Die Betrachtung eines Ensembles von Kernspins ergibt makroskopisch eine Gesamt magnetisierung, wobei der Magnetisierungsvektor mit der Larmor-Kreisfrequenz ω_0 , der Resonanz-Kreisfrequenz für Kerne mit dem gyromagnetischen Verhältnis γ , im externen, statischen Magnetfeld \mathbf{B}_0 um die z -Achse präzidiert:

$$\omega_0 = \gamma \mathbf{B}_0 \quad (3.1)$$

Die Raumkoordinate z verläuft in der Regel entlang des externen \mathbf{B}_0 -Feldes. Die Magnetisierung lässt sich durch den Einsatz von Hochfrequenzpulsen gezielt manipulieren. Wird z.B. ein gepulstes Hochfrequenzfeld der Induktion \mathbf{B}_1 senkrecht zu \mathbf{B}_0 geschaltet, so ist im Anschluss eine Magnetisierung, das NMR-Signal, in der x,y -Ebene messbar. Der Puls führt zu einer Auslenkung der Magnetisierung aus dem thermodynamischen Gleichgewicht. Die Rückkehr der Magnetisierung in ihren Grundzustand wird als Relaxation bezeichnet [37].

3.1 Wechselwirkungen in der NMR

Um die NMR beschreiben zu können, muss auf Ansätze aus Quantenmechanik und -statistik zurückgegriffen werden. So werden die unterschiedlich wirkenden und zum resultierenden Signal beitragenden Mechanismen zu einem Gesamthamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}$ zusammengefasst (Gleichung 3.2). Die Wechselwirkungen beschreiben die Spinzustände in Abhängigkeit vom jeweils wirkenden Mechanismus [35, 38]:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_Z + \hat{\mathcal{H}}_{CS} + \hat{\mathcal{H}}_D + \hat{\mathcal{H}}_J + \hat{\mathcal{H}}_Q + \hat{\mathcal{H}}_{HF} \quad (3.2)$$

$\hat{\mathcal{H}}_Z$ steht hierbei für die Zeeman-Wechselwirkung, $\hat{\mathcal{H}}_{CS}$ für die chemische Verschiebung, $\hat{\mathcal{H}}_D$ für die dipolare Wechselwirkung, $\hat{\mathcal{H}}_J$ für die J -Kopplung, $\hat{\mathcal{H}}_Q$ für die Quadrupol-Wechselwirkung und $\hat{\mathcal{H}}_{HF}$ für die Hyperfein-Wechselwirkung. Im Rahmen dieser Arbeit sind ausschließlich die Zeeman-Wechselwirkung, die chemische Verschiebung, die dipolare Wechselwirkung und die Hyperfein-Wechselwirkung relevant. Andere Wechselwirkungen können aufgrund ihrer geringen Größe vernachlässigt werden. Auf die quantenmechanischen Grundgleichungen wird im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen, können aber z.B. in [35] nachgeschlagen werden. Die relevanten Wechselwirkungen lassen sich wie folgt charakterisieren [38]:

- **Zeeman-Wechselwirkung $\hat{\mathcal{H}}_Z$:** Sie beschreibt die Wechselwirkung der Spins mit dem statischen Magnetfeld.
- **Chemische Verschiebung $\hat{\mathcal{H}}_{CS}$:** Die atomaren Elektronenhülle wechselwirkt mit einem angelegten äußeren Magnetfeld. Dadurch ändert sich das effektive Magnetfeld am Ort des Kernspins, sodass sich die Zustände von Kernen in unterschiedlicher elektronischer Umgebung unterscheiden. Die Detektion der resultierenden energetischen Unterschiede der Kerne wird insbesondere in der Chemie zur chemischen Strukturanalyse genutzt [39]. Die chemische Verschiebung δ_c ist eine relative, von B_0 unabhängige Größe und wird in ppm angegeben. In der Regel ist sie in Bezug auf einen Standard definiert, wobei für die ^1H -NMR-Spektroskopie Tetramethylsilan (TMS) verwendet wird. Damit ergibt sich die chemische Verschiebung aus der Differenz der ermittelten Frequenz des untersuchten Stoffs ν_s und der Resonanzfrequenz des TMS ν_{TMS} , normiert auf die Resonanzfrequenz des TMS:

$$\delta_c = \frac{\nu_{TMS} - \nu_s}{\nu_{TMS}} \cdot 10^6 \quad (3.3)$$

- **Dipolare-Wechselwirkung $\hat{\mathcal{H}}_D$:** Die homonukleare dipolare Wechselwirkung zählt zu einer der wichtigsten in der ^1H -NMR und wird durch in der Umgebung befindliche, miteinander koppelnde Kernspins verursacht.
- **Hyperfein-Wechselwirkung $\hat{\mathcal{H}}_{HF}$:** Die Hyperfeinwechselwirkung spielt nur in Anwesenheit von ungepaarten Elektronen, z.B. in paramagnetischen Substanzen eine Rolle. In diesem Fall koppeln ungepaarte Elektronenspins mit benachbarten Kernspins. Diese Wechselwirkung führt zur Relaxationszeitverkürzung und wird häufig zur Kontrastgebung im Bereich der Magnetresonanztomographie (engl. magnetic resonance imaging, MRI) genutzt [40].

3.2 Relaxation

Hochfrequente elektromagnetische Pulse stören die Gleichgewichtsmagnetisierung. Nach einem Puls benötigt ein Spinensemble eine gewisse Zeit, um die Gleichgewichtsmagnetisierung \mathbf{M}_0 in \mathbf{B}_0 wieder zu erlangen. Dieser Vorgang wird als Relaxation bezeichnet, wobei zwischen der transversalen (x, y -Ebene) und der longitudinalen (z -Ebene) Relaxation unterschieden wird. Insbesondere für materialwissenschaftliche und molekulardynamische Untersuchungen, wie auch Qualitätskontrolle (QC), ist die Messung der Relaxation ein besonders vielversprechender Ansatz. Die Grundlagen sind unter anderem in [35, 36, 39, 41] zu finden. Die Rückkehr der Magnetisierung ins thermodynamische Gleichgewicht wird über die Bloch-Gleichungen beschrieben [42, 43]. Eine Erweiterung der allgemeinen Bloch-Gleichung ist die Bloch-Torrey-Gleichung, bei der zusätzlich die Diffusion über den Diffusionstensor $\overline{\overline{\mathbf{D}}}$ berücksichtigt wird [18]:

$$\frac{d\mathbf{M}(t)}{dt} = \gamma \mathbf{M}(t) \times \mathbf{B}(t) - \overline{\overline{\mathbf{R}}}(\mathbf{M}(t) - \mathbf{M}_0) + \nabla(\overline{\overline{\mathbf{D}}} \nabla \mathbf{M}) \quad (3.4)$$

$$\mathbf{B}(t) = \mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_1(t) \quad (3.5)$$

$$\mathbf{M}_0 = (0, 0, M_0) \quad (3.6)$$

$$\overline{\overline{\mathbf{R}}} = \begin{pmatrix} T_2^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & T_2^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & T_1^{-1} \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

$$\overline{\overline{D}} = \begin{pmatrix} D_{11} & 0 & 0 \\ 0 & D_{22} & 0 \\ 0 & 0 & D_{33} \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

Dabei steht \mathbf{M}_0 für die Gleichgewichtsmagnetisierung, $\mathbf{M}(t)$ für den Gesamtmagnetisierungsvektor zum Zeitpunkt t und $\overline{\overline{R}}$ für die Relaxationsmatrix mit der longitudinalen Relaxationszeit T_1 und der transversalen Relaxationszeit T_2 .

Der Kehrwert der Relaxationszeit ist die Relaxationsrate. Somit ergibt sich für die longitudinale Relaxationsrate R_1 und die transversale Relaxationsrate R_2 entsprechend

$$R_1 = T_1^{-1}, \quad (3.9)$$

$$R_2 = T_2^{-1}. \quad (3.10)$$

Wie bereits in Kapitel 3.1 erwähnt, wird die Relaxation durch verschiedene Wechselwirkungen beeinflusst, wobei die Beiträge unterschiedlich stark ausgeprägt sind. Hier sind vor allem die Dipol-Dipol-Wechselwirkung und die Hyperfeinwechselwirkung von besonderer Relevanz. Zur Beschreibung dieser Wechselwirkungen werden häufig statistische Methoden herangezogen. Die Autokorrelationsfunktion $G(\tau)$, auch Gedächtnisfunktion genannt, ist eine Möglichkeit zur Beschreibung der mikroskopischen Fluktuationen (Gleichung 3.11). Der einfachste Ansatz zur Modellierung von $G(\tau)$ ist die Annahme einer exponentiellen Zerfallsfunktion (Gleichung 3.12). Die Fourier-Transformierte dieser Näherung ist dann eine Lorentzfunktion, die der spektralen Dichte $J(\omega, \tau_c)$ entspricht.

$$G(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int J(\omega) e^{i\omega\tau} d\omega \quad (3.11)$$

$$G(\tau) = G(0) \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_c}\right) \quad (3.12)$$

$$J(\omega, \tau_c) = \frac{\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2} \quad (3.13)$$

τ_c ist hierbei die Korrelationszeit und ω die Kreisfrequenz. Die Korrelationszeit τ_c beschreibt die Zeitskala der inter- und intramolekularen Fluktuationen und ist grob die mittlere Zeit zwischen zwei Bewegungen [35]. Für Flüssigkeiten geringer Visko-

sität gilt $\tau_c \ll 1/\omega_0$. Darüber hinaus hängt τ_c von der Temperatur T ab. Diese Temperaturabhängigkeit lässt sich in einem ersten Ansatz mit der Arrhenius-Gleichung beschreiben [38, 44]:

$$\tau_c = \tau_{c0} \exp\left(\frac{E_A}{RT}\right), \quad (3.14)$$

wobei τ_{c0} die Korrelationszeit zu Beginn, E_A die Aktivierungsenergie und R die allgemeine Gaskonstante mit $R = k_B \cdot N_A$ ist. k_B ist die Boltzmann-Konstante und N_A die Avogadro-Konstante.

3.2.1 Longitudinale Relaxation

Die longitudinale Relaxation, auch Spin-Gitter-Relaxation genannt, beschreibt die zeitliche Änderung der Magnetisierung entlang der z -Koordinate nach einer vorangegangenen Auslenkung aus dem thermodynamischen Gleichgewicht. Sie basiert auf der Wechselwirkung der Spins mit der Umgebung, dem sogenannten Gitter, was einen Energieübertrag zwischen Kernspinensemble und Gitter zur Folge hat. Mathematisch lässt sich dieser Vorgang durch die Integration von Gleichung 3.4 unter Vernachlässigung der Diffusion beschreiben.

$$\frac{M_z(t)}{M_0} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \quad (3.15)$$

Befinden sich keine paramagnetischen Substanzen im System, so führt in der ^1H -NMR die Dipol-Dipol-Wechselwirkung (Kapitel 3.1) zum dominanten Relaxationspfad für die longitudinale Relaxation. Die longitudinale Relaxationsrate R_1 für die Dipol-Dipol-Wechselwirkung eines ^1H -Spinsystems ist eine Funktion der Korrelationszeit τ_c , wobei diese über die spektrale Dichtefunktion (Gleichung 3.13) einfließt, und des mittleren Abstands benachbarter Kerne r . Diese Abhängigkeit kann durch das Modell nach Bloembergen, Pound und Purcell (BPP) folgendermaßen beschrieben werden [35, 45, 46]:

$$\frac{1}{T_1(\tau_c)} = \frac{3}{10} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right), \quad (3.16)$$

wobei μ_0 die magnetische Feldkonstante und \hbar das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum ist.

Sind zudem paramagnetische Substanzen anwesend, so spielt neben der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zusätzlich die Hyperfeinwechselwirkung (Kapitel 3.1) eine entschei-

dende Rolle. Diese Elektron-Proton-Wechselwirkung wird häufig genutzt, um Relaxationszeiten gezielt zu beeinflussen. Ein typisches Einsatzgebiet, bei dem dieser Effekt genutzt wird, ist die Verwendung von Kontrastmitteln in der Medizin [40, 47, 48]. Kontrastmittel besitzen häufig ungepaarte Elektronenspins, die über die Hyperfeinwechselwirkung mit benachbarten Kernspins koppeln. Fluktuieren diese Wechselwirkungen wird die longitudinale Relaxationszeit T_1 verkürzt (paramagnetic relaxation enhancement, kurz PRE) und kann schließlich zu einer Kontrastverbesserung genutzt werden. Bei der Untersuchung von Ölen werden zwar keine Kontrastmittel zugegeben, jedoch kann Abrieb ebenfalls paramagnetisch sein, so dass die fluktuierende Hyperfeinwechselwirkung auch hier eine Rolle spielt.

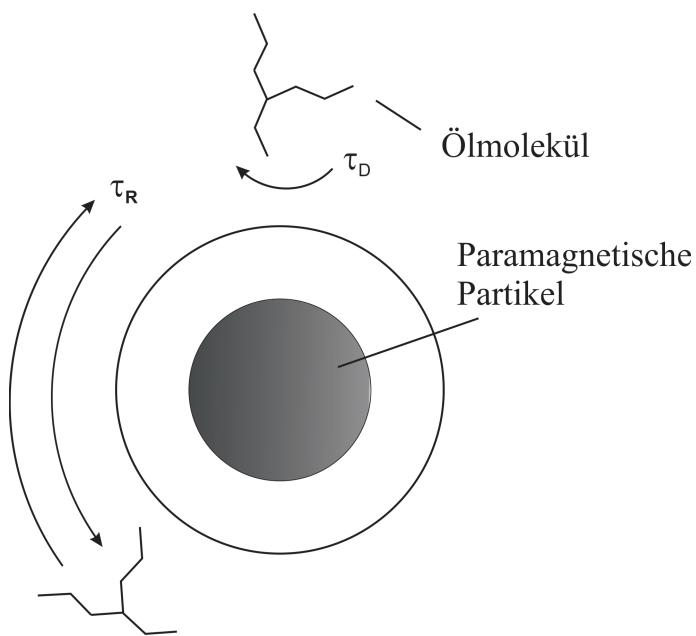


Abbildung 3.1: Veranschaulichung der Mechanismen, die zum Relaxationsbeitrag durch Hyperfeinwechselwirkung führen, am Beispiel eines Ölmoleküls (nach [49]). Die Wechselwirkung verändert sich durch Rotation der Öl moleküle (τ_R) relativ zum Elektronenspin und dessen Magnetfeld (paramagnetische Partikel). Diffusion der Moleküle (τ_D) führt dazu, dass diese in das dipolare Hyperfeinwechselwirkungsfeld gelangen.

Zur Beschreibung des Relaxationsbeitrags durch die Hyperfeinwechselwirkung werden „inner-sphere“ und „outer-sphere“ Anteile unterschieden [50–52]. Einen „inner-sphere“-Beitrag gibt es nur, wenn die paramagnetische Substanz mit dem umgebenden Medium in chemischem Austausch steht. Da dies bei den untersuchten Ölen nicht der Fall ist, spielt nur der „outer-sphere“ Beitrag eine Rolle (Abbildung 3.1).

Befindet sich ein Öl molekül in der Nähe eines ungepaarten Elektronenspins, kann sich zum einen die Ausrichtung des Moleküls relativ zum Elektronenspin (τ_R) verändern und zum anderen kann das Molekül durch Diffusion (τ_D) seinen Abstand zum ungepaarten Elektronenspin ändern, sodass es ebenfalls beeinflusst wird.

3.2.2 Transversale Relaxation

Die transversale oder auch Spin-Spin-Relaxation ist die zeitliche Änderung der Magnetisierung in der x,y -Ebene. Die Integration von Gleichung 3.4 unter Vernachlässigung von Diffusionseffekten ergibt für die Magnetisierungskomponenten in x,y -Richtung:

$$\frac{M_{x,y}(t)}{M_0} = \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (3.17)$$

Im Gegensatz zur longitudinalen Relaxation ändern sich die Besetzungsverhältnisse nicht, vielmehr resultiert ein Verlust der Phasenkohärenz des Spinnensembles, was sich in Form einer Dephasierung der einzelnen Magnetisierungskomponenten äußert. Neben fluktuiierenden Magnetfeldinhomogenitäten existieren zusätzlich auch statische Magnetfeldinhomogenitäten, sodass ortsabhängig unterschiedliche Larmor-Kreisfrequenzen ω_0 resultieren. Um diesen Effekt zu berücksichtigen wird, $1/T_2^*$ eingeführt [53].

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{\gamma \Delta B_0}{2} \quad (3.18)$$

Der zweite Term beschreibt hierbei den Beitrag der Magnetfeldinhomogenität an der Relaxationsrate. Um die transversale Relaxationsrate durch die dipolare Wechselwirkung beschreiben zu können, wird ein erweitertes BPP-Modell, benannt nach Bloembergen, Pound und Purcell [35, 46, 54] verwendet:

$$\frac{1}{T_2(\tau_c)} = \frac{3}{20} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} \left(\frac{3\tau_c}{1 + \Delta\omega^2\tau_c^2} + \frac{5\tau_c}{1 + \omega_0^2\tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_0^2\tau_c^2} \right) \quad (3.19)$$

Genauso wie für die longitudinale Relaxation, gibt es auch für die transversale Relaxation einen Beitrag, der durch die Hyperfeinwechselwirkung hervorgerufen wird. Auch hier ist lediglich der „outer-sphere“ Anteil zu berücksichtigen (Abbildung 3.1) [50].

3.2.3 Relaxivität

Zwei Relaxationsmechanismen dominieren bei den untersuchten Proben: Die homonukleare dipolare Wechselwirkung zwischen ^1H -Spins mit der resultierenden Relaxationsrate $R_{i,DD}$ wobei $i = 1$ der longitudinalen und $i = 2$ der transversalen Relaxationsrate entspricht. Sind außerdem paramagnetische Verunreinigungen vorhanden, so ist die Relaxationsrate durch die Hyperfeinwechselwirkung $R_{i,HF}$ zusätzlich zu berücksichtigen. Die Summe dieser beiden Beiträge ergibt schließlich die Gesamtrelaxationsrate R_i .

$$R_i = R_{i,DD} + R_{i,HF} \quad (3.20)$$

Aus den Kapiteln 3.2.1 und 3.2.2 geht hervor, dass die Hyperfeinwechselwirkung und damit die Gesamtrelaxationsrate von der Konzentration an vorhandenen paramagnetischen Substanzen abhängt. Mit steigender Konzentration steigt der Beitrag der Hyperfeinwechselwirkung und somit auch die Gesamtrelaxationsrate. Zwischen der Konzentration der paramagnetischen Substanzen und dem Relaxationsbeitrag besteht folgender proportionaler Zusammenhang

$$R_{i,HF} = r_i c, \quad (3.21)$$

wobei die Proportionalitätskonstante r_i auch als Relaxivität bezeichnet wird. Die Relaxivität ist ein Maß für den Beitrag der paramagnetischen Substanzen zur Gesamtrelaxation. In der MRI wird die Relaxivität verwendet, um die Leistungsfähigkeit eines Kontrastmittels zu beschreiben. Typische Anwendungsbeispiele partikulärer Kontrastmittel sind in [55, 56] zu entnehmen.

3.3 Diffusion

Diffusion ist die ungerichtete statistische Bewegung von Teilchen aufgrund ihrer thermischen Energie. Diese Bewegung wird auch als Brown'sche Molekularbewegung bezeichnet und ist in alle Raumrichtungen stochastisch verteilt (Abbildung 3.2) [57]. Es gibt eine Reihe an Standardwerken zur Diffusion, unter anderem [58, 59], sodass an dieser Stelle nur auf die für diese Arbeit notwendigen Grundlagen eingegangen wird. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Betrachtung der molekularen, translatorischen Diffusion von Molekülen innerhalb einer Flüssigkeit.



Abbildung 3.2: Stochastisches Bewegungsmuster eines Teilchens in einem unendlich ausgedehnten Medium (angepasst nach [60]).

Die mittlere Diffusionsgeschwindigkeit wird mithilfe des Diffusionskoeffizienten D beschrieben, wobei sich die freie Diffusion bzw. die Diffusion ohne Fremdeinfluss mithilfe der Smoluchowski-Einstein-Gleichung beschreiben lässt [61]:

$$D = \frac{k_B \cdot T}{\mu} \quad (3.22)$$

k_B ist die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur und μ die dissipative Interaktion zwischen diffundierenden Teilchen und Umgebung, die im weitesten Sinne auch als Reibung interpretiert werden kann. Die Anwendung der Stokes-Reibung [62] für sphärische Partikeln mit dem Radius x in einem Medium der dynamischen Viskosität η ergibt die Stokes-Einstein-Beziehung.

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot x} \quad (3.23)$$

Die „Pulsed-Field-Gradient“-NMR, kurz PFG-NMR, ermöglicht die Messung von Diffusionsvorgängen in einem Medium. Die Messung basiert grundlegend auf der Vorstellung, dass Moleküle innerhalb einer gewissen Zeit mit einem stochastischen Bewegungsmuster den Ort wechseln. Der PFG-NMR liegt die ortsabhängige Beeinflussung der Präzessionsphasen der Kernmagnetisierungen zugrunde. Hierbei ist der direkte Zusammenhang zwischen Magnetfeld und Präzessionsfrequenz der Magnetisierung zu beachten. Ist das externe Magnetfeld ortsabhängig, so ist auch die Resonanzfrequenz der Kernspins ortsabhängig. Dies wird meist in Form eines gepulsten Magnetfeldgradienten g realisiert. Während des z -Gradienten, unterscheidet sich die Resonanzfrequenz $\omega(g, z)$ ortsabhängig von der Larmorkreisfrequenz ω_0 (Abbildung 3.3).

$$\omega(g, z) = \omega_0 + \gamma \cdot g \cdot z \quad (3.24)$$

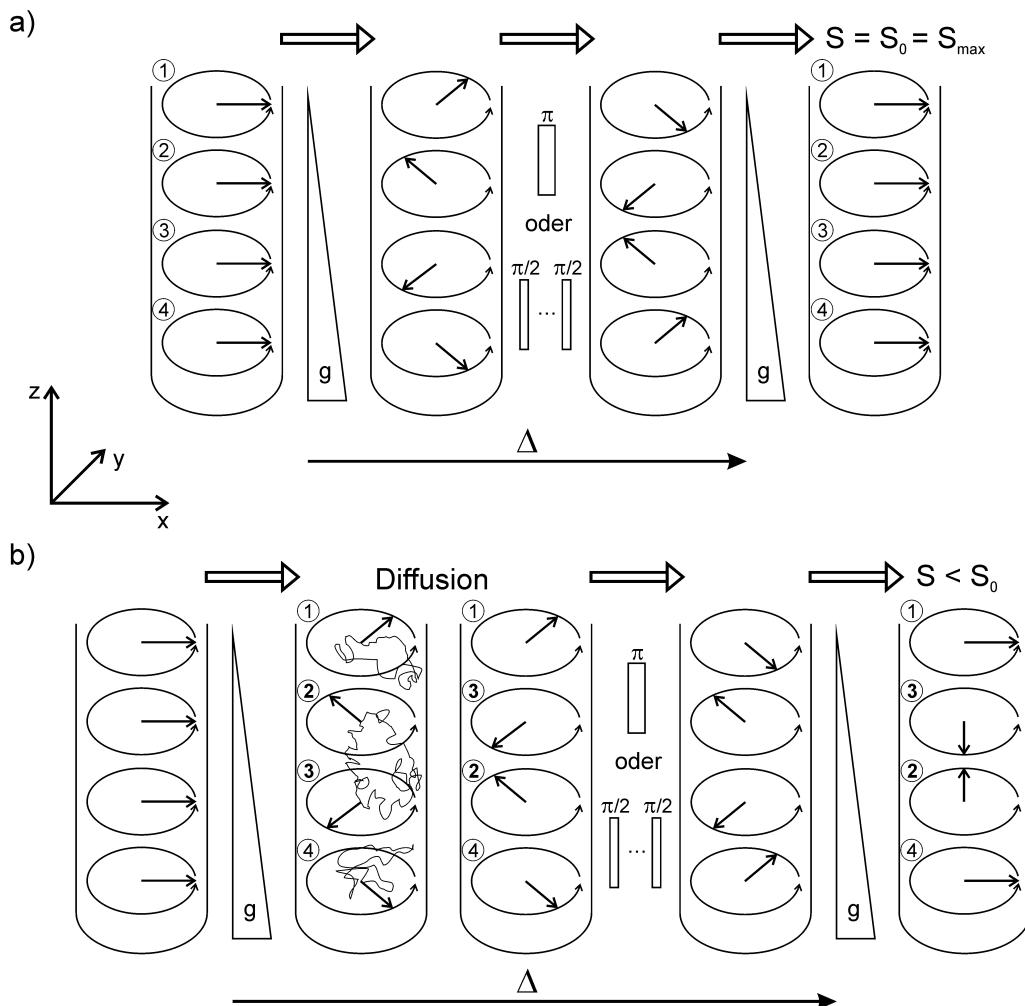


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der PFG-NMR aus [60]. Durch einen 90° -Puls befindet sich die Magnetisierung in der transversalen Ebene. Die Phase aller Magnetisierungselemente ist zu diesem Zeitpunkt identisch (Pfeile, links). Durch einen Magnetfeldgradienten g wird die Phase der einzelnen Magnetisierungselemente kodiert. (a) Findet **keine Diffusion** während der Diffusionszeit Δ statt, so werden die Magnetisierungsphasen durch einen weiteren, identischen Magnetfeldgradienten refokussiert. Es wird somit kein Signalverlust beobachtet. (b) Findet während der Diffusionszeit Δ **Diffusion** statt, indem sich Magnetisierungselement 3 nach 2 bewegt, werden die Phasen durch den zweiten Magnetfeldgradienten nicht refokussiert. Es resultiert eine Signalabnahme.

Bei Diffusionsmessungen liegt der Magnetfeldgradient meist entlang des äußeren Magnetfeldes, also in z -Richtung, wodurch die Frequenzänderung auch linear vom Ort z abhängt. Solche Frequenzunterschiede werden in einem mit ω_0 rotierenden Koordinatensystem auch als Phasenverschiebungen verstanden und als Kodierung bezeichnet. Aufgrund der unterschiedlichen Diffusionseigenschaften der untersuch-

ten Moleküle und der daraus resultierenden Ortsänderung der Kernspins führt eine anschließende Dekodierung zu einer spezifischen Signalabnahme als Funktion der Gradientenamplitude g (Abbildung 3.3) [63]. Schnell diffundierende Moleküle erzeugen eine starke Signalabnahme, wohingegen langsam diffundierende Moleküle zu einer schwachen Signalabnahme führen [46, 60].

3.4 Einordnung der Kernspinresonanzmethoden

Die NMR bietet eine Vielfalt an Möglichkeiten zur Untersuchung unterschiedlichster Fragestellungen sowohl im industriellen als auch im akademischen Bereich. Dementsprechend existieren verschiedene NMR-Apparate für die jeweiligen Anwendungsbereiche (Abbildung 3.4). Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Verwendung eines Time-Domain- (TD-) NMR-Gerätes zur Charakterisierung von Ölen.

Die Hochfeld-NMR basiert auf supraleitenden Magneten (Abbildung 3.5) und wird meist bei der chemischen Strukturaufklärung (Abbildung 3.4) verwendet. Sie ist vor allem im Unterhalt teuer, da die Magneten mithilfe von Kryoflüssigkeiten (Helium und Stickstoff) zu kühlen sind. Zudem besitzen Hochfeld-NMR-Geräte häufig ein größeres Streufeld, sodass besondere Vorsichtsmaßnahmen zu treffen sind. Die Medium-Resolution- (MR-) NMR, genauso wie die Time-Domain- (TD-) NMR basieren hingegen auf Permanentmagneten und zählen zur Gruppe der Niederfeld-NMR-Geräte. Zudem ist das Streufeld dieser Geräte meist etwas kleiner. Sie sind er-

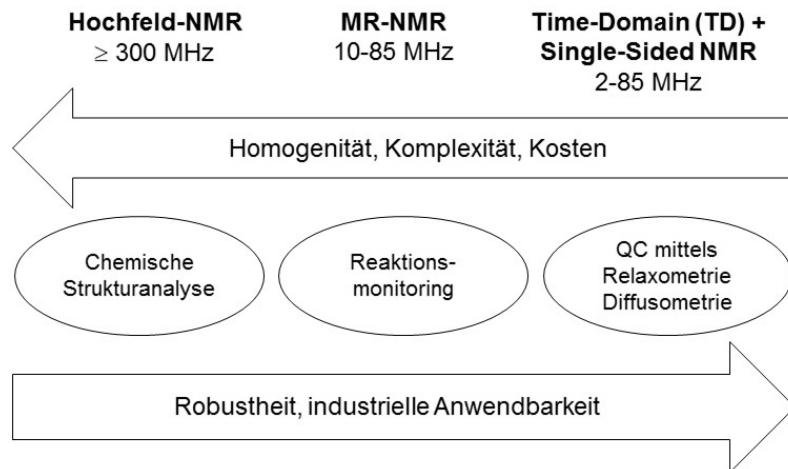


Abbildung 3.4: Einordnung der NMR-Methoden nach ihrer Magnetfeldstärke und ihrem jeweiligen Anwendungsbereich (nach [64, 65]).

heblich platzsparender und kostengünstiger, sodass diese Geräte deutlich interessanter für die industrielle Anwendung sind. MR-NMR-Apparate besitzen im Gegensatz zu TD-NMR-Geräten Shimspulen, sodass eine bessere Magnetfeldhomogenität gewährleistet ist und somit chemische Strukturaufklärung oder Reaktionsmonitoring mittels Spektroskopie erfolgen kann [64]. Industriell bereits etabliert ist die Anwendung der TD-NMR zur Qualitätskontrolle (QC). TD-NMR-Geräte zeigen eine geringere Magnetfeldhomogenität, sodass Relaxation und Diffusion gemessen werden können.

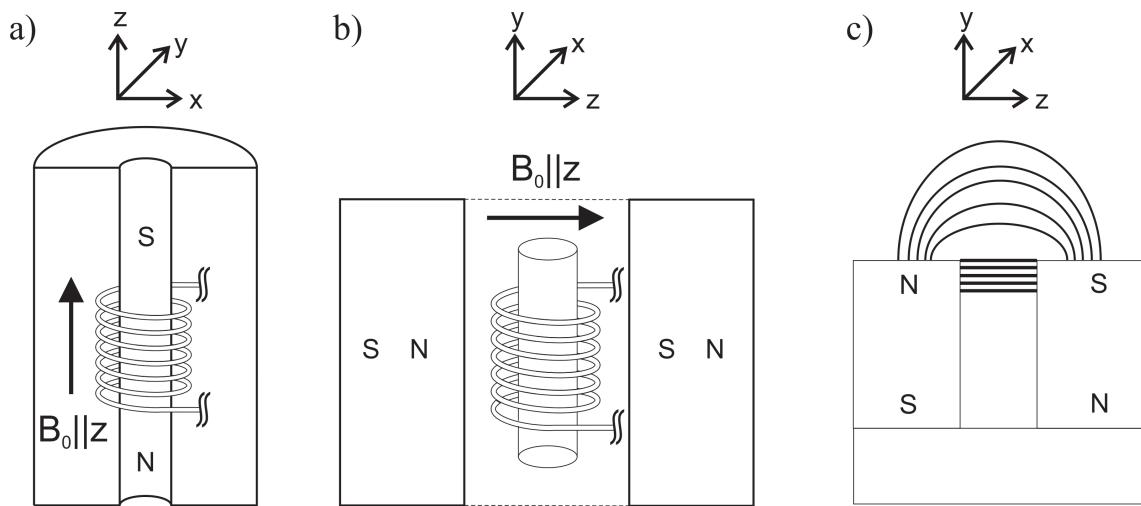


Abbildung 3.5: Verschiedene Magnetfeldanordnungen in der NMR (nach [60, 64, 66]).
 a) Typisches Beispiel für supraleitende Magnete im Hochfeld. Das Magnetfeld B_0 ist parallel zur langen Achse zylindrischer Proben. Das Radiofrequenzfeld B_1 wird orthogonal durch Spulen realisiert.
 b) Häufig in der Time-Domain- und Medium-Resolution-NMR verwendetes Magnetfelddesign. B_0 ist senkrecht zur langen Achse zylindrischer Proben.
 c) Typisches Magnetfelddesign bei Single-Sided-NMR-Sensoren. Das Magnetfeld B_0 ist im Vergleich zu anderen NMR-Apparaten sehr inhomogen. Das Radiofrequenzfeld B_1 wird durch eine Oberflächen-Spule realisiert. Die Probe befindet sich oberhalb der Spule.

Typische QC Anwendungsgebiete der TD-NMR finden sich in der Polymer- und Elastomerindustrie sowie in der Lebensmittelindustrie [16, 64, 67]. Auch im Bereich der Petrochemie hat die TD-NMR ihre Bedeutung [68–71]. Für die QC ebenso interessant ist die Single-Sided-NMR [66]. Diese Sensoren basieren ebenfalls auf Permanentmagneten, wobei ein wesentlicher Unterschied gegenüber TD-Geräten besteht: Sie besitzen ein hochgradig inhomogenes Magnetfeld, sodass die simultane Messung von Relaxations- und Diffusionsmessungen möglich ist [72]. Hauptvorteile dieser

Geräte sind die geringe Größe, die geringen Kosten in Anschaffung und Unterhalt sowie der geringe Aufwand bei der Probenvorbereitung aufgrund der relativ großen Unabhängigkeit von der Probengeometrie. Da das Probengefäß nur auf das Gerät aufgelegt wird, ist das Verfahren völlig zerstörungsfrei und nicht-invasiv. Typische Anwendungsbereiche reichen von der Qualitätskontrolle in der Lebensmittelindustrie, Reifenindustrie, Elastomerindustrie bis hin zur Untersuchung von Gemälden. Eine ausführliche Übersicht über die verschiedenen Anwendungsbereiche ist in [73] gegeben.

4 Material und Methoden

4.1 Untersuchte Öle

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung von Motorölen mittels NMR-Methoden. Dabei besteht das übergeordnete Ziel darin, einen optimalen, für die Ölalterung sensitiven, NMR-Paramater zu finden, um schließlich den Ölzustand mittels TD-NMR ermitteln zu können. Motoröle aus PKW bieten den Vorteil, dass sie relativ kurze Wechselintervalle haben, sodass schnell sichtbar gealterte Proben zur Verfügung stehen. Um die Übertragbarkeit der am Beispiel von Motorölen untersuchten NMR-Methoden auf andere, industriell eingesetzte Öle zu erkunden, wurden zudem Biogasmotorenöle, Getriebeöle aus Windkraftanlagen (WKA-Öle) und Turbinenöle untersucht. Letztere sind häufig über Jahre im Einsatz, ohne signifikante Alterungsanzeichen aufzuweisen, sodass sowohl die Beschaffung als auch die Analyse dieser Öle durch die geringen Alterungsanzeichen deutlich erschwert ist.

4.1.1 Motoröle

Vier Motoröltypen unterschiedlicher Hersteller wurden untersucht. Motoröl 1 und 4 stammen aus einem Motorenprüfstand, Motoröl 2 und 3 kamen im realen Betrieb in PKW zum Einsatz. Eine Übersicht über die jeweiligen Laufzeiten sowie Viskositäten der Motoröle 1-3 ist in Tabelle 4.1 gegeben. Die Betriebszeit der gealterten Probe des Motoröls 1 ist unbekannt. Die gealterten Proben des Motoröls 2 sind aus zwei unterschiedlichen PKW, wobei die Probe nach 30000 km einem Benzinkotor und die nach 20000 km einem Dieselmotor entnommen wurden. Motoröl 3 kam ebenfalls in einem PKW zum Einsatz, jedoch mit unbekanntem Motortyp. Die untersuchten Proben wurden nach Laufleistungen von 24000 km und 43000 km entnommen.

Von Motoröl 4 standen neun Ölproben unterschiedlicher Laufzeiten aus einem Motorenprüfstand zur Verfügung. Die Gesamtlaufzeit des Motors t_M betrug 1452 h. Nach 665 h und 1251 h wurden Ölwechsel durchgeführt (Tabelle 4.2). Um Informationen über Verunreinigungen in den Ölen zu erhalten, wurde eine Elementanalyse mittels Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) von der Fa. OELCHECK GmbH durchgeführt und die Ergebnisse zur Verfügung gestellt (Tabelle 4.3).

Tabelle 4.1: Öllaufzeiten und dynamische Viskositäten der untersuchten Motorölypen 1-3. Die Viskositäten von Motoröl 1 und 2 wurden bei 20 °C, die von Motoröl 3 bei 30 °C (markiert mit einem *) bestimmt.

Ölprobe	Öllaufzeit t_O [h]	dyn. Viskosität η bei 20 °C bzw. 30 °C* [mPa·s]
Motoröl 1	0	78
	unbekannt	100
Motoröl 2	0	97
	20000	96
	30000	71
Motoröl 3	0	98*
	24000	86*
	43000	126*

Tabelle 4.2: Überblick über die Parameter von Motorölytyp 4. Das Öl wurde in einem Motorprüfstand betrieben. Die Motorlaufzeit t_M betrug insgesamt 1452 h, wobei nach einer Motorlaufzeit von 665 h und 1256 h jeweils Ölwechsel stattfanden. Die maximale Öllaufzeit t_O betrug 648 h.

Ölprobe	Ölwechsel- intervall	Motorlaufzeit t_M [h]	Öllaufzeit t_O [h]	kin. Viskosität ν bei 40 °C [mm ² /s]
1**	1. Intervall	0	0	56
2		223	206	55
3		429	412	58
4		665	648	66
Ölwechsel				
5**	2. Intervall	845	180	57
6		1072	407	59
7		1251	591	65
Ölwechsel				
8**	3. Intervall	1365	109	57
9**		1452	196	57

Tabelle 4.3: Konzentrationen an potenziell paramagnetischen Inhaltsstoffen (Eisen Fe, Molybdän Mo und Kupfer Cu) sowie deren Gesamtkonzentration als Summe c_{para} aus der Elementanalyse (ICP-OES).

Ölprobe	Ölwechsel- intervall	Eisen Fe [g/kg]	Molybdän Mo [g/kg]	Kupfer Cu [g/kg]	c_{para} [g/kg]
1 ^{**}		0,001	0,046	0,001	0,048
2	1. Intervall	0,011	0,051	0,022	0,084
3		0,020	0,057	0,032	0,109
4		0,032	0,063	0,040	0,135
Ölwechsel					
5 ^{**}		0,008	0,053	0,011	0,072
6	2. Intervall	0,014	0,058	0,015	0,087
7		0,019	0,061	0,017	0,097
Ölwechsel					
8 ^{**}	3. Intervall	0,006	0,051	0,005	0,062
9 ^{**}		0,016	0,055	0,010	0,081

Da bekannt ist, dass PRE zur transversalen und longitudinalen Relaxation beiträgt und (super-) paramagnetischer Abrieb in Motoren auftritt, wird ein erster Ansatz gemacht: Die Konzentrationen an Eisen, Kupfer und Molybdän werden in einem „worst-case“-Szenario als vollständig (super-) paramagnetisch angenommen (Tabelle 4.3). Die Summe der Konzentrationen aus diesen drei Elementen ergibt dann die maximale Gesamtkonzentration an potenziell paramagnetischen Verunreinigungen c_{para} im Öl.

4.1.2 Biogasmotorenöle

Es wurden drei Biogasmotorenöltypen auf Mineralölbasis unterschiedlicher Hersteller mittels NMR untersucht. Für jedes Öl standen zusätzlich verschieden stark beanspruchte Ölproben zur Verfügung (Tabelle 4.4). Die kinematischen Viskositäten wurden von der Fa. OELCHECK GmbH bei 40 °C ermittelt. Von Biogasmotoröl 1 standen sieben Ölproben zur Verfügung, wobei die Laufzeit von zwei Proben unbekannt ist. Die Laufzeiten der gealterten Proben der Biogasmotorenöle 2 und 3 sind ebenfalls unbekannt. Somit kann lediglich eine qualitative Analyse bezüglich des Alterungszustandes erfolgen.

Tabelle 4.4: Öllaufzeiten und kinematische Viskositäten ν der Biogasmotoröle 1-3. Alle Viskositäten wurden bei 40 °C bestimmt.

Ölprobe	Ölzustand	kin. Viskosität ν bei 40 °C [mm ² /s]
Biogasmotoröl 1	frisch	118
	gebraucht I	128
	gebraucht II	127
	450 h	121
	600 h	123
	900 h	126
	1060 h	128
Biogasmotoröl 2	frisch	118
	gebraucht I	128
	gebraucht II	134
Biogasmotoröl 3	frisch	134
	gebraucht I	147
	gebraucht II	162

4.1.3 Getriebeöle

Weiterhin wurden drei Getriebeöltypen aus Windkraftanlagen ebenfalls unterschiedlicher Hersteller untersucht. Bei den drei Ölen handelt es sich ausschließlich um synthetische Getriebeöle. Da die Ölwechselintervalle in Windkraftgetrieben sehr lang sind, war es nicht möglich, systematisch beanspruchte Öle mit definierten Laufzeiten aus nur einer Anlage zu erhalten, um eine systematische Analyse der Alterungsmechanismen durchzuführen. Die genauen Nutzungsduern der Öle sind unbekannt.

Um dennoch einen ersten Anhaltspunkt über den Alterungsgrad und Zustand der Öle zu erhalten, wurde die von der Fa. OELCHECK GmbH zur Verfügung gestellte Referenzanalytik vergleichend herangezogen. Typische bei der Fa. OELCHECK GmbH durchgeführte Analysen für WKA-Öle sind die Elementanalyse, der Wassergehalt nach Karl Fischer, die Viskosität, der Viskositätsindex, der Schwefelgehalt, die Neutralisationszahl, die Oxidation, die Total Acid Number (TAN), die Total Base Number (TBN), der initial pH-Wert (i-pH) und die Partikelzählung. Basierend auf diesen Messergebnissen erfolgte durch die Fa. OELCHECK GmbH eine Einteilung des Alterungsgrades in drei Stufen („frisch“, „mittel“, „stark“).

Tabelle 4.5: Öllaufzeiten und kinematische Viskositäten ν der Windkraftgetriebeöle (WKA-Öle) 1 und 2. Alle Viskositäten wurden bei 40 °C bestimmt. Die Nummerierung I-III entspricht nicht dem Alterungsgrad und dient lediglich der einfacheren Zuordnung.

	Ölprobe	Ölzustand	kin. Viskosität ν bei 40 °C [mm ² /s]
WKA-Öl 1		frisch	343
		mittel I	313
		mittel II	322
		mittel III	311
		stark I	310
		stark II	305
WKA-Öl 2		frisch	326
		mittel I	321
		mittel II	339
		mittel III	321
		stark I	318
		stark II	318

4.1.4 Turbinenöle

Drei Proben eines Turbinenöls (Probe 1, Probe 2, Probe 3) unbekannter Laufzeiten wurden mittels 1D ¹H-Spektroskopie, Diffusometrie und Relaxometrie untersucht. Eine Referenzprobe in Form eines Frischöls stand nicht zur Verfügung, jedoch das Additivpaket. Dieses wurde ebenfalls mittels 1D ¹H-Spektroskopie untersucht. Auch die Viskositäten der Öle sind unbekannt. Somit ist lediglich eine qualitative Analyse dieser Öle möglich.

4.2 Spektroskopiemessungen

Der Hauptfokus dieser Arbeit liegt auf der Untersuchung der molekulardynamischen Eigenschaften von Ölen mittels TD-NMR, wobei die Spektroskopie zusätzlich dazu dient, einen Überblick über die chemische Zusammensetzung von Ölen zu erhalten. Die verwendeten Pulssequenzen zur Messung der Spektren sind in der Bruker-Spektrometersoftware Topspin standardmäßig implementiert, weswegen an dieser Stelle nicht näher auf diese eingegangen wird. Um detaillierte Information über die chemische Zusammensetzung der untersuchten Öle zu erhalten, wurden sowohl 1D als auch 2D ^1H und Heterokern NMR-Spektroskopie angewendet (Tabelle 4.6). Alle Spektroskopiemessungen der Motoröle 1 und 2 wurden mit einem 600 MHz Bruker Avance II Spektrometer am Institut für Organische Chemie (IOC/IBG-4) durchgeführt. Alle anderen, im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Ölproben wurden mit einem wide-bore 400 MHz Spektrometer der Firma Bruker (Bruker Avance 400 WB) gemessen. Sämtliche Spektroskopiemessungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Alle mittels NMR-Spektroskopie untersuchten Öle wurden in 5 mm Röhren präpariert. Hierzu wurden 200 μl der jeweiligen Ölprobe mit 400 μl deuteriertem Chloroform (CDCl_3) mit einem Deuterierungsgrad von 99,5 % verdünnt (Chloroform d von euriso-top[®]). Chloroform dient als interner Standard bei einer chemischen Verschiebung von 7,26 ppm [74].

Tabelle 4.6: Übersicht über die Spektroskopie-Experimente.

Experiment	Gemessene Parameter	Physico-Chemische Information	Infor-
1D ^1H , ^{13}C NMR: 1D-NOESY, zg	^1H , ^{13}C NMR Spektrum	chemische Verschiebung, Linienbreite, Amplitude	
2D ^1H - ^1H COSY	homonukleare Korrelationen über J -Kopplungen	chemisch nächste Nachbarn	
2D ^1H - ^1H TOCSY	absolute homonukleare Korrelationen	chemische Nachbarn	
2D ^1H - ^{13}C , ^1H - ^{15}N HSQC	heteronukleare Korrelationen	chemisch nächste Nachbarn	

4.3 Relaxationsmessungen

Hinsichtlich QC von Ölen mittels TD-NMR, wurde die Anwendbarkeit der NMR-Relaxometrie zur Charakterisierung von Ölalterungsprozessen infolge von molekulardynamischen Veränderungen in Ölen untersucht. Sowohl die longitudinale als auch transversale Relaxation wurde für verschiedene Öle unterschiedlichen Alterungsgrades gemessen. Es fanden Relaxationsmessungen im Hochfeld unter Verwendung eines wide-bore 400 MHz Spektrometers der Firma Bruker (Bruker Avance 400 WB) und im Niederfeld mit einem Bruker „the minispec“ bei 20 MHz statt, wobei der Fokus ganz klar auf der Untersuchung der Relaxationsvorgänge im Niederfeld lag. Alle Relaxationsmessungen wurden vor allem im Hinblick auf eine QC-Anwendung an unverdünnten Proben durchgeführt, um neben dem geringeren Aufwand für die Probenpräparation außerdem Informationen über die Öle im Originalzustand zu erhalten.

4.3.1 Messung der longitudinalen Relaxation

Zur Messung der T_1 -Relaxation gibt es zwei unterschiedliche Pulssequenzen, die Inversion Recovery und die Saturation Recovery (Abbildung 4.1). Bei der Inversion Recovery (Abbildung 4.1, links) wird die Magnetisierung durch einen 180° -Puls in die negative z -Richtung ausgelenkt und nach unterschiedlich langen Zeiten τ durch einen 90° -Puls in die transversale Ebene gebracht, um den FID messen zu können. Damit ist der Wiederaufbau der Magnetisierung durch die Inkrementierung von τ von Scan zu Scan messbar. Bei der Saturation Recovery Pulssequenz (Abbildung 4.1, rechts) führen viele aufeinander folgende, nicht äquidistante 90° -Pulse zu einer Sättigung des Spinsystems. In diesem Zustand ist die Gesamtmagnetisierung null. Nach einer variablen Erholungszeit erfolgt erneut ein 90° -Puls zur Erzeugung einer messbaren Quermagnetisierung. Mit steigender Erholungszeit τ ist auch hier der Wiederaufbau der Magnetisierung messbar.

Aus der BPP-Theorie ist bekannt, dass die longitudinale Relaxation von der Larmorfrequenz abhängt (Gleichung 3.16) [35, 45]. In diesem Zusammenhang stellen sich zwei Hauptfragen: Bei welcher Larmorfrequenz ist die maximale Empfindlichkeit gegenüber der Ölalterung zu erwarten und ändert sich die Dispersion der Spin-Gitter-Relaxation in Abhängigkeit vom Alterungsgrad? Zur Messung der magnetfeldabhängigen T_1 -Relaxation kam ein Stelar FC2000 Fast-Field-Cycling (FFC) NMR Relaxometer zum Einsatz. Die longitudinale Relaxationszeit wurde in

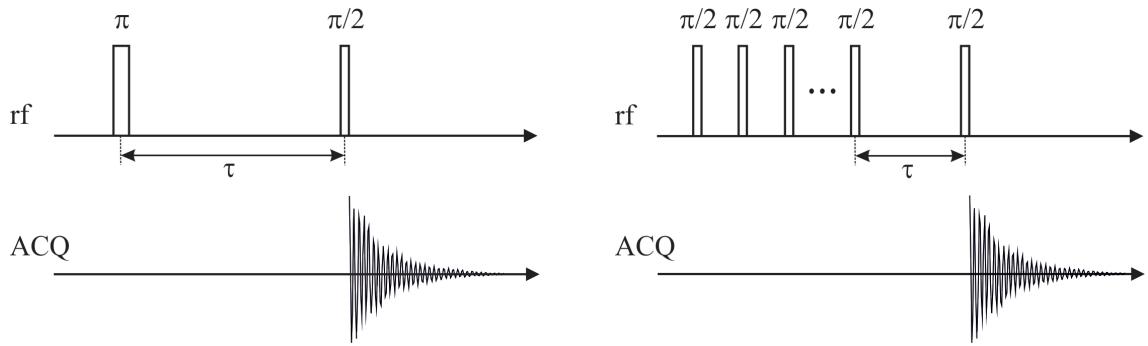


Abbildung 4.1: Pulssequenzen zur Bestimmung der longitudinalen Relaxationsrate R_1 (angepasst nach [60]). Links: Inversion Recovery. Rechts: Saturation Recovery.

einem Larmorfrequenz-Bereich von 30 kHz bis 15 MHz gemessen. Dazu wurden pre-polarized (PP) und non-polarized (NP) Pulssequenzen verwendet (Abbildung 4.3) [75]. Die PP-Sequenz dient der Messung von T_1 bei sehr niedrigen Feldstärken im kHz-Bereich, die NP-Sequenz wird im unteren MHz-Bereich angewendet und schließt die Lücke zwischen dem kHz-Bereich und dem Bereich, in dem konventionelle NMR-Relaxometer mit statischem Magnetfeld arbeiten.

Bei der pre-polarized Sequenz (Abbildung 4.2, links) findet zunächst für eine Zeit d_p eine Vorpolarisierung bei der Magnetfeldstärke B_p statt. Die Larmorfrequenz bei B_p betrug in dieser Arbeit $\nu_0(B_p)=15$ MHz. Anschließend wird die gewünschte Larmorfrequenz und dadurch die Magnetfeldstärke B_r , bei der T_1 gemessen werden soll,

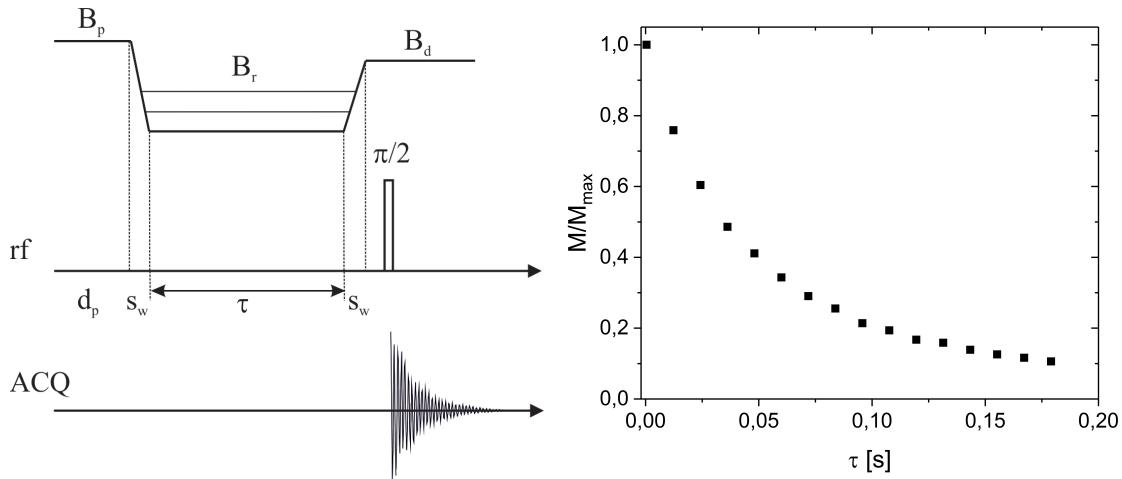


Abbildung 4.2: Pre-Polarized (PP) Pulssequenz zur Bestimmung der longitudinalen Relaxationsrate R_1 mittels FFC-NMR im kHz-Bereich (nach [75, 76]). Links: Schematisch die Pre-Polarized-Sequenz (PP). Rechts: Beispielhafter, auf das Maximum normierter Magnetisierungszerfall eines frischen Motoröls bei 30 kHz.

eingestellt. Dieser Vorgang benötigt eine kurze Zeit (hier 5 ms), die switching time s_w , bevor die relaxationsbestimmende Wartezeit τ bei B_r erfolgt. Zur Detektion des Signals bei größtmöglichen Signal-zu-Rausch- (S/N)-Verhältnis ist eine erneute Magnetfeldstärkenerhöhung auf B_d (detection field) notwendig. Bei den hier gezeigten Messungen lag dieser Wert bei einer Larmorfrequenz von 9,3 MHz. Durch einen 90°-Puls wird eine Quermagnetisierung erzeugt, die schließlich als FID detektiert wird. Der gesamte Vorgang wird für unterschiedliche τ wiederholt, bis die Magnetisierung das thermodynamische Gleichgewicht bei B_r erlangt hat. Absolut gesehen nimmt die Gesamt magnetisierung durch die Reduktion der Magnetfeldstärke ab (Abbildung 4.2, rechts).

Bei der non-polarized Sequenz ist das Magnetfeld zunächst ausgeschaltet ($B_p=0$) (Abbildung 4.3, links). Der Magnet wird auf B_r eingestellt, wodurch sich die Magnetisierung über die Zeit τ aufbaut. Zur Signalaufnahme wird das Magnetfeld auf die Stärke B_d eingestellt, ein 90°-Puls gesendet und das NMR-Signal detektiert. Durch Variieren von τ wird schließlich der gesamte Magnetisierungsaufbau gemessen (Abbildung 4.3, rechts).

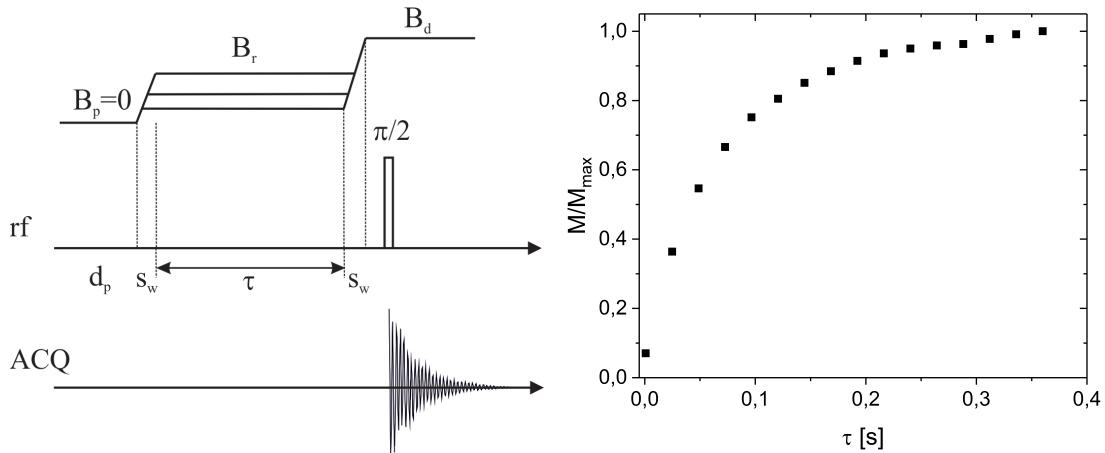


Abbildung 4.3: Non-Polarized (NP) Pulssequenz zur Bestimmung der longitudinalen Relaxationsrate R_1 mittels FFC-NMR im unteren MHz-Bereich (nach [75, 76]). Links: Schematisch die Non-Polarized-Sequenz (NP). Rechts: Beispielhafter, auf das Maximum normierter Magnetisierungsaufbau eines frischen Motoröls bei 15 MHz.

4.3.2 Messung der transversalen Relaxation

Die transversale Relaxationsrate wurde sowohl im Hochfeld bei 400 MHz als auch im Niederfeld bei 20 MHz mit der Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) Pulssequenz gemessen (Abbildung 4.4) [77, 78]. Die Magnetisierung wird zunächst durch einen

90°-Puls in die transversale Ebene ausgelenkt. Aufgrund von Magnetfeldinhomogenitäten beginnt die Magnetisierung zu dephasieren. Nach einem Zeitintervall, das der halben Echozeit ($\tau_E/2$) entspricht, erfolgt ein 180°-Puls, um die Magnetisierung zu refokussieren. Nach einer weiteren Wartezeit $\tau_E/2$ erfolgt schließlich die Akquisition des Echos, bevor die Magnetisierung erneut beginnt zu dephasieren. Nach einer weiteren Wartezeit von $\tau_E/2$ erfolgt erneut ein 180°-Puls. Während des gesamten Experiments bleibt die Zeit τ_E konstant. Die Anzahl an Echos n entspricht somit der Anzahl an 180°-Pulsen. Mit steigendem n nimmt die Intensität der Echos schließlich aufgrund der Spin-Spin-Relaxation ab.

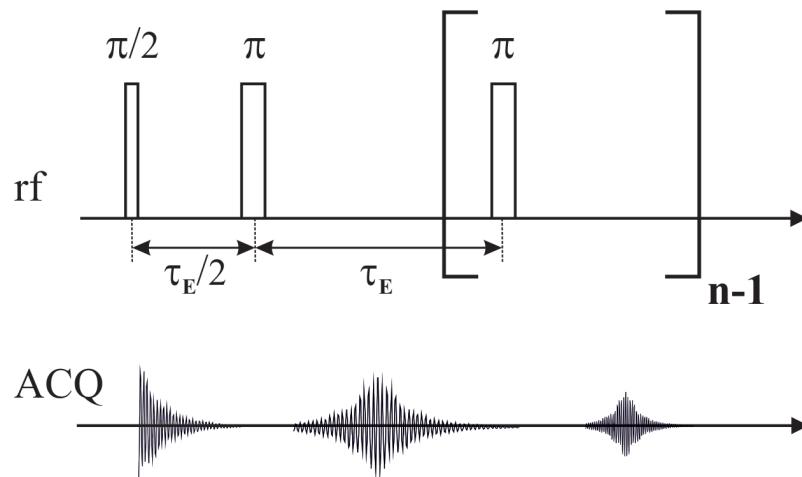


Abbildung 4.4: CPMG-Pulssequenz zur Messung der transversalen Relaxationsrate R_2 (angepasst nach [60]): Nach einem 90°-Puls erfolgt ein 180°-Puls zur Refokussierung der Magnetisierung und schließlich das Echo. n entspricht der Anzahl an Refokussierungspulsen.

4.4 Diffusionsmessungen

Zur Charakterisierung der makroskopischen molekulardynamischen Veränderungen in Ölen infolge von Alterungsvorgängen wurden die Diffusionskoeffizienten mithilfe der PFG-STE (Pulsed Field Gradient Stimulated Echo) Sequenz gemessen (Abbildung 4.5).

Durch einen 90°-Puls wird zunächst eine Quermagnetisierung erzeugt. Ein Gradientenpuls dient zur ortsabhängigen Kodierung der Präzessionsphasen. Durch einen weiteren 90°-Puls nach der Zeit τ_1 wird die Magnetisierung in z -Richtung zwischengespeichert. Dieser Puls bewirkt, dass der Betrag der Magnetisierung während der Diffusionszeit Δ nicht mehr von der häufig sehr kurzen transversalen Relaxationszeit

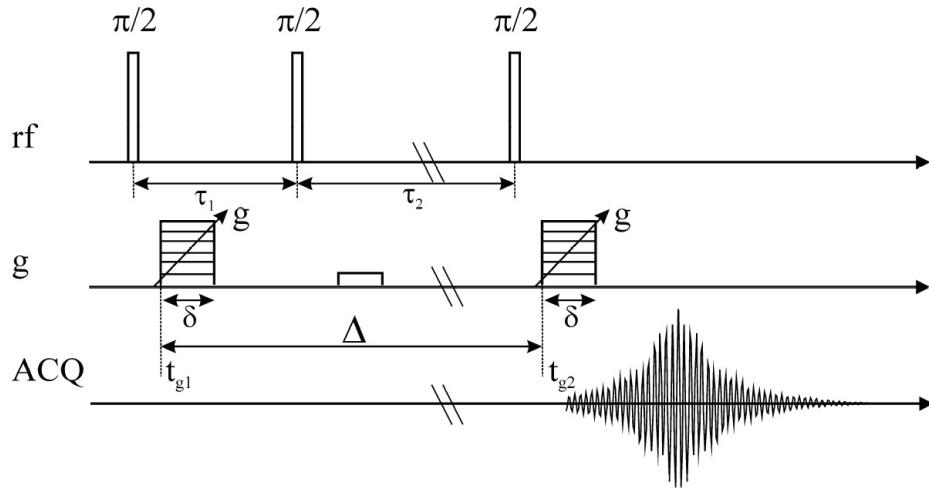


Abbildung 4.5: PFG-STE Sequenz aus [60]: Im Zeitintervall τ_1 findet die Kodierung durch den ersten Gradientenpuls statt. Durch einen 90° -Puls wird die Magnetisierung in z -Richtung zwischengespeichert und nach einer Zeit τ_2 durch einen dritten 90° -Puls ausgelesen und mithilfe eines zweiten Gradientenpulses dekodiert. Das stimulierten Echo erfolgt schließlich nach einer weiteren Zeit τ_1 .

T_2 , sondern von der oft deutlich längeren longitudinalen Relaxationszeit T_1 abhängt (Kapitel 3.2). Nach einer weiteren Wartezeit τ_2 erfolgt ein dritter 90° -Puls zum Auslesen der Magnetisierung, der zweite Gradientenpuls dient dabei der Dekodierung. Das stimulierten Echo wird schließlich nach einer weiteren Wartezeit τ_1 gemessen. Für sämtliche in dieser Arbeit untersuchte Motor- und Turbinenöle wurde die Diffusion mit einem Avance 200 SWB Tomographen der Firma Bruker bei einer Larmorfrequenz von etwa 200 MHz untersucht. Die Biogasmotoröle und Getriebeöle wurden mit einem wide-bore 400 MHz Spektrometer der Firma Bruker (Bruker Avance 400 WB) untersucht. Alle Ölproben waren für die Diffusionsmessungen unverdünnt.

4.5 Single-Sided NMR

Zur simultanen Messung der Relaxation und Diffusion wurde ein an die an der RWTH Aachen entwickelten NMR-MOUSE[®] (Mobile Universal Surface Explorer) angelehnter Single-Sided-NMR-Sensor verwendet. Die CPMG-Pulssequenz (Abbildung 4.4) erlaubt die Variation der Echozeit $2\tau_E$, wobei $2\tau_E$ die Zeit zwischen zwei Refokussierungspulsen ist. Dadurch besteht die Möglichkeit, den Einfluss der translatorischen Diffusion von der transversalen Relaxation zu unterscheiden [72]. Der Magnetisierungszerfall $M(t)$ hängt direkt von der Versuchszeit $t = n \cdot 2\tau_E$ ab:

$$M(t) = M_0 \exp \left(-t \left(R_2 + \frac{1}{12} \gamma^2 D g^2 (2\tau_E)^2 \right) \right) = M_0 \exp (-t R_{2eff}), \quad (4.1)$$

mit dem statischen, effektiven Feldgradienten g des Hauptmagnetfeldes B_0 , dem Diffusionskoeffizienten D und der effektiven Relaxationsrate R_{2eff} . Da der effektive Magnetisierungszerfall dann mono-exponentiell von der Versuchszeit t abhängt, kann für eine einfache Flüssigkeit eine kombinierte Diffusion und transversale Relaxation abgeleitet werden, die effektive Relaxationsrate R_{2eff} [72, 79]. Das in dieser Arbeit verwendete Gerät hat für ^1H -Kerne eine Larmorfrequenz von 22,5 MHz, was einem Magnetfeld von 0,528 T entspricht. Die untersuchten Ölproben wurden unverdünnt in Probenfläschchen abgefüllt und wie in Abbildung 4.6 dargestellt gemessen.



Abbildung 4.6: Foto des verwendeten Single-Sided-NMR Gerätes mit Ölprobe.

5 Datenanalyse der Diffusions- und Relaxationsdaten

Einen ebenso wichtigen Faktor wie die Datenerzeugung stellt in der Messtechnik die Datenverarbeitung und Interpretation dar. Im Folgenden werden verschiedene Datenverarbeitungsmethoden für Diffusions- und Relaxationsdaten aufgezeigt und hinsichtlich physikalisch-chemischer Aussagekraft beurteilt. Das Ziel ist es, physikalisch aussagekräftige Parameter zur bestmöglichen Beschreibung der untersuchten Öle zu erhalten. Im Hinblick auf die Anwendung der TD-NMR zur Qualitätskontrolle von Ölen sind möglichst einfache, numerisch robuste und gleichzeitig physikalisch sinnvolle Parameter zur Beschreibung des Ölalterungszustandes zu finden.

5.1 Modellierung Diffusionsdaten

Um aus den Diffusionsmessdaten eine repräsentative Messgröße zu erhalten, gibt es eine Vielzahl an Methoden zur Modellierung oder der numerischen Analyse. Bei der Untersuchung von Diffusionsvorgängen mittels Hochfeld-NMR wird das Ergebnis spektral aufgelöst gemessen, wobei die Signalintensität eine Funktion der Gradientenstärke g sowie der chemischen Verschiebung δ_c ist (Abbildung 5.1, links).

Das Ölspektrum ist von zwei markanten Signalen dominiert - dem der CH₂-Gruppen

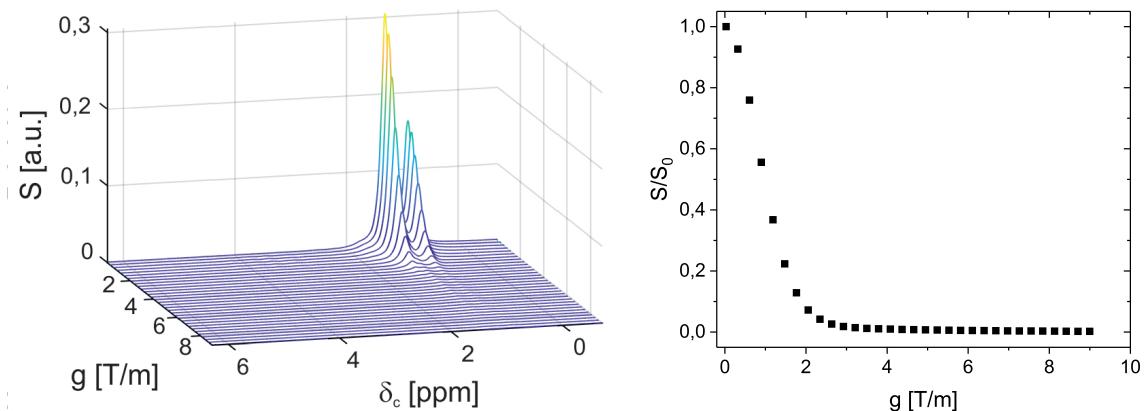


Abbildung 5.1: Diffusionsmessung an einem frischen Motoröl bei 200 MHz. Links: Signalintensität S als Funktion der Gradientenstärke g und der chemischen Verschiebung δ_c . Die Signale der CH₂- (1,3 ppm) und CH₃-Gruppen (1,1 ppm) dominieren das Spektrum. Rechts: Auf das Anfangssignal S_0 ($g=0$) normierte Signalintensität als Funktion der Gradientenstärke g für den CH₂-Peak bei 1,3 ppm.

bei 1,3 ppm sowie dem der CH₃-Gruppen bei 1,1 ppm. Diese Signale sind vor allem auf das Grundöl zurückzuführen, das größtenteils aus Kohlenwasserstoffen besteht und 80-99 % des Gesamtöls ausmacht (Kapitel 2.1). Ein erster Ansatz ist daher, lediglich den stark dominierenden Peak der CH₂-Gruppen auszuwerten. Daraus ergibt sich eine zweidimensionale Darstellung, bei der die Signalintensität nur noch eine Funktion der Gradientenstärke g ist (Abbildung 5.1, rechts). Um schließlich den Diffusionskoeffizienten und damit einen Qualitätsparameter für das Öl zu erhalten, ist eine anschließende Datenreduktion bzw. Modellierung unerlässlich.

5.1.1 Modellierung nach Stejskal und Tanner

Die einfachste und wohl bekannteste Auswertemethode von PFG-NMR Daten ist die physikalisch motivierte Datenauswertung nach Stejskal und Tanner [19]:

$$\frac{S}{S_0} = \exp\left(-(\gamma g \delta)^2 D \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right) \quad (5.1)$$

Hierbei entspricht $S(g > 0)/S_0(g = 0)$ der Signalamplitude, D dem Diffusionskoeffizienten und Δ der Diffusionszeit. Das gyromagnetische Verhältnis γ , die Gradientenstärke g und die Gradientendauer δ lassen sich zu dem Parameter $q = \gamma g \delta$ zusammenfassen. Gleichung 5.1 ist somit eine Funktion von q^2 . Der Signalzerfall verläuft hier als Funktion des quadrierten Gradienten exponentiell, wobei die Gleichung streng genommen nur für Reinstoffe gilt. Bei Ölen handelt es sich jedoch um Mehrstoffgemische, sodass der mithilfe dieser Gleichung bestimmte Diffusionskoeffizient nur eine erste Näherung darstellen kann.

5.1.2 Bi-exponentielle Beschreibung der Diffusionsdaten

Eine Erweiterung des Stejskal und Tanner Ansatzes um eine zusätzliche Komponente ergibt eine bi-exponentielle Funktion [80]. Im Modell wird davon ausgegangen, dass sich zwei Komponenten unterschiedlicher Diffusionseigenschaften in der Probe befinden. Mathematisch lässt sich dies durch das Aufsummieren zweier Diffusionsterme beschreiben.

$$\frac{S}{S_0} = A_1 \exp\left(-(\gamma g \delta)^2 D_1 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right) + A_2 \exp\left(-(\gamma g \delta)^2 D_2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right) \quad (5.2)$$

D_1 und D_2 sind dabei die Diffusionskoeffizienten der zwei Komponenten. A_1 und A_2 stellen die Amplituden der jeweiligen Diffusionsbeiträge dar.

5.1.3 Γ -Verteilung zur Beschreibung von Diffusionsdaten

Die Γ -Verteilung zur Beschreibung von Diffusionsdaten wurde erstmals von Röding et al. [1] gezeigt. Sie bietet den Vorteil, dass von einer Diffusionskoeffizientenverteilung ausgegangen wird, sodass Mehrstoffgemische physikalisch sinnvoller beschreibbar sind. Die Γ -Verteilung basiert auf der Vorstellung, dass die Diffusion einer Häufigkeitsverteilung $P(D)$ unterliegt, wodurch sich der Signalzerfall wie folgt beschreiben lässt:

$$\frac{S(k)}{S_0} = \int_0^{\infty} P(D) \exp(-kD) dD, \quad (5.3)$$

k berechnet sich über:

$$k = q^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) \quad (5.4)$$

Spezifiziert man $P(D)$ durch eine Γ -Verteilung $P_G(D; \kappa; \theta)$:

$$P_G(D; \kappa; \theta) = D^{\kappa-1} \frac{\exp\left(-\frac{D}{\theta}\right)}{\Gamma(\kappa) \theta^\kappa}, \quad (5.5)$$

mit der Gamma-Funktion Γ , dem Formfaktor κ und dem Skalierungsparameter θ und setzt P_G anstelle der Häufigkeitsverteilung $P(D)$ in Gleichung 5.3 ein, ist der Signalzerfall einfach zu beschreiben:

$$\frac{S(k)}{S_0} = (1 + k\theta)^{-\kappa} \quad (5.6)$$

Über die Definition eines mittleren Diffusionskoeffizienten $\langle D \rangle$ und einer Verteilungsbreite σ_G ergibt sich schließlich folgender Ausdruck für den Signalzerfall:

$$\frac{S(k)}{S_0} = \left(1 + \frac{k\sigma_G^2}{\langle D \rangle} \right)^{-\frac{\langle D \rangle^2}{\sigma_G^2}} \quad (5.7)$$

5.1.4 Bi- Γ Verteilung zur Beschreibung von Diffusionsdaten

Eine Erweiterung der Γ -Verteilung [1] stellt die bi- Γ -Verteilung dar. Dabei wird von zwei unterschiedlich schnell diffundierenden Anteilen ausgegangen, wobei diese jeweils Γ -verteilt sind [81, 82]. Entsprechend Gleichung 5.3 und analog zu Abschnitt 5.1.2 wird der Signalzerfall um eine Komponente erweitert:

$$\frac{S(k)}{S_0} = A_1 \int_0^{\infty} P_1(D) \exp(-kD) dD + A_2 \int_0^{\infty} P_2(D) \exp(-kD) dD, \quad (5.8)$$

wobei A_1 und A_2 , wie auch bei der bi-exponentiellen Kurvenanpassung, den Amplituden der jeweiligen Anteile entsprechen. Somit ergeben sich zwei Γ -Verteilungen P_{Gi} (mit $i=1, 2$ für die jeweiligen Anteile), die sich folgendermaßen ausdrücken lassen:

$$P_{Gi}(D_i; \kappa_i; \theta_i) = D_i^{\kappa_i - 1} \frac{\exp\left(-\frac{D_i}{\theta_i}\right)}{\Gamma(\kappa_i) \theta_i^{\kappa_i}} \quad (5.9)$$

Analog zu Gleichungen 5.6 und 5.7 ergibt sich für den Signalzerfall:

$$\frac{S(k)}{S_0} = A_1 (1 + k\theta_1)^{-\kappa_1} + A_2 (1 + k\theta_2)^{-\kappa_2}, \quad (5.10)$$

wobei die Indizes 1 bzw. 2 für den jeweiligen Signalanteil stehen.

$$\frac{S(k)}{S_0} = A_1 \left(1 + \frac{k\sigma_{G1}^2}{\langle D_1 \rangle}\right)^{-\frac{\langle D_1 \rangle^2}{\sigma_{G1}^2}} + A_2 \left(1 + \frac{k\sigma_{G2}^2}{\langle D_2 \rangle}\right)^{-\frac{\langle D_2 \rangle^2}{\sigma_{G2}^2}} \quad (5.11)$$

5.1.5 Vergleich der Modelle für Diffusionsdaten von Motorölen

Alle vier Modelle wurden angewandt und hinsichtlich Fitgüte, physikalischer Plausibilität, numerischer Stabilität und Interpretierbarkeit bezüglich eines potenziellen Qualitätsparameters für Öle miteinander verglichen (Abbildung 5.2). Zur Auswertung von Diffusionsdaten existiert in der Pro²NMR-Gruppe des KIT ein Programm, basierend auf MATLAB[®]. Zur Auswertung mittels bi- Γ Modell wurde von Williamson et al. [81] ein ebenfalls MATLAB[®]-basierter Programmcode zur Verfügung gestellt. Der einfachste Ansatz zur Kurvenanpassung von Diffusionsdaten ist der mono-exponentielle Ansatz, wobei dieser weder die Ölmessdaten ausreichend gut beschreibt, noch physikalisch rechtfertigbar ist, da von einem Einstoffsysteem ausgegangen wird. Ein großer Vorteil dieser Kurvenanpassung bezüglich der Anwendung in der QC ist dessen numerische Stabilität und die Tatsache, dass nur ein Diffusionskoeffizient und somit lediglich ein Qualitätsparameter resultiert.

Die absolute Abweichung des mono-exponentiellen Fits von den experimentellen Daten (Abbildung 5.3, links) beträgt bis zu 0,1, sodass diese Modellierung nur schwer zu rechtfertigen ist. Die Vergrößerung des steilen Teils des Signalzerfalls ($q^2 \leq 5 \text{ } \mu\text{m}^{-2}$) zeigt, dass der mono-exponentielle Fit die Messdaten auch in diesem Bereich nur unzureichend beschreibt (Abbildung 5.2, rechts). Die Darstellung des auf den An-

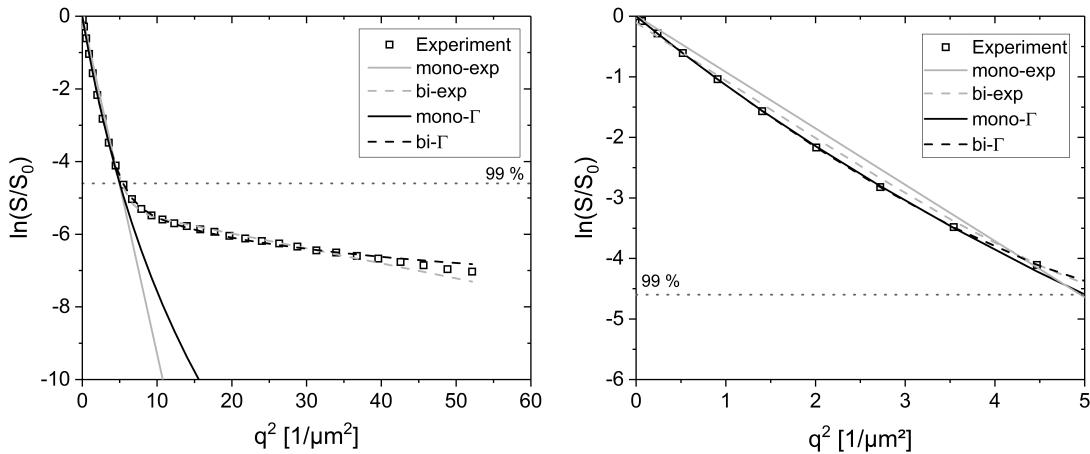


Abbildung 5.2: Links: Logarithmischer Signalzerfall des frischen, unverdünnten Motoröls 3, gemessen bei 200 MHz, wobei sich die Daten auf den CH₂-Peak beziehen. Vergleich des mono- und bi-exponentiellen Fits sowie des mono- Γ und bi- Γ Fits mit den experimentellen Daten. Oberhalb der gestrichelten dunkelgrauen Linie befinden sich 99 % der anfänglichen Signalintensität. Rechts: Vergrößerung des links gezeigten steil zerfallenden Signalzerfalls.

fangswert normierten logarithmischen Signalzerfalls ($\ln(S/S_0)$) dient zur besseren Auflösung des Bereichs nahe des Rauschens, führt jedoch häufig zu Fehlinterpretationen. Die dunkelgrau gestrichelte Linie dient somit als Stütze und zeigt an, bei welchem y -Wert bereits 99 % ($S/S_0 = 0,01$) des anfänglichen Signals zerfallen ist. Da die Intensität proportional der Anzahl an Protonen der untersuchten CH₂-Gruppen ist, sind somit oberhalb der Linie auch 99 % der im Öl befindlichen CH₂-Gruppen abgebildet. Um auch den langsam diffundierenden Teil ($q^2 = 5-50 \mu\text{m}^{-2}$) mithilfe einer Kurvenanpassung zu erfassen, bedarf es der Erweiterung um eine zweite Komponente. Der hierzu einfachste Ansatz ist der bi-exponentielle Fit (Kapitel 5.1.2). Dem bi-exponentiellen Fit liegt die Vorstellung zugrunde, dass zwei unterschiedlich schnell diffundierende Spezies vorliegen, sodass auch dieser Ansatz für Öle aus physikalischer Sicht nur schwer zu rechtfertigen ist. Numerisch beschreibt der bi-exponentielle Fit die Messdaten auf den ersten Blick gut, wobei bereits die Vergrößerung in den schnell diffundierenden Bereich deutliche Abweichungen von den Messdaten zeigt (Abbildung 5.2, rechts). Die maximalen absoluten Abweichungen liegen bei 0,08 (Abbildung 5.3, links).

Aufgrund der Tatsache, dass es sich bei Ölen um konzentrierte Mehrstoffgemische handelt, ist eine Diffusionskoeffizientenverteilung aus physikalischer Sicht zu erwarten. Hierzu wird der Γ -Fit angewandt (Abbildungen 5.2 und 5.4) und führt zu einer

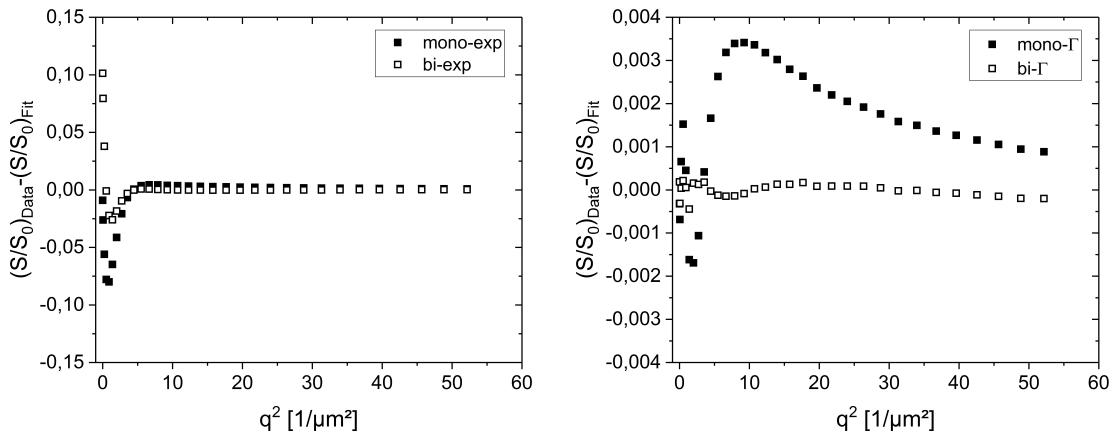


Abbildung 5.3: Links: Abweichung des mono- und bi-exponentiellen Fits von den experimentellen Daten. Rechts: Abweichung des mono- und bi- Γ Fits von den experimentellen Daten. Die Signalzerfälle werden am besten durch die Γ -Verteilungen beschrieben.

guten Übereinstimmung mit den Messdaten (Abbildung 5.3, rechts). Anhand der absoluten Abweichungen des Fits von den gemessenen Daten wird deutlich, dass die Abweichungen einen maximalen Wert von 0,004 nicht überschreiten (Abbildung 5.3, rechts). Eine Erweiterung des Γ -Fits ist der bi- Γ -Fit, wobei dieser aufgrund der Vielzahl der Parameter zu numerischer Instabilität neigt, sodass die Zuverlässigkeit der Ergebnisse nicht uneingeschränkt gegeben ist. Das bi- Γ -Modell beschreibt die Diffusionsdaten am besten. Die maximale Abweichung von den experimentellen Daten liegt unterhalb von 0,001 (Abbildung 5.3, rechts). Die Häufigkeitsverteilungen (Abbildung 5.4) für den mono- Γ und bi- Γ -Fit sind dabei sehr ähnlich, wobei die Verteilungsbreite nach der mono- Γ -Anpassung minimal breiter ist und bei der bi- Γ -Verteilung im Bereich sehr kleiner Diffusionskoeffizienten ein zweiter Peak erscheint. Bei diesem Peak handelt es sich um den sehr geringen Anteil an langsam diffundierenden Komponenten im Bereich $q^2 = 5-50 \mu\text{m}^{-2}$.

Der Vergleich der aus beiden Fits erhaltenen mittleren Diffusionskoeffizienten zeigt keinen Unterschied bezüglich der ersten, dominierenden Komponente (Tabelle 5.1). Im Fall der bi- Γ -Verteilung beschreibt die erste Komponente 95 % aller Datenpunkte, bei der Verwendung des mono- Γ -Fits werden 99 % aller Datenpunkte beschrieben. Da der Signalzerfall des Öls zum größten Teil durch Komponente 1 beschrieben wird und die Berücksichtigung von Komponente 2 integral gesehen kaum einen Beitrag leistet, vielmehr jedoch die Interpretation erschwert, erscheint die Verwendung des mono- Γ -Fits sowohl aus physikalischer Sicht als auch aus numerischer Sicht die am

besten geeignete Auswertemethode für Diffusionsdaten von Ölen zu sein.

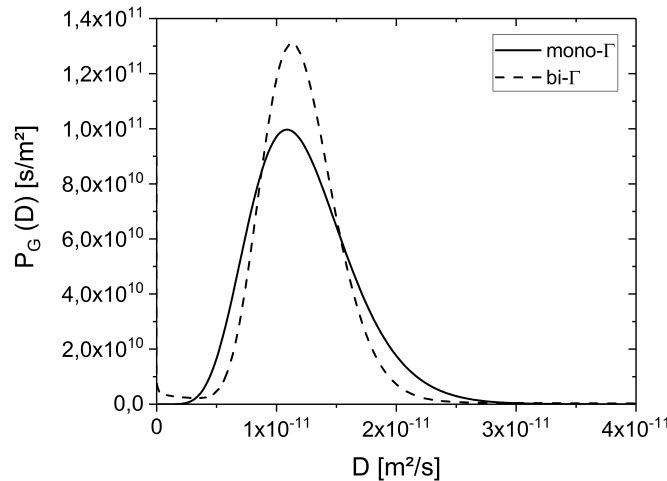


Abbildung 5.4: Aus dem mono- Γ und bi- Γ Fit (Abbildung 5.2) resultierende Häufigkeitsverteilungen $P_G(D)$.

Tabelle 5.1: Vergleich der aus dem mono- bzw. bi- Γ Fit resultierenden mittleren Diffusionskoeffizienten $\langle D_1 \rangle$ bzw. $\langle D_2 \rangle$ und Verteilungsbreiten σ_{G1} bzw. σ_{G2} sowie den jeweiligen Amplituden A_1 bzw. A_2 (Gleichungen 5.7 und 5.11). Die Komponente 1 beschreibt den schneller diffundierenden Anteil und Komponente 2 den langsamer diffundierenden Anteil.

Fit	Parameter					
	$\langle D_1 \rangle$ [m ² /s]	σ_{G1} [m ² /s]	A_1 [-]	$\langle D_2 \rangle$ [m ² /s]	σ_{G2} [m ² /s]	A_2 [-]
mono- Γ	$1,23 \cdot 10^{-11}$	$4,21 \cdot 10^{-12}$	0,99	-	-	-
bi- Γ	$1,20 \cdot 10^{-11}$	$3,02 \cdot 10^{-12}$	0,95	$1,85 \cdot 10^{-11}$	$2,10 \cdot 10^{-11}$	0,05

Bislang wurde ausschließlich das Signal der CH₂-Gruppen bei 1,3 ppm und somit nicht das gesamte Ölignal hinsichtlich seiner Diffusionseigenschaften betrachtet. Der Vergleich des Signalzerfalls nach Auswertung des gesamten Spektrums (Abbildung 5.1) und des Signalzerfalls, wenn nur der markante CH₂-Peak bei 1,3 ppm berücksichtigt wird, zeigt Unterschiede im Bereich der langsam diffundierenden Anteile (Abbildung 5.5, links).

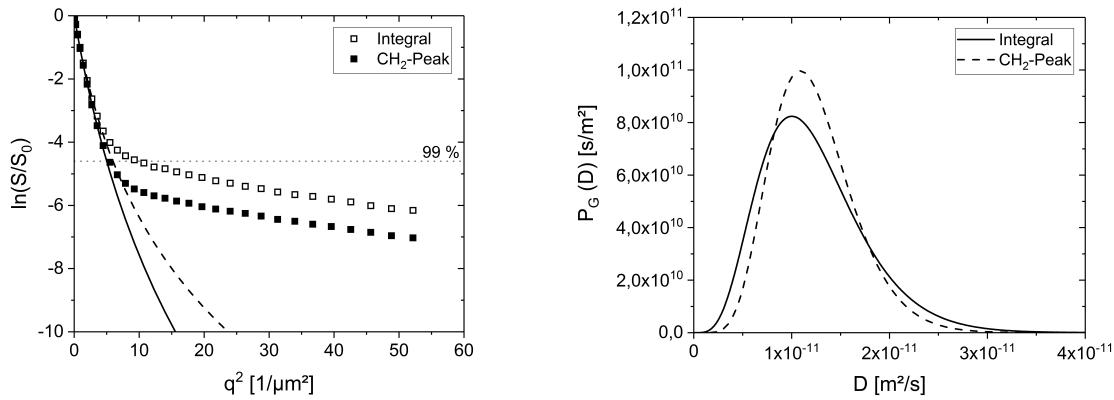


Abbildung 5.5: Links: Logarithmische Signalzerfälle eines frischen Motoröls nach Auswertung des gesamten Spektrums und nur des CH₂-Peaks, gemessen bei 200 MHz. Oberhalb der dunkelgrau gestrichelten Linie befinden sich 99 % des anfänglichen Messsignals. Die schwarzen Linien zeigen die Γ -Fits. Rechts: Aus den links gezeigten Γ -Fits resultierende Γ -Verteilungen.

98 % des Signalzerfalls (entspricht einem Wert von $\ln(S/S_0) = -4$) sind für beide Auswertemethoden identisch. Daraus ergeben sich auch identische mittlere Diffusionskoeffizienten unabhängig davon, ob das gesamte Spektrum oder lediglich der CH₂-Peak betrachtet wird (Tabelle 5.2). Diese Übereinstimmung ist nicht verwunderlich, da, wie bereits erwähnt, der Großteil der Öle aus dem Grundöl besteht, das sich wiederum aus verschiedenen Kohlenwasserstoffketten zusammensetzt. Zudem resultiert kaum eine Änderung bezüglich der Verteilungsbreite (Abbildung 5.5, rechts).

Tabelle 5.2: Vergleich der resultierenden, mittleren Diffusionskoeffizienten $\langle D \rangle$ und Verteilungsbreiten σ_G nach der Auswertung des gesamten Spektrums (0-9 ppm) bzw. nur des CH₂-Peaks (1,3 ppm) mithilfe des mono- Γ Modells.

Spektrale Region	$\langle D \rangle [\text{m}^2/\text{s}]$	$\sigma_G [\text{m}^2/\text{s}]$
Integral (0-9 ppm)	$1,22 \cdot 10^{-11}$	$5,26 \cdot 10^{-12}$
CH ₂ -Peak (1,3 ppm)	$1,23 \cdot 10^{-11}$	$4,21 \cdot 10^{-12}$

Zusammenfassend kann für die Auswertung von Diffusionsdaten festgehalten werden, dass der mono- Γ -Fit gegenwärtig die physikalisch sinnvollste Auswertemethode bei gleichzeitig einfacher Interpretierbarkeit und geringer Störanfälligkeit darstellt. Zudem ist es bei Hochfeld-Messungen ausreichend, lediglich den Peak der CH₂-Gruppen auszuwerten, da sich der mittlere Diffusionskoeffizient nicht von dem

des Gesamtöls unterscheidet. TD-NMR Messungen erfolgen integral, sodass das Γ -Modell unmittelbar das gesamte Öl beschreibt. Aus den genannten Gründen wurde für alle nachfolgend gezeigten Diffusionsergebnisse mittels Hochfeld-NMR, sofern nicht explizit erläutert, lediglich der CH_2 -Peak mittels mono- Γ -Fit analysiert.

5.2 Modellierung Relaxationsdaten

Motiviert durch die Bloch-Gleichungen [42] sind mono- und bi-exponentielle Funktionen (siehe Gleichungen 3.15 und 3.17) bei der Relaxation die wohl bekanntesten Ansätze zur Beschreibung der Messdaten. Da es sich bei den im Rahmen der Arbeit untersuchten Ölen um Vielstoffgemische handelt, ist die Beschreibung der Relaxationsdaten mit mono- und bi-exponentiellen Ansätzen genauso wie bei den Diffusionsdaten aus chemisch-physikalischer Sicht unzureichend.

5.2.1 Inverse Laplace Transformation

Eine Methode zur Beschreibung von Relaxationsphänomenen von Multikomponentensystemen ist die Inverse Laplace Transformation (ILT) [20]. Die nachfolgend gezeigten Gleichungen bilden die Grundlage des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Programmcodes und sind dem User Manual von Godefroy et al. [83] zu entnehmen. Das Programm basiert auf MATLAB® und wurde der Pro²NMR-Gruppe des KIT von Godefroy et al. [84] zur Verfügung gestellt. Für den multi-exponentiellen Signalzerfall $M(t)$ gilt:

$$M(t_j) = y(t_j) = \sum_k A(T_k) \exp\left(-\frac{t_j}{T_k}\right) + \epsilon_j, \quad (5.12)$$

wobei $y(t_j)$ der Amplitude, T_k der jeweiligen Relaxationszeit und $A(T_k)$ der Amplitude der Komponente k in der Relaxationszeitverteilung entspricht. ϵ steht für einen möglichen Offset bzw. das Rauschniveau. Die allgemeine Vorgehensweise, die Daten zu invertieren und die Relaxationszeitverteilung $A(T_k)$ zu bestimmen, besteht in der Anwendung eines Algorithmus zur Berechnung der kleinsten Fehlerquadrate χ^2 [85]:

$$\min \left\{ \chi^2 = \sum_{j=1}^n \left(y(t_j) - \sum_{i=1}^m A(T_i) \exp(-t_j/T_i) \right)^2 \right\} \quad (5.13)$$

Für den Fall eines sehr rauschbehafteten Signals würde die einfache Bestimmung der kleinsten Fehlerquadrate zu einer Vielzahl an Peaks führen. Um dieses Problem zu

umgehen, wird eine Regularisierungsfunktion, auch Glättungsfunktion genannt, eingeführt, die mit dem Glättungsparameter α gewichtet ist [86–89]. Die neue Funktion zur Minimierung der Fehlerquadrate lautet nun [84]:

$$\min \left\{ \chi^2 = \sum_{j=1}^n \left(y(t_j) - \sum_{i=1}^m A(T_i) \exp(-t_j/T_i) \right)^2 + \alpha^2 \sum_{i=1}^m (2A_i - A_{i-1} - A_{i+1}) \right\} \quad (5.14)$$

In Matrixschreibweise lässt sich Gleichung 5.12 umschreiben zu:

$$Y = KX + E, \quad (5.15)$$

wobei X der zu bestimmenden Verteilung, Y dem gemessenen Signal und K der bekannten Matrix von $\exp(-t_i/T_k)$ entsprechen. Die schließlich zu lösende Funktion zur Minimierung der Fehlerquadrate lautet nach Umschreiben von Gleichung 5.14 in Matrixschreibweise somit:

$$\chi^2 = \|Y - (KX + E)\|^2 + \alpha^2 \|X\| \quad (5.16)$$

5.2.2 Γ -Verteilung zur Beschreibung von Relaxationsdaten

Der Vergleich der mathematischen Beschreibung des Signalzerfalls bei Diffusionsexperimenten mit dem Magnetisierungszerfall bei der transversalen Relaxation zeigt eine Analogie. Die in Kaptiel 5.1.3 beschriebene Γ -Verteilung nach Röding et al. [1] ist daher auf den Magnetisierungszerfall bei der transversalen Relaxation umformulierbar [90]:

$$P_G(R_i; \kappa, \theta) = R_i^{\kappa-1} \frac{\exp\left(-\frac{R_i}{\theta}\right)}{\Gamma(\kappa) \theta^\kappa}, \quad (5.17)$$

wobei P_G die Γ -Verteilung, R_i mit $i=1$ die longitudinale und mit $i=2$ die transversale Relaxationsrate, κ der Formfaktor, θ der Skalierungsparameter und Γ die Gamma-Funktion ist. Analog zu Gleichung 5.17 ist dann $M(t)$ für die transversale Relaxation gegeben durch:

$$M(t) = M_0 (1 + t\theta)^{-\kappa} \quad (5.18)$$

Die mittlere transversale Relaxationsrate kann als $\langle R_2 \rangle = \kappa\theta$ und die Verteilungs-

breite als $\sigma_G = \sqrt{\kappa\theta^2}$ ausgedrückt werden. Damit ist der Formfaktor definierbar als $\kappa = \langle R_i \rangle^2 / \sigma_G^2$. Für den Skalierungsparameter ergibt sich $\theta = \sigma_G^2 / \langle R_i \rangle$. Die Zeitabhängigkeit der Magnetisierung kann somit wie folgt dargestellt werden:

$$M(t) = M_0 \left(1 + \frac{t\sigma_G^2}{\langle R_2 \rangle} \right)^{-\frac{\langle R_2 \rangle^2}{\sigma_G^2}} \quad (5.19)$$

Analog zum transversalen Magnetisierungszerfall kann die Γ -Verteilung ebenso zur Beschreibung des longitudinalen Magnetisierungsaufbaus angewendet werden. Für die Magnetisierungserholung gilt dann:

$$M(t) = M_0 \left(1 - 2^n \int_0^\infty P(R_1) \exp(-tR_1) dR_1 \right), \quad (5.20)$$

mit $n = 0$ im Fall einer „saturation recovery“ und $n = 1$ für die „inversion recovery“. $P(R_1)$ ist somit gegeben durch P_G , womit für die Magnetisierungserholung

$$M(t) = M_0 (1 - 2^n (1 + t\theta)^{-\kappa}) \quad (5.21)$$

gilt. Analog zu Gleichung 5.19 kann $M(t)$ mit der mittleren longitudinalen Relaxationsrate $\langle R_1 \rangle$ formuliert werden:

$$M(t) = M_0 \left(1 - 2^n \left(1 + \frac{t\sigma_G^2}{\langle R_1 \rangle} \right)^{-\frac{\langle R_1 \rangle^2}{\sigma_G^2}} \right) \quad (5.22)$$

5.2.3 Vergleich der Modelle für Relaxationsdaten von Motorölen

Wie bei Diffusionsdaten auch, ist die adäquate Interpretation von Relaxationsdaten eine große Herausforderung. Da die Beschreibung von Ölrelaxationsdaten durch den mono-exponentiellen Ansatz nicht ausreichend ist, sind komplexere Modelle erforderlich, wie etwa bi- oder tri-exponentielle Ansätze. Jedoch sind diese Ansätze sowohl aus physikalischer als auch aus chemischer Sicht schwer zu rechtfertigen. Die ILT dagegen ist durch eine physikalisch korrekte Interpretation motiviert, spricht aber sehr stark auf numerische Instabilitäten an [21]. Weiterhin hängen die durch eine ILT erhaltenen Ergebnisse von der geeigneten Wahl des Glättungsparameters (Gleichung 5.16) ab. Die Berechnung der richtigen Relaxationsverteilung ist daher schwierig und kaum quantifizier- und interpretierbar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Implementierung von Godefroy et al. [84] und Callaghan et al. [20] verwendet.

Die durch die ILT errechnete R_2 -Verteilung in einem frischen Motoröl ist in Abbildung 5.6 exemplarisch für zwei Glättungsparameter gezeigt. Die Messung wurde mit dem Bruker „the minispec“ bei 20 MHz durchgeführt.

Für einen Glättungsparameter von 10^7 (Abbildung 5.6) ergibt sich eine Verteilung mit einem eindeutigen Maximum, was den Schluss zulässt, dass das untersuchte Öl aus einer Relaxationskomponente besteht. Bei einem Glättungsparameter von 10^9 hingegen, erscheint ein zweites Maximum. Es wird schnell klar, dass die korrekte und eindeutige physikalisch-chemische Interpretation dieser Relaxationsratenverteilungen kompliziert, wenn nicht unmöglich ist. Numerische Instabilitäten werden durch das unvermeidbare Rauschen in den Experimenten verursacht [21]. Durch eine Momentenberechnung ist es möglich, eine mittlere Relaxationsrate abzuschätzen.

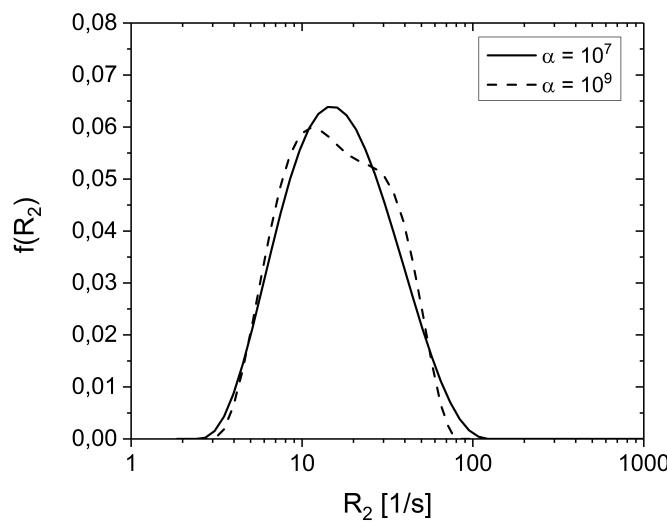


Abbildung 5.6: ILT Verteilungen des frischen Motoröls 3 mit einem Glättungsparameter α von 10^7 (durchgezogene Linie) und 10^9 (gestrichelte Linie).

Ein weiterer Ansatz, Relaxationsdaten numerisch stabil und physikalisch sinnvoll zu interpretieren, ist das Γ -Verteilungsmodell [90]. Dieses wurde im Rahmen dieser Arbeit (Gleichung 5.19) formuliert und zur Beschreibung von Relaxationsdaten in Form eines MATLAB[®] Programms implementiert. Der Γ -Fit zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem bei 400 MHz gemessenen Magnetisierungszerfall der CH₂-Gruppen des frischen Motoröls 3 (Abbildung 5.7, links). Im Hinblick auf die Qualitätskontrolle wurde das Öl außerdem bei 20 MHz gemessen. Auch für diese Messungen ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und dem Fit (Abbildung 5.7, rechts). Die Einschübe zeigen die jeweils über das Modell errechneten Verteilungen der Relaxationsraten.

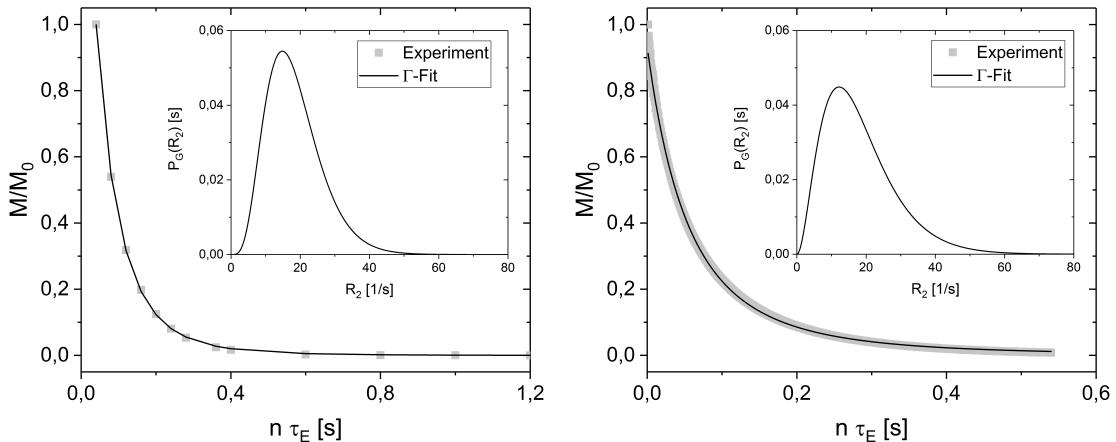


Abbildung 5.7: Vergleich der Magnetisierungszerfälle sowie der resultierenden transversalen Relaxationsratenverteilungen (dargestellt als Einschübe) des frischen Motoröls 3 nach Anwendung des Γ -Fits bei: Links: 400 MHz. Rechts: 20 MHz.

Analog zur transversalen Relaxation lässt sich das Γ -Modell auch für die longitudinale Relaxation umschreiben (Gleichungen 5.20-5.22). Die Anwendung des Fit-Modells führt zu sehr guten Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten (Abbildung 5.8).

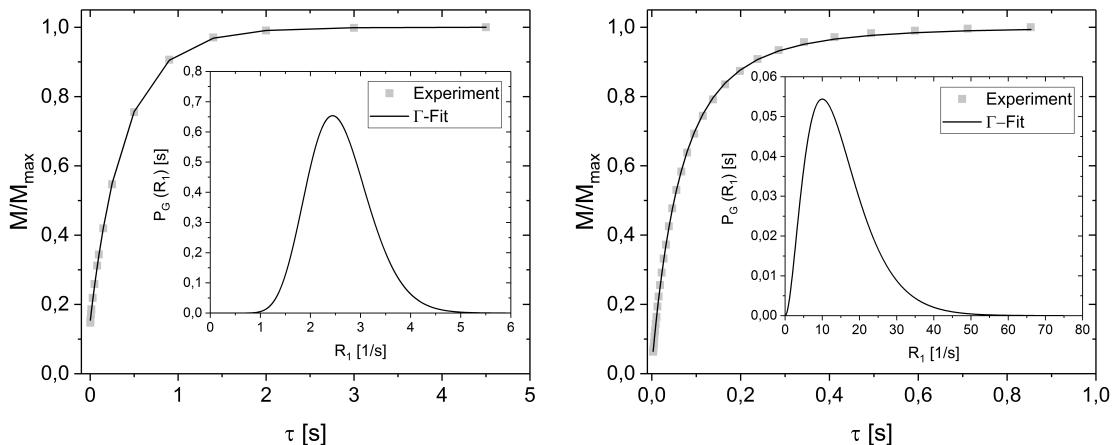


Abbildung 5.8: Vergleich der Magnetisierungserholung sowie der resultierenden longitudinalen Relaxationsratenverteilungen des frischen Motoröls 3 nach Anwendung des Γ -Fits bei: Links: 400 MHz. Rechts: 20 MHz.

Die aus dem Fit resultierende Verteilungsbreite bei 400 MHz ist deutlich schmäler als die bei 20 MHz. Auch die mittlere longitudinale Relaxationsrate bei 400 MHz fällt mit einem Wert von 2,6 1/s deutlich kleiner aus als bei 20 MHz mit einem Wert von 15,0 1/s. Dieses Ergebnis ist über die BPP-Theorie der homonuklearen dipolaren

Relaxation zu erklären. Die spektrale Dichte ist eine Funktion der Larmorfrequenz (Gleichung 3.13) und geht in die Gleichung für die homonukleare dipolare Relaxation (Gleichung 3.16) ein.

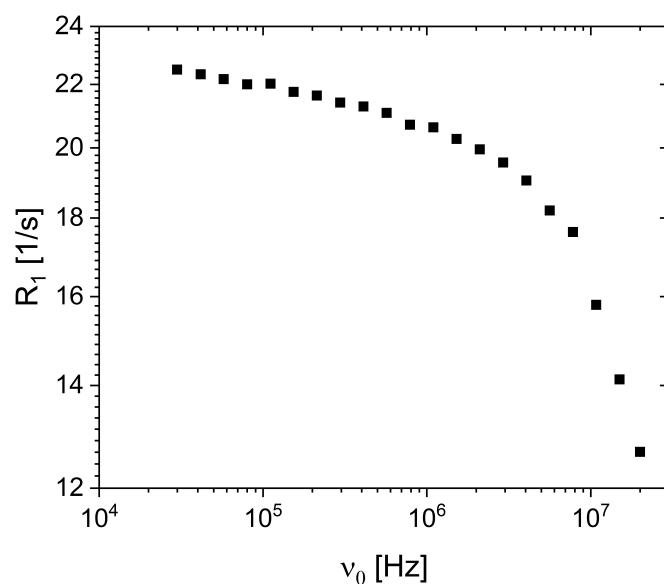
Zusammenfassend ist das Γ -Verteilungsmodell ein numerisch robustes, physikalisch sinnvolles und darüber hinaus einfach zu implementierendes Analysetool zur Berechnung von Relaxationsraten und Diffusionskoeffizienten von Ölen.

5.3 Modellierung der mittels FFC-NMR gemessenen Relaxationsdaten

Aus der Relaxationstheorie (Gleichung 3.16) ist bekannt, dass die longitudinale Relaxation von der Larmorfrequenz abhängt. Zudem ist die daraus resultierende Relaxationsdispersion empfindlich auf molekulardynamische Effekte, sodass sie ein leistungsfähiges Werkzeug zur Charakterisierung von Materialien ist [76]. Erste Untersuchungen mittels FFC-NMR zur Charakterisierung der Alterungseffekte von Motorölen wurden bereits von Ballari et al. [91] gezeigt. In diesem Zusammenhang stellen sich zwei Hauptfragen: Bei welcher Larmorfrequenz findet sich die maximale Empfindlichkeit gegenüber der Ölalterung (beobachtet durch eine Änderung der longitudinalen Relaxationsrate) und ändert sich die Dispersion der longitudinalen Relaxation in Abhängigkeit vom Alterungsgrad? Um die Antwort auf diese Fragen in Form von nur wenigen Parametern zu finden, muss die Spin-Gitter-Relaxationsdispersion modelliert werden. Hierzu ist ein genauerer Blick in die Relaxationstheorie erforderlich. Abgesehen von einer möglichen paramagnetischen Relaxationsverstärkung (PRE) durch (super-) paramagnetischen Abrieb wird die ^1H -Spin-Gitter-Relaxation in Ölen von homonuklearer dipolarer Relaxation dominiert. Zwei Mechanismen tragen dominierend zu den Fluktuationen bei, die die homonukleare dipolare Wechselwirkung modulieren: 1) die translatorische Diffusion, 2) die rotatorische und intramolekulare Bewegung. Zunächst stellt sich jedoch bei der Fast-Field-Cycling (FFC) NMR ebenso wie in der TD- und Hochfeld-NMR die Frage nach der physikalisch-chemisch korrekten Modellierung der gemessenen Relaxationsdaten von Vielstoffgemischen wie Ölen.

5.3.1 Fitvergleich zur Beschreibung der magnetfeldabhängigen longitudinalen Relaxation

Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente mittels FFC-NMR wurden während eines Forschungsaufenthaltes an der Facultad de Matemática, Astronomía y Física der Universidad Nacional de Córdoba in Argentinien durchgeführt. Von den gängigen FFC-Relaxometern werden typischerweise Relaxationsdispersionsprofile ausgegeben, deren Messpunkte automatisch durch mono-exponentielle Anpassung ermittelt werden. Ein typisches Dispersionsprofil eines Frischöls (nach Tabelle 4.2: Motoröl 4, Ölprobe 1), wie es von einem FFC-Relaxometer ausgegeben wird, ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Mit sinkender Larmorfrequenz steigt die Relaxationsrate.



gen 4.2 und 4.3 (jeweils rechts) gezeigt sind, verbirgt. Dabei wird deutlich, dass der Γ -Fit den Magnetisierungsaufbau bzw. -abbau auch bei sehr niedrigen Larmorfrequenzen besser beschreibt als der konventionell verwendete mono-exponentielle Fit (Abbildung 5.10). Die Residuen des mono-exponentiellen Fits liegen bei einem maximalen Wert von $R^2 = 0,003$, während die des mono- Γ -Fits maximal $R^2 = 2 \cdot 10^{-4}$ erreichen.

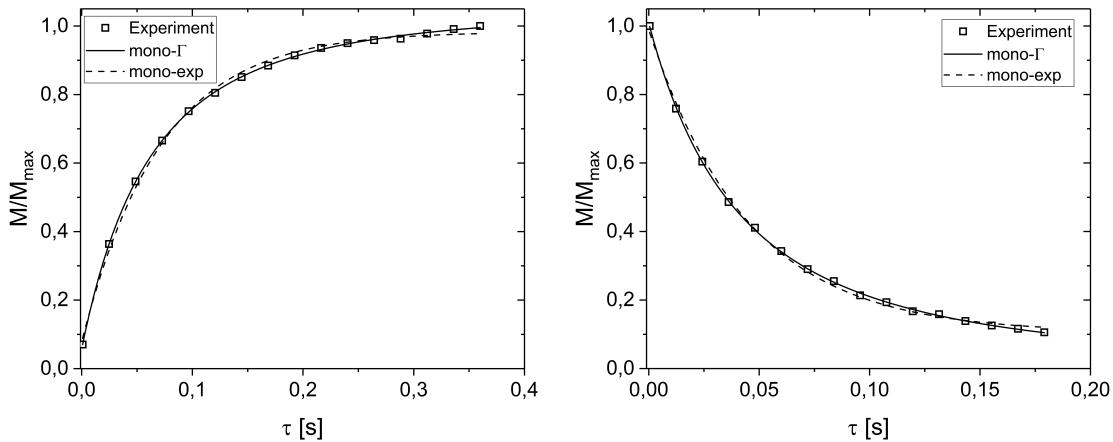


Abbildung 5.10: Vergleich des mono-exponentiellen Fits und des Γ -Fits mit den FFC-NMR Messdaten des frischen Motoröls 4. Links: Magnetisierungsaufbau bei einer Larmorfrequenz von 15 MHz unter Verwendung der NP-Sequenz. Rechts: Magnetisierungszerfall bei einer Larmorfrequenz von 30 kHz unter Verwendung der PP-Sequenz.

Wird nun für jeden in Abbildung 5.9 dargestellten Messpunkt statt des mono-exponentiellen Fits der Γ -Fit angewendet, ergibt sich ein Dispersionsprofil, das unabhängig von der Larmorfrequenz etwa 10 % oberhalb des mono-exponentiell ausgewerteten Profils liegt (Abbildung 5.11, links). Die relative Abweichung des mittels Γ -Modell ausgewerteten Profils von dem mono-exponentiell ausgewerteten Profil ergibt fast unabhängig von der Larmorfrequenz eine Abweichung von ca. 10 % (Abbildung 5.11, rechts). Die beiden Messpunkte bei 10 und 15 MHz wurden unter Verwendung der „non-polarized“ Sequenz ermittelt, wodurch sich offensichtlich eine etwas höhere Abweichung ergibt.

Alle neun Motoröle des Motoröls 4 wurden auf diese Weise ausgewertet, und es ergab sich durchgängig eine mittlere Abweichung von 10 %. Somit konnte gezeigt werden, dass das Γ -Modell die Daten zwar besser beschreibt, jedoch lediglich zu einer einheitlich höheren Relaxationsrate führt. Werden Öle nur untereinander verglichen und jeweils hinsichtlich der Änderung der Relaxationsrate bezogen auf eine Frischölrefe-

renz untersucht, so ist dieser Einfluss vernachlässigbar. Daher sind alle nachfolgend mittels FFC-NMR gezeigten Ergebnisse konventionell mono-exponentiell ausgewertet.

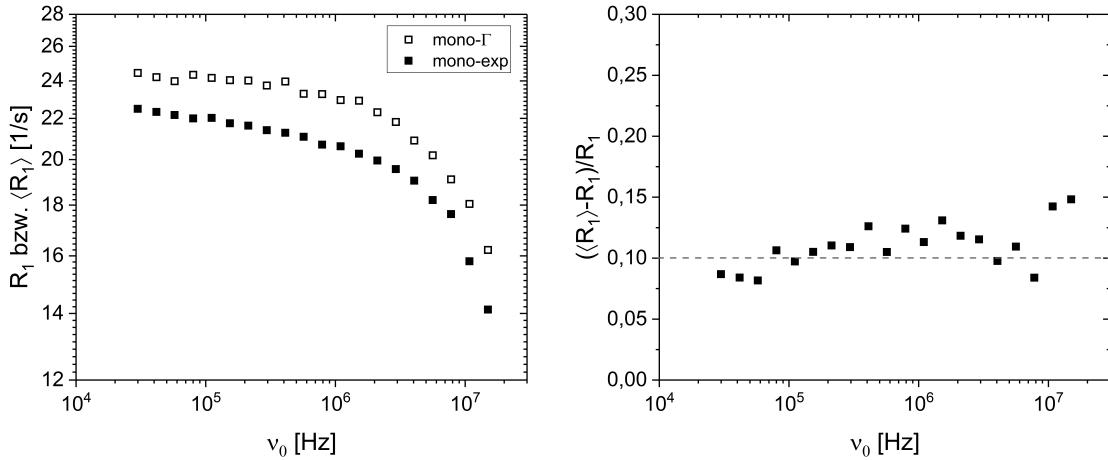


Abbildung 5.11: Links: Relaxationsdispersionsprofile nach Anwendung der mono-exponentiellen Anpassung (schwarz) und des Γ -Fits (grau). Rechts: Relative Abweichung der mittleren longitudinalen Relaxationsrate $\langle R_1 \rangle$ von der longitudinalen Relaxationsrate R_1 aus dem mono-exponentiellen Fit als Funktion der Larmorfrequenz ν_0 .

5.3.2 Modellierung der longitudinalen Relaxationsdispersion

Die longitudinale Relaxationsrate ändert sich in Abhängigkeit von der Larmorfrequenz als Konsequenz der homonuklearen dipolaren Wechselwirkung [75, 76]. Verantwortlich dafür sind Fluktuationen in der translatorischen Diffusion und in der rotatorischen und intramolekularen Bewegung. Diese Fluktuationen sind materialabhängig. Zur Quantifizierung dieser Abhängigkeit und um gegebenenfalls einen zusätzlichen QC-Parameter zur Bestimmung des Ölzustandes zu erhalten, bedarf es einer Modellierung. Zur Beschreibung der Relaxationsdispersion von Ölen wurde dieses Modell erstmals von Ballari et al. [91] gezeigt.

Beitrag der translatorischen Diffusion zur longitudinalen Relaxation

Die translatorische Diffusion von Molekülen beeinflusst die homonukleare dipolare Wechselwirkung und führt daher bei niedrigem ω_0 zur Spin-Gitter-Relaxation [45, 92]. Zur Beschreibung der Spin-Gitter-Relaxation durch translatorische Diffusion $R_{1,Tr}$ wurde unter der Annahme von Zufallsbewegung und kleinen Diffusionskor-

relationszeiten τ_D folgender Ausdruck abgeleitet [91, 93]:

$$R_{1,Tr} = \frac{A_D \tau_D}{x^4} \left[J(x) + J(\sqrt{2}x) \right], \quad (5.23)$$

wobei A_D eine Konstante ist, die auf den quadratischen Term der dipolaren Kopplung bezogen ist. $J(x)$ ist die spektrale Dichte:

$$J(x) = \frac{x}{2} - \frac{1}{x} + \frac{x}{2} e^{-x} \left[\left(1 - \frac{2}{x^2} \right) \sin(x) + \left(1 + \frac{4}{x} + \frac{2}{x^2} \right) \cos(x) \right] \quad (5.24)$$

In Gleichungen 5.23 und 5.24 ist $x = (\omega_0 \tau_D / 2)^{1/2}$ und $\omega_0 = 2\pi\nu_0$, wobei ν_0 die Larmorfrequenz ist.

Beitrag der Rotationen und Vibratoren zur longitudinalen Relaxation

Zwei Arten von Molekularbewegungen werden betrachtet und in der rotatorischen Spin-Gitter-Relaxationsrate $R_{1,Rot}$ zusammengefasst - die Rotation von gesamten Molekülen und intramolekulare Rotationen und Vibratoren [36, 91]. Die Spin-Gitter-Relaxationsrate aufgrund von Rotationsbewegungen $R_{1,Rot}$ kann im BPP-Modell beschrieben werden als:

$$R_{1,Rot} = A_R \left[\frac{\tau_R}{1 + (\omega_0 \tau_R)^2} + \frac{4\tau_R}{1 + (2\omega_0 \tau_R)^2} \right], \quad (5.25)$$

wobei τ_R die Rotationskorrelationszeit ist und A_R ebenso eine Konstante darstellt, die durch die dipolare Kopplung bestimmt ist. Die Summe aus beiden Beiträgen ergibt schließlich die gesamte Spin-Gitter-Relaxationsrate aufgrund der dipolaren Relaxation [93]:

$$R_1 = R_{1,Tr} + R_{1,Rot} \quad (5.26)$$

Um die gemessenen Relaxationsdispersionen zu modellieren, wurden die zuvor gezeigten Gleichungen in dem Programm Origin® implementiert.

Der Fit zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen Daten des frischen Motoröls 4 (Abbildung 5.12) und Modell. Zusammengefasst kann somit bestätigt werden, dass das von Ballari et al. [91] vorgeschlagene Modell sehr gut zur Beschreibung der Relaxationsdispersion von Motorölen geeignet ist. Die Anwendung

des Modells auf unterschiedlich stark gealterte Motoröle sowie die aus dem Modell resultierenden Fitparameter sind in Kapitel 6.2.3 gezeigt.

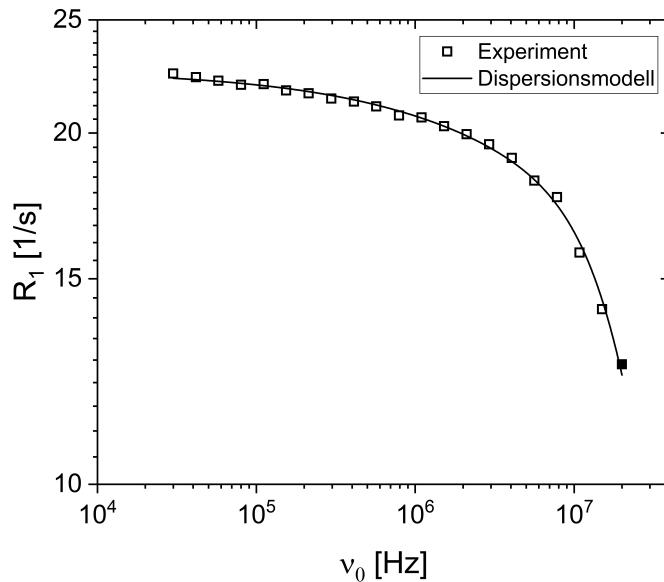


Abbildung 5.12: Vergleich der experimentell ermittelten longitudinalen Relaxationsraten R_1 (Datenpunkte) als Funktion der Larmorfrequenz ν_0 mit dem Dispersionsmodell (Gleichungen 5.23-5.26, schwarze Linie) für das frische Motoröl 4, gemessen bei 25°C . Der schwarze Datenpunkt bei 20 MHz wurde mit dem TD-NMR „the minispec“ von Bruker gemessen, alle anderen Datenpunkte mit einem FFC-NMR .

6 Charakterisierung von Ölveränderungen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus den unterschiedlichen NMR-Methoden zur Charakterisierung der Alterungsvorgänge von Motorölen diskutiert. Dabei soll die NMR-Spektroskopie zur Aufklärung der chemischen Inhaltsstoffe von Motorölen beitragen, während die Relaxometrie und Diffusometrie zur Untersuchung der molekulardynamischen Veränderungen in den Ölen dienen sollen.

6.1 Chemische Analyse von Motorölen

Bereits in früheren Studien wurde die 1D ^1H -NMR-Spektroskopie neben der GC-MS und FT-IR zur Untersuchung von Ölveränderungen verwendet [6, 10, 91]. Die 1D ^1H -NMR dient insbesondere dazu, Schmierstoffe hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung zu untersuchen [6, 10, 94, 95]. Einen deutlich höheren Informationsgehalt gegenüber der eindimensionalen Spektroskopie liefert die zweidimensionale heteronukleare NMR-Spektroskopie. Im Folgenden sind die Ergebnisse der Untersuchungen von Ölveränderungen mithilfe unterschiedlicher NMR-Spektroskopieverfahren dargestellt. Diese Ergebnisse sind bereits in Ref. [95] publiziert.

6.1.1 1D ^1H NMR an Motorölen

Die 1D ^1H -Spektren von Motoröl 1 und Motoröl 2 weisen deutliche Unterschiede zwischen dem frischen und gebrauchten Zustand auf (Abbildung 6.1). Die Spektralbereiche sind so unterteilt, dass für die Öle typische funktionelle Gruppen unterscheidbar sind und somit eine chemische Zuordnung erfolgen kann (Tabelle 6.1). Die zwei dominantesten Signale in den Spektren zwischen 0,4 und 1,7 ppm entsprechen den ^1H der CH_2 -Gruppen (Region A₂) und denen der CH_3 -Endgruppen (Region A₁) der Alkylketten. Wie zu erwarten, werden weder Signalintensität noch die chemische Verschiebung dieser Signale merklich durch die Ölalterung verändert. Motoröle enthalten eine Vielzahl an gesättigten und ungesättigten Alkylketten, die in ihrer Größe und chemischen Struktur variieren. Obwohl sich Motoröle infolge des Alterungsprozesses stark verändern, wird die Anzahl an CH_2 - und CH_3 -Gruppen nahezu konstant bleiben.

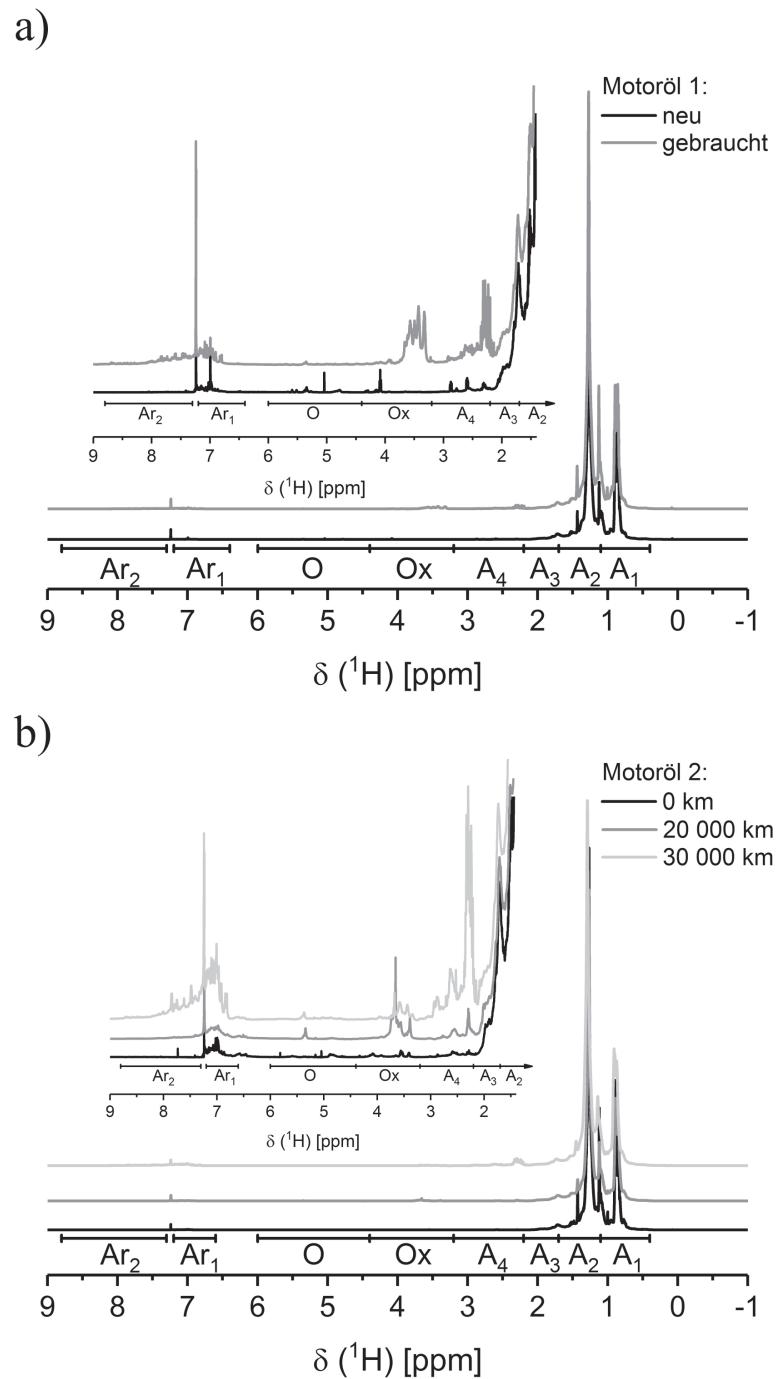


Abbildung 6.1: Vergleich von 1D ^1H -Spektren für zwei verschiedene Motoröle.
a) ^1H -Spektrum von Motoröl 1. Vergleich des neuen (schwarz) und eines gebrauchten (grau) Öls. b) ^1H -Spektren von Motoröl 2. Vergleich des neuen (schwarz) und der gebrauchten Motorenöle mit zwei verschiedenen Laufzeiten, 20 000 km (dunkelgrau) und 30 000 km (hellgrau). Zur besseren Differenzierbarkeit sind die Spektren horizontal gegeneinander verschoben. Spektrale Regionen sind im Bezug auf die im Öl vorkommenden chemischen Gruppen, wie sie in Tabelle 6.1 definiert sind, angegeben. Die Einschübe zeigen die vergrößerten Spektren, um Details besser sichtbar zu machen. Die markantesten Signale in den ^1H -Spektren entsprechen den ^1H der CH_2 -Gruppen der Alkylketten (Region A2) und CH_3 -Endgruppen (Region A1).

Tabelle 6.1: Spektrale Zuordnung der 1D ^1H -Spektren (Abbildung 6.1) neuer und gebrauchter Motoröle.

Spektralbereich [ppm]	Funktionelle Gruppe	Integralregion
8,8-7,3	Aromaten, heterozyklische Aromaten, PAHs	Ar ₂
7,2-6,4	substituierte Aromaten, heterozyklische Aromaten, PAHs	Ar ₁
6,0-4,4	Amine, Olefine, Ester (NH_2 , $\text{H}_2=\text{CHR}$, $\text{RCH}=\text{CHR}$, $\text{RRC}=\text{CHR}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CRR}$, $\text{R}_2\text{CHO}(\text{CO})\text{R}$, $\text{RCH}_2\text{O}(\text{CO})\text{R}$)	O
4,4-3,2	Ether, Ester und Alkohole (R_2CHOR , RCH_2OR , R_2CHOH , RCH_2OH)	Ox
3,2-2,2	Aliphaten gebunden an Aromaten (PhCHR_2 , PhCH_2R , PhCH_3)	A ₄
2,2-1,7	Aliphaten gebunden an Olefine ($\text{R}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{R}$)	A ₃
1,7-1,1	Kettenmethylene (RCH_2R)	A ₂
1,1-0,4	Methyl-Endgruppen (RCH_2CH_3)	A ₁

Die deutlich interessanteren Aspekte bezüglich der Alterung finden sich im Spektralbereich > 2 ppm (Einschübe in Abbildung 6.1). Insbesondere die Signale in den Regionen Ox (oxygenierte Kohlenwasserstoffe) und A₄ (an Aromaten gebundene Aliphaten) steigen mit zunehmender Alterung signifikant an. Solche Ölveränderungen können unter anderem durch Esterspaltung oder Oxidationsprozesse hervorgerufen werden [6]. So führt die Hydrolyse von Carboxylestern zur Bildung von Spaltungsprodukten wie z.B. Alkoholen und in Folgeprozessen schließlich zu organischen Säuren. Für die gebrauchten Öle kann zudem eine Zunahme der Signalintensität im aromatischen Bereich (Ar₁, Ar₂) beobachtet werden. Das signifikanteste Signal in der Aromatenregion entspricht dem des deuterierten Chloroforms (CHCl_3 , Deuterierungsgrad 99,5 %, 7,26 ppm). Deuteriertes Chloroform dient als interner Standard und wurde den Ölen zum einen als Signalreferenz zugegeben, um die Spektren an der chemischen Verschiebungssachse ausrichten zu können und zum anderen zur Reduktion der Linienbreite.

In Frischölen sind häufig aromatische Kohlenwasserstoffe zu finden, die dem Grundöl als Additiv zugegeben werden. Weiterhin werden oftmals aromatische Amine als Antioxidantien, Verschleißschutz und Viskositätsverbesserer eingesetzt [4, 6]. Aromatische Sulfide kommen als Extreme-Pressure (EP-) Additive zum Einsatz und

dienen als Korrosionsinhibitoren [4]. In Gebrauchtohlen steigt der Gesamtanteil an Komponenten im aromatischen Spektralbereich, was zum einen anhand der Zunahme der Signalintensität in den Spektren sichtbar wird, zum anderen aber auch aus der Ermittlung des Gesamtintegrals (Abbildung 6.2) der aromatischen Region folgt.

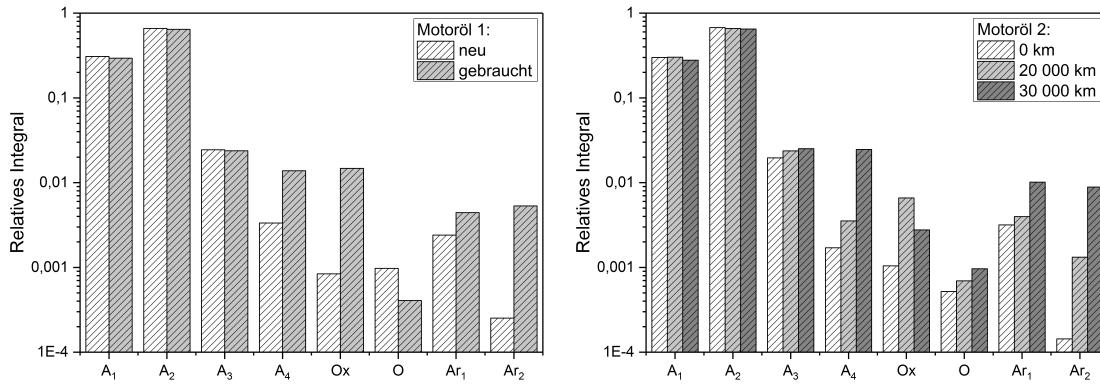


Abbildung 6.2: Relative Integrale der in Tabelle 6.1 gezeigten spektralen Regionen von Motoröl 1 (links) und Motoröl 2 (rechts), normiert auf CHCl_3 . Der Alterungsprozess ist in den Regionen A_4 - Ar_2 am stärksten.

Aromaten, die während des Maschinenbetriebs gebildet werden, beinhalten häufig zyklische oder polzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs) oder aminische Komponenten [6, 9, 96]. PAHs werden durch unvollständige Verbrennung von organischen Komponenten gebildet [97]. Die Ergebnisse sind mit NMR-Untersuchungen an Kraftstoffen im Einklang [98]. Der Vergleich der beiden Frischöle in Abbildung 6.1 zeigt deutliche Unterschiede im Bereich $> 2 \text{ ppm}$, was auf grundsätzliche Unterschiede in der Additivierung hinweist. Weiterhin scheinen sowohl die Nutzungsdauer als auch der Motorentyp die chemische Zusammensetzung der gealterten Öle zu beeinflussen. Der Einfluss der Laufzeit (Abbildung 6.1) ist vor allem in der spektralen Region A_4 , Ox und in den aromatischen Regionen Ar_1 und Ar_2 sichtbar, da es dort zu einer deutlichen Signalzunahme kommt. Diese Signalzunahme ist auf die Bildung von Alterungsprodukten zurückzuführen.

Um quantitative Aussagen über die Ölalterung treffen zu können, wurden die 1D ^1H -Spektren entsprechend der in Tabelle 6.1 aufgelisteten Bereiche integriert. Die Bestimmung der relativen Integrale erfolgte für jedes Öl und jede spektrale Region (Abbildung 6.2). Da die Anzahl an gemessenen ^1H -Atomen (Peakfläche) direkt proportional zu deren Konzentration ist, geben die relativen Integrale direkten Aufschluss über Konzentrationsänderungen infolge der Ölalterung. Die absoluten Integralwerte sind auf das Signal des Chloroform Peaks (CHCl_3) normiert, da die

Konzentration dessen bekannt ist (400 µl CHCl₃ in 200 µl Öl). Für beide hier untersuchten Öle hat der Ölalterungsprozess vor allem Änderungen im Bereich der organischen Säuren, Alkohole und Aromaten zur Folge. Je länger die Laufzeit der Öle ist, desto größer ist der Anteil der genannten Komponenten. Für Motoröl 2 erfolgt mit zunehmender Alterung eine Konzentrationszunahme im olefinischen Bereich (O), wohingegen für Motoröl 1 eine Abnahme dieser Komponenten zu beobachten ist. Da über die Motortypen und deren Belastung wenig bekannt ist, könnte ein möglicher Erklärungsansatz sein, dass Olefine als Zwischenprodukte bei der Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen entstehen. Aromaten werden aus Olefinen gebildet, sodass zunächst der Anteil an Olefinen ansteigen kann und mit weiterer Beanspruchung infolge der Aromatenbildung erneut sinkt.

6.1.2 1D ¹³C NMR an Motorölen

Im Vergleich zu ¹H-Spektren belegen ¹³C-Spektren einen deutlich größeren chemische Verschiebungsbereich von bis zu 250 ppm für organische Substanzen. Trotz der Tatsache, dass lediglich 1,1 % der Kohlenstoffisotope dem ¹³C-Isotop entsprechen, wird für die untersuchten Öle ein ausreichend gutes Signal detektiert. Die ¹³C-NMR-Spektren (Abbildung 6.3 und Tabelle 6.2) weisen ähnliche Tendenzen wie die 1D ¹H-Spektren auf.

Tabelle 6.2: Spektrale Zuordnung der 1D ¹³C Spektren (Abbildung 6.3) der frischen und gebrauchten Motoröle.

Spektralbereich [ppm]	Funktionelle Gruppe	Integralregion
136-120	Phenole. PAHs, heterozyklische Aromaten, Olefine, (substituierte) Aromaten	<u>Ar</u>
85-50	Alkohole, Ether, Ester (R ₃ COH, R ₃ COR, (CO)OCR ₃)	<u>Ox</u>
60-10	Aliphaten	<u>A</u>

Im Bereich um 130 ppm erscheint ein sehr breiter Peak für das gealterte Motoröl 1, was ein klares Anzeichen für die Bildung neuer aromatischer Substanzen ist [99]. Signale im Bereich der sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe (Ox) sind Indikatoren für Ether und Alkohole [17, 100]. Sie sind nur in der gealterten Probe des Motoröls 1 zu finden. Der markante Peak bei 77,23 ppm ist dem deuterierten Chloroform zuzuordnen und dient auch hier als Referenzsignal. Für Motoröl 2 ergeben sich kaum Än-

derungen bezogen auf das Frischöl, sodass die Analyse mittels 1D ^1H -Spektroskopie deutlich mehr Informationen bezüglich des Alterungsverhaltens liefert.

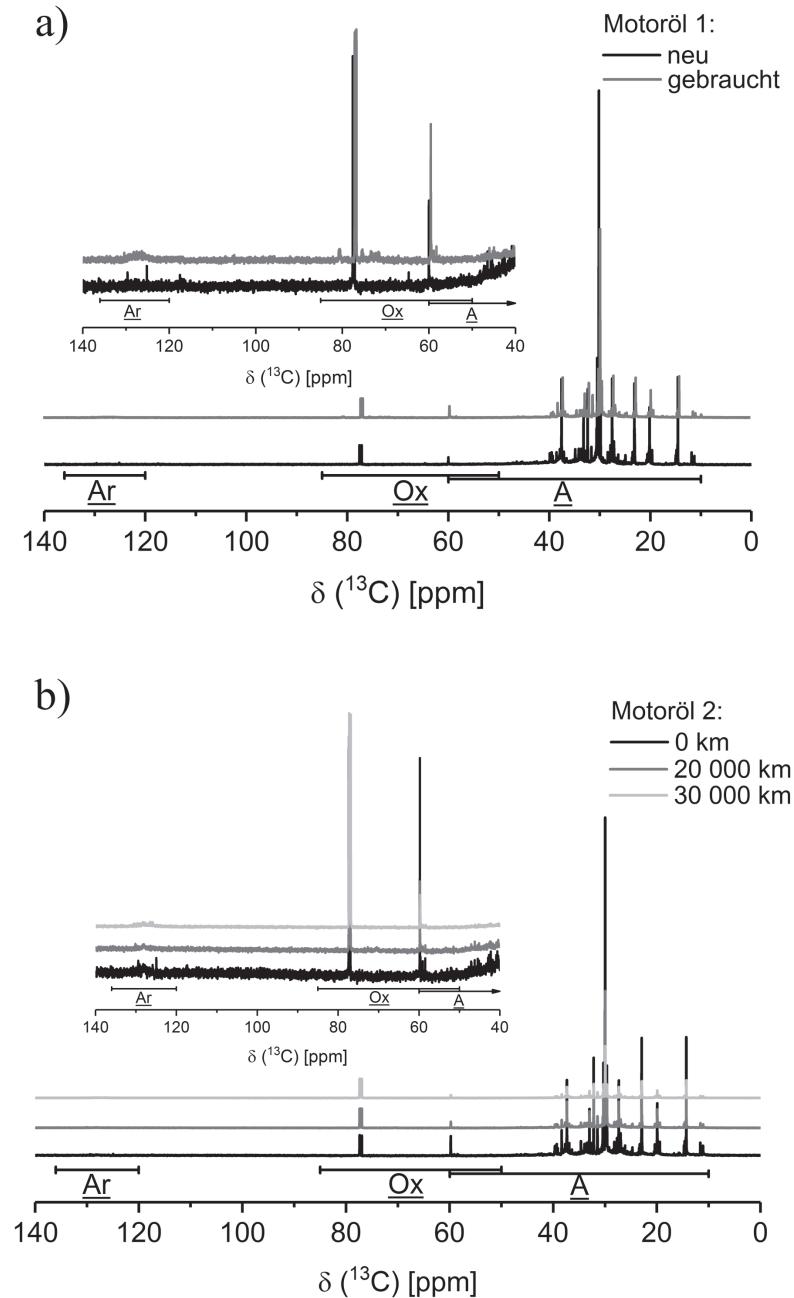


Abbildung 6.3: Vergleich der 1D ^{13}C -NMR-Spektren von Motorölen. a) Vergleich der ^{13}C -Spektren des neuen (schwarz) und des gebrauchten (grau) Motoröls 1. b) Vergleich der ^{13}C -Spektren des Motoröls 2 bei unterschiedlichen Laufzeiten - 0 km (schwarz), 20000 km (dunkelgrau) und 30000 km (hellgrau).

6.1.3 2D NMR-Spektroskopie an Motorölen

Um die Ergebnisse der 1D ^1H - und 1D ^{13}C -NMR-Spektroskopie zu bekräftigen, wurden zweidimensionale NMR-Spektren gemessen. 2D NMR-Spektren zeigen Korrelationen zwischen benachbarten chemischen Gruppen innerhalb eines Moleküls. Aus diesem Grund kann eine detailliertere Charakterisierung der verschiedenen funktionalen Gruppen und deren chemischer Umgebung erfolgen [39, 53]. Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse aus der homonuklearen Korrelationsspektroskopie (COSY) diskutiert. Die 2D ^1H - ^1H COSY-Spektren von Motoröl 1 sind in Abbildung 6.4 (A1) und (A2) dargestellt und das zugehörige 1D Spektrum in Abbildung 6.1 a). Abbildung 6.5 beinhaltet die 2D Spektren von Motoröl 2, das zugehörige 1D Spektrum ist in Abbildung 6.1 b) gezeigt.

COSY-Spektren zeigen Korrelationen über J -Kopplungen, die auf kovalent gebundene ^1H -Kerne hinweisen. Daher beinhalten COSY-Spektren Informationen über benachbarte funktionelle Gruppen innerhalb eines Moleküls, wodurch eine zuverlässige Analyse der Ölkomponenten möglich ist. Zusätzlich zeigen ^1H - ^1H TOCSY-Spektren (Abbildung 6.4 (B1) und (B2) für Motoröl 1 und Abbildung 6.5 (B1)-(B3) für Motoröl 2) Korrelationen zwischen Kernen desselben Moleküls, die ein gemeinsames Spinsystem teilen, wie z.B. ein Netzwerk aus kovalent gebundenen ^1H -Kernen. In beiden 2D Spektren entspricht die Diagonale dem 1D ^1H -Spektrum, während Kreuzpeaks die zusätzlichen Informationen enthalten. Erwartungsgemäß koppeln CH_2 - und CH_3 -Gruppen, da sie zumeist benachbart sind. Abgesehen von diesen mehr oder weniger trivialen Kreuzpeaks sind weitere Kreuzpeaks zwischen aromatischen, alkoholischen und Estergruppen sichtbar. Deutliche Korrelationen mit scharfen, markanten Signalen erscheinen in den Spektren der Frischöle, jedoch nicht in denen der gebrauchten Öle. Weiterhin sind die Aromatensignale der Frischöle relativ kompakt und zentriert in der Region Ar_2 . Die Gebrauchöle hingegen zeigen eine sehr breite Verteilung an Signalen in den aromatischen Regionen Ar_1 und Ar_2 zwischen 6,7 und 8,7 ppm. Kreuzpeaks von aromatischen Protonen (Ar_1, Ar_2) zu aliphatischen Protonen (A_4) finden sich nur in den Spektren der Gebrauchöle, was auf einen Anstieg an stark substituierten aromatischen Verbindungen hinweisen kann. Eine weitere, zur Charakterisierung der Ölalterung wichtige Region ist die der Oxidationsprodukte (Ox), bei der deutliche Korrelationen zur aliphatischen Region (A_1, A_2) im ^1H - ^1H TOCSY-Spektrum sichtbar sind. Dies lässt den Schluss zu, dass es sich um oxidierte Alkylketten handelt.

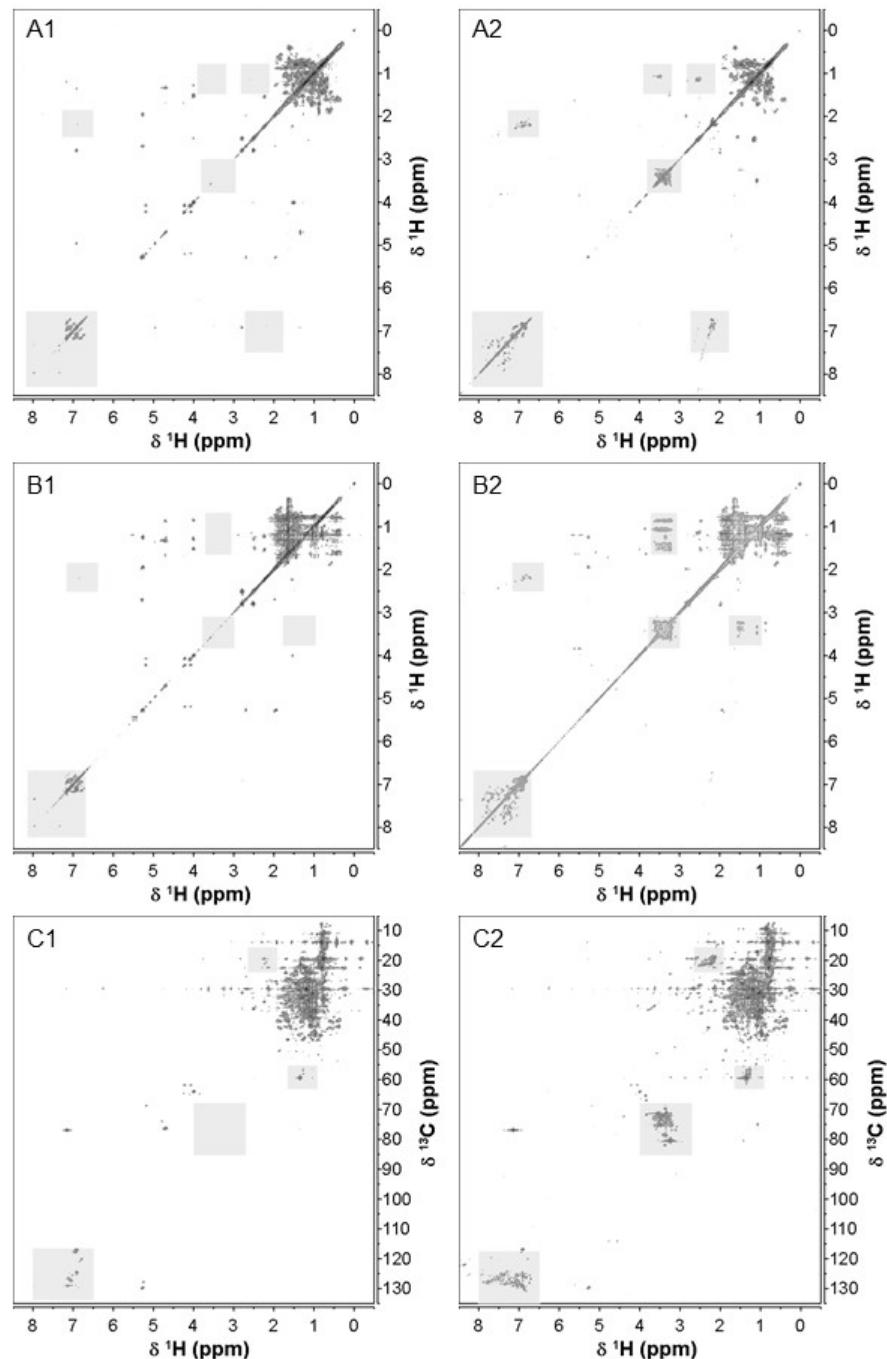


Abbildung 6.4: 2D Spektren von Motoröl 1. A1 und A2 zeigen die homonuklearen ^1H - ^1H COSY-Spektren, B1 und B2 zeigen die homonuklearen ^1H - ^1H TOCSY-Spektren. 1 und 2 bezeichnen die Proben, wobei 1 dem Frischöl, 2 dem gebrauchten Öl entspricht. Die Diagonalen entsprechen dem in Abbildung 6.1 a) gezeigten 1D ^1H -Spektrum, die Kreuzpeaks enthalten die Informationen über gekoppelte Spezies. C1 und C2 zeigen die entsprechenden heteronuklearen ^1H - ^{13}C HSQC-Spektren, die Korrelationen zwischen ^1H -Kernen und direkt benachbarten ^{13}C -Kernen zeigen. Die grauen Felder markieren spektrale Regionen, in denen Änderungen infolge der Alterung evident sind.

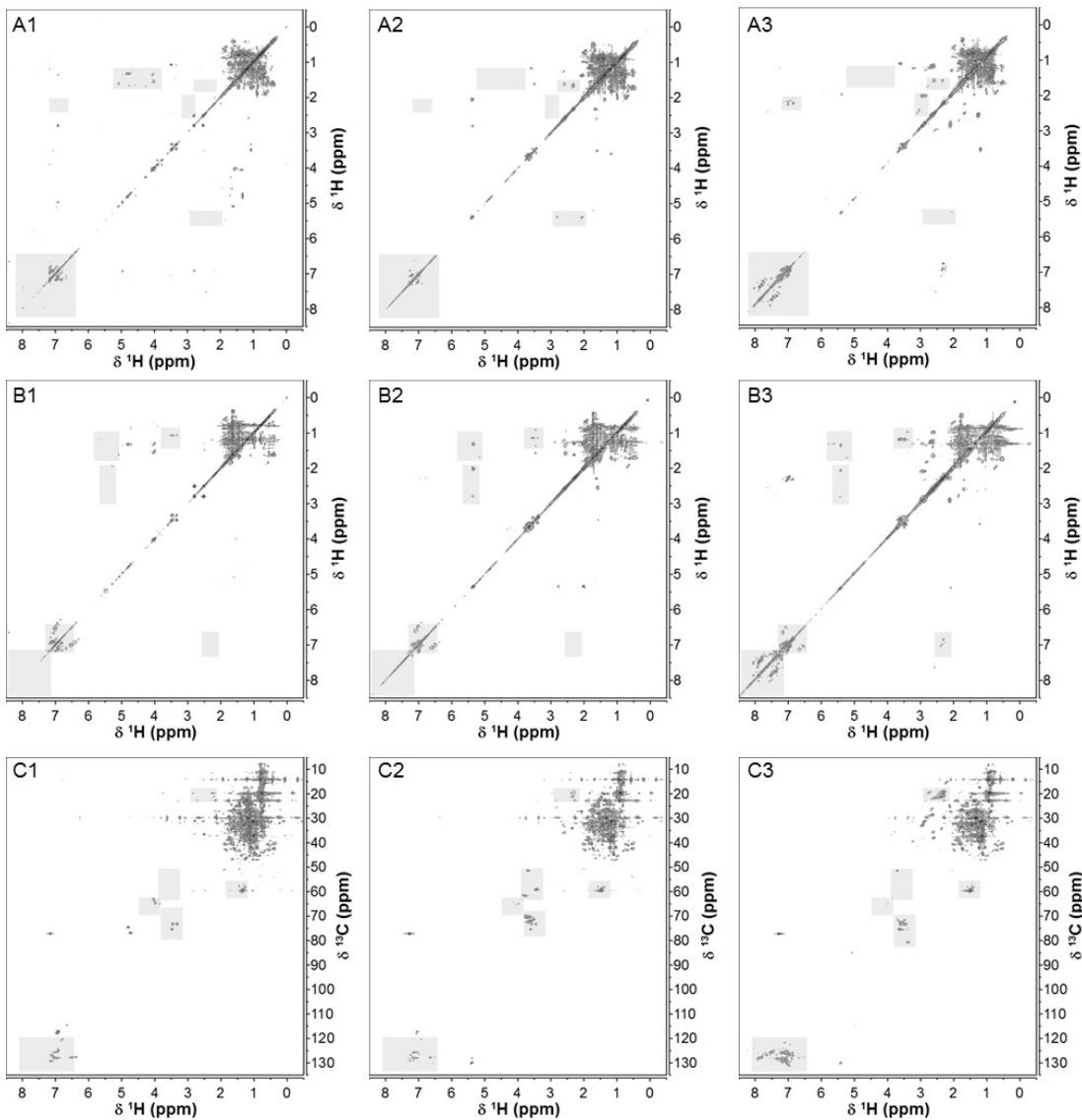


Abbildung 6.5: 2D Spektren von Motoröl 2. A1-A3 zeigen die homonuklearen ^1H - ^1H COSY-Spektren, B1-B3 zeigen die homonuklearen ^1H - ^1H TOCSY-Spektren und C1-C3 die entsprechenden heteronuklearen ^1H - ^{13}C HSQC-Spektren. Die Nummern 1-3 stehen für die jeweilige Probe, wobei 1 dem Frischöl, 2 dem Öl nach 20000 km und 3 dem Öl nach 30000 km entspricht. Die grauen Felder zeigen spektrale Regionen, in denen Änderungen infolge der Alterung sichtbar sind.

Ein weiteres, 2D NMR-Experiment ist die ^1H - ^{13}C HSQC- (Heteronuclear Single Quantum Coherence) NMR. Das Spektrum zeigt Korrelationen zwischen ^1H - und ^{13}C -Kernen, wobei die x -Achse der chemischen Verschiebung der ^1H -Kerne ($\delta(^1\text{H})$) und die y -Achse der chemischen Verschiebung der ^{13}C -Kerne ($\delta(^{13}\text{C})$) entspricht. In den HSQC-Spektren (Motoröl 1, Abbildung 6.4 (C1) und (C2); Motoröl 2, Abbildung

6.5 (C1)-(C3)) erscheinen die markantesten Signale im Bereich der Aliphaten $\delta(^1\text{H}) < 2 \text{ ppm}$ (A₁-A₃) und $\delta(^{13}\text{C}) < 50 \text{ ppm}$ (A). Einzelne Peaks in den ^1H -Bereichen Ox und O bzw. ^{13}C Bereichen Ox und Ar im Frischöl weisen auf Additivsignale hin. Die Spektren der Gebrauchtole zeigen eine deutliche Zunahme an Signalen in den Bereichen der Aromaten und sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffe, was die Bildung dieser Substanzen nochmals nahelegt.

Neben ^1H - ^{13}C HSQC-Spektren wurden außerdem ^1H - ^{15}N HSQC-Spektren gemessen. Mithilfe dieser Spektren werden Korrelationen zwischen ^1H -Kernen, die direkt an ^{15}N -Kerne gebunden sind, wie z.B. in Amiden oder Aminogruppen, deutlich (Abbildung 6.6).

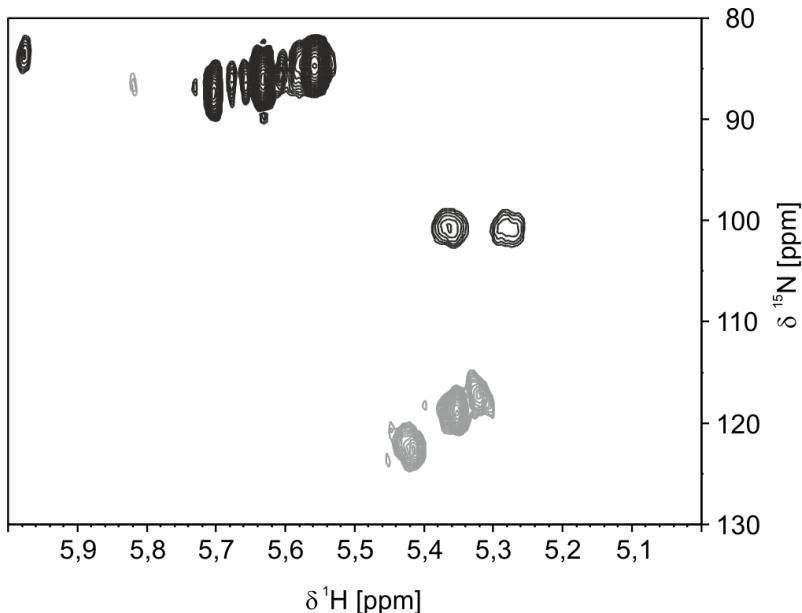


Abbildung 6.6: Vergleich der 2D ^1H - ^{15}N HSQC-Spektren des frischen (schwarz) und des gebrauchten (grau) Motoröls 1. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Spektren mit unterschiedlichen Konturleveln gezeigt: Während das Spektrum des Frischöls 40 Intensitätslevel mit dem Faktor 1,2 zwischen den einzelnen Leveln besitzt, ist das Gebrauchtoöl mit 20 Intensitätsleveln mit dem Faktor 1,1 dargestellt.

Die Spektren weisen die geringste Sensitivität auf, zum einen aufgrund des geringen natürlichen Vorkommens des ^{15}N -Isotops von lediglich 0,37 % und zum anderen aufgrund der geringen Menge an stickstoffhaltigen Verbindungen in Motorölen. Trotzdem lassen sich deutliche Unterschiede zwischen dem frischen und gebrauchten Motoröl 1 detektieren. Das Frischöl weist einige Kreuzpeaks in der ^1H -Region zwischen 5,2-6,0 ppm und 80-100 ppm in der ^{15}N -Region auf, was ein Indikator für

Arylamine ist, die in Motorölen als Antioxidantien zum Einsatz kommen. Das Gebrauchöl hingegen zeigt lediglich einige schwache Signale bei etwa 5,35 ppm (^1H) und 120 ppm (^{15}N). Daher kann darauf geschlossen werden, dass die Arylamine infolge der Alterung signifikanten, quantifizierbaren chemischen Änderungen unterworfen sind, da sie in dem Spektrum des Gebrauchöls nicht mehr auftreten. Die Interpretation der verbleibenden Kreuzpeaks im Gebrauchöl ist sehr schwierig, da viele Substanzen wie Enamine, Amide, Sulfonamide, Harnstoff und andere chemische Gruppen bei der beobachteten chemischen Verschiebung auftreten können.

6.2 Relaxationsuntersuchungen an Motorölen

Um eine robuste Methode zur Qualitätskontrolle von Ölen zu finden, wurden unverdünnte Motoröle unterschiedlicher Laufleistung mittels Hochfeld- und TD-NMR Relaxometrie untersucht. TD-NMR Geräte zeichnen sich vor allem durch ihr hohes Maß an Robustheit sowie ihr verhältnismäßig einfaches Handling aus (Kapitel 3.4). Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit einem MATLAB[®] Skript der Pro²NMR-Gruppe, wobei zur Auswertung das Γ -Modell [90] verwendet wurde (Kapitel 5.2). Einige in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse entstanden im Rahmen der Masterarbeit von Herrn Jan Küstner.

6.2.1 Einfluss der Öleinsatzdauer auf die transversale Relaxation

Motoröl 3 wurde mittels Hochfeld- und TD-NMR Relaxometrie untersucht. Die Magnetisierungszerfälle der CH_2 -Gruppen, gemessen bei 400 MHz, zeigen bereits leichte Unterschiede in Abhängigkeit vom Alterungsgrad (Abbildung 6.7 (links)). Während der Magnetisierungszerfall des frischen Öls deutlich langsamer ist, relaxiert die CH_2 -Kernmagnetisierung der Gebrauchöle wesentlich schneller. Neben den Magnetisierungszerfällen wird dieser Effekt vor allem auch bei der Betrachtung der Relaxationsratenverteilungen deutlich (Abbildung 6.7 (links), Einschub). Das Frischöl zeigt eine sehr enge Verteilung, während infolge der Alterung sowohl die Verteilungsbreite als auch die mittlere Relaxationsrate steigt. Veränderungen in der Verteilungsbreite weisen auf chemische Änderungen im Öl hin. So können beispielsweise Polymerisationsreaktionen infolge thermischer Alterung [101] stattfinden und möglicherweise die Relaxationseigenschaften beeinflussen. Aber auch paramagnetische partikuläre Verunreinigungen können zu einem Anstieg der Relaxationsrate infolge von PRE (Paramagnetic Relaxation Enhancement) führen. Die mittleren Relaxationsraten

$\langle R_2 \rangle$ sowie die Verteilungsbreiten σ_G sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Hinsichtlich QC wurden transversale Relaxationsmessungen der gezeigten Öle ebenfalls im Niederfeld mit einem „the minispec“ mq20 von Bruker bei 20 MHz durchgeführt. Da sich die im Niederfeld erhaltenen Relaxationsdaten nicht ausreichend gut mit dem mono-exponentiellen Fit beschreiben lassen, wurde auch hier das Γ -Verteilungsmodell angewendet. Die Ergebnisse stehen mit den Ergebnissen aus dem Hochfeld sehr gut im Einklang. Mit zunehmender Laufzeit steigt neben der mittleren Relaxationsrate auch die Verteilungsbreite (Abbildung 6.7, (rechts)).

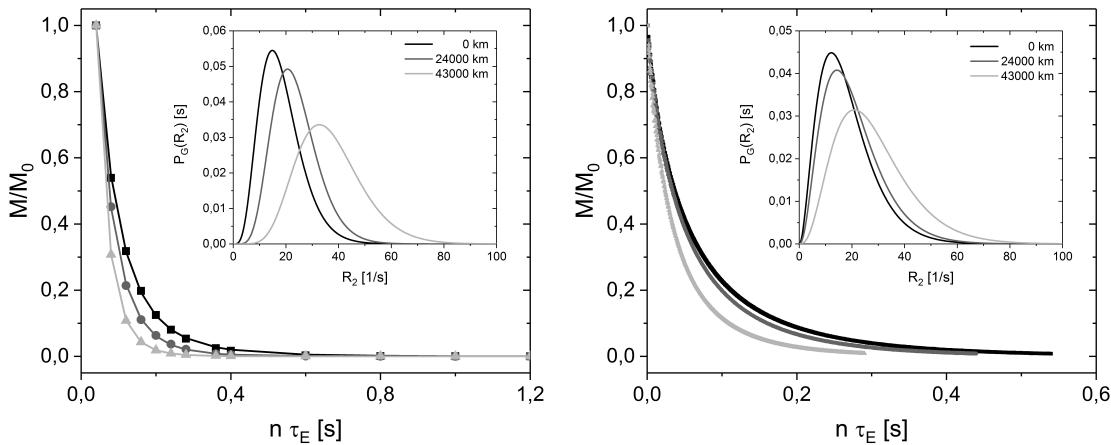


Abbildung 6.7: Magnetisierungszerfälle gemessen bei 400 MHz (links) und 20 MHz (rechts) des frischen Motoröls 3 (schwarz), nach 24000 km (dunkelgrau) sowie nach 43000 km (hellgrau). Die durchgezogenen Linien entsprechen denen des Γ -Fits. Als Einschübe sind die aus dem Fit resultierenden Häufigkeitsverteilungen dargestellt. Die bei 400 MHz gemessenen Magnetisierungszerfälle beziehen sich ausschließlich auf die CH_2 -Gruppen bei 1,3 ppm.

Zwischen den Ergebnissen bei 400 MHz und 20 MHz resultieren leichte Unterschiede (Tabelle 6.3). Ein Grund besteht darin, dass für die Messungen bei 400 MHz lediglich der Peak der CH_2 -Gruppen berücksichtigt wurde (Kapitel 5.2.3), TD-Relaxationsmessungen jedoch integral für die gesamte Probe erfolgen. Weiterhin ist aus der NMR-Relaxationstheorie bekannt (Kapitel 3.2), dass die spektrale Dichte und somit auch die Relaxationsrate von der Larmorfrequenz abhängt (Gleichung 3.19) und damit zusätzlich einen Beitrag leistet.

Tabelle 6.3: Durch die Γ -Verteilung erhaltene mittlere transversale Relaxationsraten $\langle R_2 \rangle$ und Verteilungsbreiten σ_G . Die bei 400 MHz gemessenen mittleren Relaxationsraten entsprechen denen der Kettenmethylene bei 1,3 ppm. Die bei 20 MHz gemessenen Relaxationsraten sind integrale Relaxationsraten.

Laufzeit in h	$\langle R_2 \rangle$ (400 MHz) in 1/s	σ_G in 1/s	$\langle R_2 \rangle$ (20 MHz) in 1/s	σ_G in 1/s
0	18,31	8,0	18,17	10,4
24000	23,72	8,6	20,53	11,3
43000	36,92	12,5	28,20	14,3

Um die Ergebnisse der Untersuchungen zum Alterungsverhalten von Motorölen mittels transversaler Relaxometrie auf „Allgemeingültigkeit“ zu überprüfen, bedarf es der Betrachtung systematisch gealterter Ölproben. Hierzu wurden neun Proben eines Motoröls (Motoröl 4) aus einem Motorprüfstand untersucht. Die Betriebszeit des Motors t_M belief sich auf insgesamt 1452 h, wobei nach 665 h und 1251 h Ölwechsel erfolgten (Tabelle 4.2). Alle Messungen wurden bei 20 MHz durchgeführt und mittels Γ -Verteilung ausgewertet (Gleichung 5.19).

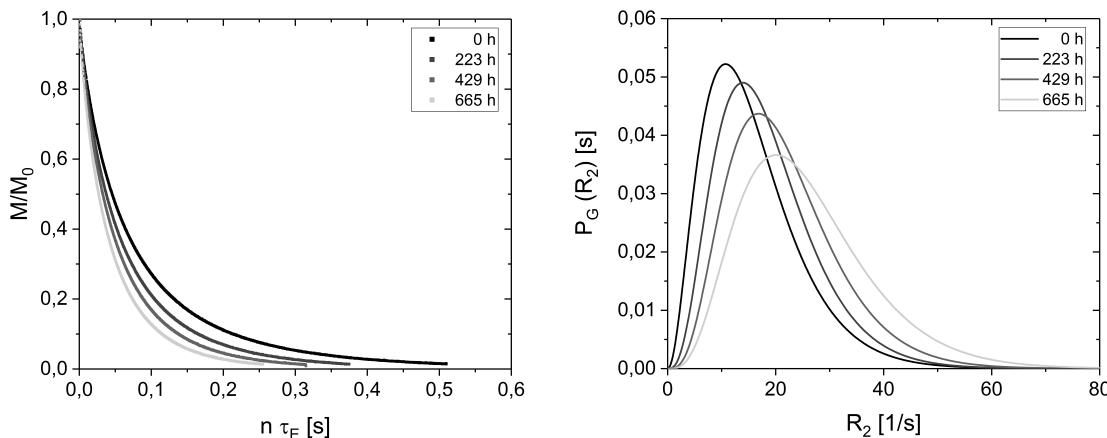


Abbildung 6.8: Links: Magnetisierungszerfälle (20 MHz) der Öle des ersten Ölwechselintervalls von Motoröl 4, gemessen bei 25°C. Rechts: Relaxationsratenverteilung zu den links gezeigten Magnetisierungszerfällen nach dem Γ -Modell.

Nicht nur die Proben des Motoröls 3, auch die des Motoröls 4 relaxieren mit zunehmender Nutzungsdauer schneller (Abbildung 6.8, links). Die Relaxationsratenverteilungen zeigen mit steigendem Nutzungsgrad sowohl eine Zunahme der Verteilungs-

breite als auch der mittleren Relaxationsrate (Abbildung 6.8, rechts). Änderungen der Verteilungsbreiten als Funktion der Laufzeit sind ein erstes Anzeichen für Veränderungen der Ölzusammensetzung. Auch Ölwechsel lassen sich gut detektieren, da $\langle R_2 \rangle$ nach dem Ölwechsel sprunghaft auf nahezu den Frischölwert sinkt und anschließend erneut beginnt zu steigen (Abbildung 6.9). Dasselbe Verhalten zeigt sich auch im 3. Intervall.

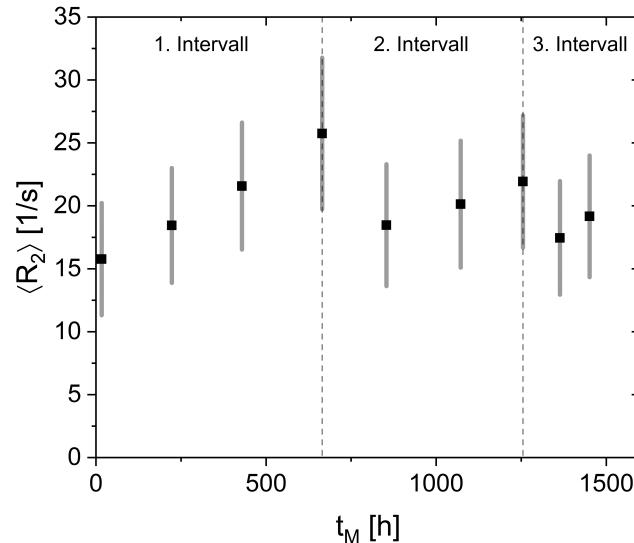


Abbildung 6.9: Mittlere transversale Relaxationsrate $\langle R_2 \rangle$ und Verteilungsbreite (dargestellt in Form von Fehlerbalken) in Abhängigkeit von der Motorlaufzeit t_M für Motoröl 4, gemessen bei 25°C.

Somit zeigen alle untersuchten Motoröle mit steigendem Nutzungsgrad sowohl eine Erhöhung der transversalen Relaxationsrate als auch der Verteilungsbreite. Um ein umfassenderes Bild über die Alterungsvorgänge in Motorölen zu erhalten, ist in Kapitel 6.2.4 ein Ansatz gezeigt, etablierte Analyseparameter mit den Relaxationsergebnissen zu korrelieren. Damit soll es möglich sein, die mittels Relaxometrie ermittelten molekulardynamischen Veränderungen in Ölen richtig einzuordnen und Alterungsmechanismen zu identifizieren.

6.2.2 Einfluss der Öleinsatzdauer auf die longitudinale Relaxation

Analog zu den Messungen der transversalen Relaxation wurden sämtliche in Kapitel 6.2.1 gezeigten Öle außerdem hinsichtlich longitudinaler Relaxation untersucht. Die Datenverarbeitung wurde mit einem in der Arbeitsgruppe entwickelten MATLAB® Skript realisiert. Wie auch bei der transversalen Relaxation werden die Daten mit

dem mono-exponentiellen Ansatz nicht zufriedenstellend beschrieben. Daher wurde das speziell für die Auswertung von Ölrelaxationsdaten implementierte Γ -Modell verwendet (Gleichung 5.22) [90]. Der Vergleich der unterschiedlich stark gealterten Proben des Motoröls 3 zeigt unabhängig von der Magnetfeldstärke keine signifikanten Unterschiede bezüglich der mittleren longitudinalen Relaxationsrate $\langle R_1 \rangle$ (Abbildung 6.10). Diese Beobachtung unterscheidet sich von den Ergebnissen der transversalen Relaxationsmessungen und ist ein erster Hinweis darauf, dass der empfindliche Frequenzbereich zum Nachweis von Ölveränderungen mittels NMR-Relaxation in der Größenordnung von einigen kHz liegt.

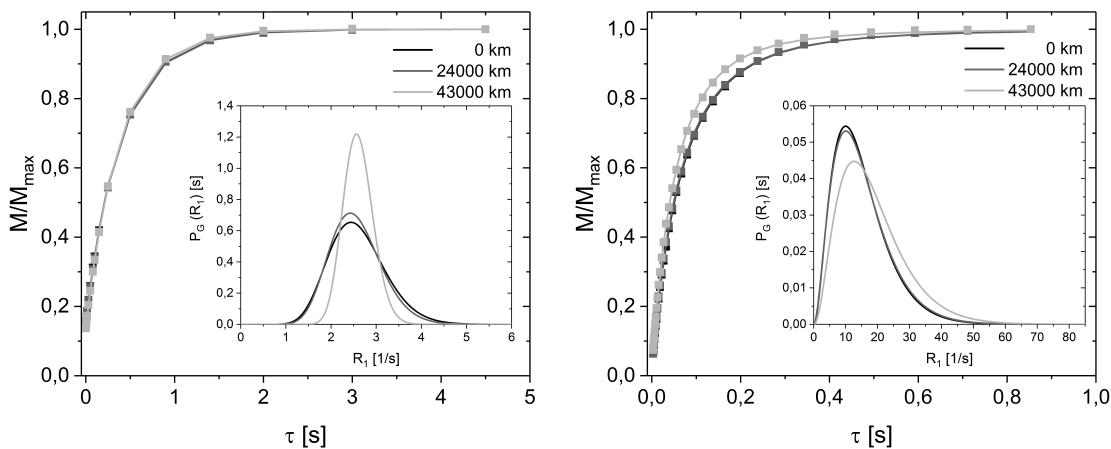


Abbildung 6.10: Magnetisierungserholung gemessen bei 400 MHz (links) und 20 MHz (rechts) des Motoröls 3 - 0 km (schwarz), 24000 km (dunkelgrau) und 43000 km (hellgrau). Die durchgezogenen Linien entsprechen den Fits, die mithilfe der Γ -Modellierung erhalten wurden. Als Einschübe sind die Häufigkeitsverteilungen dargestellt. Die bei 400 MHz gemessenen Magnetisierungserholungen beziehen sich ausschließlich auf die CH_2 -Gruppen bei 1,3 ppm.

Die bei 400 MHz gemessenen Verteilungen ändern sich bei Motoröl 3 hauptsächlich hinsichtlich ihrer Breite, während die Mittelwerte nahezu konstant bleiben (Tabelle 6.4). Longitudinale Relaxationsmessungen wurden außerdem bei 20 MHz durchgeführt, um deren QC-Potenzial zu untersuchen. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mittels Γ -Modell. Bei 20 MHz sind die Unterschiede von $\langle R_1 \rangle$ zwischen den drei untersuchten Ölen größer als bei 400 MHz (Abbildung 6.10, rechts) und Tabelle 6.4). Es ergeben sich ähnliche Trends wie für $\langle R_2 \rangle$, jedoch deutlich schwächer ausgeprägt. Sowohl die Relaxationsrate selbst als auch die Verteilungsbreite steigt leicht mit zunehmendem Alterungsgrad. Die bei 400 MHz gemessenen Relaxationsraten sind bis zu sechsmal niedriger als die bei 20 MHz. Dies ist auf die dipolare

Relaxation [35] zurückzuführen (Gleichung 3.16). Signifikante Anzeichen der Ölalterung zeigen sich in R_1 erst bei sehr kleinen Larmorfrequenzen, was auch durch die in Kapitel 6.2.1 präsentierten R_2 Ergebnisse widergespiegelt wird.

Tabelle 6.4: Durch die Γ -Verteilung erhaltene mittlere longitudinale Relaxationsraten $\langle R_1 \rangle$ und Verteilungsbreiten σ_G des Motoröls 3. Die bei 400 MHz gemessenen mittleren Relaxationsraten entsprechen denen der Methylgruppen bei 1,3 ppm. Die bei 20 MHz gemessenen Relaxationsraten sind integrale Relaxationsraten.

Laufzeit in h	$\langle R_1 \rangle$ (400MHz) in 1/s	σ_G (20MHz) in 1/s	$\langle R_1 \rangle$ (20MHz) in 1/s	σ_G in 1/s
0	2,59	0,6	14,95	8,6
24000	2,55	0,6	15,21	8,9
43000	2,60	0,3	18,46	10,4

Zur Frage, ob sich ein einheitlicher Trend bezüglich des Laufzeiteinflusses auf Änderungen in R_1 ergibt, wurde außerdem Motoröl 4 bei 20 MHz untersucht (Abbildung 6.11). Auch für dieses Öl ergibt sich eine deutlich schwächer ausgeprägte, jedoch sichtbare Erhöhung von $\langle R_1 \rangle$ und der Verteilungsbreite σ_G mit steigender Laufzeit.

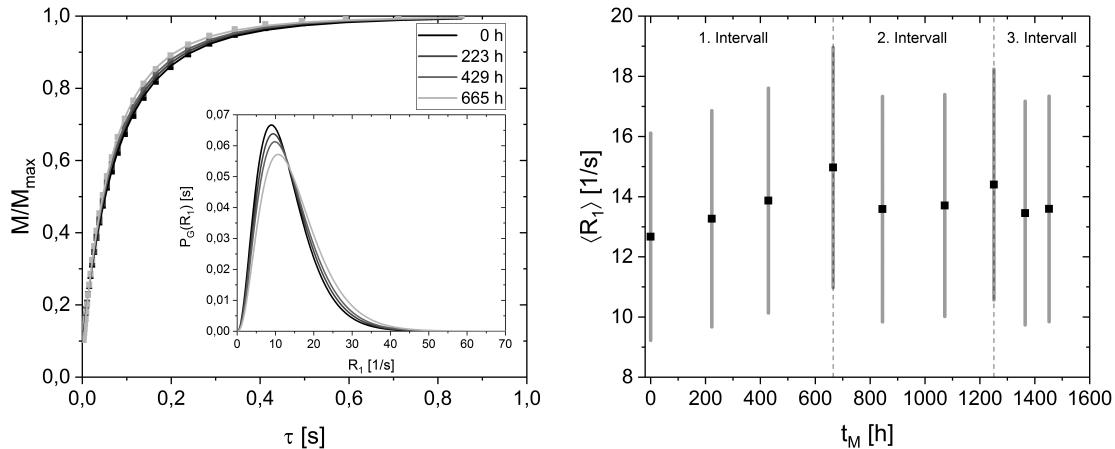


Abbildung 6.11: R_1 von Motoröl 4 bei 20 MHz und $T = 25$ °C. Links: Magnetisierungserholungen der Proben des 1. Ölwechselintervalls von Motoröl 4. Die Linien entsprechen den Fits aus der Γ -Modellierung. Als Einschübe sind die aus den Fits resultierenden Häufigkeitsverteilungen P_G dargestellt. Rechts: Mittlere longitudinale Relaxationsrate $\langle R_1 \rangle$ und Verteilungsbreite (in Form von Fehlerbalken) als Funktion der Motorlaufzeit t_M .

Somit ist nicht nur R_2 sensitiv auf die Detektion von Ölalterungsvorgängen, auch R_1 zeigt einen eindeutigen Trend. Aus diesem Grund kam die FFC-NMR zum Einsatz, um den für die Ölalterung sensitivsten Larmorfrequenzbereich zu finden. Die Ergebnisse sind im nachfolgenden Kapitel aufgezeigt.

6.2.3 Einfluss der Magnetfeldstärke auf die longitudinale Relaxation zur Untersuchung der Ölalterung

Zur Maximierung der Empfindlichkeit gegenüber der Ölalterung fanden longitudinale Relaxationsmessungen für Motoröl 4 bei verschiedenen Larmorfrequenzen mittels Fast-Field-Cycling (FFC) NMR statt. Alle Kurven wurden mittels mono-exponentieller Kurvenanpassung modelliert. Die Anwendung des Γ -Fits wurde exemplarisch in Abbildung 5.10 gezeigt und führt unabhängig von der Larmorfrequenz zu 10 % höheren mittleren Relaxationsraten im Vergleich zu den Raten mit dem mono-exponentiellen Fit (siehe hierzu Kapitel 5.3.1). Die Relaxationsdispersion zeigt deutliche Alterungssignaturen, die beispielhaft für das erste Ölwechselintervall in Abbildung 6.12 (links) gezeigt sind. Mit der Laufzeit geht eine Zunahme der Relaxationsraten einher. Die Unterschiede zwischen den Ölen nehmen zusätzlich mit abnehmender Larmorfrequenz zu.

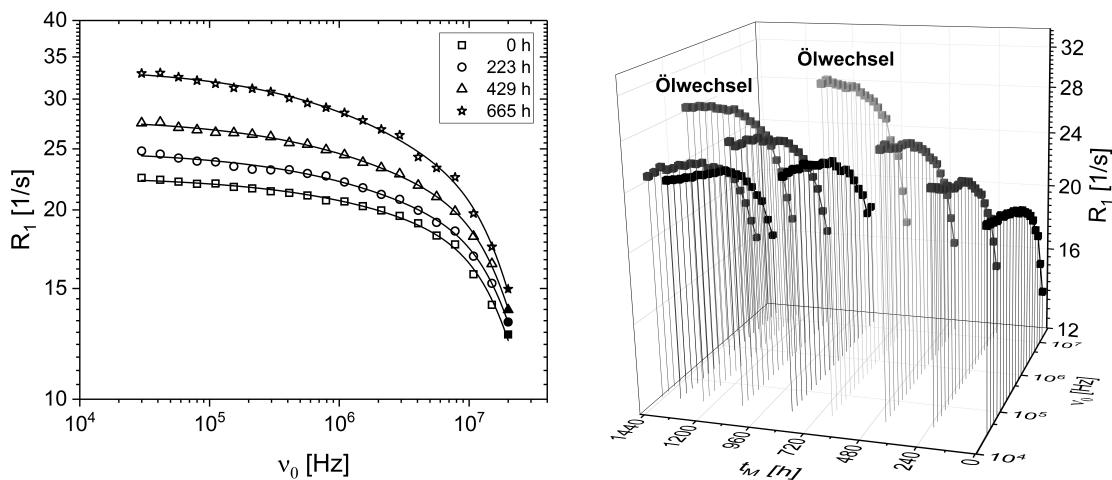


Abbildung 6.12: Links: Relaxationsdispersion der longitudinalen Relaxationsrate für das 1. Ölwechselintervall des Motoröls 4 bei $T = 25^\circ\text{C}$. R_1 von 30 kHz-15 MHz wurde mittels FFC-NMR gemessen, der Messpunkt bei 20 MHz (schwarz) mittels TD-NMR. Die schwarzen Linien zeigen die Modellierung gemäß Gleichungen 5.23-5.26. Rechts: R_1 als Funktion der Larmorfrequenz ν_0 und Motorlaufzeit t_M . Nach 665 h und 1251 h wurden Ölwechsel durchgeführt.

Nach Gleichungen 5.23-5.26 wird die Spin-Gitter-Relaxationsdispersion von Flüssigkeiten durch die beiden Hauptrelaxationsmechanismen, die translatorische Diffusion und die intramolekularen Bewegungen, dominiert. Unter Anwendung dieser Gleichungen kann die longitudinale Relaxationsdispersion (Abbildung 6.12, links) mit den Parametern modelliert werden, die in Tabelle 6.5 zusammengefasst sind [91].

Tabelle 6.5: Fitparameter zu den in Abbildung 6.12 (links) gezeigten Fits (schwarze Linien) nach Gleichungen 5.23-5.26.

Parameter	Motorlaufzeit t_M			
	0 h	223 h	429 h	665 h
$\sqrt{A_D}$ [kHz]	12 \pm 11	11 \pm 8	11 \pm 6	13 \pm 8
τ_D [10^{-7} s]	1, 27 \pm 0, 76	1, 74 \pm 0, 74	2, 03 \pm 0, 45	2, 12 \pm 0, 63
$\sqrt{A_R}$ [kHz]	34 \pm 6	35 \pm 5	36 \pm 4	36 \pm 5
τ_R [10^{-9} s]	2, 91 \pm 0, 17	2, 84 \pm 0, 18	3, 04 \pm 0, 11	3, 22 \pm 0, 20

Darüber hinaus sind Ölwechsel unabhängig von der Larmorfrequenz mittels FFC-NMR nachweisbar (Abbildung 6.12, rechts). Mit sinkender Magnetfeldstärke steigen die Unterschiede zwischen den Ölen bezogen auf die Alterung stark an. Die größten Unterschiede zwischen den gealterten Ölen finden sich bei 30 kHz, was zu der Schlussfolgerung führt, dass bei der Suche nach einem empfindlichen analytischen QC-Werkzeug zur Untersuchung von R_1 bei Ölen, die longitudinale Relaxation bei sehr niedrigen Magnetfeldern zu messen ist.

6.2.4 Korrelation der Relaxation mit etablierten Messparametern

Um die in den Kapiteln 6.2.1 - 6.2.3 gewonnenen Erkenntnisse mit gängigen Analysemethoden im Bereich der Ölqualitätskontrolle zu korrelieren, wurden sowohl Viskositätsdaten (Tabelle 4.2) als auch mittels ICP-OES ermittelte, potenziell paramagnetische Verunreinigungen berücksichtigt (Tabelle 4.3). Beide Parameter erhöhen sich mit zunehmender Öllaufzeit. Vier Ölproben des Motoröls 4 zeigen sehr ähnliche kinematische Viskositäten ν , aber unterschiedliche longitudinale bzw. transversale Relaxationsraten und Konzentrationen an potenziell paramagnetischen Verunreinigungen c_{para} (Tabelle 4.2 und Tabelle 4.3, markiert mit **). Daher sind diese Proben für eine erste Schätzung der Relaxivitäten r_1 und r_2 gut geeignet. Alle Relaxationsmessungen wurden wie auch die Viskositätsmessungen bei 40 °C durchgeführt. In der linearen Modellierung von R_1 bzw. $\langle R_2 \rangle$ als Funktion von c_{para} (Abbildung 6.13)

wird die Relaxivität als Steigung bestimmt (Gleichung 3.21). Unter der Annahme, dass Fe, Cu und Mo in jenen Oxidationszuständen vorliegen, in denen sie vollständig paramagnetisch sind, ergibt sich für r_1 ein Wert von 51,22 kg/g·s, für r_2 entsprechend 93,96 kg/g·s.

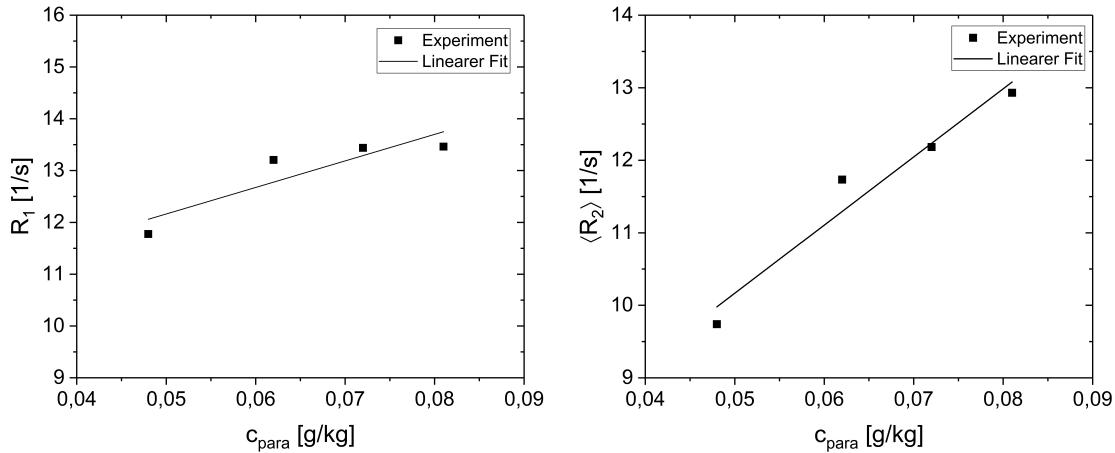


Abbildung 6.13: Longitudinale Relaxationsrate R_1 bei 30 kHz (links) und mittlere transversale Relaxationsrate $\langle R_2 \rangle$ bei 20 MHz (rechts) als Funktion der Konzentration an potenziell paramagnetischen Verunreinigungen c_{para} (Tabelle 4.3) bei konstanter Viskosität. Die durchgezogene Linie ist der lineare Fit, wobei dessen Steigung der Relaxivität r_1 bzw. r_2 entspricht (Gleichung 3.21).

Der Beitrag der homonuklearen dipolaren Relaxation kann dann nach Gleichung 3.20 berechnet werden. Unter dieser Annahme bleiben $R_{1,DD}$ bzw. $R_{2,DD}$ nahezu konstant (Abbildung 6.14). Die Relaxationsbeiträge durch die Hyperfeinwechselwirkung als Funktion der Öllaufzeit sind im ersten Ölwechselintervall etwas höher als in den darauf folgenden, sodass auf eine erhöhte partikuläre Verschmutzung im ersten Zeitintervall geschlossen werden kann. Da der Motor bei $t_M = 0$ h völlig neu war und insbesondere während der ersten Betriebsstunden vermehrt Abrasion auftritt, ist im ersten Intervall die größte Menge an partikulärer Verschmutzung zu finden. Für den Fall der longitudinalen Relaxation hat die dipolare Wechselwirkung einen größeren Beitrag an der gesamten Relaxationsrate, wohingegen die transversale Relaxation sensitiver auf die Hyperfeinwechselwirkung reagiert.

Somit konnte gezeigt werden, dass die Relaxationsraten sowohl Informationen über die Viskosität als auch über paramagnetische Verunreinigungen beinhalten, sodass durch geschickte Kombination mit der Referenzanalytik ein umfassenderes Bild über den Ölzustand und die Alterungsmechanismen erlangt werden kann.

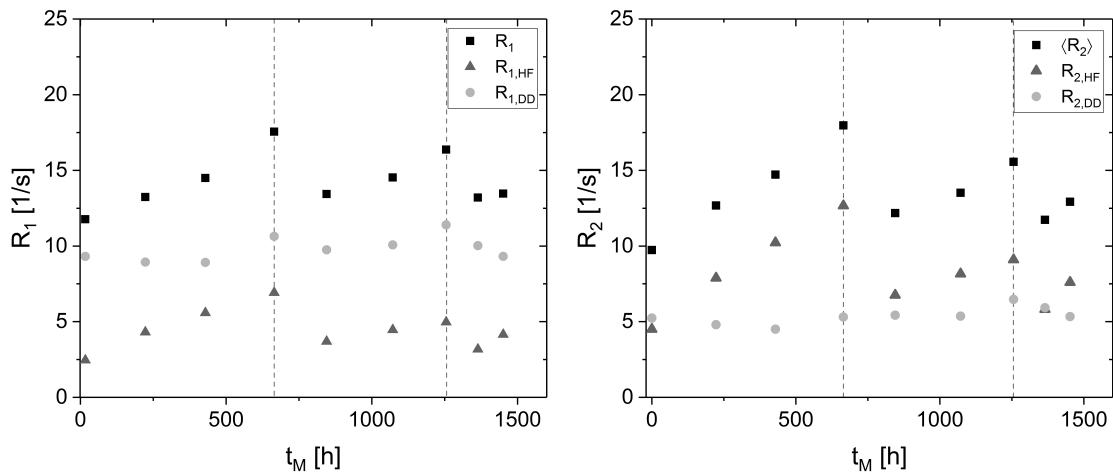


Abbildung 6.14: Longitudinale Relaxationsrate bei 30 kHz (links) und transversale Relaxationsrate R_2 gemessen bei 20 MHz (rechts) sowie die nach Gleichungen 3.20-3.21 berechneten Beiträge der dipolaren Wechselwirkung $R_{i,DD}$ und der Hyperfein-Wechselwirkung $R_{i,HF}$ als Funktion der Motorlaufzeit t_M .

6.3 Diffusionsuntersuchungen an Motorölen

Sämtliche in Kapitel 2.2 zusammengefassten Alterungsmechanismen können die Öle nicht nur hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, sondern auch aus molekulardynamischer Sicht verändern. Kraftstoffeintrag beispielsweise führt zu einer Viskositätserniedrigung und wird somit auch das Diffusionsverhalten der Öl moleküle beeinflussen. Aus diesem Grund dient dieses Kapitel der Darstellung des Diffusionsverhaltens von Motorölen infolge von Ölalterungsvorgängen. Um die Ergebnisse besser hinsichtlich des Ölzustandes einordnen zu können, erfolgt zusätzlich eine Korrelation der Ergebnisse mit der gängigen Referenzanalytik.

6.3.1 Einfluss der Öleinsatzdauer auf die Diffusion

Zur Charakterisierung der Diffusionseigenschaften von Motorölen infolge von Alterungsvorgängen wurde Motoröl 3 (Tabelle 4.1) mittels PFG-STE NMR untersucht. Die logarithmische Signalabnahme als Funktion von $q^2 = (\gamma g \delta)^2$, wobei die Gradientenstärke g variiert wird, ist zusammen mit den Γ -Fits in Abbildung 6.15 (links) für das frische und die zwei gealterten Öle nach 24000 km und 43000 km dargestellt. Da Öle zum Großteil aus Alkylketten bestehen und diese die Diffusionseigenschaften bestimmen (siehe hierzu Kapitel 5.1.5), wurde für die Messungen bei 200 MHz lediglich der markanteste Peak der Alkylketten bei 1,3 ppm (Abbildung

5.1, links) analysiert. Viskositätsänderungen oder Änderungen in der Mobilität infolge von chemischen Veränderungen im Öl haben einen signifikanten Einfluss auf die translatorische Diffusion. Oberhalb der horizontalen Linie befinden sich 99 % des Anfangssignals. Somit wird der Großteil der gemessenen Datenpunkte sehr gut durch das Γ -Modell abgebildet. Die Signalzerfälle des frischen Öls und des Öls nach 24000 km unterscheiden sich deutlich von dem nach 43000 km.

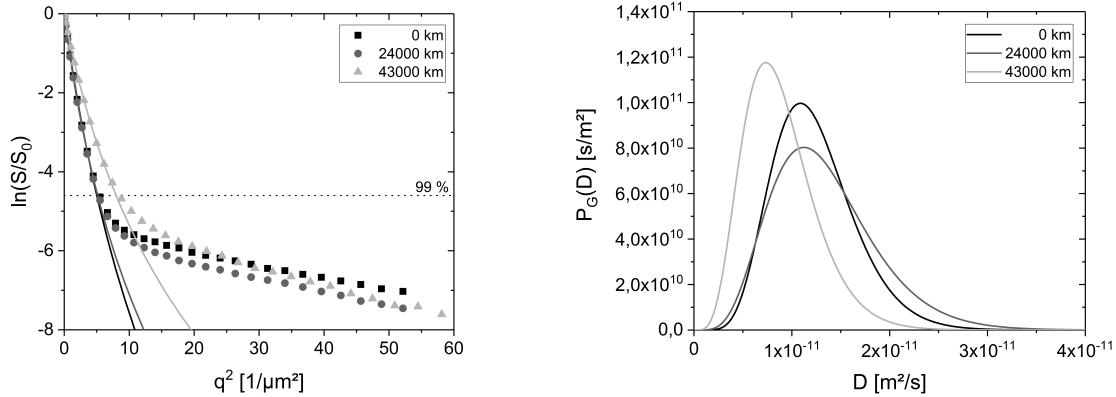


Abbildung 6.15: Diffusionsmessungen von Motoröl 3 bei 200 MHz. Links: Logarithmischer Signalzerfall des frischen (0 km) und der zwei gealterten Proben (24000 km und 43000 km) als Funktion von q^2 . Die durchgezogenen Linien spiegeln Γ -Fit wider. Oberhalb der gestrichelten Linie befinden sich 99 % des Anfangssignals. Rechts: Aus dem Γ -Fit resultierende Diffusionskoeffizientenverteilungen.

Der Vergleich der aus dem Γ -Fit resultierenden Diffusionskoeffizientenverteilungen zeigt insgesamt eine Abnahme des mittleren Diffusionskoeffizienten mit steigender Laufzeit (Abbildung 6.15, links und Tabelle 6.6).

Tabelle 6.6: Aus dem Γ -Fit resultierende mittlere Diffusionskoeffizienten und Verteilungsbreiten als Funktion der Öllaufzeit für Motoröl 3.

Laufzeit [km]	$\langle D \rangle$ [m ² /s]	σ_G [m ² /s]
0	$1,23 \cdot 10^{-11}$	$4,2 \cdot 10^{-12}$
24000	$1,34 \cdot 10^{-11}$	$5,3 \cdot 10^{-12}$
43000	$8,86 \cdot 10^{-12}$	$3,7 \cdot 10^{-12}$

Bezüglich der Verteilungsbreite ist kein eindeutiger Trend feststellbar. Im einfachsten Fall des Stokes-Einstein-Gesetzes [62] sind die Viskosität und der Diffusionskoeffizient umgekehrt proportional: Die Zunahme der Viskosität (Tabelle 4.1) korreliert

dann mit der Abnahme des mittleren Diffusionskoeffizienten.

Zur Überprüfung auf „Allgemeingültigkeit“, wurden zusätzlich Messungen für Motoröl 4 durchgeführt und die Ergebnisse mittels Γ -Fit ausgewertet (Gleichung 5.7). Mit steigender Motorlaufzeit geht eine Abnahme des mittleren Diffusionskoeffizienten $\langle D \rangle$ einher (Abbildung 6.16, rechts). Nach 665 h und 1251 h wurden Ölwechsel durchgeführt. Als Folge der Frischölzugabe nimmt $\langle D \rangle$ unmittelbar zu und beginnt anschließend erneut abzunehmen. Das gleiche Verhalten ist auch für das 3. Ölwechselintervall beobachtbar. Die Diffusionskoeffizientenverteilung verbreitert sich leicht mit zunehmender Motorlaufzeit, wobei die Verteilungsbreite nach 665 h erneut etwas schmäler ausfällt (Abbildung 6.16, links). Chemische Veränderungen im Öl sind der Grund für diese Beobachtung. Im Vergleich zur transversalen Relaxation und longitudinalen Relaxation bei niedrigen Magnetfeldern (vgl. Kapitel 6.2) ist die Diffusion im Fall von Motorölen weniger sensitiv gegenüber der Ölalterung. Darüber hinaus ist im Vergleich zu $\langle R_2 \rangle$ der entgegengesetzte Trend beobachtbar, da $\langle D \rangle$ mit steigender Öllaufzeit abnimmt und $\langle R_2 \rangle$ zunimmt. Das Verdampfen von flüchtigen Ölinhaltsstoffen und die Bildung von ölunlöslichen Verbindungen könnte der Grund für die Abnahme von $\langle D \rangle$ sein [17].

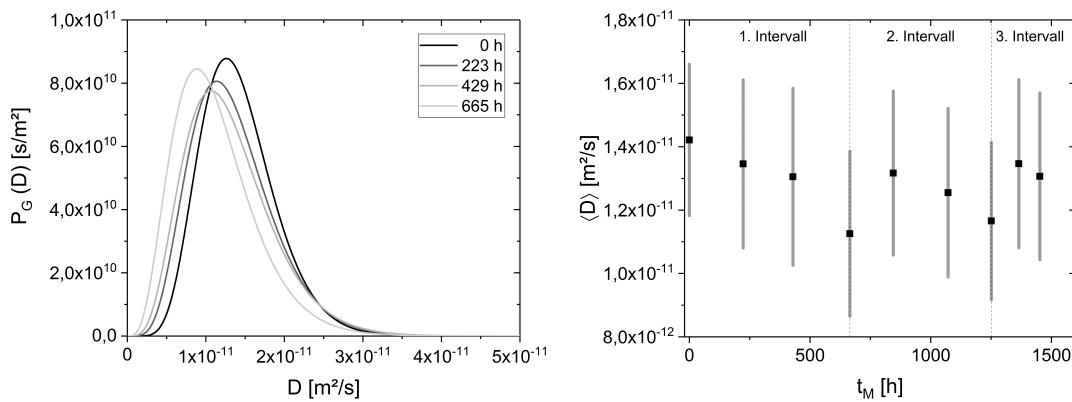


Abbildung 6.16: Links: Diffusionskoeffizientenverteilungen für unterschiedliche Motorlaufzeiten t_M des ersten Ölwechselintervalls des Motoröls 4. Rechts: Mittlere Diffusionskoeffizienten $\langle D \rangle$ und Verteilungsbreiten (dargestellt in Form von Fehlerbalken) als Funktion der Motorlaufzeit t_M . Alle Messungen fanden bei $T = 20^\circ\text{C}$ statt.

6.3.2 Korrelation der Diffusion mit der Viskosität

Gemäß dem Stokes-Einstein-Gesetz (Gleichung 3.23) ist eine Korrelation zwischen Diffusion und Viskosität zu erwarten. Die Gegenüberstellung der mittels PFG-STE NMR ermittelten mittleren Diffusionskoeffizienten und der reziproken kinematischen

Viskosität ergibt für Motoröl 4 einen nahezu linearen Zusammenhang (Abbildung 6.17). Die Anwendung der Stokes-Einstein-Gleichung nach Gleichung 3.23 unter der Hinzunahme der Viskositäten von Motoröl 4 aus Tabelle 4.2 und unter Berücksichtigung, dass $\eta = \rho\nu$ gilt, ergibt eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten (Abbildung 6.17). Lediglich das Frischöl und das am meisten beanspruchte Öl ($t_M = 665$ h) zeigen keine Übereinstimmung mit dem Stokes-Einstein-Fit. So mit korreliert die makroskopische Viskosität ab einer bestimmten Laufleistung nicht mehr mit der „mikroskopischen“ Viskosität. Dasselbe gilt für das Frischöl, von dem nicht bekannt ist, ob es aus derselben Charge wie die beanspruchten Öle stammt, sodass minimale Unterschiede nicht ausgeschlossen werden können.

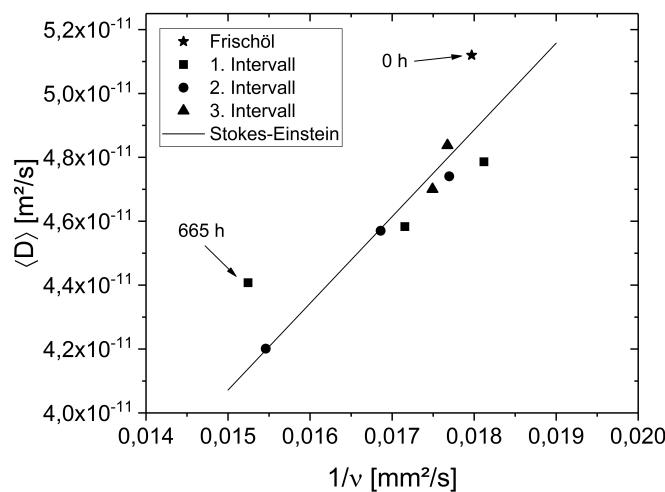


Abbildung 6.17: Mittlerer Diffusionskoeffizient $\langle D \rangle$ als Funktion der inversen kinematischen Viskosität ν des Motoröls 4. Beides gemessen bei $T = 40^\circ\text{C}$.

6.4 Single-Sided NMR zur Charakterisierung von Motorölen

In den vorangegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass sowohl NMR-Relaxation als auch die Diffusion empfindlich gegenüber Alterungsprozessen von Motorölen sind. In der QC sind hohe Durchsätze, einfache Messung und Interpretation essentiell. Es stellt sich daher die Frage, ob die Niederfeld-NMR so ausgelegt werden kann, dass R_1 oder R_2 und D innerhalb eines Experiments simultan aufgezeichnet werden können. Diese Möglichkeit würde zu kürzeren Messzeiten und einer einfacheren Interpretation führen. Eine große Herausforderung besteht darin, die optimalen Messparameter zu finden, da Relaxations- und Diffusionsphänome-

ne durch verschiedene äußere Einflüsse beeinflusst werden und daher unterschiedliche Empfindlichkeiten hinsichtlich Alterungseffekten haben. Um gleichzeitig Diffusion und transversale Relaxation zu messen, wurden Messungen mit einem in der Pro²NMR-Gruppe entwickelten Single-Sided-NMR Gerät (Kapitel 4.5) durchgeführt. Die CPMG-Pulssequenz wurde unter Variation der Echozeit τ_E verwendet und die erhaltenen Messdaten anschließend mit dem Γ -Verteilungsmodell analysiert. Die nachfolgend zusammengefassten Ergebnisse entstanden im Rahmen der Masterarbeit von Herrn Michael Dursch. Mit zunehmender Echozeit τ_E nimmt die mittlere effektive transversale Relaxationsrate $\langle R_{2\text{eff}} \rangle$ (siehe Gleichung 4.1) zu, während auf den ersten Blick keine klare Tendenz für die untersuchten Öle des Motoröls 4 zu erkennen ist (Abbildung 6.18, links). In Bezug auf QC ist die Echozeit zu finden, die die maximale Differenzierung zwischen den Ölen erlaubt.

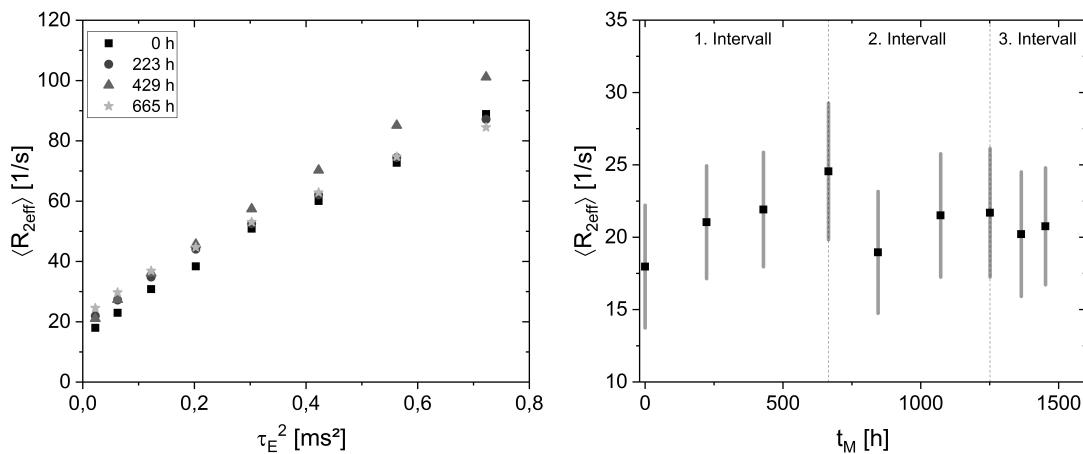


Abbildung 6.18: Links: Mittlere effektive Relaxationsraten $\langle R_{2\text{eff}} \rangle$ als Funktion von τ_E^2 der Ölproben des ersten Ölwechselintervalls von Motoröl 4, gemessen bei Raumtemperatur. Rechts: $\langle R_{2\text{eff}} \rangle$ als Funktion der Motorlaufzeit t_M bei der kleinsten Echozeit von 0,15 ms.

Die transversale Relaxation und Diffusion zeigten gegenläufiges Verhalten als Funktion der Motorlaufzeit (Abbildungen 6.9 und 6.16): $\langle R_2 \rangle$ nahm für die untersuchten Öle zu, $\langle D \rangle$ nahm mit steigender Motorlaufzeit ab. Wird berücksichtigt, dass sowohl $\langle R_2 \rangle$ als auch $\langle D \rangle$ die CPMG-Messungen mit der Single-Sided-NMR bestimmen, ist kein eindeutiger Trend bezüglich der Gesamtsensitivität zu erwarten. Zur Messung der transversalen Relaxation von Flüssigkeiten mit dem Single-Sided-NMR Gerät wird die Echozeit so kurz wie möglich gewählt, um Diffusionseffekte zu minimieren. Die Gewichtung der beiden Effekte zum transversalen Magnetisierungszerfall

ist durch die Wahl der entsprechenden Echozeit einzustellen. Somit ergibt sich für die effektive Relaxationsrate $\langle R_{2eff} \rangle$ bei $\tau_E = 0,15$ ms als Funktion der Motorlaufzeit (Abbildung 6.18, rechts) die gleiche Tendenz wie bei den R_2 -Messungen bei 20 MHz (Abbildung 6.9). Das heißt, mit zunehmender Öllaufzeit steigt $\langle R_{2eff} \rangle$ an. Nach dem Ölwechsel sinkt $\langle R_{2eff} \rangle$ ab und steigt anschließend erneut an. Im ersten Versuchsansatz konnte somit für das Gerät eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen transversalen Relaxationsraten unter Verwendung des Bruker „the minispec“ mq20 gefunden werden. Um diesen Ansatz weiter in Richtung QC von gealterten Ölen zu lenken, müsste ebenfalls die Temperaturabhängigkeit hinsichtlich der Sensitivität untersucht werden. Zudem ist herauszufinden, wie die Messparameter zu wählen sind, um die Diffusionskoeffizienten der Öle zu quantifizieren.

7 Einfluss der Messtemperatur

Alle bisher gezeigten Messungen wurden bei Raumtemperatur oder 40 °C durchgeführt. Um die gezeigten Analyseverfahren zur QC einsetzen zu können, ist die Sensitivität bezüglich der Ölalterung zu maximieren. In diesem Kontext stellt sich die Frage, bei welcher Messtemperatur die Unterschiede zwischen den gealterten Ölen maximal sind. Eine Temperaturerhöhung wird zu einer höheren Molekulardynamik führen. Wie sich dieser Effekt auf die Relaxation und Diffusion auswirkt, ist in diesem Kapitel exemplarisch aufgezeigt. Alle in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse beziehen sich auf Motoröl 4. Die in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse, insbesondere die der Diffusionsmessungen und der Relaxationsmessungen bei 20 MHz, sind im Rahmen der Masterarbeit von Herrn Jan Küstner entstanden.

7.1 Einfluss der Messtemperatur auf die Ölrelaxation

Zunächst wurde der Einfluss der Messtemperatur auf das Relaxationsverhalten von Motoröl 4 bei 20 MHz unter Verwendung des Bruker „the minispec“ untersucht. Die Messtemperatur wurde zwischen 25 °C und 120 °C variiert. Bereits die Magnetisierungserholung im Fall der T_1 -Messungen zeigt eine starke Sensitivität bezogen auf die Temperatur (Abbildung 7.1, links). Je höher die Temperatur, desto langsamer kehrt die Magnetisierung in ihren Gleichgewichtszustand zurück. Die aus dem Γ -Fit resultierenden Relaxationsratenverteilungen (Abbildung 7.1, rechts) zeigen sowohl eine Abnahme der Verteilungsbreite als auch der mittleren Relaxationsrate. Entsprechend nimmt die Amplitude der Häufigkeitsverteilung P_G zu. Diese Beobachtungen sind auf eine höhere Molekulardynamik zurückzuführen. Mit einer Temperaturerhöhung geht eine Erniedrigung der Viskosität des Öls und damit eine schnellere Bewegung der Moleküle im Medium einher. Wie bereits in Kapitel 6.2.4 erwähnt, hängt die Viskosität eng mit der Dipol-Dipol-Relaxation zusammen. Je höher die Temperatur, desto kürzer ist die Korrelationszeit τ_c , also die mittlere Zeit zwischen zwei „Bewegungsänderungen“.

Wie bei der longitudinalen Relaxation steigt mit zunehmender Temperatur auch die transversale Relaxationszeit bzw. sinkt die transversale Relaxationsrate (Abbildung 7.2). Für die Verteilungen ergibt sich ebenfalls der gleiche Trend, dass mit steigender Temperatur die Verteilungsbreite sinkt und somit die maximale Amplitude P_G steigt. Auch hier lässt sich die Änderung der Relaxationsrate auf Änderungen in der fluktuiierenden dipolaren Wechselwirkung zurückführen (siehe Gleichung 3.19). Im

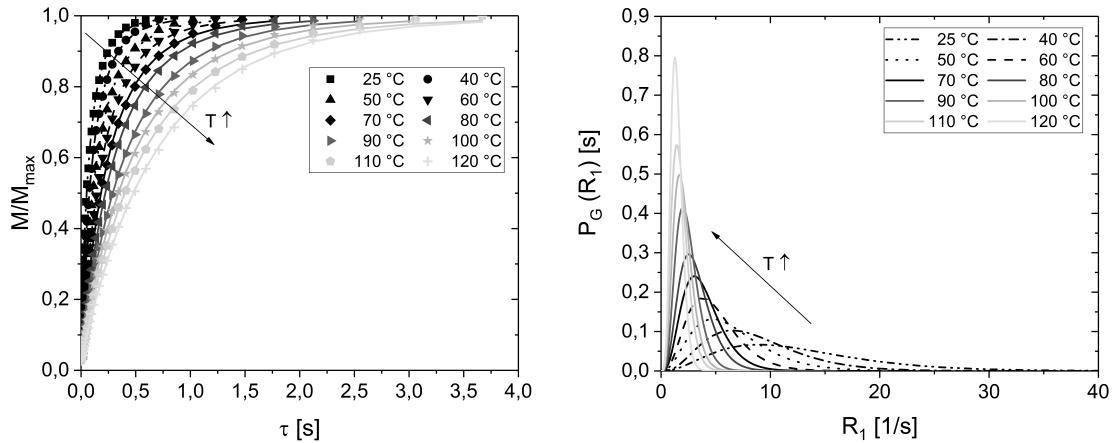


Abbildung 7.1: Links: Temperatureinfluss auf die longitudinale Relaxation für das frische Motoröl 4 (0 h). Die Messdaten sind auf das Maximum normiert. Die Linien stellen die Fits nach Anwendung des Γ -Modells dar. Rechts: Aus dem Γ -Modell resultierende R_1 -Relaxationsratenverteilungen.

Vergleich zur longitudinalen Relaxation ergeben sich für die transversale Relaxation insgesamt höhere mittlere Relaxationsraten und breitere Verteilungen.

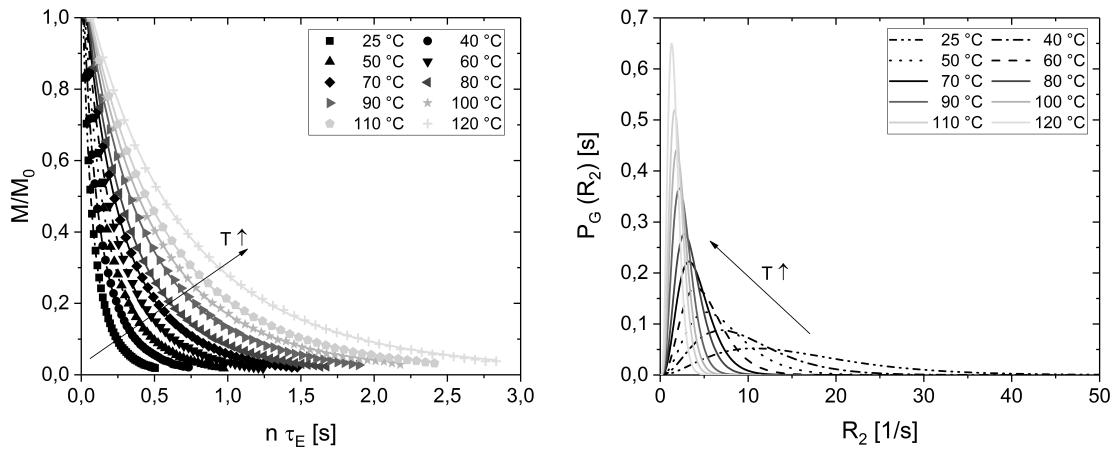


Abbildung 7.2: Links: Temperatureinfluss auf die transversale Relaxation für das frische Motoröl 4 (0 h). Die Messdaten sind auf das Maximum normiert. Die Linien stellen die Fits nach Anwendung des Γ -Modells dar. Rechts: Aus dem Γ -Modell resultierende R_2 -Relaxationsratenverteilungen.

In Kapitel 6.2.3 konnte bereits gezeigt werden, dass die Larmorfrequenz einen maßgeblichen Einfluss auf R_1 hat. Somit ist an dieser Stelle zu klären, ob die Messtemperatur ebenfalls einen Einfluss auf die Relaxationsdispersion hat. Mit steigender Temperatur nimmt die Relaxationsrate ab (Abbildung 7.3). Auch die Dispersion, also die

Relaxationsrate als Funktion der Larmorfrequenz nimmt mit steigender Temperatur ab. Die maximale Relaxationsrate wird bei der kleinsten Larmorfrequenz (30 kHz) und der niedrigsten Temperatur (10°C) gemessen. Entsprechend der BPP-Theorie gilt, dass die maximale Relaxation dann erreicht wird, wenn $1/\tau_c \cong \omega_0$ ist [45, 102]. Bei niedrigerer Temperatur ist τ_c länger, womit sich die maximale Relaxationsrate bei kleinerer Larmorfrequenz erhöht. Die schwarzen Symbole bei 20 MHz in Abbildung 7.3 wurden nicht mittels FFC-NMR, sondern mittels TD-NMR ermittelt.

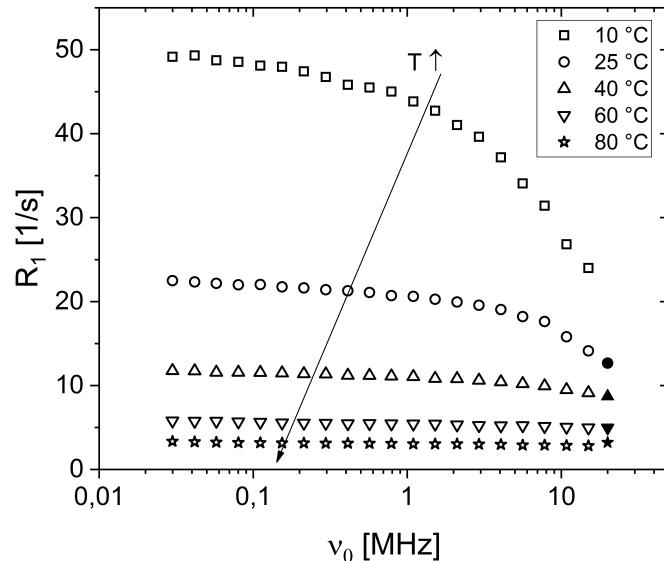


Abbildung 7.3: R_1 als Funktion der Larmorfrequenz ν_0 für unterschiedliche Messtemperaturen zwischen 10°C und 80°C . (leere Symbole: 30 kHz-15 MHz mittels FFC-NMR; schwarze Symbole: 20 MHz mittels TD-NMR)

Schließlich bleibt zu klären, bei welcher Messtemperatur die größte Sensitivität bezogen auf die Ölalterung erreicht wird. Hierzu wird für das erste Ölwechselintervall des Motoröls 4 R_1 als Funktion der Temperatur bei 30 kHz näher betrachtet (Abbildung 7.4, links). Mit steigender Temperatur sinkt die longitudinale Relaxationsrate, wobei absolut gesehen die größten Unterschiede zwischen den Ölen, bezogen auf die Laufzeit, bei 10°C resultieren. Interessanter ist an dieser Stelle jedoch die Betrachtung der relativen Unterschiede. Die auf das Frischöl normierten Relaxationsraten als Funktion der Temperatur zeigen keinen systematischen Einfluss auf die relative Änderung der Relaxationsrate (Abbildung 7.4, rechts). Die relativen Unterschiede zwischen den verschiedenen stark gealterten Ölen bleiben unabhängig von der Temperatur konstant. Hinsichtlich einer QC-Anwendung zur Detektion des Alterungsgrades wäre R_1 somit bei kleinsten Larmorfrequenzen und möglichst ge-

ringen Temperaturen zu messen, sodass die absoluten Unterschiede bezogen auf die Temperatur maximal sind.

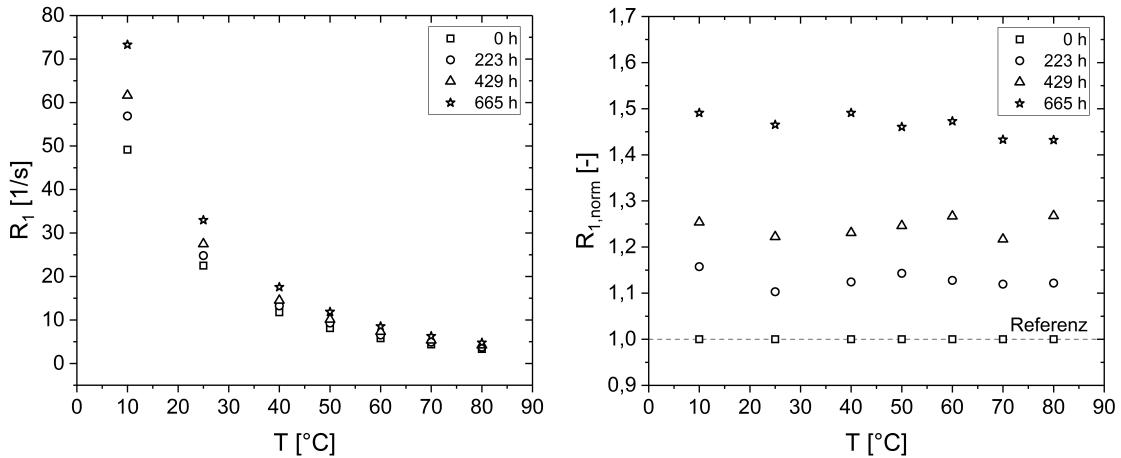


Abbildung 7.4: Links: R_1 als Funktion der Temperatur für die Öle des ersten Ölwechselintervalls des Motoröls 4, gemessen bei 30 kHz. Rechts: Auf das Frischöl normierte longitudinale Relaxationsraten für das erste Ölwechselintervall. Das Frischöl ist als Referenzlinie eingezeichnet.

Auch die transversale Relaxationsrate zeigt eine Abnahme mit steigender Messtemperatur (Abbildung 7.5, links). Die relativen auf das Frischöl bezogenen transversalen Relaxationsraten zeigen im Gegensatz zu R_1 eine deutliche Sensitivität bezüglich der Messtemperatur (Abbildung 7.5, rechts). So sind die maximalen Unterschiede zwischen den Ölen bei der höchsten Messtemperatur zu detektieren. Hinsichtlich der Untersuchung der Ölalterung mittels transversaler Relaxation wäre die Messung bei höheren Temperaturen von Vorteil, zumal die absoluten Unterschiede im Gegensatz zu R_1 nahezu konstant bleiben. Maßgeblich bezogen auf die Messgenauigkeit sind allerdings die absoluten Unterschiede, sodass R_2 integral gesehen relativ temperaturunabhängig gemessen werden kann.

Nach der BPP-Theorie ist, unter Kenntnis der dipolaren Wechselwirkung, die Korrelationszeit aus der Relaxationsrate ermittelbar. Damit lässt sich für R_1 durch Anwendung des Arrhenius-Ansatzes die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit ermitteln. Mithilfe dieses Ansatzes ist es möglich, die Relaxationsratenänderung als Funktion der Temperatur nach Gleichungen 3.14 und 3.16 zu modellieren. Die Modellierung konnte ausschließlich für die longitudinale Relaxation durchgeführt werden, da die dipolare Wechselwirkung, wie in Kapitel 6.2.4 gezeigt, lediglich im Fall von R_1 dominierte. Um einen möglichst großen Temperaturbereich abdecken

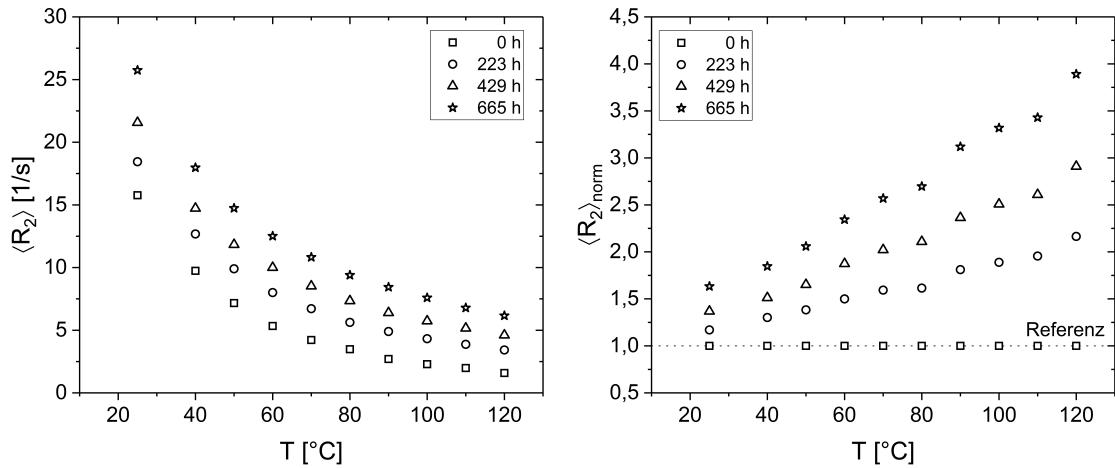


Abbildung 7.5: Links: R_2 als Funktion der Temperatur für die Öle des ersten Ölwechselintervalls des Motoröls 4, gemessen bei 20 MHz. Rechts: Auf das Frischöl normierte transversale Relaxationsraten für das erste Ölwechselintervall. Das Frischöl ist als Referenzlinie eingezeichnet.

zu können, wurde die Modellierung beispielhaft für die R_1 -Messungen bei 20 MHz durchgeführt. Die Fits zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten (Abbildung 7.6).

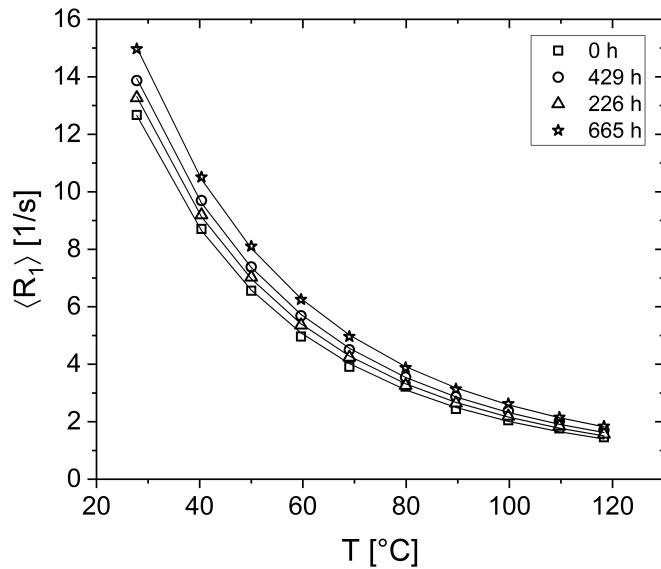


Abbildung 7.6: $\langle R_1 \rangle$ als Funktion von T für die Öle des ersten Ölwechselintervalls des Motoröls 4, gemessen bei 20 MHz. Die Symbole sind die experimentell ermittelten Daten, die durchgezogenen Linien stellen die Fits nach dem Arrhenius-Ansatz (Gleichungen 3.14 und 3.16) dar.

Aus der Modellierung resultieren schließlich die Korrelationszeiten und die Aktivierungsenergien für die jeweiligen Öle (Abbildung 7.7). Zudem ergibt sich eine Zunahme der „Anfangskorrelationszeit“ und eine Abnahme der Aktivierungsenergie als Funktion der Öllaufzeit. Ölwechsel sind detektierbar, da die Korrelationszeit nach einem Wechsel absinkt bzw. die Aktivierungsenergie steigt. Die Zunahme der Korrelationszeit und die Abnahme der Aktivierungsenergie sind ein zusätzlicher Beweis dafür, dass sich die Zusammensetzung der Öle geändert haben muss. Wäre dies nicht der Fall, dürften sich Korrelationszeit und Aktivierungsenergie nicht ändern. Wie zu erwarten liegen die errechneten Abstände r (Abbildung 7.7, links) im selben Größenbereich wie typische Bindungslängen einer C-H (110 pm) bzw. C-C-Bindung (150 pm). Darüber hinaus weisen die Aktivierungsenergien eine ähnliche Größenordnung wie Literaturwerte von Polymeren auf [44].

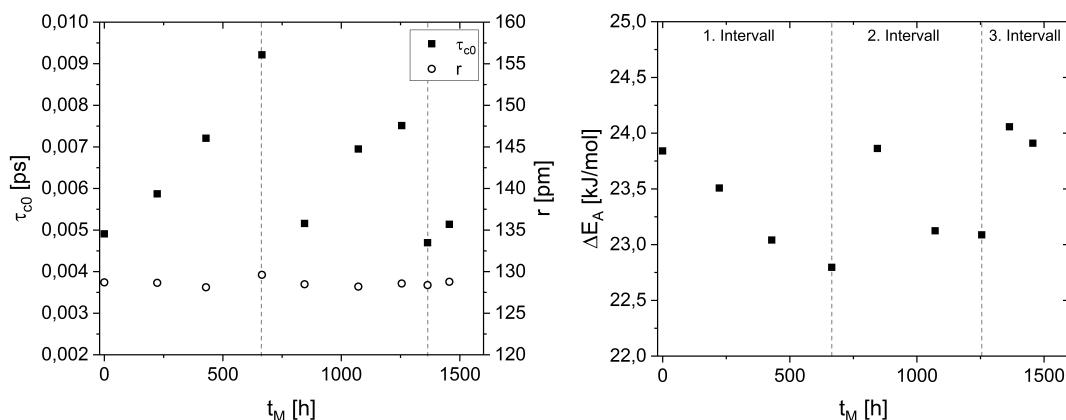


Abbildung 7.7: Anfangskorrelationszeit τ_{c_0} und Abstand zweier Kerne zueinander r (links) sowie die Aktivierungsenergie ΔE_A (rechts) als Funktion der Motorlaufzeit t_M für Motoröl 4. Ölwechsel sind durch die gestrichelten Linien bei $t_M=665$ h und $t_M=1251$ h gekennzeichnet.

7.2 Einfluss der Messtemperatur auf die Öldiffusion

Auch Diffusionsmessungen wurden bei unterschiedlichen Temperaturen für Motoröl 4 durchgeführt und hinsichtlich maximaler Sensitivität in Bezug auf die Ölalterung untersucht. Die Signalabnahme des Frischöls ist schneller, je höher die Temperatur ist (Abbildung 7.8). Dies führt zu einem Anstieg des Diffusionskoeffizienten mit zunehmender Temperatur (Tabelle 7.1).

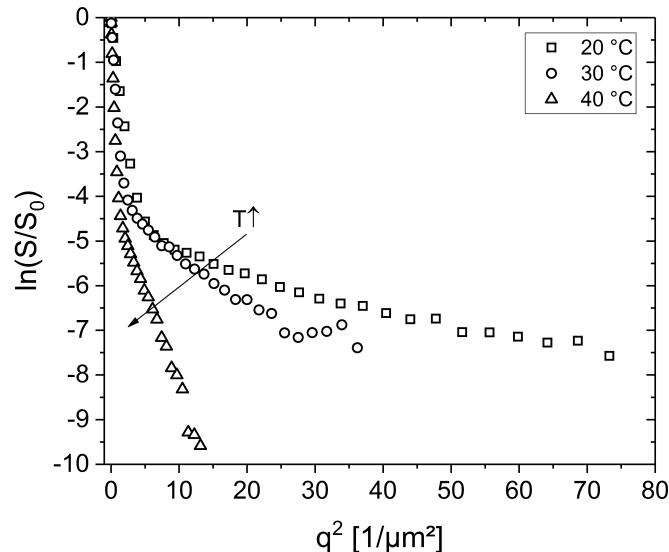


Abbildung 7.8: Einfluss der Temperatur auf das logarithmische normierte Signal bei der Diffusionsmessung für das frische Motoröl 4 (Probe 1).

Tabelle 7.1: Durch Anwendung des Γ -Modells resultierende mittlere Diffusionskoeffizienten $\langle D \rangle$ und Verteilungsbreiten σ des frischen Motoröls 4 für unterschiedliche Temperaturen.

Temperatur T [°C]	Diffusionskoeffizient $\langle D \rangle$ [m^2/s]	Verteilungsbreite σ_G [m^2/s]
20	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-12}$
30	$2,9 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-11}$
40	$5,1 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-11}$

Für das erste Ölwechselintervall steigt $\langle D \rangle$ mit zunehmender Temperatur für alle betrachteten Öle an (Abbildung 7.9, links), wobei die größten absoluten Unterschiede bei der höchsten Temperatur erscheinen. Die Normierung der Diffusionskoeffizienten der gealterten Öle auf den des Frischöls führt zu keinen signifikanten Änderungen bezüglich der Messtemperatur (Abbildung 7.9, rechts).

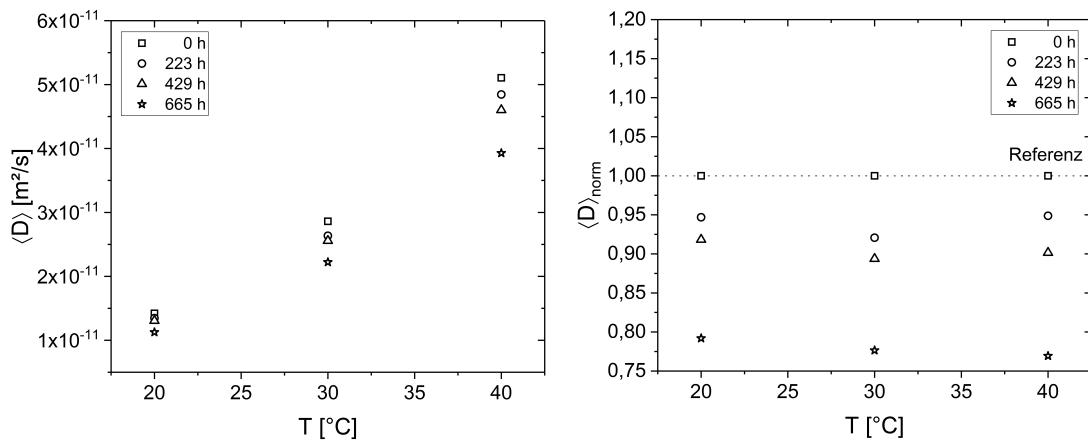


Abbildung 7.9: Links: Mittlerer Diffusionskoeffizient $\langle D \rangle$ als Funktion der Temperatur T für die Öle des ersten Ölwechselintervalls von Motoröl 4. Rechts: Relative Diffusionskoeffizienten (normiert auf das Frischöl) $\langle D \rangle_{norm}$ als Funktion der Messtemperatur. Mit der grauen Linie ist das Frischöl als Referenz angegeben.

Für die gemessenen NMR-Parameter kann nur für die transversale Relaxation ein Temperaturoptimum hinsichtlich der relativen Empfindlichkeit der Messung gegenüber Alterungseffekten gefunden werden. Die relativen Änderungen in der Diffusion und der longitudinalen Relaxation scheinen für die untersuchten Öle nahezu unabhängig von der Messtemperatur zu sein. Da R_2 hauptsächlich auf molekulare Fluktuationen im kHz-Bereich empfindlich ist, während R_1 im Bereich der viel größeren Larmorfrequenz sensiv ist, lässt dieser Befund den Schluss zu, dass die relevanten Fluktuationen zur Detektion chemischer Veränderungen während der Ölalterung im unteren Frequenzbereich liegen. Dies wird durch die FFC-Ergebnisse bestätigt. Je nach Einsatzgebiet der Analysemethode ist somit zu entscheiden, welcher Parameter zu messen ist, wobei sich alle drei Parameter (D , R_1 , R_2) als vielversprechende QC-Parameter herausstellten.

8 Anwendung der NMR-Methoden auf andere, industriell eingesetzte Öle

Am Beispiel von Motorölen konnte gezeigt werden, dass es mittels NMR-Spektroskopie, Relaxometrie und Diffusometrie möglich ist, Ölveränderungen zu detektieren. Die Spektroskopie gibt Aufschluss über Änderungen in der chemischen Zusammensetzung. So konnte beispielsweise der Abbau von Additiven und die Bildung von Alterungsprodukten detektiert werden. Die Relaxation zeigt eine Zunahme der transversalen Relaxationsrate mit steigendem Ölalter. Weiterhin sinkt mit steigender Ölnutzungsdauer der Diffusionskoeffizient für alle untersuchten Motoröle. Da sich die longitudinale Relaxation bei 20 MHz im Vergleich zur transversalen Relaxation als weniger sensitiv gegenüber der Ölalterung erwies, wird in diesem Kapitel lediglich auf die Ergebnisse der transversalen Relaxation eingegangen.

Die Belastungen der unterschiedlichen Öltypen können je nach Einsatzgebiet sehr vielfältig sein, wodurch sich die Ölalterungsmechanismen stark voneinander unterscheiden. Daher wird im Folgenden geprüft, inwieweit sich die am Beispiel von Motorölen gefundenen Zusammenhänge auf andere, industriell eingesetzte Öle übertragen lassen. Getriebeöle aus z.B. Windkraftanlagen sind deutlich geringeren Temperaturen, jedoch sehr viel höheren mechanischen Belastungen ausgesetzt, sodass thermisch-oxidative Alterung eine wesentlich geringere Rolle spielt als beispielsweise partikuläre Verunreinigungen.

8.1 NMR-Untersuchungen an Biogasmotorölen

Bei einem Biogasmotor handelt es sich um einen Motor, der mit Biogas als Treibstoff betrieben wird. Meist findet er Einsatz in Blockheizkraftwerken, um Strom und Wärme zu erzeugen. Genauso wie Motoröle für Kraftfahrzeuge sind Biogasmotoröle verhältnismäßig hohen Temperaturen ($> 100^{\circ}\text{C}$) ausgesetzt [103]. Somit stellt auch für diese Öle die thermisch-oxidative Beanspruchung einen der Hauptalterungsmechanismen dar. Zusätzlich erschwert eine schwankende Gasqualität die gleichmäßige und vorhersehbare Alterung von Ölen, sodass eine Ölzustandsüberwachung unerlässlich ist [104, 105]. Insbesondere schwefelhaltige Verbindungen bergen die Gefahr von Korrosion und Verschleiß [106].

8.1.1 1D ^1H -Spektroskopie an Biogasmotorölen

Drei mineralölbasierte Biogasmotorenöle unterschiedlicher Hersteller wurden mittels 1D ^1H NMR-Spektroskopie untersucht. Neben den Frischölen standen zusätzlich je zwei weitere, unterschiedlich stark beanspruchte Öle zur Verfügung (Tabelle 4.4). Um eine bessere Auflösung der Spektren zu erhalten, wurden alle mittels Spektroskopie untersuchten Biogasmotoröle in verdünnter Form untersucht. Die Spektren der drei Frischöle unterscheiden sich sehr stark voneinander, was auf unterschiedliche Zusammensetzungen schließen lässt (Abbildung 8.1). Es sei darauf hingewiesen, dass der dominante Peak bei 7,26 ppm auf Chloroform zurückzuführen ist und als interne Referenz dient. Während das Biogasmotoröl 1 kaum Signale und zusätzlich geringe Amplituden im Bereich zwischen 2-8 ppm zeigt, erscheinen für Biogasmotoröl 3 deutlich mehr Peaks mit zusätzlich höheren Amplituden. Hieran wird deutlich, wie groß bereits die Unterschiede zwischen den Ölen desselben Einsatzgebietes sein können. Entsprechend komplex gestaltet sich die Interpretation der Ergebnisse, wenn zusätzlich Ölalterungseffekte auftreten. Mit steigendem Nutzungsgrad nehmen die Signalintensitäten, insbesondere im aromatischen Bereich (6,8-7,2 ppm) von Biogasmotoröl 1 ab. Aromatische Kohlenwasserstoffe dienen häufig als Antioxidantien, Verschleißschutz und Viskositätsindex- (VI-) Verbesserer [4, 6]. Für die Zuordnung der Signale zur entsprechenden funktionellen Gruppe sei an dieser Stelle auf Tabelle 6.1 verwiesen.

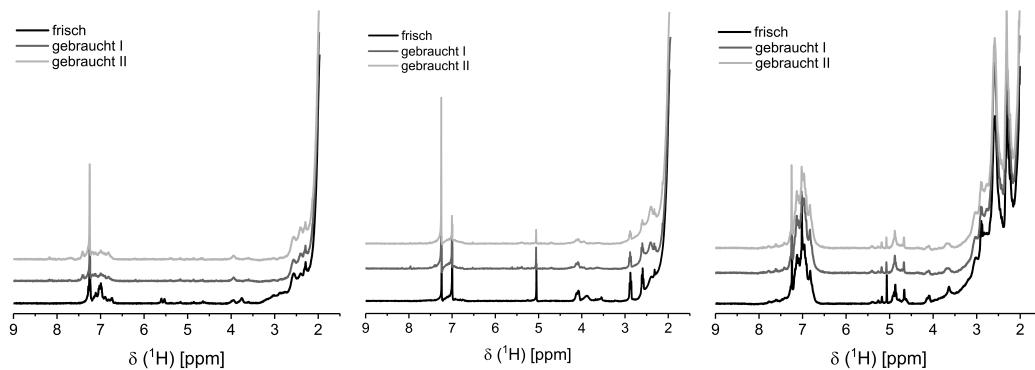


Abbildung 8.1: Vergleich der 1D ^1H -Spektren von drei verschiedenen frischen Biogasmotorenölen (schwarz) und jeweils zwei zusätzlichen Ölen unterschiedlichen Alterungsgrades (dunkelgrau, hellgrau). Links: Biogasmotoröl 1; Mitte: Biogasmotoröl 2; Rechts: Biogasmotoröl 3. Das Signal bei 7,26 ppm ist auf CHCl_3 zurückzuführen und dient als interne Referenz.

8.1.2 Relaxometrie und Diffusometrie an Biogasmotorölen

Der Einfluss der Laufzeit auf die molekulardynamischen Eigenschaften der Öle wurde anhand von Biogasmotoröl 1 exemplarisch untersucht. Neben dem Frischöl standen vier weitere Öle unterschiedlicher Nutzungsdauer zur Verfügung (Tabelle 4.4). Die Diffusionsmessungen wurden bei 400 MHz durchgeführt und beziehen sich auf den CH₂-Peak bei 1,3 ppm. Die Relaxationsmessungen fanden mittels TD-NMR bei 20 MHz statt. Wie bereits bei den Motorölen für PKW beobachtet, sinkt auch bei Biogasmotorölen mit steigender Motorlaufzeit der Diffusionskoeffizient (Abbildung 8.2, links), wobei nach einer Laufzeit von 600 h keine weitere Änderung von $\langle D \rangle$ erfolgt. Für die mittlere transversale Relaxationsrate ergibt sich ein steigender Trend mit zunehmender Nutzungsdauer. Der hier angestellte Vergleich kann lediglich qualitativ erfolgen, da die untersuchten Öle weder aus derselben Anlage stammten, noch die Betriebsbedingungen, unter denen die Öle beansprucht wurden, bekannt sind.

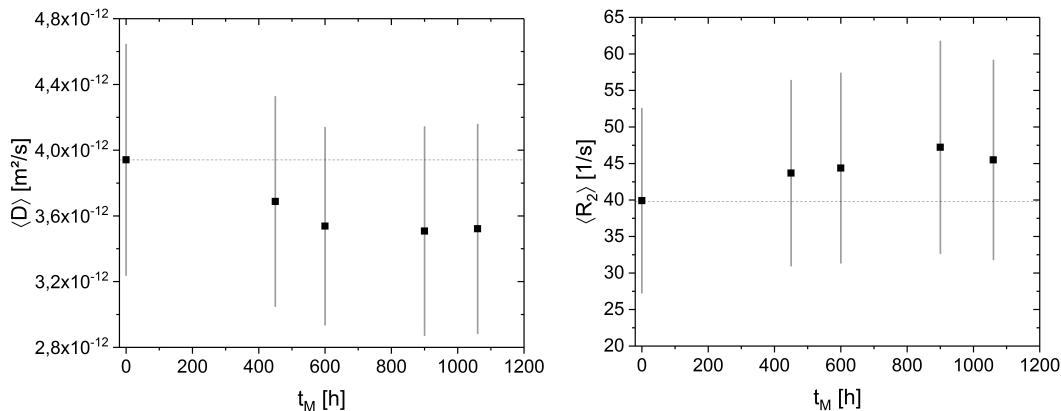


Abbildung 8.2: Links: $\langle D \rangle$ als Funktion der Motorlaufzeit t_M für Biogasmotoröl 1. Rechts: $\langle R_2 \rangle$ als Funktion der Motorlaufzeit für Biogasmotoröl 1. Die Verteilungsbreiten sind in Form von Fehlerbalken dargestellt. Alle Messungen wurden bei $T = 25$ °C durchgeführt.

Die Viskosität hingegen nimmt mit steigender Laufzeit zu (Abbildung 8.3, links). Bislang ist die Viskosität einer der wichtigsten Ölqualitätsparameter. Oxidationsprozesse führen häufig zu einem Anstieg der Viskosität, da sich durch die Oxidationsreaktion größere Molekülkomplexe bilden [107]. Aber auch der Eintrag von Partikeln führt zu einem Viskositätsanstieg. Die Korrelation des durch die FTIR bestimmten Oxidationsindexes Ox ergibt sowohl für die Viskosität als auch den Diffusionskoeffizienten eine gute Übereinstimmung (Abbildung 8.3, rechts). Mit steigendem Oxidationsindex steigt die Viskosität bzw. sinkt der Diffusionskoeffizient.

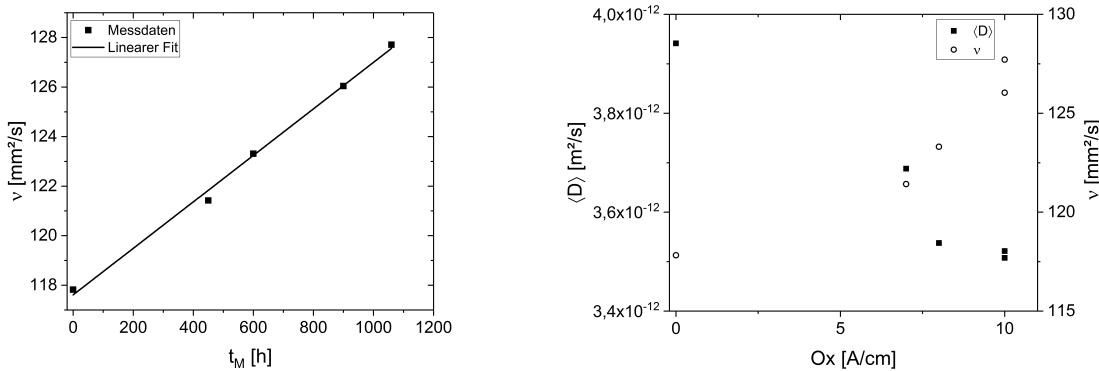


Abbildung 8.3: Links: Durch die Fa. OELCHECK GmbH ermittelte kinematische Viskosität ν als Funktion der Motorlaufzeit t_M des Biogasmotoröls 1. Rechts: $\langle D \rangle$ und ν als Funktion des Oxidationsindexes Ox des Biogasmotoröls 1.

Die Korrelation des Diffusionskoeffizienten führt zu keinem linearen Zusammenhang, wobei vor allem das Öl mit der höchsten Nutzungsdauer von 1060 h deutlich von der denkbaren Geraden abweicht (Abbildung 8.4, links). Dasselbe Verhalten zeigte sich bereits für Motoröl 4 (Abbildung 6.17). Die makroskopisch gemessene Viskosität scheint nach einer gewissen Nutzungsdauer nicht mehr mit dem mikroskopischen Diffusionskoeffizienten zu korrelieren. Um diesen Effekt auf „Allgemeingültigkeit“ überprüfen zu können, ist jedoch eine deutlich größere Datenbasis notwendig, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht erlangt werden konnte. Sollte dieser Effekt für alle Motoren beobachtbar sein, so ließe sich durch diese Auftragung möglicherweise ein Abbruch- bzw. Ölwechselkriterium definieren.

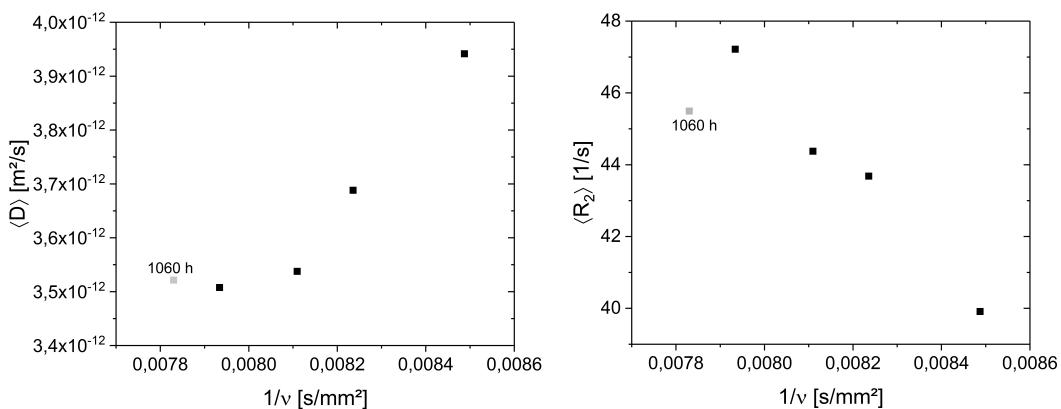


Abbildung 8.4: Links: $\langle D \rangle$ als Funktion der inversen kinematischen Viskosität. Rechts: $\langle R_2 \rangle$ als Funktion der inversen kinematischen Viskosität. $\langle D \rangle$ und $\langle R_2 \rangle$ wurden jeweils bei 20 °C und ν bei 40 °C ermittelt.

Die inverse Viskosität und die transversale Relaxationsrate verhalten sich ähnlich zueinander, $\langle R_2 \rangle$ nimmt linear mit $1/\nu$ ab (Abbildung 8.4, rechts). Auch bei dieser Korrelation stellt die Ölprobe nach 1060 h einen Ausreißer dar. Da sowohl die Relaxationsmessungen als auch die Diffusionsmessungen bei 25 °C und die Viskositätsmessungen bei 40 °C durchgeführt wurden, ist keine direkte Berechnung z.B. der Stokes-Einstein-Beziehung möglich. Dennoch ist ein klarer Zusammenhang zwischen der Viskosität und dem Diffusionskoeffizienten bzw. der Relaxationsrate erkennbar. Anhand der Referenzanalytik wurde für die Probe nach 1060 h ein Absinken des Viskositätsindexes von 117 auf 109 gefunden. Zudem wurde für Biogasmotoröl 1 bei den 1D ^1H -Spektren eine starke Intensitätsabnahme im aromatischen Bereich (6,8-7,2 ppm) beobachtet (Abbildung 8.1), was auf den Abbau von beispielsweise VI-Verbesserern zurückzuführen sein könnte. VI-Verbesserer enthalten Polymere und dienen der Absenkung des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens. Im kalten Öl sind die Polymere stark verknäult, während sie sich im warmen Öl entknäulen und dadurch ein größeres Volumen einnehmen. Werden diese Additive nun mit steigender Laufzeit abgebaut, ändern sich mit großer Wahrscheinlichkeit die Diffusionseigenschaften aber auch die Relaxationseigenschaften, während die Viskosität jedoch unbeeinflusst bleibt.

8.2 NMR-Untersuchungen an Getriebeölen für Windkraftanlagen

Getriebeöle sind im Gegensatz zu Motorölen deutlich anderen Belastungen ausgesetzt. Hier tragen weniger die Temperaturen als vielmehr die mechanischen Belastungen zur Alterung der Öle bei. Typische Betriebstemperaturen von Getriebeölen in Windkraftanlagen liegen zwischen 70 °C und 80 °C und sind damit niedriger als die von Motorölen [108]. Die mechanischen Belastungen in Getrieben führen zu Partikelabrieb, der schlimmstenfalls zu Lagerschäden und Getriebeausfall führt [109]. Die Abscheidung von Partikeln aus Getriebeölen ist bis heute wichtiges Forschungsgebiet im Bereich der Filtration [110, 111]. Die Aufgaben von Getriebeölen umfassen neben der Schmierung, die Wärmeabfuhr, den Korrosionsschutz und den Partikeltransport. Im Folgenden sind die Ergebnisse der Untersuchungen von Windkraftgetriebeölen mittels NMR aufgezeigt. Da sich Getriebeöle nicht nur in ihrer Viskosität und ihrer chemischen Zusammensetzung von Motorölen unterscheiden, sondern auch in den Alterungsmechanismen, gilt es zu überprüfen, inwiefern die

zuvor gezeigten NMR-Methoden zur Charakterisierung von Getriebeölen geeignet sind.

8.2.1 1D ^1H -Spektroskopie an Getriebeölen aus Windkraftanlagen

Zwei frische und je fünf gealterte synthetische Windkraftgetriebeöle (WKA-Öle) (siehe Tabelle 4.5) wurden mittels 1D ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Auch hier unterscheiden sich bereits die Frischöle je nach Hersteller in ihrer Zusammensetzung (Abbildung 8.5). Die Einteilung nach dem Alterungsgrad erfolgte durch das von der Fa. OELCHECK GmbH eingeführte dreistufige System, nach dem Öle in wenig, mittel und stark gealtert eingestuft werden. Ziel war es, Zusammenhänge zwischen der etablierten Ölanalytik und den mittels NMR erzielten Ergebnissen herzustellen.

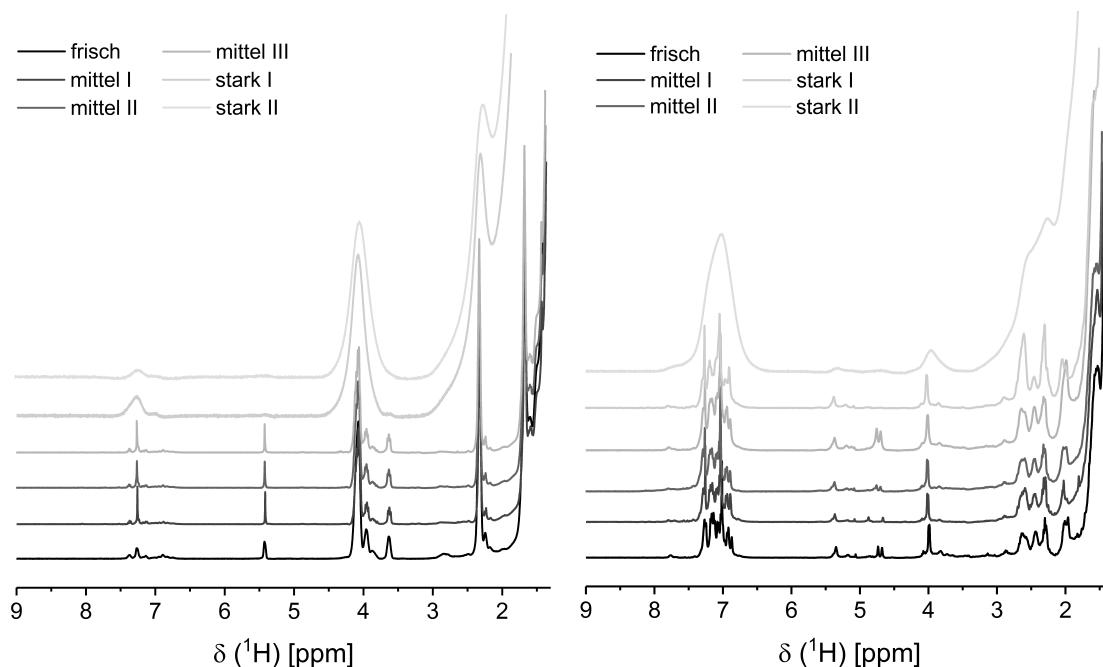


Abbildung 8.5: Vergleich der 1D ^1H -Spektren von zwei verschiedenen frischen Windkraftgetriebeölen (schwarz) und jeweils fünf zusätzlichen Ölen unterschiedlicher Alterungsgrade (Graustufen). Links: WKA-Öl 1; Rechts: WKA-Öl 2. Der Peak bei 7,26 ppm ist auf CHCl_3 zurückzuführen und dient als interne Referenz.

Im Gegensatz zu den zuvor betrachteten Motorölen, ist der Additivabbau bei den untersuchten WKA-Ölen deutlich geringer. Auffällig sind jedoch die Spektren der stark gealterten Öle, mit einer wesentlich größeren Linienbreite. Der Grund hierfür sind paramagnetische partikuläre Verunreinigungen. In Kapitel 6.2.4 konnte bereits gezeigt werden, dass paramagnetische Verunreinigungen zu einer Erhöhung der

transversalen Relaxationsrate R_2 führen. Entsprechend Gleichung 3.18 besteht über die effektive Relaxationszeit T_2^* ein direkter Zusammenhang mit der Linienbreite. Folglich muss mit einer Verkürzung der Relaxationszeit eine Linienverbreiterung einhergehen (Abbildung 8.5).

Bereits mit dem bloßen Auge sind in den stark gealterten WKA-Ölproben partikuläre Verunreinigungen sichtbar. Ein Foto einer stark gealterten Ölprobe des WKA-Öls 2 ist in Abbildung 8.6 links aufgezeigt. Zur Bestätigung, dass es sich tatsächlich um (super-) paramagnetische Verunreinigungen handelt, wurde ein magnetic resonance imaging (MRI)-Bild der frischen Probe und der mit Partikeln verunreinigten Probe erstellt (Abbildung 8.6).

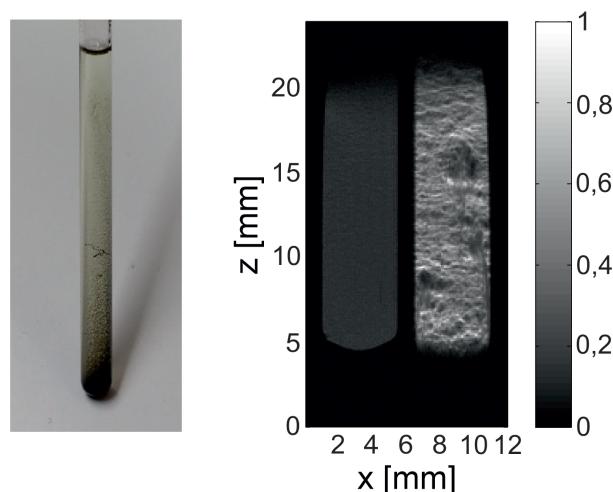


Abbildung 8.6: Links: Foto einer stark gealterten Ölprobe des WKA-Öls 2 mit sichtbaren partikulären Verunreinigungen. Rechts: MRI des frischen WKA-Öls 2 (MRI, links) und der links gezeigten stark gealterten Probe mit partikulären Verunreinigungen (MRI, rechts).

In der frischen Probe (MRI, links) sind keinerlei Partikel erkennbar, wohingegen in der verunreinigten Probe (MRI, rechts) eine deutliche Textur zu erkennen ist. Die inhomogene Struktur ist auf Magnetfeldinhomogenitäten zurückzuführen, die durch die (super-) paramagnetischen Partikel verursacht werden.

Bereits anhand der 1D ^1H -Spektren konnte gezeigt werden, dass sich die Alterungsmechanismen bei WKA-Ölen von denen bei Motorölen unterscheiden. Mittels Relaxometrie und Diffusometrie wird nachfolgend untersucht, inwiefern sich diese Alterungsmechanismen auf die molekulardynamischen Eigenschaften von WKA-Ölen auswirken.

8.2.2 Relaxometrie und Diffusometrie an Getriebeölen aus Windkraftanlagen

Motoröle zeigten bei den Relaxations- und Diffusionsmessungen bisher einen eindeutigen Trend bezüglich des Alterungsverhaltens. Mit steigender Alterungszeit ging eine Zunahme von $\langle R_2 \rangle$ und eine Abnahme von $\langle D \rangle$ einher. Im Folgenden wird analysiert, ob dieses Verhalten auch auf Getriebeöle zutrifft. Hierzu wurden WKA-Öl 1 und WKA-Öl 2 exemplarisch mittels Relaxometrie und Diffusometrie untersucht. Da die genauen Laufzeiten der WKA-Öle unbekannt sind, wurde die Einteilung der Fa. OELCHECK GmbH nach „frisch“, „mittel“ und „stark“ übernommen. Die Relaxationsmessungen zeigen deutliche Unterschiede zwischen den Ölen (Abbildung 8.7): Während WKA-Öl 1 kaum Veränderungen von $\langle R_2 \rangle$ in Abhängigkeit von der Alterung aufweist, liegen für WKA-Öl 2 sämtliche Werte von $\langle R_2 \rangle$ deutlich oberhalb der Frischölreferenz. Die Nomenklatur der Proben dient zur einfacheren Vergleichbarkeit und richtet sich nach den gezeigten Spektren (Abbildung 8.5).

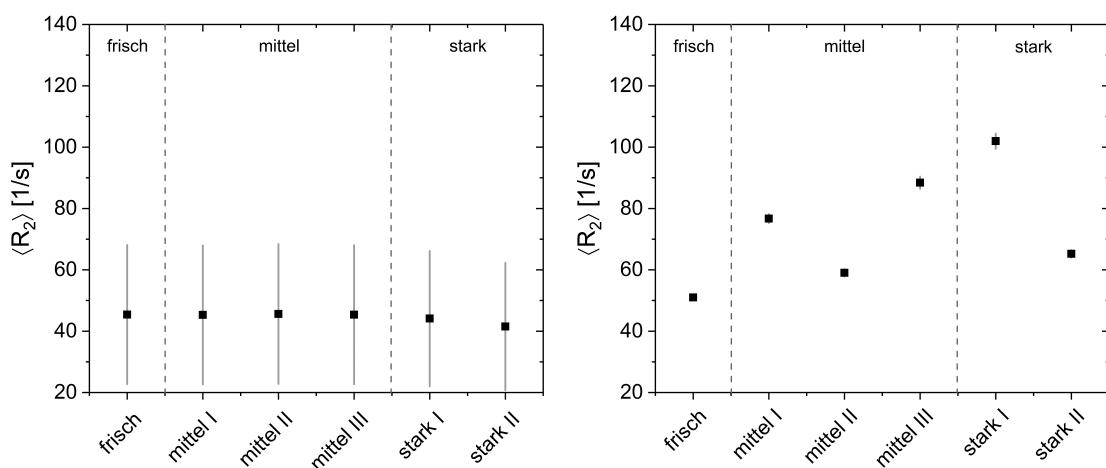


Abbildung 8.7: Vergleich von $\langle R_2 \rangle$ für WKA-Öl 1 (links) und WKA-Öl 2 (rechts).

Die alterungsbedingten Unterschiede von $\langle R_2 \rangle$ sind für WKA-Öl 2 wesentlich stärker ausgeprägt als bei Motorölen. Motoröle zeigten eine maximale Zunahme von 35 %, für WKA-Öl 2 steigt $\langle R_2 \rangle$ um nahezu 100 %. Dennoch stellt sich an dieser Stelle die Frage, wieso für die stark gealterten WKA-Öle zwar eine deutliche Linienverbreiterung resultiert, für diese Öle aber keine drastische Relaxationsratenerhöhung einhergeht. Ein möglicher Erklärungsansatz ist die unterschiedliche Probenpräparation. Sowohl die Proben für die 1D ^1H -Spektroskopie als auch die MRI lagen in verdünnter Form mit deutlich geringerer Viskosität vor. Die Relaxationsmessungen

mittels TD-NMR wurden an unverdünnten Proben durchgeführt. Da die Gesamtrelaxationsrate sowohl durch PRE als auch durch die dipolare Wechselwirkung beeinflusst ist, und die Viskosität von WKA-Ölen sehr hoch ist, liegt die Vermutung nahe, dass der Einfluss der dipolaren Wechselwirkung dominiert.

Weiterhin besitzt WKA-Öl 2 im Gegensatz zu allen zuvor untersuchten Ölen eine vergleichsweise hohe Konzentration an Molybdän im Bereich von 1200 mg/kg (Tabelle 8.1).

Tabelle 8.1: ICP-OES Ergebnisse der potenziell in den untersuchten WKA-Ölen vorhandenen paramagnetischen Inhaltsstoffe.

Öl	Probe	Fe [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Mo [mg/kg]
WKA-Öl 1	frisch	0	0	0
	mittel I	58	0	0
	mittel II	50	2	0
	mittel III	49	1	0
	stark I	162	17	1
	stark II	213	3	0
WKA-Öl 2	frisch	0	0	1217
	mittel I	57	19	720
	mittel II	51	3	1176
	mittel III	60	6	1219
	stark I	121	2	1202
	stark II	121	4	1146

Molybdän ist, wie bereits erwähnt, paramagnetisch und erhöht daher den Relaxationsbeitrag durch die Hyperfein-Wechselwirkung (PRE). Zusätzlich sind in WKA-Öl 1 und 2 größere Mengen an partikulären Verunreinigungen zu finden (Abbildung 8.6), die zusätzlich zur Hyperfein-Wechselwirkung beitragen können. Molybdän in Getriebeölen kann unterschiedlichste Herkunft haben. Zum einen ist Molybdän häufig Bestandteil hochfester Legierungen für z.B. gehärtete Zahnräder und kann so durch Verschleiß der Bauteile ins Öl gelangen. Zum anderen wird Molybdän häufig bspw. in Form von Molybdänsulfid MoS_2 als Extreme Pressure- (EP) und Anti-Wear-Additiv eingesetzt [26, 112], um dem Getriebeöl bessere Gleitreibungseigenschaften zu verleihen und somit die Grübchenbildungsgefahr zu verringern [25]. Da bereits das Frischöl des WKA-Öls 2 eine vergleichsweise hohe Konzentration an Molybdän aufweist (Tabelle 8.1), kann davon ausgegangen werden, dass es sich hier um

das Additiv handelt. An molybdähaltigen Additiven gibt es jedoch eine Vielzahl an unterschiedlichen Verbindungen, deren Eigenschaften variieren [113]. Dadurch steigt die Komplexität zur Beschreibung der Alterungsmechanismen deutlich.

Die Diffusionsergebnisse für WKA-Öl 1 zeigen einen sehr ähnlichen Trend zu den zuvor untersuchten Motorölen (Abbildung 8.8). Die „mittelstark“ gealterten Öle zeigen nahezu keine Veränderung gegenüber der Frischölreferenz, wohingegen die beiden „stark“ gealterten Öle deutlich niedrigere Diffusionskoeffizienten besitzen. Bei WKA-Öl 2 verändert sich $\langle D \rangle$ ebenfalls nur bei den „stark“ gealterten Proben.

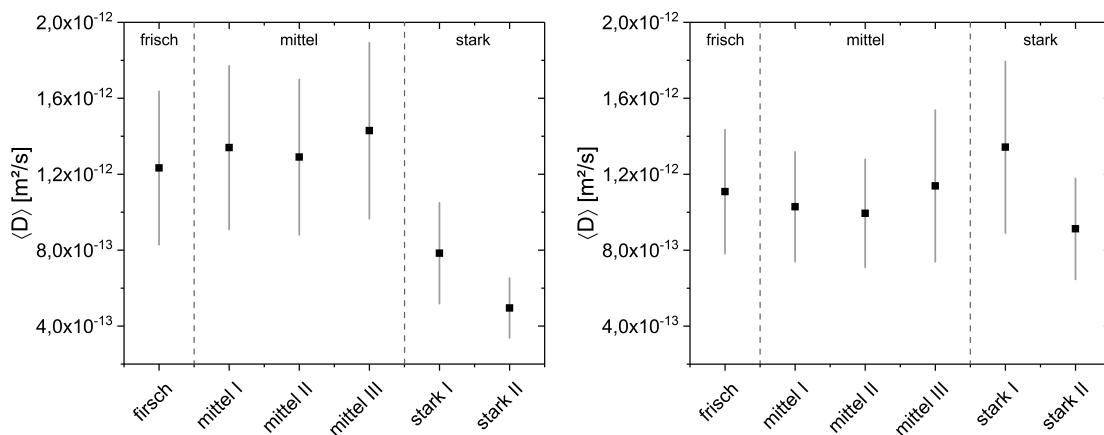


Abbildung 8.8: Vergleich von $\langle D \rangle$ für WKA-Öl 1 (links) und WKA-Öl 2 (rechts).

Die Abnahme von $\langle D \rangle$ belegt nochmals die steigende Viskosität der Öle und damit den wachsenden Beitrag der dipolaren Relaxation. Hohe Viskositäten führen zu geringeren Relaxationsraten, PRE hingegen zu höheren Relaxationsraten. Somit wirken beide Mechanismen entgegengesetzt bzw. heben sich teilweise auf.

Aufgrund der vielfältigen Alterungsmechanismen in WKA-Ölen kann somit keine allgemeingültige Aussage über das Alterungsverhalten getroffen werden. Mittels NMR-Relaxometrie und Diffusometrie lassen sich zwar Auffälligkeiten beschreiben, ein eindeutiger Trend bezüglich des Alterungsverhaltens zeichnet sich jedoch bei den gemessenen Proben nicht ab. Um die Ergebnisse eindeutiger einordnen zu können, ist die Untersuchung systematisch beanspruchter Windkraftgetriebeöle aus derselben Anlage unerlässlich.

8.2.3 Gehinderte Diffusion in Windkraftgetriebeölen

Da in einigen WKA-Ölen bereits mit dem bloßen Auge partikuläre Verunreinigungen erkennbar waren (Abbildung 8.6, links), stellte sich die Frage, ob anwesende Parti-

keln die Diffusionseigenschaften beeinflussen. Insbesondere im Lebensmittelbereich, bei der Untersuchung von Emulsionen, wird die PFG-NMR häufig zur Charakterisierung von Tropfengrößeverteilungen eingesetzt [32, 114–116]. Basierend auf der geometrisch begrenzten Diffusion der Moleküle der dispergierten Phase in den Tröpfchen, lässt sich deren Größe durch unterschiedliche Ansätze beschreiben [117, 118]. Für den Fall der freien Diffusion ist unter Variation der Diffusionszeit Δ (Abbildung 4.5) keine Veränderung des Diffusionskoeffizienten zu erwarten. Sind jedoch Hinderisse, z.B. in Form von Partikeln vorhanden, so nimmt der Diffusionskoeffizient mit steigender Diffusionszeit ab. Sowohl in der Ölprobe von WKA-Öl 2, stark I als auch stark II waren Partikeln sichtbar. Um die Abhängigkeit von der Diffusionszeit abbilden zu können, ist die logarithmische normierte Signalintensität nun als Funktion von $b = q^2(\Delta - \frac{\delta}{3})$ aufgetragen (siehe Gleichung 5.1). Die Diffusionsergebnisse unter Variation der Diffusionszeit zeigen eine klare Abhängigkeit der Signaldämpfung von der Diffusionszeit Δ (Abbildung 8.9).

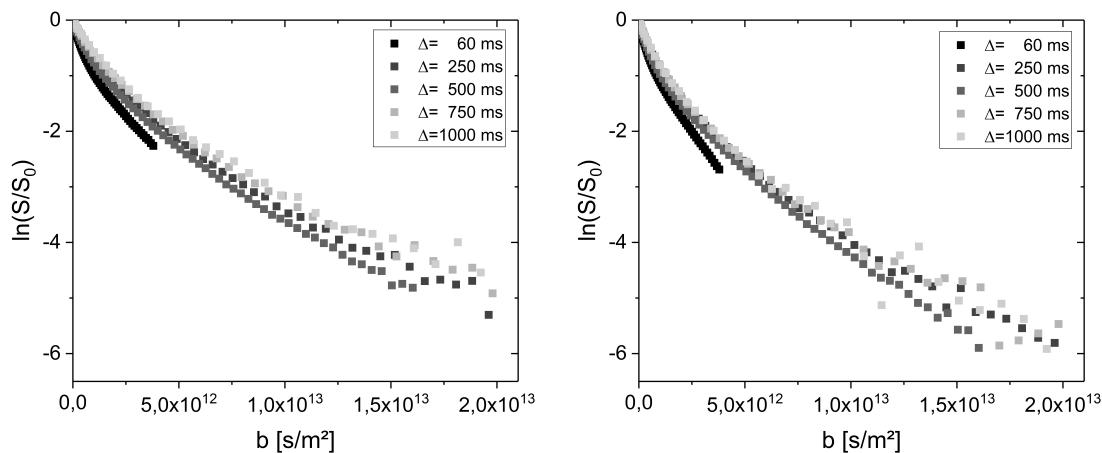


Abbildung 8.9: Diffusionsmessungen unter Variation der Diffusionszeit Δ . Logarithmischer Signalzerfall für WKA-Öl 2: Links: Probe stark I. Rechts: Probe stark II.

Durch geometrische Hinderung geht ein langsamerer Signalzerfall einher. Folglich sinkt der Diffusionskoeffizient mit steigender Diffusionszeit Δ (Abbildung 8.10). Partikuläre Verunreinigungen lassen sich somit anhand von Diffusionsmessungen unter Variation der Diffusionszeit nachweisen. Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, dass einfache Diffusionsmessungen zur endgültigen Charakterisierung der Öle nur ein erster einfacher Ansatz sind und durch die Variation der Diffusionszeit deutlich mehr Informationen erhalten werden können.

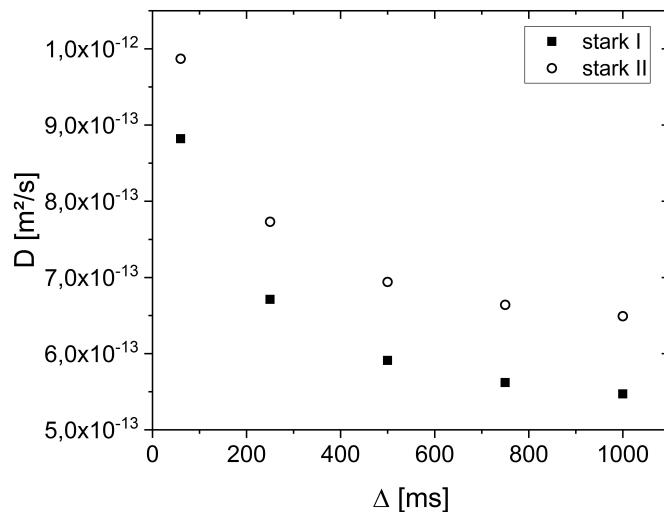


Abbildung 8.10: Diffusionskoeffizienten der WKA-Öle 2 (stark I und stark II) als Funktion der Diffusionszeit Δ . Durch geometrische Hinderung nimmt der effektive Diffusionskoeffizient mit steigendem Δ ab.

8.3 NMR-Untersuchungen an Turbinenölen

Turbinenöle sind thermisch-oxidativ sehr stark beanspruchte Öle. Sie werden beispielsweise in Gas- und Dampfturbinen eingesetzt und dienen der Schmierung von Gleitlagern und Getrieben. Die Anforderungen an Turbinenöle sind sehr hoch. Freies Wasser und Lufteinchlüsse erhöhen beispielsweise die Kavitationsgefahr, führen zu instabilem Lagerlauf sowie Korrosion und Oxidation [27]. Die daraus resultierende Bildung von Öllacken ist zudem zu verhindern [119]. Aus diesem Grund müssen Turbinenöle neben einer guten Oxidationsstabilität außerdem einen guten Korrosionsschutz, ein gutes Luftabscheidevermögen, geringe Schaumneigung und eine gutes Wasserabscheidevermögen (im Fall von Dampfturbinen) aufweisen. Die nachfolgend diskutierten Ergebnisse zur 1D ^1H -Spektroskopie entstanden im Rahmen der Diplomarbeit von Frau Sarah Lüken.

8.3.1 1D ^1H -Spektroskopie an Turbinenölen

Neben drei unterschiedlich stark beanspruchten Turbinenölen stand das zugehörige Additivpaket zur Verfügung, sodass eine Zuordnung der Additiv-Peaks zu den Peaks in den Ölspektren erfolgen konnte (Abbildung 8.11, links). Da die Konzentration des Additivs im Verhältnis zu der des Grundöls deutlich geringer ist, wurden unterschiedliche Vergrößerungen gewählt, um das Spektrum des Frischöls mit dem

des Additivs vergleichen zu können. Der markante Peak bei 7,26 ppm ist Chloroform (CHCl_3) zuzuordnen und dient als Referenz und Verdünnung der Proben. Anhand dieses Spektrums kann belegt werden, dass nahezu alle Peaks im Bereich zwischen 2-9 ppm auf Additivkomponenten zurückzuführen sind. Weiterhin überlagern sich Signale des Grundöls mit dem Additiv im aliphatischen Bereich zwischen 0,8-2 ppm. Im Spektrum des Frischöls erscheint dieser Bereich deutlich verbreitert, sodass die Signale des Additivs nicht von denen des Grundöls unterscheidbar sind.

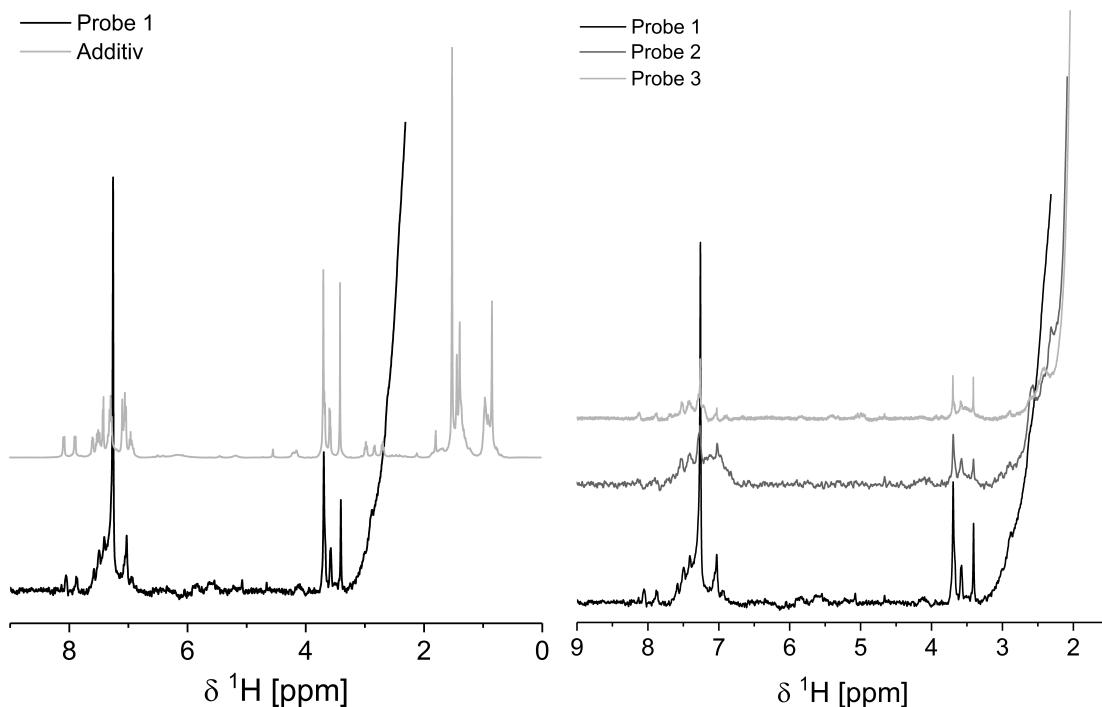


Abbildung 8.11: Links: 1D ^1H -Spektren eines schwach beanspruchten Turbinenöls mit dem zugehörigen Additiv. Rechts: 1D ^1H -Spektren von drei unterschiedlich stark gealterten Turbinenölen. Der Peak bei 7,26 ppm ist Chloroform (CHCl_3).

Die Abnahme der Signalintensität mit zunehmender Nutzungsdauer insbesondere im Bereich zwischen 3-4 ppm und 7-8 ppm ist auf einen Additivabbau zurückzuführen (Abbildung 8.11, rechts). Aromaten werden Ölen in unterschiedlichster Form zugegeben und agieren häufig, genauso wie Phenole (7,3-7,9 ppm) als Antioxidantien. Rudnick [4] gibt für typische Antioxidantien in Turbinenölen Triphenylphosphat und aminische Aromaten an. Diese Angaben stimmen sehr gut mit dem Spektrum des Frischöls überein. Die Bildung von Oxidationsprodukten konnte nicht beobachtet werden, was dafür spricht, dass die eingesetzten Additive ihre Aufgabe sehr gut erfüllen oder die Turbinenöle noch weit von ihrer Belastungsgrenze entfernt sind.

8.3.2 Relaxometrie und Diffusometrie an Turbinenölen

Die Ergebnisse der Untersuchungen bezüglich der molekulardynamischen Eigenchaften der Turbinenöle mittels Relaxation und Diffusion führen zu keinen signifikanten Unterschieden (Abbildung 8.12). Für die transversale Relaxation ergibt sich ein leichter Trend: Probe 2 besitzt die höchste Relaxationsrate und Probe 1 die geringste (Abbildung 8.12, links). Anhand der Spektren konnte bereits festgestellt werden, dass sich Probe 2 insbesondere im aromatischen Bereich von den beiden anderen untersuchten Proben unterscheidet. Dieser Unterschied ist ein möglicher Grund für die abweichenden Relaxationseigenschaften. Zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten wurde der mono-exponentielle Ansatz nach Stejskal und Tanner [19] verwendet (Gleichung 5.1), da die logarithmischen Signalzerfälle nahezu linear von q^2 abhängen (Abbildung 8.12, rechts). Der Diffusionskoeffizient von Probe 3 ist deutlich höher als der der anderen Proben (Tabelle 8.2).

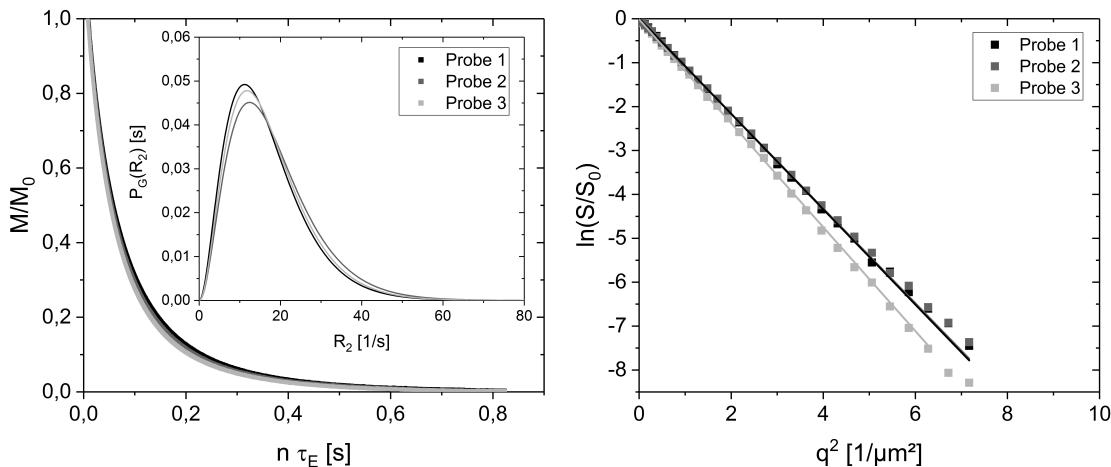


Abbildung 8.12: Links: Magnetisierungszerfälle und aus dem Γ -Fit resultierende Relaxationsratenverteilungen (Einschub) für die untersuchten Turbinenöle. Rechts: Signalzerfälle der Diffusionsmessungen. Zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten wurde die mono-exponentielle Anpassung gewählt, die als durchgezogene Linie dargestellt ist.

Für Turbinenöle konnte im Rahmen dieser Arbeit lediglich gezeigt werden, dass Unterschiede zwischen den Ölen detektierbar sind. Um einen Trend messen zu können, bedarf es einer deutlich größeren Datenbasis an systematisch gealterten Ölproben sowie der entsprechenden Frischölreferenz.

Tabelle 8.2: Mittlere transversale Relaxationsraten und Diffusionskoeffizienten der Turbinenöle.

Probenname	Transversale Relaxationsrate $\langle R_2 \rangle$ [1/s]	Diffusionskoeffizient D [m ² /s]
Probe 1	16,6	$7,28 \cdot 10^{-12}$
Probe 2	18,2	$7,23 \cdot 10^{-12}$
Probe 3	17,2	$7,93 \cdot 10^{-12}$

9 Schlussfolgerungen und weiterführende Überlegungen

Hauptgegenstand dieser Arbeit war die Charakterisierung von Ölen mittels NMR und darauf aufbauend die Entwicklung einer auf NMR-Relaxometrie und Diffusometrie basierenden Messmethodik zur Charakterisierung des Alterungszustandes von Motorölen. Um einerseits den Aufbau von Ölen zu charakterisieren und zu verstehen und andererseits einen Qualitätsparameter aus den Messdaten zu erhalten, sind im Folgenden die erreichten Zwischenziele sowie weiterführende Überlegungen zusammengefasst:

1) Charakterisierung von Motorölalterungsvorgängen mittels NMR-Spektroskopie

Mithilfe der 1D ^1H -NMR-Spektroskopie ließen sich je nach Hersteller große Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Frischöle nachweisen. Diese Tatsache ist auf den Einsatz verschiedener Additivformulierungen zurückzuführen. Während der chemische Verschiebungsbereich der Alkylketten zwischen 0,5-1,5 ppm von Alterungsvorgängen nahezu unbeeinflusst bleibt, sind im Bereich zwischen 2-8 ppm deutliche Alterungssignaturen messbar. So findet neben dem Abbau von Additiven die Bildung von Alterungsprodukten wie zum Beispiel von Alkoholen und Aromaten statt. Die Entstehung von Aromaten ist ein häufiges Anzeichen für eine unvollständige Verbrennung, bei der polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAHs) gebildet werden. Alkohole hingegen sind typische Zwischenprodukte bei Oxidationsvorgängen. Um genauere Informationen über die chemische Struktur der Öle zu erlangen, wurde die zweidimensionale homonukleare NMR-Spektroskopie genutzt. Mithilfe der 2D homonuklearen NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass Aromaten, die im Frischöl in Form von Additiven vorhanden sind, eher kleinen Molekülen zuzuordnen sind, wohingegen die durch die Alterung gebildeten aromatischen Moleküle Kreuzpeaks mit aliphatischen Protonen aufweisen, was ein Anzeichen für die Bildung von substituierten aromatischen Verbindungen und damit größeren Molekülen ist. Auch im Bereich der Oxidationsprodukte wurden Korrelationen mit der aliphatischen Region nachgewiesen. Mittels heteronuklearer (^1H - ^{13}C und ^1H - ^{15}N) NMR-Spektroskopie ließ sich zum einen die Bildung von Oxidationsprodukten bestätigen, zum anderen die Anwesenheit von aminischen Additiven nachweisen.

2) Entwicklung einer Auswertemethode für die Ergebnisse der Relaxations- und Diffusionsmessungen

Die Anwendung des mono- und des bi-exponentiellen Ansatzes lieferte weder eine gute Übereinstimmung der Fits mit den Messdaten, noch sind diese Ansätze aus physikalischer Sicht zu rechtfertigen. Die Anwendung der nach Röding et al. [1] vorgeschlagenen Γ -Verteilung zur Auswertung von Diffusionsdaten ergibt eine sehr gute Übereinstimmung des Fits mit den Messdaten. Zudem ist dieses Modell zur Anwendung auf Daten von Mehrstoffgemischen aus chemisch-physikalischer Sicht wesentlich besser geeignet. Aufgrund der mathematischen Analogie zwischen dem Magnetisierungszerfall bei Relaxationsmessungen und dem Signalzerfall bei Diffusionsmessungen wurde das Γ -Modell im Rahmen dieser Arbeit so modifiziert, dass es auch zur Auswertung von Relaxationsmessungen anwendbar ist. Der Vorteil des Γ -Modells im Gegensatz zur häufig verwendeten ILT ist dessen höhere numerische Stabilität. Außerdem ist das Γ -Modell vollkommen frei von subjektiver Parameterwahl, was bei der ILT durch die Wahl eines geeigneten Glättungsparameters nicht gewährleistet ist. Die Signaldämpfungen von Motorölen zeigen eine eher bimodale Verteilung, sodass der mono- Γ -Fit nur 99 % der Messdaten zuverlässig beschreibt. Ein erster Ansatz zur Anwendung eines bi- Γ -Modells wurde von Williamson et al. [81] vorgeschlagen. Jedoch neigt auch dieser Ansatz zu numerischer Instabilität und erschwert dadurch die Interpretierbarkeit der erhaltenen Ergebnisse. Die Anwendung des Γ -Modells für Relaxationsdaten führte zu sehr guten Ergebnissen. Somit erwies sich das Γ -Modell insgesamt als die gegenwärtig am besten geeignete Auswertemethode für Relaxations- und Diffusionsdaten und wurde daher im weiteren Verlauf der Arbeit auf alle Messungen angewandt.

3) Untersuchung der molekulardynamischen Eigenschaften von Motorölen mittels Relaxometrie und Diffusometrie

Alle untersuchten Motoröle zeigten einen eindeutigen Trend bezüglich der resultierenden Relaxationsraten und Diffusionskoeffizienten. Mit steigendem Nutzungsgrad der Öle ging sowohl ein Anstieg der transversalen und longitudinalen Relaxationsraten als auch ein Absinken der Diffusionskoeffizienten einher. Für die magnetfeldabhängigen longitudinalen Relaxationsmessungen ergab sich eine ausgeprägte Relaxationsdispersion. Die maximale Sensitivität von R_1 bezüglich der Ölalterung wurde bei einer Larmorfrequenz von 30 kHz ermittelt. Im Hinblick auf eine QC-Anwendung wäre R_1 somit bei möglichst kleinen Larmorfrequenzen zu messen. Durch die Kor-

relation mit der zur Verfügung gestellten Referenzanalytik war es möglich, sowohl den Beitrag der dipolaren Wechselwirkung als auch der Hyperfeinwechselwirkung an der Gesamtrelaxationsrate zu bestimmen. Damit existiert ein erster Ansatz zur Quantifizierung der paramagnetischen Verunreinigungen und der Viskosität aus der Relaxationsrate. Die Korrelation der Viskosität mit dem Diffusionskoeffizienten ergab einen nahezu linearen Zusammenhang, wobei stark beanspruchte Öle von der Geraden abwichen. Nach einer Erweiterung der Datenbasis ließe sich aufgrund dieser Tatsache künftig ein Ölwechselkriterium definieren.

4) Einfluss der Messtemperatur auf Relaxation und Diffusion

Mit steigender Temperatur geht eine höhere molekulare Beweglichkeit einher, sodass eine Abnahme der Relaxationsraten R_1 und R_2 und eine Zunahme des Diffusionskoeffizienten D resultierte. Hinsichtlich der Magnetfeldabhängigkeit von R_1 wurden die größten Unterschiede in der Dispersion bei niedrigen Temperaturen detektiert. Wesentlich interessanter hinsichtlich der Entwicklung einer QC-Methodik ist jedoch, bei welcher Temperatur die Unterschiede zwischen den verschieden stark gealterten Ölen maximal werden. Absolut gesehen lagen die größten Unterschiede für R_1 bei niedrigen Temperaturen und für D bei hohen Temperaturen. Die absoluten Unterschiede für R_2 waren konstant. Somit erwies sich R_2 als der temperaturunabhängigste Parameter und bietet sich daher hinsichtlich einer QC-Anwendung besonders gut an.

Die Modellierung der Temperaturabhängigkeit mithilfe des Arrhenius-Ansatzes lieferte für R_1 eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten. Die Korrelationszeiten steigen bzw. die Aktivierungsenergien sinken mit steigender Öllaufzeit und belegen daher, dass chemische Veränderungen durch den Ölgebrauch stattfinden.

5) Untersuchung der Übertragbarkeit der entwickelten Analysemethoden auf andere, industriell eingesetzte Öle

Nicht nur in ihrer chemischen Zusammensetzung, auch in ihrer Molekulardynamik unterscheiden sich Öle je nach Einsatzgebiet. Für Biogasmotoröle ergaben sich die gleichen Tendenzen bezüglich des Relaxations- und Diffusionsverhaltens wie für Motoröle aus PKW. Mit steigender Nutzungsdauer stieg die transversale Relaxationsrate und sank die Diffusion. Für Getriebeöle aus Windkraftanlagen (WKA) hingegen ergab sich aufgrund fehlender Referenz und Datenbasis kein eindeutiger Trend. Die Alterungseffekte bei WKA-Ölen sind wesentlich schwächer ausgeprägt, sodass diese

Öle häufig über Jahre im Einsatz sind. Daher war es schwierig, eine gute Datenbasis systematisch beanspruchter Öle zu legen. Dennoch gelang es, partikuläre Verunreinigungen in WKA-Ölen mithilfe von Diffusionsmessungen und der MRI nachzuweisen. Partikeln führen zu gehinderter Diffusion, die über eine Variation der Diffusionszeit detektierbar ist. Für Turbinenöle konnten neben dem Abbau von Additiven zudem Veränderungen in der Relaxation und der Diffusion ermittelt werden.

Für Motoröle konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Untersuchung der molekulardynamischen Eigenschaften mittels Time-Domain NMR ein vielversprechender Ansatz zur Charakterisierung des Ölzustandes ist. Die aufgezeigten Ergebnisse sind nun in Langzeittests zu überprüfen und dann über eine Messvorschrift zu etablieren. Um die aufgezeigten Methoden auf weitere Öle übertragen zu können, ist eine Erweiterung der Datenbasis unerlässlich. Ein weiterer Ansatz zur Aufklärung der einzelnen Alterungsmechanismen ist die Hinzunahme multivariater Datenanalysemethoden oder der Chemometrie. Diese bieten die Möglichkeit, die NMR-Parameter mit denen der etablierten Referenzanalytik zu vereinen und dadurch ein umfassenderes Bild über den Ölzustand und die jeweiligen Ölalterungseffekte zu erarbeiten. Im Hinblick auf die Entwicklung eines Sensors ist die Single-Sided-NMR ein vielversprechender Ansatz. Erste Ergebnisse wurden hiermit bereits erzielt.

Im Bereich der NMR-Spektroskopie ist die Aufklärung der Wirkungsweisen der Additive in Kombination mit dem jeweiligen Alterungsmechanismus besonders interessant. Insbesondere die Hinzunahme anderer Kerne wie ^{15}N und ^{31}P und deren Korrelation mit ^1H verspricht großes Potenzial. Die Spektroskopie liefert nicht nur dem Maschinenbetreiber hilfreiche Informationen hinsichtlich des Ölzustandes, auch dem Ölhersteller kann sie bei der Optimierung der Schmierstoffe helfen. Da Hochfeld-NMR Geräte häufig sehr teuer in Anschaffung und Unterhalt sind, ist die Charakterisierung von Ölen mittels Medium-Resolution-NMR besonders spannend.

Literaturverzeichnis

- [1] RÖDING, M. ; BERNIN, D. ; JONASSON, J. u.a.: The gamma distribution model for pulsed-field gradient NMR studies of molecular-weight distributions of polymers. In: *Journal of Magnetic Resonance* 222 (2012), S. 105—111
- [2] NEMSADZE, G.G. ; TONKONOGOV, B.P. ; YUNISOV, I.K. ; MAKAROV, A.D.: Behavior of Low-Sap Motor Oils During Catalytic Oxidative Thermolysis. In: *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* 49 (2014), Nr. 6, S. 489–496
- [3] WILLERMET, P.A.: Some engine oil additives and their effects on antiwear film formation. In: *Tribology Letters* 5 (1998), Nr. 1, S. 41–47
- [4] RUDNICK, L.R.: *Lubricant additives : chemistry and applications*. CRC Press, 2009
- [5] SIKORA, G. ; MISZCZAK, A.: The influence of oil ageing on the change of viscosity and lubricity of engine oil. In: *Solid State Phenomena* Bd. 199 Trans. Tech. Publ., 2013, S. 182–187
- [6] KUPAREVA, A. ; MÄKI-ARVELA, P. ; GRÉNMAN, H. ; ERÄNEN, K. ; SJÖHOLM, R. ; REUNANEN, M. ; MURZIN, D.Y.: Chemical Characterization of Lube Oils. In: *Energy & Fuels* 27 (2013), Nr. 1, S. 27–34
- [7] SHARMA, B.K. ; ADHVARYU, A. ; PEREZ, J.M. ; ERHAN, S.Z.: Effects of hydroprocessing on structure and properties of base oils using NMR. In: *Fuel processing technology* 89 (2008), Nr. 10, S. 984–991
- [8] DRESEL, W. u.a.: *Lubricants and lubrication*. John Wiley & Sons, 2007
- [9] VOORT, F.R. van d. ; SEDMAN, J. ; COCCIARDI, R. ; JUNEAU, S.: An automated FTIR method for the routine quantitative determination of moisture in lubricants: An alternative to Karl Fischer titration. In: *Talanta* 72 (2007), Nr. 1, S. 289–295
- [10] DOMINGUEZ-ROSADO, E. ; PICHTEL, J.: Chemical characterization of fresh, used and weathered motor oil via GC/MS, NMR and FTIR techniques. In: *Proceedings of the Indiana Academy of Science* 112 (2003), Nr. 2, S. 109–116

- [11] ZIĘBA-PALUS, J. ; KOŚCIELNIAK, P. ; ŁĄCKI, M.: Differentiation of used motor oils on the basis of their IR spectra with application of cluster analysis. In: *Journal of Molecular Structure* 596 (2001), Nr. 1-3, S. 221–228
- [12] IUPAC2.150: *Solid content determination in fats by NMR – Low resolution nuclear magnetic resonance.* 1987
- [13] ISO8292: *Animal and vegetable fats and oils - Determination of solid fat content - Pulsed nuclear magnetic resonance method.* 1991
- [14] TODT, H. ; BURK, W. ; GUTHAUSEN, G. ; GUTHAUSEN, A. ; KAMLOWSKI, A. ; SCHMALBEIN, D.: Quality control with time-domain NMR. In: *European Journal of Lipid Science and Technology* 103 (2001), Nr. 12, S. 835–840
- [15] TODT, H. ; GUTHAUSEN, G. ; BURK, W. ; SCHMALBEIN, D. ; KAMLOWSKI, A.: Water/moisture and fat analysis by time-domain NMR. In: *Food Chemistry* 96 (2006), Nr. 3, S. 436 – 440
- [16] GUTHAUSEN, G. ; TODT, H. ; BURK, W. ; KAMLOWSKI, A. ; SCHMALBEIN, D.: Quality control with NMR: selected examples and applications in polymer industry. In: *Kautschuk und Gummi Kunststoffe* 56 (2003), Nr. 11, S. 578–581
- [17] SANTOS, J.C.O. ; SANTOS, I.M.G. dos ; SOUZA, A.G. ; SOBRINHO, E.V. ; FERNANDES JR, V.J. ; SILVA, A.J.N.: Thermoanalytical and rheological characterization of automotive mineral lubricants after thermal degradation. In: *Fuel* 83 (2004), Nr. 17-18, S. 2393–2399
- [18] TORREY, H.C.: Bloch Equations with Diffusion Terms. In: *Phys. Rev.* 104 (1956), S. 563–565
- [19] STEJSKAL, E.O. ; TANNER, J.E.: Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient. In: *The Journal of Chemical Physics* 42 (1965), Nr. 1, S. 288–292
- [20] CALLAGHAN, P.T. ; GODEFROY, S. ; RYLAND, B.N.: Diffusion-relaxation correlation in simple pore structures. In: *Journal of Magnetic Resonance* 162 (2003), Nr. 2, S. 320 – 327
- [21] SONG, Y.-Q. ; VENKATARAMANAN, L. ; BURCAW, L.: Determining the resolution of Laplace inversion spectrum. In: *The Journal of Chemical Physics* 122 (2005), Nr. 10, S. 104104

- [22] TORBACKE, M.: *Lubricants : introduction to properties and performance.* Wiley, 2014
- [23] WOLF, M.: *Der Einfluss der Ölalterung auf das Verschleißverhalten der Tribosysteme im Verbrennungsmotor,* Technische Universität Clausthal, Dissertation, 2007
- [24] Additive. <https://de.oelcheck.com/wiki/Additive>, . – Eingesehen am 13.08.2018
- [25] BARTZ, W.J.: *Getriebeschmierung: Handbuch der Tribologie und Schmierungs-technik.* Expert Verlag, 1989
- [26] BARTZ, W.J.: *Additive für Schmierstoffe.* Expert-Verlag, 1994
- [27] OILDOC, GmbH: *Grundlagen und Praxis der Schmierung.* Brannenburg, 4. Auflage, 2017
- [28] TOTTEN, G.E. ; WESTBROOK, S.R. ; SHAH, R.J.: Fuels and lubricants handbook: technology, properties, performance, and testing American Society for Testing & Materials, 2003
- [29] KRIEGER, H.: *Alterung von Schmierstoffen im Zahnradprüfstand und in Praxisgetrieben,* Technische Universität München, Dissertation, 2004
- [30] ARNDT, F. ; SCHUHMANN, S. ; GUTHAUSEN, G. ; SCHÜTZ, S. ; NIRSCHL, H.: In situ MRI of alginate fouling and flow in ceramic hollow fiber membranes. In: *Journal of Membrane Science* 524 (2017), S. 691–699
- [31] MAIWALD, M. ; FISCHER, H.H. ; KIM, Y.-K. ; ALBERT, K. ; HASSE, H.: Quantitative high-resolution on-line NMR spectroscopy in reaction and process monitoring. In: *Journal of Magnetic Resonance* 166 (2004), Nr. 2, S. 135 – 146
- [32] BERNEWITZ, R. ; GUTHAUSEN, G. ; SCHUCHMANN, H.P.: NMR on emulsions: characterisation of liquid dispersed systems. In: *Magnetic Resonance in Chemistry* 49 (2011), Nr. S1
- [33] BERGER, S. ; BRAUN, S.: *200 and more NMR experiments.* Wiley-Vch Weinheim, 2004

- [34] ERNST, R.R. ; BODENHAUSEN, G. ; WOKAUN, A.: *Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions*. Clarendon Pr., 1997
- [35] KIMMICH, R.: *NMR: Tomography, Diffusometry, Relaxometry*. Springer Berlin Heidelberg, 1997
- [36] ABRAGAM, A.: *The principles of nuclear magnetism*. Oxford University press, 1961
- [37] FUKUSHIMA, E. ; ROEDER, S.B.: *Experimental pulse NMR : a nuts and bolts approach*. Addison-Wesley Publ. Comp., 1981
- [38] GUTHAUSEN, G.: *Produkt- und Prozesscharakterisierung mittels NMR-Methoden*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Habilitation, 2012
- [39] ERNST, R.R. ; BODENHAUSEN, G. ; WOKAUN, A.: *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. Clarendon Press, 1990
- [40] LAURENT, S. ; MULLER, R. N. (Hrsg.) ; VANDER ELST, L. (Hrsg.) ; STANICKI, D. (Hrsg.) ; BOUTRY, S. (Hrsg.) ; LIPANI, E. (Hrsg.) ; BELAID, S. (Hrsg.): *MRI Contrast Agents : From Molecules to Particles*. Singapore, 2017
- [41] BERTINI, I.: *NMR of paramagnetic molecules : applications to metallobiomolecules and models*. Elsevier, 2017
- [42] BLOCH, F.: Nuclear Induction. In: *Phys. Rev.* 70 (1946), S. 460–474
- [43] WANGSNESS, R.K. ; BLOCH, F.: The Dynamical Theory of Nuclear Induction. In: *Phys. Rev.* 89 (1953), S. 728–739
- [44] GUTHAUSEN, G. ; RÄNTZSCH, V. ; BIQUET, C. ; SCHLABACH, S. ; WILHELM, M.: Investigation of Polymer-Filler Interactions in TiO₂-Filled Poly(n-alkyl methacrylates) by Low-Field NMR Relaxometry. In: *Macromolecular Chemistry and Physics* 215 (2014), Nr. 9, S. 851–858
- [45] BLOEMBERGEN, N. ; PURCELL, E.M. ; POUND, R.V.: Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption. In: *Phys. Rev.* 73 (1948), S. 679–712
- [46] CALLAGHAN, P. T.: *Principles of nuclear magnetic resonance microscopy*. Clarendon Pr., 1993

- [47] CARAVAN, P.: Strategies for increasing the sensitivity of gadolinium based MRI contrast agents. In: *Chemical Society Reviews* 35 (2006), Nr. 6, S. 512–523
- [48] WERNER, E.J. ; DATTA, A. ; JOCHER, C.J. ; RAYMOND, K.N.: High-relaxivity MRI contrast agents: where coordination chemistry meets medical imaging. In: *Angewandte Chemie International Edition* 47 (2008), Nr. 45, S. 8568–8580
- [49] BOTTRILL, M. ; KWOK, L.N ; LONG, N. J.: Lanthanides in magnetic resonance imaging. In: *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006), S. 557–571
- [50] VANDER ELST, L. ; ROCH, A. ; GILLIS, P. ; LAURENT, S. u. a.: Dy-DTPA derivatives as relaxation agents for very high field MRI: The beneficial effect of slow water exchange on the transverse relaxivities. In: *Magnetic Resonance in Medicine* 47 (2002), Nr. 6, S. 1121–1130
- [51] FREED, J.H.: Dynamic effects of pair correlation functions on spin relaxation by translational diffusion in liquids. II. Finite jumps and independent T1 processes. In: *The Journal of Chemical Physics* 68 (1978), Nr. 9, S. 4034–4037
- [52] GILLIS, P. ; ROCH, A. ; BROOKS, R.A.: Corrected Equations for Susceptibility-Induced T2-Shortening. In: *Journal of Magnetic Resonance* 137 (1999), Nr. 2, S. 402 – 407
- [53] GÜNTHER, H.: *NMR spectroscopy : basic principles, concepts and applications in chemistry*. Wiley-VCH, 2013
- [54] MEHRING, M.: *Principles of High Resolution NMR in Solids*. Springer, 1983
- [55] ARNDT, F.: *Untersuchungen zum Foulingverhalten keramischer Hohlfasermembranen*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Dissertation, 2017
- [56] HERRLING, M.P.: *Nanoparticles in biofilm systems - assessment of their interactions by magnetic susceptibility balance and magnetic resonance imaging*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Dissertation, 2016
- [57] BROWN, R.: A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. In: *The Philosophical Magazine* 4 (1828), Nr. 21, S. 161–173

- [58] CUSSLER, E.L.: *Diffusion: mass transfer in fluid systems*. Cambridge University press, 2009
- [59] TAYLOR, R. ; KRISHNA, R.: *Multicomponent mass transfer*. Wiley, 1993
- [60] BERNEWITZ, R.: *Charakterisierung von Doppelemulsionen mittels NMR und CLSM - Struktur und Diffusion*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Dissertation, 2013
- [61] EINSTEIN, A.: Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. In: *Annalen der Physik* 322 (1905), S. 549–560
- [62] STOKES, G.G.: On the Effect of the Internal Friction of Fluids on the Motion of Pendulums. In: *Transactions of the Cambridge Philosophical Society* 9 (1851), S. 8
- [63] CALLAGHAN, P.T.: *Translational dynamics and magnetic resonance : principles of pulsed gradient spin echo NMR*. Oxford University Press, 2011
- [64] DALITZ, F. ; CUDAJ, M. ; MAIWALD, M. ; GUTHAUSEN, G.: Process and reaction monitoring by low-field NMR spectroscopy. In: *Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy* 60 (2012), S. 52–70
- [65] DALITZ, F.: *Prozess- und Reaktionsmonitoring mittels Medium-Resolution NMR-Spektroskopie*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Dissertation, 2014
- [66] BLÜMICH, B. ; BLÜMLER, P. ; EIDMANN, G. ; GUTHAUSEN, A. u.a.: The NMR-MOUSE: construction, excitation, and applications. In: *Magnetic Resonance Imaging* 16 (1998), Nr. 5, S. 479 – 484
- [67] TODT, H. ; GUTHAUSEN, G. ; BURK, W. ; SCHMALBEIN, D. ; KAMLOWSKI, A.: Time-domain NMR in quality control: standard applications in food. In: *Modern magnetic resonance*. Springer, 2008, S. 1739–1743
- [68] BARBOSA, L.L. ; SAD, C.M.S. ; MORGAN, V.G. ; SANTOS, M.F.P. ; CASTRO, E.V.R.: Time-domain proton nuclear magnetic resonance and chemometrics for identification and classification of Brazilian petroleum. In: *Energy & Fuels* 27 (2013), Nr. 11, S. 6560–6566

- [69] BARBOSA, L.L. ; KOCK, F.V.C. ; SILVA, R.C. ; FREITAS, J.C.C. ; LACERDA JR, V. ; CASTRO, E.V.R.: Application of low-field NMR for the determination of physical properties of petroleum fractions. In: *Energy & Fuels* 27 (2013), Nr. 2, S. 673–679
- [70] SILVA, R.C. ; CARNEIRO, G.F. ; BARBOSA, L.L. ; LACERDA, V. ; FREITAS, J.C.C. ; CASTRO, E.V.R.: Studies on crude oil-water biphasic mixtures by low-field NMR. In: *Magnetic Resonance in Chemistry* 50 (2012), Nr. 2, S. 85–88
- [71] DALITZ, F. ; STEIWAND, A. ; RAFFELT, K. ; NIRSCHL, H. ; GUTHAUSEN, G.: ¹H NMR Techniques for Characterization of Water Content and Viscosity of Fast Pyrolysis Oils. In: *Energy & Fuels* 26 (2012), Nr. 8, S. 5274–5280
- [72] GUTHAUSEN, A.: *Die NMR-MOUSE : Methoden und Anwendung zur Charakterisierung von Polymeren*. Aachen, Technische Hochschule Aachen, Dissertation, 1998
- [73] BLÜMICH, B. ; PERLO, J. ; CASANOVA, F.: Mobile single-sided NMR. In: *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 52 (2008), Nr. 4, S. 197 – 269
- [74] FULMER, G.R. ; MILLER, A.J. M. ; SHERDEN, N.H. ; GOTTLIEB, H.E. ; NUDELMAN, A. ; STOLTZ, B.M. ; BERCAW, J.E. ; GOLDBERG, K.I.: NMR chemical shifts of trace impurities: common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist. In: *Organometallics* 29 (2010), Nr. 9, S. 2176–2179
- [75] ANOARDO, E. ; GALLI, G. ; FERRANTE, G.: Fast-field-cycling NMR: applications and instrumentation. In: *Applied Magnetic Resonance* 20 (2001), Nr. 3, S. 365–404
- [76] KIMMICH, R. ; ANOARDO, E.: Field-cycling NMR relaxometry. In: *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 44 (2004), Nr. 3-4, S. 257–320
- [77] CARR, H.Y. ; PURCELL, E.M.: Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. In: *Physical review* 94 (1954), Nr. 3, S. 630

- [78] MEIBOOM, S. ; GILL, D.: Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times. In: *Review of scientific instruments* 29 (1958), Nr. 8, S. 688–691
- [79] HÜRLIMANN, M. D. ; BURCAW, L. ; SONG, Y.-Q.: Quantitative characterization of food products by two-dimensional D-T2 and T1-T2 distribution functions in a static gradient. In: *Journal of colloid and interface science* 297 (2006), May, Nr. 1, S. 303—311
- [80] NILSSON, M. ; CONNELL, M.A. ; DAVIS, A.L. ; MORRIS, G.A.: Biexponential fitting of diffusion-ordered NMR data: practicalities and limitations. In: *Analytical chemistry* 78 (2006), Nr. 9, S. 3040–3045
- [81] WILLIAMSON, N.H. ; NYDÉN, M. ; RÖDING, M.: The lognormal and gamma distribution models for estimating molecular weight distributions of polymers using PGSE NMR. In: *Journal of Magnetic Resonance* 267 (2016), S. 54 – 62
- [82] WILLIAMSON, N.H.: *Unraveling Material Heterogeneity: Combining Nuclear Magnetic Resonance with Statistical Modeling*, University of South Australia, Dissertation, 2017
- [83] GODEFROY, S. ; RYLAND, B. ; CALLAGHAN, P.T.: 2D Laplace Inversion. In: *Instruction Manual* (2003)
- [84] GODEFROY, S. ; CREAMER, L.K. ; WATKINSON, P.J. ; CALLAGHAN, P.T.: The use of 2D Laplace inversion in food material. In: *Special Publication-Royal Society of Chemistry* 286 (2003), S. 85–92
- [85] LAWSON, C.L. ; HANSON, R.J.: *Solving least squares problems*. Siam, 1995
- [86] PROVENCHER, S.W.: Inverse problems in polymer characterization: direct analysis of polydispersity with photon correlation spectroscopy. In: *Macromolecular Chemistry and Physics* 180 (1979), Nr. 1, S. 201–209
- [87] PROVENCHER, S.W.: A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations. In: *Computer Physics Communications* 27 (1982), Nr. 3, S. 213–227
- [88] PROVENCHER, S.W.: CONTIN: a general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations. In: *Computer Physics Communications* 27 (1982), Nr. 3, S. 229–242

- [89] BORGIA, G.C. ; BROWN, R.J.S. ; FANTAZZINI, P.: Uniform-penalty inversion of multiexponential decay data. In: *Journal of Magnetic Resonance* 132 (1998), Nr. 1, S. 65–77
- [90] FÖRSTER, E. ; NIRSCHL, H. ; GUTHAUSEN, G.: NMR Diffusion and Relaxation for Monitoring of Degradation in Motor Oils. In: *Applied Magnetic Resonance* 48 (2017), Nr. 1, S. 51–65
- [91] BALLARI, M. ; BONETTO, F. ; ANOARDO, E.: NMR relaxometry analysis of lubricant oils degradation. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 38 (2005), Nr. 19, S. 3746
- [92] TORREY, H. C.: Bloch Equations with Diffusion Terms. In: *Phys. Rev.* 104 (1956), S. 563–565
- [93] NOACK, F.: NMR field-cycling spectroscopy: principles and applications. In: *Progress in nuclear magnetic resonance Spectroscopy* 18 (1986), Nr. 3, S. 171–276
- [94] VANHANEN, J. ; RINKIÖ, M. ; AUMANEN, J. ; KORPPI-TOMMOLA, J. ; KOLEHMAINEN, E. ; KERKKÄNEN, T. ; TÖRMÄ, P.: Characterization of used mineral oil condition by spectroscopic techniques. In: *Applied optics* 43 (2004), Nr. 24, S. 4718–4722
- [95] FÖRSTER, E. ; BECKER, J. ; DALITZ, F. ; GÖRLING, B. ; LUY, B. ; NIRSCHL, H. ; GUTHAUSEN, G.: NMR investigations on the aging of motor oils. In: *Energy & Fuels* 29 (2015), Nr. 11, S. 7204–7212
- [96] BÖLTER, J.: *Auswirkungen von Ruß im Schmieröl von DI-Dieselmotoren auf das tribologische Verhalten und Tribomutationen von hochbelasteten Motorkomponenten*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Dissertation, 2010
- [97] SAMANTA, S.K. ; SINGH, O.V. ; JAIN, R.K.: Polycyclic aromatic hydrocarbons: environmental pollution and bioremediation. In: *Trends in Biotechnology* 20 (2002), Nr. 6, S. 243–248
- [98] MEUSINGER, R.: Gasoline analysis by ^1H nuclear magnetic resonance spectroscopy. In: *Fuel* 75 (1996), Nr. 10, S. 1235–1243

- [99] *Spectral Database for Organic Compounds SDBS*. https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi, . – Eingesehen am 23.07.2018
- [100] OWRANG, F. ; MATTSSON, H. ; OLSSON, J. ; PEDERSEN, J.: Investigation of oxidation of a mineral and a synthetic engine oil. In: *Thermochimica Acta* 413 (2004), Nr. 1-2, S. 241–248
- [101] LUTHER, R.: Alternative Kraftstoffe aus Sicht der Motorenschmierung. In: *MTZ - Motortechnische Zeitschrift* 69 (2008), Nr. 3, S. 230–236
- [102] NOACK, F. ; HELD, G.: Zur Definition von Relaxationszeit und Korrelationszeit in magnetischen Resonanzexperimenten. In: *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei* 210 (1968), Nr. 1, S. 60–69
- [103] EICHERT, H. ; JARNOVICS, R.: Wasserstoff als Zusatz für biogasbetriebene Blockheizkraftwerke. In: *LANDTECHNIK-Agricultural Engineering* 68 (2013), Nr. 5, S. 316–321
- [104] AGOSTON, A. ; ÖTSCH, C. ; JAKOBY, B.: Viscosity sensors for engine oil condition monitoring — Application and interpretation of results. In: *Sensors and Actuators A: Physical* 121 (2005), Nr. 2, S. 327 – 332
- [105] *Oxidation von Gasmotorenölen*. https://de.oelcheck.com/wiki/Oxidation_von_Gasmotoren%C3%B6len, . – Eingesehen am 20.06.2018
- [106] GMBH, ADDINOL Lube O.: *Hochleistungs-Schmierstoffe für Gasmotoren*. 03/2013
- [107] AGOSTON, A. ; DORR, N. ; JAKOBY, B.: Online application of sensors monitoring lubricating oil properties in biogas engines. In: *Sensors, 2006. 5th IEEE Conference on IEEE*, 2006, S. 1099–1102
- [108] MENZEL, K. ; LINDNER, J. ; NIRSCHL, H.: Removal of magnetite particles and lubricant contamination from viscous oil by High-Gradient Magnetic Separation technique. In: *Separation and Purification Technology* 92 (2012), S. 122 – 128
- [109] NILSSON, R. ; OLOFSSON, U. ; SUNDVALL, K.: Filtration and coating effects on self-generated particle wear in boundary lubricated roller bearings. In: *Tribology International* 38 (2005), Nr. 2, S. 145 – 150

- [110] FÖRSTER, E. ; SCHMIDT, A. ; RHEIN, F. ; ANLAUF, H. ; NIRSCHL, H.: Hetero Agglomeration Processes in a High-Gradient Magnetic Filter Design. In: *Chemical Engineering & Technology* 39 (2015), Nr. 3, S. 477–483
- [111] MENZEL, K.: *Anwendung der Hoch-Gradienten Magnetfiltration und apparative Weiterentwicklung für den Einsatz in der Schmierölreinigung und Bioprozesstechnik*, Karlsruher Institut für Technologie, Dissertation, 2015
- [112] Elemente in einer Schmierstoffprobe. https://de.oelcheck.com/wiki/Elemente_in_einer_Schmierstoffprobe, . – Eingesehen am 28.05.2018
- [113] YAN, L. ; YUE, W. ; WANG, C. ; WEI, D. ; XU, B.: Comparing tribological behaviors of sulfur-and phosphorus-free organomolybdenum additive with ZDDP and MoDTC. In: *Tribology International* 53 (2012), S. 150–158
- [114] BERNEWITZ, R. ; SCHMIDT, U.S. ; SCHUCHMANN, H.P. ; GUTHAUSEN, G.: Structure of and diffusion in O/W/O double emulsions by CLSM and NMR—comparison with W/O/W. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 458 (2014), S. 10–18
- [115] FOUREL, I. ; GUILLEMENT, J. P. ; LE BOTLAN, D.: Determination of Water Droplet Size Distributions by Low Resolution PFG-NMR: I."LiquidEmulsions. In: *Journal of colloid and interface science* 164 (1994), Nr. 1, S. 48–53
- [116] VANLERBERGHE, B. ; VAN OOSTVELDT, P. ; THAS, O. ; MEEREN, P. Van d. u. a.: Determination of water droplet size distribution in butter: pulsed field gradient NMR in comparison with confocal scanning laser microscopy. In: *International dairy journal* 18 (2008), Nr. 1, S. 12–22
- [117] MURDAY, J.S. ; COTTS, R.M.: Self-diffusion coefficient of liquid lithium. In: *The Journal of Chemical Physics* 48 (1968), Nr. 11, S. 4938–4945
- [118] SOMMERLING, J.-H. ; SIMON, A. ; HABER, A. ; JOHNS, M. u. a.: NMR Diffusometric Droplet Sizing in Emulsions with Murday-Cotts and Regularization Methods. In: *XIII International Conference on the Applications of Magnetic Resonance in Food Science - MR in Food 2016, June 07 - 10, 2016, Karlsruhe*, 2016
- [119] ERTELT, R. ; BUSCH, A.: Varnish in turbine oils. In: *VGB Powertech* 93 (2013), Nr. 6, S. 98–101