

Charakterisierung von frischen Schmierstoffen und Detektion der Schmierstoffalterung mittels NMR-Methoden

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (DR.-ING.)

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

DISSERTATION

von
M. Sc. Thomas Rudszuck
aus Stuttgart

Erstgutachterin: Prof. Dr. Gisela Guthausen

Zweitgutachter: Prof. Dr. Dr. h. c. Bernhard Blümich

Tag der mündlichen Prüfung: 19.07.2022

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt **Prof. Dr. Gisela Guthausen**. Ihre bemerkenswerte Unterstützung durch die konstruktive und stets faire Ergebnisdiskussion mit dem Ziel des wissenschaftlichen Fortschritts war ein wesentlicher Baustein für das Gelingen dieser Arbeit. Besonders erwähnt werden sollen die Ideen zur Entwicklung des V-Sensors und der Analyse des Quellverhaltens von Schmierfetten. Doch auch über den wissenschaftlichen Horizont hinaus ist ihr Bestreben nach einer unterstützenden Zusammenarbeit innerhalb der Arbeitsgruppe groß und stets motivierend.

Weiterhin möchte ich **Prof. Dr. Dr. hc. Bernhard Blümich** für die Übernahme des Korreferates danken.

Ebenfalls bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern des **MVM** und insbesondere bei **Prof. Dr.-Ing. Hermann Nirschl** für das entgegengebrachte Vertrauen. Allen Technikern und Angestellten in der **MVM-Werkstatt** gilt der Dank für die Unterstützung auch bei kurzfristigen Lösungen von Problemen.

Die jederzeit offenen Diskussionen innerhalb der Arbeitsgruppe lieferten häufig neue Ideen oder Anknüpfungspunkte, durch die manche teils auch unlösbar scheinende Probleme bewältigt werden konnten. In diesem Kontext gilt mein Dank **Dr.-Ing. Nicolas Schork, Dr.-Ing. Sebastian Schuhmann, Dr.-Ing. Roland Balbierer, Dr.-Ing. Eva Förster, Eric Schmid, Lena Trapp** und **Stefanie Margiotta-Neu**. Außerdem möchte ich mich bei den studentischen Hilfskräften **Benedict Müller, Lena Möhlendick, Stefanie Kern, Estelle Amling** und **Michael Dursch** bedanken.

Die Zusammenarbeit mit den an der Entwicklung des V-Sensors beteiligten Gruppen bei **Bruker**, insbesondere der **µImaging-Gruppe** um **Dr. Klaus Zick** und **Dr. Dieter Groß**, war sehr zielgerichtet und von großer Fachkenntnis geprägt. Messungen am Fourier 80 wurden von **Dr. Venita Decker** und **Dr. Frank Decker** und **Dr. Benjamin Görling** sowie deren schnelle und unkomplizierte Hilfe bei Problemen eine wertvolle Unterstützung. Allen Genannten gilt mein besonderer Dank.

Ein wesentliches Element dieser Arbeit ist die Analyse von systematisch gealterten Schmierstoffen aus realen Anwendungen. Ohne Partner auf Augenhöhe, die solche Proben zur Verfügung stellten, wäre dieses Ziel nicht erreicht worden. Der Firma **Oelcheck** und insbesondere **Arne Simon** gebührt mein Dank für unzählige Proben mit begleitender Referenzanalyse. Bei **Prof. Dr.-Ing. Dirk Bartel** und **Ricardo Lühe** vom Lehrstuhl für Maschinenelemente und Tribologie von der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg möchte ich mich neben Proben alter Schmierfette für die sehr konstruktive und ergiebige Zusammenarbeit bedanken, in der es gelang, die unterschiedlichen Sichtweisen auf die Schmierfettalterung gemeinsam und gewinnbringend zu bündeln. Mein Dank gilt allen Industriepartnern für das teils auch persönliche Engagement und Interesse an den NMR-Analysen: **Dr. Richard Bernewitz** (Mann und Hummel), **Ulrike Dellwo** und **Jörg Franke** (Schaeffler), **Thomas Litters** (Fuchs Schmierstoffe), **Dr. Markus Matzke** (Bosch), **Dr. Dani Bechev** (Lubricant Consult) und **René Richert** (SEW).

Für die finanzielle Unterstützung danke ich der **Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG** und der **Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen AiF**. Weiterhin möchte ich mich beim **Forschungsverband Antriebstechnik FVA** und seinen Mitgliedern für die Koordinierung und Diskussionen zu den Forschungsprojekten bedanken.

Darüber hinaus möchte ich mich bei meiner Familie und vor allem meinen Eltern **Petra Rudsuck** und **Armin Rudsuck**, meiner Schwester **Sandra Scierski** sowie meinen Großmüttern **Inge Wenner** und **Margarete Rudsuck** sowie meinen bereits verstorbenen Großvätern **Gerhard Rudsuck** und **Oskar Wenner** bedanken. Sie unterstützen mich immer und waren und sind mir ein fortwährender Rückhalt.

Abschließend gilt mein ganz besonderer Dank meiner Frau **Alexandra** und unseren beiden Söhnen **Felix** und **Max**. Sie sind der Grund, warum es sich lohnt, in manchmal auch schweren Zeiten nicht zu resignieren, sondern Lösungen zu suchen und zu finden. Ihnen widme ich diese Arbeit.

Vielen Dank!

Zusammenfassung

Schmierstoffe bilden ein komplexes Stoffsystem, das essentieller Bestandteil von allen Anlagen oder Maschinen ist, bei denen Bewegung und Wärmeentwicklung relevant sind. Die Fragestellungen und Anforderungen an die Schmierstoffe sind vielfältig. Ihre Eigenschaften im Hinblick auf Qualität und Eignung für die jeweiligen Anwendungen sind ebenso von Interesse wie eine geeignete Analytik, mit der die Alterung bewertet und auf deren Basis ein Schmierstoffwechsel initiiert wird, um Schäden vorzubeugen. Die Diversität an Alterungseinflüssen, denen sie ausgesetzt sind, komplexe und variierende chemische Stoffzusammensetzungen sowie teilweise gegenläufige Auswirkungen von Alterungsfaktoren auf Messgrößen erfordert eine kombinierte und korrelierte Analytik mittels diverser Methoden zur umfassenden und verlässlichen Bewertung der Schmierstoffqualität.

Die kernmagnetische Resonanz (engl.: Nuclear Magnetic Resonance, NMR) mit ihren Gestaltungsmöglichkeiten adressiert u. a. chemische und rheologische Eigenschaften von Stoffsystemen und ist damit eine ideale Bereicherung für die Schmierstoffanalyse. Diese Arbeit zeigt auf, wie mittels NMR-Spektroskopie die Bestandteile Grundöl und Additive nachgewiesen und quantifiziert werden. Dazu wird die ^1H -Spektroskopie um Messungen an Heterokernen, insbesondere ^{31}P , und um zweidimensionale Experimente ergänzt. So wurde die Alterung von Schmierstoffen über die Additivalterung und die Anreicherung von Alterungsprodukten beschrieben, wobei der Nachweis auch im Hinblick auf die Anwendung in der Qualitätskontrolle im Niederfeld erbracht wurde. Die chemische Strukturanalyse wurde u. a. vor dem Hintergrund der Diskussion um die Oxidation in Schmierstoffen durchgeführt. Oxidationsprozesse bei Grundölen werden häufig suggeriert. Die Messergebnisse an über 400 teilweise stark gealterten Proben zeigen teilweise die Entstehung von Oxidationsprodukten. Dabei handelt es sich allerdings um Produkte der Additivoxidation. Hervorzuheben ist diese umfangreiche Probenbasis an Schmierstoffen hauptsächlich aus realen Anwendungen. Damit wird die Vielfältigkeit an Alterungsfacetten repräsentativ abgebildet. Die Komplexität bei der Datenauswertung umfasst neben der Interpretation und Quantifizierung von NMR-Spektren auch die geeignete Form der Korrelation mit anderen Analyseverfahren, wobei die mathematische Datendimension oft sehr unterschiedlich ist. Verfahren der multivariaten Datenanalyse sind geeignet, um die wesentlichen Informationen zu extrahieren und Zusammenhänge sichtbar zu machen.

In Zusammenarbeit mit der Firma Bruker BioSpin GmbH ist ein dedizierter NMR-Sensor mit V-förmiger Anordnung der Magneten entstanden. Dessen Magnetfeldgradient wird neben Messungen der transversalen Relaxation zur Analyse von Diffusionseigenschaften eingesetzt. Die Charakterisierung dieses V-Sensors, eine Optimierung der Messdurchführung und eine für Schmierstoffe geeignete Datenmodellierung in Form der bimodalen Gammaverteilungsfunktion werden in dieser Arbeit beschrieben. Die Eignung des V-Sensors zur Analyse der Alterung von Schmierölen ist durch Messungen im Ölanalyselabor an nicht systematisierten Getriebe- und Motorölen gezeigt. Perspektivisch ist die Installation des V-Sensors in Anlagen mit großen Ölmengen wie in Windkraftgetrieben denkbar.

Die Konsistenz von Schmierfetten wird maßgeblich durch Verdicker eingestellt, die ein schwammartiges Netzwerk für Grundöl und Additive bilden. Ein wichtiger Qualitätsparameter ist die molekulare Beweglichkeit in diesem Netzwerk, die anhand der NMR-Relaxation und Diffusion beschrieben wird. Gleichzeitig ist das Diffusionsverhalten unter geometrischer Hinderung ein Hinweis auf die Verdickerstruktur - sowohl in Frischfetten als auch bei der Bewertung der Schmierfettalterung. Ortsaufgelöste Messungen mittels MRI (engl.: Magnetic Resonance Imaging) sind geeignet, Quellverhalten und Ölhaltevermögen / Ausbluten des Grundöls aus der Verdickermatrix nach mechanischer Beanspruchung zu untersuchen. Sie wird z. B. durch die Rotation im MAS (engl.: Magic Angle Spinning) erreicht, wodurch gleichzeitig die chemische Strukturanalyse von Schmierfetten mittels NMR-Spektroskopie ohne einen Eingriff in das Stoffsystem in Form

einer Probenverdünnung möglich wird. Bemerkenswert ist die kleine erforderliche und in der Praxis oft limitierte Probenmenge für die NMR-Versuche von lediglich 15 mg und damit signifikant weniger als für andere Analyseverfahren. Im Gesamtresümee sind die Ergebnisse in dieser Arbeit einer von mehreren Bausteinen, der zum besseren Verständnis von Schmierstoffen beiträgt. An einer repräsentativen Probenbasis mit großer Diversität hinsichtlich Schmierstofftyp, Anwendungsgebiet und Alterungszustand ist gezeigt, dass zum Nachweis nahezu aller relevanter Alterungsfaktoren entsprechende NMR-Methoden zur Verfügung stehen und in der korrelierten Analytik eine Bewertung der Schmierstoffe erlauben.

Abstract

Lubricants are an essential component of all systems or machines where movement and heat generation are important. The challenges and requirements for lubricants are multifaceted. Their properties regarding quality and suitability for the respective applications are addressed by suitable analytics - lubricant change is initiated in order to prevent damage. The diversity of ageing influences to which the lubricants are subjected, complex and varying chemical compositions of substances as well as partially opposing effects of ageing factors on measured variables require combined and correlated analytics by means of diverse methods for comprehensive and reliable evaluation of the lubricant quality.

NMR addresses, among other things, chemical and rheological properties of materials. NMR is an ideal enrichment for lubricant analysis. This work shows how the components base oil and additives can be detected and quantified by means of NMR spectroscopy. For this purpose, ^1H spectroscopy is supplemented by heteronuclear NMR, in particular ^{31}P , and by two-dimensional experiments. Facets of lubricant ageing include additive depletion and the accumulation of ageing products. Evidence was also provided in NMR low field with regard to the application in quality control. Oxidation processes in base oils are often suggested to be the most relevant parameter of lubricant ageing. The measurements of more than 400 samples, some of them heavily aged, partly show the formation of oxidation products. However, these are products of additive oxidation. The complexity in data evaluation includes not only the interpretation and quantification of NMR spectra, but also the appropriate correlation with other analytical methods. The mathematical data dimension is often very different. Methods of multivariate data analysis are suitable for extracting the essential information and making correlations visible.

A dedicated NMR sensor with a V-shaped arrangement of magnets has been developed in cooperation with Bruker BioSpin GmbH. The magnetic field gradient is used for the analysis of diffusion properties in addition to measurements of transverse relaxation. The characterisation of this V-sensor, an optimisation of the measurement procedure and data modelling of magnetization decays of lubricants are described in this thesis. The suitability of the V-sensor to analyse the ageing of lubricating oils has been demonstrated by measurements in the oil analysis laboratory on non-systematised gear and engine oils. The installation of the V-sensor in plants with large oil quantities such as wind turbine gearboxes is conceivable.

The consistency of lubricating greases is decisively adjusted by thickeners. They form a sponge-like network for base oil and additives. An important quality parameter is the molecular mobility in this network, which is described by NMR relaxation and diffusion. Diffusion under geometric hindrance is an indication of the thickener structure - both in fresh greases and in the evaluation of grease ageing. Spatially resolved measurements by means of MRI are suitable for studying swelling behaviour and oil holding capacity / bleeding of the base oil out of the thickener matrix after mechanical stress. This is achieved, for example, by rotation in the MAS. At the same time chemical structure analysis of lubricating greases by means of NMR spectroscopy is possible without sample dilution. The small required and in practice often limited sample quantity for the NMR experiments of only 15 mg is remarkable.

In the overall summary, the results in this work are one of several building blocks that contribute to a better understanding of lubricants. Using a representative sample base with great diversity in terms of lubricant type, application area and ageing condition, it has been shown that appropriate NMR methods are available for the detection of almost all relevant ageing factors and allow an evaluation of the lubricants in the correlated analysis.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	i
Zusammenfassung	iii
Abstract	v
Inhaltsverzeichnis	vii
Symbolverzeichnis	x
1 Einleitung	1
2 Schmierstoffe	5
2.1 Chemische Zusammensetzung von Schmierstoffen	5
2.1.1 Grundöl	5
2.1.2 Additive	7
2.1.3 Verdicker in Schmierfetten	9
2.2 Alterungsfaktoren	10
2.2.1 Thermisch-oxidative Beanspruchung	11
2.2.2 Mechanische Beanspruchung	11
2.2.3 Fremdstoffeintrag	12
2.2.4 Elektrischer Durchschlag	12
2.3 Nachweis der Schmierstoffalterung mit etablierter Schmierstoffanalytik	13
2.3.1 Rheologische Eigenschaften	13
2.3.2 Chemisch-strukturelle Zusammensetzung	13
2.3.3 Partikeleintrag	15
2.3.4 Schmierfette	15
2.4 Übersicht zu den untersuchten Schmierstoffproben	16
3 Nuclear Magnetic Resonance	18
3.1 Wechselwirkungen in der NMR	18
3.2 NMR-Spektroskopie	21
3.2.1 Eindimensionale NMR-Spektroskopie	21
3.2.2 NMR-Spektroskopie an Heterokernen	22
3.2.3 Zweidimensionale NMR-Spektroskopie	23
3.2.4 Schnelle zweidimensionale NMR-Spektroskopie mittels „Non-uniform Sampling“	25
3.2.5 Spektroskopie an anisotropen Feststoffen – Magic Angle Spinning	26
3.3 NMR-Relaxation	28
3.3.1 R_1 -Relaxation	28
3.3.2 R_2 -Relaxation	29
3.4 NMR-Diffusion	32
3.5 Verwendete NMR-Geräte und wichtige Parameter für die NMR-Experimente	34
3.6 NMR-Sensoren	36
3.6.1 Charakterisierung des V-Sensors	36
4 Datenanalyse	41
4.1 Verteilungsfunktionen	41
4.1.1 Modellierung von Magnetisierungszerfällen: Relaxationsmessungen	41
4.1.2 Modellierung von Magnetisierungszerfällen: Diffusionsmessungen	44
4.1.3 Modellierung von Magnetisierungszerfällen: Messungen mit dem V-Sensor	47

4.2	Auswertung von NMR-Spektren	48
4.3	Multivariate Datenanalyse	48
4.3.1	Hauptkomponentenanalyse	49
4.3.2	PLS-R.....	50
4.3.3	Multiblockanalyse	51
5	Schmieröle.....	52
5.1	Nachweis der chemischen Zusammensetzung mittels NMR-Spektroskopie.....	52
5.1.1	Additive in Schmierölen: Nachweis im NMR-Hochfeld mittels ¹ H- und ³¹ P-Spektroskopie.....	52
5.1.2	Analyse des Grundöls mittels ¹³ C-Spektroskopie	56
5.1.3	Konformationen von ZDDP	57
5.1.4	Transfer zur Niederfeld-Spektroskopie	58
5.1.5	Schnelle zweidimensionale Spektroskopie.....	59
5.1.6	NMR-Diffusion zum Nachweis von Additiven.....	61
5.2	Chemisch-strukturelle Alterung von Additiven.....	62
5.2.1	Alterungsmechanismen von ³¹ P-haltigen Additiven	62
5.2.2	Oxidation in Schmierstoffen	69
5.2.3	Additalterung in der Qualitätskontrolle: NMR-Spektroskopie im Niederfeld	72
5.2.4	Verknüpfung von Analyseverfahren mittels PLS-R.....	72
5.3	Fremdstoffeintrag und der Nachweis mittels NMR.....	74
5.3.1	Schmierstoffe mit (super-)paramagnetischer Verunreinigung über elektrischen Durchschlag	75
5.3.2	Alterung von Schmierstoffen der Elektromobilität	76
5.3.3	Kraftstoffeintrag als Einflussfaktor auf die translatorische Beweglichkeit	77
5.4	Nachweis der Schmierstoffalterung mit dem dedizierten V-Sensor	79
5.4.1	Relaxation an Ölen aus Windkraftanlagen	79
5.4.2	Diffusion an Ölen aus Biogasmotoren	80
5.5	Zusammenfassung zur Analyse von Schmierölen mittels NMR-Methoden.....	81
6	Schmierfette	82
6.1	Chemische Strukturanalyse mittels MAS-Spektroskopie.....	82
6.1.1	Nachweis von Additiven	82
6.1.2	Charakterisierung der Verdickerstruktur	83
6.2	NMR-Relaxation an Schmierfetten	84
6.3	NMR-Diffusion an Schmierfetten	85
6.4	Schmierfettalterung im Wälzlager.....	87
6.4.1	Transversale Relaxation mit konventioneller Niederfeld-NMR.....	87
6.4.2	Nachweis von Abrieb in Schmierfetten mittels V-Sensor.....	88
6.5	Quellen von Schmierfetten nach mechanischer Beanspruchung	90
6.6	Zusammenfassung zur Analyse von Schmierfetten mittels NMR-Methoden.....	95
7	Multivariate Datenanalyse zur Verknüpfung von Analysen	96
7.1	Charakterisierung und Differenzierung von frischen Schmierstoffen mittels Hauptkomponentenanalyse.....	96
7.2	Charakterisierung und Differenzierung von gealterten Schmierstoffen mittels Hauptkomponentenanalyse.....	98
7.2.1	Differenzierung auf Basis von ¹ H-NMR-Spektren	98
7.2.2	Hauptkomponentenanalyse auf Basis einer umfassenden Schmierstoffanalytik	99
7.3	Etablierung von Korrelationen mittels Multiblockanalyse	100

8	Schlussfolgerungen und Ausblick	104
9	Literaturverzeichnis.....	107
10	Anhang	114
10.1	Veröffentlichungen	114
10.2	Vorträge	114
10.3	Poster.....	114

Symbolverzeichnis

Lateinische Formelzeichen

A	Fläche
$\bar{\bar{A}}$	Tensor der Hyperfeinkopplung
B_0	Betrag des statischen Feldes
\mathbf{B}_0	Vektor des statischen Feldes
\mathbf{B}_1	Vektor des Hochfrequenzfeldes
\mathbf{B}_{eff}	Vektor des effektiven Feldes
c	Konzentration
c_0	Maximale Konzentration
c_τ	Modellierungsparameter für das Tortuositätsmodell nach Latour et al.
d	Durchmesser
D	Diffusionskoeffizient
D_0	Diffusionskoeffizient in unendlicher Verdünnung, Selbstdiffusionskoeffizient
D_{eff}	Effektiver Diffusionskoeffizient
$\langle D \rangle$	Mittlerer Diffusionskoeffizient
e	Elementarladung
$\underline{\underline{E}}$	Residuenmatrix
ΔE	Energiedifferenz
ΔE_A	Aktivierungsenergie
f	MAS-Rotationsfrequenz
f_1	Erste Dimension im zweidimensionalen NMR-Experiment
F_z	Zentrifugalkraft
g	Gradientenamplitude
$\bar{\mathbf{g}}$	Tensor des Magnetfeldgradienten
g_s	Amplitude des Spoiler-Gradienten
$G(t)$	Autokorrelationsfunktion
G''	Verlustmodul
h	Höhe des MAS-Rotors
I	Kernspin
\hat{I}	Kernspinoperator
$\hat{I}_{x,y,z}$	Komponenten des Kernspinoperators
J	Kopplungskonstante
$J(\omega)$	Spektrale Dichtefunktion
k_B	Boltzmann-Konstante
m	Steigung am Wendepunkt der Boltzmann-Funktion

\mathbf{M}	Magnetisierungsvektor
M	Magnetisierung
M_0	Magnetisierung im thermischen Gleichgewicht
m_{Fett}	Masse des Fetts im MAS-Rotor
m_z	Magnetquantenzahl
n	Anzahl
N	Anzahl an Kernspins
n_{scan}	Anzahl an wiederholten Einzelerperimenten
P_G	Häufigkeitsverteilung der Gammaverteilungsfunktion
$\underline{P^T}$	Loadingmatrix
Q	Größe der Quadrupolwechselwirkung
\overline{Q}	Tensor der quadrupolaren Kopplung
p	Druck
$p_{\text{CV-ANOVA}}$	Signifikanzniveau in der multivariaten Datenanalyse
r	Radius
R	Residuum, Element von $\overline{\mathbf{E}}$
r_1	Longitudinale Relaxivität
R_1	Longitudinale Relaxationsrate
r_2	Transversale Relaxivität
R_2	Transversale Relaxationsrate
$\langle R_2 \rangle$	Mittlere transversale Relaxationsrate
R_2^*	Transversale Relaxationsrate in der FID-Analyse
$R_{2,a}$	Modellierungsparameter der Boltzmann-Funktion
$R_{2,o}$	Modellierungsparameter der Boltzmann-Funktion
$R_{2,\text{CH}_2/\text{CH}_3}$	Transversale Relaxationsrate der funktionellen CH ₂ - bzw. CH ₃ -Gruppen
$R_{2,\text{eff}}$	Effektive transversale Relaxationsrate bei Messungen mit dem V-Sensor
R_B^2	Bestimmtheitsmaß
r_{IJ}	Abstand der Kerne I und J
S	Signalintegral
$S_{\text{CH}_2/\text{CH}_3}$	Signalintegral der funktionellen CH ₂ - bzw. CH ₃ -Gruppen
\hat{S}	Elektronenspinoperator
T	Temperatur
\underline{T}	Scorematrix
T_1	Longitudinale Relaxationszeit
T_2	Transversale Relaxationszeit
t	Zeit
t_{run}	Laufzeit
t_{quell}	Quellzeit

$\bar{\bar{V}}$	Tensor des elektrischen Feldgradienten
x, y, z	Koordinaten im Laborkoordinatensystem
x', y', z	Koordinaten im rotierenden Koordinatensystem
\underline{X}	Datenmatrix
x_0	Wendepunkt der Boltzmann-Funktion
z	Koordinatenachse parallel zum Magnetfeld

Griechische und andere Formelzeichen

α	Flipwinkel des Magnetisierungsvektors
α_s	Signifikanzkriterium in der multivariaten Datenanalyse
α_{ILT}	Glättungsparameter der inversen Laplace-Transformation
γ	Gyromagnetisches Verhältnis
Γ	Gammafunktion
γ_s	Scherdeformation
δ	Dauer des gepulsten Gradienten
Δ	Diffusionszeit
$\Delta\omega$	Linienbreite
δ_c	Chemische Verschiebung
η	Assymetrieparameter der chemischen Verschiebung
η_q	Assymetrieparameter der quadrupolaren Wechselwirkung
\hbar	Reduziertes Plank'sches Wirkungsquantum
$\hat{\mathcal{H}}$	Gesamthamiltonoperator
$\hat{\mathcal{H}}_x$	Hamiltonoperator für die Wechselwirkung x
θ	Winkel im Hauptachsensystem
θ_g	Maßparameter der Gammafunktion
θ_r	Strukturparameter für das Tortuositätsmodell nach Latour et al.
κ	Formparameter der Gammafunktion
μ_0	Permeabilität im Vakuum
ν	kinematische Viskosität
ν_0	Larmor-Frequenz
$\nu_{0,ref}$	Larmor-Frequenz der Referenz
$\nu_{40^\circ C}$	Kinematische Viskosität, gemessen bei 40°C
$\nu_{100^\circ C}$	Kinematische Viskosität, gemessen bei 100°C
$\bar{\sigma}$	Tensor der chemischen Verschiebung
σ_D	Verteilungsbreite von Diffusionskoeffizienten
σ_g	Verteilungsbreite von Relaxationsraten
σ_{iso}	Isotropieparameter der chemischen Verschiebung
σ_{aniso}	Anisotropieparameter der chemischen Verschiebung
σ_{ij}	Elemente des Tensors der chemischen Verschiebung
τ	Tortuosität
τ_1	Zeit der Evolutionsphase einer Pulssequenz
τ_2	Zeit in einer Pulssequenz
τ_e	Echozeit
τ_c	Korrelationszeit

τ_{c0}	Korrelationszeitkonstante zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit
τ_D	Zeit der Detektionsphase einer Pulssequenz
φ	Winkel im Hauptachsensystem
ω_0	Larmor-Kreisfrequenz

Abkürzungen

AN	Engl.: Acid Number
ANOVA	Engl.: Analysis of Variance
APT	Engl.: Attached Proton Test, Pulssequenz
ATF	Engl.: Automatic Transmission Fluid
AW	Engl.: Anti-Wear
BGM	Biogasmotor
BN	Engl.: Base Number
BPP	Bloembergen, Pound und Purcell
bspw.	beispielsweise
bZDDP	Konformation „basic“ des Additivs ZDDP
COSY	Engl.: Correlated Spectroscopy, Pulssequenz
CPMG	Carr-Purcell-Meiboom-Gill, Pulssequenz
CV-ANOVA	Engl.: Cross Validation - Analysis of Variance
DIN	Deutsche Industrie Norm
DO	Deckel oben, Probennahmestelle
DU	Deckel unten, Probennahmestelle
E-Öl	Öl der Elektromobilität
EP	Engl.: Extreme Pressure
EPR	Engl.: Electron Paramagnetic Resonance
FID	Engl.: Free Induction Decay
FT-IR	Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie
HMBC	Engl.: Hetero Multiple Bond Correlation, Pulssequenz
HSQC	Engl.: Hetero Single Quantum Coherence, Pulssequenz
ICP-OES	Engl.: Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry
IH	Instandhalter
ILT	Inverse Laplace Transformation
IR	Infrarot
ISO	Engl.: International Organization for Standardization
KO	Käfig unten, Probennahmestelle
KU	Käfig oben, Probennahmestelle
LB	Laufbahn, Probennahmestelle
MAS	Engl.: Magic Angle Spinning
MRI	Engl.: Magnetic Resonance Imaging
MSME	Engl.: Multi Slice Multi Echo, Pulssequenz
MoDTP	Molybdändithiophosphat
NLGI	Engl.: National Lubricating Grease Institute

NMR	Engl.: Nuclear Magnetic Resonance
NUS	Non-uniform Sampling
n. v.	nicht verfügbar
NZ	Neutralisationszahl
nZDDP	Konformation „neutral“ des Additivs ZDDP
OZ	Oxidationszahl
PAO	Polyalphaolefin
PC	Engl.: Principal Component
PCA	Engl.: Principal Component Analysis
PFG-STE	Engl.: Pulsed Field Gradient - Stimulated Echo, Pulssequenz
PFG-SE	Engl.: Pulsed Field Gradient - Spin Echo, Pulssequenz
PLS-R	Engl.: Projection on Latent Structures Regression
PQ	Engl.: Particle Quantifier
PRE	Engl.: Paramagnetic Relaxation Enhancement
QC	Engl.: Quality Control
R, R'	Alkylrest
RARE	Engl.: Rapid Acquisition with Relaxation Enhancement, Pulssequenz
RV	Rheologieverbesserer
S/N	Engl.: Signal to Noise Ratio
SW	Engl. Spectral Width
SWH	Engl. Spectral Width in Hertz
TAN	Engl.: Total Acid Number
TD	Engl.: Time Domain
TMS	Tetramethylsilan
TP	Thiophosphat
TPPT	Triphenylphosphorothionat
TV	Tribologieverbesserer
u. a.	unter anderem
WKA	Windkraftanlage
z. B.	zum Beispiel
ZDDP	Zinkdialkyldithiophosphat

1 Einleitung

In großen Industrieanlagen wie auch in Geräten des täglichen Lebens finden sich in Motoren, Getrieben oder Lagern viele Bauteile unter ständiger mechanischer Bewegung. Je nach Anwendung entstehen in der Umgebung dieser bewegten Bauteile große Energien, etwa als mechanische Kraft oder thermische Energie. Ohne Schmierstoffe wären regelmäßig Schäden an Bauteilen und damit einhergehende Funktionalitätsstörungen unvermeidbar [1-3]. Ein wirtschaftlicher Betrieb ist in diesem Fall wegen Reparaturkosten und Ausfallzeiten nicht möglich. Schmierstoffe erfüllen je nach Einsatzgebiet unterschiedliche Aufgaben zur Lebensdauerverlängerung und erlauben den reibungsloseren Betrieb von Anlagen.

Es bestehen diverse Anforderungen an die Schmierstoffe, die für viele Interessengruppen von Bedeutung sind: Betreiber von zu schmierenden Anlagen sind an langlebigen und zuverlässigen Schmierstoffen interessiert, die die Gefahr von Ausfällen minimieren und möglichst seltene Wechsel erfordern. Schmierstoffhersteller sind bestrebt, ihre Produkte weiterzuentwickeln, die die Rahmenbedingungen der Betreiber erfüllen, wobei insbesondere bei der Konzentration der hochwertigen Additive ein Kompromiss zwischen Wirtschaftlichkeit und Leistungsfähigkeit zu finden ist. Schließlich besteht auch in der Schmierstoffanalytik ein großer Bedarf an einer wissenschaftlich fundierten Bewertung der Qualität von gealterten Schmierstoffen. Labore mit umfassenden Analysemethoden und einer korrelierten Interpretation von Ergebnissen sind ebenso Betreiber adressiert, die schnelle Prüfmethoden vor Ort durchführen. Allen Fragestellungen ist die Kenntnis über die Wechselwirkungen in Schmierstoffen gemein - die Wechselwirkungen der Bestandteile untereinander und die Wirkung auf die Faktoren der Alterung. Ohne eine Analysestrategie, die geeignete Methoden umfasst, können die Fragestellungen nicht beantwortet werden.

Die kernmagnetische Resonanz (engl.: Nuclear Magnetic Resonance, NMR) ist eine in unzähligen Anwendungen z. B. im Prozessmonitoring [4], in der chemischen Strukturaufklärung [5], in der Materialcharakterisierung [6], bei der Überwachung und Kontrolle von Lebensmitteln [7] oder in der medizinischen Diagnostik fest verwurzelte Methode [8]. Unter anderem durch die Möglichkeit der vielfältigen experimentellen und apparativen Ausprägungen und Gestaltungsmöglichkeiten bietet sie das Potential, die bereits etablierte Schmierstoffanalytik zu bereichern und neue, ergänzende Blickwinkel auf Schmierstoffeigenschaften zu liefern. Diese Arbeit untersucht die Möglichkeiten zur Charakterisierung von frischen Schmierstoffen und von Schmierfetten mit Methoden der NMR. Schmierstoffe sind auch aus dem Blickwinkel der NMR Mehrkomponentensysteme aus einem Grundöl und mehreren Additiven, die im Fall von Schmierfetten in eine Verdickermatrix eingebettet sind (Abbildung 1.1, [1]). Additive erfüllen diverse Aufgaben, wobei Tribologieverbesserer z. B. die Reibung und den Verschleiß am tribologischen Kontakt minimieren, Rheologieverbesserer die rheologischen Eigenschaften modifizieren und Instandhalter einer schnellen Alterung entgegenwirken [9, 10]. Daraus leiten sich Fragen nach der Mobilität der Bestandteile sowie chemischen Strukturveränderungen durch spezifische Additivkombinationen ab. Auch die Verdickerstruktur sowie die beeinflussenden Faktoren und Auswirkungen auf das Ölhaltevermögen sind von großem Interesse.

Die NMR-Spektroskopie wurde in Form von diversen eindimensionalen und zweidimensionalen Experimenten an ^1H - und Heterokernen eingesetzt, um die Bestandteile von Schmierstoffen nachzuweisen und auch zu quantifizieren. Während bei Schmierölen auf Kenntnisse vorangegangener Untersuchungen hinsichtlich Probenvorbereitung, NMR-Experimenten und Zuordnung aufgebaut wurde, waren für die Analyse von Schmierfetten mit den vielfältigen NMR-Methoden bislang keine Ergebnisse publiziert. Die Schwierigkeiten einer Probenverdünnung wurde durch MAS (engl.: Magic Angle Spinning), eine Methode aus der Festkörper-NMR, umgangen. Relaxations- und Diffusionsmessungen als Maß für die molekulintrinsiche und translatorische Beweglichkeiten werden häufig zur Erfassung von rheologischen Eigenschaften einge-

setzt [11]. Der Diffusionskoeffizient eines Gastmoleküls als Funktion der Diffusionszeit erlaubt Rückschlüsse über die Struktur des umgebenden Netzwerks, was im Fall der Schmierfette besonders zur Charakterisierung der Verdickerstruktur von großer Bedeutung ist [12, 13].

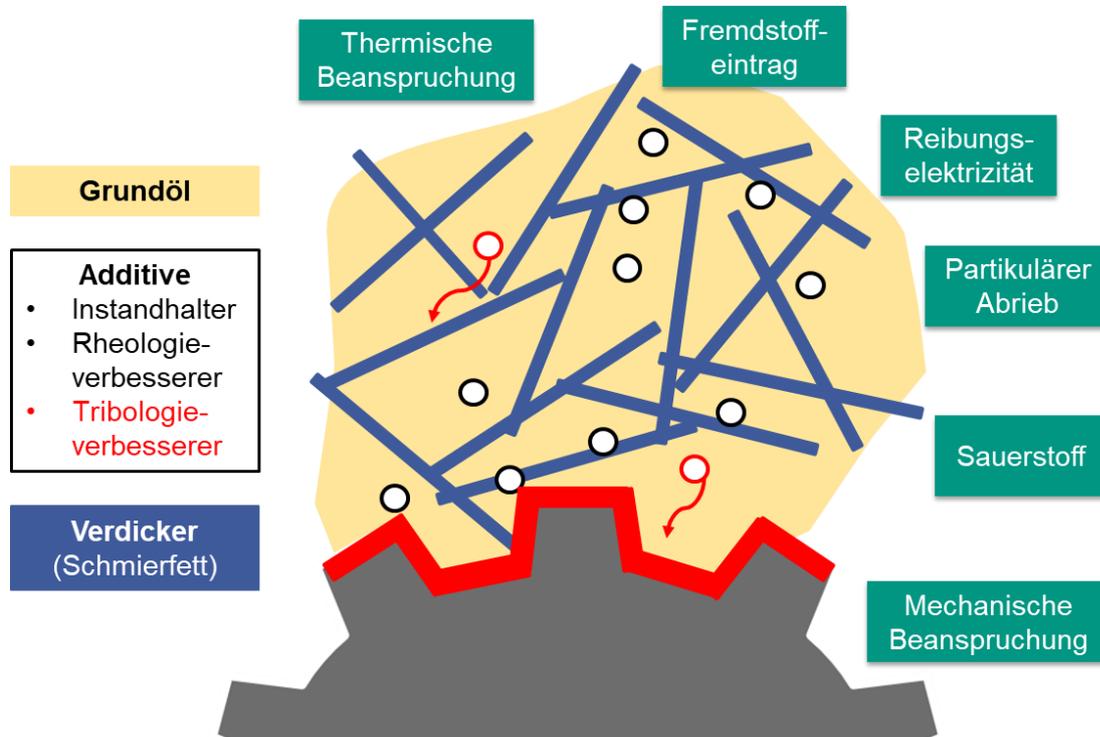


Abbildung 1.1: Schmierstoffe sind Multikomponentensysteme aus Grundöl und Additiven, die entsprechend ihrer Wirkweise als Instandhalter (IH), Rheologieverbesserer (RV) und oberflächenaktive Tribologieverbesserer (TV) die Eigenschaften und Lebensdauer des Schmierstoffs optimieren [9]. Im Fall der Schmierfette ist das Grundöl-Additiv-Gemisch in eine Verdickermatrix eingebettet [14]. Die Charakterisierung wesentlicher Eigenschaften und Wechselwirkungen in frischen Schmierstoffen mit Methoden der NMR steht im Zentrum dieser Arbeit. Faktoren, die zur Schmierstoffalterung und damit begrenzten Lebensdauer führen, sind externe Alterungseinflüsse wie thermische und mechanische Beanspruchung, Eintrag von Fremdstoffen, Sauerstoff oder Partikeln sowie Reibungselektrizität.

Die beschriebene Vielfältigkeit der NMR geht über die chemische Strukturanalyse in der Spektroskopie und der molekularen Mobilität in der Relaxation und Diffusion hinaus, was besonders am Beispiel des Stoffsystems „Schmierfett“ deutlich wird. Die Mobilität des Grundöls verändert sich über die Lebensdauer und hängt maßgeblich vom Verdicker und dessen Struktur ab [15]. Die Verdickerstruktur selbst kann mit den Messungen der MRI (Magnetic Resonance Imaging) und einer Ortsauflösung von bis zu 8 μm nicht direkt beobachtet werden. Die Möglichkeit zu ortsaufgelösten Experimenten mittels MRI eröffnet aber andere Perspektiven: Reines Grundöl und in der Verdickermatrix eingebettetes Grundöl können differenziert werden. Damit ist das Verhalten eines Schmierfetts, das mechanisch beansprucht wurde, in Anwesenheit von frischem Grundöl ebenso analysierbar wie das Ausbluten von Grundöl aus der Verdickermatrix. An dieser Stelle schließt sich der Kreis zu den Experimenten der Spektroskopie mittels MAS. Die Rotation der Schmierfettprobe bedeutet eine mechanische Beanspruchung und generiert so die Proben, bei denen Ausbluten und Quellen zu untersuchen sind. Gleichzeitig handelt es sich um eine Form

der (künstlich induzierten) Schmierstoffalterung, deren Nachweis ein anderer wichtiger Aspekt dieser Arbeit ist.

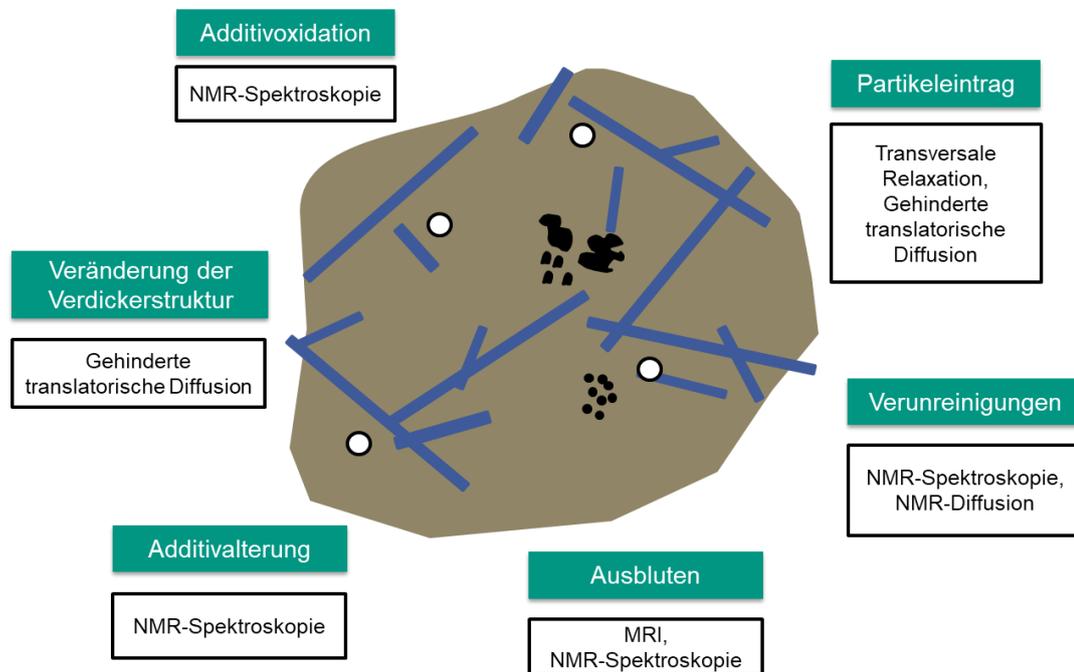


Abbildung 1.2: Die in Abbildung 1.1 aufgeführten Faktoren induzieren die Schmierstoffalterung in diverser Ausprägung. Eine einzige Analysemethode reicht nicht aus, um diese Komplexität zu erfassen. In dieser Arbeit wurden daher NMR-Experimente eingesetzt, um vor dem Hintergrund einer Anwendung in der Qualitätskontrolle einen Nachweis der Schmierstoffalterung auf den Weg zu bringen und durch Korrelation mit anderen Analysemethoden das Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen zu vertiefen.

Die Alterung von Schmierstoffen, also die Veränderung von rheologischen und chemischen Eigenschaften als Reaktion auf externe Einflüsse wie thermischer und mechanischer Beanspruchung oder Fremdstoffeinträgen in flüssiger (Kraftstoff, Wasser) und fester (Partikeleintrag) Form ist die Ursache von vielen Anlagenschäden. Diesen Schäden wird durch Schmierstoffwechsel vorgebeugt [3]. Da die Alterungsfaktoren sehr divergent sind und sich auf Schmierstoffe ganz unterschiedlich auswirken, ist die grundlegende Erforschung der Mechanismen hinter der Alterung ebenso herausfordernd wie unbedingt erforderlich für eine korrekte Interpretation von Analyseergebnissen zur Bewertung der Schmierstoffalterung. Die notwendige Voraussetzung ist eine repräsentative und systematisierte Probenbasis mit Schmierstoffen gleichen Typs in unterschiedlichen Alterungsstufen. In mehreren Studien wurde und wird versucht, durch die beschleunigte, künstliche Alterung in Wärmekammern eine entsprechende Probenbasis zu generieren, z. B. [16]. Für die Erforschung einzelner Teilaspekte der Schmierstoffalterung kann das ein zielführender Weg sein, wie es etwa im Fall der Schmierfette und der mechanischen Beanspruchung durch die MAS-Rotation gelingt. Für eine umfassende Beschreibung der Schmierstoffalterung ist aber eine Analyse von realitätsnahen Proben erforderlich, die eine Gesamtheit von Alterungsfaktoren in ihrer Diversität und Komplexität erfahren haben. Zu diesem Zweck wurden Probenreihen aus Prüfstandsversuchen von mehreren Partnern sowie systematisierte Proben aus realen Anwendungen von der Firma Oelcheck GmbH akquiriert. Gleichzeitig liegt für die meisten der Proben eine umfassende,

ebenfalls von Oelcheck durchgeführte Referenzanalyse vor, die durch Etablierung von Korrelationen neue Blickwinkel auf die Schmierstoffe erlaubt. Die Alterung von Additiven wurde dabei durch das Zusammenspiel von Experimenten der NMR-Spektroskopie nachgewiesen (Abbildung 1.2).

Neben der Hochfeld-NMR wurde auch ein Niederfeld-Spektrometer eingesetzt, um Möglichkeiten für die Qualitätskontrolle (engl.: Quality Control, QC) zu erkunden. Auch die Entstehung von Alterungsprodukten, etwa als Folge der Additivoxidation, wurde über die NMR-Spektroskopie adressiert. Partikeleintrag wird vorrangig über die transversale Relaxation detektiert, chemische Verunreinigungen über die Diffusion und nach Möglichkeit über die NMR-Spektroskopie. Wie bereits beschrieben sind im Fall der Schmierfette zusätzlich Ausbluten und Veränderungen der Verdickerstruktur zu berücksichtigen.

Die perspektivische Anwendung der NMR in der QC der Schmierstoffanalyse ist eine Motivation dieser Arbeit. Die Durchführung von aussagekräftigen Experimenten an QC-geeigneten Geräten ist eine Rahmenbedingung, die im Fall der Spektroskopie durch ein 80 MHz Spektrometer erfüllt wird. Auch hinsichtlich der Messdatenauswertung bestehen besondere Herausforderungen, die durch multivariate Analyseverfahren adressiert wurden. Um die etablierte Diffusion und Relaxation an Schmierstoffen QC-tauglich zu messen, wurde in Kooperation mit der Firma Bruker BioSpin GmbH ein dedizierter NMR-Sensor realisiert, der die Anforderungen einer leistungsstarken Analyse von Schmierstoffen im Laborumfeld erfüllt [17]. Die Charakterisierung des Sensors, die Datenauswertung und der Nachweis seiner Eignung durch Messungen im Alltag der Schmierstoffanalytik sind Gegenstand dieser Arbeit.

2 Schmierstoffe

Anhand der jährlich produzierten Schmierstoffmengen lässt sich das Marktvolumen und damit die industrielle Bedeutung abschätzen. Die Zahlen sind dabei unter Vorbehalt zu betrachten. Studien legen nahe, dass sich die jährlichen Produktionsmengen von Schmierstoffen im Bereich 40 bis 50 Millionen Tonnen bewegen [2, 18]. Sie umfassen Motoröle, von klassischen Verbrennungsmotoren bis hin zu Schiffs- oder Biogasmotoren, Getriebeöle, Schmierfette und eine große Zahl weiterer Beispiele wie Kühlschmierstoffe z. B. in der Metallverarbeitung, Hydrauliköle, Turbinenöle oder Kompressoröle [2, 3]. Der im Kontext des Klimaschutzes absehbare Wandel der Mobilität von Fahrzeugen mit Verbrennungsmotoren hin zu alternativen Antriebskonzepten auf Basis von Elektromotoren oder Brennstoffzellen wird einerseits zu einem sinkenden Marktanteil von klassischem Motoröl führen. Andererseits wird von Experten prognostiziert, dass auch in Fahrzeugen mit alternativen Antriebsformen Schmierstoffe eingesetzt werden, etwa zur Kühlung oder als Getriebeöl [19, 20]. Zusätzlich wird ein insgesamt steigender Energiebedarf bei gleichzeitig wachsendem Anteil an erneuerbaren Energien erwartet, der u. a. durch den Bau neuer Windkraftanlagen (WKA) gedeckt werden soll, die wiederum Getriebeölmengen von bis zu 1000 L enthalten [21]. Diese Perspektiven zeigen den auch zukünftig großen Bedarf an Hochleistungsschmierstoffen.

Die äußeren Einflüsse, die auf Schmierstoffe im Betrieb wirken, sind divergent und komplex. Die Formulierung von maßgeschneiderten Schmierstoffen hat daher große Bedeutung. Bestandteile von Schmierstoffen sind auch chemisch vielfältig. Hersteller von Schmierstoffen sind bestrebt, neue Produkte für eine optimale Leistungsfähigkeit und lange Lebensdauer zu entwickeln. An dieser Stelle setzt auch die Schmierstoffanalytik an. Die Charakterisierung der Eigenschaften von Schmierstoffen erfolgt anhand sich ergänzender Messgrößen [22-24]. Dazu zählen die kinematische Viskosität ν , der Viskositätsindex und weitere rheologische Eigenschaften, Säure- und Basenzahlen ebenso wie die Elementzusammensetzung auf Basis der Atom-Emissionsspektroskopie. Im Folgenden werden zunächst die Grundbausteine von Schmierstoffen vorgestellt: Grundöl und Additive sowie die für Schmierfette wichtigen Verdicker.

2.1 Chemische Zusammensetzung von Schmierstoffen

2.1.1 Grundöl

Schmieröle sind Gemische aus einem Grundöl, das je nach Anwendung mit einem oder mehreren Additiven versetzt ist [10]. Grundöle können auf Basis mineralischer oder synthetischer Öle hergestellt werden (Abbildung 2.1). Eine mögliche Kategorisierung bietet Norm API 1509, Anhang E (Tabelle 2.1) [9]. Mineralische Grundöle sind in der Herstellung günstiger als synthetische Grundöle [1]. Je nach Prozessierung enthalten sie neben den unverzweigten gesättigten Alkanen auch noch olefinische, aromatische und schwefelhaltige Kohlenwasserstoffverbindungen. Auch verzweigte Alkane sind oftmals Bestandteil mineralischer Grundöle. Diese Komponenten sind chemisch reaktiver werden durch Sauerstoff leichter oxidiert. Sie sind somit vor allem bei hohen Temperaturen instabiler als Alkane. Als Konsequenz zeigen mineralölbasierte Schmierstoffe häufig früher Alterungserscheinungen, die einen Schmierstoffwechsel erfordern. Auch die gesundheitsschädlichen Eigenschaften besonders von aromatischen und polycyclischen Verbindungen sind zu erwähnen.

Tabelle 2.1: Grundölytypen, deren Kategorisierung und ein Auszug einiger charakteristischer Eigenschaften entsprechend der Norm API 1509, Anhang E, durch das American Petroleum Institut API [9] (n. v.: nicht verfügbar / keine Grenzwerte definiert).

Kategorie	Einstufung	Sättigungsgrad [%]	Aromaten [% w/w]	Schwefel [ppm]	Viskositätsindex
I	Mineralöl, lösungsmittelraffiniert	65 ... 85	15 ... 35	300 ... 3000	80 ... 119
II	Mineralöl, wasserstoffbehandelt	> 93	< 7	5 ... 300	80 ... 119
III	Mineralöl, Hydrocracking	> 95	< 5	0 ... 30	> 120
IV	Synthetiköl, z. B. Polyalphaolefin PAO	n. v.	n. v.	0	120 ... 150
V	Synthetiköl, z. B. Esteröle, Naphthene	n. v.	n. v.	0	120 ... 160

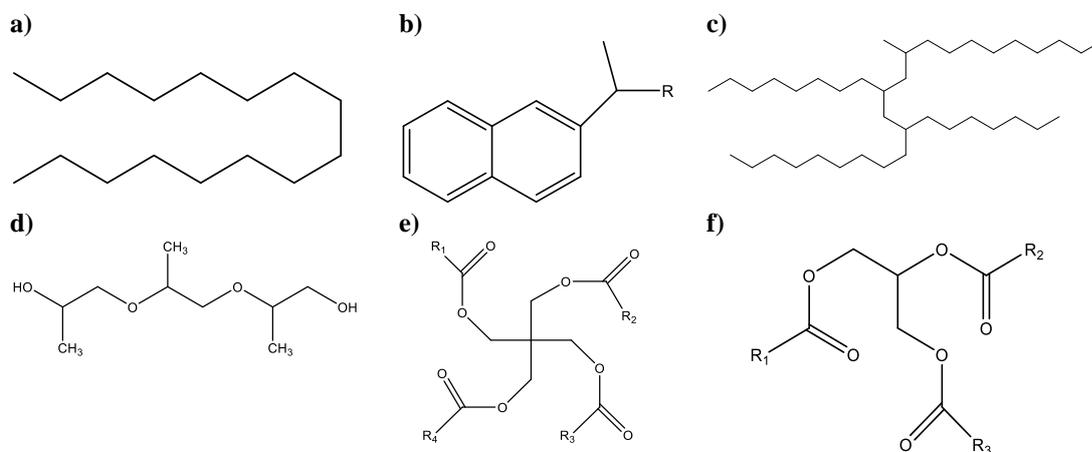


Abbildung 2.1: Mineralische Grundöle sind Mischungen aus unverzweigten und gesättigten Alkanen (**a**) z. B. mit ungesättigten olefinischen Verbindungen, aromatischen Strukturen (**b**: alkyliertes Naphthalin) oder schwefelhaltigen Verbindungen (Grundölgruppen I, II und III; Tabelle 2.1). PAO (**c**) sind synthetische Grundöle, deren Verzweigungsgrad eingestellt wird und die keine weiteren, reaktiven oder gesundheitsgefährdenden Verbindungen enthalten (Gruppe IV). Polyglykole (**d**: Polypropylenglykol) und Esteröle (**e**: Polyolester) zählen als synthetische Schmierstoffe zur Gruppe V und werden in Spezialanwendungen wie in Kälteschmierstoffen verwendet. Teilweise werden auch Lebensmittelöle (**f**), die im Gegensatz zu den meisten Grundölen überwiegend aus Triglyceriden bestehen, eingesetzt.

Polyalphaolefine (PAO) sind die häufigsten synthetischen Grundöle. Die Bezeichnung als Olefin suggeriert fälschlicherweise ungesättigte Verbindungen im Grundöl. Sie resultiert aus dem Herstellungsprozess der PAO: Aus Ethylen wird ein Alphaolefin wie z. B. 1-Decen synthetisiert. Die anschließende Oligomerisierung führt zu einem mehrfach verzweigten PAO als Endprodukt, das keine Doppelbindungen

mehr enthält. Über die Anzahl der Verzweigungen wird ein Schmierstoff mit einem gewünschten Temperatur-Viskositäts-Verhalten ($v(T)$ -Verhalten) synthetisiert. Weitere synthetische Grundöle wie Esteröle, Naphthene (polycyclische, gesättigte Verbindungen) und Polyglykole werden häufig in Spezialanwendungen etwa als Kälteschmierstoff genutzt. Methoden, den Einsatz von Schmierölen nachhaltiger und ökonomischer zu gestalten, sind Gegenstand diverser Forschungsprojekte. Biobasierte Öle, etwa Pflanzenöle, werden seit mehreren Jahren als Alternativen zu mineralischen und synthetischen Grundölen geprüft [25, 26]. Auch wasserbasierte Schmierstoffe rücken perspektivisch für viele Anwendungen in den Fokus [27].

2.1.2 Additive

Additive werden während der Schmierstoffformulierung den Grundölen beigemischt und erfüllen wie gezeigt vielfältige Aufgaben. Sie werden durch ihre Wirkweise klassifiziert (Tabelle 2.2) [9]. Dazu werden im Wesentlichen drei Kategorien definiert: Tribologieverbesserer (TV) wirken am tribologischen Kontakt und sollen bspw. Verschleiß vorbeugen. Rheologieverbesserer (RV) beeinflussen rheologische Eigenschaften des Schmierstoffs und erlauben eine zielgenaue Formulierung entsprechend dem Anforderungsprofil. Die Gruppe der Instandhalter (IH) sorgt für die gleichbleibende Schmierstoffqualität über einen langen Zeitraum, indem Alterungsfaktoren wie Fremdstoffeintrag „neutralisiert“ werden. Teilweise finden sich Additive, die mehrere Aufgaben erfüllen und damit mehreren Kategorien zugeordnet werden. Sie werden als Mehrzweckadditive bezeichnet. Den Additiven wird also eine entscheidende Rolle bei der Alterung von Schmierstoffen zugeschrieben. Durch eine Quantifizierung von Additiven im Vergleich zum Frischöl sind Rückschlüsse auf einen Schmierstoffwechsel möglich. Ihr Nachweis in frischen Schmierstoffen und die Detektion ihrer Reaktion auf Alterungsfaktoren sind zentrale Bestandteile bei der Analyse von Schmierstoffen auch mittels NMR. Die prinzipielle Additivwirkweise ist für eine exakte Interpretation der Messergebnisse von großer Bedeutung, die wichtigsten Vertreter werden im Folgenden vorgestellt.

Tabelle 2.2: Kategorisierte Übersicht über typische Additive in Schmierstoffen [9, 28-34] (TV: Tribologieverbesserer, Additive die auf metallischen Bauteilen Schutzfilme bilden; RV: Rheologieverbesserer, Additive zur Einstellung rheologischer Eigenschaften des Schmierstoffs; IH: Instandhalter, Additive zur Verlängerung der Lebensdauer; AW: „Anti-Wear“ und EP: „Extreme Pressure“, ZDDP: Zinkdialkyldithiophosphat, Mehrzweckadditiv)

Typ	Wirkmechanismus	Kategorie	Beispiele	Konzentrationsbereich [% w/w]
Reibungsminderer	Adsorptionsprozesse (Chemisorption oder Physisorption) auf metallischer Oberfläche	TV	Carbonsäuren, MoS ₂ ; Mo-Salz, anorganische Partikel	0,01 ... 3
AW-Additive	Bindung auf metallischer Oberfläche	TV	ZDDP, anorganische Phosphate	0,1 ... 8
EP-Additive	Bindung auf metallischer Oberfläche, definierter Abrieb bei extremen Lasten	TV	Verbindungen mit Phosphor, Chlor und Schwefel	0,01 ... 5
Viskositätsindex-Verbesserer	Entfaltung von Polymeren bei höheren Temperaturen	RV	Polymere	1 ... 4

Pourpointverbesserer	Verhinderung der Ölaggregation und -kristallisation	RV	Polymere, alkyliertes Naphthalin, Phenyle	0,01 ... 0,5
Oxidationsinhibitoren	Bevorzugte Reaktion mit Sauerstoff, Unterbrechung der radikalischen Kettenreaktionen	IH	ZDDP, Phenyle	0,1 ... 5
Detergentien	Neutralisation von Säuren durch Umlagerung mit einer polaren Kopfgruppe	IH	Ca-Sulfonat, Na-Sulfonat	0,01 ... 3
Dispergierende Additive	Neutralisation von Fremdstoffen, z. B. durch Emulsionsbildung, Dispersion im Schmierstoff zur Vermeidung von Ablagerung	IH	Esterhaltige Verbindungen, Oxazoline	0,1 ... 10

2.1.2.1 Tribologieverbesserer

Der Ort, an dem zwei meist metallische Bauteile aufeinander treffen, von denen mindestens eines in Bewegung ist, wird als tribologischer Kontakt bezeichnet [28, 35, 36]. Insbesondere in Getrieben ist der tribologische Kontakt von zentraler Bedeutung, da hier die höchsten Drücke, Kräfte und Temperaturen auf Bauteile und den Schmierstoff wirken [9]. Typischerweise entstehen Bauteilschäden am tribologischen Kontakt. Er ist auch der Ursprung von Verschleißpartikeln in Folge von Abrieb. Drei Typen von Additiven wirken am tribologischen Kontakt durch die Bildung einer tribologischen Schicht auf den mechanischen Bauteilen: Reibungsverminderer, „Anti Wear“ (AW) Additive und „Extreme Pressure“ (EP) Additive. Die prinzipielle Wirkweise ist für die drei Additive identisch. Der tribologisch wirksame Film auf den Bauteilen wird erst während des Betriebs gebildet. Mechanismen und Charakteristika unterscheiden sich dabei. Im Fall von Reibungsvermindernern bindet beispielweise das Salz einer Carbonsäure auf der aktiven, metallischen Oberfläche als Folge der Chemisorption [28]. Wird organisches Molybdän als Reibungsverminderer eingesetzt, können unter bestimmten Bedingungen anorganische Salze wie MoS_2 entstehen. Deren Bindung auf der metallischen Oberfläche ist gegenüber mechanischer und thermischer Beanspruchung stabil [37]. Anorganische Nanopartikel mit Durchmessern < 500 nm und Konzentrationen von ca. 0,5 % $_{w/w}$ werden eingesetzt, um die Reaktion auf der tribologischen Schicht zu steuern [38].

Im Gegensatz zu Reibungsvermindernern werden Schmieröle mit AW-Additiven verwendet, wenn hohe mechanische Kräfte wirken [39]. Der Mechanismus der Bildung der tribologischen Schicht ist identisch. Meist werden die gegenüber Abrieb robusteren Phosphate eingesetzt. EP-Additive beugen Schäden unter extremen Lasten durch Verschweißen der Bauteile vor [31, 32]: Die hohen Drücke führen zur Bildung einer Metallsulfidschicht, die abgeschert wird, ohne dass Verschweißen auftritt.

2.1.2.2 Rheologieverbesserer

Die Viskosität ist eine wesentliche rheologische Eigenschaft von Schmierstoffen. Sie ist ein Maß für die molekulare Mobilität der Grundölmoleküle, wirkt sich aber auch auf die Beweglichkeit der tribologisch aktiven Additive aus. Sind Schmierstoffe großen Temperaturschwankungen ausgesetzt, ist das $v(T)$ -Verhalten und das Fließverhalten bei niedrigen Temperaturen ein Qualitätskriterium. Die Viskosität wird dominant durch die Struktur des Grundöls (Kettenlängen, Anzahl und Art der Verzweigungen) bestimmt. Bei steigenden Temperaturen würden in einem reinen Grundöl als Folge der erhöhten molekularen Beweglich-

keit signifikant kleinere Viskositäten gemessen werden. Um die Viskosität über den Betriebstemperaturbereich annähernd konstant zu halten, werden Viskositätsindex-Verbesserer eingesetzt [3, 40]. Diese Polymere sind bei niedrigen Temperaturen in kompakten Aggregaten konstituiert, die sich bei höheren Temperaturen „entfalten“ und die Beweglichkeit der Schmierstoffbestandteile einschränken.

Besonders bei Schmierstoffen, die im Außenbereich niedrigen Temperaturen ausgesetzt sind, ist das Einfrieren in Betriebspausen zu beachten. Die Grenztemperatur, bei der ein Schmierstoff noch fließfähig ist und seine Aufgaben erfüllt, wird als Pourpoint bezeichnet [9]. Durch Pourpointverbesserer wird der Pourpoint niedriger, Heizsysteme sind dann meist nicht notwendig. Pourpointverbesserer sind auch Polymere, die durch flexible molekulare Strukturen die Kristallisation von Grundölmolekülen unterbinden.

2.1.2.3 Instandhalter

Die Faktoren, die zur Alterung von Schmierstoffen führen, sind divergent und hängen von Betriebsbedingungen ab. Demgegenüber steht eine große Vielfalt an Additiven, die Alterungsfaktoren über einen möglichst großen Zeitraum neutralisieren. In nahezu allen Schmierstoffen finden sich Oxidationsinhibitoren [3, 9, 10]. Anfällig für die Oxidation sind vor allem mineralische Grundöle, die in kleinen Konzentrationen neben Alkanen auch aus aromatischen und olefinischen Molekülen besteht. Bei hohen Temperaturen, ergänzt durch möglicherweise katalytisch wirkenden Partikeleintrag, entstehen im Zuge einer radikalischen Kettenreaktion dieser aromatischen oder olefinischen Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff teilweise langkettige Moleküle, die sich wiederum negativ auf das $v(T)$ -Verhalten auswirken. Oxidationsinhibitoren wirken, indem sie bevorzugt gegenüber den anderen Schmierstoffbestandteilen zu „unschädlichen“ Produkten oxidiert werden. Alternativ finden sich auch Wirkstoffe, die die radikalische Kettenreaktion unterbinden. Häufig verwendete Oxidationsinhibitoren sind das Mehrzweckadditiv ZDDP sowie aromatische Verbindungen und alkylierte Sulfide [41-43].

Der Entstehung von möglicherweise reaktiven Säuren stehen Detergentien entgegen [9]. Metallische Sulfonate wie Calciumsulfonat werden häufig eingesetzt, wobei polare Kopfgruppen die Alterungsprodukte umschließen. Dank eines unpolaren Kohlenwasserstoffrests ist der gesamte Cluster öllöslich und reduziert die Entstehung von Schlamm. Die Wirkweise ähnelt der eines Emulgators.

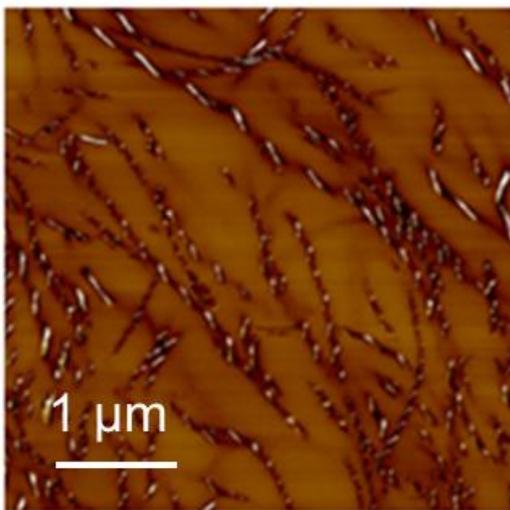
Neben internen Alterungsprozessen sind auch Fremdstoffeinträge häufig relevante Alterungsfaktoren [9]. Ruß ist besonders im Kontext von Verbrennungsmotoren ein solcher externer Fremdstoff, der zu erheblichen Schäden führen kann. Die Wirkweise dispergierender Additive ähnelt der von Detergentien: Eine polare Kopfgruppe bindet die polaren organischen Verbindungen, der unpolare Kohlenwasserstoffrest sorgt dafür, dass das Produkt in Lösung gehalten wird.

2.1.3 Verdicker in Schmierfetten

Schmierfette werden meist dann eingesetzt, wenn der Schmierstoff am tribologischen Kontakt verbleiben soll, etwa um die bewegten Bauteile gegenüber anderen Kompartimenten abzudichten. Ein Verdicker bildet ein schwammartiges Netzwerk, in das Grundöl und Additive eingebettet sind [14, 44]. Im Gegensatz zu Fetten beispielsweise in Nahrungsmitteln ist so die feste Konsistenz bei hohen Betriebstemperaturen gewährleistet. Prinzipiell werden zwei Arten von Verdickern unterschieden: Seifen und Nichtseifenverdicker, wobei Seifenverdicker industriell relevanter sind [14]. Seifenverdicker, die aus einer Verseifungsreaktion von Fettsäuren mit einem Metallhydroxyd entstehen, werden in Einfach- und Komplexseifenverdicker unterteilt. Im Fall von Komplexseifenverdickern wird ergänzend zur Einfachseife eine weitere, kurzkettigere Säure hinzugegeben. Auch die Kombination metallischer Hydroxide wie z. B. Lithium- und Calciumhydroxide ist möglich. Dadurch können Eigenschaften wie Temperaturstabilität und Wasserresistenz eingestellt werden. Als typische Nichtseifenverdicker sind Polyurea, mineralischen Tonerden (Bentonite) oder Polytetrafluoroethylen zu nennen.

Rasterkraftelektronenmikroskopbilder zeigen die Struktur der Verdickermoleküle [44]. In Fetten basierend auf Li-Seifenverdickern bilden sich Strukturen ähnlich zu einem Fibrillennetzwerk. Je nach Verdickerart variieren Struktur, Dicke und Vernetzungsgrad und damit die Konsistenz des Schmierfetts. Außerdem wird vermutet, dass es einzelne Verdickermoleküle außerhalb des Netzwerks gibt, die sich im Grundöl lösen. Die Formulierung von Schmierfetten ist ein mehrstufiger Prozess. Verdicker und Grundöl werden auf bis zu 180°C erwärmt und vermischt, wodurch u. a. auch das Ölhaltevermögen verbessert werden soll. Additive werden üblicherweise nachfolgend bei kleinerer Temperatur beigemischt. Sie liegen in einem Stellöl vor, das sich vom Grundöl unterscheiden kann. Mechanische Beanspruchung begünstigt Ausbluten von Stellöl und Additiven – ein insbesondere für TV in begrenztem Maß gewünschtes Verhalten, damit die Benetzung der metallischen Oberflächen gewährleistet ist.

a)



b)

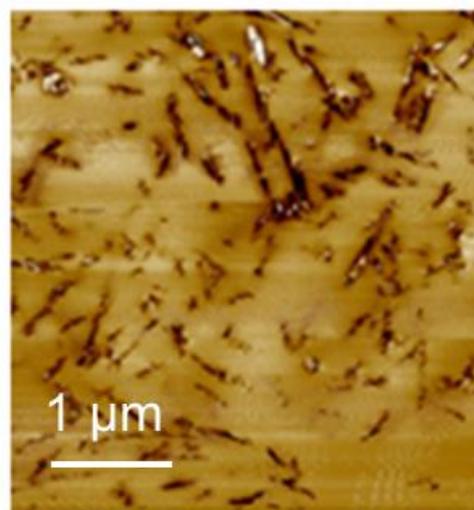


Abbildung 2.2: Die Fibrillenstrukturen eines Li-Seifenverdickers (a) und Li-Ca-Komplexseifenverdickers (b) sind auf Rasterkraftelektronenmikroskopbildern zu erkennen. Sie unterscheiden sich in Länge und Vernetzung [45].

2.2 Alterungsfaktoren

Schmierstoffe sind Alterungsprozessen ausgesetzt, die im Laufe der Lebensdauer zu Qualitätsbeeinträchtigungen führen können und teilweise einen Schmierstoffwechsel erforderlich machen. Die „Alterung“ der Schmierstoffe, also deren chemische und damit tribologische Veränderung, beginnt bereits bei der Formulierung [1, 3]. Grundöle werden üblicherweise auf 60°C erhitzt und unter Scherung mit Additiven vermischt. In Schmierfetten sind die Temperaturen bei der Formulierung mit teilweise über 180°C noch größer. Bereits in diesem Schritt werden Wechselwirkungen der Bestandteile beobachtet, die eine Veränderung der Schmierstoffeigenschaften auslösen.

In vielen Anwendungen finden sich Lebensdauerschmierungen. Der Schmierstoff wird so formuliert, dass eine ausreichende Leistungsfähigkeit über die ausgelegte Betriebsdauer der Anlage hinaus gewährleistet wird. Die Lebensdauer kann Jahrzehnte betragen, was eine detaillierte Analyse von Alterungsmechanismen auf Basis von solchen Proben ausschließt. Beschleunigte Alterungsversuche werden durch Prüfstandsversuche realisiert, wobei die Alterungseinflüsse etwa in Form erhöhter Temperaturen so eingestellt werden,

dass eine schnellere Alterung als im realen Betrieb erreicht wird. Die Mechanismen der Schmierstoffalterung unterscheiden sich jedoch. Im Vergleich zu einer rein thermischen Beanspruchung im Trockenschrank werden im Prüfstand weitere Dimensionen der Alterung berücksichtigt. Nachfolgend werden prominente Alterungsfaktoren zwar getrennt diskutiert, sie treten im Betrieb aber immer in Kombination unter variierender Ausprägung auf.

Der Aspekt der Vielfalt spielt eine zentrale Rolle in dieser Arbeit. Sie umfasst die chemische Formulierung der Schmierstoffe und ihre rheologischen Eigenschaften, die externen und internen Einflussfaktoren, die zur Alterung führen, und die Alterungspfade, die im Schmierstoff beobachtet werden. Um diese Diversität repräsentativ abzubilden, wurde eine Probenbasis aufgebaut, die eine große Zahl an Schmierstoffen aus realen Anwendungen umfasst und die die nachfolgend detaillierter vorgestellten Alterungsfaktoren in unterschiedlicher Ausprägung und Gewichtung erfahren haben.

2.2.1 Thermisch-oxidative Beanspruchung

Thermische Beanspruchung ist ein Initiator für viele chemisch-strukturelle Alterungsprozesse im Schmierstoff. Besonders bei Motorölen spielt die Temperatur eine große Rolle, hier werden in typischen Motoren kurzzeitig 350°C und mehr an Oberflächen gemessen [3, 42]. Zusätzlich sind Temperaturschwankungen zu berücksichtigen, die zu strukturellen Alterungserscheinungen besonders bei Schmierfetten führen. In Getrieben sind die Betriebstemperaturen üblicherweise niedriger. Am tribologischen Kontakt können kurzzeitig ähnlich hohe Temperaturen auftreten. Die Schmierstoffmenge, die diesen Temperaturen ausgesetzt ist, ist im Vergleich zum Schmierstoffreservoir allerdings klein. Typische Temperaturen im Reservoir betragen ca. 60°C [21].

Die rein thermische Beanspruchung ist oft nicht ausschlaggebend für die Initiation von Alterungserscheinungen. In Anwesenheit von Katalysatoren wie metallischem Partikeleintrag, Säuren, Wasser oder Sauerstoff ist die Temperatur jedoch ein prominenter Faktor für die Schmierstoffalterung. Mehrere Studien befassen sich z. B. mit einer physikalisch motivierten Berechnung der Fettgebrauchsdauer [15, 46]. Diese Berechnungen ergeben den groben Richtwert, dass eine Erhöhung der Betriebsparameter um 15 K die Fettgebrauchsdauer halbiert [47]. Der Ansatz, der einer Arrhenius-Gleichung folgt, kann erweitert werden, indem die Additivierung, die die thermisch induzierte Alterung verlangsamt, durch einen Korrekturfaktor berücksichtigt wird.

2.2.2 Mechanische Beanspruchung

Die mechanische Beanspruchung von Schmierstoffen ist in bewegten Teilen relevant. Treten zwei Bauteile miteinander in Kontakt, betragen die Drücke an diesem tribologischen Kontakt oft mehrere Gigapascal [15]. Ohne Schmierstoffe wären Lagerschäden unvermeidlich. Dazu zählen das Verschweißen der Bauteile, Risse im Mikrogefüge des Lagers (White Etching Cracks) [48] und Grübchenbildung (Pitting) [49]. Um diesen Schäden vorzubeugen, werden Schmierstoffe eingesetzt, deren Additive (TV) am tribologischen Kontakt einen Schutzfilm bilden. Je nach Lagertyp liegt näherungsweise ein Kegel-Kegel, Kegel-Platte oder Platte-Platte Kontakt vor, der in entsprechenden Prüfkonfigurationen an Rheometern simuliert wird [15, 50]. Besonders bei Schmierfetten ist die mechanische Beanspruchung relevant, da die Verdickerstruktur irreversible Veränderungen erfahren kann. Sowohl Druckkraft am tribologischen Kontakt als auch Scherkräfte wirken auf die Verdickerstruktur. In der Folge verändert sich das Haltevermögen für Grundöl und Additive, Ausbluten kann auftreten [15, 51].

Analog zur thermischen Beanspruchung finden sich normierte Berechnungsansätze, die neben der Gebrauchsdauer eines Schmierstoffs auch die mechanische Beanspruchung berücksichtigt, z. B. [52]. Mit zunehmender Last und Drehzahl sinkt die Gebrauchsdauer des Schmierstoffs in Abhängigkeit von Eigenschaften des Lagers (Art des Lagers, Bemessung) und vom Schmierstofftyp. Die Praxis zeigt, dass solche

empirischen Ansätze zur Berechnung von Gebrauchsdauern nur Näherungswerte liefern. Die Überwachung der Schmierstoffqualität ist unerlässlich.

2.2.3 Fremdstoffeintrag

Je nach Einsatzort gelangen Fremdstoffe in den Schmierstoff [3, 22, 30]. Diese Fremdstoffe können ihren Ursprung in internen Quellen des tribologischen Systems haben, auch externer Fremdstoffeintrag ist möglich. Verunreinigungen umfassen sowohl flüssige als auch feste Substanzen. Die Konsequenzen hinsichtlich der Schmierstoffalterung und möglichen Schäden an Maschinenelementen sind unterschiedlich.

Beim Kontakt mit feuchter Umgebungsluft ist Wasser eine häufig auftretende externe Verunreinigung. Auch wenn das tribologische System abgedichtet ist, kann Wasser durch Leckagen oder unsachgemäße Reinigung in das Schmieröl eindringen. Kleine Wasserkonzentrationen sind meist öllöslich und damit unschädlich. Abhängig vom Schmierstofftyp kommt es bei der Überschreitung einer kritischen Konzentration, die bei einer Größenordnung von 100 ppm liegt, zur Tropfenbildung. Die Korrosion von metallischen Bauteilen ist eine mögliche Folge [53]. In Schmierfetten sind überdies Wechselwirkungen zwischen Wasser und Verdicker möglich, die im Einzelfall zur Verdrängung des Grundöls führen [14]. In Motoren ist häufig Kraftstoffeintrag in Konzentrationen bis zu 10 % w/w zu beobachten, der als Folge unvollständiger Verbrennung durch Leckagen im Bereich von Dichtungen in den Schmierstoff gelangt. Als Konsequenz ändert sich die molekulare Dynamik (Diffusion) wie das $v(T)$ -Verhalten.

Festkörper gelangen überwiegend in Form von Abrieb als Folge der mechanischen Beanspruchung von Bauteilen in den Schmierstoff. Die Größe der Abriebpartikel reicht von wenigen Nanometern bis hin zu makroskopisch sichtbaren Partikeln mit Durchmessern > 1 mm, wobei die größeren Partikel oft durch Filter abgeschieden werden [54]. Die Auswirkungen auf den Schmierstoff hängen auch von der Art der Partikel ab. Katalytisch wirkende Eisen- oder Kupferpartikel können Alterungsprozesse beschleunigen. Gelangen sie in den tribologischen Kontakt, führen sie zu Schäden der Bauteile. Darüber hinaus sind Rückstände von Pasten, Legierungen oder Reinigungsmitteln zu nennen. Diese Verbindungen enthalten häufig Silizium oder Aluminium, was für den Nachweis z. B. in der NMR-Spektroskopie genutzt wird. Auch die Mischung von Schmierstoffen etwa durch Nachfüllen kann als Fremdstoffeintrag verstanden werden. Handelt es sich um unterschiedliche Schmierstofftypen, können Wechselwirkungen auftreten, die zur Beeinträchtigung der Schmierstoffqualität führen können.

2.2.4 Elektrischer Durchschlag

Besonders im Kontext der Elektromobilität wird häufig der elektrische Durchschlag als zusätzlicher Alterungsparameter genannt. Die Konzeptionierung einer Elektro-Antriebseinheit mit optimalem Wirkungsgrad ist Gegenstand vieler Forschungsprojekte. Betrachtet man aber gegenwärtig eingesetzte Konfigurationen aus Elektromotor, Getrieben und Schmierstoff, ist es unwahrscheinlich, dass der elektrische Durchschlag aus den Leiterspulen des Motors selbst resultiert.

Relevanter sind gegenwärtig Lagerströme [53]. Durch bewegte Bauteile, etwa Rotor und Welle, wird eine Spannung induziert. Der Schmierfilm auf den Bauteilen wirkt isolierend, idealerweise wird die Lagerspannung durch kapazitive Verschiebestrome ausgeglichen. Übersteigt die Lagerspannung einen kritischen Wert, kann es zum elektrischen Durchschlag kommen. Die dann extremen Temperaturen von mehreren 100°C lösen Alterungsmechanismen in einem begrenzten Ölvolumen aus und können Ursache für Partikeleintrag sein. Typischerweise findet sich die Problematik des elektrischen Durchschlags in Anwendungen von Motor-Frequenzumrichtern. In Zügen, einer Anwendung mit verhältnismäßig großen Drehzahlen, wird der elektrische Durchschlag in den Lagern als Alterungseinfluss genannt. Die Untersuchung der Auswirkung eines Durchschlags auf den Schmierstoff wurde an zwei Proben untersucht, wobei der Durchschlag künstlich induziert wurde (siehe Abschnitt 2.4).

2.3 Nachweis der Schmierstoffalterung mit etablierter Schmierstoffanalytik

Die beiden vorangegangenen Abschnitte verdeutlichen die große Vielfalt an Schmierstoffen und deren Anwendungsgebiete. Die Komplexität ergibt sich aus der Kombination von Alterungseinflüssen, die in ihrer Gesamtheit verschiedene Alterungsprozesse induzieren. Diese Prozesse unterscheiden sich wiederum in ihrer Auswirkung auf den Zustand des Schmierstoffes – rheologische Veränderungen sind ebenso möglich wie Veränderungen der chemischen Zusammensetzung. Aus dieser Komplexität ergibt sich die unbedingte Notwendigkeit einer umfassenden Analytik zum Verständnis der Alterungsmechanismen und zur zuverlässigen Bewertung der Schmierstoffqualität. Zu diesem Zweck werden in der kommerziellen Ölanalytik viele Methoden eingesetzt, deren gebündelte Bewertung Auskunft über einen etwa notwendigen Ölwechsel gibt. Nachfolgend werden die wichtigsten Verfahren kurz vorgestellt, deren Ergebnisse an mehreren Stellen dieser Arbeit mit den NMR-Ergebnissen verglichen und korreliert werden. Umfangreichere Ausführungen zu den Methoden, besonders im Hinblick auf die Anwendung an Schmierstoffen, finden sich z. B. in [22, 24, 55].

2.3.1 Rheologische Eigenschaften

Die kinematische Viskosität ν als Maß für die Fließfähigkeit wird mit einem Viskosimeter gemessen und gilt als einer der zentralen Kennwerte in der Ölanalytik. Die Viskosität hängt von der Temperatur ab, so dass in Ölanalyseberichten meist zwei kinematische Viskositäten gelistet sind, gemessen bei 40°C ($\nu_{40^\circ\text{C}}$) und 100°C ($\nu_{100^\circ\text{C}}$). Besonders bei Schmierstoffen, die Temperaturschwankungen ausgesetzt sind, ist das $\nu(T)$ -Verhalten relevant. Der Viskositätsindex beschreibt dieses Verhalten. Er wird über standardisierte Tabellen auf Basis des Verhältnisses von $\nu_{40^\circ\text{C}}$ und $\nu_{100^\circ\text{C}}$ berechnet.

2.3.2 Chemisch-strukturelle Zusammensetzung

Zur Beurteilung von chemisch-strukturellen Veränderungen werden Analysemethoden eingesetzt, die Strukturveränderungen von Molekülen als Folge von Alterungsprozessen detektieren. Auch indirekte Messungen sind möglich, indem die Auswirkungen der Additivalterung auf die Schmierstoffqualität adressiert werden. Bei der Interpretation der Analyseergebnisse besteht eine Diversität. Die Bandbreite reicht von einzelnen Kennwerten analog zu Viskositätsmessungen bis hin zu spektralen Datensätzen mit tausenden Messwerten. Hier ist die Datenreduktion erforderlich, um die Schmierstoffqualität schnell entweder physikalisch begründet oder auf Basis von Erfahrungswerten und Datenbanken zu bewerten.

2.3.2.1 Infrarot-Spektroskopie

Direkte Rückschlüsse auf Alterungsprozesse sind mittels FT-IR (Fourier-Transformations-Infrarot) Spektroskopie möglich. Chemische Bindungen von Molekülen werden durch das elektrische Feld des Lichts mit Wellenlängen im IR-Bereich angeregt. Je nach Art der Bindung unterscheidet sich die Absorption des anregenden Lichts in Abhängigkeit von der Wellenlänge. In der Schmierstoffanalyse wird die Transmission, also der Teil des nicht-absorbierten Lichts, gemessen. Auch Reflexionsmessungen sind möglich, die v. a. an Festkörpern zur Analyse von Oberflächen eingesetzt werden. Die gemessenen Signale werden durch den Abgleich mit Datenbanken chemischen Bindungen und damit funktionellen Gruppen zugeordnet. Die Referenzierung auf das jeweilige Frischöl ermöglicht eine semi-quantitative Strukturanalyse über die Signalintensitäten.

Die FT-IR wird eingesetzt, um Fremdstoffeintrag durch z. B. Kraftstoff, Wasser und Ruß zu detektieren. Der Abbau von Additiven und die Entstehung von Alterungsprodukten kann anhand von Signalen bei spezifischen Wellenlängen nachgewiesen werden. Im Fall von Schmierfetten finden sich auch Informationen über die chemische Struktur von Metallseifenverdickern. Die Differenzierung der Signale und Zuordnung

zu Additiven oder Alterungsprodukten führt besonders im Fall der Oxidation häufig zu Schwierigkeiten. Carbonylgruppen in Produkten von Oxidationsprozessen sind teilweise auch in Additiven vorhanden und beeinflussen damit die Quantifizierung von Alterungsprodukten. Als alternativer Weg zur direkten Analyse durch Zuordnung von Signalen und Quantifizierung ist der qualitative Vergleich von frischem und gealtertem Zustand zu nennen, dem IR-Index. Verfahren der multivariaten Datenanalyse zum qualitativen und quantitativen Nachweis der Schmierstoffzusammensetzung sind in einer Norm festgeschrieben [56]. Voraussetzung ist eine ausreichend große Basis von hunderten, umfassend charakterisierten Schmierstoffen.

Neben Laborgeräten werden IR-Messgeräte auch in kleiner, kompakter Bauweise konzipiert. Damit ist der Einsatz vor Ort zum Monitoring der Schmierstoffqualität denkbar und Gegenstand der Forschung. Ein solcher Nahinfrarot-Sensor zur Schmierfettüberwachung wird von der Firma Schaeffler Technologies AG & Co. KG vermarktet [57].

2.3.2.2 Elementanalyse

Die Elementanalyse erlaubt Rückschlüsse auf Fremdstoffe und Additivalterung. Durchgeführt wird das Experiment mit dem Verfahren der Atom-Emissionsspektroskopie (engl.: Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry, ICP-OES), nachfolgend als Elementanalyse bezeichnet. Eine Analyse umfasst die für Additive wichtigen Elemente wie z. B. Kalzium, Lithium, Molybdän, Phosphor, Schwefel, Bor und Zink. Abrieb wird über die Metalle Aluminium, Kupfer, Nickel oder Eisen detektiert. Elemente wie Silizium können sowohl in Form von Additiven als auch als Abrieb von Silikondichtungen oder Rückstand von Pasten in den Schmierstoff gelangen. Eine spezifischere Bewertung ist erforderlich.

Eine detaillierte Analyse der chemischen Zusammensetzung ist nicht möglich. Der Abbau von oberflächenaktiven Additiven wird nachgewiesen, da z. B. Phosphate an die Bauteile binden und das Reservoir im Schmierstoff über die Laufzeit hinweg abnimmt. Auch der Abbau von Detergentien und dispergierenden Additiven, die Cluster mit Fremdstoffen bilden und oft abfiltriert werden, ist quantifizierbar. Der Nachweis von Alterungspfaden und die Identifikation von Additiven, die wie die Oxidationsinhibitoren im Schmierstoff verbleiben, ist nicht möglich.

2.3.2.3 Säure- und Basezahl

Die Beanspruchung des Schmierstoffs durch Säuren ist vor allem beim Verbrennungsmotor relevant. Säuren können sowohl im Zuge von Alterungsprozessen von Schmierstoffbestandteilen entstehen als auch von außen eingetragen werden. In der Ölanalytik stehen mehrere Messgrößen zur Verfügung, die zur Quantifizierung der Säuren eingesetzt werden. Der in wässrigen Lösungen definierte pH-Wert eignet sich zum Nachweis der schwachen organischen Säuren in Schmierstoffen nicht.

Durch die Titration mit einer Base, in der Regel Kaliumhydroxid KOH, werden Säuren in Schmierstoffen quantifiziert. KOH wird einer definierten Schmierstoffmenge so lange hinzugegeben, bis ein eindeutiger pH-Wert-Umschlag auftritt. Bei Getriebeölen wird über einen Farbumschlagtitrator häufig eine optische Messung durchgeführt. In diesen Fällen beziffert die Neutralisationszahl NZ die Menge an KOH zur Neutralisation und damit indirekt den Säuregehalt. Bei den meist dunkleren Motorölen findet die Bestimmung des Umschlagspunkts potentiometrisch oder thermometrisch statt, er wird in diesem Fall als Säurezahl AN (engl.: Acid Number) betitelt.

Das Äquivalent zur AN- bzw. NZ ist die Basezahl BN (engl.: Base Number). Hier wird einem Schmierstoff Säure, meist Perchlorsäure hinzugegeben, bis der Wendepunkt in der Titrationskurve erreicht wird. BN ist ein Maß für die Reserven an alkalischen Additiven. Die Methode erlaubt indirekt Rückschlüsse auf Alterungsprozesse von Additiven.

2.3.3 Partikeleintrag

Mittels Elementanalyse werden u. a. Abriebpartikel gemessen, eine Limitierung besteht jedoch bei Partikelgrößen $> 5 \mu\text{m}$. Für Anlagenbetreiber sind Partikelgrößenverteilungen vor allem in Getriebeölen von großer Bedeutung, liefern sie doch Anzeichen auf bevorstehende Getriebebeschäden. In der Ölanalytik finden sich Verfahren zur Partikelcharakterisierung. Dazu zählt der PQ (engl.: Particle Quantifier)-Index, bei dem ferromagnetische Partikel gemessen werden. Er gilt als geeignete Ergänzung zur Elementanalyse. Auch gravimetrische und mikroskopische Verfahren kommen je nach Schmierstofftyp zum Einsatz und erlauben die Klassifizierung von nicht-ferromagnetischen Partikeln, etwa Staub, entsprechend genormter Reinheitsklassen.

Besonders bei partikulärem Abrieb ist die Art der Probennahme von entscheidender Bedeutung. Die Sedimentation besonders von größeren Partikeln erfordert einen ausreichend homogenisierten Schmierstoff vor der Probennahme, was in vielen Fällen technisch nicht möglich ist. Daher ist ein einheitliches Vorgehen bei der Probennahme die Mindestvoraussetzung für reproduzierbare und valide Messergebnisse.

2.3.4 Schmierfette

Der überwiegende Teil der diskutierten Analysemethoden betrifft Schmierfette und Schmieröle gleichermaßen. Im Fall von Schmierfetten besteht zusätzlich die Notwendigkeit, die Konsistenz von gealterten Schmierfetten zu messen, die durch Veränderungen vom Verdicker in Wechselwirkung mit Grundöl, Stellschlamm und Additiven induziert werden. Die Widerstandsfähigkeit gegenüber Verformung definiert die NLGI (engl.: National Lubricating Grease Institute)-Klasse, die als gängiges Maß für die Konsistenz gilt. Solche Messungen werden sowohl im Ruhezustand (Ruhepenetration) als auch nach vorheriger, definierter mechanischer Beanspruchung (Walkpenetration) entlang von DIN ISO 2137 durchgeführt [58]. Die Penetration eines Prüfkegels in das Schmierfett wird gemessen und das Fett anschließend einer NLGI-Klasse zugeordnet. Die Klasse 000 beschreibt das weichste Fett und Klasse 6 das härteste Fett. Die Zuordnung zur entsprechenden NLGI-Konsistenzklasse erfolgt anhand der Tabelle in DIN 51818 [59].

Eine Erweiterung der Prüfprozedur in DIN ISO 2137 um die Einflüsse von Scherdeformation ist in DIN 51810-4 [52] beschrieben. Ein Oszillationsversuch im Kegel-Platte-Messsystem erfasst das Verlustmodul G'' in Abhängigkeit von der Scherdeformation γ_s als Maß für das Verhalten eines viskoelastischen Systems. Die in der Norm näher beschriebene Prüfprozedur resultiert in einer umfangreicheren Beschreibung der Schmierfettkonsistenz und kann ebenfalls zu einer Zuordnung zur entsprechenden NLGI-Konsistenzklasse eingesetzt werden.

Mit mechanischer Beanspruchung geht oft eine Verdickeralterung einher, die im ersten Schritt meist zu weicheren Schmierfetten führt. Gleichzeitig sinkt der Grundölgehalt im Schmierfett über die Lebensdauer. Dieser als Ausbluten bezeichnete Prozess wird durch das kleiner werdende Ölhaltevermögen des Verdickers als Folge mechanischer Beanspruchung beschleunigt und geht mit einer Konsistenzveränderung hin zu festeren Schmierfetten einher. Während ein definiertes Maß an Ausbluten gewünscht ist, damit z. B. oberflächenaktive Additive an den tribologischen Kontakt gelangen, überwiegt bei einem zu kleinen Grundölgehalt der Nachteil der festeren Konsistenz und damit kleineren Schmierleistung. Das ausgeblutete Grundöl wird in der Regel nicht gesammelt und steht für eine Analytik somit nicht zur Verfügung. Die Charakterisierung der für Schmierfette so wichtigen Verdickerstruktur erfolgt auf indirektem Weg: Gemessen wird nicht das Ölhaltevermögen des Verdickers, sondern der Grundölgehalt z. B. durch die Extraktion in Pentan.

Die Summe beider Effekte kann zu gleichbleibender Konsistenz trotz signifikanter Alterung führen. Die Bestimmung des Grundölgehalts ist daher ein wichtiger Aspekt der Schmierfettanalytik. Im Siemens-Ring-

Test wird eine definierte Fettmenge auf Filterpapier aufgetragen. Aus abgegebener Ölmenge und Durchmesser des entstandenen Öltüpfels wird der Restölgehalt im Fett berechnet. Für das Verfahren wird etwa 1 g Fett benötigt.

2.4 Übersicht zu den untersuchten Schmierstoffproben

Die Probenbasis für diese Arbeit wurde mit dem Ziel einer möglichst realitätsnahen und systematischen Beschreibung von Wechselwirkungen und Alterungsmechanismen in Zusammenarbeit mit Partnern erarbeitet. Neben den frischen Schmierstoffen umfasst sie gealterte Proben des gleichen Typs in verschiedenen Alterungsstufen, wobei sowohl Proben aus Prüfständen als auch realen Anwendungen untersucht wurden.

Die Basis dieser Arbeit an **Getriebeölen** umfasst Probenreihen aus einem Automatikgetriebeprüfstand. In einer ersten Charge handelt es sich um jeweils sechs ATF (engl.: Automatic Transmission Fluid) aus zwei Prüfständen unter identischen Bedingungen, wobei keine weiteren Informationen zu Prüfbedingungen, Laufzeiten oder Referenzanalysen zur Verfügung stehen. Elf Proben einer zweiten Charge zeigen laut Betreiber wegen ihrer verhältnismäßig kurzen Laufzeiten t_{run} bis zu einem Getriebeschaden bei $t_{\text{run}} = 61$ h keine Zeichen von Alterung. Diese Reihe dient als Sensitivitätstest der NMR-Methoden zum Nachweis der Alterung. Die Basis der WKA-Getriebeöle bilden 21 Ölproben mit begleitender Standardanalyse. Die Proben stammen nicht aus der gleichen Anlage, sind aber alle Proben des gleichen Öltyps. Kleinere Molybdänkonzentrationen als Folge der Additivalterung wurden als Kriterium für eine Zuordnung entsprechend ihrer Alterung gewählt. In Feldmessungen bei der Firma Oelcheck vor Ort wurden etwa 100 weitere Getriebeöle aus WKA gemessen, wobei die Probenauswahl randomisiert war.

Schmieröle aus Elektromotoren zählen nach jetzigem Kenntnisstand aufgrund ihres Anforderungsprofils zur erweiterten Gruppe der Getriebeöle. Sie werden in den meisten Elektrofahrzeugen wegen fehlenden maßgeschneiderten Schmierstoffen für diesen Fahrzeugtyp eingesetzt. Eine Akquise von einer mehrere Proben umfassenden Reihe ist trotz einer steigenden Zahl von Elektrofahrzeugen erschwert, da in den meisten Fahrzeugen der Zugang zum Schmierstoff nicht gegeben ist. Zusätzlich zu mehreren vereinzelt Proben wurden zwei Probenreihen aus Prüfstandsversuchen bereitgestellt. Einschränkend muss festgehalten werden, dass die Betriebsparameter des Prüfstands nur bedingt die Alterungsfaktoren im realen Betrieb widerspiegeln, so dass ein direkter Transfer der Erkenntnisse in die Praxis nur unter Vorbehalt gilt.

Öle aus Biogasmotoren (BGM) sind gegenüber Getriebeölen höheren Temperaturen und höherem Fremdstoffeintrag ausgesetzt. Die Zeitskala der Alterung ist im Vergleich zu Getriebeölen meist kürzer, oft werden nach wenigen Monaten bereits Ölwechsel durchgeführt. Dieser Probentyp erlaubt die Analyse einer großen Zahl an systematisch gealterten Proben aus der gleichen Anlage und bildet damit die Basis der in dieser Arbeit untersuchten BGM-Öle. Jeweils etwa 50 Proben der drei Öltypen „Mobil Pegasus 705“ (BGM 1), „Mobil Pegasus 710“ (BGM 2) und „Tectrol MethaFlexx ZS Plus“ (BGM 3) standen zur Verfügung. Auf eine Zuordnung entsprechend der Alterung entlang einer Kenngröße analog zu Getriebeölen wurde verzichtet, da die Auswirkungen der Alterungsfaktoren zu divers sind. Auch hier wurde die Probenbasis um weitere, etwa 100 randomisiert ausgewählte Proben erweitert.

In einigen Fällen finden sich in den Schmierölen größere Mengen an partikulären Verunreinigungen. Einerseits sind diese teil (super-)paramagnetischen Verunreinigungen ein Indikator für die Alterung, andererseits haben sie nachteilige Auswirkungen bei der Interpretation von Messergebnissen z. B. der NMR-Spektroskopie. Für einige Proben wurden die Partikel mit einem Spritzfilter abgetrennt, wobei sichergestellt ist, dass keine weiteren Bestandteile des Öls ausgetragen wurden (Abschnitt 5.3.1).

Die Charakterisierung der **Schmierfette** umfasst bislang zwei Modellfette (nachfolgend als Fett 1 bzw. Fett 2 bezeichnet) und ein Praxisfett (Fett 3) (Tabelle 2.3). Modellfette werden spezifisch für Forschungszwecke formuliert und können in ihrer Zusammensetzung von Praxisfetten abweichen. In der Regel werden die

Rezepturen vom Hersteller offengelegt, wodurch die Interpretation der Ergebnisse detaillierter und tiefergehender ist. Die Fette 1 und 2 basieren auf einem Li-Seifenverdicker, Fett 3 auf einem Li-Ca-Seifenverdicker. Die beiden Modellfette sind der härteren NLGI-Konsistenzklasse III zugeordnet, Fett 3 der weicheren Klasse II. Auch die Grundölviskositäten und die Additivierung unterscheiden sich.

Tabelle 2.3: Übersicht zu den untersuchten Schmierfetten und ihren wesentlichen Eigenschaften

	Fett 1	Fett 2	Fett 3
Verdicker	Li-Seife	Li-Seife	Li-Seife
Grundöl	Mineralöl 1	Mineralöl 1	Mineralöl 2
Additive	ZDDP, alkyliertes Phenol	ZDDP, MoDTP, alkyliertes Phenol	Oxidationsinhibitoren, AW/EP-Additive (enthalten Zn und S)
$\nu_{40^\circ\text{C}}$ (Grundöl)	110 mm ² /s	110 mm ² /s	400 mm ² /s
NLGI Konsistenzklasse	III	III	II

Die Schmierfette wurden in Wälzlagerversuchen sowie in ergänzenden Ofenalterungsversuchen am Lehrstuhl für Maschinenelemente und Tribologie von der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg beansprucht. Proben wurden am Versuchsende an verschiedenen Positionen entnommen. Für die Referenzanalyse mussten mehrere Proben zusammengeführt werden, um eine ausreichende Menge zu erhalten. Ein umfangreicher Vergleich mit den NMR-Messungen ist damit nicht gegeben.

3 Nuclear Magnetic Resonance

Um NMR-Methoden anzuwenden, die Ergebnisse der Messungen auszuwerten und nach ihrer Eignung zur Lösung von Fragestellungen an spezifischen Stoffsystemen zu beurteilen, sind fundierte Kenntnisse ihrer Grundlagen notwendig. Sie werden an dieser Stelle in kondensierter Form zusammengefasst und stellen ein Fundament zum Verständnis der Ergebnisinterpretation der NMR-Experimente an Schmierstoffen dieser Arbeit dar. Anhand von konkreten Beispielen an Schmierstoffen werden die Herausforderungen, aber auch das Potential, das NMR-Analysen in ihrer Vielfältigkeit bieten, herausgearbeitet. Für ausführlichere und umfassendere Beschreibung zur NMR-Methodik wird auf die Fachliteratur verwiesen, z. B. [60-65].

3.1 Wechselwirkungen in der NMR

Atomkerne haben einen Kernspin, wenn ihre Kernspinzahl $I \neq 0$ ist. Für den ^1H -Kern ist diese Voraussetzung mit $I = 1/2$ gegeben, es resultiert ein magnetisches Dipolmoment. Im Gesamthamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}$ ist der Spinzustand als Funktion unterschiedlicher Wechselwirkungen beschrieben (Gleichung 3.1) [60, 63]:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_Z + \hat{\mathcal{H}}_{\text{rf}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{CS}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{D}} + \hat{\mathcal{H}}_J + \hat{\mathcal{H}}_{\text{HF}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{Q}} \quad (3.1)$$

- Zeeman-Wechselwirkung $\hat{\mathcal{H}}_Z$

Grundlegend für alle NMR-Experimente sind die ersten beiden Operatoren. $\hat{\mathcal{H}}_Z$ beschreibt den Zeeman-Effekt, den energetischen Unterschied von Spinzuständen in einem Magnetfeld.

$$\hat{\mathcal{H}}_Z = -\hbar\gamma B_0 \hat{I}_z \quad (3.2)$$

Darin sind \hat{I}_z und B_0 die z -Komponente des Kernspinoperators bzw. des äußeren Magnetfelds und γ das kernspezifische gyromagnetische Verhältnis. In Abhängigkeit von I gibt es für einen Kernspin eine begrenzte Anzahl $2I + 1$ an Energiezuständen. Für den einfachsten Fall $I = 1/2$ ergeben sich zwei Energieniveaus, wobei die Energiedifferenz $\Delta E = -\hbar\gamma B_0 = \hbar\omega_0$ beträgt. Der Ausdruck $\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$ wird als Larmor-Frequenz bezeichnet. Entlang einer Boltzmann-Verteilung ergibt sich für ein Kernspinensemble ein Besetzungsunterschied der Energieniveaus proportional zu B_0 , dem Betrag des \mathbf{B}_0 -Felds in z -Richtung.

- Wechselwirkung mit Hochfrequenzpulsen $\hat{\mathcal{H}}_{\text{rf}}$

Durch Hochfrequenzpulse wird das Spinsystem manipuliert, die Resonanzfrequenz ist die Larmor-Frequenz. Der Puls in Form eines magnetischen Wechselfelds \mathbf{B}_1 senkrecht zum \mathbf{B}_0 -Feld wird über Dauer, Leistung und Phase definiert. Ein y -Puls der Dauer t , der auf ein Spinsystem im Gleichgewichtszustand angewendet wird, wird durch den Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}_{\text{rf},y}$ beschrieben, wobei der Flipwinkel α eine Funktion von Pulsleistung und Pulsdauer ist.

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{rf},y} = \alpha \hat{I}_y = t\gamma B_1 \hat{I}_y \quad (3.3)$$

Das anschauliche Vektormodell beschreibt den Gesamtmagnetisierungsvektor \mathbf{M} ausgehend vom Kernspinensemble, der um definierte Winkel ausgelenkt wird. Detektiert werden Magnetisierungskomponenten in der transversalen xy -Ebene. Im Fall von komplexeren Pulssequenzen und gekoppelten Spinsystemen reicht

das vereinfachende Bild des Magnetisierungsvektors nicht aus, um die Wechselwirkungen in ihrer Gesamtheit zu beschreiben.

- Chemische Verschiebung $\hat{\mathcal{H}}_{CS}$

Die Magnetfelder am Kernort unterscheiden sich für funktionelle Gruppen in chemischen Verbindungen abhängig von ihrer chemischen Umgebung. Im Vergleich zu einem Kernspin ohne Elektronen um den Kern verändert sich die Larmor-Frequenz, was in der chemischen Verschiebung resultiert. Eine große Elektronendichte bedeutet eine große chemische Abschirmung $\bar{\sigma}$, wobei insbesondere die Nachbarschaft zu elektronegativen Elementen, Doppelbindungen oder Ringstrukturen Einfluss auf die Elektronendichteverteilung nehmen. Der Hamilton-Operator zur chemischen Verschiebung lautet:

$$\hat{\mathcal{H}}_{CS} = \hbar\gamma \hat{\mathbf{I}} \bar{\sigma} \mathbf{B}_0 \quad (3.4)$$

Prinzipiell ist die chemische Verschiebung anisotrop. Die Elektronenwolke ist meist nicht sphärisch. Die chemische Abschirmung hängt von der Orientierung gegenüber \mathbf{B}_0 ab, $\bar{\sigma}$ ist somit als Tensor definiert. Im Hauptachsensystem gilt für den Tensor der chemischen Verschiebung:

$$\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

Das Hauptachsensystem ist so definiert, dass gilt: $\sigma_{11} < \sigma_{22} < \sigma_{33}$.

- Dipolare Wechselwirkung $\hat{\mathcal{H}}_D$

Zusätzlich zur Anisotropie der chemischen Verschiebung sind dipolare Wechselwirkungen in Feststoffen üblicherweise wesentlich stärker zu beobachten als in Flüssigkeiten. Die Indizes 1 und 2 kennzeichnen die beiden Kerne, μ_0 ist die Permeabilität des Vakuums und r_{12} der Abstand der Kerne.

$$\hat{\mathcal{H}}_D = \frac{\mu_0 \hbar^2 \gamma_1 \gamma_2}{4\pi r_{12}^3} \left[\hat{\mathbf{I}}_1 \hat{\mathbf{I}}_2 - \frac{3(\hat{\mathbf{I}}_1 \mathbf{r}_{12})(\hat{\mathbf{I}}_2 \mathbf{r}_{12})}{r_{12}^2} \right] \quad (3.6)$$

Gleichung 3.6 kann in das Hauptachsensystem überführt werden, wobei der Winkel θ_{12} die räumliche Orientierung gegenüber z beschreibt. Zudem wird zwischen homonuklearen ($\hat{\mathcal{H}}_D^{II}$) und heteronuklearen ($\hat{\mathcal{H}}_D^{IJ}$) dipolaren Wechselwirkungen unterschieden.

$$\hat{\mathcal{H}}_D^{II} = -\frac{\mu_0 \hbar^2 \gamma^2}{8\pi r_{12}^3} (3 \cos^2 \theta_{12} - 1) [3\hat{I}_{z1}\hat{I}_{z2} - \hat{\mathbf{I}}_1 \hat{\mathbf{I}}_2] \quad (3.7)$$

$$\hat{\mathcal{H}}_D^{IJ} = -\frac{\mu_0 \hbar^2 \gamma_1 \gamma_2}{4\pi r_{12}^3} (3 \cos^2 \theta_{12} - 1) \hat{I}_{z1} \hat{I}_{z2} \quad (3.8)$$

- Skalare Kopplung $\hat{\mathcal{H}}_J$

Die J -Kopplung wird auch als skalare Kopplung bezeichnet. Die Kopplungskonstante J ist unabhängig von der Anisotropie oder Orientierung gegenüber dem \mathbf{B}_0 -Feld.

$$\hat{\mathcal{H}}_J = \sum_k \sum_j 2\pi J_{kj} \hat{I}_k \hat{I}_j \quad (3.9)$$

Der einfachste Fall der homonuklearen, skalaren Kopplung zweier Kerne 1 und 2 mit der Kopplungskonstante $J_{1,2}$ führt zur Aufspaltung der Signale in ein Dublett, wobei der Aufspaltungsabstand der Kopplungskonstante J entspricht. In erster Näherung gelten in der ^1H -Spektroskopie folgende Regeln:

- Mit zunehmendem Abstand und Anzahl an Bindungen wird J kleiner. Homonukleare ^1H -Kopplungen können über drei Bindungen und in aromatischen Strukturen auch über vier Bindungen detektiert werden.
- n benachbarte chemisch-magnetisch äquivalente Kerne, die NMR-aktiv sind, führen zur Aufspaltung in $n + 1$ Linien des betrachteten Kerns mit einer Intensitätsverteilung entsprechend des Pascal'schen Dreiecks.

- Hyperfeinwechselwirkung $\hat{\mathcal{H}}_{\text{HF}}$

Hyperfeinwechselwirkungen sind die Folge von Kopplungen zwischen dem beobachteten Kernspin mit ungepaarten Elektronen (super-)paramagnetischer Substanzen. Im Kopplungstensor der Hyperfeinwechselwirkungen $\bar{\mathbf{A}}$ sind Anteile dipolarer Kopplung und von Fermi-Kontakten zusammengefasst, \hat{S} ist der Elektronenspinoperator. Ausführlichere Beschreibung zu Hyperfeinwechselwirkungen finden sich z. B. in [66-68].

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{HF}} = \bar{\mathbf{A}} \hat{S} \quad (3.10)$$

- Quadrupolare Kopplungen $\hat{\mathcal{H}}_Q$

Atomkerne mit einer Spinquantenzahl $I > 1/2$ haben ein Quadrupolmoment, das mit dem elektrischen Feldgradient am Kernort, gegeben durch die Elektronenverteilung, wechselwirkt. Der Hamiltonoperator der quadrupolaren Wechselwirkung ist mit der Elektronenladung e , der Quadrupolmoment Q und dem Tensor des elektrischen Feldgradienten $\bar{\mathbf{V}}$ definiert als:

$$\hat{\mathcal{H}}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} \bar{\mathbf{V}} \hat{I} \quad (3.11)$$

Die genannten Wechselwirkungen sind Grundlage dafür, dass NMR-Methoden in vielfältigen Ausprägungen zur Analyse von Materialien, zur Prozessanalyse oder auch in der Medizin eingesetzt werden können. Die **NMR-Spektroskopie** basiert darauf, dass u. a. die chemische Verschiebung von funktionellen Gruppen abhängig von der Elektronendichte am untersuchten Kern und damit differenzierbar und auch quantifizierbar ist. Die Interpretation der Feinstruktur als Folge skalarer Kopplungen ist ein zusätzliches Hilfsmittel für die chemische Strukturanalyse. In Festkörpern können auch die Hyperfeinwechselwirkung und die quadrupolare Wechselwirkung zur Strukturanalyse herangezogen werden. **NMR-Relaxationsraten** sind sensitiv auf dipolare und Hyperfeinwechselwirkungen, weshalb sie als Maß für die molekulare Beweglichkeit und zum Nachweis von (super-)paramagnetischen Verbindungen eingesetzt wird. Die molekulare, translatorische Beweglichkeit wird auch in der **NMR-Diffusion** untersucht. Je nach Messdurchführung wird der Diffusionskoeffizient von Molekülen motiviert durch die Brown'sche Molekularbewegung oder bei einem Konzentrationsgradienten entlang dem Fick'schen Gesetz gemessen. Die orts aufgelösten Messungen in der **MRI** werden z. B. zum Nachweis von Strukturen oder von Fließgeschwindigkeiten eingesetzt. Dazu ist ein Bildkontrast notwendig, etwa durch unterschiedliche Spindichten oder Relaxationsraten in der Struktur.

3.2 NMR-Spektroskopie

3.2.1 Eindimensionale NMR-Spektroskopie

Der quantitative und qualitative Nachweis von funktionellen Gruppen ist u. a. ein Ziel der NMR-Spektroskopie. In isotropen Flüssigkeiten findet auf der Zeitskala eines NMR-Experiments eine schnelle molekulare Umorientierung und damit große Fluktuation statt. Trotz der anisotropen Elektronenverteilung um den Kern wird in der Konsequenz ein zeitlich gemittelter Zustand beobachtet. Die isotrope chemische Abschirmung σ_{iso} berechnet sich als Mittelwert der drei Tensorelemente im Hauptachsensystem.

$$\sigma_{iso} = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3} \quad (3.12)$$

Als Konsequenz resultiert ein NMR-Signal mit einer um die Abschirmung modifizierten charakteristischen Larmor-Frequenz ν_0 .

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} (1 - \sigma_{iso}) \quad (3.13)$$

Die Referenzierung auf die Larmor-Frequenz eines Standards $\nu_{0,ref}$ (^1H , ^{13}C und ^{27}Si : Tetramethylsilan TMS; ^{31}P : Phosphorsäure (85 %)) ergibt die chemische Verschiebung gegenüber der Referenz, die unabhängig von B_0 ist. Das NMR-Spektrum wird als Funktion der chemischen Verschiebung $\delta_c = \frac{\nu_0 - \nu_{0,ref}}{\nu_{0,ref}}$ aufgetragen. Die Signale werden durch Datenbankabgleich oder entsprechendes Vorwissen zugeordnet. Die Integration der Signale quantifiziert die jeweiligen funktionellen Gruppen.

Am Beispiel eines eindimensionalen ^1H -NMR-Spektrums eines frischen Getriebeöls wird die Komplexität der Spektrenauswertung deutlich (Abbildung 3.1). Dominant sind zwei Signale, die überwiegend den CH_2 - und CH_3 -Gruppen des Grundöls zuzuordnen sind. Die niedrig konzentrierten Additive ($< 5\%$ w/w) zeigen typischerweise im Bereich des Grundöls sowie bei höheren chemischen Verschiebungen Signale. Die große Zahl an funktionellen Gruppen und die verhältnismäßig kleine spektrale Dispersion der ^1H -Spektroskopie führt zu Signalüberlagerungen, die durch skalare Wechselwirkungen (J -Kopplungen) und die damit verbundene Aufspaltung der Signale in Multipletts zusätzlich verstärkt werden.

Einige NMR-Experimente adressieren J -Kopplungen. Entkopplungsexperimente „schalten“ die homonuklearen und heteronuklearen Kopplungen „aus“. Für Schmierstoffe wären besonders ^1H -Spektren mit homonuklearer Entkopplung vorteilhaft, da die Spektreninterpretation durch eine Reduzierung der Anzahl an Signalen vereinfacht wird. Zudem ist zu erwarten, dass die Linienbreiten der Grundölsignale kleiner werden. Solche meist an chemischen Modellsystemen entwickelten Experimente (z. B. PSYCHE-Pulssequenz, [69]) wurden angewandt. Es besteht jedoch die Problematik der relativen Konzentrationen der Bestandteile, die sich um Größenordnungen unterscheiden. In den J -entkoppelten Spektren waren zwar kleinere Linienbreiten im Bereich des Grundöls zu messen. Jedoch wurde das gesamte Spektrum von einer „Schwingung“ überlagert, die gerade die niedriger konzentrierten Additive mit ihren funktionellen Gruppen betrifft.

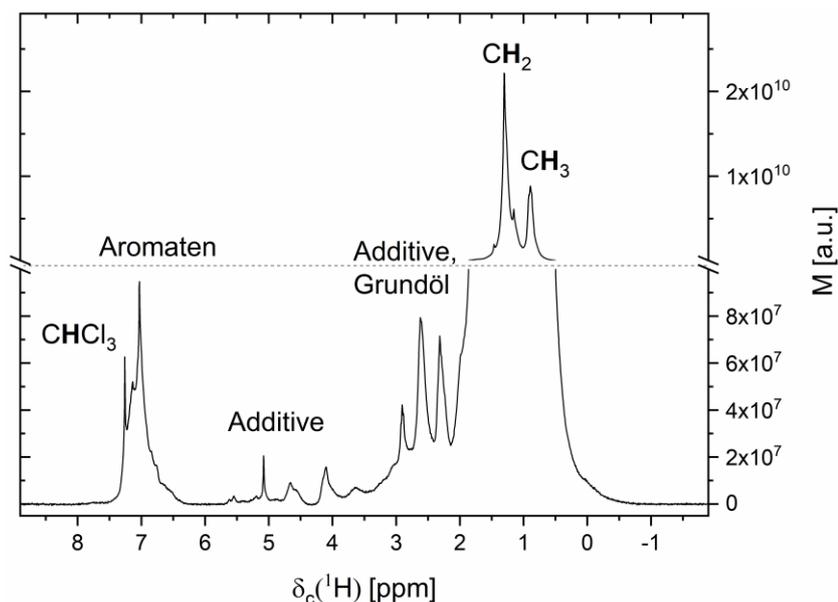


Abbildung 3.1: Das ^1H -NMR-Spektrum eines Schmieröls mit mineralischem Grundöl, hier das Beispiel eines frischen Getriebeöls, zeigen charakteristische Signale bei einer chemischen Verschiebung $\delta_c(^1\text{H})$ von 1,3 ppm und 0,9 ppm, die überwiegend den CH_2 - und CH_3 -Gruppen des Grundöls zuzuordnen sind. Um auch die Signale kleinerer Intensitäten von funktionellen Gruppen von Additiven darzustellen, wird für die ^1H -Spektroskopie in dieser Arbeit eine Auftragung mit unterbrochener Ordinate gewählt.

3.2.2 NMR-Spektroskopie an Heterokernen

Messungen von anderen NMR-aktiven Kernen als ^1H werden üblicherweise als Heterokern-NMR bezeichnet. Im Kontext der Schmierstoffanalyse sind mehrere NMR-aktive Kerne vorhanden, die Bestandteil von Additiven sind. Die größere spektrale Dispersion, eine kleinere Anzahl an Signalen und mit Ausnahme der ^{13}C -Spektroskopie keine Grundölsignale sind Faktoren, die zu einer selektiveren Quantifizierung von Additiven, deren Alterungsprodukten und dem Nachweis von Abbaupfaden beitragen. Kerne und einige ihrer wichtigsten Eigenschaften, die im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden, sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Den genannten Vorteilen steht ein kleineres Signal-zu-Rausch-Verhältnis (engl.: Signal to Noise Ratio, S/N) bei identischen experimentellen Voraussetzungen gegenüber [63]. Der Fokus der Heterokern-NMR liegt in dieser Arbeit auf dem Nachweis von Additiven. Sie sind mit [0,01 % w/w ... 5 % w/w] konzentriert, wobei in einem Molekül meist nur ein spezifischer Heterokern vorhanden ist. Die Anzahl der Kerne N wird bei manchen Kernen durch die natürliche Häufigkeit des NMR-aktiven Isotops zusätzlich kleiner. Während bei Phosphor zu 100 % das ^{31}P -Isotop vorkommt, sind es bei ^{15}N beispielsweise nur 0,36 % natürliche Häufigkeit. Für ein ausreichendes S/N wird die Anzahl an wiederholten Einzelmessungen n_{scan} erhöht, so dass sich typische Messzeiten von mehreren Stunden ergeben.

$$S/N \propto \frac{\omega_0^{7/4} * N * \sqrt{n_{\text{scan}}}}{T} \quad (3.14)$$

Tabelle 3.1: Eigenschaften der in dieser Arbeit gemessenen Kerne. Die Größenordnung der Messzeit sind für eindimensionale Spektroskopieexperimente angegeben, die je nach Öltyp und Zielgröße deutlich länger sein können.

Kern	Natürliche Häufigkeit [%]	$\gamma/(2\pi)$ [$10^6 \frac{1}{s \cdot T}$]	I [-]	Nachweisbare Schmierstoffbestandteile	Typische Messzeit
^1H	99,985	42,576	1/2	Grundöl, Additive, Alterungsprodukte	5 min
^{31}P	100	17,235	1/2	Phosphorierte Additive, Alterungsprodukte	1,5 h
^{11}B	80,10	13,662	3/2	Additive	1 h
^7Li	92,41	16,546	3/2	Verdicker	2 h bis 10 h
^{15}N	0,36	-4,3156	1/2	Additive	24 h
^{13}C	1,10	10,705	1/2	Dedizierte Grundölanalyse	1 h

3.2.3 Zweidimensionale NMR-Spektroskopie

Mehrdimensionale Experimente leisten in komplexen Stoffgemischen einen Beitrag zur chemischen Strukturanalyse. Bei der zweidimensionalen Korrelationsspektroskopie werden durch die Interpretation von Kreuzpeaks benachbarte funktionelle Gruppen innerhalb eines Moleküls identifiziert. Unterschieden werden homonukleare und heteronukleare 2D-Spektroskopie [70]. Ein 2D-Experiment besteht aus zwei und mehr Pulsen, wobei mindestens ein Zeitabstand zwischen zwei Pulsen in wiederholten Experimenten inkrementiert wird. So lassen sich alle 2D-Experimente in vier Segmente unterteilen: eine Präparationsphase, eine Evolutionsphase zur Entwicklung der gewünschten Kopplungen, eine Mischphase und eine abschließende Detektionsphase. Die zusätzliche Abhängigkeit von τ_1 in der Evolutionsphase ergänzend zum detektierten Signal als Funktion von τ_D wird durch eine 2D-Fourier-Transformation in ein zweidimensionales Spektrum transformiert.

Das ^1H - ^1H -COSY-Experiment (engl.: Correlated Spectroscopy; Pulssequenz in Abbildung 3.2) detektiert Kopplungen von ^1H -Kernen über drei Bindungen – also von Kernen, die in der ^1H -Spektroskopie wegen der $J_{1\text{H}1\text{H}}$ -Kopplung als Multipletts gemessen werden. Für die Schmierstoffanalyse ergibt sich der Vorteil, dass so mehrere Signale einem Molekül zugeordnet werden können. Selbst wenn die Verbindung nicht im Detail benannt werden kann, ist die Interpretation des eindimensionalen NMR-Spektrums erleichtert. Für ein gekoppeltes System aus zwei Spins ergeben sich im COSY-Spektrum vier detektierbare Signale: jeweils ein Diagonalpeak mit identischer chemischer Verschiebung in den beiden Dimensionen. Dazu kommen zwei Kreuzpeaks, die sich in der chemischen Verschiebung unterscheiden.

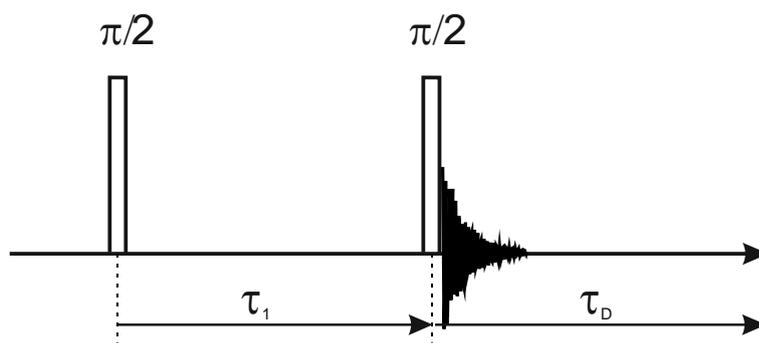


Abbildung 3.2: Prinzipieller Aufbau einer 2D-Pulssequenz mit den vier Phasen Präparation, Evolution, Mischen und Detektion am Beispiel des COSY-Experiments. Durch das Inkrement einer oder mehrerer Zeiten in der Evolutionsphase entsteht die Abhängigkeit des gemessenen Signals in der Detektionsphase τ_D von τ_1 .

In der chemischen Strukturanalyse von Schmierstoffen und zur Identifikation von Ölbestandteilen ist die Verknüpfung der Informationen aus den Experimenten unbedingt erforderlich, um eine vollständigere Interpretation der chemischen Alterungsvorgänge zu erreichen. Ein heteronukleares 2D-Experiment leistet diesen Beitrag, indem Kopplungen von Kernen über eine oder mehrere Bindungen gemessen werden. Kopplungen über eine Bindung betreffen vorrangig ^1H - ^{13}C -Kopplungen. Ein HSQC (engl.: Hetero Single Quantum Coherence)-Experiment kann beispielsweise zur genaueren Identifikation von Verzweigung oder Kettenlänge des Grundöls gemessen werden. Bei phosphorierten Additiven beträgt der Abstand des ^{31}P -Kerns zum nächsten ^1H -Kern des Alkylrest meist drei oder mehr Bindungen. Das HMBC (Hetero Multiple Bond Correlation)-Experiment ist geeignet zur Detektion der Kopplung von Kernen über drei und mehr Bindungen (Abbildung 3.3).

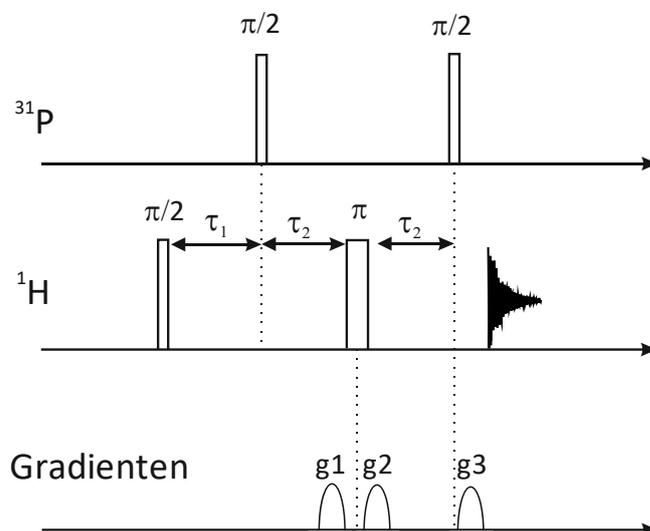


Abbildung 3.3: ^1H - ^{31}P -HMBC-Pulssequenz zur Detektion von Kopplungen von ^1H und ^{31}P Kernen über drei und mehr Bindungen. τ_1 wird an die Kopplungskonstante J angepasst und τ_2 systematisch inkrementiert.

Die verwendete ^1H - ^{31}P -HMBC Pulssequenz enthält zusätzlich zur ^1H -Spur eine Heterokernspur (^{31}P) und eine Gradientenspur. Die Kopplungskonstante zwischen ^1H und ^{31}P über drei Bindungen $^3J_{\text{H}^{31}\text{P}}$ ist maßgeblich für die Präparationszeit ($\tau_1 = \frac{1}{2 \cdot ^3J_{\text{H}^{31}\text{P}}}$), sie liegt in einer Größenordnung $^3J_{\text{H}^{31}\text{P}} \in [5 \text{ Hz} \dots 10 \text{ Hz}]$. Die Gradienten dienen der Kohärenzselektion. Im Vergleich zu Experimenten ohne Gradienten ist besonders bei verhältnismäßig kleinen Kopplungskonstanten unter Berücksichtigung des Phasenzyklus das Rauschniveau entlang der f_1 -Dimension größer. Die Evolutionszeit τ_2 wird linear um $3 \mu\text{s}$ inkrementiert.

3.2.4 Schnelle zweidimensionale NMR-Spektroskopie mittels „Non-uniform Sampling“

Die Zeit für die vollständige Durchführung eines NMR-Experiments ist ein wichtiges Kriterium dafür, ob die NMR zur Beantwortung der Fragestellung eingesetzt werden kann. In Prozessen, die auf kurzen Zeitskalen stattfinden, muss die Messzeit ausreichend klein sein, um z. B. die Kinetiken abzubilden. Im Hinblick der Schmierstoffanalytik in der QC wird eine schnelle Messung u. a. vor dem Hintergrund eines großen Probendurchsatzes für eine wirtschaftliche Gewinnoptimierung angestrebt.

Für die eindimensionale NMR-Spektroskopie ist die Messzeit durch ein für die Quantifizierung ausreichendes S/N bestimmt. Bei Kernen kleiner Sensitivität wie ^{13}C wird das S/N durch Experimente unter Nutzung des Polarisationstransfers vergrößert und trägt damit zu kürzeren Messzeiten bei. Auch der Nachweis von Additiven im ^1H -Spektrum, korreliert mit dem Heterokernspektrum über das HMBC-Experiment, bedeutet eine signifikante Reduktion der Messzeit.

Bei der zweidimensionalen Spektroskopie findet sich zusätzliches Potential, die experimentelle Durchführung durch „Non-uniform Sampling“ (NUS) zu beschleunigen [71]. Wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben, wird bei der Durchführung eines zweidimensionalen Spektroskopieexperiments eine Zeit in der Evolutionsphase inkrementiert. Die Anzahl der Inkremente beträgt für ein COSY-Experiment typischerweise mindestens 128 oder 256. Zusätzlich bestimmen n_{scan} (durch Einhaltung des Phasenzyklus auf ein Minimum festgelegt, zur Detektion von Kreuzpeaks zwischen funktionellen Gruppen von niedrig konzentrierten Verbindungen aber meist größer gewählt) und die Wiederholzeit die Messzeit für das zweidimensionale Experiment. Die typischen Messzeiten von 20 min bis 60 min für ein COSY-Experiment und insbesondere mehrere Stunden für das HMBC-Experiment bedingen einen begrenzten Probendurchsatz. Mittels NUS wird die Zahl der Inkremente (Sampling Rate) reduziert, eine anschließende Rekonstruktion führt zum zweidimensionalen Spektrum. Die Sampling Rate kann nicht beliebig reduziert werden, da ab einer zu kleinen Sampling Rate Artefakte fälschlicherweise als Kreuzpeaks interpretiert werden würden. Der Leistungsnachweis im Niederfeld (80 MHz) ist am Beispiel der Referenzsubstanz Crotonsäureethylester erbracht (Abbildung 3.4). Ausgehend von 128 Inkrementen im Originalspektrum ist eine Reduktion auf bis zu 33 % möglich. Eine noch größere Reduktion auf 20 % führt in diesem Fall des Crotonsäureethylesters zu den beschriebenen Artefakten. Eine Interpretation des Spektrums von Crotonsäureethylester ist z. B. in [70] beschrieben.

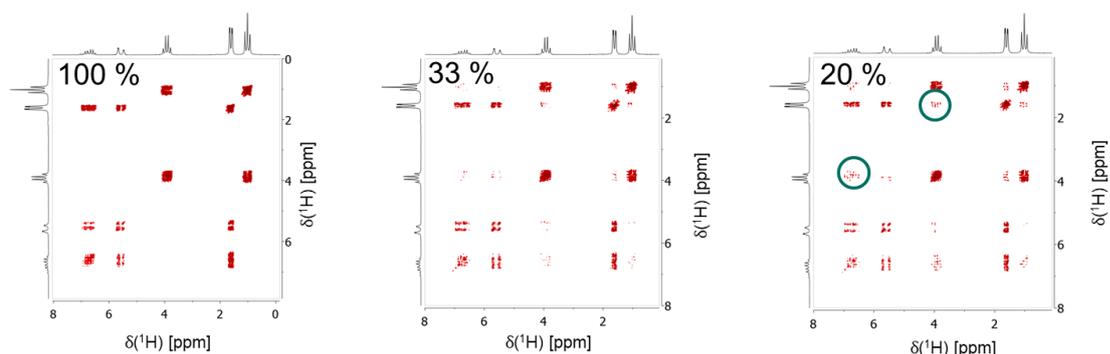


Abbildung 3.4: Der Leistungsnachweis des NUS für COSY-Experimente ist bei 80 MHz für die Referenzsubstanz Crotonsäureethylester erbracht. Alle Kreuzpeaks sind bei einer Sampling Rate von nur 33 % nachweisbar. Eine weitere Reduzierung der Sampling Rate bedingt Artefakte (Markierungen im Spektrum rechts), die zu Fehlinterpretationen führen kann.

3.2.5 Spektroskopie an anisotropen Feststoffen – Magic Angle Spinning

In NMR-Experimenten wird zwischen Feststoffen und Flüssigkeiten unterschieden. Diese Differenzierung erfolgt weniger anhand von rheometrischen Größen, sondern vielmehr entlang der Zeitskala der molekularen Umorientierung. Ist diese auf der Zeitskala eines NMR-Experiments schnell, sind die Methoden der Flüssigkeits-NMR einsetzbar. Die Larmor-Frequenz einer funktionellen Gruppe in Festkörpern ist als Folge der Anisotropie der chemischen Verschiebung winkelabhängig. Die Winkel θ und φ sind zur Orientierung gegenüber dem Laborkoordinatensystem definiert.

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \left[1 - \sigma_{iso} - \frac{1}{3} \sigma_{aniso} (3 \cos^2 \theta - 1) - \eta \sin^2 \theta \cos(2\varphi) \right] \quad (3.15)$$

Zusätzlich zur isotropen chemischen Verschiebung werden oft ein Anisotropieparameter σ_{aniso} und ein Assymetrieparameter η definiert.

$$\sigma_{aniso} = \sigma_{11} - \frac{1}{2} \sigma_{22} + \sigma_{33} \quad (3.16)$$

$$\eta = \frac{\sigma_{11} - \sigma_{22}}{\sigma_{33} - \sigma_{iso}} \quad (3.17)$$

In Pulvern und anderen unorientierten Festkörpern, also auch Schmierfetten, wird das Pulverspektrum gemessen. Im Vergleich zu Flüssigkeiten sind die Linien breiter und asymmetrisch, was insbesondere im Fall von Linienüberlagerungen in Multikomponentensystemen die direkte Spektreninterpretation erschwert. Handelt es sich zusätzlich noch um ein Experiment an einem Kern mit Quadrupolwechselwirkungen ($I > \frac{1}{2}$), nimmt die Komplexität des Spektrums weiter zu. Die Berechnung der Quadrupolfrequenzen erfolgt oft entlang der Störungstheorie, wobei für schwach ausgeprägter Quadrupolwechselwirkungen nur der Term erster Ordnung zu beachten ist. η_q ist wieder der Asymmetrieparameter für quadrupolare Wechselwirkungen und e^2qQ ist die Kernquadrupolkopplungskonstante:

$$\hat{\mathcal{H}}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) \frac{1}{2} [(3 \cos^2 \Theta - 1) - \eta_q \sin^2 \Theta \cos(2\varphi)] \quad (3.18)$$

Am Beispiel eines Kerns mit $I = \frac{3}{2}$ wie z. B. ${}^7\text{Li}$ werden im Spektrum drei Linien erwartet. Sie sind über die erlaubten Übergänge zwischen zwei Kernspinniveaus gegeben, die über die Magnetquantenzahl m_z definiert sind: Der Zentralübergang von $m_z = \frac{1}{2}$ nach $m_z = -\frac{1}{2}$ und zwei Satellitenübergänge ($m_z = \frac{3}{2}$ nach $m_z = -\frac{1}{2}$ bzw. $m_z = -\frac{1}{2}$ nach $m_z = -\frac{3}{2}$). Die Satellitenübergänge reflektieren dabei die Quadrupolkopplung.

Der Term $(3 \cos^2 \Theta - 1)$ findet sich in den drei Gleichungen zur Anisotropie der chemischen Verschiebung (Gleichung 3.15), der dipolaren Kopplung (Gleichung 3.7 und 3.8) und den Quadrupolwechselwirkungen (Gleichung 3.18). All diese Faktoren führen zu Verbreiterungen oder Aufspaltungen der Linien im Pulverspektrum von Festkörpern. Wird eine Probe in einem definierten, magischen Winkel von $54,7^\circ$ zum äußeren \mathbf{B}_0 -Feld schnell rotiert, gilt im Zeitmittel $(3 \cos^2 \Theta - 1) = 0$. Der anisotrope Tensor der chemischen Verschiebung reduziert sich dann auf den isotropen Anteil, wie er in Flüssigkeiten gemessen wird, was im NMR-Spektrum zu einem symmetrischen Signal führt. Schwache homonukleare und heteronukleare dipolare Kopplungen nehmen den Wert 0 an und auch der erste Term der quadrupolaren Kopplung wird vernachlässigbar. Die Linienbreite und Form im NMR-Spektrum werden signifikant kleiner und einfacher zu interpretieren. Bei Rotationsfrequenzen, die kleiner als die auszumittelnde Wechselwirkung sind, werden in einem MAS-Spektrum Seitenbanden gemessen. Je höher die Rotationsfrequenz gewählt wird, desto weiter entfernt vom isotropen Signal liegen diese Rotationsseitenbanden, und Linienüberlagerungen werden unwahrscheinlicher. Darüber hinaus existieren weitere experimentelle Möglichkeiten, um die Signalintensität zu erhöhen. Dazu zählen z. B. die heteronukleare Entkopplung oder Kreuzpolarisierung, die in dieser Arbeit aber nicht verwendet wurden.

Bei einer frischen Schmierfettprobe verringert sich die Linienbreite $\Delta\omega$ des CH_2 -Signals im ${}^1\text{H}$ -Spektrum um ca. einen Faktor 6 gegenüber dem statischen NMR-Versuch (Abbildung 3.5). Bereits verhältnismäßig kleine Rotationsfrequenzen von 2 kHz reichen dazu aus. Höhere Rotationsgeschwindigkeiten führten zu keiner weiteren Reduktion von $\Delta\omega$. Rotationsseitenbanden erscheinen in den ${}^1\text{H}$ -Spektren im Abstand der Rotationsfrequenz.

MAS-Experimente an Schmierölen führen zu keinen signifikanten Veränderungen der Linienbreite. Im Sinne der NMR sind Schmieröle isotrope Flüssigkeiten. Effekte, die zu den verhältnismäßig breiten Verteilungen der Linien im Bereich der Grundölsignale führen, sind dipolare Wechselwirkungen, J -Kopplungen und die Verteilung der chemischen Verschiebung abhängig von der Position der Methylengruppen in der Grundölkohlenwasserstoffkette.

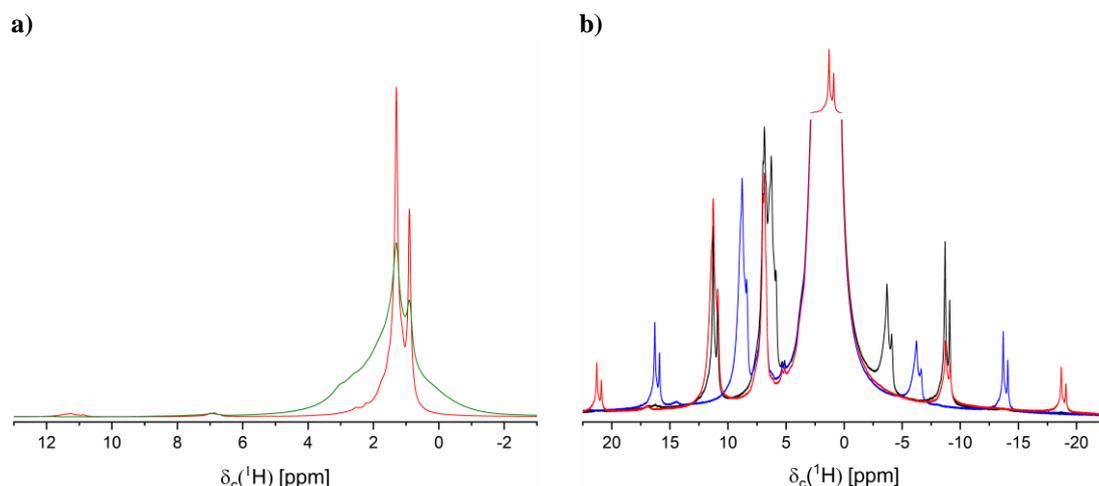


Abbildung 3.5: **a)** ^1H -Spektrum exemplarisch an Frischfett 1 im statischen Versuch (grün) und bei einer Rotationsfrequenz $f = 4$ kHz (rot) jeweils im unverdünnten Zustand. Die Linienbreite ist im MAS-NMR-Spektrum mit etwa $\Delta\omega = 50$ Hz deutlich kleiner als im unter statischen Bedingungen gemessenen NMR-Spektrum ($\Delta\omega = 300$ Hz). **b)** Rotationsseitenbanden finden sich im Bereich der anisotropen chemischen Verschiebung und der dipolaren Wechselwirkungen unter statischen Bedingungen. Chemische Details, die etwa den Nachweis von Additiven erlauben, sind dann im unverdünnten Fett detektierbar. Die Rotationsfrequenz wurde variiert, ab 2 kHz (schwarz) ist keine weitere signifikante Reduktion der isotropen Linienbreite nachweisbar. Für die Experimente wurden 4 kHz (rot) gewählt, damit die Rotationsseitenbanden zu keiner Linienüberlagerung führt, wie sie bei 2 kHz und 3 kHz (blau) noch auftreten.

3.3 NMR-Relaxation

Die NMR-Relaxation beschreibt das Verhalten eines Spinsystems nach der Manipulation mit einem Hochfrequenzpuls [72]. Die Magnetisierung dephasiert in der transversalen Ebene in einem entropischen Prozess – beschrieben durch die transversale Relaxationsrate $R_2 = 1/T_2$. Gleichzeitig wird die Rückkehr ins Magnetisierungsgleichgewicht in Richtung des \mathbf{B}_0 -Felds beobachtet. Dieser Prozess, bedingt durch die Enthalpie des Systems, wird als longitudinale Relaxation (longitudinale Relaxationsrate $R_1 = 1/T_1$) bezeichnet. Die klassische Beschreibung der Relaxationsphänomene des Magnetisierungsvektors \mathbf{M} erfolgt durch die Blochgleichungen [73]. Dazu ist es üblich, dass ein rotierendes Koordinatensystem mit den Achsen x' und y' eingeführt wird, wobei die z -Achse entlang des statischen Magnetfelds beibehalten wird.

3.3.1 R_1 -Relaxation

In einer vorangegangenen Arbeit wurde die R_1 -Relaxation von Schmierölen und ihre Sensitivität auf die Schmierölalterung ausführlich als Funktion von B_0 untersucht [11]. In dieser Arbeit liegt der Fokus im Kontext der NMR-Relaxation auf der Charakterisierung von Schmierstoffen und deren Alterung mittels R_2 . Die physikalischen Wechselwirkungen, die Einfluss auf R_1 nehmen, sind ähnlich zu denen, die sich in der Diskussion der transversalen Relaxation finden. Die longitudinale Relaxation wurde in dieser Arbeit vor dem Hintergrund der Optimierung von Wiederholzeiten von anderen NMR-Experimenten gemessen. In der quantitativen NMR gilt für die Wiederholzeit zwischen zwei Einzelerperimenten die Größenordnung $\geq 5T_1$, wenn sehr genaue Konzentrationsbestimmungen erforderlich sind und keine Rückrechnung möglich ist [74]. Spektral aufgelöste Messungen im Hochfeld wurden mit dem Inversionserholungsexperiment

durchgeführt. Signale funktioneller Gruppen können selektiv ausgewertet werden und Wiederholzeiten z. B. für die Spektroskopie optimiert werden. Bei den Time Domain (TD)-NMR Geräten wurde T_1 mit der Sättigungserholungspulssequenz gemessen.

3.3.2 R_2 -Relaxation

Die transversale Relaxation beschreibt die Dephasierung der Magnetisierung in der transversalen $x'y'$ -Ebene nach Manipulation durch einen Hochfrequenzpuls. Die Ursache dieser Dephasierung liegt in Wechselwirkungen des beobachteten Kernspins mit benachbarten Kern- oder Elektronenspins. Inhomogenitäten des Magnetfelds, die bei Niederfeldgeräten oft besonders ausgeprägt sind, beschleunigen den Zerfall der Magnetisierung und resultieren in einer oft bei der FID-Analyse (engl.: Free Induction Decay) verwendeten transversalen Relaxationsrate R_2^* , die neben der Abhängigkeit vom Stoffsystem von B_0 und von der Proben temperatur auch eine Abhängigkeit vom verwendeten NMR-Gerät zeigt. Diese Effekte sind jedoch refokussierbar. Nimmt man Einspinsysteme an, geschieht dies über Spin-Echos nach Hahn et al. [75]. Für vergleichbare Messergebnisse werden oft Multiechosequenzen eingesetzt, bei denen die Magnetisierung im Abstand der Echozeit τ_e durch 180° Pulse refokussiert wird. Statische Inhomogenitäten werden hier vollständig refokussiert und beeinflussen den Magnetisierungszерfall nicht.

Bei der in dieser Arbeit verwendeten „Carr-Purcell-Meiboom-Gill“-Pulssequenz (CPMG [76, 77]) sind schnelle Messungen durch Akquisitionen nach halber Echozeit $\tau_e/2$ nach dem 180° -Refokussierungspuls möglich, wobei n Echos bis zum vollständigen Abklingen des Signals gemessen werden (Abbildung 3.6). Die Modellierung der Signalzerfälle – für ein einfaches Reinstoffsystem ist eine monoexponentielle Zerfallsfunktion geeignet – ergibt die charakteristische transversale Relaxationsrate R_2 . Für die Schmierstoffanalyse sind zwei Einflussfaktoren auf die transversale Relaxation zu beachten, die über eine geeignete Analyse Rückschlüsse auf die Schmierstoffalterung erlauben: Veränderungen der molekularen Beweglichkeit (dipolare Wechselwirkungen) und (super-)paramagnetischer Partikeleintrag (Hyperfeinwechselwirkungen).

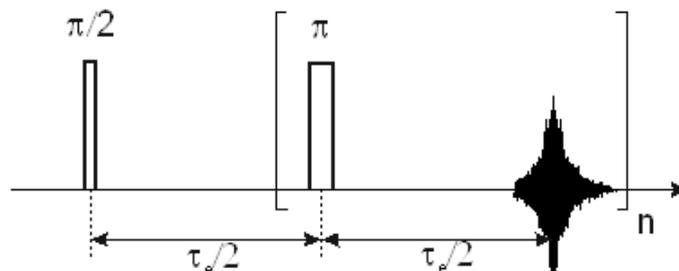


Abbildung 3.6: Die CPMG-Pulssequenz ist eine Multiechosequenz für die Messung der transversalen Relaxation (angepasst und bearbeitet nach [78]). Auf einen 90° -Anregungspuls folgt eine sich wiederholende Sequenz an 180° -Refokussierungspulsen und Echoakquisitionen im Abstand der halben Echozeit $\tau_e/2$ mit n -facher Wiederholung bis zum vollständigen Signalzerfall. Im Fall von spektral aufgelösten Messungen wird n in aufeinanderfolgenden Experimenten inkrementiert, wobei jeweils nur das letzte Echo detektiert wird.

3.3.2.1 Dipolare Relaxation

Dipol-Dipol-Wechselwirkungen tragen bei der ^1H -NMR signifikant zur transversalen und longitudinalen Relaxation bei, wobei Fluktuation der Kernspin-Wechselwirkungen die Relaxation induzieren [60]. Zur mathematischen Beschreibung der Relaxation wird die Autokorrelationsfunktion $G(t)$ eingesetzt.

Die spektrale Dichtefunktion $J(\omega, \tau_c)$, die Fourier-Transformierte von $G(t)$, beschreibt die Fluktuationen der Wechselwirkung in Abhängigkeit von der Larmor-Kreisfrequenz und der Korrelationszeit τ_c . Sie ist ein Maß für die Beweglichkeit eines Kerns bzw. einer funktionellen Gruppe und liegt für Flüssigkeiten im Bereich von Pikosekunden [68]. Es handelt sich in erster Näherung um die Dauer zwischen zwei Bewegungsänderungen. Nimmt man für $G(t)$ eine exponentielle Zerfallsfunktion an, ist die Fourier-Transformierte $J(\omega_0, \tau_c)$ eine Lorentz-Funktion:

$$J(\omega_0, \tau_c) = \frac{\tau_c}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2} \quad (3.19)$$

Anhand der erweiterten Theorie nach Bloembergen, Pound und Purcell (BPP) hängt R_2 für einfache Reinstoffsysteme u. a. von r (Abstand vom betrachteten Kern zu einem benachbarten Kern), ω_0 und τ_c ab [79].

$$R_2(\omega_0, \tau_c) = \frac{3}{20} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\hbar^2 \gamma^4}{r^6} \left(\frac{3\tau_c}{1 + \Delta\omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{5\tau_c}{1 + \omega_0^2 \tau_c^2} + \frac{2\tau_c}{1 + 4\omega_0^2 \tau_c^2} \right) \quad (3.20)$$

Streng genommen gilt der erweiterte Ansatz nach BPP nur für einfache Stoffsysteme. In der Anwendung auf Schmieröle ist τ_c wesentlich. Die molekulare Beweglichkeit der dominierenden CH_2 - und CH_3 -Gruppen hängt unter anderem von der Kettenlänge, dem Verzweigungsgrad und weiteren Ölbestandteilen, die die intramolekulare Mobilität einschränken, ab. Außerdem ist eine Abhängigkeit von der Probestemperatur gegeben, die in erster Näherung einer Arrhenius-Gleichung folgt.

$$\tau_c = \tau_{c0} \exp\left(\frac{\Delta E_A}{k_B T}\right) \quad (3.21)$$

Darin sind ΔE_A die Aktivierungsenergie, k_B die Boltzmann-Konstante und τ_{c0} die Korrelationszeitkonstante.

Eine in begrenztem Rahmen gültige Analogie findet sich zur rheologischen Messgröße der Viskosität. Am Beispiel von Frischölen ist der Zusammenhang zwischen kinematischer Viskosität und R_2 gezeigt (Abbildung 3.7). Es gibt Ausnahmen: Ein Schmieröl auf Basis eines synthetischen PAO fällt durch eine große Viskosität bei verhältnismäßig kleinem R_2 auf, was durch die mehrfache Verzweigung der Grundölmoleküle erklärt wird. Die rotatorische Beweglichkeit der CH_2 -Gruppen hängt nicht zwangsläufig von der Beweglichkeit des gesamten Moleküls ab. Auch die Dichte der Schmieröle ist als Ursache für Abweichungen vom linearen Zusammenhang in Abbildung 3.7 zu nennen. Sie verknüpft kinematische und dynamische Viskosität und unterscheidet sich für die Grundölypen und abhängig von der Additivierung. Typischerweise liegt sie im Bereich [0,85 g/L ... 1,1 g/L][46]. Auch ein zweiter Ölyp (rot), basierend auf einem mineralischen Grundöl, ist wegen der größeren Relaxationsrate im Vergleich zu den anderen Ölen mit ähnlicher Viskosität zu erwähnen. Der Schmierstoff enthält als Additiv das paramagnetische Molybdändisulfid MoS_2 . Im Kontext der fluktuierenden Hyperfeinwechselwirkungen ist R_2 abhängig von der Konzentration von MoS_2 .

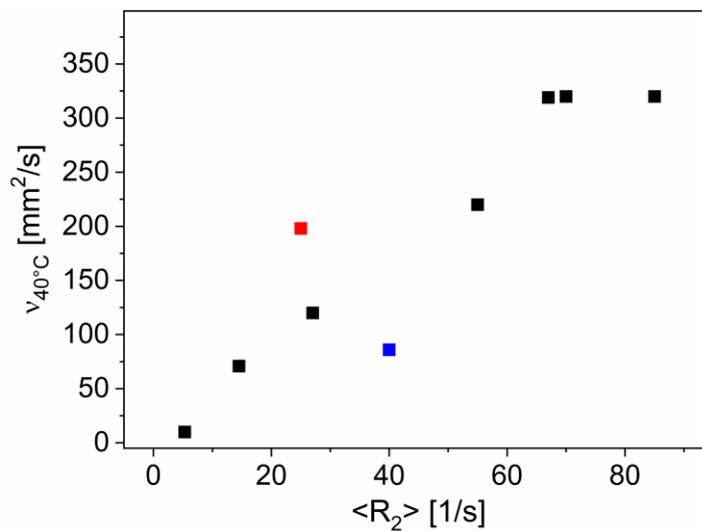


Abbildung 3.7: Für frische Schmieröle gibt es einen empirischen Zusammenhang zwischen R_2 und der kinematischen Viskosität $\nu_{40^\circ\text{C}}$. Ausnahmen finden sich beispielsweise bei mehrfach verzweigten, synthetischem PAO als Grundöl (rot) oder bei speziellen Additiven mit (super-)paramagnetischen Eigenschaften wie z. B. MoS_2 (blau).

3.3.2.2 Hyperfeinwechselwirkungen und ihr Einfluss auf die Relaxivität

Zur exakten Beschreibung der Auswirkungen paramagnetischer Bestandteile auf die Relaxationsrate wird auf die entsprechende Fachliteratur verwiesen, z. B. [60, 72, 80]. Festgehalten werden soll, dass in Präsenz von (super-)paramagnetischen Substanzen im Öl teils signifikant größere Werte für R_2 gemessen werden. Diese Beobachtung ist auf „Paramagnetic Relaxation Enhancement“ (PRE) zurückzuführen. Zusätzlich zu größeren Linienbreiten kann sich die chemische Verschiebung δ_c verändern, so dass funktionelle Gruppen im ^1H -Spektrum um bis zu 100 ppm verschoben sind. In der Konsequenz muss der spektrale Bereich im Experiment ausreichend groß gewählt werden.

Die Hyperfeinwechselwirkungen erlauben u. a. die Quantifizierung von Verbindungen, die aufgrund ihrer Zusammensetzung nicht direkt mittels NMR gemessen werden können. Zwar gibt es bspw. NMR-aktive Isotope von Mo und S. Deren natürliche Häufigkeit und NMR-Sensitivität schließen Messungen dieser Kerne ohne Isotopenanreicherung nahezu aus. In der Kontrastmittelforschung werden Verbindungen erforscht, die z. B. in der Medizin für eine Maximierung vorzugsweise des T_1 -Kontrasts eingesetzt werden [81, 82]. In dieser Arbeit ist die transversale Relaxivität r_2 eine wichtige Kenngröße, die die konzentrationsbedingte Veränderung von R_2 beschreibt. Die Relaxivität ermöglicht im Kontext der Schmierölanalyse eine Quantifizierung von paramagnetischen Substanzen, die im Öl meist als Cluster bzw. nanopartikulärer vorliegen, so dass r_2 und nicht r_1 dominant ist.

Für MoS_2 besteht ein linearer Zusammenhang zwischen einer normierten Konzentration $c/c_{0(\text{MoS}_2)}$ und R_2 . Die Normierung erfolgte auf das hochkonzentrierte Additivpaket ($c/c_{0(\text{MoS}_2)} = 1$) und ist notwendig, da die absolute MoS_2 -Konzentration im Stellöl unbekannt ist. $c/c_{0(\text{MoS}_2)} = 0$ gilt für das unadditivierte Grundöl (Abbildung 3.8 a). Nicht nur in Additiven finden sich paramagnetische Substanzen. Eisen und Kupfer reichern sich in Schmierstoffen in Form von Abrieb an und können in (super-)paramagnetischen Zuständen vorliegen. In vorangegangenen Untersuchungen wurde R_2 und die mittels Elementanalyse detektierten Konzentrationen paramagnetischer Stoffe korreliert [11]. Die Ergebnisse der Elementanalyse müssen dabei unter Beachtung statistischer Fehler bewertet werden. Die Abhängigkeit von der Probenahmeestelle und Partikelsedimentation, die nur bedingt homogenisiert werden können, sind weitere Störgrößen für eine

zuverlässige Korrelation. Eine Konzentrationsreihe, ausgehend von einer Schmierölprobe mit verhältnismäßig großen Eisenkonzentrationen, dient hier als Basis für die Messung der Relaxivität für drei Öltypen aus realen Anwendungen (Abbildung 3.8, b). Für einen Öltyp ergibt sich ein signifikanter Unterschied in der Relaxivität, der mehrere Ursachen haben kann: die bereits erwähnten statistischen Fehler bei der Elementanalyse und bei der Probennahme. Möglich ist auch der Einfluss weiterer paramagnetischer Stoffe, die nicht ausgewiesen wurden. Die Elementanalyse gibt keine Auskunft über den Oxidationszustand oder die Partikelgrößenverteilungen vom Eisenabrieb; denkbar ist zudem, dass sich die gleiche Art und Konzentration von paramagnetischen Substanzen auf die Relaxivität der Schmierstoffe unterschiedlich auswirken, da sich je nach Kettenlängen und Verzweigungen unterschiedliche Korrelationszeiten ergeben. Im gezeigten Beispiel ist dieser Einfluss auszuschließen, es handelt sich um Proben des gleichen Öltyps.

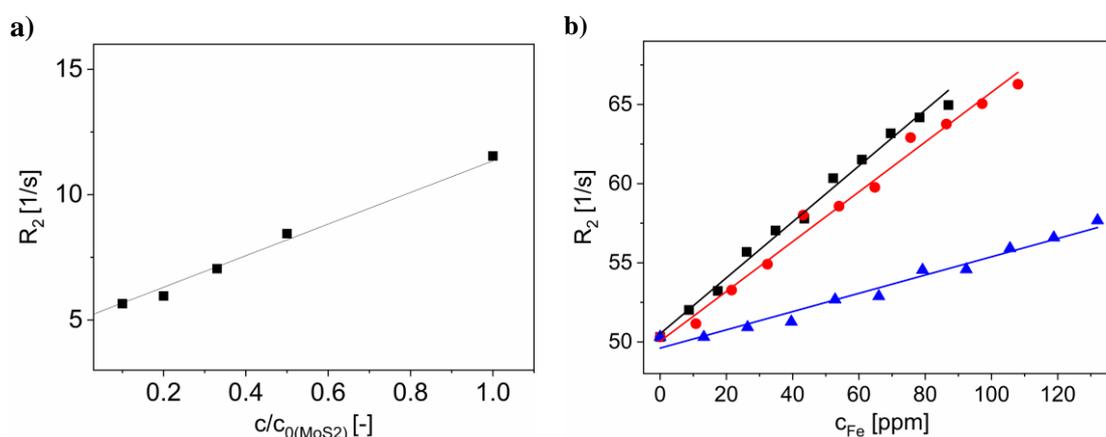


Abbildung 3.8: Die transversale Relaxationsrate R_2 ist proportional zur Konzentration von paramagnetischen Bestandteilen. **a)** Am Beispiel einer Konzentrationsreihe mit MoS_2 ist die Ausgangskonzentration im Additivpaket $c/c_{0(MoS_2)} = 1$ unbekannt, die Additivverteilung kann aber qualitativ bezogen auf das Frischöl bestimmt werden. **b)** Im Fall der drei WKA-Öle (jeweils gleicher Frischöltyp) wurde eine Konzentrationsreihe ausgehend von jeweils einer mittels Elementanalyse charakterisierten Probe gemessen. Die Relaxivitäten unterscheiden sich (schwarz: $0,18 (s \cdot \frac{mg [Fe]}{kg [Öl]})^{-1}$; rot: $0,16 (s \cdot \frac{mg [Fe]}{kg [Öl]})^{-1}$; blau: $0,06 (s \cdot \frac{mg [Fe]}{kg [Öl]})^{-1}$). Nicht ausreichend homogenisierte Proben, weitere paramagnetische Bestandteile oder Fehler im Bereich der statistischen Messgenauigkeit der Elementanalyse sind mögliche Ursachen.

Diese Erkenntnis hat Auswirkungen auf die Interpretation hauptsächlich von transversalen Relaxationsraten in Schmierstoffen. Eine direkte Korrelation zwischen R_2 und der Partikel- bzw. Additivkonzentration ist oft wenig zielführend – insbesondere, da viele Alterungsfaktoren, die in Schmierstoffen auftreten, parallel zu berücksichtigen sind. Effekte, die zu kleineren R_2 führen wie die MoS_2 -Additivverteilung oder Kraftstoffeintrag können durch Partikeleintrag oder Additivoxidation kompensiert werden. Zielführender ist, die transversale Relaxationsrate als zusätzliches Maß zur Bewertung der Schmierstoffalterung zu betrachten und mit in die Gesamtanalyse einzubeziehen. Ausnahmen bestehen, wenn in einer definierten Anwendung ein Alterungsparameter dominant auftritt, der R_2 beeinflusst. In vielen Getriebeölen ist dies in Form von Abrieb der Fall.

3.4 NMR-Diffusion

Die translatorische Beweglichkeit von Molekülen als Folge der Brown'schen Molekularbewegung wird über den translatorischen Diffusionskoeffizient D adressiert [83, 84]. In der NMR wird oft ein gepulster

Magnetfeldgradient, definiert über die Amplitude g und Dauer δ , eingesetzt. Der entlang der z -Achse konstante aber zeitlich begrenzte Magnetfeldgradient führt zu einer Phasenkodierung des Spinsystems in Abhängigkeit von der Position [85]. Ein nachfolgender Gradientenpuls nach der Diffusionszeit Δ führt zur Dekodierung: Im Fall von großer translatorischer Beweglichkeit ist die detektierte Signalamplitude dann verhältnismäßig klein gegenüber einem System kleiner Beweglichkeit. In der in dieser Arbeit eingesetzten PFG-STE-Pulssequenz (engl.: Pulsed Field Gradient - Stimulated Echo) wird die Magnetisierung durch einen weiteren 90° -Puls nach dem ersten Gradientenpuls in die $-z$ -Richtung überführt. Dadurch können längere Diffusionszeiten gemessen werden, wenn wie im Fall von Schmierstoffen R_1 kleiner als R_2 ist. Im Vergleich zur PFG-SE (engl.: Pulsed Field Gradient - Spin Echo)-Sequenz ist die detektierbare Signalintensität etwa um den Faktor 2 kleiner.

Während einer Diffusionsmessung wird die Gradientenamplitude inkrementiert. Die Modellierung des Signalzerfalls nach Stejskal-Tanner als Funktion von experimentellen Einstellungen ergibt den Diffusionskoeffizienten [86]. Systeme mit geometrischer Hinderung erfordern eine detaillierte Untersuchung und Ergebnisdiskussion gegenüber Systemen mit freier Diffusion. Geometrische Hinderung liegt dann vor, wenn auf der mittleren freien Weglänge des gemessenen Moleküls abhängig von der Diffusionszeit Hindernisse z. B. in Form von starren Netzwerken bestehen. Liegt eine solche geometrische Hinderung vor, wird ein effektiver Diffusionskoeffizient $D_{\text{eff}}(\Delta)$ gemessen, wobei zum vollständigen Nachweis eine zusätzliche Variation von Δ naheliegender ist [12, 13].

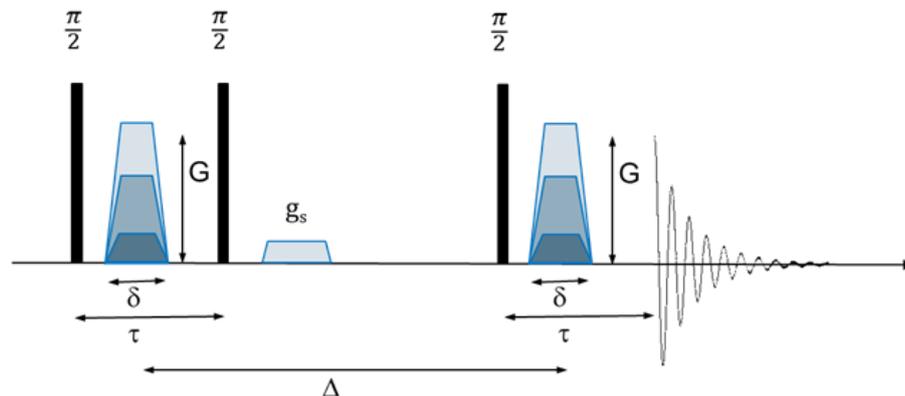


Abbildung 3.9: In der PFG-STE-Pulssequenz erfolgt nach dem Anregungspuls eine Kodierung der Magnetisierungsphasen in Abhängigkeit von ihrer Position entlang z . Während der Diffusionszeit Δ wird die Magnetisierung in $-z$ -Richtung gespeichert. Auf den Dekodierungsgradientenpuls nach einem weiteren 90° -Puls, der die Magnetisierung wieder in die transversale Ebene überführt, folgt die Signaldetektion. Ein Spoiler-Gradientenpuls g_s zwischen dem zweiten und dritten 90° -Puls zerstört verbliebene Magnetisierungsanteile in der transversalen Ebene [78].

3.5 Verwendete NMR-Geräte und wichtige Parameter für die NMR-Experimente

Die teilweise mit mehreren Probenköpfen ausgestatteten NMR-Geräte, die in dieser Arbeit eingesetzt wurden, sind tabellarisch mit den wichtigsten Kenngrößen und den jeweiligen Experimenten zusammengefasst (Tabelle 3.2).

Tabelle 3.2: Eingesetzte NMR-Geräte und Übersicht zu den jeweiligen Experimenten.

NMR-Magnet mit Konsole	Probenkopf	NMR-Experimente
400 MHz Bruker WB Avance Neo	5 mm DiffBB	Spektroskopie (^1H , Heterokerne), Diffusion, Relaxation; Variation von T
300 MHz Bruker SB, Avance Nano Bay	4 mm MAS VTN	Spektroskopie mittels MAS (^1H , Heterokerne); Raumtemperatur
200 MHz Bruker SWB Avance HD III	5 mm BBFO	Spektroskopie (^1H , Heterokerne), Relaxation; Variation von T
80 MHz Bruker Fourier 80	10 mm MICWB 40	MRI-Messungen
20 MHz Bruker the minispec	5 mm; ^1H	Spektroskopie (^1H), Relaxation
V-Sensor (siehe Abschnitt 3.6.1)	10 mm; ^1H	Relaxation; Variation von T
	12 mm; ^1H	Relaxation, Diffusion
	42 mm; ^1H	Relaxation, Diffusion

Um die Vergleichbarkeit der Messergebnisse sicherzustellen, wurden die Experimente nach Möglichkeit mit identischen Parametern durchgeführt. Die Übersicht zu den Spektroskopieexperimenten in Tabelle 3.3 beinhaltet nur die wichtigsten vier Experimente, die in dieser Arbeit ausführlich diskutiert werden. Die Wiederholzeit in der eindimensionalen ^1H -Spektroskopie ist mit 7 s verhältnismäßig groß gewählt. Dadurch ist sichergestellt, dass die Signale aller funktionellen Gruppen der Schmierstoffbestandteile, auch Alterungsprodukte und unbekannte Verbindungen, korrekt quantifiziert werden können. Bei genauer Kenntnis der chemischen Zusammensetzung ist eine Reduktion auf bis zu 1 s möglich. Die Anwendung einer „Window Function“ im Rahmen des „Line Broadening“ erfolgte bei kleinen S/N in der Darstellung der Spektren und für die qualitative Zuordnung. Bei quantitativen Analysen und für die multivariate Datenanalyse wurden die Spektren mit Ausnahme einer manuellen Phasenkorrektur und bei Bedarf einer manuellen Basislinienkorrektur ohne einen weiteren Prozessierungsschritt ausgewertet. Die spektrale Breite (SWH bzw. SW) ist auch in [ppm] angegeben, damit die Vergleichbarkeit bei der Messung in NMR-Geräten mit anderem B_0 gegeben ist.

Tabelle 3.3: Wesentliche Parameter für die NMR-Spektroskopie an Schmierstoffen. Die spektrale Breite in Hertz (SWH) ist für das 300 MHz-Spektrometer angegeben.

Parameter	^1H	^{31}P	^1H - ^1H -COSY	^1H - ^{31}P -HMBC
T_R [s]	7	15	3	5
SW [ppm]	30	400	20 x 20	20 x 400
SWH [Hz]	9090	48500	5880 x 5880	5880 x 48500
Anzahl der gemessenen Datenpunkte	32768	16384	16384	16384
n_{scan}	64	512	8	64
Line Broadening [Hz]	0,3	10	-	-
Anzahl der Inkremente in der Evolutionsphase (2D)	-	-	256	256

Bei Messung von Magnetisierungszweifällen wurden die Parameter maximaler Gradient g (Diffusionsmessungen mittels PFG-STE-Pulssequenz), Echozeit (Messung der transversalen Relaxation im Hochfeld mit der CPMG-Pulssequenz) und Anzahl der Echos (Relaxationsmessung im Niederfeld / TD-NMR (engl.: Time Domain)) so angepasst, dass das Rauschniveau von $M = 0,005 \cdot M_0$ erreicht wird (Tabelle 3.4).

Tabelle 3.4: Experimentelle Parameter für die Relaxations- und Diffusionsmessungen.

Parameter	CPMG (spektral aufgelöst)	CPMG (TD-NMR)	PFG-STE
T_R [s]	7	1,5	7
SW [ppm]	20	-	20
SWH [Hz]	5880	-	5880
Anzahl der gemessenen Datenpunkte	8192	-	8192
n_{scan}	8	32	8
Anzahl der Inkremente	32	[200, ..., 1000]	16
Echozeit τ_e [ms]	[0,1, ..., 5]	[0,2, ..., 10]	-
Gradientendauer δ [ms]	-	-	[2, 3]
Maximaler Gradient g [T/m]	-	-	15
Diffusionszeit Δ [ms]	-	-	[20, ..., 200]

3.6 NMR-Sensoren

Sensoren sind Messwertaufnehmer, die eine gemessene physikalische Größe in ein analoges elektrisches Signal umwandeln [87]. Entsprechend dieser Definition sind alle in der Ölanalyse routinemäßig eingesetzten Methoden, aber auch die experimentellen NMR-Methoden als Sensoren zu verstehen. Im Kontext der Anwendung in der Qualitätskontrolle von Schmierstoffen werden folgende Rahmenbedingungen an einen NMR-Sensor definiert:

- Kompakte und leichte Bauweise
- Robustheit gegen äußere Einflüsse
- Möglichst einfache Bedienung und Auswertung
- Objektive Messdurchführung
- Reproduzierbare Messergebnisse

In der Literatur finden sich zahlreiche Konzepte und technische Realisierungen von NMR-Sensoren. Abhängig von den Rahmenbedingungen der zu untersuchenden Prozesse oder Materialien sind Positionierung der Magnetbauteile und der Art der Spule individuell gestaltet. Auch die Größe der Sensoren unterscheidet sich. Eine Übersicht über diverse Anwendungen von NMR-Sensoren findet sich in [88-102]. Vielfach wird der statische Gradient zur Kodierung eingesetzt. Dadurch sind zusätzlich zur Relaxation auch die Charakterisierung von Diffusionseigenschaften und orts aufgelöste Messungen möglich.

3.6.1 Charakterisierung des V-Sensors

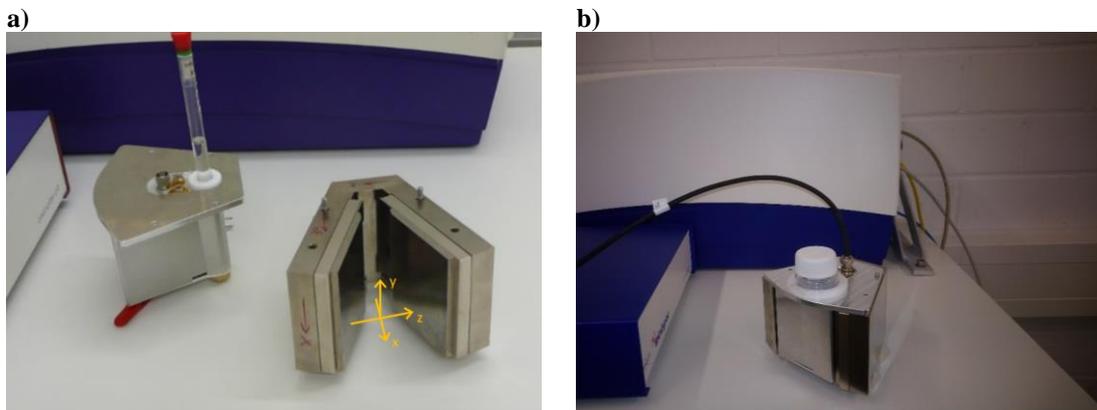


Abbildung 3.10: **a)** 12 mm Probenkopf (links) und V-förmiger Magnet (rechts) mit Koordinatensystem. **b)** Ein weiterer Probenkopf mit einem Durchmesser von 42 mm wurde speziell für Standardprobengefäße bei Oelcheck konzipiert und realisiert.

Angelehnt an die Rahmenbedingungen für die QC von Schmierstoffen wurde in Kooperation mit der Firma Bruker BioSpin GmbH der NMR-Sensor mit einer V-förmigen Anordnung der Magnetbauteile realisiert (Abbildung 3.10). Die nachfolgend diskutierten Ergebnisse zur Charakterisierung des V-Sensors und der Anwendung an Schmierstoffen resultierten in einer gemeinsamen Publikation, wobei die Idee zur Realisierung und die Expertise bei der Umsetzung auch durch die konstruktive Zusammenarbeit mit den verschiedenen Gruppen der Firma Bruker (Magnetbau, Spulenentwicklung, μ Imaging-Gruppe) möglich war [17].

Die beiden NdBFe Magnete in Form von rechteckigen Blöcken (80 mm x 90 mm x 9,12 mm) sind auf dem Joch angebracht und werden hauptsächlich durch magnetische Kräfte fixiert, während sie von Polschuhen bedeckt sind, die eine Homogenisierung und eine Anpassung des Magnetfeldes im Bereich zwischen den beiden Flanken des V-förmigen Magneten ermöglichen. Die Probe wird innerhalb des Magnets in austauschbaren Probenköpfen platziert. Die offene Geometrie ermöglicht durch maßgeschneiderte Probenköpfe Messungen von Proben variabler Größen und unter Variation von experimentellen Parametern eine große Flexibilität, so dass der V-Sensor über die Schmierstoffanalyse hinaus eingesetzt werden kann.

Die Probenköpfe wurden an Standardprobengefäße der Ölanalytik mit einem maximalen Probendurchmesser von 12 mm und 42 mm angepasst. In Abhängigkeit vom Probenkopf befindet sich die Probe an unterschiedlichen Positionen im Magnet, wobei sich die für die NMR charakteristischen Eigenschaften des Magnetfeldes und des Schwingkreises unterscheiden. Dazu zählen die 90°-Pulslänge, die Verteilung des \mathbf{B}_0 -Felds und des Gradienten \bar{g} sowie das Intensitäts-Höhenprofil. Durch die V-förmige Bauweise des Magneten ist die Verteilung des \mathbf{B}_0 -Felds über das Probenvolumen zu berücksichtigen, besonders im Bereich des 42 mm Probenkopfs.

3.6.1.1 Messprinzip zur Charakterisierung von Relaxations- und Diffusionseigenschaften

Diffusions- und Relaxationseigenschaften werden in dieser Arbeit beim V-Sensor mit der Hahn-Echo-Pulssequenz und der CPMG-Pulssequenz gemessen. Bei beiden Sequenzen ist der Gradient g ein Systemparameter. Er kann unter Verwendung des Hahn-Echos für eine Probe mit bekanntem R_2 und D gemessen werden [61, 63, 103, 104]. Für den Fall eines nicht-konstanten, im Messvolumen variierenden Gradienten kann in erster Näherung angenommen werden, dass dieser einer Verteilungsfunktion $P(g)$ genügt. Gleichung 3.22 kann dann um $P(g)$ erweitert werden:

$$\frac{M(\tau_e)}{M_0} = \int \exp\left(-\frac{\tau_e}{T_2} - \frac{1}{12}\gamma^2 D g^2 \tau_e^3\right) P(g) dg \quad (3.22)$$

Die Diffusionsmessung besteht aus einer ausreichenden Anzahl in Inkrementen der Echozeit τ_e . Ausreichend bedeutet, dass das Rauschniveau bei $M = 0,005 \cdot M_0$ erreicht wird. Nur so ist sichergestellt, dass die Modellierung der Magnetisierungszерfälle das gesamte Stoffsystem ausreichend gut beschreibt.

Auch Multiecho-Sequenzen wie die CPMG-Pulssequenz sind sensitiv auf Diffusionseigenschaften [104-106]. Die limitierte Bandbreite der Hochfrequenzpulse ist zu beachten. Außerdem wird das \mathbf{B}_1 -Feld vom Probendurchmesser beeinflusst, so dass sich α bei konstanter Pulsdauer und Pulsleistung ändert. Für flüssige Reinstoffe, die wie Wasser aus kleinen Molekülen bestehen, beschreibt eine exponentielle Zerfallsfunktion den gemessenen Magnetisierungszерfall. Die gemessene Relaxationsrate hängt bei der CPMG-Messung an NMR-Instrumenten mit großem statischen Magnetfeldgradienten auch von der Echozeit τ_e ab, so dass eine effektive transversale Relaxationsrate $R_{2,eff}$ definiert wird. Durch die Variation von τ_e können beide Beiträge zum CPMG-Magnetisierungszерfall in Gleichung 3.23 separiert werden.

$$M(t) = M_0 \exp\left(-\left(\frac{1}{T_2} + \frac{1}{12}\gamma^2 D g^2 \tau_e^2\right)t\right) = M_0 \exp(-R_{2,eff} t) \text{ mit } t = n\tau_e \quad (3.23)$$

Für den Fall der Diffusion ohne geometrische Hinderung liefert $R_{2,eff}(\tau_e^2)$ einen linearen Zusammenhang, wobei die Steigung der linearen Regression proportional zu D ist und der Achsenabschnitt der transversalen Relaxationsrate R_2 entspricht (Abbildung 3.11). Im Vergleich zur Messung mit der Hahn-Echosequenz, bei der Messungen typischerweise mehrere Minuten dauern, sind Messungen mit Multiechosequenzen wie der CPMG-Pulssequenz schneller, an Schmierstoffen wird ein Magnetisierungszерfall in wenigen Sekunden detektiert. Je nach Probenvolumen und für die Modellierung ausreichendem S/N können Messungen auch

mehrere Minuten in Anspruch nehmen, insbesondere wenn τ_e über einen großen Bereich variiert werden soll. In guter Näherung wird g als konstant für die Datenmodellierung angenommen

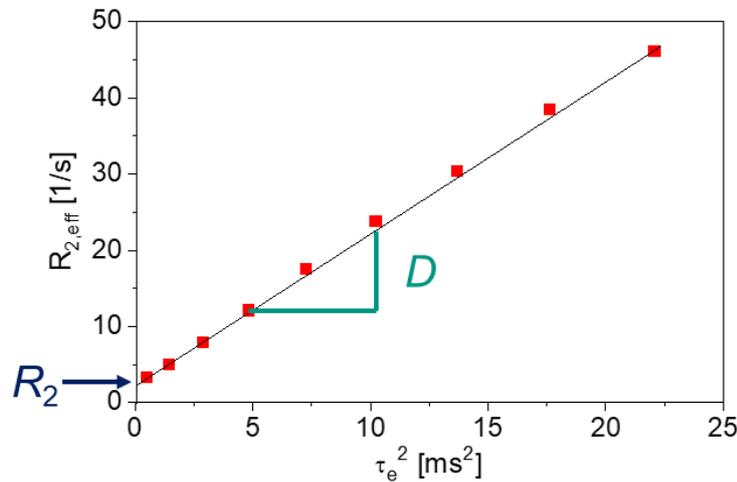


Abbildung 3.11: Die lineare Regression von $R_{2,eff}(\tau_e^2)$ resultiert im y -Achsenabschnitt R_2 und dem Diffusionskoeffizient D , der bei Kenntnis von g anhand der Geradensteigung berechnet wird. Für Leitungswasser werden $R_2 = 2,4$ 1/s und $D = 2,18 \cdot 10^{-9}$ m²/s gemessen ($T = 296$ K).

3.6.1.2 12 mm Probenkopf

Messungen mit dem 12 mm Probenkopf werden im Bereich des Magnetfelds größter Homogenität im V-Sensor durchgeführt. Der statische Gradient ist ortsabhängig. Während bei 5 mm Röhren die Annahme eines diskreten Werts für den Gradienten zur ausreichend guten Modellierung der Messdaten führt, erfordern größere Probendurchmesser eine Ergänzung in Gleichung 3.22 beispielsweise um eine Gauß-Verteilung hinsichtlich g . Der „high-Q“-Probenkopf ist mit einer Solenoidspule ausgestattet.

Die Charakterisierung erfolgte mit dem Hahn-Echo. Die detektierte Signalintensität für kleine τ_e wird als maximale Signalintensität M_0 bezeichnet. Das Intensitätsprofil ist entlang der Höhenachse y parabelförmig. Der sensitive Bereich ist so definiert, dass mindestens 80 % des Maximums von $M_0(y)$ erreicht werden. Er beträgt etwa 4 mm. Die Larmor-Frequenz beträgt 22 MHz, und die 90° Pulslänge liegt bei einer Pulsleistung von 75 W bei 10,3 μ s. Die Totzeit, die besonders für Proben ähnlich zu Feststoffen relevant ist, liegt gegenwärtig bei etwa 25 μ s, kann aber durch einen Q-Switch oder andere in der NMR bekannte Maßnahmen reduziert werden.

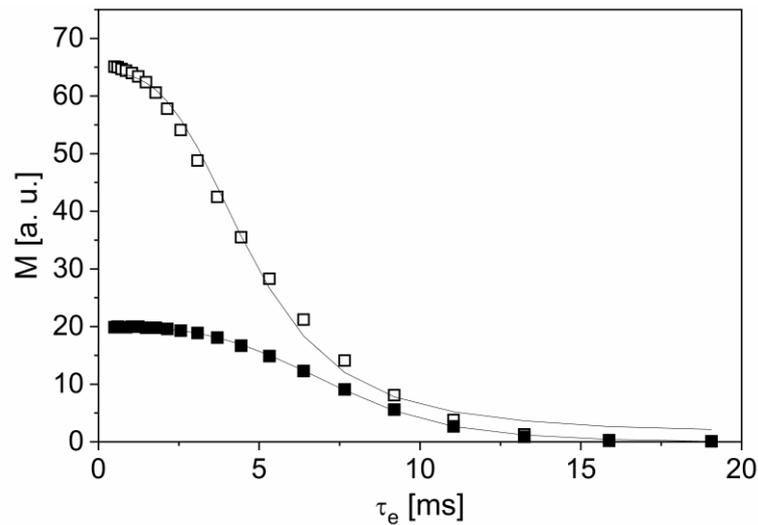


Abbildung 3.12: Hahn-Echo-Magnetisierungszzerfälle, gemessen an zwei Wasserproben (■: Rohrdurchmesser $d = 5$ mm, □: $d = 10$ mm). Durch Modellierung der Daten mit Gleichung 3.22 einschließlich einer Gaußschen Verteilung von g wurde der mittlere statische Gradient g für ein 5 mm NMR-Rohr mit 0,35 T/m (Breite $\sigma = 0,08$ T/m) gemessen. $g = 0,69$ T/m und eine Verteilungsbreite $\sigma = 0,35$ T/m wurde für das 10 mm-Probenröhrchen bestimmt.

3.6.1.3 42 mm Probenkopf

Die Larmor-Frequenz ν_0 liegt hier im Bereich [5 MHz...13,5 MHz] (Abbildung 3.13, a), wobei der verwendete Probenkopf durch seinen Abstimmbereich auf Messungen im Bereich [7,5 MHz ... 11,5 MHz] limitiert ist. Der sensitive Bereich ist analog zum 12 mm Probenkopf definiert, er erstreckt sich über knapp 3 cm entlang y . Das Höhenprofil ist nach einer Modifikation der Spulenbauform annähernd rechteckförmig (Abbildung 3.13, b). Für ein ausreichendes S/N ist die wiederholte Durchführung von Einzelexperimenten (n_{scan}) notwendig. Bei einer großen Signalintensität im Einzelexperiment reduziert sich n_{scan} und damit auch die erforderliche Messdauer für eine Probe ($S/N \propto n_{\text{scan}}^{1/2}$). Für 9,5 MHz findet sich ein lokales Maximum für $M_0(\nu_0)$. Das Rauschniveau liegt bei typischen Schmierölproben mit einer für den sensitive Bereich der Spule ausreichenden Füllhöhe ungefähr bei $M = 0,05 \cdot M_0$ im Einzelexperiment. g ist ein wichtiger Parameter in Diffusionsmessungen, er wurde mit einer Wasser-Referenzprobe unter Verwendung der Hahn-Echo-Pulssequenz und der Modellierung des gesamten Magnetisierungszzerfalls gemessen. g liegt in Abhängigkeit von ν_0 im Bereich [3,5 T/m ... 6,5 T/m] und ist damit eine Größenordnung größer als im Bereich des 12 mm Probenkopfs für eine 5 mm Probe (Abbildung 3.13, d).

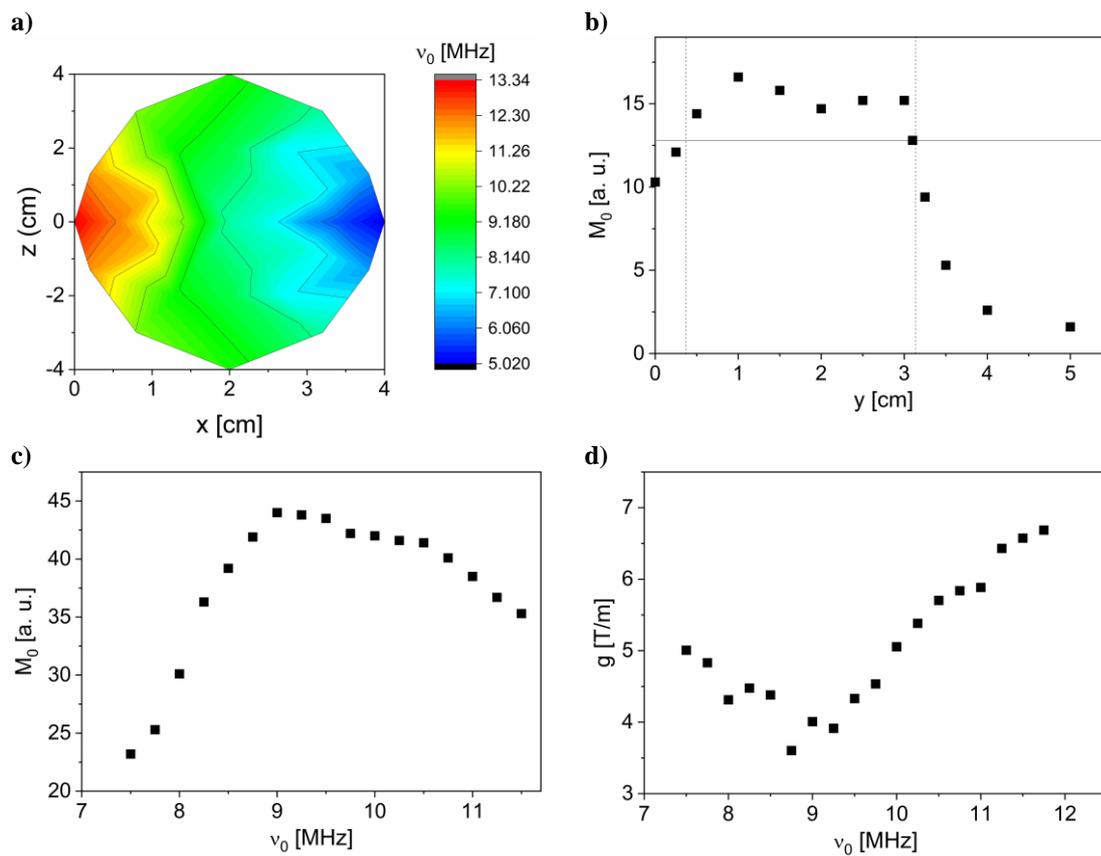


Abbildung 3.13: **a)** Verteilung von ν_0 im axialen Schnitt für die Position des 42 mm Probenkopfs bei $z = 2$ cm, gemessen mit einer Hall-Sonde. **b)** M_0 beschreibt die maximale Signalintensität für eine Messung mit der Hahn-Echo-Pulssequenz. M_0 als Funktion von y soll bevorzugt rechteckig sein, was annähernd gegeben ist. Der sensitive Bereich ist so definiert, dass 80 % der globalen maximalen Signalintensität entlang y erreicht werden. Er beträgt ca. 3 cm. **c)** M_0 hängt von der Larmor-Frequenz ν_0 ab, die größte Signalintensität wird bei $\nu_0 = 9,5$ MHz gemessen. **d)** Der Gradient g ist abhängig von ν_0 , d. h. vom Ort im Probenkopf und beträgt bis zu 7 T/m.

4 Datenanalyse

Die Menge an Messdaten der Experimente muss in eine Form gebracht werden, die Vergleiche erlaubt. Wesentliche Informationen sind durch eine geeignete Strategie zur Datenreduktion und zur physikalischen Modellierung zu extrahieren. Grundlage der Interpretation sind die NMR-Rohdaten, die betrachtet werden müssen, um die Plausibilität und Belastbarkeit der Kennzahlen aus der Datenmodellierung zu bewerten.

4.1 Verteilungsfunktionen

4.1.1 Modellierung von Magnetisierungszfällen: Relaxationsmessungen

Für die Analyse von Schmierstoffen und deren Alterung ist die transversale Relaxation eine leistungsstarke Methode. Die Strategie zur Datenreduktion durch die Anwendung von Modellierungsfunktionen soll an TD-NMR Messungen diskutiert werden. Spektral aufgelöste Messungen werden analog analysiert, nachdem in einem zusätzlichen Schritt die Signalintegrale der zu analysierenden funktionellen Gruppen berechnet wurden.

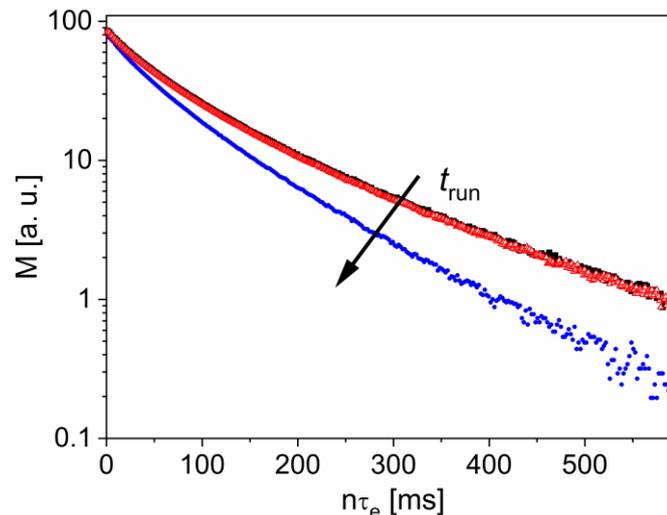


Abbildung 4.1: Magnetisierungszfälle für drei Proben aus einem ATF-Prüfstand: Das Frischöl (schwarz) und eine Ölprobe, entnommen nach einem Getriebebeschaden (blau), sind sehr klar anhand der Rohdaten differenzierbar, der schnellere Zerfall der gealterten Probe deutet auf eine in Folge von PRE größere transversale Relaxationsrate R_2 hin. Aber auch die Proben mit kürzeren Laufzeiten (rot: $t_{\text{run}} = 1$ h) zeigen einen systematisch schnelleren Magnetisierungszfall. Diese Probenreihe diente zur Prüfung und Bewertung von Auswertemethoden und Modellierungsfunktionen.

Anhand einer Probenreihe von ATF-Schmierstoffen aus einem Getriebepfprüfstand werden Modellierungsfunktionen eingeführt (Abbildung 4.1). Die Besonderheit an der Probenreihe ist die verhältnismäßig kurze Laufzeit t_{run} von maximal 61 h, bei der es zum Getriebebeschaden kam. Anhand der Magnetisierungszfälle wird deutlich, dass die Probe, die im Kontext des Getriebebeschadens entnommen wurde, deutlich von den anderen Proben differenzierbar ist. Doch auch bei den Proben mit kurzen Laufzeiten sind systematische Veränderungen der Magnetisierungszfälle detektierbar. Die Probenreihe dient als exemplarische Testreihe für die Modellierung.

In der Literatur ist die Inverse Laplace Transformation (ILT) eine häufig verwendete numerische Methode in der Datenanalyse [107]. Das Ergebnis ist die Häufigkeitsverteilung der transversalen Relaxationsrate $P(R_2)$ (Abbildung 4.2, a). Die Regularisierung beinhaltet einen Parameter zur Glättung α_{ILT} [108]. In Abhängigkeit von α_{ILT} verschieben sich Lagen und Breiten der Verteilung. Sind die Unterschiede zwischen den Schmierstoffen hinsichtlich chemischer Zusammensetzung und Abrieb klein wie im Fall der ATF, empfiehlt es sich diesen Parameter konstant zu halten um Fehlinterpretationen zu vermeiden. Sind die Proben jedoch stark und unterschiedlich gealtert, können zusätzliche Relaxationspfade z. B. durch Fremdstoffe entstanden sein. Dann müssen alle Parameter der Regularisierung in definierten Schranken variabel bleiben. Für eine Anwendung in der QC mit einer automatisierten Datenauswertung sind solche Abhängigkeiten nachteilig.

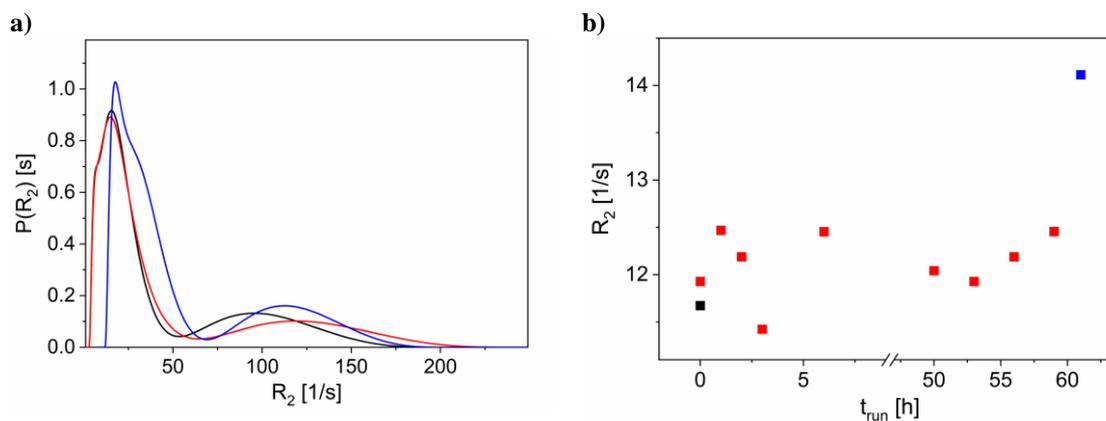


Abbildung 4.2: **a)** Die ILT resultiert in einer bimodalen Verteilung von R_2 , wobei sich Lage und Breite als Funktion des Glättungsparameters α_{ILT} verändern. Die R_2 -Verteilung ist für die Probe mit $t_{run} = 61$ h (blau) hin zu größeren R_2 verschoben. **b)** Eine Differenzierung der Proben vor dem Getriebebeschaden ($t_{run} < 61$ h) anhand von R_2 , definiert für das Maximum von $P(R_2)$ für die Verteilungskurve der kleineren R_2 ist nicht möglich.

Eine robuste und vor allem numerisch stabilere und objektivere Beschreibung der Magnetisierungszерfälle mit einer physikalisch sinnvollen Modellfunktion ist ein alternativer Weg zur Datenaufbereitung bei den Schmierstoffen. In die TD-NMR-Magnetisierungszерfälle gehen Beiträge von allen ^1H -Kernen in der Probe ein – also vor allem CH_2 - und $-\text{CH}_3$ Gruppen des Grundöls sowie Anteile vom Verdicker im Fall der Schmierfette. Die durch die Bloch-Gleichungen motivierte monoexponentielle Zerfallsfunktion resultiert in einer Relaxationsrate R_2 , die den Magnetisierungszерfall eines Multikomponentensystems wie Schmiermittel nur unzureichend beschreibt (Abbildung 4.3) [109]. Eine Alternative sind Summen von mehreren exponentiellen Zerfallsfunktionen, um alle Beiträge zum Magnetisierungszерfall zu erfassen und mit einer transversalen Relaxationsrate zu beschreiben. Besonders wegen der meist undefinierten Kettenlängenverteilung von Kohlenwasserstoffen, die sich in fast allen Schmierstoffbestandteilen findet, ist dieser Ansatz nur eingeschränkt praktikabel.

Wird das Integral der mit der Wahrscheinlichkeitsfunktion $P(R_2)$ gewichteten exponentiellen Zerfallsfunktion gebildet, ergibt sich eine Verteilung von R_2 entsprechend der Art der Verteilungsfunktion. Die Gammaverteilung $P_G(R_i; \kappa; \theta)$ ist ein Beispiel für eine solche Wahrscheinlichkeitsverteilung, die auch zur Beschreibung von experimentellen Daten besonders bei Diffusionsmessungen eingesetzt wird [110-112]. Dieser Ansatz wurde auf Relaxationsdaten übertragen [109]: Die Verteilung der Relaxationsrate R_i erfolgt hier über einen Formparameter κ , einen Maßparameter θ und die Gamma-Funktion $\Gamma(\kappa)$. Die Anwendung

auf Magnetisierungszufälle resultiert entsprechend Gleichung 4.1 in einer Datenreduktion auf zwei Kenngrößen der Verteilung von R_2 : eine mittlere transversale Relaxationsrate $\langle R_2 \rangle$ und eine Verteilungsbreite σ_g .

$$M(t) = M_0 \left(1 + \frac{t \sigma_g^2}{\langle R_2 \rangle} \right)^{-\frac{\langle R_2 \rangle^2}{\sigma_g^2}} \quad (4.1)$$

Im Vergleich zur monoexponentiellen Zerfallsfunktion werden die Messpunkte besser beschrieben, was sich auch in den kleineren Residuen R zeigt. Am Beispiel der ATF sind systematische Abweichungen von Fit und Messpunkten bei $M < 0,002 \cdot M_0$ zu beobachten, was für viele Probenreihen ausreichend genaue Beschreibungen der Magnetisierungszufälle leistet. Eine noch genauere und auch physikalisch-chemisch sinnvolle Beschreibung der Relaxationsmessdaten bringt die Erweiterung der Gammaverteilungsfunktion um einen zusätzlichen Term zu einer bimodalen Gammaverteilungsfunktion (Gleichung 4.2) [17]: In ^1H -NMR-Spektren von Schmierstoffen sind zwei Signale dominant: CH_3 - und CH_2 -Gruppen. Die Beweglichkeit von CH_3 -Gruppen innerhalb eines Moleküls ist in Alkanen größer als die der CH_2 -Kettenmethylene, was in unterschiedlichen R_2 -Verteilungen resultiert. Spektral aufgelöste Messungen mit der CPMG-Pulssequenz bestätigen diesen Ansatz: Die beiden Magnetisierungszufälle wurden getrennt mit der monomodalen Gammaverteilungsfunktion ausgewertet. Die Verteilung von R_2 ist für die CH_3 -Gruppen zu kleineren Raten verschoben und auch in ihrer Verteilungsbreite kleiner (Abbildung 4.3, d).

$$M(t) = \frac{S_{\text{CH}_2}}{S_{\text{CH}_2} + S_{\text{CH}_3}} * \left(1 + t \frac{\sigma_{g,\text{CH}_2}^2}{\langle R_{2,\text{eff},\text{CH}_2} \rangle} \right)^{-\frac{(\langle R_{2,\text{eff},\text{CH}_2} \rangle)^2}{\sigma_{g,\text{CH}_2}^2}} + \frac{S_{\text{CH}_3}}{S_{\text{CH}_2} + S_{\text{CH}_3}} * \left(1 + t \frac{\sigma_{g,\text{CH}_3}^2}{\langle R_{2,\text{eff},\text{CH}_3} \rangle} \right)^{-\frac{(\langle R_{2,\text{eff},\text{CH}_3} \rangle)^2}{\sigma_{g,\text{CH}_3}^2}} \quad (4.2)$$

Der Gewichtungsfaktor für beide Summanden wird auf Basis der NMR-Spektren und dem Verhältnis der Signalintegrale der CH_2 - und CH_3 -Signale S_{CH_2} bzw. S_{CH_3} gewählt. Gegenüber der monoexponentiellen Zerfallsfunktion und monomodalen Gammaverteilung werden die Messpunkte noch besser beschrieben, was sich in kleineren Residuen R zeigt. In der Praxis hat sich der Ansatz der bimodalen Beschreibung der Magnetisierungszufälle bewährt. Anteile der niedrig konzentrierten Additive werden vernachlässigt. Dafür wird der Parameterraum klein gehalten, was die numerische Stabilität der Modellierung verbessert.

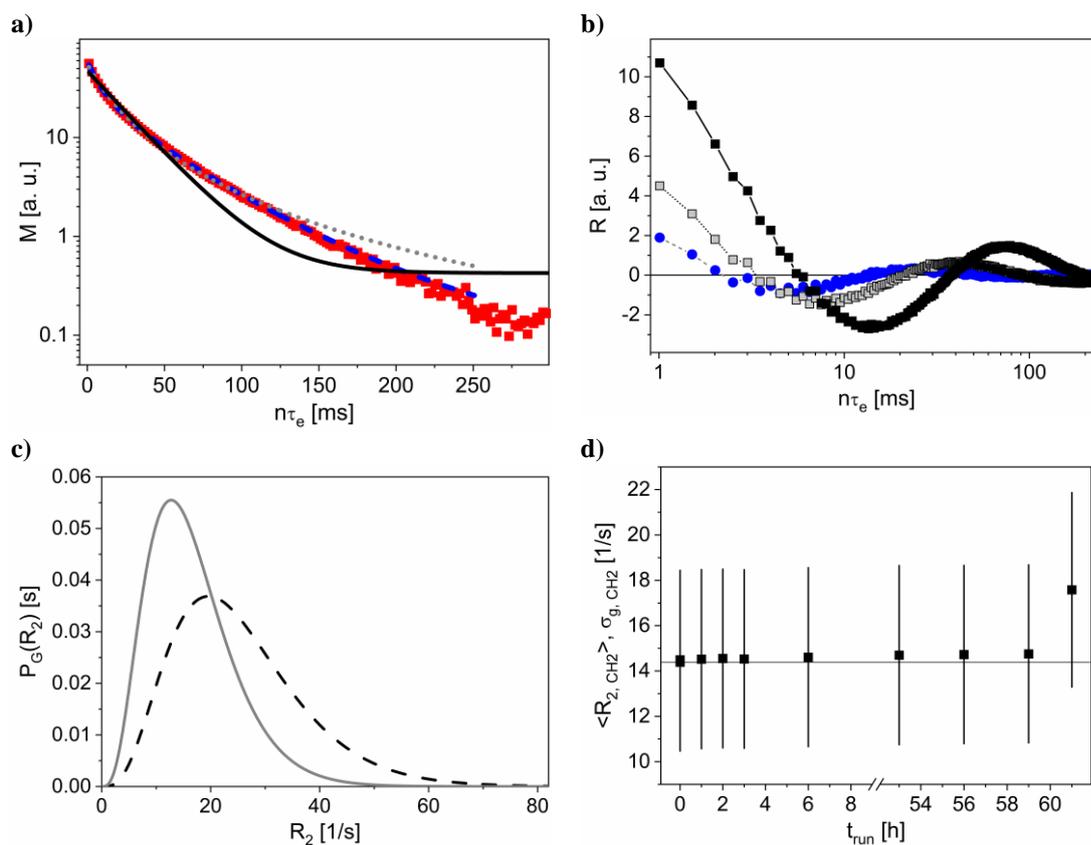


Abbildung 4.3: **a)** Vergleich der Modellierungsfunktionen (schwarz: monoexponentielle Zerfallsfunktion mit Offset; grau: monomodale Gammaverteilungsfunktion; blau: bimodale Gammaverteilungsfunktion) am Beispiel eines frischen Getriebeöls. Eine bimodale Gammaverteilungsfunktion beschreibt die Magnetisierungszerfälle mit kleineren Residuen R (**b**) im Vergleich zu den anderen Modellierungen besser. Sie ist durch den Unterschied der R_2 -Verteilungen von CH_2 - und CH_3 -Gruppen motiviert, der in spektral aufgelösten Messungen deutlich wird (**c**: 400 MHz; CH_2 : gestrichelte Linie und CH_3 : durchgezogene Linie). Die relativen Amplituden der beiden Terme in Gleichung 4.2 werden auf Basis des ^1H -NMR-Spektrums konstant gewählt. **d)** Zusätzlich zur Differenzierung der Ölprobe nach dem Getriebeschaden erlaubt dieser Ansatz auch die Unterscheidung der Proben mit kleineren Laufzeiten. In den Verteilungsbreiten σ_{g,CH_2} , die als vertikale Linien eingezeichnet sind, finden sich keine signifikanten Unterschiede.

4.1.2 Modellierung von Magnetisierungszerfällen: Diffusionsmessungen

Auch in der NMR-Diffusion werden Magnetisierungszerfälle gemessen, die in translatorischen Diffusionskoeffizienten resultieren. Werden spektral aufgelöste Diffusionsmessungen mittels PFG-STE Pulssequenz durchgeführt, können die Diffusionskoeffizienten von funktionellen Gruppen und damit der Schmierstoffbestandteile bestimmt werden. Die chemische Struktur und damit auch das Diffusionsverhalten sind für Additive und Grundöl unterschiedlich: Additive sind oft kleinere, mobilere Moleküle mit definierter chemischer Struktur. Zu erwarten ist, dass ein einziger Diffusionskoeffizient deren translatorische Beweglichkeit beschreibt. Der Magnetisierungszerfall als Funktion der Gradientendauer δ , der Diffusionszeit Δ und

der Gradientenstärke g wird nach Stejskal und Tanner modelliert und resultiert im Diffusionskoeffizient (Gleichung 4.3) [86].

$$\frac{M}{M_0} = \exp\left(-(\gamma\delta g)^2 D \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right) \quad (4.3)$$

Bei Überlagerungen von Signalen funktioneller Gruppen müssen Signale modelliert und anschließend integriert werden (Abschnitt 4.2). Alternativ kann Gleichung 4.3 um einen weiteren Term erweitert werden, wobei Gewichtungsfaktoren entsprechend der Anteile der jeweiligen funktionellen Gruppen am Gesamtsignal einzuführen sind.

Die physikalische Erwartung hinsichtlich der translatorischen Beweglichkeit von Grundölmolekülen resultiert in einer kontinuierlichen Verteilung des Diffusionskoeffizienten, ähnlich zu Polymerlösungen. Grundlage dieser Annahme ist eine Verteilung der Kettenlänge von Grundölmolekülen. Insbesondere bei mineralölbasierten Schmierstoffen ist dies der Fall, hier finden sich Kettenlängen typischerweise im Bereich C_{15} bis C_{30} . Bei unverdünnten Schmierstoffen sind die Unterschiede in der Diffusion in Abhängigkeit von der Kettenlänge besonders stark ausgeprägt, zudem sind in den spektral aufgelösten Messungen die Bestandteile beispielsweise des CH_2 -Peaks oft nicht voneinander differenzierbar. Ein für Polymerlösungen und auch Schmierstoffe etablierter Weg zur Beschreibung von Magnetisierungszerfällen ist die Anwendung der bereits für Relaxationsmessungen vorgestellten Gammaverteilungsfunktion nach Roeding et al. [109, 112, 113]. Der Ansatz nach Stejskal und Tanner wird um eine Wahrscheinlichkeitsverteilung $P(D)$ erweitert. $P(D)$ wird auch hier durch die Gammaverteilungsfunktion $P_G(D; \kappa; \theta_g)$ konkretisiert. Die Beschreibung der Magnetisierungszerfälle erfolgt schließlich anhand von zwei physikalisch interpretierbaren Modellierungsgrößen: der mittlere Diffusionskoeffizient $\langle D \rangle$ und die Verteilungsbreite σ_D .

$$\frac{M}{M_0} = \int_0^{\infty} P(D) \exp\left(-(\gamma\delta g)^2 D \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right) dD \quad (4.4)$$

$$\frac{M}{M_0} = \left(1 + \frac{(\gamma\delta g)^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right) \sigma_D^2}{\langle D \rangle}\right)^{-\frac{\langle D \rangle^2}{\sigma_D^2}} \quad (4.5)$$

Wird die Gammaverteilungsfunktion bei der Analyse von Diffusionsdaten der CH_2 - und CH_3 -Gruppen eingesetzt, werden die Magnetisierungszerfälle präziser beschrieben. Zu berücksichtigen ist, dass in diesen spektralen Bereichen nicht nur Signale von Grundölmolekülen zu erwarten sind. Viele Additive besitzen alkylierte Reste an ihren funktionellen Gruppen, die Signale im Bereich der CH_2 - und CH_3 -Alkylgruppen mit sich bringen.

4.1.2.1 Geometrische Hinderung: Tortuositätsmodell

In Schmierfetten stellt der Verdicker ein geometrisches Hindernis für Grundölmoleküle und Additive dar. Freie Diffusion gilt streng genommen nur noch für $\Delta \rightarrow 0$ s. In solchen Systemen wird der Diffusionskoeffizient als effektiver Diffusionskoeffizient $D_{\text{eff}}(\Delta)$ beschrieben.

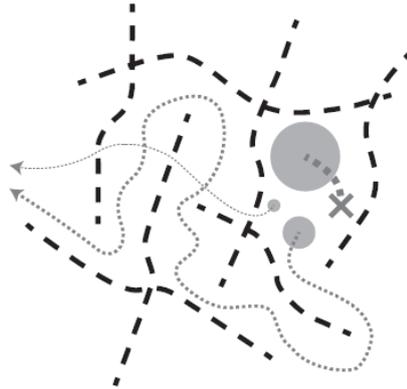


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des Tortuositätsmodells [114]. Die Umwegwahrscheinlichkeit hängt von der Netzwerkstruktur und von der Größe der Gastmoleküle ab. Für kleinere Moleküle ergibt sich eine kleinere Umwegwahrscheinlichkeit und damit eine kleinere Tortuosität τ . Bei den Schmierfetten bildet der Verdicker das Netzwerk, die Gastmoleküle sind Grundöle und Additive.

Motiviert durch die strukturelle Ähnlichkeit zu porösen Strukturen wie zu Hydrogelen wird das Diffusionsverhalten vom Grundöl, das in diesem Fall als Gastmolekül verstanden wird, als Funktion der Diffusionszeit Δ gemessen [12, 115-118]. Der Unterschied zwischen freiem Diffusionskoeffizient und effektivem Diffusionskoeffizient wird über das Tortuositätsmodell quantifiziert. Die Tortuosität wird als Umwegwahrscheinlichkeit beschrieben. Sie hängt von der Größe des Gastmoleküls, der Struktur des Netzwerks und Wechselwirkungen von Gastmolekül und Netzwerk ab (Abbildung 4.4). $\tau = 1$ bedeutet keine geometrische Hinderung und damit freie Diffusion. Eine Tortuosität $\tau > 1$ kann als eine Art Umweg interpretiert werden, der dazu führt, dass ein Gastmolekül einen längeren Weg zurücklegen muss, um einen Ort zu erreichen als im Fall von freier Diffusion. D_{eff} bzw. $\langle D_{\text{eff}} \rangle$ sind entsprechend kleiner als D_0 bzw. $\langle D_0 \rangle$.

Das zur Charakterisierung von porösen Medien wie z. B. Glaskugelschüttungen oder Gesteine entwickelte Tortuositätsmodell nach Latour mittels Padé-Approximation [51] wurde auf Schmierfette adaptiert. Neben den Diffusionskoeffizient D_0 und D_{eff} sowie τ beinhaltet es einen Strukturparameter θ_τ , der das Oberflächen-zu-Volumenverhältnis berücksichtigt, sowie einen Parameter c_τ mit der Dimension einer Zeit, der unter anderem Wechselwirkungen zwischen den Bestandteilen beschreibt (Gleichung 4.6). Beide Parameter sind physikalisch nicht eindeutig auf Schmierfette übertragbar. Sie wurden daher empirisch modelliert und für einen Schmierfetttyp festgelegt, so dass die Alterung quantifizierbar wurde.

$$\frac{D_{\text{eff}}(\Delta)}{D_0} = 1 - \left(1 - \frac{1}{\tau}\right) \cdot \frac{c_\tau \cdot \sqrt{\Delta} + \left(1 - \frac{1}{\tau}\right) \cdot \frac{\Delta}{\theta_\tau}}{\left(1 - \frac{1}{\tau}\right) + c_\tau \cdot \sqrt{\Delta} + \left(1 - \frac{1}{\tau}\right) \cdot \frac{\Delta}{\theta_\tau}} \quad (4.6)$$

Spektral aufgelöste PFG-STE Messungen an unverdünnten Schmierfetten (Abbildung 4.5, a) zeigen wegen reduzierter Beweglichkeit Linienverbreiterungen, die eine chemisch selektive Differenzierung von Grundöl, Verdicker und Additiven unmöglich macht. Die Modellierung der Magnetisierungszerfälle wurde einfach gehalten, um die numerische Stabilität der Modelle zu gewährleisten. Eine bimodale Stejskal-Tanner-Funktion zeigt ausreichend gute Beschreibungen der Zerfälle. Die Messungen als Funktion von Δ ergeben einen größeren veränderlichen effektiven Diffusionskoeffizienten und einen kleineren annähernd konstanten Diffusionskoeffizienten.

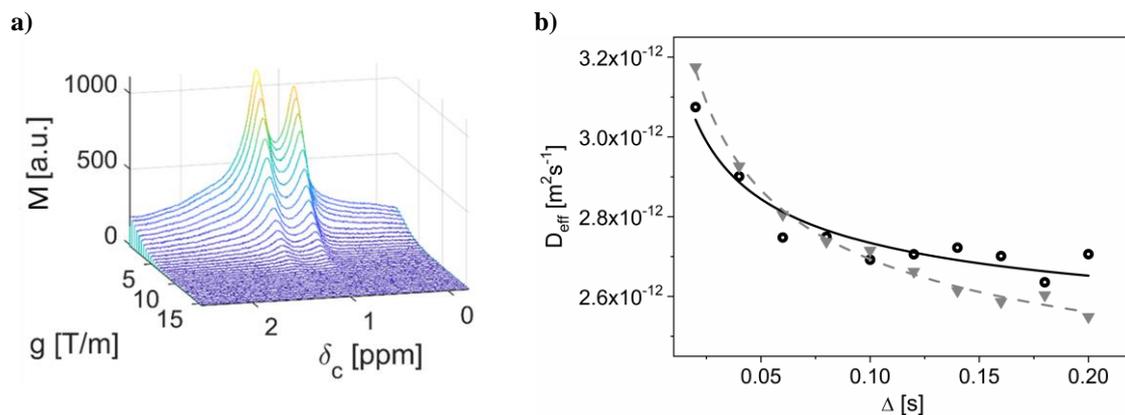


Abbildung 4.5: **a)** Die spektral aufgelösten Magnetisierungserfälle als Ergebnis von Diffusionsmessungen mit der PFG-STE-Pulssequenz erlauben je nach Schmierfetttyp die Analyse von einem oder zwei Signalen, die vorrangig dem Grundöl (CH_2 , CH_3) zuzuordnen sind. **b)** Die Modellierung jeweils mit einer bimodalen Stejskal-Tanner-Funktion resultiert in jeweils zwei effektiven Diffusionskoeffizienten, wobei der kleinere nahezu unabhängig von Δ ist. Die Modellierung von $D_{\text{eff}}(\Delta)$ mit dem Tortuositätsmodell nach Latour et al. [12] beinhaltet zwei empirisch bestimmte Parameter θ_τ und c_τ und als Ergebnis die Tortuosität τ . Am Beispiel zweier Schmierfetttypen zeigt sich, dass die Grundöldiffusion in ihrer Größenordnung ähnlich ist. Das $D_{\text{eff}}(\Delta)$ -Verhalten aber unterscheidet sich und resultiert in unterschiedlichen Tortuositäten (schwarz, Fett 1: $\tau = 2,55$ und grau, Fett 3: $\tau = 2,99$). Die Auswertung der CH_2 -Signale (hier gezeigt) und der CH_3 -Signale resultiert in nahezu identischen D_{eff} , so dass die Ergebnisdiskussion auf die CH_2 -Gruppe beschränkt wird.

In Schmierfetten bildet das Verdickernetzwerk keine Poren mit definierter Geometrie, θ_τ und c_τ werden daher als empirische Parameter ohne physikalische Interpretation in der Modellierung berücksichtigt. Es existieren Alternativen, die das Diffusionsverhalten mit geometrischer Hinderung beschreiben. Ein von Meerwall und Ferguson vorgestelltes Modell ist für poröse Medien wie Membranen entwickelt [119]. Es beinhaltet analog zum Modell nach Latour drei Modellierungsparameter, unter anderem einen Porenradius und eine Permeabilität. Eine Adaption auf Schmierfette zur Beschreibung der Verdickereigenschaft ist nicht signifikant besser geeignet als das Modell nach Latour et al. - die Modellierung der Diffusionsdaten aus Abbildung 4.5 führt zu für Schmierfette physikalisch nicht sinnvollen Porengrößen und Permeabilitäten. Das Beispiel zeigt vielmehr, dass es unterschiedlich motivierte Beschreibungen von Stoffsystemen mit geometrischen Hindernissen für Gastmoleküle gibt. Perspektivisch ist eine dedizierte Modellentwicklung im Hinblick auf Schmierfette denkbar. Ein solches Modell müsste neben der reinen geometrischen Barriere durch die Verdickermoleküle auch mögliche physikalische oder chemische Wechselwirkungen der Bestandteile und insbesondere von Additiven berücksichtigen.

4.1.3 Modellierung von Magnetisierungserfällen: Messungen mit dem V-Sensor

Die Ergebnisse der Charakterisierung der beiden Probenköpfe des V-Sensors sind bei der Modellierung von Magnetisierungserfällen zu berücksichtigen. Der statische Gradient, der ein wichtiger Parameter für die Berechnung von D ist und in Gleichung 3.23 quadratisch eingeht, ist für den 12 mm Probenkopf etwa eine Größenordnung kleiner als im Bereich des 42 mm Probenkopfes. Insbesondere bei unverdünnten Schmierstoffen mit kleinen translatorischen Diffusionskoeffizienten sind die Steigungen im $R_{2,\text{eff}}(\tau_e^2)$ -Diagramm klein. Eine exakte Berechnung von $R_{2,\text{eff}}$ ist daher unbedingt erforderlich, da andernfalls physikalisch nicht interpretierbare negative Steigungen $R_{2,\text{eff}}/\tau_e^2$ resultieren.

Im homogeneren Magnetfeldbereich des 12 mm Probenkopfs reichen kleine Probenmengen für ein vergleichsweise großes S/N aus. Damit gehen numerisch stabilere Modellierungen gegenüber Messungen mit dem größeren Probenkopf einher. Die Anwendung der bimodalen Gammaverteilungsfunktion entlang dem Vorgehen für Relaxationsdatensätze von Messungen mit dem minispec erfüllt die Voraussetzung einer numerisch stabilen und physikalisch sinnvollen Beschreibung der Zerfälle.

Auch die Messdaten unter Verwendung des größeren Probenkopfs können prinzipiell mit der bimodalen Gammaverteilungsfunktion modelliert werden. Ergebnisse, vor allem bei Proben mit kleinen Füllständen und damit einhergehenden kleinem S/N zeigen, dass die Schranken für die vier Modellierungsparameter eng gewählt werden müssen, um die Zerfälle plausibel zu beschreiben. Besonders in der QC und bei Messungen an unbekanntem Proben ist eine robuste Auswertestrategie, die wenig anfällig auf Störgrößen ist, erforderlich. Daher wurden die Messungen mit dem genannten Probenkopf mit einer monoexponentiellen Zerfallsfunktion ausgewertet, die in einer effektiven transversalen Relaxationsrate $R_{2,\text{eff}}$ resultiert. Die Genauigkeit der Modellierung, so werden die Ergebnisse auch in Feldmessungen zeigen (Abschnitt 5.4), ist ausreichend, um die in der Praxis auftretenden und wichtigen Alterungserscheinungen von Schmierstoffen nachzuweisen.

4.2 Auswertung von NMR-Spektren

Die Methode zur Quantifizierung von funktionellen Gruppen in NMR-Spektren hängt von der Art des Experiments und der Anzahl an Signalen im NMR-Spektrum ab. Einzelne definierte Signale ohne Überlagerung anderer Linien werden durch eine Integration über der Basislinie quantifiziert. Das Verhältnis zum Integral der funktionellen Gruppe im frischen Schmierstoff ist dann das Maß z. B. für die Additivalterung. Vor allem in den Heterokernspektren und für vereinzelte Signale im ^1H -Spektrum ist diese Voraussetzung erfüllt.

Bei Signalüberlagerungen, wie sie für die meisten Signale im ^1H -Spektrum beobachtet werden, ist die Spektrenmodellierung notwendig [120]. Alle Einzelsignale im Spektrum, sowohl von verschiedenen funktionellen Gruppen als auch durch J -Kopplungen induzierte Multipletts, werden durch einzelne Linien beschrieben. Während in Flüssigkeiten Lorentz-förmige Linien gemessen werden, entspricht die Linienform von Festkörpern unter anderem wegen der in Abschnitt 3.2.5 beschriebenen Mechanismen der breiteren Gaußlinie. In der Praxis wird oft eine Kombination aus Lorentz- und Gaußlinie, das Pseudo-Voigt-Profil, mit einem Gewichtungsfaktor für beide Anteile gewählt. Die Feinstruktur der Multipletts ist durch die Anzahl an koppelnden Kernen mit der jeweiligen Kopplungskonstante J festgelegt. Für einige Additive wurde das Multiplett des Alkylrests dadurch identifiziert und spezifischer quantifiziert. Für unbekannte Verbindungen oder undefinierte Alkylreststrukturen erfolgte eine Spektrenmodellierung über einen größeren spektralen Bereich. Die Spektrenmodellierung wurde mit der Software MestReNova 10.0.1 durchgeführt.

Für die qualitative Zuordnung von NMR-Signalen zu den funktionellen Gruppen und die Identifikation von Schmierstoffbestandteilen wurden drei Bausteine der chemischen Strukturanalyse genutzt: der Datenbankabgleich der chemischen Verschiebung von Signalen mit potentiellen Schmierstoffbestandteilen; Messungen an hochkonzentrierten, definiert zusammengesetzten Additivpaketen zur Identifikation der chemischen Verschiebung (Spiking); Verknüpfung von Erkenntnissen der NMR-Experimente, bspw. die Identifikation benachbarter funktioneller Gruppen anhand von Kreuzpeaks im zweidimensionalen Spektrum.

4.3 Multivariate Datenanalyse

Im Umgang mit großen Datenmengen, die in vielen Analyseverfahren und auch in der NMR-Spektroskopie gemessen werden, sind Strategien zur Datenreduktion notwendig, um die wesentlichen Informationen herauszuarbeiten. Die Signalzuordnung und -quantifizierung durch die Spektrenmodellierung ist im Kontext

der Additivanalyse in Schmierstoffen nicht immer vollständig möglich, besonders bei Signalüberlagerungen. Außerdem werden zusätzliche Informationen im Spektrum, die etwa aus der Feinstruktur extrahierbar sind, vernachlässigt. Aus den genannten Gründen werden die Methoden der multivariaten Datenanalyse auch im Kontext der Niederfeld-Spektroskopie eingesetzt [121-125]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Software SIMCA 16.0.1.7928 der Firma Sartorius Stedim Data Analytics AB genutzt, um die Veränderungen etwa durch Alterungsprozesse in den NMR-Spektren nachzuweisen und um Korrelationen mit weiteren analytischen Messergebnissen zu etablieren.

4.3.1 Hauptkomponentenanalyse

Ziel der Hauptkomponentenanalyse (engl.: Principal Component Analysis, PCA) ist das Filtern von Informationen aus einer Datenmatrix. Voraussetzung sind Datensätze, deren Vergleich Information in Form von Varianz beinhaltet. Eine Hauptachsentransformation mit dem Ziel einer Maximierung der Varianz resultiert in wenigen, untereinander nicht korrelierten, d. h. mathematisch orthogonalen Faktoren, die mit absteigender Bedeutung die Gesamtvarianz erklären. Dazu wird die Datenmatrix \underline{X} in eine Scorematrix \underline{T} und Loadingmatrix \underline{P}^T sowie dem Residuum \underline{E} zerlegt. Mathematisch ist das Vorgehen ähnlich einer orthogonalen Hauptachsentransformation im n -dimensionalen Raum.

Der Mehrwert für die Schmierstoffanalyse soll am Beispiel der bereits für die Datenmodellierung vorgestellten Proben der ATF-Probenreihe (Abschnitt 4.1) gezeigt werden. Die Datenmatrix der elf Proben umfasst jeweils 32 768 Datenpunkte im ^1H -Spektrum und damit in Summe über 360 000 Zahlenwerte. Besonders für die Proben, die vor dem Getriebeausfall entnommen wurden, sind Unterschiede in den Spektren höchstens zu erahnen (Abbildung 4.6, a). Eine Systematisierung ist, auch wegen fehlender Informationen über die Schmierölszusammensetzung, durch Linienmodellierungen und spektraler Zuordnung kaum möglich. Lediglich für die Probe nach dem Getriebeausfall zeigen sich analog zur Relaxation Alterungserscheinungen, etwa durch veränderte Intensitäten der Signale bei etwa 7,8 ppm und im Bereich [2 ppm ... 3 ppm]. Gegenüber dem Grundölsignal muss betont werden, dass diese Veränderungen nur einen Bruchteil der ^1H -Kerne im Schmieröl betreffen, auch ist die chemische Zuordnung nicht eindeutig. Möglich ist, dass es sich um Alkylreste an einer Sulfonatgruppe (7,8 ppm) und an Thiophosphaten [2 ppm ... 3 ppm] handelt, also um Additive, die als Tribologieverbesserer wirken und altern. Für das Öl mit größter Laufzeit ist außerdem die Linienbreite als Folge von Abrieb vergrößert.

In einer PCA werden vier Hauptkomponenten (engl.: Principal Components, PC) berechnet, die zusammen 98 % der Varianz erklären. Es ist üblich, in der Ergebnisdarstellung die Scorematrix der ersten beiden PC, die die größte Varianz beschreiben, zu wählen. Je nach Zielinformation sind aber auch die weiteren PC zu beachten. Entlang PC 2 ist die Differenzierung der Öle 1 bis 10, die überwiegend der Reihenfolge der Alterung entspricht (Abbildung 4.6, b), möglich. Probe 11, deren ^1H -Spektrum sich signifikant von den anderen Proben unterscheidet, lässt sich durch PC 1 eindeutig differenzieren. Durch entsprechende Strategien der Datenvorbereitung, zu denen das Skalieren und Zentrieren zählt, können Ergebnisse der PCA noch verbessert werden. Detaillierte Informationen finden sich u. a. in [121].

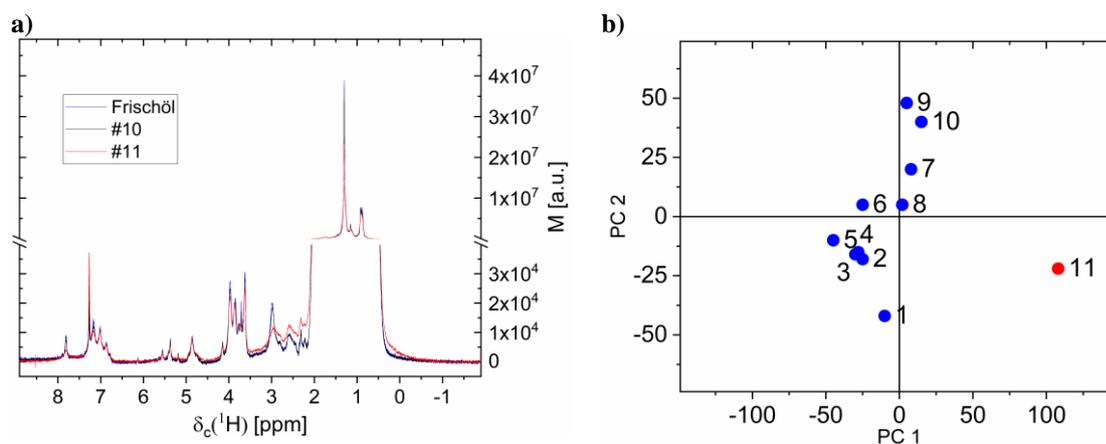


Abbildung 4.6: **a)** ^1H -Spektren dreier beispielhaft ausgewählter ATF-Proben. Die Unterschiede zwischen dem frischen Öl (blau) und der Probe bei $t_{\text{run}} = 50$ h (schwarz) beschränken sich auf kleine Intensitätsänderungen, die einen beginnenden Additivabbau vermuten lassen. Die Probe mit der längsten Laufzeit ($t_{\text{run}} = 61$ h, rot) zeigt markantere Änderungen in Form von breiteren Peaks bei chemischen Verschiebungen von ca. 7.8 ppm und im Bereich [2 ppm ... 3 ppm]. **b)** PCA der ^1H -Spektren. Für die PCA wurde der spektrale Bereich von [0 ppm ... 12 ppm] berücksichtigt. PC 2 ermöglicht eine zeitliche Differenzierung der Ölproben 1 bis 10. Die am stärksten gealterte Probe 11 lässt sich über PC 1 signifikant separieren.

4.3.2 PLS-R

Quantitative Korrelationen werden in der Datenanalyse z. B. über PLS-R-Modelle (engl.: Projection on Latent Structures Regression) gefunden. Zusammenhänge zwischen den Informationen im NMR-Spektrum und einer physikalischen oder chemischen Information aus einer Referenzanalyse werden also gesucht. Additivkonzentrationen, aber auch Ergebnisse anderer Analysen wie Viskosität, TAN, BN oder der FT-IR können mit NMR-Informationen korreliert werden. Die mathematische Beschreibung der PLS-R ist die Verknüpfung der Scorematrix des spektralen Datensatzes mit der ebenfalls mittels PCA transformierten Zielgröße. Dazu stehen mehrere mathematische Verfahren zur Verfügung (z. B. NIPALS) [126].

Mittels Kreuzvalidierung wird die statistische Signifikanz eines PLS-R Modells geprüft. Dazu werden eine größere Datenmenge an Trainingsdatensätzen definiert, das errechnete Modell wird anschließend mit den übrigen Testdatensätzen überprüft. Es wird unter Variation der Test- und Trainingsdatensätze iterativ verfeinert. Ein fertiges PLS-R Modell umfasst in der Praxis häufig hunderte bis tausende Proben und kann durch die zuverlässige Berechnung der Zielgröße eine zusätzliche Analyse erübrigen. Das gefundene Modell muss hinsichtlich seiner Signifikanz bewertet werden. Dazu wird die Varianzanalyse ANOVA (engl.: Analysis of Variance) eingesetzt, mit der signifikante Unterschiede in den Mittelwerten unabhängiger Gruppen geprüft werden. In dieser Arbeit wurde ein von Eriksson et al. [127] vorgestelltes und in der Software zur multivariaten Datenanalyse SIMCA 16 implementiertes Verfahren CV-ANOVA (engl.: Cross Validation - ANOVA) eingesetzt, bei dem die Ergebnisse der Kreuzvalidierung für die Varianzanalyse berücksichtigt werden. Dazu wird ein Nullhypothese aufgestellt, die besagt, dass es zwischen den abhängigen und unabhängigen Variablen keinen statistisch signifikanten Zusammenhang gibt. Eine Alternativhypothese besagt das Gegenteil der Nullhypothese. Ein Signifikanzniveau α_S wird definiert und gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit die Nullhypothese fälschlicherweise abgelehnt werden kann. Häufig wird $\alpha_S = 5\%$ definiert, dieses Kriterium wurde auch in dieser Arbeit definiert. Die Prüfung der Signifikanz des

Modells erfolgt schließlich über den Wert $p_{CV-ANOVA}$. Wenn gilt, dass $p_{CV-ANOVA} < \alpha_S$, wurde ein signifikantes Modell gefunden [127, 128].

4.3.3 Multiblockanalyse

Die beschriebene Vielfalt an Alterungsfaktoren, Zusammensetzungen und Einsatzgebieten der Schmierstoffe legt nahe, dass die PLS-R zwar geeignet ist, um Korrelationen zu finden. Um die Gesamtheit der Alterung in unterschiedlichen Ausprägungen zu beschreiben und die Zusammenhänge der Analysemethoden zu verstehen, erfordert es umfangreichere Modelle. Für Fragestellungen, die eine Vielzahl an Datenmengen unterschiedlichster Dimensionen beinhalten, werden Multiblockverfahren eingesetzt [129, 130]. Das Ergebnis einer Multiblockanalyse ist eine Korrelationsmatrix. Dazu wird die Datenmatrix \underline{X} in Blöcke separiert und für jeden Block die PCA durchgeführt. Für jede PC werden die Blöcke untereinander korreliert, ebenso werden Korrelationen für Blöcke über die Grenzen einer PC hinaus bestimmt. Erfahrungen zeigen, dass besonders die Korrelationen für die ersten PC, die die größte Varianz beschreiben, zur berücksichtigen sind. Analog zur PLS-R wird ein Niveau definiert, dass die Korrelationen hinsichtlich ihrer Signifikanz bewertet. Ist eine signifikante Korrelation gefunden, dann besteht ein systematischer Zusammenhang zwischen zwei Variablen, die in der Praxis z. B. die Ergebnisse von unterschiedlichen Analyseverfahren sein können. Positive und negative Korrelationen werden differenziert. Die Herausforderung besteht darin, trotz unterschiedlicher Datendimension und Größenordnungen alle Datensätze entsprechend ihrer Signifikanz zu berücksichtigen. Auch hier stehen Möglichkeiten der Datenprozessierung und -vorbereitung zur Verfügung. Im Ergebnis hat ein Multiblockmodell das Potential, die Zusammenhänge der Analyseverfahren quantitativ zu erfassen und so das Verständnis über die Schmierstoffe und deren charakterisierende Parameter zu erweitern. Nachdem die diversen Facetten der Schmierstoffalterung und der Nachweis mit der Vielfalt der NMR an mehreren Probenreihen diskutiert wurden, bildet ein umfassendes Multiblockmodell, das nicht auf einen Öltyp begrenzt ist, den Abschluss dieser Arbeit (Abschnitt 7.3). In diesem Kontext wird auch das Vorgehen zur Auswertung und Interpretation eines solchen Modells diskutiert.

5 Schmieröle

5.1 Nachweis der chemischen Zusammensetzung mittels NMR-Spektroskopie

5.1.1 Additive in Schmierölen: Nachweis im NMR-Hochfeld mittels ^1H - und ^{31}P -Spektroskopie

5.1.1.1 ^1H -Spektroskopie

Die ^1H -Spektroskopie detektiert in Schmierölen eine große Zahl an Signalen, die eine chemische Strukturanalyse von Grundölen und Additiven ermöglicht (Abbildung 5.1). Spektren von Schmierölen wurden in mehreren vorangegangenen Arbeiten gemessen [131-133], wobei eine Verdünnung mit deuteriertem Chloroform (99,8 %, Restsignal CHCl_3 : 7,26 ppm) im Massenverhältnis 1:2 und das anschließende Abschmelzen der Proben unter Vakuum ein etablierter Weg der Probenvorbereitung ist. Die Zuordnung der Signale erfolgte im Wesentlichen über Datenbanken, Erfahrungswerte oder Kenntnis über die chemische Zusammensetzung.

Die größten Signalintensitäten werden für die CH_2 - und CH_3 -Gruppen gemessen, die dem Grundöl in überwiegenderem Maße, aber auch Additiven zuzuordnen sind. Bei höheren chemischen Verschiebungen finden sich teilweise spezifische Signale von Alkylresten an funktionellen Gruppen von Additiven. Anhand der Feinstruktur ist die chemische Strukturanalyse des Alkylrests in der Nähe der funktionellen Gruppe möglich. Bei mineralischen Grundölen sind sie überlagert von deren olefinischen und aromatischen Gruppen. Für manche Signale werden sehr große Linienbreiten gemessen, so dass das Signal kaum von der Basislinie unterscheidbar ist. Diese Beobachtung findet sich z. B. für Signale von dispergierenden Additiven (Ca-Sulfonat) und von NH_2 -Gruppen. Signale im Bereich bei etwa 0 ppm deuten auf Si-haltige Verbindungen hin. Dabei handelt es sich entweder um Entschäumer oder Rückständen von Pasten, Legierungen und anderen Verunreinigungen, die auch schon im Frischöl vorliegen können.

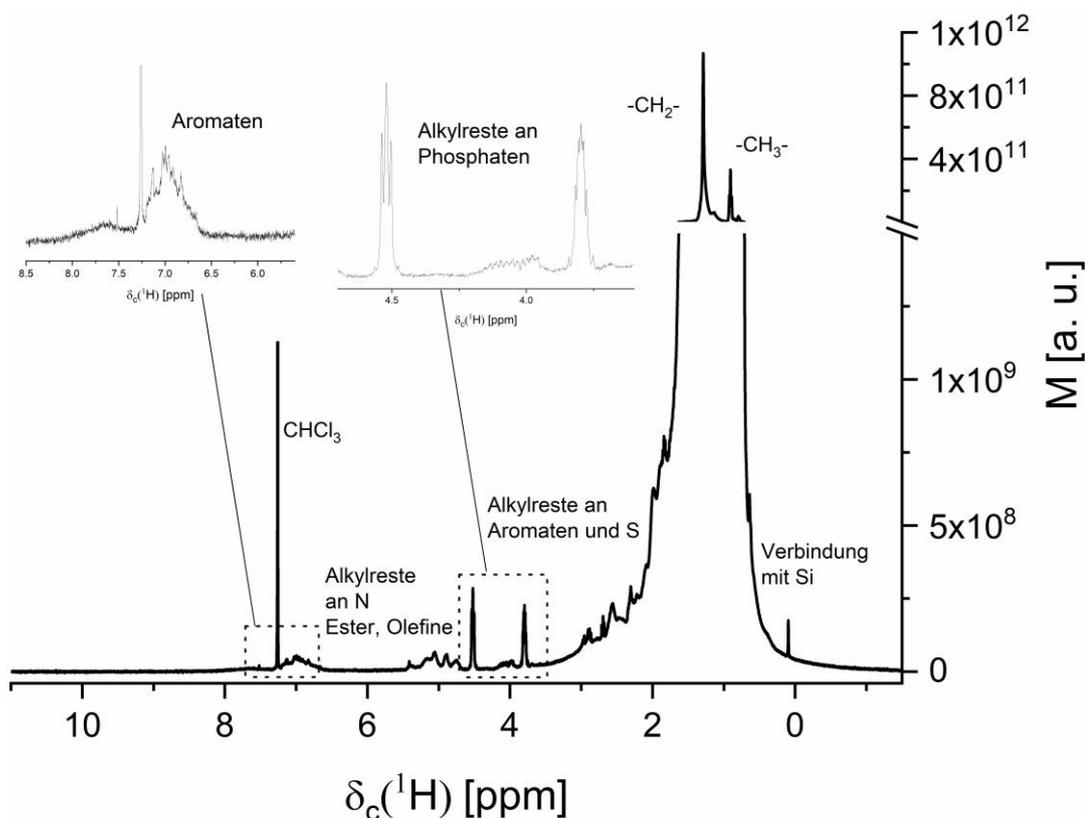


Abbildung 5.1: Das ^1H -Gesamtspektrum eines frischen Getriebeöls (300 MHz, verdünnt in CDCl_3) ist durch eine große Zahl an Signalen in verschiedenen Größenordnungen gekennzeichnet. Dominant sind die Methylengruppen (CH_2) und Methylgruppen (CH_3), die sich sowohl in Grundölen als auch Additiven finden. Die weiteren Signale im Spektrum lassen sich z. B. Alkylgruppen an Heterokernen wie N oder P und damit Additiven zuordnen. Anhand der Feinstruktur ist eine chemische Strukturanalyse des Alkylreste möglich. Das Triplettsignal bei 4,55 ppm repräsentiert ^1H -Kerne in Nachbarschaft zu einer Methylengruppe. Das Signal bei 3,8 ppm ist ein Septett, das mit großer Wahrscheinlichkeit einer verzweigten Alkylkette zuzuordnen ist. Aromatische funktionelle Gruppen zeigen wegen J -Kopplungen über drei und vier Bindungen eine größere Zahl an Signalen, die Additiven und mineralischen Grundölen zuzuordnen sind. Zudem finden sich in den Spektren teilweise Signale mit großen Linienbreiten wie bei etwa 7,7 ppm.

Der größte Teil der Additivverbindungen in Schmierstoffen enthält funktionelle Gruppen mit ^1H -Kernen, meist als Alkylgruppen. Motoröle enthalten in den meisten Fällen die höchsten Additivkonzentrationen und eine generell große Anzahl an Additivverbindungen. In den ^1H -Spektren werden mehr Signale und Signalüberlagerung gemessen. Eine vollständige Zuordnung aller Signale, die die Feinaufspaltung als Folge der homonuklearen J -Kopplung ebenso wie ^{13}C -Satelliten beinhaltet, erfordert einen größeren Modellierungsaufwand im Vergleich zu ^1H -Spektren von Getriebeölen mit meist weniger Signalen. Allerdings ist eine vollständige Zuordnung besonders im Hinblick auf die Analyse der Alterung nicht zwingend erforderlich. Wesentlich ist der Nachweis von Verbindungen, deren Alterung die Schmierstoffqualität verändert. Die Übersicht (

Tabelle 5.1) enthält die im Rahmen dieser Arbeit identifizierten und gemessenen Additivsignale. Länge und Verzweigungsgrad der Alkylreste variieren, so dass für die meisten Verbindungen ein Bereich der chemischen Verschiebung angegeben ist. Ein Ziel dieser Arbeit besteht darin, Schmierstoffe mit realitätsnahen Alterungserscheinungen zu untersuchen und die Probenbasis nicht auf eine definierte und systematisierte, sondern möglichst umfassende und repräsentative Schmieröltypen zu erweitern. Daher werden weitere NMR-Spektroskopieexperimente eingesetzt, um die Informationen zu bündeln und Additive auch in unbekanntem Schmierstoffen nachzuweisen.

Tabelle 5.1: Übersicht zu mittels ^1H -Spektroskopie nachgewiesenen Additiven in Schmierstoffen und deren Funktion. Da die Alkylreste produktspezifisch sind und sich $\delta_c(^1\text{H})$ dadurch ändert, wird für einige Additive ein Bereich einer chemischen Verschiebung angegeben. Mehrere Additive wurden mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bereits nachgewiesen, wobei in der Literatur oft hochkonzentrierte Verbindung und deren Verhalten als Funktion von Alterungseinflüssen untersucht wird [132, 134-136].

Bereich von $\delta_c(^1\text{H})$ [ppm]	Verbindung	Funktion
7,5 ... 8,0	Calcium-Sulfonat	Reibungsverminderer / Detergent
7,5 ... 7,7	Natrium-Sulfonat	Reibungsverminderer / Detergent
1,7 ... 2,0	Dicyclohexylamin	Korrosionsinhibitor AW/EP-Additiv /
3,8 ... 4,2	Zinkdialkyldithiophosphat	Korrosionsinhibitor / Oxidationsinhibitor
6,8 ... 7,2	Triphenylphosphorothionat	AW/EP-Additiv
3,8 ... 4,2	Molybdändithiophosphat	Multifunktionsadditiv
2,5		
3,5 ... 4,0	Aminphosphat	AW/EP-Additiv / Korrosionsinhibitor
8 ... 10		
4,1 ... 4,5	Geschwefeltes Olefin	AW-Additiv
3,5 ... 4,5	Bernsteinsäurehalbester	Korrosionsinhibitor
6,8 ... 7,5	Phenylische Verbindungen	Oxidationsinhibitor

5.1.1.2 ^{31}P -Spektroskopie

Die ^{31}P -Spektroskopie ist zum Nachweis von vielen AW/EP-Additiven, die oft funktionelle Gruppen mit P-Kernen besitzen, geeignet. Die größere spektrale Dispersion gegenüber der ^1H -Spektroskopie bei einer natürlichen Isotopenhäufigkeit von 100 % für ^{31}P macht diese Form der Heterokern-NMR besonders attraktiv. Ziel bisheriger Untersuchungen war u. a. die Analyse von Alterungspfaden von Phosphaten bei thermischer Beanspruchung, häufig an hochkonzentrierten Additivpaketen [41, 136, 137]. In dieser Arbeit stehen reale Schmierstoffe mit teilweise unbekannter Zusammensetzung im Fokus. Die chemische Struktur von Thiophosphaten (TP) ist vielfältig: Sowohl das Verhältnis aus Bindungen von P mit S bzw. O als auch die Struktur der Alkylreste unterscheidet sich. Durch die Literaturstudie in Kombination mit Datenbankabgleichen an vergleichbaren Verbindungen und der Messung von Additivpaketen konnte die Übersicht über ^{31}P enthaltende zusammengestellt werden (Tabelle 5.2 und Abbildung 5.2).

Tabelle 5.2: Zuordnungen der chemischen Verschiebung im ^{31}P -Spektrum $\delta_c(^{31}\text{P})$ zu den phosphorhaltigen Verbindungen, die in Kombination aus Literaturstudium [41, 138, 139], Datenbankabgleich und der Messung von Additivpaketen zusammengestellt wurde. R und R' bezeichnen Alkylreste mit unterschiedlichen Längen und Verzweigungsgraden, Ph eine phenylische Gruppe.

Bereich von $\delta_c(^{31}\text{P})$ [ppm]	Verbindung	Funktionelle Gruppe und Position des ^{31}P
90...120	Molybdändithiophosphat	$(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S Mo S}(\text{S})\text{P}(\text{OR}')_2$
94...103	Zinkdialkyldithiophosphat	$(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{S Zn S}(\text{S})\text{P}(\text{OR}')_2$
90...96	O,O,O-Trialkyl-Dithiophosphat	$(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{OR}'$
86...96	O,O,S-Trialkyl-Dithiophosphat	$(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{SR}'$
86...87	Dialkyl-Dithiophosphorsäure	$(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{SH}$
68	Trialkyl-Thiophosphat	$(\text{RO})_3\text{P}(\text{S})$
54	Triphenyl-Phosphorotioat	$(\text{PhO})_3\text{P}(\text{S})$
53...55	O,S,S-Trialkyl-Dithiophosphat	$(\text{RO})\text{P}(\text{O})(\text{SR}')_2$
28	Dialkylthiophosphat	$(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{O}$
-5...+30	Aminphosphate	$(\text{RO})_2\text{P}(\text{O})\text{O}(\text{NR}_2')$ $(\text{RO})_2\text{P}(\text{S})\text{O}(\text{NR}_2')$
-8...+10	Phosphorsäuren	$(\text{RO})_2\text{POOH}$
-18...-16	Triphenylphosphat	$(\text{PhO})_3\text{P}(\text{O})$

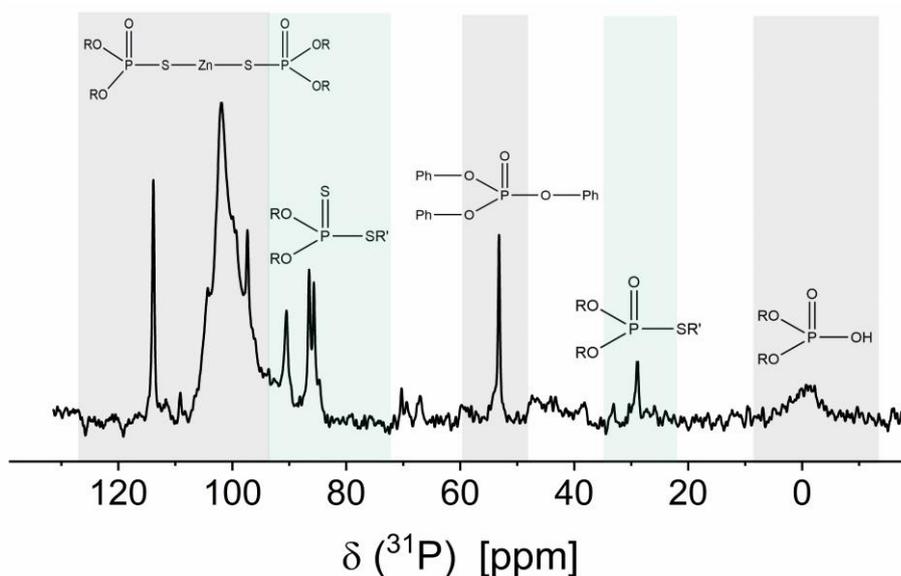


Abbildung 5.2: In Schmierstoffen finden sich oft Additive, die ^{31}P enthalten, wie das Beispiel des Getriebeöls zeigt (400 MHz-Spektrometer). Die große spektrale Dispersion erlaubt einen selektiven Nachweis, wobei im Bereich $\delta_c(^{31}\text{P}) > 80$ ppm Linienüberlagerungen möglich sind. Das Polyphosphat (ca. 0 ppm) ist ein Produkt der TP-Alterung.

Damit sind auch in Schmierstoffen mit unbekannter Zusammensetzung Nachweise dieser Verbindungen möglich. Besonders im spektralen Bereich $\delta_c(^{31}\text{P}) > 80$ ppm ist die Zuordnung nicht eindeutig und hängt auch von der Struktur der Alkylreste ab (Abbildung 5.2). Die Kombination mit der Elementanalyse, die unter anderem Mo und Zn ausweist, gibt einen Hinweis auf den Phosphattyp.

5.1.2 Analyse des Grundöls mittels ^{13}C -Spektroskopie

^{13}C -Kerne kommen in Schmierstoffen fast ausschließlich als Kohlenwasserstoff in Form von Alkylketten vor. Prinzipiell werden dieselben funktionellen Gruppen wie im ^1H -Spektrum nachgewiesen. Der Mehrwert besteht in der größeren spektralen Dispersion. Bei langkettigen Kohlenwasserstoffen ist eine eindeutigere Differenzierung von Alkylgruppen in Abhängigkeit von ihrer Position im Kohlenwasserstoff möglich.

Das Spektrum eines Getriebeöls (synthetisches Grundöl) ist im klassischen Einpulsexperiment durch über 30 Signale im spektralen Bereich [10 ppm...40 ppm] gekennzeichnet (Abbildung 5.3). Die Zuordnung der Signale wird durch das APT-Experiment (engl.: Attached Proton Test) erleichtert (rot). Die Signalmultipletts als Folge der $^1J_{\text{H-}^{13}\text{C}}$ -Kopplung kollabieren hin zu einem Signalingulett. Die Signalphase der CH- und CH_3 -Gruppen unterscheidet sich gegenüber den CH_2 -Gruppen um 180° . Markant in langkettigen Kohlenwasserstoffen sind die terminalen CH_3 -Gruppen (14,5 ppm) und die CH_2 -Gruppen in Nachbarschaft zur CH_3 -Gruppe (22,5 ppm). Die übrigen CH_2 -Signale der funktionellen Gruppen in der Kettenmitte erstrecken sich über einen spektralen Bereich $\delta_c(^{13}\text{C}) \in [25 \text{ ppm} \dots 35 \text{ ppm}]$. Das S/N ist im APT-Experiment im Vergleich zum Einpulsexperiment um das bis zu Fünffache größer – abhängig von der Anzahl koppelnder ^1H -Kerne. Eine Quantifizierung ist im APT-Experiment nicht möglich, sie erfordert eine Reduktion der ^1H -Entkopplungssequenz auf die Dauer der Signalakquisition (z. B. „Inverse Gated Decoupling“ Pulssequenz).

Die ^{13}C -Spektren (APT-Experiment) von Schmierölen auf mineralischer (blau) und synthetischer (rot) Grundölbasis ermöglichen eine Differenzierung dieser beiden Grundöltypen (Abbildung 5.3, b). In beiden Spektren finden sich Signale mit einem Phasenunterschied von 180° . Im Fall des mineralischen Grundöls sind es CH_3 -Gruppen bei 14,5 ppm, 20,5 ppm und 27,5 ppm sowie eine tertiäre CH-Gruppe bei 33,2 ppm. Markant ist vor allem der Bereich bei $\delta_c(^{13}\text{C}) > 110$ ppm, hier finden sich Signale von aromatischen Verbindungen, die im synthetischen Grundöl nicht zu finden sind (das synthetische Grundöl ist ein PAO, also ein mehrfach verzweigter Kohlenwasserstoff). Die tertiären CH-Gruppen im Bereich [34 ppm ... 43 ppm] sind als solche anhand ihrer chemischen Verschiebung im ^{13}C -Spektrum und durch Kopplungsexperimente (HSQC und HMBC) mit großer Wahrscheinlichkeit identifiziert. Sie belegen die Verzweigungen der Kohlenwasserstoffketten vor allem in PAO. Eine vergleichbare spektrale Signatur findet sich auch bei anderen PAO, während in synthetischen Grundölen ohne Verzweigung nur CH_3 -Gruppen mit einer Phasendifferenz von 180° gemessen werden. Signale von Additiven, deren Alkylreste verzweigt sind oder aromatische Strukturen enthalten, sind für die Interpretation der ^{13}C -Spektren ebenfalls zu berücksichtigen.

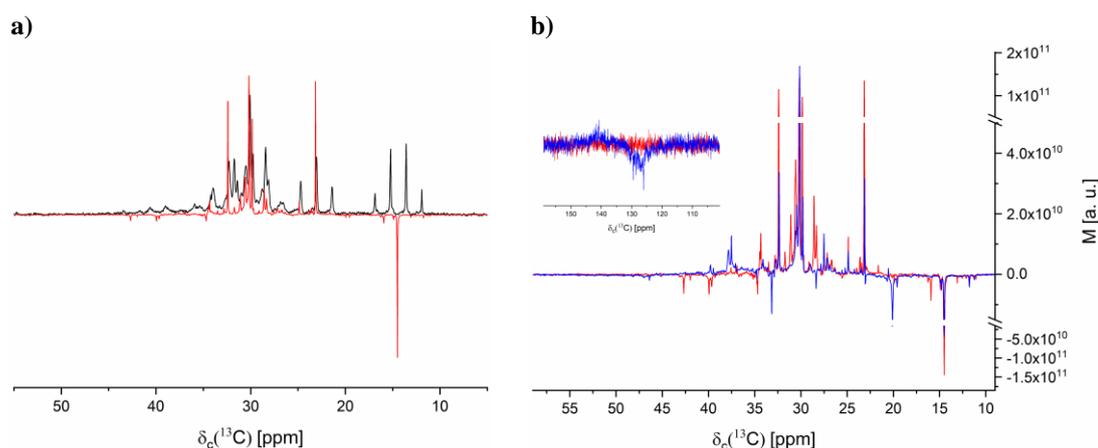


Abbildung 5.3: **a)** Das ^{13}C -Spektrum eines frischen, synthetischen Getriebeöls zeigt eine große Anzahl differenzierbarer Signale (schwarz), wobei sich die Signatur durch das APT-Experiment vereinfacht (rot). Multipletts als Folge von J-Kopplungen mit ^1H -Kernen kollabieren zu einem Singulett, Signale von CH_2 -Gruppen haben gegenüber CH - und CH_3 -Gruppen eine Phasenverschiebung von 180° . **b)** Synthetisches (rot) und mineralisches (blau) Grundöl werden z. B. anhand von Signalen im ^{13}C -APT-Spektrum im aromatischen Bereich ($\delta_c(^{13}\text{C}) > 110$ ppm) differenziert. Die Signale von tertiären CH -Gruppen im synthetischen Grundöl bei $\delta_c(^{13}\text{C}) > 35$ ppm deuten auf ein verzweigtes PAO hin.

Die Kettenlängenverteilung von Grundölen und insbesondere von mineralischen Grundölen wird anhand der Verteilungsbreiten von Diffusionskoeffizienten und Relaxationsraten deutlich. Sie ist ein Qualitätskriterium für Schmierstoffe. Zum Nachweis von Alterungspfaden ist Kenntnis über die exakte Verteilung nicht zwingend erforderlich. Die ^{13}C -Spektroskopie eignet sich unter diesen Rahmenbedingungen hauptsächlich zum Nachweis von Veränderungen der chemischen Grundölstruktur. Die in der Literatur teilweise beschriebenen Prozesse der Grundöloxidation oder Cracken der Kohlenwasserstoffe [46, 140, 141] würden das Integralverhältnis der funktionellen Alkylgruppen verändern. Die von solchen Veränderungen betroffene Bindung wäre im NMR-Spektrum detektierbar. Ein solcher Nachweis war bei keiner der in dieser Arbeit gemessenen Proben möglich, die Diskussion zu dieser Beobachtung wird in Abschnitt 5.2.2 weitergeführt.

5.1.3 Konformationen von ZDDP

Von ZDDP sind zwei Konformationen („neutral“, nZDDP und „basic“, bZDDP) bekannt, wobei bei der neutralen Konformation noch zwischen Dimeren und Monomeren unterschieden werden muss [137, 142]. In der ^{31}P -Spektroskopie sind die Konformationen dieses Additivs unterscheidbar. Die Korrelation zum ^1H -Spektrum in Form der Kreuzpeaks im HMBC-Spektrum ist die Grundlage für eine Differenzierung auch im eindimensionalen ^1H -Spektrum (Abbildung 5.4). Je nach Hersteller unterscheiden sich Strukturen der Alkylreste, die chemische Verschiebung der Signale im ^1H -Spektrum unterscheidet sich dementsprechend um bis zu 1,5 ppm. Das HMBC-Experiment ist daher für in Abhängigkeit vom Öltyp einzusetzen, um den Nachweis der Konformationen auch im ^1H -Spektrum zu erbringen.

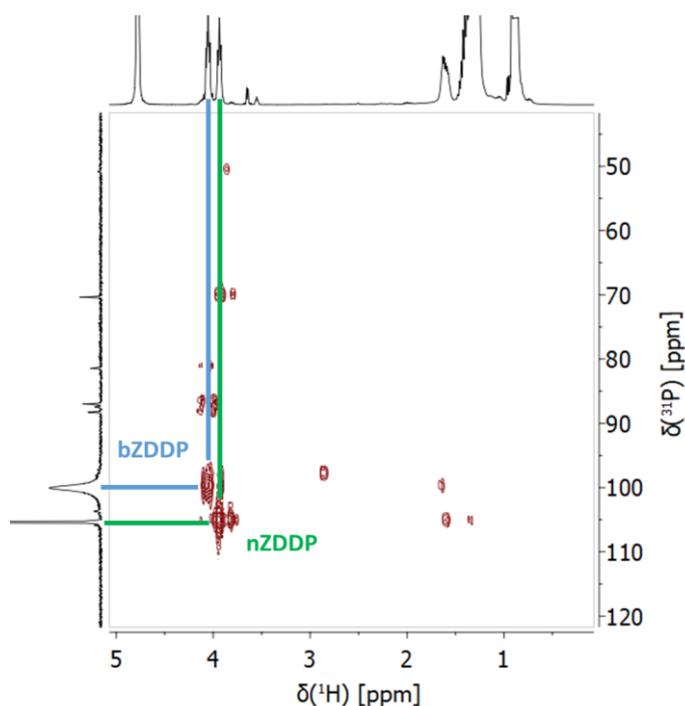


Abbildung 5.4: Zweidimensionales ^1H - ^{31}P -HMBC-Spektrum von ZDDP, hochkonzentriert in einem Grundöl. Der Nachweis von nZDDP und bZDDP wird in der ^{31}P -Spektroskopie erbracht. Durch die Zuordnung der Kreuzpeaks ist die Differenzierung der beiden Konformationen auch im ^1H -Spektroskopie möglich: Das Signal bei höherer chemischer Verschiebung ist bZDDP zuzuordnen.

5.1.4 Transfer zur Niederfeld-Spektroskopie

Der größeren Sensitivität der Hochfeld-Geräte stehen im Vergleich zu Niederfeldspektrometern größere Anschaffungs- und Unterhaltskosten gegenüber, wobei auch Sicherheitsaspekte zu berücksichtigen sind. Außerdem verfügen viele Geräte im Niederfeld noch nicht serienmäßig über Spulen zur Messung von Heterokernen, wengleich in naher Zukunft Heterokernexperimente auch im Niederfeld zur Standardausstattung gehören und z. B. von den Firmen Magritek und Oxford bereits angeboten werden [143].

Additive in hochkonzentrierten Paketen können analog zum Hochfeld allesamt auch im Niederfeld nachgewiesen werden. In praxisnahen Konzentrationen ist die Detektion von Alkylresten insbesondere bei chemischen Verschiebungen $\delta_c(^1\text{H}) < 3$ ppm teilweise nicht mehr eindeutig (Abbildung 5.5). Neben dem bei 80 MHz im Vergleich zu 400 MHz kleinerem S/N sind die J -Kopplungen ursächlich, da J unabhängig von B_0 ist. In der Konsequenz ist die Verteilung der Grundölsignale entlang $\delta_c(^1\text{H})$ mit ihren ausgeprägten J -Kopplungen größer, was zu mehr Linienüberlagerungen führt. Hinzu kommt die Feinaufspaltung der Additivsignale, die im Niederfeldspektrum einen größeren spektralen Bereich einnimmt.

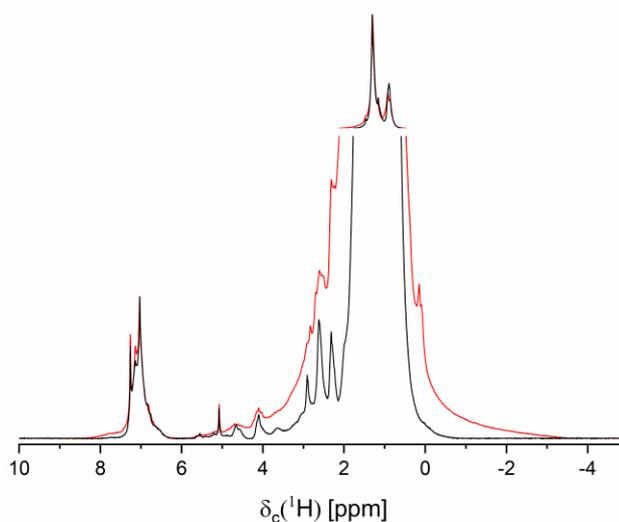


Abbildung 5.5: Die $^1J_{\text{IH-IH}}$ -Kopplungen im 80 MHz Spektrum sind eine Ursache für die größere Verteilung der Linien im 80 MHz Spektrum (rot), besonders im Bereich der Grundölsignale, aber auch von Signalen funktioneller Gruppen von Additiven (z. B. TP, 4,7 ppm). Im Vergleich zum 400 MHz Spektrum (schwarz) sind einige Signale des frischen Getriebeöls im Bereich [2 ppm ... 4 ppm] vom Grundölsignal überlagert.

5.1.5 Schnelle zweidimensionale Spektroskopie

Die Rahmenbedingungen, die für eine Etablierung im Laboralltag erfüllt werden müssen, beinhalten neben einer möglichst einfachen Messdurchführung und objektiven Auswertung der Messergebnisse auch den Aspekt von möglichst schnellen Messungen. Der Probendurchsatz muss ausreichend groß sein, damit Anschaffungs- und Unterhaltskosten eines NMR-Geräts durch den Mehrwert der Analysen aufgewogen werden.

Neben der chemischen Vielfalt der Additivverbindungen variiert auch deren Konzentration im frischen Schmierstoff. Einzelne Verbindungen sind mit $c < 0,1$ % w/w konzentriert, erfüllen aber dennoch wichtige Aufgaben. Ein Nachweis im NMR-Spektrum ist besonders im Fall von Linienüberlagerungen erschwert. Für diesen Fall sind COSY-Spektren ein wichtiges Hilfsmittel. Der Vergleich eines frischen Getriebeöls mit einer gealterten Probe unterstreicht den Mehrwert der zweidimensionalen Spektroskopie, auch im Hinblick auf die QC. Im eindimensionalen Spektrum sind Unterschiede in mehreren Bereichen des Spektrums zu erkennen (Abbildung 5.6), insbesondere bei etwa 7 ppm, 5,4 ppm und 3 ppm. Auch in den Ausläufern des Signals bei 4 ppm bestehen Unterschiede zwischen Frisch- und Altöl.

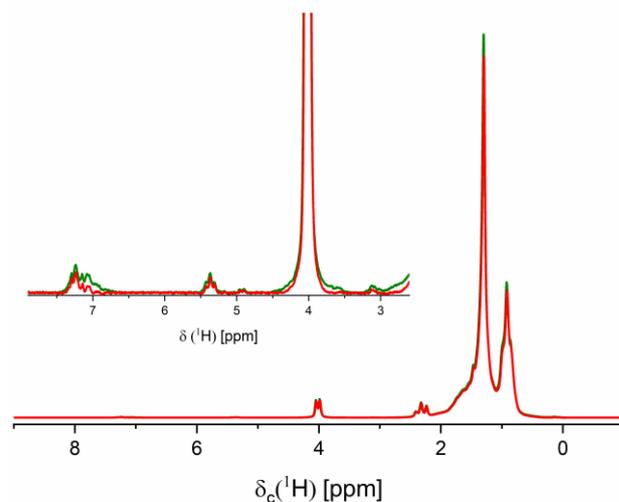


Abbildung 5.6: Die Gesamtspektrum einer frischen (grün) und gealterten Getriebeölprobe (rot) zeigen keine signifikanten Veränderung für die chemische Zusammensetzung. Im vergrößerten Ausschnitt sind kleinere Intensitäten mehrere Signale im Altöl erste Anzeichen für die Additivalterung.

Das ^1H - ^1H -COSY-Spektrum des Frischöls zeigt mindestens drei Kreuzpeaks für die funktionelle Gruppe bei 4 ppm (Abbildung 5.7, a): zwei überlagerte Signale von funktionellen Gruppen und damit wahrscheinlich von unterschiedlichen Additiven. Einer der Kreuzpeaks ist im gealterten Getriebeöl kaum detektierbar (Abbildung 5.7, b), was eine annähernd vollständige Umsetzung dieses Additivs bedeutet. Das Beispiel zeigt den Mehrwert der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie. Eindimensionale ^1H -Experimente ergeben bereits wichtige Informationen über die chemisch-strukturelle Alterung, für eine umfassendere Interpretation ist zweidimensionale NMR empfehlenswert. Deutlich wird das z. B. auch an den ausgeprägten Kopplungen im Bereich der aliphatischen Signale und besonders bei den Kopplungen funktioneller Gruppen in aromatischen Strukturen. Zwar finden sich im gezeigten Beispiel dort keine Veränderungen, doch durch detektierbare Kopplungen über drei und vier Bindungen sind die Diagonalpeaks ausgeprägt und sensitiv auf die chemische Zusammensetzung.

NUS ermöglicht eine Beschleunigung der an sich zeitaufwändigen COSY-Messungen. Die Beispiele (Abbildung 5.7) wurden mit einer Sampling Rate von 25 % im Vergleich zu den 256 Inkrementen im Referenzexperiment durchgeführt. Die Messzeit verkürzt sich von 80 min auf 20 min, ein Einsatz im Analyselabor ist zumindest an Stichproben möglich.

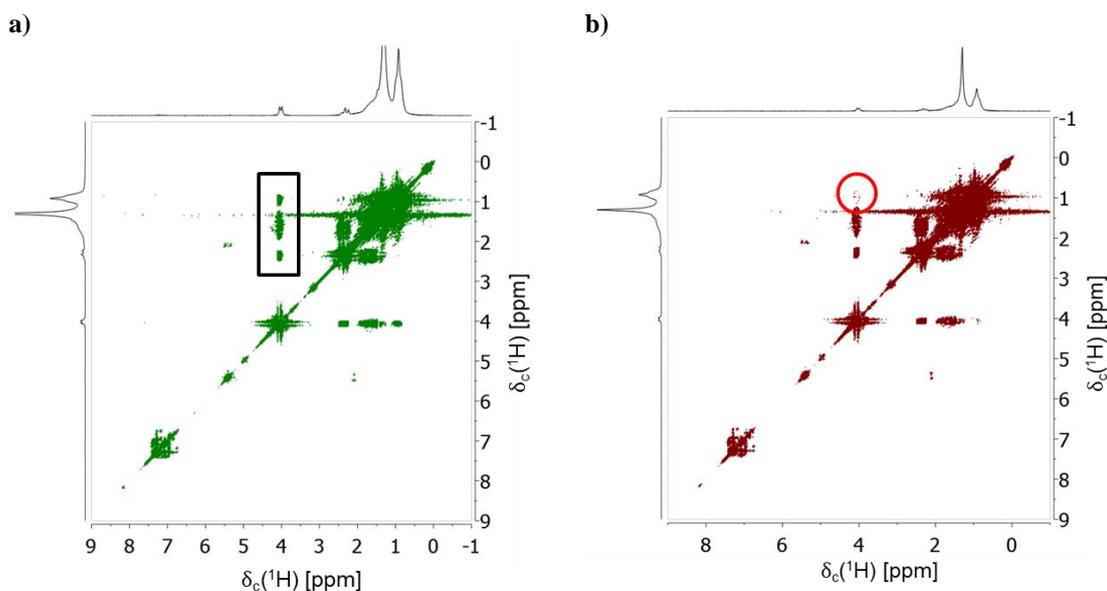


Abbildung 5.7: Die Detektion von chemisch-strukturellen Veränderungen am Beispiel der beiden Proben aus Abbildung 5.6 wird durch COSY-Experimente erleichtert. Zum Signal bei 4 ppm finden sich im Frischöl (a) drei Kreuzpeaks auf beiden Seiten der Diagonalen – ein Indiz für überlagerte Signale unterschiedlicher funktioneller Gruppen. Einer der Kreuzpeaks ist im Altöl (b) kaum zu erkennen, was auf eine vollständige Alterung eines Additivs hindeutet. Die Messzeit wurde mittels NUS von 60 min auf 20 min reduziert.

5.1.6 NMR-Diffusion zum Nachweis von Additiven

Die Mobilität von Additiven im Schmierstoff ist laut den Angaben von Schmierstoffherstellern einer der für die Schmierstoffqualität wichtigen Faktoren. Ziel ist für die meisten Verbindungen eine homogene Verteilung der Additive über das gesamte Schmierstoffvolumen hinweg. Besonders für die Tribologieverbesserer muss die translatorische Beweglichkeit ausreichend groß sein, damit die Verbindungen an die metallischen Oberflächen diffundieren und in der Folge binden können. Auch für die dispergierenden Additive und Detergentien, die Verunreinigungen binden und Ablagerungen vorbeugen, ist eine ausreichende translatorische Beweglichkeit notwendig. Gleichzeitig muss sichergestellt sein, dass insbesondere in Fetten die Additive nicht nach kurzen Betriebszeiten in Folge des Ausblutens vollständig aus dem Schmierstoff ausgetragen werden. Die translatorische Beweglichkeit von Additiven wird in der NMR mit Diffusionsmessungen direkt untersucht. Zwingende Voraussetzung dafür ist der Nachweis der funktionellen Gruppen im NMR-Spektrum.

Ein erster Schritt sind Diffusionsmessungen an verdünnten Schmierstoffen. Zwar ist das Diffusionsverhalten von Additiven unter Verdünnung nicht repräsentativ für ihr Verhalten im realen Schmierstoff, der Mehrwert liegt in dem Beitrag zur Strukturanalyse. In der organischen Chemie werden z. B. im Rahmen von „Diffusion Ordered Spectroscopy“-Experimenten Diffusionseigenschaften zur spektralen Zuordnung von Signalen eingesetzt. Auch für Schmierstoffe hilft die zusätzliche Dimension der Diffusion beim Nachweis der chemischen Zusammensetzung und der Identifikation von Additiven. Die Diffusionsmessung an einer verdünnten Schmierölprobe zeigt einen schnelleren Magnetisierungszerfall des Signals bei etwa 3,5 ppm (Abbildung 5.8). Anstatt der ILT als häufig eingesetzte Analysemethode wurden die Signalzerfälle der funktionellen Gruppe durch Modellierungsfunktionen nach Stejskal und Tanner und die übrigen Signale

mit der Gammaverteilungsfunktion ausgewertet. Wie in Abschnitt 4.1 diskutiert ist die Auswertung numerisch stabiler und hier adäquat. Während der Diffusionskoeffizient für alle weiteren Signale, die den funktionellen Gruppen des synthetischen Grundöls zugeordnet werden, annähernd identisch ist, kann das Additiv Aminphosphat eindeutig anhand der größeren translatorischen Mobilität identifiziert werden.

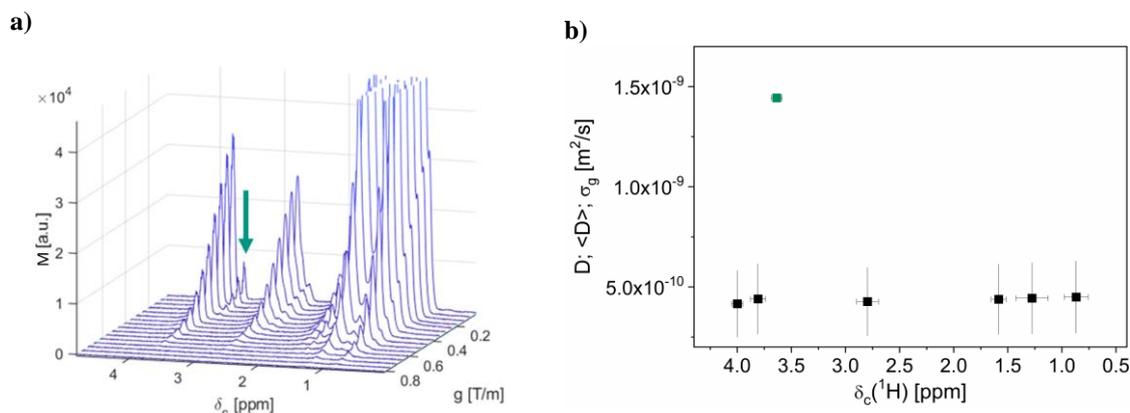


Abbildung 5.8: **a)** Das spektral aufgelöste PFG-STE-Experiment (400 MHz) an einem in CDCl_3 verdünnten, synthetischen Schmierstoff führt zu Magnetisierungszerfällen, die durch eine Modellierungsfunktion nach Stejskal und Tanner (Additivsignal) bzw. mit der Gammaverteilungsfunktion (Grundölsignale) modelliert wurden. **b)** D bzw. $\langle D \rangle$ sind als Funktion von $\delta_c(^1\text{H})$ aufgetragen, zusätzlich ist der Integrationsbereich eingezeichnet. Das Experiment trägt zur Strukturanalyse bei: Das Signal des mobilen Additivs (Aminphosphat) ist von den übrigen Grundölsignalen durch den größeren Diffusionskoeffizienten unterscheidbar.

Die große Herausforderung bei unverdünnten Schmierstoffen besteht in der spektralen Auflösung zum Nachweis der funktionellen Gruppen. In den meisten der untersuchten Schmierstoffproben sind funktionelle Gruppen von Additiven ohne Probenverdünnung kaum nachweisbar. Eine Alternative bietet die Probenentemperierung. Wie das Beispiel der Schmierfette in Abschnitt 6.2 zeigen wird, führen höhere Temperaturen zu ausgeprägteren spektralen Details. Gleichzeitig wird das Diffusionsverhalten bei betriebsrelevanten Temperaturen untersucht. Auch Diffusionsmessungen an Heterokernen, optional bei verschiedenen Proben Temperaturen, leisten den Nachweis der Additivediffusion. Am Beispiel von ZDDP ist gezeigt, dass die Ergebnisse des ^{31}P -PFG-SE-Experiments an einem ZDDP-Additivpaket im vergleichbaren Diffusionskoeffizient ($D = 3,7 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$) resultiert wie im ^1H -PFG-STE-Experiment, bei dem das Signal des Alkylrests an der funktionellen Phosphat-Gruppe ausgewertet wurde ($D = 3,6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$).

5.2 Chemisch-strukturelle Alterung von Additiven

5.2.1 Alterungsmechanismen von ^{31}P -haltigen Additiven

Insbesondere bei Getriebeölen ist die Alterung von Additiven neben metallischem Abrieb ein dominierender Alterungsfaktor. In der etablierten Ölanalytik stehen Methoden wie die Elementanalyse zur Verfügung, eine chemisch selektive Detektion von Abbaupfaden von Additiven ist meistens aber nicht gegeben. Durch die Quantifizierung von NMR-Signalen spezifischer funktioneller Gruppen wird die Additivalterung detektiert und beschrieben. Grundlage dafür ist der in Abschnitt 5.1 beschriebene Nachweis von Additiven in frischen Schmierölen. Phosphorhaltige Additive sind wie erwähnt ein wesentlicher Bestandteil von vielen Getriebeölen, so dass ^{31}P -NMR einen sehr spezifischen Zugang zu diesem Themenkomplex bietet.

5.2.1.1 Zinkdialkyldithiophosphat ZDDP

Ziel eines am Lehrstuhl für Maschinenelemente und Tribologie von der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg bearbeiteten Forschungsprojekts war die Identifikation von Additivkombinationen, die zu einem vorzeitigen Ausfall eines Prüfstandsversuchs führen. Ausfallkriterium ist das Auftreten von Vibrationen durch Ausbrüche auf der Lageroberfläche. Erfahrungen zeigen, dass manche Additivkombinationen ihren eigentlichen Aufgaben der Lebensdauerverlängerung und der Verbesserung der rheologischen und tribologischen Eigenschaften entgegenwirken. In Praxistests werden teilweise verfrühte Getriebeausfälle verzeichnet. Verschiedene Additivkombinationen wurden einem Grundöl beigemischt und in Getriebeprüfstandsversuchen (Ring-Wälzkörper-Ring-Tribometer) mit einer maximalen Dauer von $t_{\text{run}} = 200$ h eingesetzt. Besonders das Mehrzweckadditiv ZDDP stand im Fokus der Versuche. In Abschnitt 5.1.3 ist der Konformationsnachweis von ZDDP mittels NMR-Spektroskopie beschrieben. Die Einflussfaktoren auf das Konformationsgleichgewicht und die Auswirkungen auf die Qualität des Schmieröls werden diskutiert.

Es besteht ein temperaturabhängiges dynamisches Gleichgewicht zwischen nZDDP und bZDDP, wobei größere Temperaturen das Gleichgewicht hin zu größeren Konzentrationen der Konformation bZDDP verschieben (Abbildung 5.9).

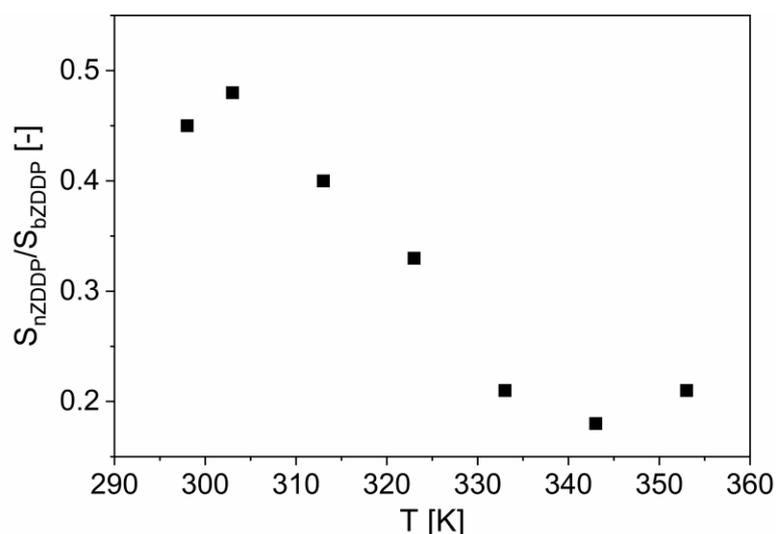


Abbildung 5.9: Aus dem Verhältnis der Signalintegrale der beiden ZDDP Konformationen „nZDDP“ und „bZDDP“ aus den ^{31}P -Spektren zeigt sich die Temperaturabhängigkeit des Konzentrationsgleichgewichts: Höhere Proben temperaturen des Frischöls bedingen größere Konzentration der Konformation „bZDDP“.

Auch die Mischung des hochkonzentrierten Additivs mit dem Grundöl führt zu einer Verschiebung des Gleichgewichts hin zu bZDDP, ebenso die Kombination mit den anderen Additiven (Abbildung 5.10). Die Ergebnisse der ^{31}P -Spektroskopie sind konsistent mit den ^1H -Spektren, die über das HMBC-Experiment verknüpft wurden. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass chemisch-strukturelle Veränderungen von Schmierstoffen und deren Bestandteilen nicht nur durch thermische oder mechanische Beanspruchung im Betrieb induziert wird. Bereits die Formulierung des Schmierstoffs ist ein Aspekt, der für die Bewertung der Alterung zu berücksichtigen ist.

Einige der Schmierölkombinationen führten zu Ausfällen des Prüfstands. Im Frischöl finden sich in den Schmierölen, bei denen es zum Schaden kam, noch Anteile von nZDDP (mit Ausnahme der Kombination mit Dicyclohexylamin). Eine mögliche Schlussfolgerung ist, dass nZDDP zumindest in diesem Wälzlager-

Prüfstandsversuch frühzeitige Ausfälle begünstigt Alle Prüfstandsversuche wurden wiederholt, es ergaben sich ähnliche Ausfallzeiten.

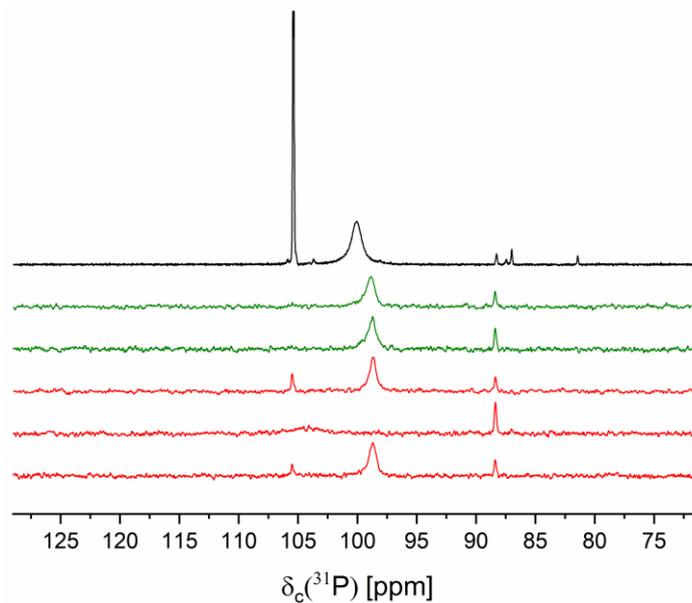


Abbildung 5.10: ^{31}P -Spektren des hochkonzentrierten ZDDP-Additivpakets (schwarz) und der Frischöle (von oben nach unten, Grundöl + ZDDP (2 % w/w) + X (1,5 % w/w); [X: - ; Ca-Sulfonat; Ca-Sulfonat (überbasisch); Dicyclohexylamin; Na-Sulfonat]). Markant sind die Peaks der beiden bekannten ZDDP-Konformationen „neutral“ (ca. 105 ppm) und „basic“ (ca. 98 ppm). Grüne Spektren zeigen Öle mit später erfolgreichen Prüfversuchen, rote Spektren Öle aus ausgefallenen Prüfläufen. Die beiden grünen Spektren zeigen eine ähnliche Signatur, bei beiden ist kaum nZDDP nachweisbar. Bei Frischölen, bei denen das Getriebe später ausfiel, ist entweder noch nZDDP nachweisbar oder eine markante Strukturveränderung (Kombination mit Dicyclohexylamin) und TP (88 ppm) zu sehen.

Auch die gealterten Ölproben wurden analysiert. Es wurden keine signifikanten Unterschiede zu den Frischölspektren gemessen. Die wesentlichen Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung der Schmieröle treten für diese Ölzusammensetzung und bei den vorliegenden Alterungsbedingungen bereits bei der Formulierung der Öle und nicht im Zuge der Alterung im Lager auf. Die Interaktion von Sulfonaten mit ZDDP wurde bereits in vorangegangenen Untersuchungen betrachtet [144-146], wobei sich jedoch widersprüchliche Aussagen bezüglich der tribologischen Wirkung der beiden ZDDP-Konformationen finden.

Zusammenfassend ergeben sich Konsequenzen bei der Verwendung von ZDDP als Additiv:

- ZDDP liegt in zwei Konformationen vor, die mittels ^1H - und ^{31}P NMR-Spektroskopie zu quantifizieren sind.
- Die beiden Konformationen befinden sich im dynamischen und temperaturabhängigen Gleichgewicht.
- Grundöl und andere Additive beeinflussen das chemische Gleichgewicht zwischen bZDDP und nZDDP.
- Für den Wälzlager-Prüfstandsversuch scheint nZDDP im fertig formulierten Öl einen nachteiligen Effekt auf die Schmierstoffqualität zu haben.

5.2.1.2 Thiophosphat TP

Der Alterungsnachweis von TP wird an einer Probenreihe von Schmierölen aus WKA-Getrieben erbracht. Es handelt sich um Proben des gleichen Öltyps aus unterschiedlichen WKA. Die Alterung wurde klassisch anhand der Molybdänkonzentration klassifiziert, wobei kleinere Konzentrationen ein stärker gealtertes Öl bedeuten. Die chemische Struktur des Mo-haltigen Additivs ist nicht bekannt, möglich sind metallorganische Molybdänverbindungen wie Molybdänthiocarbamat oder MoDTP. Im ^{31}P -Spektrum wird das Signal eines TP gemessen. In Kombination mit den Ergebnissen der PLS-R (Abschnitt 5.2.4.1) besteht ein zusätzliches Indiz für MoDTP. Im Zuge der in der Literatur beschriebenen Wirkweise als Oxidationsinhibitor entstehen aus TP langkettige Polyphosphate, außerdem wird eine oberflächenaktive Wirkung auf metallischen Oberflächen als AW/EP-Additiv genannt [9, 10].

TP wird im ^{31}P -Spektrum bei 114,5 ppm nachgewiesen (Abbildung 5.11, a). Als Folge der Additivoxidation entstehen als Alterungsprodukte ein langkettiges Polyphosphat (0 ppm) und ein niedermolekulares Phosphat (29 ppm) (Abbildung 5.11, b). Das Reservoir frischen TP ist für die ältesten Proben erschöpft (rote Linie). Die Quantifizierung des Polyphosphats erfordert wegen longitudinaler Relaxationszeiten ($T_1 > 30$ s) und damit erforderlichen Wiederholzeiten im Bereich > 1 min einen Zeitaufwand von mehreren Stunden. Eine Temperierung der Proben auf 60°C hat kleinere Linienbreiten und zur Folge, und n_{scan} sinkt für ein gleichbleibendes S/N. Die Temperierung bedeutet eine Reduktion der Messzeit von 10 h auf etwa 4 h. Perspektivisch ist denkbar, dass bei einer kritischen Additivkonzentration eine Nachadditivierung durch den Betreiber durchgeführt wird, die den teureren Ölwechsel verschiebt. Eine notwendige Voraussetzung ist eine Bewertung des Polyphosphats als Alterungsprodukt: Beeinträchtigt dieses langkettige Molekül beispielsweise die Mobilität der anderen Ölbestandteile, muss das Polyphosphat möglicherweise separiert werden. Im Diffusionskoeffizient des Grundöls ist ein solcher Einfluss nicht zu erkennen.

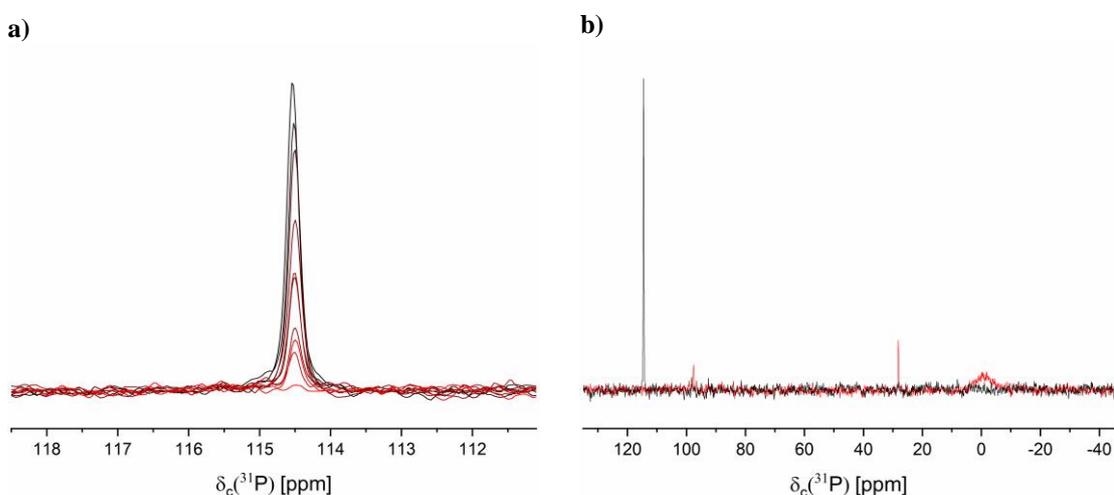


Abbildung 5.11: **a)** ^{31}P -Spektrum eines Frischöls und gealterter Öle (Farbgradient schwarz nach rot). Im Zuge der Alterung nimmt die Additivkonzentration des TP ab, es entstehen Alterungsprodukte, besonders ein Polyphosphat bei 0 ppm ist zu nennen **(b)**. Die Signale bei 95 ppm und 30 ppm sind funktionellen Phosphatgruppen, also Zwischenprodukten der Additivalterung von TP, zuzuordnen. Die Phosphorkonzentration im Öl bleibt im NMR-Spektrum in etwa konstant. Die Messzeit für ^{31}P zur Quantifizierung des TP beträgt bei diesem unverdünnten Schmierstoff ca. 1 h/Spektrum. Der Nachweis des Polyphosphats erfordert wegen der größeren Linienbreite und einer longitudinalen Relaxationszeit $T_1 > 30$ s deutlich größere Messzeiten (ca. 10 h).

Das bewährte Vorgehen zum Nachweis der Phosphor-haltigen Additive im ^1H -Spektrum über das HMBC-Experiment ist auch für TP erfolgreich umgesetzt. Alkylreste werden im ^1H -Spektrum bei 3,8 ppm und 4,5 ppm identifiziert (Abbildung 5.12). Neben der verkürzten Messzeit ist die Kopplung der Informationen aus zwei Experimenten eine zusätzliche Sicherheit bei der Bestimmung von Additivkonzentration.

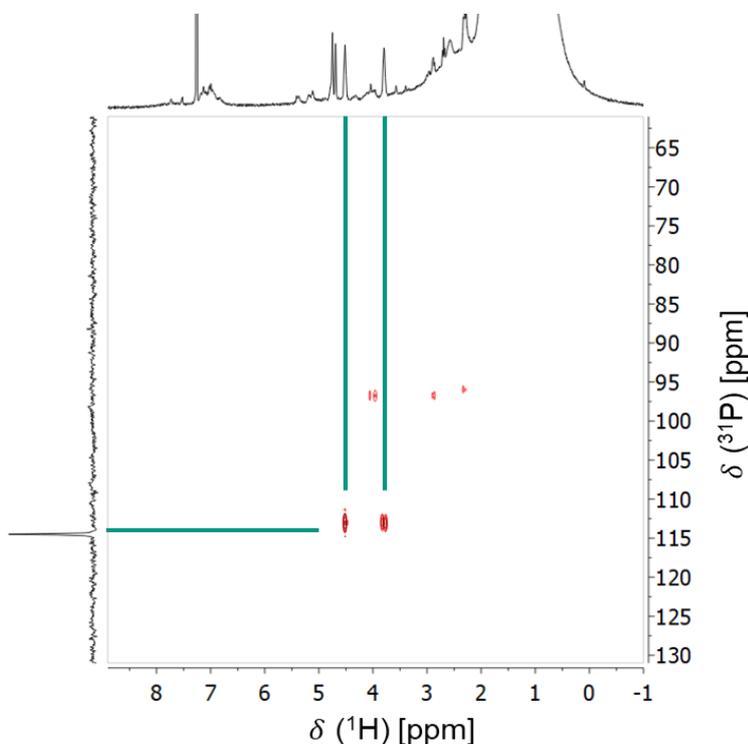


Abbildung 5.12: Die Alkylreste an phosphorierten Additiven werden über ein zweidimensionales ^1H - ^{31}P -HMBC Spektrum identifiziert, hier am Beispiel des frischen WKA-Öls. Dem Vorteil der eindeutigen spektralen Zuordnung in der ^{31}P -Spektroskopie steht der Nachteil langer Messzeiten gegenüber. Das Additiv wird dank des zweidimensionalen Experiments auch im ^1H -Spektrum innerhalb weniger Minuten quantifizierbar – vorausgesetzt ist eine eindeutige Zuordnung.

So ist auch im ^1H -Spektrum ist die Alterung des TP quantifizierbar (Abbildung 5.13, a). Während für einige der ältesten Proben kein Nachweis des TP möglich ist, werden in der Elementanalyse noch vergleichsweise hohe Phosphorkonzentrationen ausgewiesen. Daraus können keine Rückschlüsse auf die TP-Konzentration gezogen werden. Wahrscheinlicher ist die simultane Detektion des Alterungsprodukts Polyphosphat in der ICP-OES. Unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit der Elementanalyse ist im Zusammenspiel mit der NMR-Spektroskopie eine Interpretation der beiden Analysen möglich: Vorausgesetzt, das Polyphosphat verbleibt komplett und homogen im Öl, ist die niedrigere Phosphorkonzentration in der ICP-OES Analyse auf die Bindung von Phosphatgruppen auf metallischen Oberflächen am tribologischen Kontakt, also der Wirkweise als AW/EP-Additiv, zurückzuführen. Die Diskrepanz zur Quantifizierung mittels Linienintegration im NMR-Spektrum geht auf die Wirkung als Oxidationsinhibitor zurück.

Im ^1H -Gesamtspektrum verändern sich die Signaturen auch in anderen Bereichen des Spektrums (Abbildung 5.13, d). Teilweise finden sich Signale nur in einer einzigen Probe wie bspw. bei 4,7 ppm. Die Quantifizierung des TP soll als Teilaspekt der Alterungsanalyse der WKA-Öle verstanden werden. Die Gesamtheit der Schmierölalterung ist auch für diese Probenreihe komplexer und vielschichtiger.

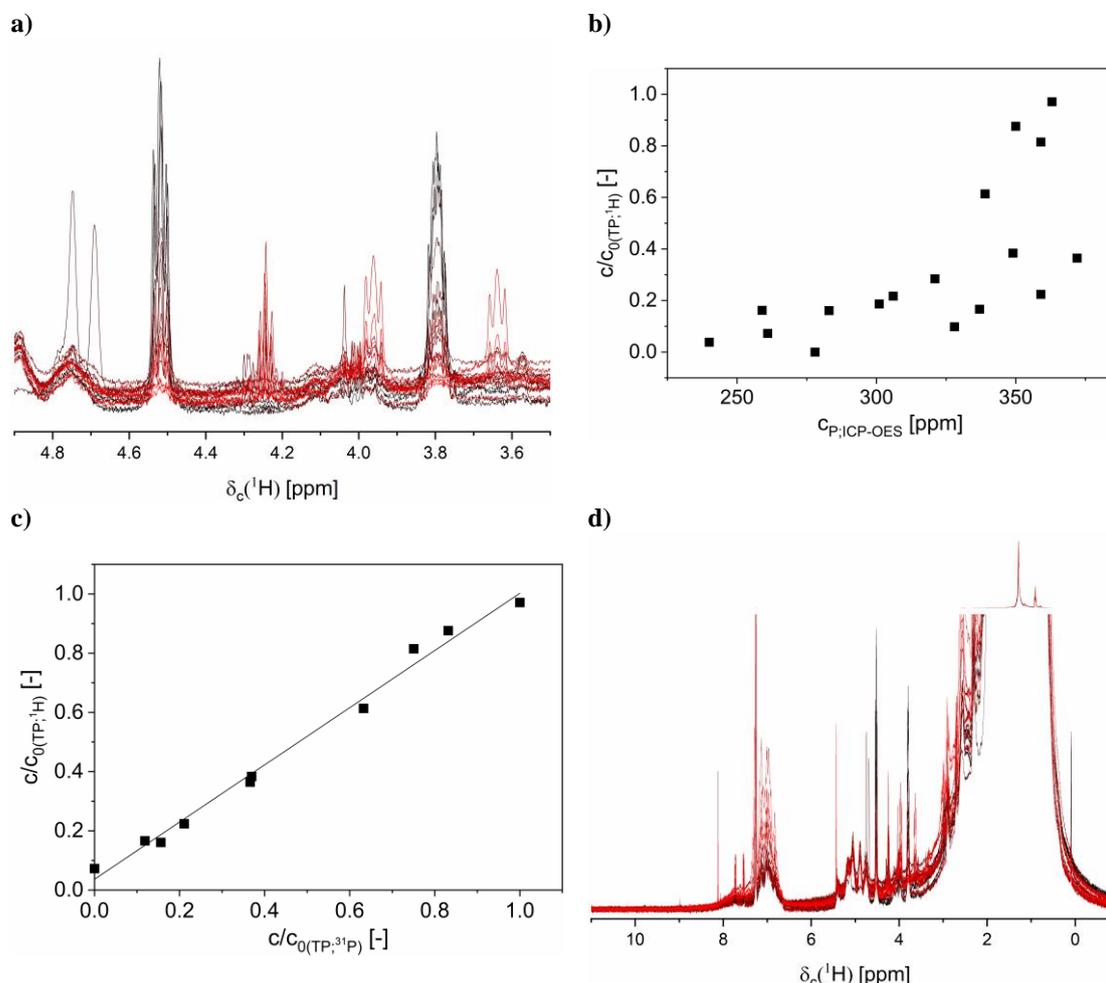


Abbildung 5.13: **a)** Der Nachweis des niedermolekularen TP in WKA-Ölen ist auch mittels ^1H -Spektroskopie anhand von zwei charakteristischen Signalen bei $\delta_c(^1\text{H}) = 3,8$ ppm und $\delta_c(^1\text{H}) = 4,5$ ppm möglich – bei gegenüber der ^{31}P -Spektroskopie deutlich reduzierter Messzeit von 3 min. **b)** Die auf das Frischöl normierte Konzentration des TP $c/c_{0(\text{TP};^1\text{H})}$, gemessen durch Linienintegration im ^1H -Spektrum, korreliert nur bedingt mit der Phosphorkonzentration aus der Elementaranalyse $c_{\text{P};\text{ICP-OES}}$. **c)** Die Ergebnisse aus ^1H - und ^{31}P -Spektroskopie zeigen hingegen eine gute Übereinstimmung bei der linearen Korrelation (durchgezogene Linie) und einem resultierenden Bestimmtheitsmaß $R_B^2 = 0,995$. **d)** Die Alterung von TP ist nur ein Teil der chemisch-strukturellen Veränderungen der WKA-Öle.

5.2.1.3 Triphenylphosphorothionat TPPT

Viele BGM werden mit phosphorhaltigen Additiven formuliert. In einem Öltyp der BGM-Öle (BGM 3) findet sich im ^{31}P -Spektrum das Additiv Triphenylphosphorothionat TPPT bei etwa 55 ppm sowie ZDDP (Abbildung 5.14, a). TPPT bindet laut der in der Literatur beschriebenen Wirkweise als AW/EP-Additiv an

metallische Oberflächen [9]. Die im ^{31}P -Spektrum gemessene TPPT-Konzentration ist für alle gemessenen Proben annähernd konstant, die Alterung dieses Additivs ist so nicht nachweisbar. Im ^1H -Spektrum finden sich diverse Unterschiede, die die chemisch-strukturelle Alterungsprozesse mehrerer Additive nachweisen. Die Diskussion soll sich an dieser Stelle jedoch auf TPPT und dessen Alterungsmechanismus fokussieren. Die phenylischen Gruppen von TPPT sind bei $\delta_c(^1\text{H}) \in [7,05 \text{ ppm} \dots 7,46 \text{ ppm}]$ in ^1H -Spektren zu finden, wobei sich weitere Alkylreste an den phenylischen Gruppen finden können. Im vorliegenden Beispiel der BGM-Öle detektiert das ^1H - ^{31}P -HMBC-Experiment (Abbildung 5.14, d) einen Kreuzpeak von TPPT bei $\delta_c(^1\text{H}) = 7,02 \text{ ppm}$, die einem ^1H -Kern der phenylischen Gruppe zuzuordnen ist. Für die Konzentration der phenylischen Gruppe finden sich signifikante Unterschiede: In einigen Proben ist das Signalintegral im ^1H -Spektrum gegenüber dem Frischöl signifikant kleiner. Es lassen sich einige Schlussfolgerungen ziehen: Die phenylische Gruppe des TPPT-Moleküls verbleibt im Schmieröl. Die chemische Struktur der phenylischen Gruppen verändert sich, was im aromatischen Bereich des ^1H -Spektrums und im Ansatz an der kleineren chemischen Verschiebung im ^{31}P -Spektrum deutlich wird. Es werden zwei Hypothesen aufgestellt, entlang derer der Wirkmechanismus des Additivs erkundet wird:

- Nur die phenylische Gruppe binden an die metallischen Oberflächen, nicht aber die Phosphatgruppen. Eine Substitution der phenylischen Gruppe durch andere Ölbestandteile oder Sauerstoff wird postuliert.

Ein solcher Mechanismus erfordert die Substitution der phenylischen Gruppe durch eine andere chemisch stabile Verbindung. Eine größere chemische Verschiebung im ^{31}P -Spektrum gegenüber dem TPPT-Molekül als die maximal gemessenen 0,5 ppm ist dann zu erwarten. Die Öle wurden in BGM eingesetzt, in denen die mechanische Beanspruchung meist eine untergeordnete Bedeutung hat. Die Wirkung als AW/EP-Additiv ist direkt mit mechanischer Beanspruchung am tribologischen Kontakt verknüpft. Daher scheint eine Bindung der Phenyle auf die Oberflächen eher unwahrscheinlich.

- Oxidationsprozesse wirken auf die im Vergleich zu den Alkanen des Grundöls chemisch instabilen Benzolringe von TPPT. Im Zuge der Oxidation entstehen Zwischenprodukte und radikalische Produkte, deren paramagnetische Verschiebung jedoch signifikant von den TPPT-Signalen abweicht. TPPT wirkt ähnlich wie ein Oxidationsinhibitor.

In den ^1H -NMR-Spektren der Altöle wurden keine Radikale detektiert. Auch im HMBC-Spektrum des Altöls findet sich kein weiterer Kreuzpeak. Allerdings ist zu erwähnen, dass Kopplungen mit chemisch schnell austauschenden Kernen von Gruppen wie bspw. $-\text{OH}$ oder $-\text{COOH}$ mit diesen Experimenten kaum detektierbar sind. Auch die zu erwartenden kleinen Konzentrationen der Alterungsprodukte erschweren den Nachweis. Die Ergebnisse der EPR (engl.: Electron Paramagnetic Resonance) zeigen, dass organische Radikale in den Altölen in niedriger Konzentration vorhanden sind. Auf eine Additivoxidation deuten mögliche Oxidationsprodukte wie Carbonsäuren oder Ketone, deren Signale bei $\delta_c(^1\text{H}) > 9 \text{ ppm}$ zu finden sind. Im Übersichtsspektrum sind Veränderungen auch bei anderen chemischen Verschiebungen zu beobachten, die eine Alterung von weiteren Additiven vermuten lassen. Auch für ZDDP wird bspw. eine Wirkweise als Oxidationsinhibitor zugeschrieben, so dass der Nachweis der Radikale in der EPR und der Oxidationsprodukte in der NMR auch auf andere Additive zurückzuführen sein könnte.

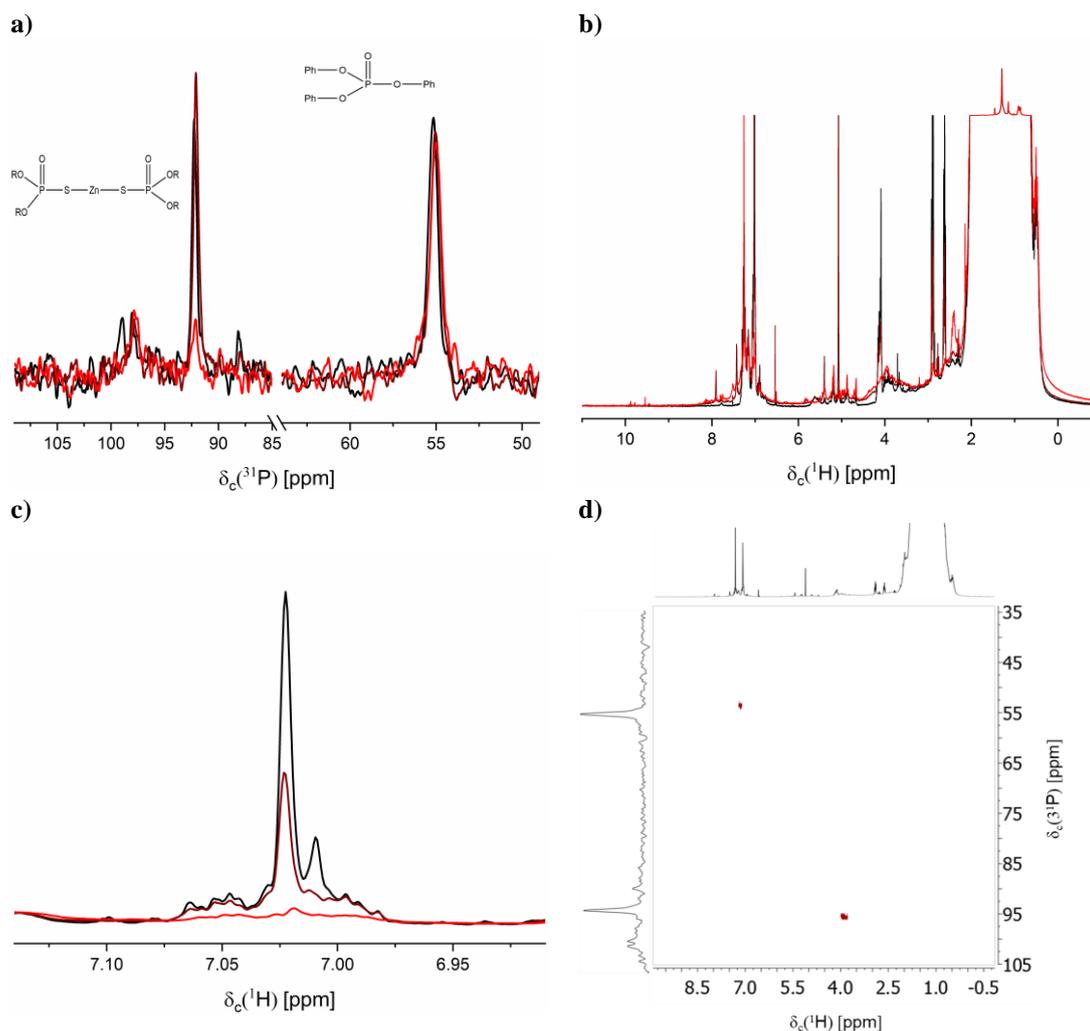


Abbildung 5.14: **a)** Die Konzentration von TPPT ($\delta_c(^{31}\text{P}) = 55$ ppm) in der ^{31}P -Spektroskopie ist für drei beispielhaft gezeigte, gealterte BGM-Öle (schwarz nach rot) annähernd identisch, während die Alterung von bZDDP ($\delta_c(^{31}\text{P}) = 92,5$ ppm) bereits zu beobachten ist. **b)** Das ^1H -Spektrum zeigt diverse chemisch strukturelle Veränderungen. **c)** Die Konzentration der phenylischen Gruppen von TPPT, die über ein ^1H - ^{31}P -HMBC-Experiment (**d)** bei $\delta_c(^1\text{H}) = 7,02$ ppm identifiziert wurden, nimmt mit zunehmender Alterung ab. Eine mögliche Erklärung ist die Oxidation der phenylischen Gruppen. Potentielle Alterungsprodukte wie Carbonsäuren oder Aldehyde werden bei $\delta_c(^1\text{H}) > 9$ ppm in kleiner Konzentration gefunden.

5.2.2 Oxidation in Schmierstoffen

Als einer der dominierenden Faktoren der Schmierstoffalterung wird häufig die Oxidation mit Sauerstoff genannt. Bei der Oxidation gibt ein Atom Elektronen ab und erhöht dadurch seine Oxidationszahl. Bei organischen Kohlenwasserstoffen kann es zur Autooxidation kommen, bei der eine Kettenreaktion durch Sauerstoff initiiert wird: Es entsteht ein Alkylradikal, das zu Ketonen, Alkoholen oder Carbonsäuren reagiert. Die Reaktion zweier Radikale hin zu stabilen Produkten bedeutet den Kettenabbruch der Autooxidation [3]. Ein solcher Prozess hätte für Schmierstoffen gravierende Konsequenzen, da Produkte wie Ketone,

Alkohole oder Säuren über einer kritischen Konzentration die Mobilität der anderen Schmierstoffbestandteile beeinflussen und zusätzlich metallische Bauteile korrodieren. Die Vorstellung der Oxidation in Schmierstoffen wird im Folgenden anhand von drei Aspekten hinterfragt.

Welche Faktoren beeinflussen die Kinetik der Oxidation?

Prinzipiell ist die radikalische Oxidation bei allen Kohlenwasserstoffen durch Sauerstoff möglich. Deren Kinetik ist durch die Reaktionsgeschwindigkeit gegeben. Mit zunehmender Temperatur, unter Druck und in Anwesenheit von Katalysatoren wie z. B. metallischen Partikeln steigt die Geschwindigkeit und die Bedeutung der Autooxidation [147-152].

Welche Bestandteile von Schmierstoffen werden oxidiert?

Diese Frage ist von zentraler Bedeutung für die Bewertung der Oxidationsstabilität von Schmierstoffen. Schmierstoffe auf Basis von synthetischen Grundölen bestehen aus verzweigten oder unverzweigten Alkanen. Chemische Verbindungen mit Doppelbindungen oder aromatische Strukturen finden sich im überwiegenden Teil der synthetischen Schmieröle höchstens in Additiven und teilweise in deren Stellöl. Die σ -Bindungen zweier C-Atome sind chemisch stabiler als π -Bindungen von olefinischen Gruppen oder in Aromaten. Zwar sind keine exakten Reaktionskonstanten für Alkane mit Kettenlängen im typischen Bereich von Grundölen tabelliert – doch lohnt der Vergleich mit Lebensmittelölen: Für Lebensmittelöle wie Sonnenblumenöl und Olivenöl ist der Autooxidationsmechanismus auf unterschiedlichen Zeitskalen und Temperaturskalen untersucht [147-149, 153-158] und auch mittels NMR-Spektroskopie leicht nachweisbar. Die dokumentierten Oxidationsprozesse sind auf die reaktiveren Doppelbindungen zurückzuführen, von einfach gebundenen Kohlenstoffkernen wurden keine Oxidationsprozesse berichtet.

Bei Schmierstoffen muss zwischen synthetischen und mineralölbasierten Grundölen differenziert werden. Aufgrund ihrer Reaktionsgeschwindigkeit in Alkanen ist die Autooxidation in synthetischen Schmierstoffen vernachlässigbar klein – insbesondere unter Berücksichtigung der kurzen Zeitskalen, in der eine gegenüber dem Schmierstoffreservoir kleine Menge des Schmierstoffs am tribologischen Kontakt hohe Temperaturen erfährt.

In Mineralölen finden sich niedrig konzentrierte Kohlenwasserstoffe mit reaktiveren Doppelbindungen, etwa als Aromaten oder Olefine und damit mögliche Edukte einer Oxidationsreaktion. Allerdings ist zu hinterfragen, inwiefern die kleinen Konzentrationen kritischer Verbindungen zu einer signifikanten Anreicherung von für die Tribologie schädlichen Produkten führt. Da dieser Öltyp meist mit bis zu 5 % und in speziellen Anwendungen sogar mit bis zu 20 % additiviert ist, sind Oxidationsprozesse von Additiven genauer zu betrachten. Oxidationsinhibitoren wirken, indem sie in Anwesenheit von Sauerstoff eine bevorzugte Reaktion gegenüber Grundölbestandteilen eingehen. Gerade bei den oberflächenaktiven Verbindungen gibt es jedoch funktionelle Gruppen wie aromatische Strukturen, die leichter oxidierbar sind. Möglich ist also, dass bei unausgewogener Additivmischung die für die Tribologie schädlichen Oxidationsprozesse durch Additive selbst initiiert werden, obwohl diese Verbindungen zur Lebensdauermaximierung eingesetzt werden. Diese Hypothese wird durch praktische Erfahrungen unterstützt. In Untersuchungen verschiedener Schmierstoffzusammensetzungen werden bei einigen Additivkombinationen metallische Bauteile geschädigt, während mit einem Schmierstoff ohne Additivierung längere Laufzeiten verzeichnet werden.

Können chemische Reaktionsprodukte nachgewiesen werden?

Die Bewertung der Oxidation in beanspruchten Schmierstoffen kann auf mehreren Wegen erfolgen: durch den Nachweis von Oxidationsprodukten, den Nachweis von radikalischen, aber langlebigen Verbindungen als Zwischenprodukte der Autooxidation oder durch eine Quantifizierung des Reservoirs der Oxidationsinhibitoren.

Der Nachweis von organischen Radikalen im ^1H -NMR-Spektrum ist durch den bislang bekannten großen Bereich paramagnetischer Verschiebung von über 100 ppm [72], die vom typischen chemischen Verschiebungsbereich in der ^1H -Spektroskopie $\delta_c(^1\text{H}) \in [0 \text{ ppm} \dots 12 \text{ ppm}]$ abweicht, erschwert. Da zudem die Konzentration solcher Radikale gegenüber den anderen Schmierstoffbestandteilen als sehr klein einzuschätzen ist, ist der Weg des Radikalnachweises mittels NMR zwar möglich, doch sind auch andere Verfahren zu erkunden. An dieser Stelle ist die Kopplung mit anderen Analysemethoden sinnvoll. In einer ersten Studie wurden organische Radikale in den BGM-Ölen mittels EPR nachgewiesen. Zwischen Probenahme und EPR-Versuch vergingen teilweise Monate. Bei den detektierten organischen Radikalen handelt es sich daher um stabile Verbindungen, also wahrscheinlich um Verbindungen mit sterischer Hinderung wie in Molekülen mit aromatischen Strukturen. Ein solcher Mechanismus wurde in Abschnitt 5.2.1 für TPPT bereits postuliert - ein Molekül, das die Voraussetzung der sterischen Hinderung und damit die Langlebigkeit von organischen Radikalen erfüllt.

Mittels NMR sind Additivabbau und Additivoxidaionsprodukte nachweisbar. In mehreren Probenreihen von BGM-Ölen finden sich NMR-Signale diamagnetischer Spezies als Singulets bei chemischen Verschiebungen $\delta_c(^1\text{H}) > 9 \text{ ppm}$ (Abbildung 5.15). Da auch in Proben aus künstlichen Alterungsversuchen im Labor entsprechende Signale gemessen werden, ist externer Fremdstoffeintrag, etwa durch Verbrennungsrückstände, zumindest nicht der einzige Ursprung der Signale. Zur chemischen Identifikation wurden andere Experimente (^1H - ^1H -COSY-Spektroskopie, ^1H -Diffusion, ^1H -Relaxation) eingesetzt, wobei in keinem Fall ein Signal detektierbar war. Die Signalintensität ist im Vergleich zum Grundölsignal mindestens fünf Größenordnungen kleiner. Trotz Polarisationstransfer wird im ^{13}C -Spektrum kein Signal bei großen chemischen Verschiebungen ($\delta_c(^{13}\text{C}) > 180 \text{ ppm}$) analog zum ^1H -Spektrum detektiert, das die chemische Zuordnung unterstützen und erhärten würde.

Die Summe der Beobachtungen lässt den Schluss zu, dass die im ^1H -Spektrum detektierten Signale Oxidationsprodukten von Additiven sind, also Carbonsäuren, Ketone oder Aldehyde. Die genannten Nachweismethoden der NMR und EPR, ergänzt um die FT-IR zur Detektion von C-O Bindungen, bieten neue Blickwinkel auf die Additivoxidation. Die gekoppelte Interpretation ist eine geeignetere Basis bei der Bewertung der Schmierstoffqualität im Hinblick auf Oxidationsprozesse.

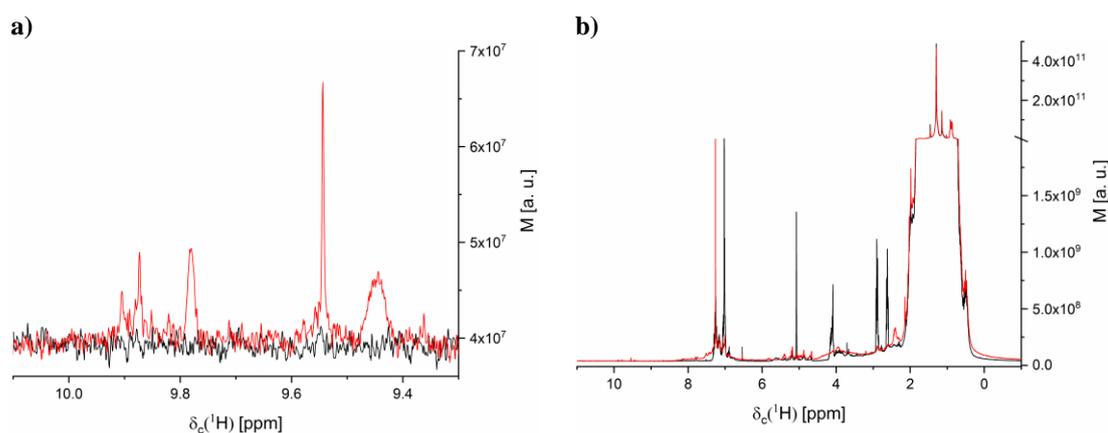


Abbildung 5.15: **a)** Ausschnitt der ^1H -Spektren (400 MHz) eines frischen (schwarz) und eines gealterten BGM-Öls (jeweils verdünnt in CDCl_3), bei dem die FT-IR die Oxidation in Form einer Anreicherung von C-O-Bindungen ausweist. Die Signale im ^1H -Spektrum bei $\delta_c(^1\text{H}) > 9 \text{ ppm}$ sind konsistent mit Produkten der Additivoxidation wie Carbonsäuren, Ketone und Aldehyde. **b)** Die Signalintensitäten sind im Vergleich zu denen der Additive aber um Größenordnungen kleiner.

5.2.3 Additivalterung in der Qualitätskontrolle: NMR-Spektroskopie im Niederfeld

Bereits in Abschnitt 5.1.4 wurde ausgeführt, dass für die Analyse der Schmierstoffzusammensetzung wesentliche funktionelle Gruppen auch in der Niederfeldspektroskopie nachweisbar sind. Die Chemometrie ist eine in der QC häufig eingesetzte Datenverarbeitungsmethode, sie wurde nun auch zum Nachweis der TP in den 80 MHz Spektren der WKA-Öle (Abbildung 5.16, a) eingesetzt. In einem PLS-R Modell sind die ^1H -Spektren bei 80 MHz mit der TP-Konzentration $c/c_{0(\text{TP}; \text{observed})}$ korreliert. $c/c_{0(\text{TP}; \text{observed})}$ wurde anhand der 300 MHz Spektren berechnet und auf das Frischöl normierten (Abbildung 5.16, b). Der gesamte Bereich des 80 MHz-Spektrums, in dem Signale erscheinen, ist berücksichtigt ($\delta_c(^1\text{H}) \in [0 \text{ ppm} \dots 8 \text{ ppm}]$). Das S/N ist kleiner als bei 300 MHz, so dass die zusätzliche Information im aliphatischen Bereich des Spektrums zu numerisch stabileren Modellen führt. Insgesamt wurden vier PC genutzt, die in Summe 80,4 % der Varianz erklären. Die Datenbasis für PLS-R Modelle umfasst üblicherweise deutlich mehr Proben als in diesem Beispiel. Dennoch findet sich eine gute Übereinstimmung (Bestimmtheitsmaß $R_B^2 = 0,98$) für die Trainingsdatensätze, auf deren Basis das Modell gerechnet wurde. Zwei Testdatensätze (rote Punkte) dienen als Kontrolle.

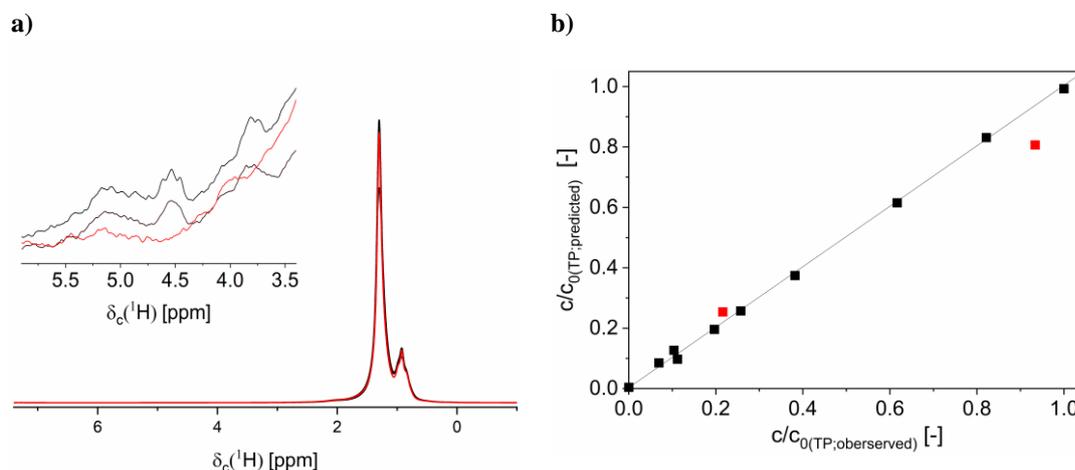


Abbildung 5.16: **a)** Das Signal des TP im verdünnten WKA-Schmieröl ist im 80 MHz vom Ausläufer der CH_2 -Signale überlagert. Mehr n_{scan} verbessern das S/N, sind aber mit längeren Messzeiten verbunden. **b)** Alternativ kann die TP-Konzentration im Niederfeldspektrum über eine PLS-R bestimmt werden, die den kompletten spektralen Datensatz umfasst. Dazu wurde eine Korrelation der 80 MHz Spektren („predicted“) mit der normierten TP-Konzentration $c/c_{0(\text{TP})}$, gemessen im 300 MHz Spektrum mittels Linienintegration („observed“), durchgeführt. Das Modell wurde aufbauend auf zehn Proben berechnet (schwarze Punkte), zusätzlich wurden zwei weitere Testproben (rot) definiert ($R_B^2 = 0,98$).

5.2.4 Verknüpfung von Analyseverfahren mittels PLS-R

Die in Abschnitt 5.2.3 andiskutierte Verknüpfung zwischen den Ergebnissen aus Hochfeld- und Niederfeldspektroskopie sind ein Beispiel für den Mehrwert multivariater Auswertestrategien. Sie können darüber hinaus eingesetzt werden, um Korrelationen von Analyseverfahren zu etablieren und so einen Informationsmehrwert zu erreichen. Zunächst sollen Korrelationen für systematische Probenreihen des gleichen Öltyps, aber aus realen Anwendungen gefunden werden. Neben den 18 Ölproben aus WKA sind es drei Probenreihen aus BGM mit unterschiedlichem Öltyp. Zu berücksichtigen ist, dass die Probenbasis jeweils

verhältnismäßig ist, während die Versuchsmatrix in anderen multivariaten Datenmodellen oft hunderte bis tausende Proben umfasst. Das methodische Vorgehen soll jedoch das Potential aufzeigen, das durch die Integration der NMR in die Ölanalyse und den Aufbau einer Datenbank für ein umfangreiches Korrelationsmodell besteht.

PLS-R-Modelle, die die Verknüpfung eines spektralen NMR-Datensatzes z. B. mit einer skalaren Größe der Referenzanalyse leisten, können entweder auf Basis des gesamten NMR-Spektrums oder auf definierten spektralen Bereichen aufgebaut sein. Insbesondere vor dem Hintergrund, etablierte Messgrößen in der QC durch NMR-Messergebnisse mindestens zu ergänzen, ist die Berechnung der skalaren Messgröße, z. B. der Konzentration eines Bestandteils auf Basis der NMR-Spektren denkbar. Die Vorteile, die ein ergänzender oder substituierender Einsatz von NMR-Methoden hätten, liegen nahe: Eine gebündelte Analytik durch wenige Messmethoden spart Zeit und Kosten, zudem ist dank Niederfeldgeräten der Einsatz in der QC möglich. Auch die verhältnismäßig kleinen Probenmengen, die eine NMR-Analyse erfordert, kann in Einzelfällen gegenüber anderen Methoden ein ausschlaggebendes Kriterium sein.

5.2.4.1 WKA-Getriebeöle

Für einige Qualitätsmerkmale wie etwa die Phosphorkonzentration wird erwartet, dass nur einige wenige Signale im NMR-Spektrum sensitiv auf Veränderung sind. Mittels Kreuzvalidierung wird die Signifikanz des PLS-R-Modells geprüft. Sie dient zur Beantwortung der Frage, ob eine gefundene Korrelation statistisch ausreichend genau ist. Bessere Ergebnisse werden erreicht, wenn nur der benannte spektrale Bereich berücksichtigt wird. Eine entlang der in Abschnitt 4.3.2 eingeführte Definition für ein signifikantes Modell ($p_{CV-ANOVA} < 0,05$) besteht zwischen dem ^1H -NMR-Spektrum und dem IR-Index (Tabelle 5.3). Im Fall der Molybdänkonzentration wird die beste Übereinstimmung im gleichen spektralen Bereich gefunden, in dem der Alkylrest des TP erscheint. Das ist ein weiteres Indiz, dass es sich um MoDTP handelt. Sowohl für Phosphor als auch Molybdän ist das Kriterium $p_{CV-ANOVA} < 0,05$ nicht erfüllt. Erfahrungen aus anderen Anwendungen der Kreuzvalidierung zeigen, dass für $p_{CV-ANOVA} < 0,3$ bereits valide Zusammenhänge bestehen, die durch eine Vergrößerung der Probenbasis bestätigt oder aber widerlegt werden. Neben der Etablierung der Korrelationen verdeutlicht das Beispiel der Calciumkonzentration einen weiteren Vorteil der multivariaten Analyse: Der Bereich $\delta_c(^1\text{H}) \in [6,8 \text{ ppm} \dots 7,1 \text{ ppm}]$ beinhaltet mit großer Wahrscheinlichkeit Signale vom Alkylrest einer Sulfonatgruppe, die als Calciumsulfonat im Schmieröl additiviert ist. Damit konnte das Additiv anhand seines Alkylrests im ^1H -NMR-Spektrum identifiziert werden. Auch für die Schwefelkonzentration wäre dementsprechend zu erwarten, dass dieser spektrale Bereich mit der ICP-OES korreliert. Bessere Ergebnisse finden sich aber für $\delta_c(^1\text{H}) \in [2,5 \text{ ppm} \dots 4,5 \text{ ppm}]$. Die Signale von mehreren weiteren geschwefelten Verbindungen, die sowohl in mineralischen Grundölen vorkommen als auch teilweise als Additiv beigemischt werden, erscheinen bei diesen chemischen Verschiebungen. Zwar finden sich auch für Schwefel und Calcium die beiden NMR-aktiven Isotope ^{33}S bzw. ^{43}Ca , die Kombination aus kleiner natürlicher Isotopenhäufigkeit, kleinem γ und $I > 1/2$ macht diese Kerne aber für die NMR unattraktiv für NMR-Experimente.

Tabelle 5.3: Kleine Werte für $p_{CV-ANOVA}$ zeigen signifikante Korrelationen zwischen den ^1H -NMR-Spektren und den anderen Analyseergebnissen. Für den IR-Index ist das Signifikanzniveau ($p_{CV-ANOVA} < 0,05$) erreicht. Für die Analyse wurde spektrale Bereiche definiert ($\delta_c(^1\text{H})$).

	IR-Index	Molybdän	Phosphor	Calcium	Schwefel
$p_{CV-ANOVA}$	0,032	0,10	0,081	0,23	0,85
$\delta_c(^1\text{H})$ [ppm]	0 ... 9	3,5 ... 4,5	3,5 ... 4,5	6,8 ... 7,1	2,5 ... 4,5

5.2.4.2 BGM-Öle

Ein PLS-R Modell der eindimensionalen ^1H -Spektren aller drei BGM-Öltypen mit relevanten Messgrößen der Ölanalyse ist hinsichtlich der Bewertungskriterien wie $p_{\text{CV-ANOVA}}$ oder Bestimmtheitsmaß R_B^2 statistisch nicht signifikant. Das beste Ergebnis wird für die Calciumkonzentration erzielt. Werden die Modelle entsprechend der Öltypen separiert, sind die statistischen Ergebnisse trotz kleiner Probenbasis vergleichbar in der Signifikanz mit den Korrelationen bei den WKA-Ölen. Zusätzlich zu den wichtigsten Elementen finden sich auch zur totalen Säurezahl TAN (engl.: Total Acid Number) und OZ (Oxidationszahl) signifikante Übereinstimmungen (Abbildung 5.17). Für die OZ aus der FT-IR sind zwei Bereiche im NMR-Spektrum identifiziert. Neben den potentiellen Produkten der Additivoxidation bei $\delta_c(^1\text{H}) > 9$ ppm sind es funktionelle Gruppen im Bereich [3,5 ppm ... 4,5 ppm], also u. a. Signale von Oxidationsinhibitoren. Die im Abschnitt 5.2.2 aufgestellte Hypothese, dass Oxidationsprozesse auch in BGM-Ölen zum größten Teil um Additivoxidationsprozesse sind, wird durch diese Ergebnisse unterstützt.

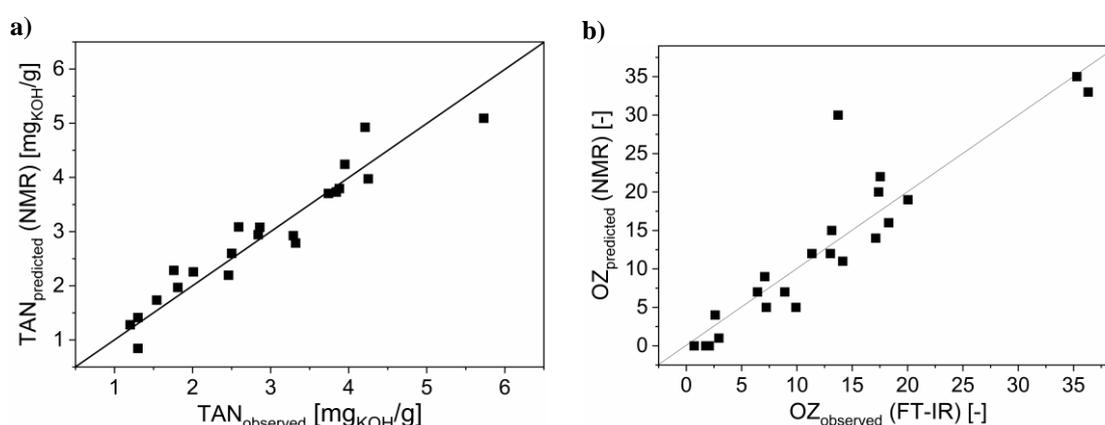


Abbildung 5.17: Zusätzlich zu den Korrelationen zwischen ^1H -Spektroskopie und Konzentration von Elementen (Ca, P, Zn) besteht bei BGM-Ölen ein Zusammenhang zwischen NMR-Signatur und TAN (a) bzw. OZ (b). Während bei der TAN der gesamte spektrale Bereich berücksichtigt ist, liefern für die OZ die spektralen Bereiche [3,5 ppm ... 4,5 ppm] und $\delta_c(^1\text{H}) > 9$ ppm die größten Übereinstimmungen in der Kreuzvalidierung.

Zwischen den Analysemethoden bestehen komplexe Zusammenhänge, die durch eine einfache Verknüpfung eines spektralen Datensatzes und der entsprechenden Messgröße nicht abgebildet werden. Um die Zusammenhänge offen zu legen und eine Basis für eine umfassendere Interpretation zu schaffen, stehen in der multivariaten Datenanalyse weitere Verfahren zur Verfügung, um umfangreichere Modelle zu etablieren. Dazu zählt das Multiblockverfahren, dessen Mehrwert für die Schmierstoffanalyse in Abschnitt 7 diskutiert wird.

5.3 Fremdstoffeintrag und der Nachweis mittels NMR

Die chemische Zusammensetzung von Schmierstoffen wird nicht nur durch die Alterung von Additiven bestimmt. Fremdstoffe unterschiedlichster Natur gelangen z. B. als Folge von Abrieb oder Verbrennungsrückständen in den Schmierstoff. Sie beeinflussen die molekulare Mobilität oder katalysieren Alterungsprozesse. NMR-Methoden sind geeignet, um vielfältige feste und flüssige Fremdstoffe zu detektieren und zu quantifizieren.

5.3.1 Schmierstoffe mit (super-)paramagnetischer Verunreinigung über elektrischen Durchschlag

Ein Referenzöl mit mineralischem Grundöl wurde am Lehrstuhl für Maschinenelemente, Getriebe und Tribologie an der Technischen Universität in Kaiserslautern durch einen künstlich induzierten elektrischen Durchschlag beansprucht. Damit wird der Alterungsfaktor der Reibungselektrizität und die damit verbundenen Lagerströme simuliert. Die Elementanalyse zeigte eine erhöhte Eisenkonzentration wahrscheinlich als Folge des Durchschlags. Der Nachweis dieser Partikel ist ein Indikator für die Schmierstoffalterung, er wird in der NMR z. B. anhand von $\langle R_2 \rangle$ quantifiziert. Der Unterschied zwischen Frischöl ($\langle R_2 \rangle = 29,1$ 1/s) und Altöl ($\langle R_2 \rangle = 275,5$ 1/s) beträgt in diesem Fall eine Größenordnung. Je nach Größe und Art der Partikel verbreitern die Linien in den NMR-Spektren ebenfalls sehr deutlich: Bei der untersuchten Ölprobe wurde trotz Verdünnung mit Chloroform eine Linienverbreiterung um den Faktor 6 gegenüber dem Frischöl gemessen (Abbildung 5.18, a).

Es wurden zwei Verfahren zum Partikelaustrag eingesetzt: Eine Zentrifugation für 10 min bei 8000 rpm mit anschließender Abnahme des Überstands und eine Filtration mit einem Spritzenfilter (Porendurchmesser 200 μm). In beiden Fällen war der Partikelaustrag ausreichend, um Linienbreiten zu messen, die im Bereich des Frischöls liegen. Auch die transversale Relaxationsrate ($\langle R_2 \rangle = 32,7$ 1/s) liegt erwartungsgemäß nach der Probenaufbereitung auf dem Niveau des Frischöls. Zudem wird durch den Vergleich der frischen mit den aufbereiteten Ölproben deutlich, dass weder Zentrifugation noch Filtration zum Austragen der Additive führte – eine zwingende Voraussetzung für eine korrekte Interpretation der NMR-Spektren nach Partikelaustrag (Abbildung 5.18, b). Das Ergebnis liefert zusätzliche Informationen über die Charakteristik der Partikel: Die Abtrennung der Partikel mit einem Filter mit mittlerem Porendurchmesser von 200 μm deutet auf verhältnismäßig große Partikel hin.

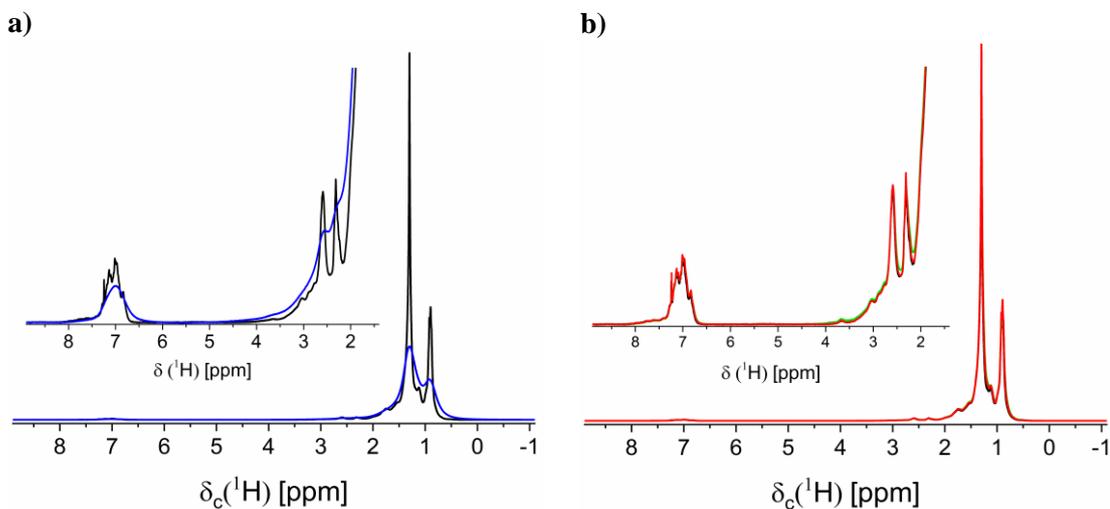


Abbildung 5.18: **a)** Beim mittels künstlich induziertem elektrischen Durchschlag gealterten Öl (blau) ist eine Linienverbreiterung im ^1H -Spektrum (400 MHz) trotz Verdünnung in CDCl_3 um den Faktor 6 gegenüber dem Frischöl (schwarz) zu beobachten. Ursache sind Eisenpartikel. **b)** Die Probenaufbereitung des gealterten Öls mittels Zentrifugation (10 min à 8000 rpm, rot) und Filtration (Spritzenfilter 200 μm , grün) führt zur Reduktion der Linienbreite, die Spektren haben eine dem Frischöl (schwarz) ähnliche Signatur.

5.3.2 Alterung von Schmierstoffen der Elektromobilität

Zwischen Schmierstoffen der Elektromobilität (E-Mobilität) und konventionellen Getriebeölen bestehen nach jetzigem Kenntnisstand Ähnlichkeiten hinsichtlich der Aufgaben und damit auch der Alterungseinflüsse. E-Mobilität wird dabei als Sammelbegriff für alle mit Elektromotoren angetriebene Fahrzeuge verwendet. Häufig wird der elektrische Durchschlag als Alterungsfaktor in der E-Mobilität genannt. Bei einer genaueren Betrachtung der bestehenden elektrischen Antriebskonzepte wird klar, dass der Schmierstoff mit den Spulen des Motors in der Regel nicht in Kontakt kommt und somit dort auch keinen elektrischen Durchschlag erfahren. Vielmehr soll eine definierte elektrische Leitfähigkeit des Schmieröls durch einen ständigen Spannungsausgleich elektrischen Durchschlägen an anderen Stellen im Fahrzeug vorbeugen [159, 160]. Wesentlicher sind Abrieb und mechanische Beanspruchung in den Fahrzeugen, in denen Getriebe verbaut sind, sowie Fremdstoffeintrag und bedingt thermische Beanspruchung. Abrieb als einer der wesentlichen Alterungsfaktoren wird QC-kompatibel anhand von $\langle R_2 \rangle$ detektiert (Abbildung 5.19).

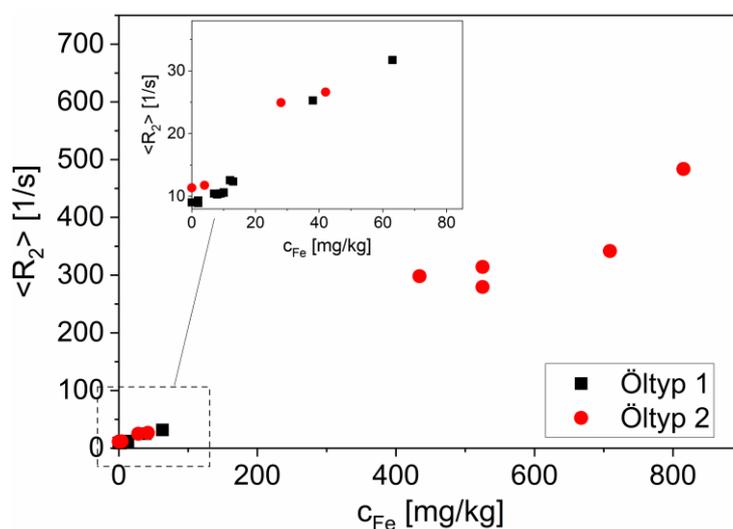


Abbildung 5.19: Der Zusammenhang zwischen c_{Fe} und $\langle R_2 \rangle$ ist über einen breiten Konzentrationsbereich für zwei Öltypen aus Elektromotoren gegeben.

Eine systematische Alterung von Additiven konnte für die beiden Probenreihen nicht nachgewiesen werden (Abbildung 5.20, a und b), u. a. auch wegen fehlenden oder vertraulichen Informationen zur Zusammensetzung der frischen Schmierstoffe. Für die beiden Probenreihen wurden andere Besonderheiten detektiert. Zum einen finden sich teils signifikante Linienverbreiterungen, die mit der transversalen Relaxationsrate korrelieren und unter anderem auf Eisenpartikeln zurückzuführen sind (Abbildung 5.19). Als Konsequenz sind die spektralen Details nicht mehr zu erkennen (Abbildung 5.20, b). Soll chemische Strukturanalyse z. B. zum Nachweis von Additiven durchgeführt werden, müssen die Abriebpartikel abgetrennt werden (Abschnitt 5.3.1). Die Elementanalyse zeigt für einige der untersuchten E-Öle neben erhöhten Eisenkonzentrationen auch eine signifikante Anreicherung von Silizium. Silizium findet sich üblicherweise als Folge von Verschleiß von Silikondichtungen oder kann durch Rückstände von Trennmitteln oder Pasten eingetragen werden. Organische Siliziumverbindungen mit Wasserstoffkernen in der Nähe dieser Elemente zeigen im 1H -Spektrum charakteristische Signale im Bereich bei etwa 0 ppm relativ zu TMS [161]. Für viele der untersuchten Öle findet sich in diesem Bereich ein NMR-Signal (Abbildung 5.20, c). Die Signalintegrale korrelieren mit den Ergebnissen der ICP-OES.

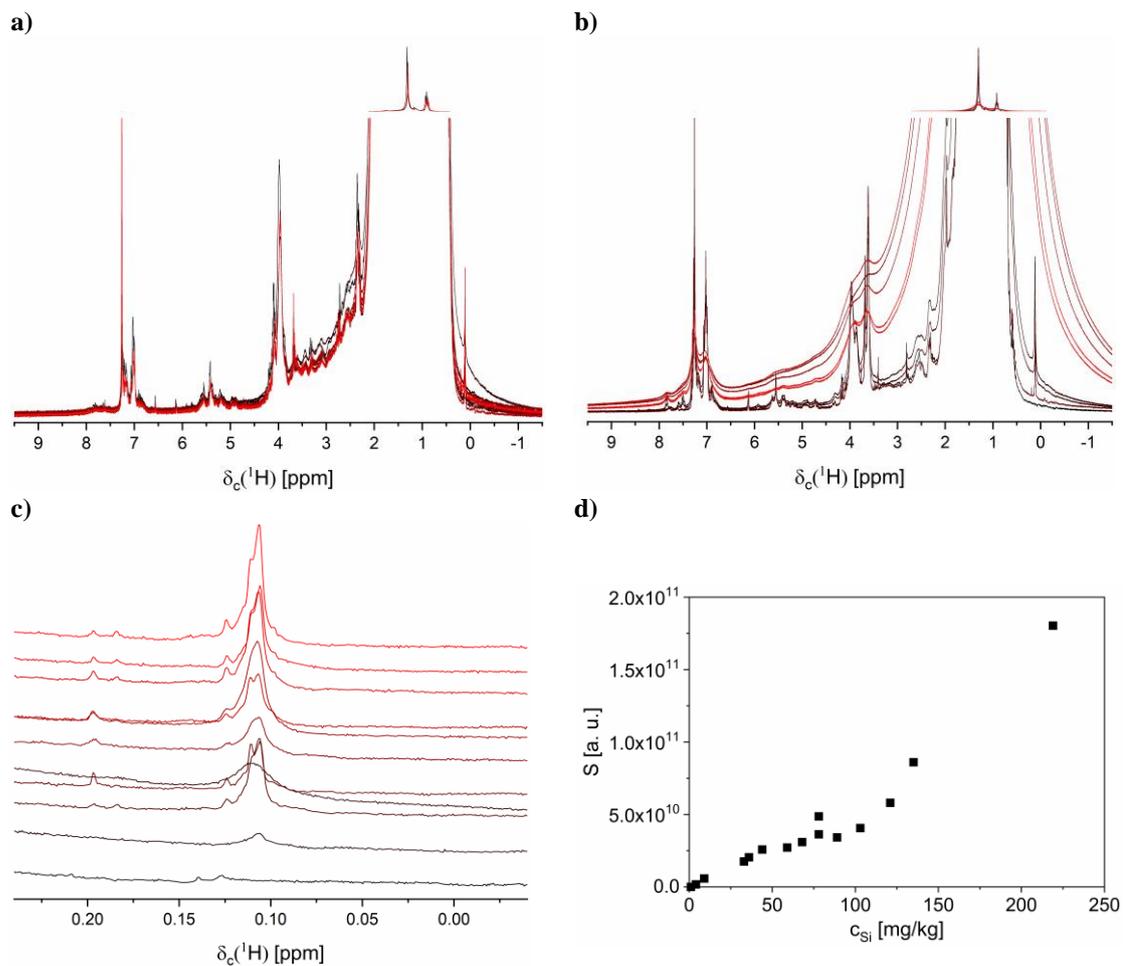


Abbildung 5.20: Bei chemischen Verschiebungen $\delta_c(^1\text{H}) > 2,5$ ppm werden Signale mehrerer Additive für E-Öl 1(a) und E-Öl 2 (b) detektiert. (Super-)paramagnetischer Abrieb in Ölproben E-Öl 2 wird an den teilweise großen Linienbreiten deutlich. c) Signale bei 0,1 ppm im ^1H -Spektrum zeigen ^1H -Kerne in Nachbarschaft zu Silizium-Atomen. d) Das Signalintegral S korreliert mit der Siliziumkonzentration der Elementanalyse c_{Si} unabhängig vom Öltyp. Als Ursprung werden Abrieb von Silikondichtungen oder Rückstände von Pasten vermutet.

5.3.3 Kraftstoffeintrag als Einflussfaktor auf die translatorische Beweglichkeit

Im Zuge der Alterung verändert sich in den meisten Ölen die molekulare, translatorische Dynamik. Korrelationen von $\langle D \rangle$ mit t_{run} wurden in Motorölen nachgewiesen [109]. Es gibt jedoch auch Ausnahmen. Kraftstoffeintrag verdünnt das Schmieröl und führt zu größerer Mobilität der Ölbestandteile – quantifizierbar über den mittleren translatorischen Diffusionskoeffizienten der CH_2 -Gruppen (Abbildung 5.21).

Alterungsprozesse wirken sich teilweise gegenläufig auf die molekulare Dynamik und damit auf Kenngrößen wie $\langle D \rangle$ oder $v_{40^\circ\text{C}}$ aus. Ist der Biodieselgehalt im Schmieröl bekannt, kann eine Veränderung von $\langle D \rangle$ richtig interpretiert werden. Die Quantifizierung von Biodiesel leistet neben der FT-IR die NMR-Spektroskopie. Der Nachweis wird auch vor dem Hintergrund der QC an unverdünnten Schmierstoffen mittels Niederfeld-Spektroskopie anhand von zwei charakteristischen Signalen erbracht: Biodiesel in Mitteleuropa besteht größtenteils aus einem spezifischen Fettsäuremethylester, hergestellt aus Rapsamen [162]. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Signale der olefinischen Gruppe mit (5,4 ppm) und die Estergruppe (3,5 ppm)

signifikant, wobei das Verhältnis der beiden Integrale zwei zu drei beträgt (Abbildung 5.22). Im Vergleich zum mittels FT-IR gemessenen Biodieselgehalt zeigt sich der lineare Zusammenhang.

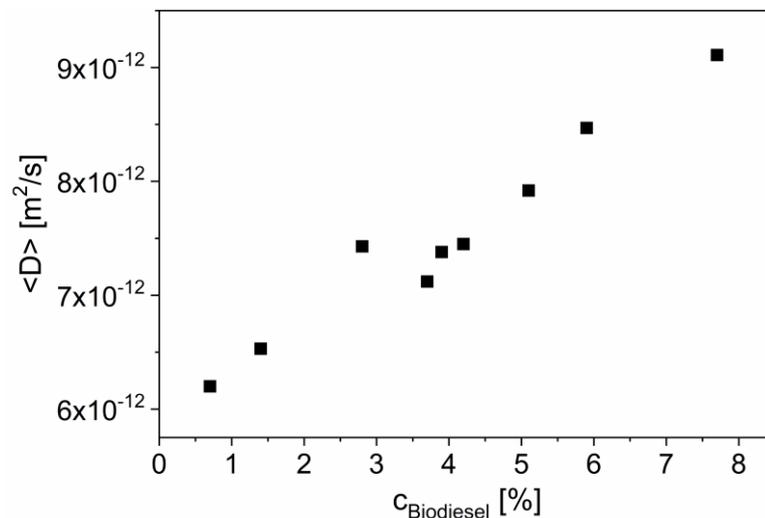


Abbildung 5.21: Kraftstoffeintrag verdünnt Schmieröle und erhöht die Mobilität, quantifizierbar durch den mittleren translatorischen Diffusionskoeffizienten $\langle D \rangle$. Die Messungen wurden bei 400 MHz an unverdünnten Ölen vom Typ BGM 1 und BGM 2 durchgeführt, wobei das CH_2 -Signal ausgewertet wurde.

Nicht nur Biodiesel gelangt als Verbrennungsrückstand in den Schmierstoff. Konventioneller Kraftstoff ist in Fahrzeugen mit Verbrennungsmotoren die häufigere Verunreinigung. Die chemische Ähnlichkeit zum Grundöl führt dazu, dass die Signale nicht so exponiert sind wie die von Biodiesel– der quantitative Nachweis im Schmierstoff erfordert eine Modellierung im Bereich der aliphatischen Signale und DOSY-Experimente oder Diffusionsmessungen. Alternativ ist die PLS-R zur Spektrenauswertung zu nennen.

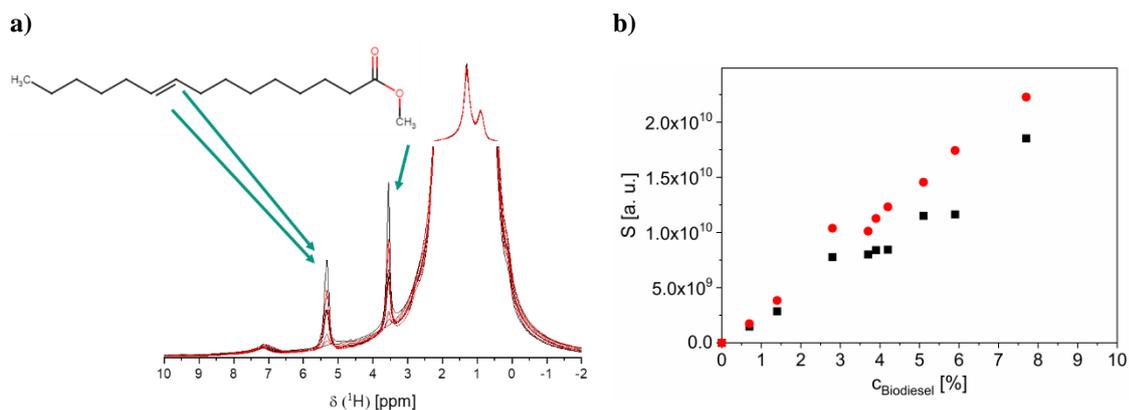


Abbildung 5.22: **a)** In ^1H -NMR-Spektren von BGM-Ölen (80 MHz, unverdünnte Probe) mit Biodieseleintrag finden sich zwei markante und von den Signalen des Grundöls differenzierbare Signale: die olefinische Gruppe bei 5,4 ppm und die Estergruppe bei 3,5 ppm. **b)** Die Signalintegrale korrelieren linear mit den mittels FT-IR gemessenen Biodieselkonzentration $c_{\text{Biodiesel}}$. Der Unterschied im Signalintegral S zwischen olefinischer Gruppe (schwarze Punkte) und Estergruppe (rote Punkte) liegt an der Anzahl an ^1H -Kernen in den funktionellen Gruppen.

5.4 Nachweis der Schmierstoffalterung mit dem dedizierten V-Sensor

5.4.1 Relaxation an Ölen aus Windkraftanlagen

Partikulärer Abrieb ist, wie bereits ausgeführt, neben der Additivalterung ein dominierender Alterungsfaktor in Getriebeölen. Ein Fokus der Anwendung des V-Sensors (Abschnitt 3.6.1) im Kontext der Getriebeölanalyse ist die Bestimmung (super-)paramagnetischer Bestandteile - sowohl im Analyselabor als auch vor Ort direkt an oder in den Anlagen.

Messungen mit dem V-Sensor fanden im Laborumfeld der Firma Oelcheck statt. Im Fall der WKA-Öle reichte eine Interpretation der transversalen Relaxation zum Nachweis der Alterung aus. Wie in Abschnitt 4.1.3 diskutiert, sind die Magnetisierungszerfälle mit einer monoexponentiellen Zerfallsfunktion modelliert, um den Parameterraum klein zu halten. Die Modellierungen sind ausreichend gut und erlauben den Nachweis von (super-)paramagnetischer Bestandteilen. Die Variation von τ_e resultierte in keinen signifikanten und vor allem systematischen Veränderungen von $R_{2,\text{eff}}$. An einem Messtag wurden in Summe etwa 100 Öle aus WKA-Getrieben gemessen, ohne eine vorherige Selektion oder Systematisierung. Die Schmieröltypen, insgesamt wurden elf gemessen, unterscheiden sich teilweise so deutlich in ihrer Zusammensetzung, dass R_2 bereits beim Frischöl nicht identisch ist. Für die Detektion der Alterung ist eine Referenzierung auf R_2 vom Frischöl also voraussetzend. Der Markt an Getriebeölen ist jedoch so überschaubar, dass für die prominentesten Vertreter mit wenigen Messungen eine ausreichende Datenbank aufzubauen ist. Problematischer sind Fälle, in denen Mischungen von Schmieröltypen, eine unzureichende Dokumentation oder Chargenschwankungen auftreten. In solchen Einzelfällen kann NMR-Spektroskopie bei der Zuordnung helfen. Durch Partikelabscheidung kann zudem versucht werden, den Zustand des Frischöls zumindest hinsichtlich des Abriebs wiederherzustellen.

Am Beispiel von zwei WKA-Öltypen ist der Zusammenhang zwischen R_2 und c_{Fe} gezeigt (Abbildung 5.23). Die Bandbreite an potentiellen (super-)paramagnetischen Elementen, die Schmierstoffe verunreinigen, umfasst Eisen, Kupfer oder Nickel. Der ICP-OES weist für die untersuchten Schmieröle fast ausschließlich erhöhte Eisenkonzentrationen aus. In wenigen Schmierölen aus WKA-Getrieben findet sich Kupfer, der große R_2 -Werte bedingt. In den beiden Probenreihen aus Abbildung 5.23 ist der Fremdstoffeintrag gemäß begleitender Referenzanalyse auf Eisenabrieb beschränkt. Die R_2 -Messungen mit dem V-Sensor sind momentan nicht als Ersatzmessungen zur Elementanalyse mit dem Ziel der Detektion von z. B. Eisenkonzentrationen zu verstehen. Vielmehr leisten sie gegenwärtig einen Beitrag zur schnellen und robusten Einschätzung des Ausmaßes an Verunreinigungen im Schmierstoff. Durch diese Rahmenbedingungen kann die industrielle Anwendung auch in einem mobilen Einsatz vor Ort liegen.

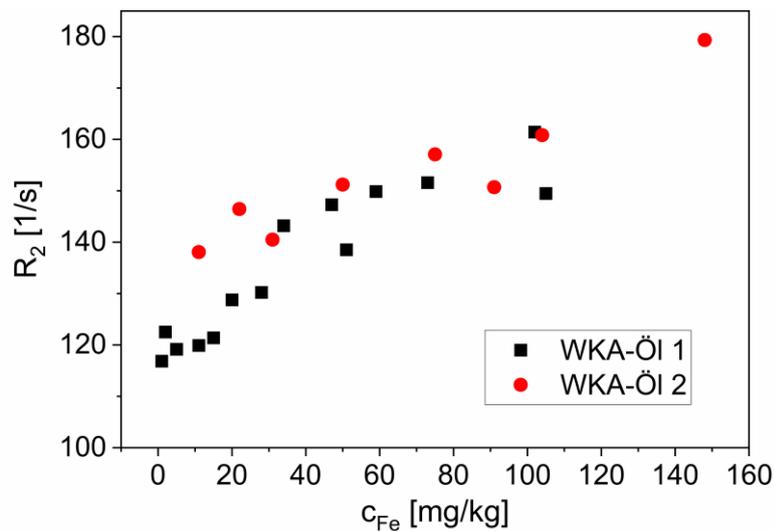


Abbildung 5.23: Die bereits diskutierte Sensitivität von R_2 auf (super-)paramagnetischen Abrieb wird auch im Ölanalyselabor in WKA-Ölen nachgewiesen, was an der Korrelation von R_2 und c_{Fe} für zwei Probenotypen deutlich wird.

5.4.2 Diffusion an Ölen aus Biogasmotoren

Analog zu den WKA-Getriebeölen wurden auch etwa 100 nicht systematisierte BGM-Öle gemessen. Die experimentellen Einstellungen mussten während der Messungen nicht verändert werden, obwohl über 20 Öltypen in unterschiedlichsten Alterungszuständen untersucht wurden. Teilweise lag nur eine Probe pro Öltyp vor. Zur Korrelation mit anderen Analysemethoden sind möglichst viele Proben gleichen Typs wünschenswert. Im Gegensatz zu den WKA-Ölen wurden die Magnetisierungszerfälle mit der bimodalen Gammaverteilungsfunktion beschrieben. Da mehrere Öltypen mit unterschiedlicher Zusammensetzung gemessen wurden, mussten Startparameter und Grenzen der Modellierung durchgängig angepasst werden. Diesem erhöhten Arbeitsaufwand steht eine genauere und physikalisch sinnvolle Beschreibung der Magnetisierungszerfälle gegenüber, mit der die Diffusionskoeffizienten bestimmt werden.

Der Zusammenhang zwischen D und $1/v_{40^\circ C}$ ist Öltypen-spezifisch. Für vier Öltypen konnten mindestens sechs Proben gemessen werden, was zumindest im Ansatz eine repräsentative Probenbasis darstellt. Die Steigung $D(1/v_{40^\circ C})$ unterscheidet sich mindestens für einen Öltyp (Abbildung 5.24, blaue Punkte), der prinzipielle Zusammenhang nach Stokes-Einstein ist zwischen den beiden Messgrößen jedoch für alle Proben gegeben. Allerdings gilt dieser Zusammenhang nur bei der Annahme von sphärischen Partikeln bei unendlicher Verdünnung – Voraussetzungen, die in Schmierölen nicht erfüllt sind. Die Viskosität ist laut Oelcheck-Referenzanalyse der Parameter mit den signifikantesten Veränderungen. Ein veränderter IR-Index und erhöhte OZ sind Hinweise auf chemische Alterungserscheinungen. Im Laborbericht werden Fremdstoffeintrag oder Abrieb als unkritisch ausgewiesen. Vereinzelt sind TAN-Werte im kritischen Bereich, eine mögliche Alterung von Additiven ist damit verknüpft. Erwartungsgemäß spiegeln weder Diffusion noch Viskosität diesen Sachverhalt wider. Um die Ergebnisse der NMR-Diffusion detaillierter zu verstehen und den Zusammenhang zwischen D und $1/v_{40^\circ C}$ genauer zu beschreiben, ist eine längere Integration des V-Sensors in den Laboralltag und damit der Aufbau einer signifikant größeren Probenbasis ein erforderlicher weiterer Schritt. Ein wesentliches Ziel, einen möglichst einfach zu bedienenden Sensor zu entwickeln, der schnelle und zuverlässige Ergebnisse zur Bewertung des Ölzustands liefert, ist aber erreicht und für eine randomisierte Probenauswahl vor Ort bei Oelcheck an mehreren Öltypen gezeigt.

6 Schmierfette

Der Verdicker verändert die charakteristischen Eigenschaften des Schmierstoffs „Fett“ im Vergleich zu Ölen derart, dass NMR-Experimente hinsichtlich Vorbereitung, Durchführung und Auswertung angepasst und optimiert werden müssen. Neue Methoden sind ergänzend einzusetzen, um die wichtigen Wechselwirkungen und Auswirkungen auf chemische, strukturelle und rheologische Eigenschaften vollständig zu erfassen. Im Ergebnis einer enorm fruchtbaren Zusammenarbeit, bei der wir in der Arbeitsgruppe unsere Expertisen zielgerichtet einbringen konnten, steht eine Methodik, mit der Schmierfette charakterisierbar sind. Die erfolgreiche Zusammenarbeit resultierte in einer Veröffentlichung [51] und bietet diverse Anknüpfungspunkte für weitergehende Analysen.

6.1 Chemische Strukturanalyse mittels MAS-Spektroskopie

Bei Schmierfetten ist eine Probenpräparation zur chemischen Strukturanalyse insbesondere mittels ^1H -Spektroskopie unerlässlich. Die im Vergleich zu Schmierölen stärkere Dipol-Dipol-Wechselwirkung führt durch die kleinere molekulare Beweglichkeit und damit größere Korrelationszeit zu großen Linienbreiten im NMR-Spektrum. Eine Folge sind Linienüberlagerungen, die eine Analyse oder gar Quantifizierung von Signalen funktioneller Gruppen erschweren. Der bipolare Charakter der Seifenverdicker mit der polaren Kopfgruppe und dem unpolaren Kohlenwasserstoffrest erschwert die Wahl eines Lösungsmittels bei der Verdünnung des Schmierfetts. Mischungen aus polaren (CDCl_3) und unpolaren Lösungsmitteln (TMS) hatten eine Phasenseparation zur Folge. Vielfältige Wirkmechanismen von Additiven bedingen unterschiedlichste chemische Formulierungen: sowohl polare als auch unpolare Verbindungen werden eingesetzt. In der Folge finden sich Additive in beiden Phasen, wobei das chemische Konzentrationsgleichgewicht von vielen Faktoren wie Temperatur oder Zusammensetzung des Stoffgemischs abhängt. Diese Art der Probenverdünnung führt zur Extraktion, durch die bei der Analyse der jeweiligen Phasen kleinere Linienbreiten im NMR-Spektrum gegenüber dem unverdünnten Fett gemessen werden. Die qualitative Analyse der chemischen Zusammensetzung beider Phasen ist möglich. Die quantitative Analyse ist in der Folge fehleranfälliger. Zudem ist die Fettstruktur irreversibel zerstört, rheologische Untersuchungen im Nachgang sind nicht möglich.

6.1.1 Nachweis von Additiven

Eine Alternative bietet die Festkörper-NMR. Im Vergleich zum statischen Versuch an unverdünnten Schmierfetten ist eine Interpretation von chemischen Strukturveränderungen von Additiven mittels MAS möglich. Der Bereich [3 ppm ... 6 ppm] ist für die Additivanalyse von großem Interesse. Charakteristische Signale von vielen funktionellen Gruppen sind nachweisbar, während Grundölsignale höchstens als Ausläufer die Analyse erschweren (Abbildung 6.1, a und b). Für die drei untersuchten Frischfette können die Additive ZDDP, MoDTP, alkyliertes Phenol und Oxidationsinhibitoren identifiziert werden. Besonders für die beiden metallischen TP ist eine Differenzierung durch eine ähnliche chemische Verschiebung erschwert.

Analog zu den Untersuchungen an Schmierölen eignet sich die ^{31}P -Spektroskopie mittels MAS zum dedizierten Nachweis (Abbildung 6.1, c). Auch die Differenzierung der beiden ZDDP-Konformationen ist möglich (siehe Abschnitt 5.1.3). MoDTP verschiebt das Gleichgewicht von ZDDP hin zur Konformation „neutral“. Bei etwa 90 ppm ist das Signal eines TP zu erkennen, die Intensität ist in Anwesenheit von MoDTP größer. Das TP, ein Zwischenprodukt auf dem Alterungspfad von ZDDP, deutet also auf die Schmierfettalterung auch ohne Beanspruchung im Lager hin. Die Temperaturen während des Formulierungsprozesses von ca. 60°C und Kontakt zu Sauerstoff während der Lagerung sind mögliche Initiatoren dieser Alterung.

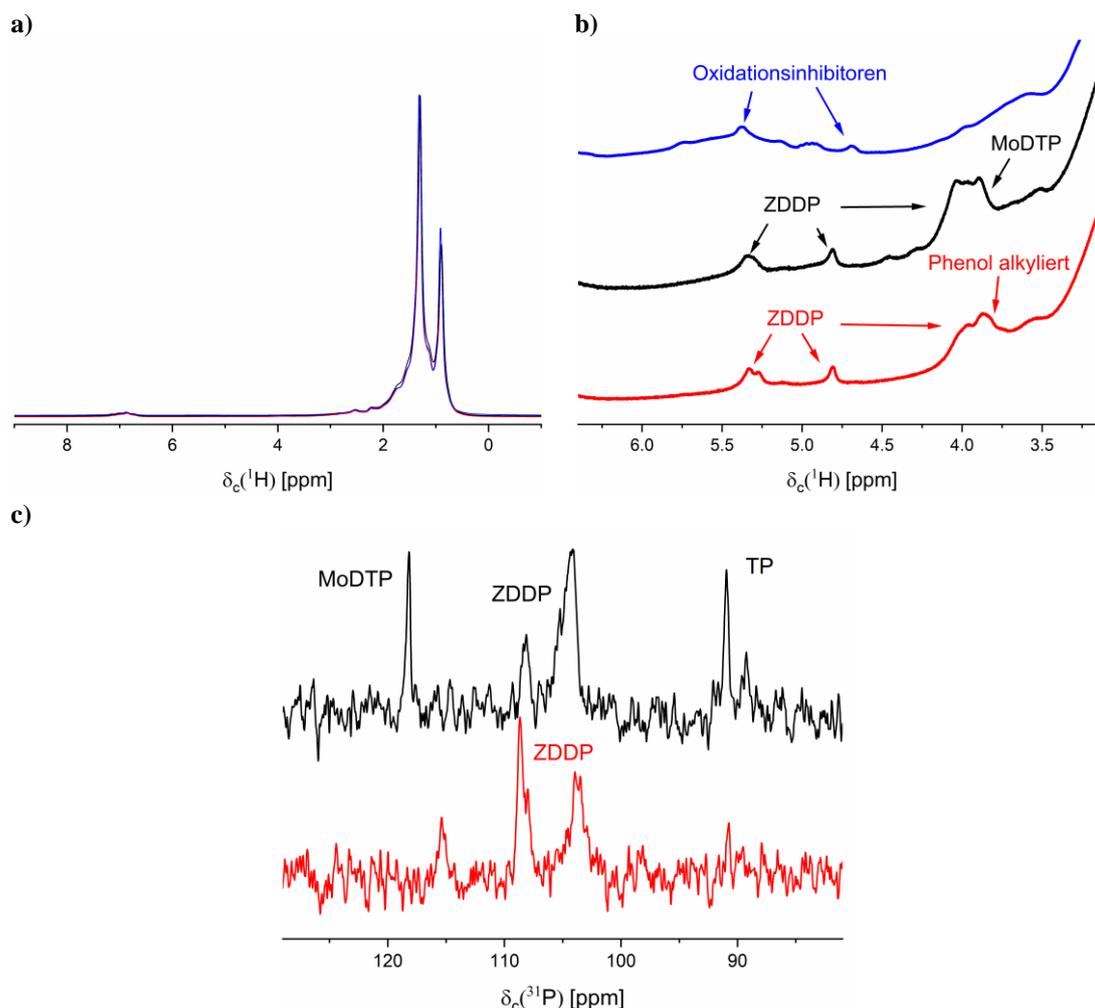


Abbildung 6.1: **a)** ^1H -Spektren mittels MAS bei 4 kHz von Frischfett 1 (rot), 2 (schwarz) und 3 (blau). **b)** Additive sind im Bereich [3,5 ppm ... 5,5 ppm] nachweisbar. **c)** ZDDP kann in Frischfett 1 (rot) und 2 (schwarz) nachgewiesen werden. Die beiden Signale repräsentieren zwei Konformationen, wobei sich das Gleichgewicht in Anwesenheit von MoDTP (Frischfett 2; Signale bei 90 ppm und 119 ppm) verschiebt. Das Signal eines TP bei 90 ppm deutet auf den Alterungspfad von ZDDP hin. Die Messzeit betrug 1 h. Weitere Signale im ^{31}P -Spektrum werden nicht detektiert.

6.1.2 Charakterisierung der Verdickerstruktur

^7Li -Spektren werden nicht nur vor dem Hintergrund der quantitativen Strukturanalyse in Schmierfetten eingesetzt, sondern auch um übergeordnete Strukturen zu untersuchen (Abschnitt 3.2.5). Statische ^7Li -Spektren von Frischfett 1 zeigen ein Signal bei etwa 0 ppm, das auf Li^+ -Ionen hindeutet (Abbildung 6.2). Ein weiteres Signal, das sich über mehrere 100 ppm erstreckt, kann kaum von der Basislinie unterschieden werden. Allein anhand des statischen Spektrums ist unklar, ob es sich um unterschiedliche chemische Spezies von ^7Li handelt. Möglich sind zwei Arten von Li^+ -Ionen unterschiedlicher Mobilität, z. B. im Grundöl gelöste Verdicker-Einzelmoleküle und in die Verdickerstruktur fest eingebundene Moleküle. Quadrupolare

Wechselwirkungen sind ebenfalls zu nennen. Charakteristische Quadrupolsatelliten sind zwar nicht eindeutig zu erkennen, durch die Verteilung der quadrupolaren Wechselwirkungen ist das typische Muster möglicherweise überdeckt.

Analog zur ^1H -Spektroskopie wird auch in der ^7Li -Spektroskopie eine kleinere Linienbreite $\Delta\omega$ des Zentralpeaks im MAS-Versuch ($\Delta\omega = 750 \text{ Hz}$) im Vergleich zur Spektroskopie unter statischen Bedingungen gemessen ($\Delta\omega = 4700 \text{ Hz}$), wobei diese Beobachtung für alle untersuchten Fettproben zutrifft. Ursächlich sind anisotrope und dipolare Wechselwirkungen zusätzlich zur isotropen chemischen Verschiebung von Li^+ . Im MAS-Experiment bei einer Rotationsfrequenz größer als 3 kHz erscheinen Rotationsseitenbanden über den Bereich des breiten Signals aus dem statischen Experiment. Aus dem Verhältnis der Integrale von Rotationsseitenbanden zum Signal des Zentralübergangs für variierende Grundölkonzentrationen ist denkbar, den Nachweis für die Hypothese unterschiedlicher Zustände von Verdickermolekülen zu leisten.

Um ein vergleichbares S/N zu erreichen, verkürzt sich die Messzeit im gezeigten Beispiel durch den MAS-Versuch von 10 h auf etwa 1 h . Der Anteil an ^7Li im Schmierfett ist quantifizierbar. Im Verhältnis Flächenintegral von CH_2 - und CH_3 -Signalen im ^1H -Spektroskopie steht ein Maß für den Grundölgehalt im Schmierfett. Für gealterte Schmierfette kann Ausbluten detektiert werden.

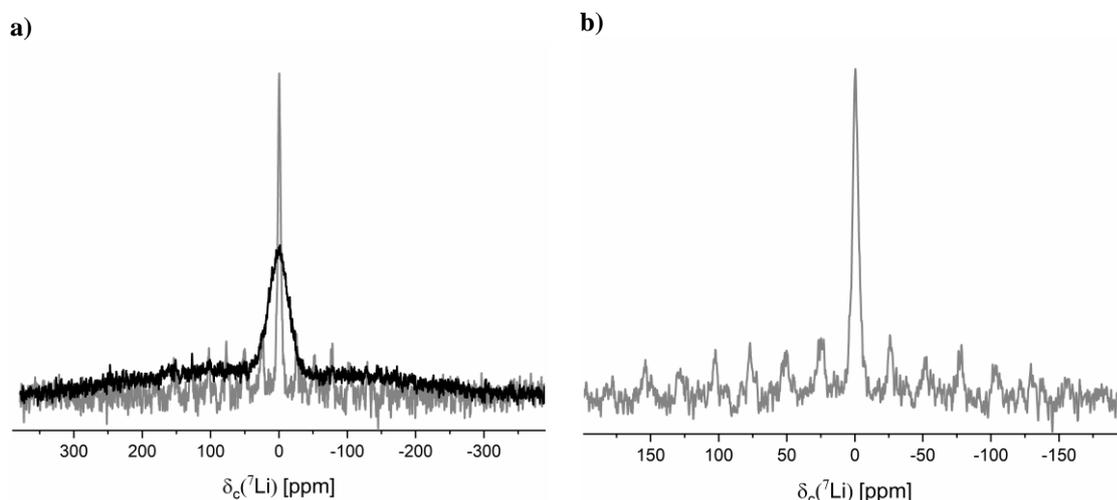


Abbildung 6.2: Zusätzlich zum Li^+ -Signal des Zentralübergangs bei 0 ppm wird unter statischen Bedingungen (schwarze Linie) ein Signal gemessen, das sich über mehrere 100 ppm erstreckt und kaum von der Basislinie differenziert werden kann. Im MAS-Versuch (a, graue Linie) und im vergrößerten Ausschnitt (b)) erscheinen ab einer Rotationsfrequenz von etwa 3 kHz Rotationsseitenbanden, die auf anisotrope Wechselwirkungen zurückgehen.

6.2 NMR-Relaxation an Schmierfetten

Während $\langle R_2 \rangle$ für alle drei untersuchten Schmierfette im Bereich von $[2,1 \text{ 1/s} \dots 2,4 \text{ 1/s}]$ bei 400 MHz und 22°C liegt, ist $\langle R_2 \rangle$ bei Frischfett 3 ($81,1 \text{ 1/s}$) etwa doppelt so groß im Vergleich zu Frischfett 1 und 2 ($41,0 \text{ 1/s}$ bzw. $41,4 \text{ 1/s}$). Zwei Aspekte sind für Fette in Betracht zu ziehen: Schmierfettbestandteile mit (super-)paramagnetischen Eigenschaften und durch die molekulare Dynamik beeinflusste dipolare Relaxation.

Additive wie paramagnetisches MoS_2 sind bekannt, als Folge von PRE zu größeren transversalen Relaxationsraten zu führen. Solche Verbindungen sind in den drei Frischfetten laut Herstellerangaben nicht formuliert, auch Fremdstoffeintrag wie etwa Abrieb kann ausgeschlossen werden. Die Unterschiede in $\langle R_2 \rangle$

sind damit auf verschiedene Korrelationszeiten τ_c , zurückzuführen und werden von der Beweglichkeit von Grundölmolekülen in der Verdickerstruktur beeinflusst. In erster Näherung findet sich eine Korrelation mit der Grundölviskosität, die für Fett 3 größer ist als bei den anderen beiden Fetten.

Ein rheologisches Maß für die Härte von Schmierfetten ist die Einteilung in NLGI-Konsistenzklassen. Es ist bemerkenswert, dass Fett 3, also das entsprechend NLGI weichste Fett, das mit der kleinsten molekularen Beweglichkeit in der NMR-Relaxation ($\langle R_2 \rangle$) ist. Zur Aufklärung des Widerspruchs sind die Eigenschaften der Analysemethoden zu berücksichtigen. Die Einteilung in die NLGI-Klassen erfolgt auf Basis der Konuspenetration. Gemessen wird die Widerstandsfähigkeit des Schmierfetts gegenüber äußeren Kräften. $\langle R_2 \rangle$ adressiert direkt die Beweglichkeit der Grundölmoleküle in der Verdickerstruktur.

Die meisten Schmierfette erfahren im Betrieb höhere Temperaturen, dementsprechend ist die Charakterisierung von molekulardynamischen Eigenschaften als Funktion der Proben temperatur für die praxisnahe Bewertung von Schmierfetten wesentlich. Entsprechend Gleichung 3.21 nimmt die Korrelationszeit τ_c mit steigender Proben temperatur ab - die thermisch induzierte Beweglichkeit nimmt zu. Im Ergebnis werden für die Schmierfette kleinere $\langle R_2 \rangle$ mit zunehmender Proben temperatur gemessen (Abbildung 6.3, a).

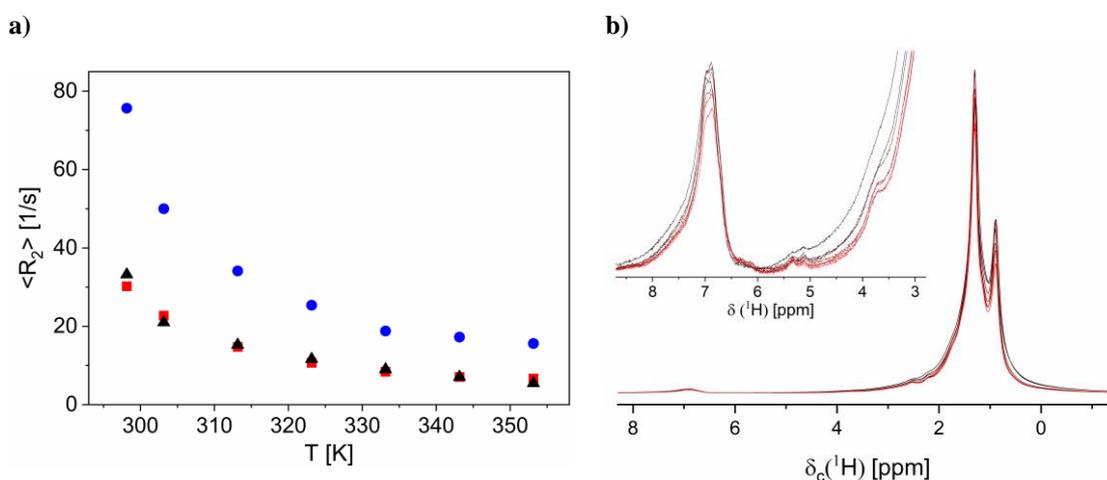


Abbildung 6.3: **a)** Mit zunehmender Proben temperatur T nimmt $\langle R_2 \rangle$ ab (Fett 1: schwarz; Fett 2: blau; Fett 3: rot). **b)** Im ^1H -Spektrum werden bei höherem T kleinere Linienbreiten gemessen. Der Nachweis von Additiven ([5,0 ppm ... 5,5 ppm]: Oxidationsinhibitoren) ist möglich (Beispiel für Fett 3; schwarz nach rot: [298 K ... 353 K]). Aromatische Signale des mineralischen Grundöls erscheinen bei $\delta_c(^1\text{H}) > 6,5$ ppm.

Die Linienbreite im NMR-Spektrum von frischen Schmierfetten ist im Wesentlichen durch J -Kopplungen und die verhältnismäßig großen Relaxationsraten wegen der Dipol-Dipol-Wechselwirkungen gegeben. Die erhöhten Proben temperaturen führen zu kleineren Linienbreiten. Am Beispiel von Fett 3 wird deutlich, dass als Folge der schmäleren Linien der Grundölsignale bei höheren Temperaturen Signale von funktionellen Gruppen von Additiven detektiert werden können (Abbildung 6.3, b).

6.3 NMR-Diffusion an Schmierfetten

Ähnlich wie die molekulare Beweglichkeit, adressiert über $\langle R_2 \rangle$, ist auch die translatorische Beweglichkeit von Interesse. Die Diffusion wird unter geometrischer Hinderung durch das Verdickernetzwerk bestimmt, so dass nachfolgend effektive translatorische Diffusionskoeffizienten D_{eff} diskutiert werden (siehe Abschnitt 4.1.2.1). Die Magnetisierungszerfälle werden nach Stejskal und Tanner, hier mit zwei Termen modelliert (Abschnitt 4.1.2). Ein kleinerer Diffusionskoeffizient liegt für alle Proben in der Größenordnung

von $10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ und zeigt keine systematische und signifikante Abhängigkeit von den experimentellen Parametern, wird aber für eine gute Datenmodellierung benötigt. Nachfolgend wird die Ergebnisdiskussion deshalb auf den größeren D_{eff} beschränkt.

Die Interpretation der Diffusionsmessergebnisse gleicht der der Relaxationsmessungen. Für das entsprechend der NLGI-Klasse vermeintlich weichere Schmierfett 3 werden bei $\Delta = 80 \text{ ms}$ und $T = 298 \text{ K}$ kleinere D_{eff} ($D_{\text{eff}} = 7,49 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$) gemessen als für die beiden anderen Fette (jeweils $D_{\text{eff}} = 2,7 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$). Bereits für das reine Grundöl ist $\langle D_0 \rangle$ kleiner als beim Grundöl der anderen Fette. Nicht nur die intrinsische, molekulare, sondern auch die translatorische Beweglichkeit korreliert nicht zwangsläufig mit der Widerstandsfähigkeit gegen externe makroskopische Kräfte. Die Tortuosität ist bei Fett 3 ($\tau = 1,35$) kleiner als bei Fett 1 und 2 ($\tau = 2,55$ bzw. $\tau = 2,99$).

$D(T)$ kann in erster Näherung eines kugelförmigen Systems in unendlicher Verdünnung ohne chemische oder physikalische Wechselwirkungen über die Stokes-Einstein-Beziehung formuliert werden. Im Fall von Schmierfett 1 und 2 findet sich jedoch ein linearer Zusammenhang für $\log(D_{\text{eff}})$ als Funktion von $(1/T)$, der auf ein thermisch aktiviertes Diffusionsverhalten des Grundöls hindeutet (Abbildung 6.4, a). Ein solches Verhalten wird z. B. über die Arrhenius-Gleichung beschrieben. Für Schmierfett 3 ist der Zusammenhang zwischen Proben temperatur und D_{eff} im Bereich $[293 \text{ K} \dots 353 \text{ K}]$ weniger signifikant ausgeprägt. Insbesondere für die Proben temperaturen $T > 303 \text{ K}$ ($1/T < 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ 1/K}$) scheint ein Plateau im Rahmen der Messgenauigkeit erreicht zu sein, bei dem sich die translatorische Beweglichkeit kaum verändert. Wechselwirkungen zwischen Verdicker und Grundöl, die über eine reine geometrische Hinderung hinaus gehen, sind wahrscheinlich. Denkbar ist, dass sich die Verdickerstruktur als Funktion von T verändert. Zusätzlich zum Verdickernetzwerk können im Grundöl gelöste Verdickermoleküle die Beweglichkeit signifikant beeinflussen, wie es etwa bei Viskositäts-Index-Verbesserern der Fall ist.

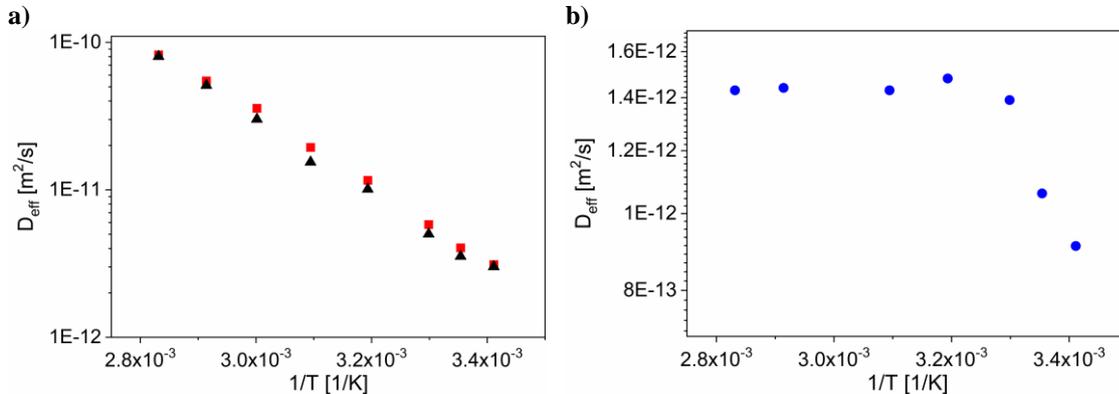


Abbildung 6.4: **a)** Der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} ($\Delta = 80 \text{ ms}$) nimmt bei den Fetten auf Basis von Li-Verdickern mit steigender Temperatur zu (Fett 1 (schwarz) und Fett 2 (rot)). Der lineare Zusammenhang zwischen $\log(D_{\text{eff}})$ und $1/T$ ist ein Indikator für eine thermisch aktivierte translatorische Beweglichkeit nach Arrhenius. **b)** Im Fall des Li-Ca-Verdickers (Fett 3) ist die D_{eff} über den gesamten Temperaturbereich kleiner, bei $T > 303 \text{ K}$ findet sich keine signifikante Veränderung von D_{eff} .

Fette, die auf Li-Ca-Seifenverdickern basieren, werden vom Hersteller häufig für den Einsatz bei Temperaturschwankungen empfohlen. Auch über einen großen Temperaturbereich sind möglichst konstante Schmiereigenschaften gefordert. Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Diffusionsmessungen an Fett 3 sind ein Indikator, dass die Anforderung mindestens bis $T = 353 \text{ K}$ erfüllt ist. Als Konsequenz ist darüber hinaus festzuhalten, dass für vollständige Rheometrie an Schmierstoffen ein breiter Temperaturbereich messtechnisch zu erfassen ist, was mittels NMR-Messungen möglich ist.

6.4 Schmierfettalterung im Wälzlager

6.4.1 Transversale Relaxation mit konventioneller Niederfeld-NMR

Über die Alterungsmechanismen von Schmierfetten im realen Betrieb ist wenig bekannt. Zusätzlich zu den limitierenden Faktoren bei Schmierölen, also der Diversität von Alterungseinflüssen und dem Mangel an systematischen und repräsentativen Schmierstoffproben unter definierten Einsatzbedingungen, erlaubt die meist kleine Menge an gealtertem Schmierfett von weniger als 1 g keine Durchführung einer umfassenden Analytik. Um eine ausreichende Probenmenge zu entnehmen, werden oftmals Proben von unterschiedlichen Entnahmestellen im Lager vermischt. Dabei ist jedoch keinesfalls klar, ob der Zustand des Fetts über das gesamte Probenvolumen vergleichbar ist. Die Homogenisierung durch ständiges Durchmischen wie bei Schmierölen ist nicht zwangsläufig gegeben.

Aus einem Prüfstandsversuch (Rillenkugellager im Rotationstribometer; 90°C; 2,5 GPa) fand die Probenentnahme an unterschiedlichen Stellen mit Probenmengen von jeweils ca. 100 mg statt. Die Wälzlagerversuche wurden mit den Fetten 2 (Abbildung 6.5, a und b) und 3 (Abbildung 6.5, c und d) durchgeführt. Die Prüfstandsbedingungen entsprechen nach $t_{\text{run}} = 200$ h, dem Zeitpunkt der Probenentnahme, einer rechnerischen Fettgebrauchsdauer von 5 % der maximalen Gebrauchsdauer.

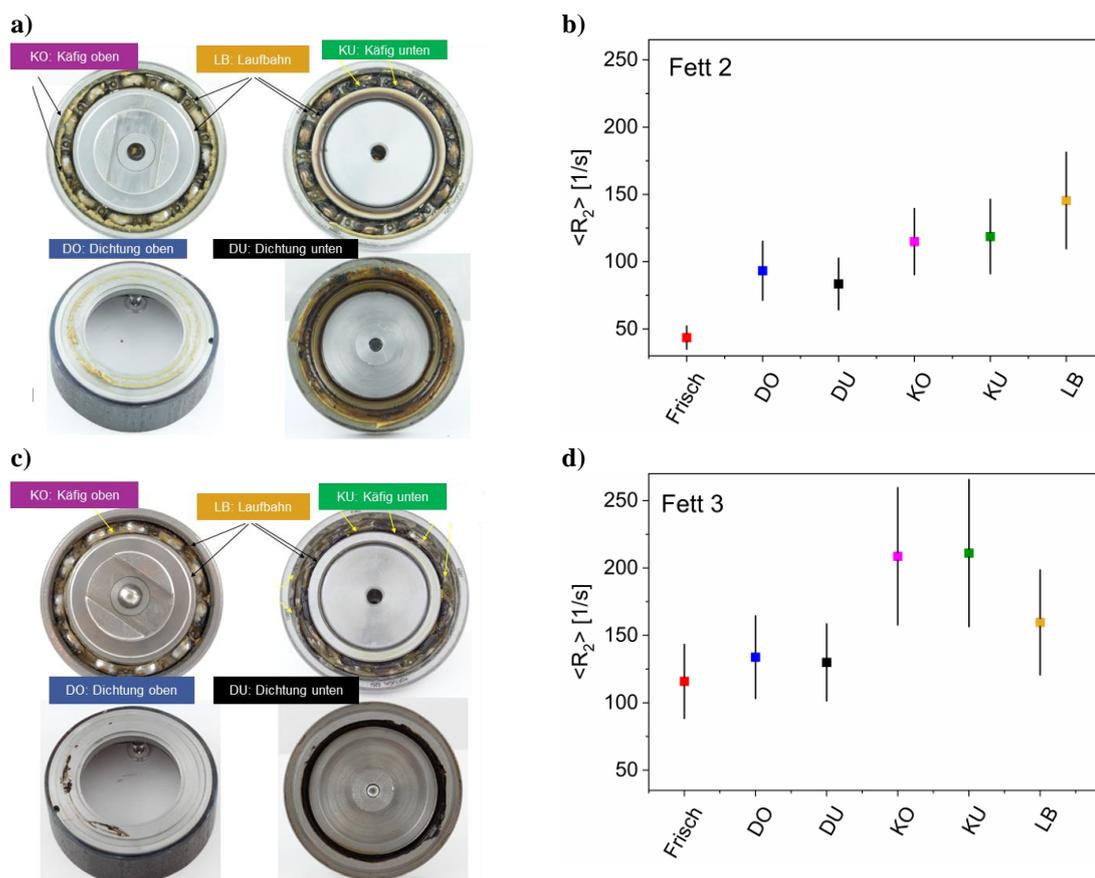


Abbildung 6.5: $\langle R_2 \rangle$ und σ_g sind abhängig von der Probenentnahmestelle im Rillenkugellager nach $t_{\text{run}} = 200$ h (a und c: Foto des Lagers mit Kennzeichnung der Entnahmestelle von Fett 2 und Fett 3; b und d: $\langle R_2 \rangle$ als Funktion von der Entnahmestelle). In Folge von Eisenabrieb, der am Käfig entsteht, nimmt $\langle R_2 \rangle$ in den gealterten Fetten zu und ist positionsabhängig.

Signifikante Alterungserscheinungen sind nur bedingt zu erwarten. In den ^1H -MAS-Spektren finden sich keine chemische Alterungserscheinungen von Additiven. Allerdings werden für manche Proben größere Linienbreiten im NMR-Spektrum gemessen. An manchen Positionen ist auch $\langle R_2 \rangle$ um den Faktor 2 größer als beim Frischfett. Die Referenzanalyse weist erhöhte Eisenkonzentrationen im Bereich [150 ppm ... 650 ppm] aus, wobei für die ICP-OES mehrere Proben in unbekanntem Verhältnis vermischt wurden. Eine direkte Korrelation mit der NMR ist nicht möglich.

Im Fall von Fett 3 entstand am Probenkäftig Abrieb. An den übrigen Entnahmestellen ist $\langle R_2 \rangle$ mit Ausnahme der Laufbahn etwas größer als im Frischfett. Ein anderes Bild ergibt sich für Fett 2: Auch hier ist $\langle R_2 \rangle$ als Folge von Abrieb im Lager größer als im Frischfett – über alle Entnahmestellen hinweg. Im Gegensatz zu Fett 3 war eine annähernde Homogenisierung des Fetts im Betrieb gegeben.

6.4.2 Nachweis von Abrieb in Schmierfetten mittels V-Sensor

Ein kostengünstiger und einfach zu handhabender Sensor, der zuverlässige Bewertungen der Schmierstoffqualität zulässt, ist nicht nur für Schmieröle von Bedeutung. Auch oder vielleicht sogar insbesondere bei Schmierfetten ist die regelmäßige Zustandsüberwachung von Bedeutung. Restriktionen durch die oft kleinen Probenmengen wurden benannt. In der Praxis werden daher oft keine Proben für die begleitende Analyse entnommen. Die Formulierung hinsichtlich der Additivierung ist häufig als Lebensdauerschmierung ausgelegt oder es werden in festgelegten Intervallen komplette Schmierstoffwechsel durchgeführt. Besonders der komplette Wechsel eines möglicherweise noch intakten Schmierstoffs ist weder nachhaltig noch wirtschaftlich. Ein Schmierstoffwechsel erfordert meist den Ausbau von Lagern, die aufwändige Reinigung und damit verbunden unwirtschaftliche Standzeiten der Anlagen.

Probenmengen von wenigen mg füllen ein großes Probengefäß von z.B. 42 mm für den größeren Probenkopf im V-Sensor nicht im Ansatz aus. Zielführender ist an dieser Stelle die Nutzung des 12 mm Probenkopfes mit größerem S/N. Translatorische Diffusionskoeffizienten bei Schmierfetten sind bei Raumtemperatur kleiner als bei Schmierölen. Der Gradient im 12 mm Probenkopf reicht nicht aus, um signifikante Unterschiede von $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle$ als Funktion von τ_e zu messen. Da $\langle R_2 \rangle$ verhältnismäßig groß ist, ist der Bereich, in dem τ_e variiert werden kann um eine ausreichende Anzahl an Datenpunkte im Magnetisierungszerfall vor Erreichen des Rauschniveaus zu messen, begrenzt. Da Abrieb in gealterten Fetten $\langle R_2 \rangle$ beeinflusst, ist die Problematik für diese Proben verschärft. Über Gleichung 3.23 kann unter Kenntnis von D und $\langle R_2 \rangle$ das $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle (\tau_e^2)$ -Verhalten von Proben berechnet werden (Abbildung 6.6, a). Selbst bei Messungen bei höheren Gradienten im 42 mm Probenkopf ist die erwartete Geradensteigung klein und erfordert eine sehr exakte Datenmodellierung. Messungen bei $\tau_e > 5$ ms sind jedoch kaum möglich. Bereits an den Rohdaten am Beispiel von Frischfett 1 ist ersichtlich, dass das Rauschniveau hier nach etwa 15 Datenpunkten erreicht ist. Diese Referenzmessungen umfassen bereits 1000 Einzelexperimente und somit ca. 20 min pro τ_e -Inkrement. Noch längere Messzeiten würden zwar das S/N verbessern, stehen aber im Widerspruch zur Perspektive in der QC. Für den 12 mm Probenkopf ist die Messung von D in Schmierfetten somit nicht zielführend.

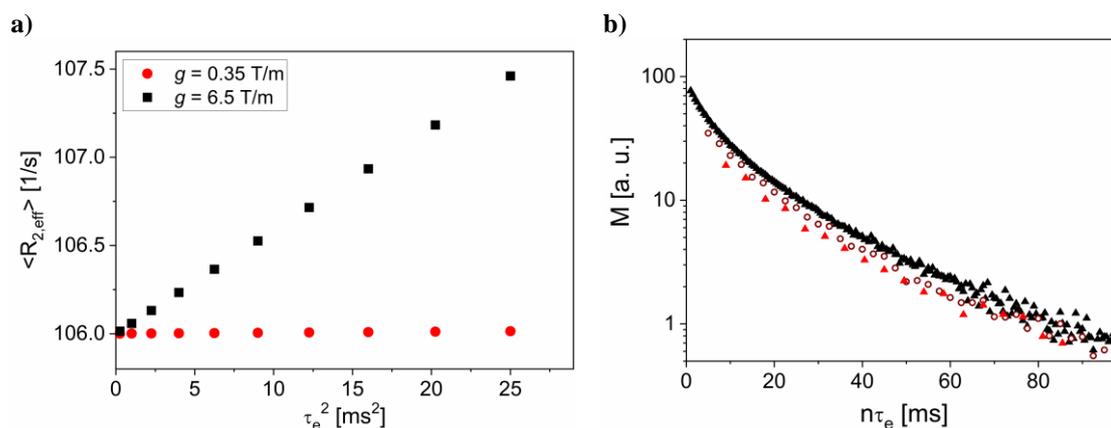


Abbildung 6.6: **a)** $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle(\tau_e^2)$ wurde bei bekannten Werten für D und $\langle R_2 \rangle$ für Schmierfett 1 in Abhängigkeit vom statischen Gradienten simuliert. Im Fall des 12 mm Probenkopfs ($g = 0,35$ T/m) ist die Abhängigkeit nahe 0. Auch für den größeren Gradienten im 42 mm Probenkopf ist die Veränderung von $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle$ klein, selbst wenn mit $g = 6,5$ T/m annähernd der Bereich des maximalen Gradienten für diesen Probenkopf gewählt wird. **b)** Wie aus den Rohdaten ersichtlich ist, stehen bei $\tau_e = 5$ ms etwa 15 Messdatenpunkte für die Modellierung zur Verfügung, die sich oberhalb vom Rauschniveau befinden. Für signifikant größere Echozeiten ist die genaue Datenmodellierung kaum möglich.

Doch selbst wenn mit den existierenden Probenköpfen die Diffusion von Schmierfetten höchstens eingeschränkt zu messen ist, besteht durch die $\langle R_2 \rangle$ -Analyse ein wertvolles Instrument für die schnelle Charakterisierung von Abrieb und möglicherweise auch rheologischen Eigenschaften. Der Nachweis von Abrieb in gealterten Schmierfetten ist auch mit dem V-Sensor möglich (Abbildung 6.7). Das Ergebnis der Modellierung der Magnetisierungszerfälle mit der Gammaverteilungsfunktion kann durch das Ergebnis aus Abbildung 6.6 unter Vernachlässigung der translatorischen Diffusion in erster Näherung nicht wie üblich für die Messung mit dem V-Sensor als $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle$, jedoch $\langle R_{2,\text{eff}} \rangle = \langle R_2 \rangle$ interpretiert werden. Die Ergebnisse der Sensormessungen und der Messungen bei 400 MHz zeigen keine systematischen Abweichungen. Der V-Sensor eignet sich zum Einsatz in der Schmierfettanalytik mindestens zur Detektion für (super-)paramagnetischen Abrieb. Auch der genannte Vorteil der NMR-Analysen mit dem Bedarf lediglich kleiner Probenmengen trifft für die Messungen mit dem V-Sensor zu.

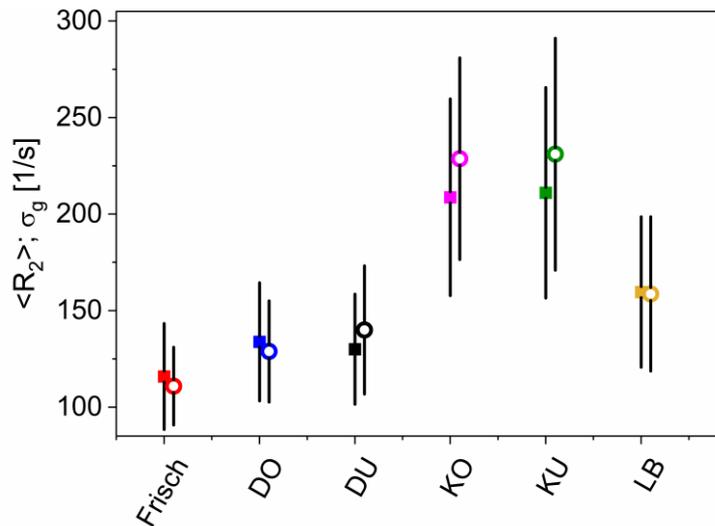


Abbildung 6.7: $\langle R_2 \rangle$ und σ_g für die Schmierfettproben aus dem Wälzlager (hier exemplarisch für Schmierfett 3) aus spektral aufgelösten CPMG-Messungen bei 400 MHz (gefüllte Symbole) und mit dem V-Sensor (offene Symbole) sind reproduzierbar. Weder für $\langle R_2 \rangle$ noch für σ_g wird ein systematischer Unterschied detektiert, höchstens für KO und KU, den Entnahmestellen mit den größten Partikelkonzentrationen.

6.5 Quellen von Schmierfetten nach mechanischer Beanspruchung

Das Schmierfett im MAS-Rotor wird während der Rotation mechanisch beansprucht. Der Druck p , der auf das Fett in Abhängigkeit vom Radius r wirkt, ergibt sich aus dem Verhältnis der Zentrifugalkraft F_Z zur Fläche A . Neben der Probenmasse im betrachteten Volumenelement $m_{\text{Fett}}(r)$ und der Rotorhöhe h (1,5 cm) geht die MAS-Rotationsfrequenz f (4 kHz) quadratisch in Gleichung 6.1 ein. Für einen vollständig mit Schmierfett gefüllten Rotor gilt:

$$p = \int dp = \int \frac{F_Z}{A} dr = \int_{r=0 \text{ mm}}^{r=1,5 \text{ mm}} \frac{m_{\text{Fett}}(r) \cdot r \cdot (2\pi f)^2}{2\pi \cdot r \cdot h} dr \quad (6.1)$$

Je nach Rotationsgeschwindigkeit und Füllmenge wirken Drücke von bis zu $p = 1,5$ MPa an der Rotorwand. Der größte Druck im MAS-Rotor ist mehrere Größenordnungen kleiner als typische Drücke am tribologischen Kontakt z. B. im Wälzlager von bis zu 5 GPa [15]. Während dort die mechanische Beanspruchung nur punktuell und über kurze Zeiträume wirkt, stellt die mechanische Beanspruchung im MAS-Versuchsaufbau konstant über mehrere Minuten bis hin zu Stunden ein Modell der mechanisch induzierten Alterung dar. Im MAS-Versuch ist die Menge an beanspruchtem Fett außerdem größer als in einem Wälzlagerkontakt, bei dem die tribologische Schicht bei Abmessungen im Bereich von μm liegt. Die Folgen der Beanspruchung während der MAS-Rotation stehen im Fokus dieses Abschnitts.

Der Zustand vor der Rotation, gemessen mit der Imaging-Sequenz RARE (Rapid Acquisition with Relaxation Enhancement)-Pulssequenz und anschließender 3D-Rekonstruktion mit der Avizo Rekonstruktionssoftware zeigt am Beispiel von Fett 3 einen nicht vollständig mit Schmierfett gefüllten Rotor (Abbildung 6.8). Der Hohlraum mit Luft ist in seiner Geometrie an der Phasengrenze klar definiert. Die MAS-Rotation

führt zur Ausbildung eines Gleichgewichtszustands zylindrischer Symmetrie. Das Fett befindet sich an der Probenwand, in der Mitte bildet sich über die komplette Länge des Rotors ein hochsymmetrischer Zylinder mit klar definierter Phasengrenze.

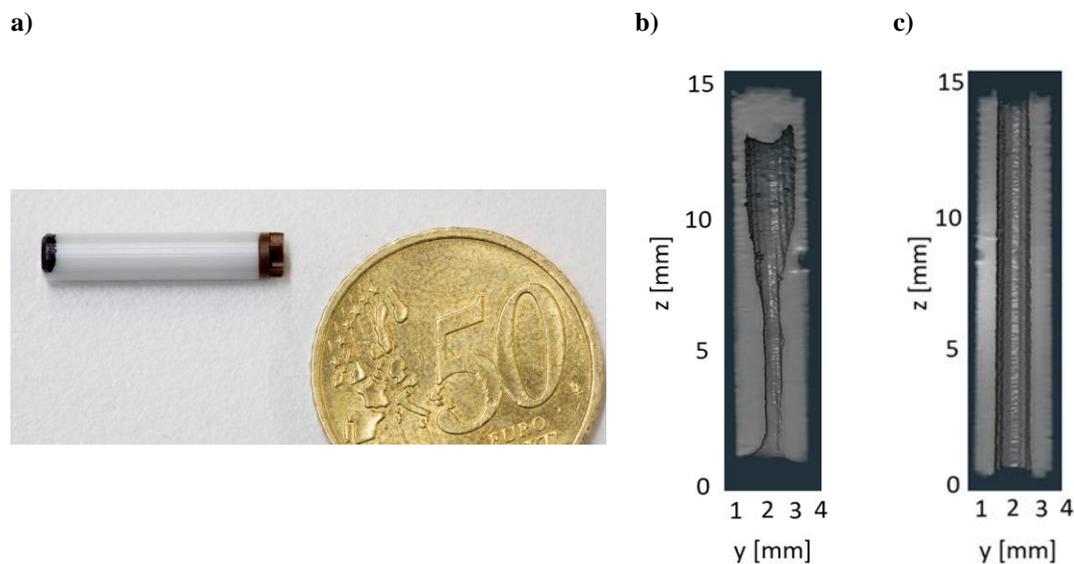


Abbildung 6.8: 3D-Rekonstruktion der MRI-Daten an einem mit Schmierfett gefüllten 4 mm Rotor (a: Foto des Rotors mit 50 ct Münze) vor (b) und nach (c) der Rotation über 20 min bei 4 kHz am Beispiel von Fett 3. Die mechanische Beanspruchung durch die Zentrifugalkraft führt zur „Anreicherung“ des Fetts an der Rotorwand, in der Mitte bildet sich ein über die Rotorlänge hinweg symmetrischer, mit Luft gefüllter Hohlzylinder.

Es wurden zwei Beobachtungen in den MRI-Messungen nach der Rotation und in Abhängigkeit vom untersuchten Schmierfetttyp gemacht:

a) Ausbluten

Im Fall von Fett 2 ist die Intensität im inneren Zylinder größer als am Rand (Abbildung 6.9). Dieser Kontrastunterschied ist auf unterschiedliche $\langle R_2 \rangle$ -Werte zurückzuführen. Das Grundöl blutet in Folge der mechanischen Beanspruchung aus Verdickerstruktur aus, eine in der Praxis oft beobachtete Auswirkung der Schmierfettbeanspruchung. Auch nach 24 h im statischen Zustand ist im axialen Schnittbild die Phasengrenze deutlich zu erkennen. Der Prozess des Ausblutens ist hier also irreversibel, das Ölhaltevermögen der beanspruchten Verdickerstruktur ist verändert. Denkbar ist, dass das ausgeblutete Öl nicht das Grundöl, sondern das Stellöl der für Fett 2 spezifischen Additive ist. Suszeptibilitätsartefakte im oberen Bereich des Rotors ($z > 9$ mm), die durch Grenzflächen Luft-Fett verursacht werden, sind physikalisch durch unterschiedliche magnetische Suszeptibilitäten der Stoffe zu erklären.

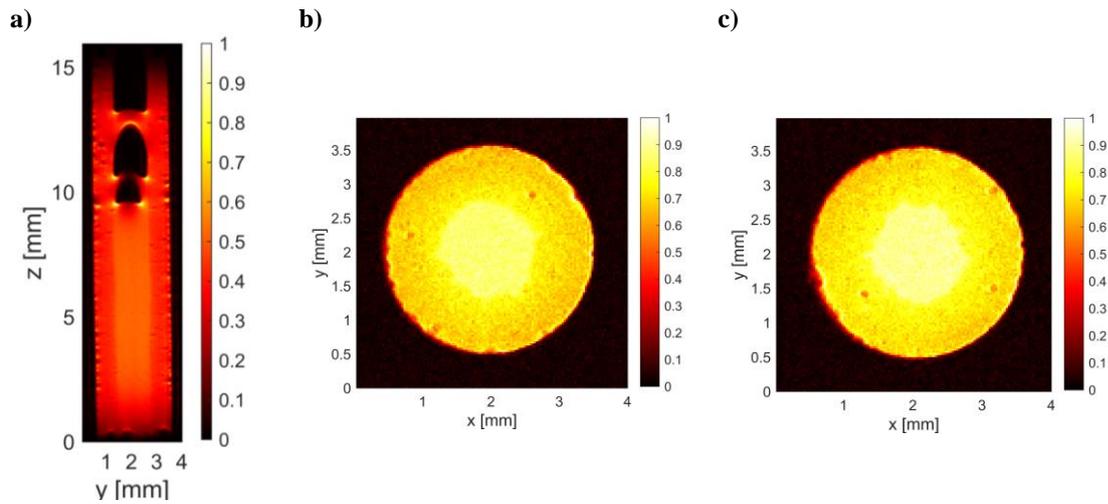


Abbildung 6.9: **a)** Nach dem MAS-Versuch mit Frischfett 2 war der Hohlzylinder in der Mitte des Rotors nach der Rotation mit Grundöl gefüllt. Suszeptibilitätsartefakte sind im oberen Bereich des Rotors ($z > 9$ mm) an der Phasengrenze zwischen Fett und Luft an der Rotorwand zu sehen. Das Grundöl blutete aus der Verdickerstruktur aus. **b)** Im axialen Schnittbild mit normierter Signalamplitude ist die Phasengrenze zwischen Fett und Grundöl klar definiert zu erkennen. **c)** Auch nach 24 h ohne weitere Beanspruchung bleiben die Phasen separiert.

b) Kein Ausbluten

Bei Fett 1 und 3 ist der Hohlraum nach der Rotation nach wie vor mit Luft gefüllt. Entweder bluteten die Fette nicht aus, oder das Ausbluten war ein reversibler Prozess, und das Grundöl diffundierte auf der Zeitskala von wenigen Minuten zwischen Ende der Rotation und MRI-Experiment zurück in die Verdickerstruktur. Um vor diesem Hintergrund die Eigenschaften des Verdickers nach Rotation und die Zeitskala einer eventuellen Rückdiffusion zu charakterisieren, wurde der Hohlraum mit Grundöl befüllt (Abbildung 6.10, Fett 3). In den axialen Schnittbildern wird deutlich, dass nach wenigen Stunden Veränderungen an der Phasengrenze auftreten. Sie ist weniger klar definiert als direkt nach dem Befüllen mit Grundöl. Die Intensitäten im äußeren und im inneren Ring gleichen sich an. Beobachtet wird ein Stoffaustauschprozess.

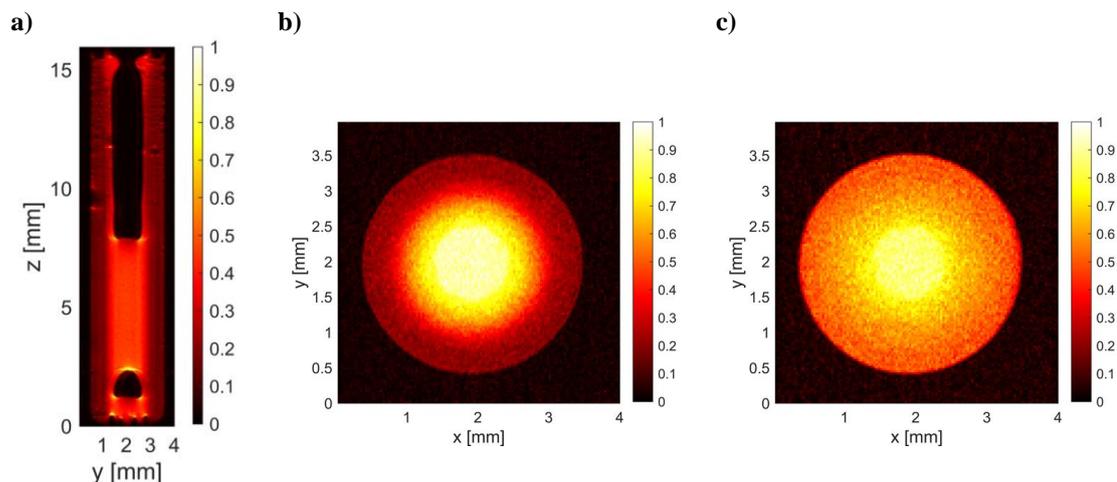


Abbildung 6.10: Fett 3 zeigte kein Ausbluten nach dem MAS-Versuch, so dass der Hohlzylinder mit reinem Grundöl gefüllt wurde (a: sagittaler Schnitt, b: axialer Schnitt). c) Nach etwa 2 h ist die Phasengrenze unschärfer, Stoffaustausch findet statt.

Die Kinetik dieses Austausches wurde durch zeitaufgelöste Messungen studiert. An dieser Stelle kann die Eigenschaft der Zylindersymmetrie genutzt werden: Multi-Spin-Echo-Experimente (MSME, Multi Slice Multi Echo) mit anschließender eindimensionaler Fourier-Transformation resultieren in eindimensionalen Projektionen, die mittels inverser Abel-Transformation rekonstruiert wurden (beschrieben z. B. in [85, 165]). Im Ergebnis ist die transversale Relaxationsrate R_2 als Funktion vom Radius r bestimmt (Abbildung 6.11). Die Studie von Kinetiken wie in diesem Fall der Wechselwirkung zwischen Grundöl und beanspruchtem Fett erfordern Messungen, die schnell genug sind, den Prozess mit der erforderlichen Zeitauflösung zu beschreiben. Die schnellen eindimensionalen Projektionsmessungen mit anschließender Rekonstruktion erfüllen diese Voraussetzung. Die Daten wurden mit einer exponentiellen Zerfallsfunktion modelliert. Detailliertere Messungen, die z. B. auch die Diffusion den Prozess beschreiben, sind denkbar, müssen aber hinsichtlich der Messdauer geprüft und gegebenenfalls optimiert werden.

Vor Zugabe des Öltropfens ist R_2 über das Schmierfettvolumen hinweg konstant und vergleichbar mit Ergebnissen der R_2 -Messungen bei 400 MHz ohne vorherige mechanische Beanspruchung durch die MAS-Rotation (Abschnitt 6.2). Direkt nach Zugabe des Grundöltropfens zeigen sich zwei Bereiche: In der Rotormitte ($r = 0$ cm) bis ungefähr hin zu $r = 0,6$ cm liegt R_2 annähernd konstant auf dem Niveau des Grundöls und nimmt über eine Quellzeit t_{quell} ohne externe Beanspruchung nur geringfügig zu (Abbildung 6.12, a). Auf der anderen Seite, an der Rotorwand, sinkt R_2 kontinuierlich und nähert sich kontinuierlich R_2 des Grundöls an. Diese Beobachtungen beschreiben den Quellprozess des Schmierfetts mit Grundöl. Um den Quellprozess zu quantifizieren, wird $R_2(r)$ mit der Boltzmann-Funktion modelliert (Abbildung 6.11, a und Gleichung 6.2).

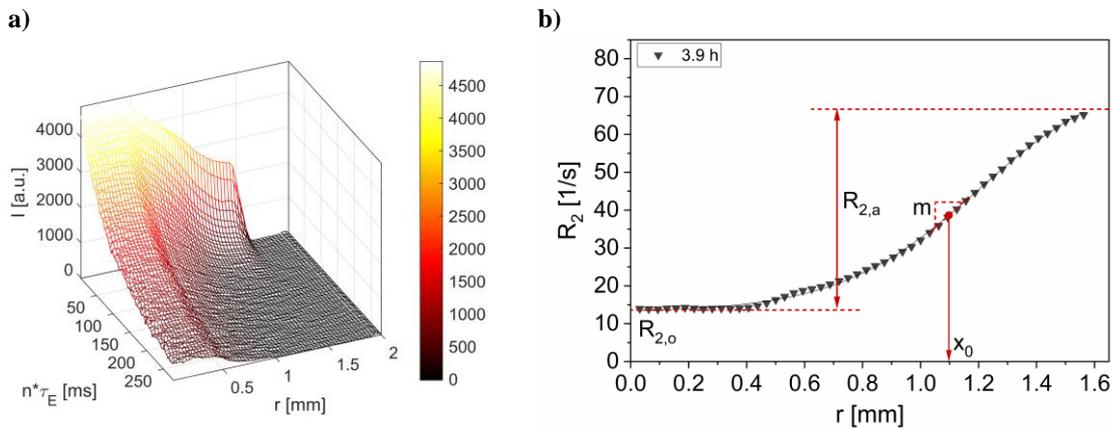


Abbildung 6.11: **a)** Eindimensionale Magnetisierungsprofile als Funktion von r und $n\tau_E$ bei einer Quellzeit $t_{\text{quell}} = 3,9$ h am Beispiel von Fett 3. **b)** Nach Modellierung der Magnetisierungsprofile mit einer monoexponentiellen Zerfallsfunktion werden die transversalen Relaxationsraten $R_2(r)$ mit einer Boltzmann-Funktion (Gleichung 6.2) weiter modelliert. Die Parameter in Gleichung 6.2 sind am Beispiel eines Relaxationsprofils (Quellzeit $t_{\text{quell}} = 3,9$ h) dargestellt.

$$R_2(r) = R_{2,a} \cdot \left[1 - \frac{1}{1 + \exp\{m \cdot (r - x_0)\}} \right] + R_{2,o} \quad (6.2)$$

Während des Quellens laufen zwei Prozesse gleichzeitig ab. Öl dringt in das Schmierfett ein, was zu seiner Ausdehnung führt. R_2 in der Nähe der Rotorwand nimmt wegen des steigenden Grundölgehalts zu. Gleichzeitig nimmt R_2 im Ölreservoir im inneren Teil des Rotors ($r < 0,4$ mm) zu, was wahrscheinlich auf einen chemischen Konzentrationsausgleich von Additiven und Verdickermolekülen zurückzuführen ist. Das bedeutet, dass Additive aus der Verdickermatrix ebenso wie Verdickermoleküle in das unadditivierte Grundöl in der Mitte diffundieren und dort die molekulare Mobilität beeinflussen. Die gleichzeitigen Prozesse der Ausdehnung, der Penetration und des Konzentrationsausgleichs des Öls und seiner Komponenten führen zu einem nicht monotonen Verhalten von $R_{2,a}$ und $R_{2,o}$ sowie des Wendepunkts x_0 . Gleichung 6.2 enthält außerdem den Parameter m , die Steigung am Wendepunkt, die abnimmt. Sie kann in erster Näherung als ein Indikator für die Kinetik des Quellprozesses verstanden werden. Die Modellierung mit einer monoexponentiellen Zerfallsfunktion liefert eine Abklingzeitkonstante von 2,7 h. Damit kann eine Kenngröße für die Interaktion von Grundöl mit Schmierfett definiert werden, die perspektivisch für die Charakterisierung von Schmierfettzusammensetzungen einsetzbar ist.

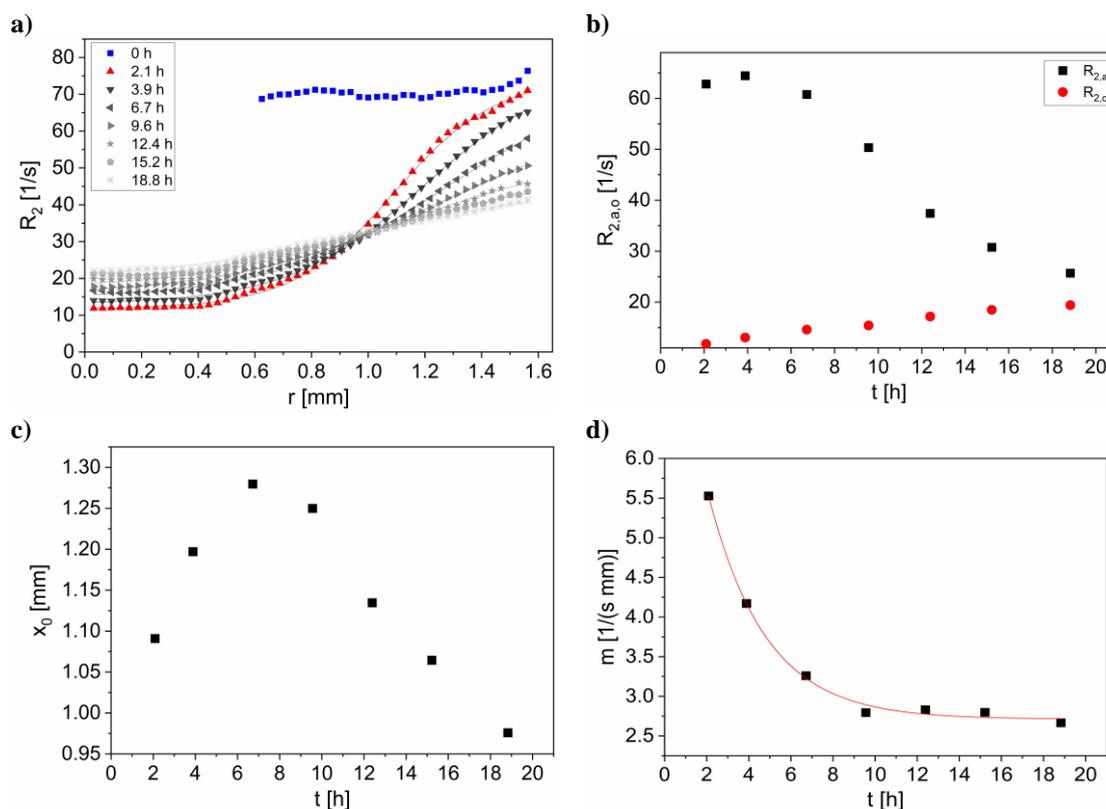


Abbildung 6.12: **a)** R_2 von Fett 3 als Funktion von r sowie von der Quellzeit t_{quell} (siehe Legende). Mit dem Penetrieren des Grundöls in das Fett nimmt die Differenz der Relaxationsraten zwischen den beiden Phasen ab. Gleichzeitig nimmt R_2 in der Ölphase zu, was auf einen chemischen Konzentrationsausgleich hindeutet. **b)** $R_{2,a}$ (■) und $R_{2,o}$ (●), abgeleitet aus der Modellierung mit der Boltzmann-Funktion (Gleichung 6.2). Mit zunehmender Quellzeit t_{quell} gleichen sich die beiden Relaxationsraten an, die den inneren und äußeren Bereich repräsentieren. **c)** x_0 nähert sich in den ersten 6 h der Quellung der Rotorwand und verschiebt sich danach in die Rotormitte. **d)** Die Kinetik wurde aus der Steigung m am Wendepunkt abgeleitet. Ein monoexponentielles Modell führt zu einer Zeitkonstante von 2,7 h. Für $t_{\text{quell}} = 0$ h wurden die Messdaten nicht mit der Boltzmann-Funktion modelliert.

6.6 Zusammenfassung zur Analyse von Schmierfetten mittels NMR-Methoden

Schmierfette als eine wichtige Gruppe der Schmierstoffe bringen Fragestellungen mit sich, die ihre Beschaffenheit und Funktionsweise betreffen. Methoden der NMR eignen sich auch zu ihrer Charakterisierung. Sie beinhalten NMR-Spektroskopie mittels MAS, NMR-Relaxation und -Diffusion. Die Anwendung des Modells nach Latour et al. zur Bestimmung der Tortuosität auf Basis von NMR-Diffusionsmessungen bei Variation der Diffusionszeit Δ erlaubt einen Einblick in die Verdickerstruktur. Die Kombination aus mechanischer Beanspruchung im MAS-Versuch und den ortsaufgelösten MRI-Messungen sind geeignet, um Ausbluten und Quellen der Fette zu untersuchen. Der V-Sensor eignet sich auch zum Nachweis von Abrieb in Schmierfetten, wobei Probenmengen $m_{\text{Fett}} < 100$ mg ausreichen. Damit konnte durch Analysen von Fetten aus unterschiedlichen Entnahmestellen der Ursprung des Abriebs nachgewiesen werden.

7 Multivariate Datenanalyse zur Verknüpfung von Analysen

Multivariate Analyseverfahren in Form der PCA und PLS-R wurden an mehreren Stellen dieser Arbeit bereits vorgestellt. Den Abschluss dieser Arbeit bildet ein Modell, das alle Schmierstoffproben umfasst. Das Modell beinhaltet ^1H -Spektren der verdünnten Schmierölproben (300 MHz) und alle Referenzanalysen, für die systematische Zusammenhänge mit der NMR-Spektroskopie entweder an Proben nachgewiesen wurden oder zu erwarten sind. Dazu zählen mehrere Elemente aus der ICP-OES, Viskosität und Ergebnisse der FT-IR. Auch die transversalen Relaxationsraten und Diffusionskoeffizienten gehen in das Modell ein. Dazu wurden entweder Rohdaten oder Größen als Ergebnis der Datenreduktion wie OZ oder IR-Index, $\langle R_2 \rangle$ und $\langle D \rangle$ verwendet. Die reduzierten Größen wurden bereits für Relaxation und Diffusion als physikalisch sinnvolle Form der Datenmodellierung nachgewiesen.

7.1 Charakterisierung und Differenzierung von frischen Schmierstoffen mittels Hauptkomponentenanalyse

Zunächst werden frische Schmierstoffe diskutiert. Aus wissenschaftlicher Sicht stellt sich die Frage, welche Komponenten in der chemischen Zusammensetzung von Schmierstoffen die charakteristischen Eigenschaften und die Alterung bestimmen. Was unterscheidet synthetische und mineralische Grundöle? Welche Additive finden sich in welchen Schmieröltypen? Welche Merkmale sind wesentlich für Getriebe- und Motoröle?

Zur Beantwortung dieser Fragen wurden 20 Frischöle mittels ^1H -Spektroskopie (300 MHz) gemessen (Abbildung 7.1). Die Spektren sind dabei auf das Chloroformsignal bei 7,26 ppm referenziert. Beobachtet wird eine Verschiebung der mineralischen Grundölsignale hin zu größeren $\delta_c(^1\text{H})$ um etwa 0,05 ppm. Schmierstoffhersteller weisen die Anwendungsgebiete für ihre Produkte aus, außerdem ist in einigen Fällen zusätzlich zur Information über den Grundöltyp die Grundölviskosität bekannt, und einzelne Additive werden gezielt beworben. In der ^1H -Spektroskopie ist eine Differenzierung der Grundöltypen möglich. Eine Zuordnung entlang der Anwendung leistet dieses Modell nicht, hierzu werden die NMR-Spektren näher betrachtet. Im Bereich der spektroskopisch identifizierbaren Additive finden sich Schnittmengen von Motorölen, mit überwiegend mehr Signalen im spektralen Bereich [3,0 ppm ... 6,0 ppm] gegenüber den Getriebeölen. In den ^1H -Spektren sind deren Signalintensitäten aber klein gegenüber den Grundölsignalen.

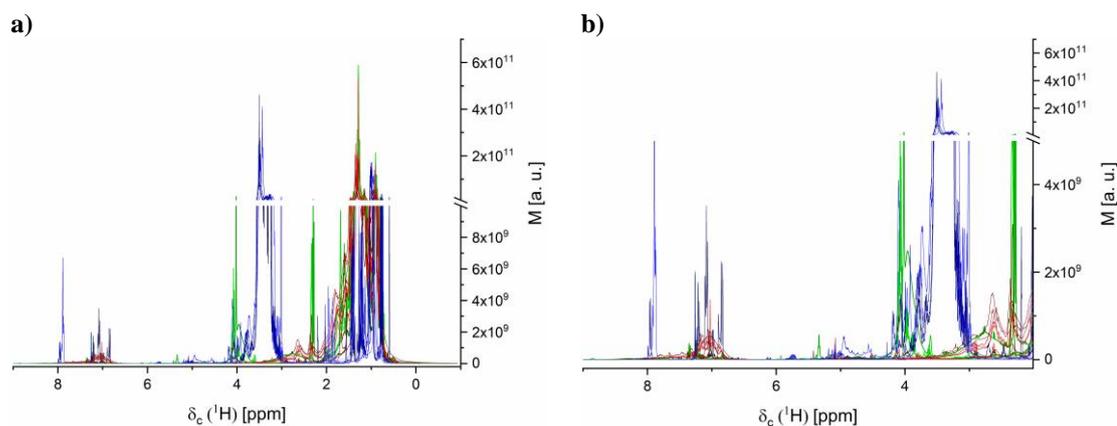


Abbildung 7.1: **a)** ^1H -NMR-Spektren aller verdünnten Frischöle, die auf das Chloroformsignal bei 7,26 ppm referenziert sind. (grün: synthetische Grundöle; rot: mineralische Grundöle; blau: Polyglykole und Schmierfette). Die Polyglykole sind durch Signale im Bereich [3,0 ppm ... 3,6 ppm] charakterisiert, außerdem finden sich kaum Signale von CH_2 -Gruppen bei 1,3 ppm. Bei den Schmierfetten ist die Signalintensität wegen der Extraktion in CDCl_3 klein. Für die Differenzierung zwischen Mineralöl und synthetischem Öl finden sich mehrere spektrale Bereiche: Die Signalamplitude der CH_3 -Gruppe ist bei verzweigten synthetischen Grundölen relativ zur CH_2 -Gruppe größer. **b)** Aromatische Strukturen finden sich in synthetischen Grundölen nur in Additiven, so dass im Vergleich zu den mineralischen Grundölen die Signatur und Signalintensität im Bereich [6,7 ppm ... 8,0 ppm] ein Kriterium für die Unterscheidung ist.

Eine qualitative Auswertung und Zuordnung der Signale ist bei einer solch diversen Probenbasis und bei in den meisten Fällen unbekanntem Schmierstoffzusammensetzungen jedoch kaum möglich. Die Frischölspektren wurden durch eine Clusteranalyse entsprechend ihrer Gemeinsamkeiten gruppiert. Eine PCA, die den gesamten spektralen Bereich berücksichtigt, zeigt drei Cluster (Abbildung 7.2). Sie unterscheidet entlang des Grundöls. Neben den Clustern mit synthetischem und mineralischem Grundöl beinhaltet ein dritter Cluster die Proben, die auf einem Polyglykol basieren und die drei Schmierfette, bei denen die Proben durch eine Lösemittelextraktion in CDCl_3 verdünnt wurden. Diese Proben zeigen im Vergleich zu den anderen Schmierstoffen Signalamplituden im Bereich aliphatischer CH_2 -Gruppen (1,3 ppm), die zwei Größenordnungen kleiner als die bei den anderen Schmierölen sind (Abbildung 7.1). Synthetische Grundöle sind entweder PAO, also mehrfach verzweigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe oder Verbindungen mit funktionellen Estergruppen. In allen gemessenen Ölen mit synthetischem Grundöl wird ein markantes Signal bei etwa 1,8 ppm detektiert - wahrscheinlich funktionelle Gruppen am tertiären C-Atom, also an der Position der Verzweigung im Fall verzweigter Ketten in PAO. Die Mineralöle sind u. a. durch Signale im aromatischen Bereich differenzierbar (Abbildung 7.1). Während bei synthetischen Grundölen aromatische Strukturen nur in Form von niedrig konzentrierten Additiven vorliegen, sind laut Norm API 1509 (Tabelle 2.1) in den Grundölkategorien I-III teilweise bis zu 35 % w/w aromatische Strukturen zulässig. Zudem sind Verzweigungen in synthetischen Ölen durch ein größeres Signalintegral der CH_3 -Gruppe im Vergleich zur CH_2 -Gruppe nachweisbar – vorausgesetzt, die Kettenlängen sind in der Anzahl an Bindungen ähnlich und die olefinischen Anteile sind berücksichtigt.

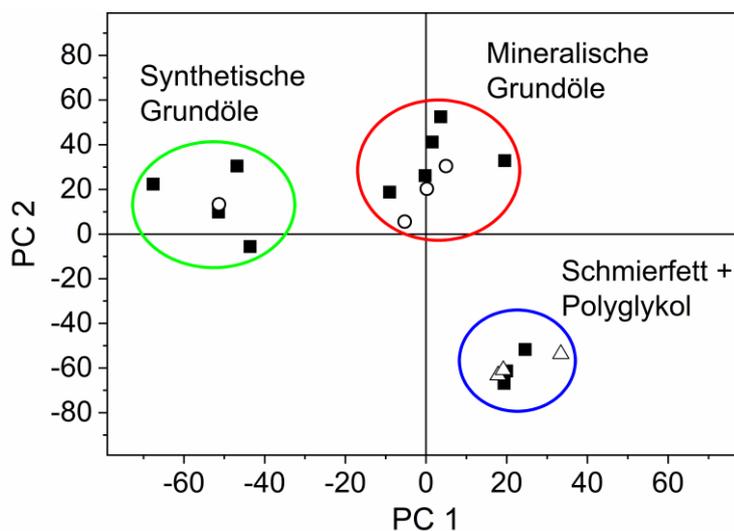


Abbildung 7.2: Die PCA eindimensionaler ^1H -Spektren (Abbildung 7.1) von 20 verdünnten frischen Schmierstoffen (■: Getriebeöle, ○: Motoröle, △: Schmierfette) zeigt drei Cluster. Das wesentliche Merkmal der jeweiligen Cluster für die Differenzierung ist der Grundöltyp.

Grundöltypen können anhand von ^1H -Spektren mittels PCA differenziert werden. Ähnliche Untersuchungen wurden an Schmierstoffen bereits vor dem Hintergrund einer forensischen Analyse durchgeführt [166]. Die Klassifizierung des Herstellers wird nicht durch den Grundöltyp, sondern vielmehr durch die Anwendung und damit durch die Additivierung bestimmt. Eine definierte und eindeutige Abgrenzung zwischen den Schmierstofftypen Motor- und Getriebeöl gibt es dabei nicht. Mehrere Additive, besonders Mehrzweckadditive, sind typisch für beide Schmierstofftypen. Für eine Analyse der Alterung ist folglich eine differenzierte Analyse durchzuführen. Allgemeingültige Aussagen ohne eine Referenzierung auf das entsprechende Frischöl und Grundöl sind wenig zuverlässig. Diese Herausforderung bezieht sich nicht ausschließlich auf NMR-Analysen, vielmehr wird hier die Komplexität auch der etablierten Schmierstoffanalyse deutlich.

7.2 Charakterisierung und Differenzierung von gealterten Schmierstoffen mittels Hauptkomponentenanalyse

7.2.1 Differenzierung auf Basis von ^1H -NMR-Spektren

Zunächst wird das Ergebnis der PCA der NMR-Spektren diskutiert (Abbildung 7.3). Es wurden zwölf PC bestimmt, die insgesamt etwa 97% der Varianz erklären. Die Ölproben bilden Cluster in Abhängigkeit vom Öltyp. Einige der Cluster überschneiden sich. Analog zu den Ergebnissen an den Frischölen bestehen diese Überschneidungen bei Ölen desselben Grundöltyps. Proben, die ausnahmslos die ausgeprägtesten Alterungserscheinungen etwa in Form von Abrieb innerhalb der Reihe zeigen, sind durch signifikante größere PC-Werte, insbesondere von PC 1, gekennzeichnet. Auch innerhalb einer Probenreihe besteht eine Systematik, die durch die PCA deutlich wird. Am Beispiel der beiden benachbarten Cluster der WKA-Getriebeöle und der ATF mit längeren Laufzeiten (ATF 2) korrespondieren größere Werte für PC 1 mit längeren Laufzeiten (ATF) bzw. ausgeprägteren Alterungserscheinungen (WKA-Öle). Ähnliche Beobachtungen bestehen für andere Probencluster.

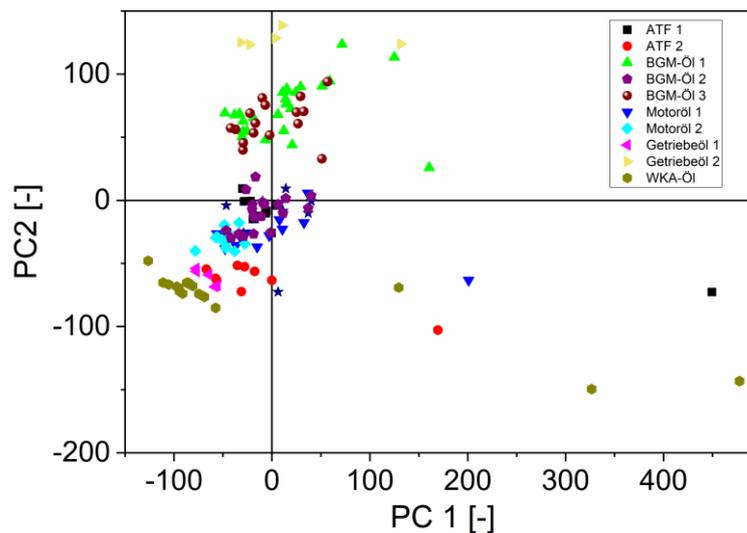


Abbildung 7.3: PCA der ^1H -Spektren (300 MHz) von verdünnten Schmierölen. Einige Probenreihen bilden Cluster, wobei innerhalb eines Clusters eine Differenzierung vor allem entlang PC 1 möglich ist. Die Cluster gleicher Grundölytypen haben erwartungsgemäß ähnliche Scores in PC 1 und PC 2. Vereinzelte Ausreiser vor allem entlang PC 1 lassen sich Ölproben mit sehr deutlichen Alterungserscheinungen zuordnen. PC 1 erklärt 46,1 % der Varianz, PC 2 21,7 %.

Folgende Erkenntnisse wurden für die PCA mit NMR-Spektren gewonnen:

- Grundölytypen sind mit der NMR-Spektroskopie differenzierbar.
- Proben mit signifikanten Alterungserscheinungen werden zuverlässig als „Ausreiser“ im Score-Plot detektiert.
- Die alterungsbedingten Unterschiede in einer Probenreihe sind auch in einem gesamten ölytypen-übergreifenden PCA-Modell nachweisbar, was im Hinblick auf die Anwendung in der QC wichtig ist.
- Alterungsmechanismen, die auf spezifische Additive zurückzuführen sind, werden wegen der Diversität der Ölytypen über ein rein auf NMR-Spektren basierendes Modell nicht erkannt.

7.2.2 Hauptkomponentenanalyse auf Basis einer umfassenden Schmierstoffanalytik

Die Korrelation zwischen NMR-Spektroskopie und einem anderen Referenzwert in der PLS-R trägt zur Quantifizierung bei. Für die Schmierstoffanalyse ist ein Modell, das alle verfügbaren Messgrößen beinhaltet und in die Bewertung einbezieht, erforderlich. Dieser Aspekt ist unabhängig von NMR-Analysen zu verstehen und betrifft die bislang häufig eingesetzten und teilweise zertifizierten Methoden. Zunächst wird das PCA-Modell der ^1H -Spektren um die weiteren Messgrößen $\langle R_2 \rangle$, $\langle D \rangle$, Viskosität, Elementkonzentrationen von Eisen, Aluminium, Kalzium, Phosphor, Silizium und Zink, TAN und BN und den anhand von FT-IR-Spektren berechneten OZ, NZ, IR-Index erweitert. Weitere Referenzanalysen waren für die untersuchten Schmierölproben unauffällig. Zu betonen ist, dass auch wegen kleiner Probenvolumina nicht für alle Proben eine teilweise oder vollständige Analytik vorlag.

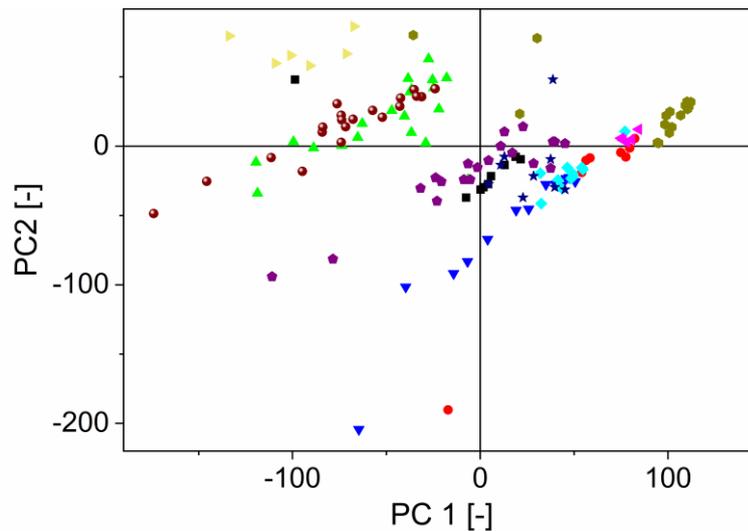


Abbildung 7.4: PCA analog zu Abbildung 7.3 ergänzt um Referenzmessungen wie FT-IR, Elementanalyse, NMR-Diffusion und -Relaxation. Die Varianz in einem Cluster ist wegen zusätzlicher Bewertungskriterien größer als im nur auf ^1H -Spektren basierenden Modell. Zudem sind die Ölcluster deutlicher separiert. Die Farben entsprechen den in Abbildung 7.3.

Die Clusterbildung ist ebenso ausgeprägt wie vereinzelte Ausreiser, die wieder den deutlich gealterten Proben entsprechen. Die Varianz in den Probenreihen ist größer. Eine Differenzierung von BGM 1 und BGM 2 ist im Gegensatz zum nur auf den NMR-Spektren basierenden Modell möglich (lila Punkte). Zusätzliche Informationen bedeuten eine bessere Differenzierbarkeit. Die oft betonte Notwendigkeit einer umfangreichen Analytik, die mehr als nur eine Messmethode umfasst, wird deutlich. Die Umsetzung des PCA-Modells erfordert eine Aufbereitung der Daten, da sonst die Messgrößen der Referenzanalyse gegenüber der Datenmenge der NMR-Spektroskopie keine Relevanz hätte. Die Auswertesoftware bietet dazu Verfahren wie die Datenskalierung und -zentrierung. Gewählt wurde der Ansatz der Pareto-Skalierung zur Reduzierung der Gewichtung von großen Größenordnungen, während die Datenstruktur intakt bleibt [126]. Die Ähnlichkeit mit dem Originaldatensatz bleibt bestehen, gleichzeitig ist die Empfindlichkeit gegenüber großen Änderungen gegeben – eine wichtige Voraussetzung für die Detektion von deutlich gealterten Ölen als Ausreiser.

7.3 Etablierung von Korrelationen mittels Multiblockanalyse

Multivariate Analyseverfahren leisten mehr als eine Probendifferenzierung oder die unilaterale Korrelation. Gilt es, mehrere Größen zu verknüpfen, stellen Multiblockverfahren Korrelationen von mehreren Analysegrößen, die als Blöcke definiert werden, her. Blöcke werden beliebig definiert, die Differenzierung der NMR-Spektren in mehrere Blöcke ist ebenso möglich wie die Zusammenfassung mehrerer Messgrößen zu einem Block. Die Besonderheit besteht in der Größe des Modells und in der Diversität der Schmierstofftypen in verschiedenen Alterungsstufen. Zufällige Korrelationen für Messgrößen in einer Probenreihe, die zu Missinterpretationen führen, werden vermieden.

Im ersten Multiblockmodell wird der gesamte spektrale Bereich des ^1H -Spektrum als Block definiert („NMR“) (Abbildung 7.5). Als Referenzanalysen sind die Konzentrationen der Elemente Eisen und Kupfer,

die in (super)paramagnetischen Zuständen vorliegen können („ICP-OES“) ebenso wie OZ, NZ und IR-Index („FT-IR“) als jeweils ein Block zusammengefasst. Außerdem bilden $\langle R_2 \rangle$ und $\langle D \rangle$ jeweils einen Block. In der Korrelationsmatrix der Scores sind Korrelationen zwischen allen Blöcken für jede Hauptkomponente zusammengefasst. Der Wert liegt im Bereich $[-1 \dots +1]$, wobei -1 eine negative und $+1$ eine positive Korrelation bedeuten. Ein Wert von 0 zeigt keinen Zusammenhang zwischen zwei Blöcken. Da die Hauptkomponenten entsprechend der erklärten Varianz sortiert sind, ist die Korrelationsmatrix besonders für die ersten Hauptkomponenten wichtig. Die Diskussion erfolgt entlang der Korrelationsmatrix für die ersten drei PC, wobei insbesondere die Korrelationen der verschiedenen Blöcke für die gleichen PC zu beachten sind. Es finden sich positive Korrelationen z. B. zwischen $\langle R_2 \rangle$ und der Konzentration von Fe, Al und Cu sowie dem NMR-Spektrum. Auch der Zusammenhang zwischen NMR-Spektren und FT-IR entspricht den Erwartungen und Beobachtungen an den verschiedenen Probenreihen. Ein systematischer Zusammenhang zwischen FT-IR und $\langle R_2 \rangle$ bzw. $\langle D \rangle$ ist weniger signifikant.

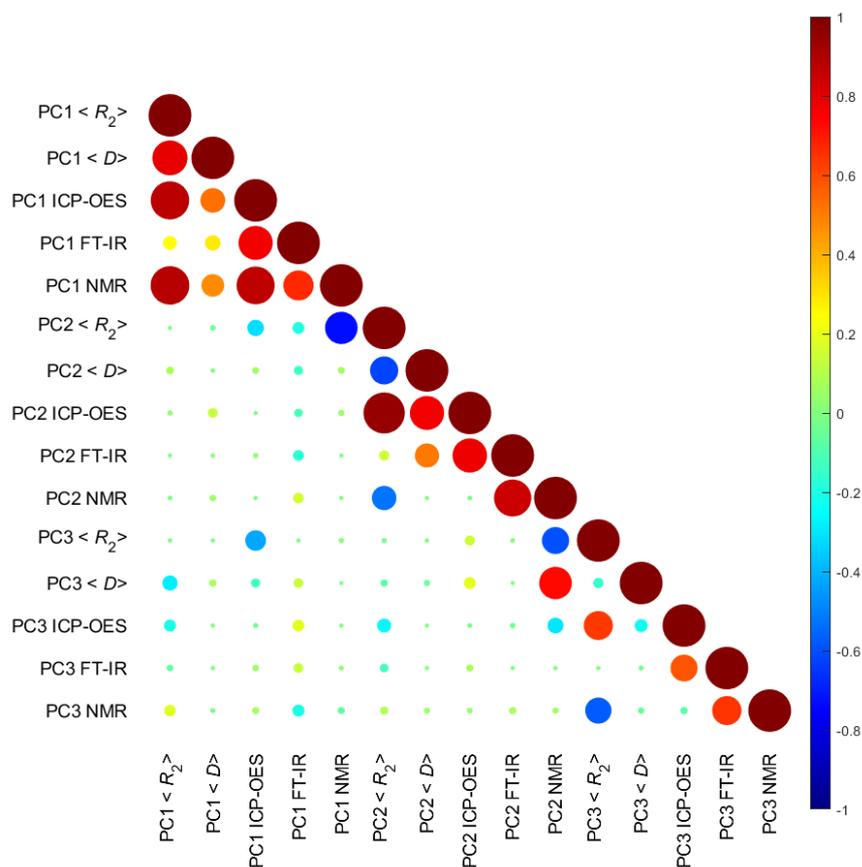


Abbildung 7.5: Die Korrelationsmatrix der Scores zeigt, ob ein Zusammenhang zwischen zwei Blöcken besteht. Das Gesamtmodell umfasst zwölf PC, wobei besonders die ersten PCs relevant für systematische Korrelationen sind. Für ein Modell, in dem die NMR-Spektren („NMR“) einen Block bilden, finden sich z. B. Korrelationen mit der FT-IR und der Relaxation, aber auch Korrelationen der Referenzgrößen untereinander werden detektiert. (Darstellung der Korrelationsmatrix nach [167], die Größe der Kreise reflektiert den Korrelationskoeffizienten, der zudem in Falschfarben entsprechend der Skala rechts kodiert ist.)

Um die Zusammenhänge der Größen und besonders die Interpretation anhand der chemisch-strukturellen Informationen aus dem NMR-Spektrum zu nutzen, sind in einem weiteren Schritt die NMR-Spektren in

mehrere Blöcke zerlegt. Dazu wurde aufbauend auf [131] folgende Zuordnung wichtiger funktioneller Gruppen im ^1H -Spektrum gewählt:

- Aliphaten 1: $\delta_c(^1\text{H}) \in [0,8 \text{ ppm} \dots 1,7 \text{ ppm}]$
- Aliphaten 2: $\delta_c(^1\text{H}) \in [1,7 \text{ ppm} \dots 2,2 \text{ ppm}]$
- Additive: $\delta_c(^1\text{H}) \in [3,2 \text{ ppm} \dots 4,4 \text{ ppm}]$
- Aromaten: $\delta_c(^1\text{H}) \in [6,8 \text{ ppm} \dots 7,5 \text{ ppm}]$
- Oxidation: $\delta_c(^1\text{H}) > 9 \text{ ppm}$

Die Spektrensegmentierung resultiert in einer Vielzahl an korrelierten Messgrößen, die teilweise zu erwarten sind, teilweise aber auch neue Erkenntnisse liefern. Bei den aliphatischen Signalen des Grundöls (Aliphaten 1/2) besteht am ehesten ein Zusammenhang mit der $\langle R_2 \rangle$ und den Ergebnissen der Elementanalyse. Die Korrelation besteht vor allem wegen der Linienverbreiterung durch (super-)paramagnetischem Abrieb. Der Zusammenhang mit dem spektralen Bereich der Aromaten beruht auf den Unterschieden von synthetischem und mineralischem Grundöl. Die Korrelation der Signale von Alkylresten von Additiven mit Elementanalyse beruht vorrangig auf Phosphor-haltigen Verbindungen wie ZDDP. Der aromatische Bereich im NMR-Spektrum ist mit dem „Additivbereich“ wegen aromatischer Strukturen wie Ca-Sulfonat oder TPPT korreliert, die oft auch noch Alkylreste enthalten.

Zum Abschluss soll der Aspekt der Oxidation nochmals intensiver und vor dem Hintergrund der größeren Datenvielfalt diskutiert werden. In Abschnitt 5.2.2 wurde die Hypothese formuliert, dass die Schmieröloxidation durch die Additivoxidation dominiert wird, Grundöloxidationsprozesse spielen bei Ölen eine untergeordnete Rolle. Die Hypothese wird durch die Stabilität von den aus Alkanen bestehenden Grundölmolekülen, den Reaktionskonstanten für die Oxidationen und den Beobachtungen in zahlreichen ^1H - und ^{13}C -Spektren gestützt. Bezieht man die Ergebnisse der Multiblockanalyse mit ein, vervollständigt sich das Gesamtbild: Korrelationen der Kennzahlen der FT-IR (OZ, NZ und IR-Index) bestehen vorrangig zu den spektralen Bereichen der Additive, Aromaten und Oxidationsprodukten von Additiven. Oxidationsinhibitoren wie ZDDP (ca. 3,4 ppm) und Phenole [6,8 ppm ... 7,5 ppm], die im Zuge der thermisch-oxidativen Beanspruchung als Radikalfänger wirken, sind die wahrscheinliche Ursache für die gefundenen Korrelationen. Die positive Korrelation zu den Signalen bei großen chemischen Verschiebungen zeigt die Entstehung der Alterungsprodukte der Additivoxidation: Carbonsäuren, Aldehyde und Ketone finden sich üblicherweise in diesem spektralen Bereich. Mit größeren OZ gehen oft größere Viskositäten und translatorische Diffusionskoeffizienten einher, auch dieser Aspekt wird in der Multiblockanalyse deutlich. Solche molekulardynamischen Veränderungen werden teilweise auf Polymerisierungsreaktionen von Kohlenwasserstoffen zurückgeführt. Auch an dieser Stelle ist die Polymerisierung der Grundöle nicht nachgewiesen, viel eher liegt die Ursache bei den chemisch-strukturellen Alterungsprozessen der Additive. Ein systematischer Zusammenhang zwischen dem spektralen Bereich der Oxidationsprodukte und Grundölsignalen ist schwach ausgeprägt, ebenso sind FT-IR-Kennzahlen und aliphatische Signale im NMR-Spektrum kaum miteinander korreliert.

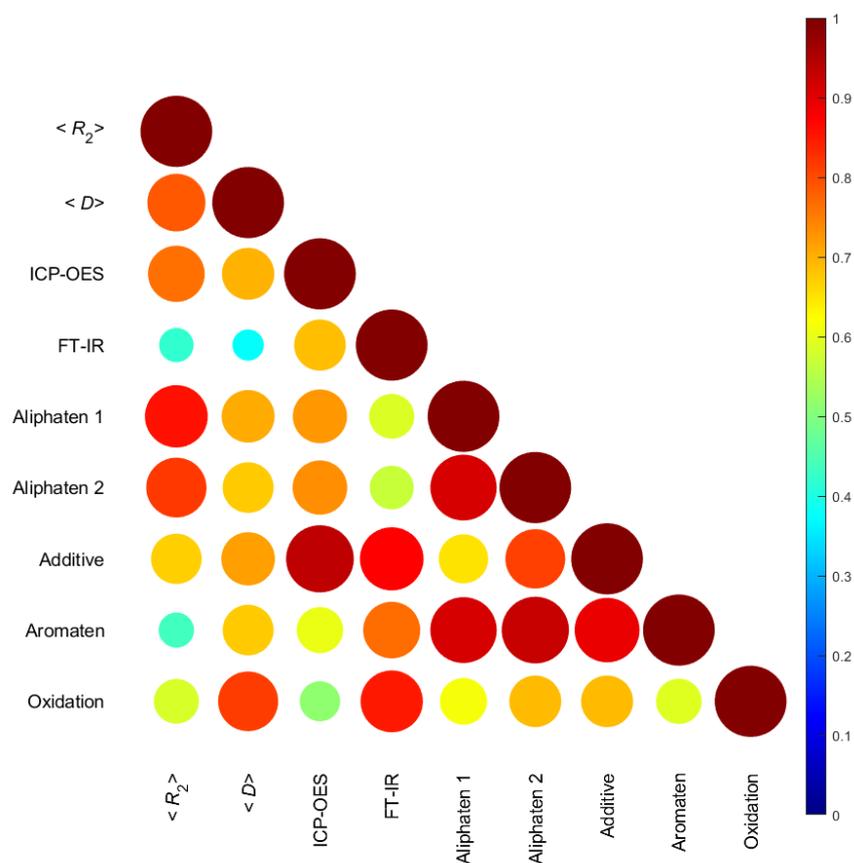


Abbildung 7.6: Eine Segmentierung der NMR-Spektren führt zu einer größeren Anzahl an Blöcken, wodurch einige der Referenzgrößen direkt mit chemisch-strukturellen Details in Zusammenhang zu bringen sind. Die gesamte Korrelationsmatrix umfasst 14 PC mit jeweils neun Blöcken, wobei nur PC 1 gezeigt ist. Durchweg positive Korrelationen finden sich ausgeprägt z. B. zwischen $\langle R_2 \rangle$ und den aliphatischen Signalen hauptsächlich des Grundöls sowie den Kenngrößen der FT-IR und den Signalen im NMR-Spektrum von Additiven, Aromaten und Additivoxidationsprodukten.

8 Schlussfolgerungen und Ausblick

Der Aspekt der Vielfältigkeit prägt diese Arbeit – im Kontext der Charakterisierung frischer Schmierstoffe und den Wechselwirkungen der Bestandteile, hinsichtlich der Alterungsmechanismen und -pfade von Schmierstoffen und schließlich auch im Rahmen der gebündelten Interpretation sich ergänzender Analysemethoden. Der Begriff der Vielfalt beschreibt auch die für die Schmierstoffanalyse genutzten Methoden der NMR, die Einblick in die chemisch-strukturellen und rheologischen Eigenschaften von Schmierstoffen bieten und einen enormen Mehrwert in der Alterungsanalyse leisten. Die Bandbreite an experimentellen Möglichkeiten in der NMR ist ideal, um die vielfältigen Fragestellungen in der Schmiermittelforschung zu beantworten. Einige der Ergebnisse wurden direkt in industriellen Applikationen umgesetzt, außerdem finden sich Anknüpfungspunkte, die neue Horizonte bereiten werden.

Diese Arbeit knüpft an vorherige Forschungsarbeiten an. NMR-Relaxation und Diffusion mit einer geeigneten Modellierungsfunktion waren als geeignet gefunden. ^1H -NMR-Spektroskopie wurde genutzt, um chemisch-strukturelle Veränderungen nachzuweisen. Schmierstoffe mit künstlich induzierter Alterung im Gegensatz zu Schmierölen aus realen Anwendungen zeigten widersprüchliche Ergebnisse. Die umfassende Messung von Alterungsphänomenen erfordert jedoch real gealterte Proben. Durch Industriekontakte wurden mehrere, definierte und systematisierte Probenreihen akquiriert, bei denen oft Begleitanalysen und Betriebsbedingungen bekannt waren.

Hinsichtlich der transversalen Relaxation wurde das Nachweislimit definiert: Größere Relaxationsraten R_2 finden sich bei Ölen aus Automatikgetrieben schon nach wenigen Stunden Laufzeit detektierbar, eine Folge von Abrieb. Diese Sensitivität, die sich insbesondere bei Getriebeölen findet, ist eine Motivation für die Anwendung in der QC. Der Schlüssel dazu war ein dedizierter V-Sensor, der das Ergebnis einer konstruktiven Zusammenarbeit mit der Firma Bruker war. Die V-förmige Anordnung der Magnete bringt zwei wesentliche Vorteile mit sich: eine Flexibilität gegenüber der Probengeometrie und Regionen mit unterschiedlich großen statischen Gradienten. Ein Probenkopf wurde mit einem Durchmesser von 42 mm an die Standardprobengefäße des Projektpartners Oelcheck angepasst. Damit ist eine schnelle Messung im Laboralltag ohne zeitaufwändige Präparationsschritte gegeben und in Testmessungen auch gezeigt. Der statische Gradient ist Voraussetzung, um simultan zur Relaxation auch Diffusionskoeffizienten zu messen. So kann ein zweiter, hinsichtlich der Ölalterung sensitiver Parameter mit dem V-Sensor adressiert werden. Die Modellierung der Magnetisierungszerfälle wurde optimiert. Eine bimodale Gammaverteilungsfunktion berücksichtigt die beiden dominanten funktionellen Gruppen in Schmierstoffen und ihre Relaxationsraten. Gegenüber Messungen im Hochfeld (Diffusion) und „konventioneller“ TD-NMR (Relaxation) bestehen Einschränkungen: Diffusionskoeffizienten $\langle D \rangle < 6 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ sind mit dem Probenkopf nicht messbar, und auch die Sensitivität von $\langle R_2 \rangle$ im Bereich von $t_{\text{run}} = 1 \text{ h}$ ist mit dem Probenkopf mit einem Durchmesser von 42 mm nicht gegeben. Die Diffusionslimitierung betrifft vorrangig Getriebeöle und Schmierfette, bei denen $\langle D \rangle$ weniger alterungsempfindlich als in Motorölen ist. Zudem ist eine stundengenaue Zuordnung von $\langle R_2 \rangle$ für Erfassung der Schmierölqualität meist nicht erforderlich. Sollte für einige Fragestellungen ein genaueres Messergebnis erforderlich sein, so kann ein Probenkopf mit kleinerem Durchmesser (12 mm) im Bereich kleinerer Gradienten genutzt werden.

Ein weiterer wichtiger Baustein dieser Arbeit ist die NMR-Spektroskopie. Ähnlich wie die FT-IR als bereits fest etablierte und genormte spektroskopische Messmethode in der routinemäßigen Schmierstoffstoffanalyse liefert die NMR-Spektroskopie detaillierte Informationen über den Zustand von Additiven und der Entstehung von Alterungsprodukten. Es wurden Wege aufgezeigt, wie die experimentelle Durchführung und Spektrenauswertung gestaltet werden kann. Sollen z. B. Additive genau quantifiziert werden, werden sie zunächst identifiziert. Die Chemie der Additive ist vielfältig, oft finden sich aber in Schmierstoffen, die

für unterschiedliche Anwendungen beworben werden und auch von unterschiedlichen Herstellern vertrieben werden, ähnliche und charakteristische Verbindungen (z. B. Ca-Sulfonat, ZDDP). Eine Datenbank mit chemischen Verschiebungen dieser Verbindungen, wie sie im Ansatz in dieser Arbeit für die ^1H - und ^{31}P -Spektroskopie zusammengetragen wurde, hilft bei der schnellen Identifikation von Additiven. Die Integration in die Ölanalyse kann dann in Form eines Additivabbaus im Vergleich zum Frischöl ausgewiesen werden.

Mit Ausnahme der oberflächenaktiven Additive bedeutet die Additivalterung auch immer die Entstehung von Alterungsprodukten. Der Nachweis solcher Verbindungen ist ein weiterer Indikator für die Schmierstoffalterung. ^{31}P -Spektren weisen Alterungsprodukte wie TP oder Polyphosphate nach. Dabei muss zwischen als Additiv wirksamen Zwischenprodukte wie den TP und Alterungsprodukten wie Polyphosphate differenziert werden, die sich negativ auf die Schmierstoffqualität auswirken. Für einige Verbindungen wie ZDDP ist der Wirkmechanismus bereits in der Literatur beschrieben. Oft bestehen aber komplexe Zusammenhänge in Abhängigkeit von der Schmierstoffformulierung und den Alterungsbedingungen, so dass die NMR-Spektroskopie bei einer im Idealfall offengelegten Zusammensetzung ein geeignetes Instrument zur Studie dieser Mechanismen ist.

Weiterhin werden die Mechanismen der Öloxidation oder Cracken im Kontext der Schmierstoffalterung benannt. Ein solcher Alterungsprozess wurde im Rahmen dieser Arbeit, die Analysen von weit über 400 Schmierstoffproben mit signifikanten Alterungserscheinungen umfasst, nicht nachgewiesen. In einer ausführlichen Diskussion wurde die Plausibilität der Grundöloxidation in Schmierstoffen bewertet. In Kombination mit den Ergebnissen der NMR-Spektroskopie und der EPR an gealterten Ölen wurde radikalische Oxidation in Schmierstoffen zwar nachgewiesen, allerdings handelt es sich bei den Edukten nicht um die Grundölkalkane, sondern um die Additive mit den wesentlicheren reaktiveren funktionellen Gruppen (Olefine, aromatische Ringstrukturen). Dieser Hypothese muss weiter nachgegangen werden. In der kombinierten Analytik liegt großes Potential, um Mechanismen und Ursprung der Oxidation zu erkunden. Ergänzende Größen wie Viskosität oder TAN bilden einen weiteren Baustein, um eine Beeinträchtigung der Schmierstoffqualität durch eventuelle Oxidationsprozesse im realen Betrieb festzustellen.

Wesentlichen Alterungserscheinungen von Schmierstoffen sind mit NMR-Methoden nachweisbar. Die Spektroskopie ist als Methode zum quantitativen Nachweis der Additivalterung hervorzuheben. Damit ist in gealterten Schmierölen auch bekannt, welche Veränderungen im Vergleich zum Frischöl vorliegen: Abrieb, Alterungsprodukte wie auch Fremdstoffeintrag und gealterte Additive. Es ist denkbar, dass ein gealterter Schmierstoff aufbereitet wird und in der Qualität annähernd einem Frischöl entspricht. Dazu müssen Alterungsprodukte auf ihre Auswirkung auf die Schmierstoffqualität bewertet und gegebenenfalls ebenso wie der Abrieb ausgetragen werden. Das Reservoir der Additive kann durch die Nachadditivierung erneuert werden. Durch eine ökonomischere, nachhaltigere und ressourcenschonendere Wirtschaft können so große Mengen des chemisch unveränderten Grundöls sowie das bestehende Additivreservoir im Zuge des Recyclings im Betrieb weiterverwendet werden. Gleichzeitig werden längere Standzeiten während eines kompletten Schmierstoffwechsels vermieden.

Die analytische Additivquantifizierung berücksichtigt nur einen Teil der umfangreichen Informationen eines NMR-Spektrums. Multivariate Datenanalyse wie PLS-R erlaubt Korrelationen zweier Messmethoden. Durch die Diversität der Alterungseinflüsse und ihren Auswirkungen auf die Schmierstoffe reicht eine begrenzte Betrachtung nur einer analytischen Methode nicht aus. Multiblockverfahren berücksichtigen die gesamte Analytik, so dass gebündelte Modelle zur Schmierstoffqualität aufgebaut werden können.

Schmierfette im Kontext der NMR erscheinen in der Literatur höchstens als unerwünschte Verunreinigung, nicht aber als Stoffsystem mit dem Ziel der umfangreichen Charakterisierung. Die chemische Strukturanalyse, besonders der Additive, verlief ähnlich zu den Schmierölen. Schmierfette werden im Sinne der NMR

eher in Analogie zu Gelen beschreibbar. Das Schmieröl und Additive sind eingebettet in eine Verdickermatrix und in ihrer Mobilität eingeschränkt. Die in der Folge ausgeprägten dipolaren Wechselwirkungen führen zu größeren Relaxationsraten als bei Schmierölen und in den NMR-Spektren zu großen Linienbreiten. Die Identifikation von funktionellen Gruppen erfordert eine dediziertere Strategie. Typische Lösungsmittel führen nur zu einer Extraktion von Grundölen und Teilen der Additive, eine Phasenseparation wird beobachtet. In der Festkörper-NMR mittels MAS verkleinert sich die Linienbreite durch die Rotation der Probe im kHz-Bereich, die Identifikation von funktionellen Gruppen von Additiven ist im ^1H - und ^{31}P -Spektrum möglich. Im ^7Li -Spektrum wird bei Schmierfetten basierend auf Li-Verdickern ionisches Li^+ detektiert. Die Struktur der Verdickermatrix wirft viele Fragen auf. Die in der Literatur beschriebene Fibrillen-Form von Li-Verdickern wird zwar in Elektronenmikroskopieaufnahmen erkannt. Ob aber auch Einzelmoleküle in der Grundölphase gelöst sind und welche Folgen mechanische oder thermische Beanspruchung haben, ist nicht abschließend geklärt.

MAS ist neben seinem Mehrwert für die chemische Strukturanalyse ein herausragendes Beispiel dafür, wie aus einer Idee in konstruktiver Zusammenarbeit spannende Forschung entstehen kann: Die mechanischen Kräfte, die während der Rotation auf das Fett wirken, sind zwar kleiner als Lagerkräfte in der realen Anwendung. Die Dauer der mechanischen Beanspruchung und die Menge des beanspruchten Fetts sind aber größer als im Wälzlager, so dass die Probenrotation in der MAS-NMR als signifikanter mechanischer Alterungsfaktor verstanden wird. Die zylindersymmetrische Struktur des Fetts im MAS-Rotor nach der Rotation ermöglicht dedizierte NMR-Bildgebung. Je nach Verdicker-Grundölkombination bewirkt die Zentrifugalkraft bereits Ausbluten der Öle aus der Verdickermatrix, was mit den bildgebenden Verfahren der MRI studiert wurden. Gibt man Grundöl nach dem MAS-Versuch in den Rotor, induziert man Quellung des Fetts, was durch ortsaufgelöste R_2 -Messungen quantifizierbar ist. An dieser Stelle besteht großes Potential für weitere Untersuchungen zum Grundölhaltevermögen von Verdickertypen oder dem Verhalten von Additiven im Fall des Ausblutens. Dazu könnte beispielsweise „Chemical Shift Imaging“, also die ortsaufgelöste Spektroskopie, eingesetzt werden.

Der Verdicker in seiner Struktur ist zentraler Bestandteil des Fetts und bestimmt viele seiner charakteristischen Eigenschaften. Die Analogie zu Gelen ist die Motivation zur Anwendung des Tortuositätsmodells. Über die gehinderte Diffusion des Grundöls, gemessen durch PFG-STE Experimente unter Variation der Diffusionszeit und modelliert nach einem Ansatz nach Latour et al. wird die Vernetzungsstruktur des Verdickers durch die Tortuosität τ beschrieben. Andere Modelle, das Diffusionsverhalten unter geometrischer Hinderung zu analysieren, sollten künftig in Betracht gezogen und verglichen werden. Möglich ist die Modellentwicklung, die an Schmierfette angepasst Wechselwirkungen der Bestandteile berücksichtigt.

Die NMR-Relaxation ist auch bei Schmierfetten ein wertvolles Instrument zur schnellen Detektion von (super-)paramagnetischem Abrieb, der spezifisch für die Probennahmestelle ist. Die Grundölmobilität ist über die transversale Relaxation im Zusammenspiel mit der Diffusion messbar. So wurde an Frischfetten, die laut der NLGI-Kategorisierung als härter ausgewiesen werden, kleinere Relaxationsraten und größere Diffusionskoeffizienten als bei weicheren Fetten gemessen.

Die Schmierfettanalysen dieser Arbeit zeigen den bemerkenswerten Mehrwert der NMR bei der Charakterisierung von Frischfetten. Perspektivisch ist denkbar, die Formulierung von Schmierfetten *in situ* in NMR-Geräten durchzuführen. Die erforderliche Temperierung auf bis zu 180°C und das Rühren kann z. B. durch einen temperierbaren Rheo-NMR Messaufbau gelingen. Temperaturprofile und Scherraten werden im Hinblick auf die gewünschte Formulierung einstellbar. Auch in der Analyse der Schmierfettalterung finden sich vielversprechende Ansätze. Da insbesondere an gealterten Proben meist nur kleine Mengen von deutlich unter 1 g anfallen, sind die NMR-Analysen mit benötigten Probenmengen für die Spektroskopie, Relaxation und Diffusion von ca. 15 mg durchführbar.

9 Literaturverzeichnis

- [1] T. Mang and W. Dresel, *Lubricants and lubrications*, p. xxxix, Wiley-VCH, Weinheim ; New York ; Chichester, **2001**.
- [2] T. Mang and A. Gosalia, in *Lubricants and Lubrication*, W. Dresel and T. Mang Editors, **2017**.
- [3] W. J. Bartz, *Tribology, lubricants and lubrication engineering*, Wear, 49, 1, **1978**.
- [4] E. Danieli, J. Perlo, A. L. L. Duchateau, G. K. M. Verzijl, V. M. Litvinov, B. Blümich and F. Casanova, *On-Line Monitoring of Chemical Reactions by using Bench-Top Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, ChemPhysChem, 15, 3060, **2014**.
- [5] K. Wüthrich, *NMR studies of structure and function of biological macromolecules*, Biosci. Rep., 23, 119, **2003**.
- [6] A. Guthausen, G. Zimmer, P. Blümmler and B. Blümich, *Analysis of polymer materials by surface NMR via the MOUSE*, Journal of Magnetic Resonance, 130, 1, **1998**.
- [7] B. Gouilleux, J. Marchand, B. Charrier, G. S. Remaud and P. Giraudeau, *High-throughput authentication of edible oils with benchtop Ultrafast 2D NMR*, Food Chem., 244, 153, **2018**.
- [8] P. Mansfield, *Snapshot magnetic resonance imaging (nobel lecture)*, Angewandte Chemie-International Edition, 43, 5456, **2004**.
- [9] I. Minami, *Molecular Science of Lubricant Additives*, Applied Sciences, 7, 445, **2017**.
- [10] L. R. Rudnick, *Lubricant additives: chemistry and applications*, p. xvi, CRC Press, Boca Raton, **2009**.
- [11] E. Förster, C. C. Fraenza, J. Küstner, E. Anoardo, H. Nirschl and G. Guthausen *Monitoring of engine oil aging by low-field nuclear magnetic resonance relaxation and diffusion*, Measurement, 137, 673, **2019**.
- [12] L. L. Latour, P. P. Mitra, R. L. Kleinberg and C. H. Sotak, *Time-Dependent Diffusion-Coefficient of Fluids in Porous-Media as a Probe of Surface-to-Volume Ratio*, J. Magn. Reson. A, 101, 342, **1993**.
- [13] P. P. Mitra, L. L. Latour, R. L. Kleinberg and C. H. Sotak, *Pulsed-Field-Gradient NMR Measurements of Restricted Diffusion and the Return-to-the-Origin Probability*, J. Magn. Reson. A, 114, 47, **1995**.
- [14] W. Dresel, in *Encyclopedia of Lubricants and Lubrication*, T. Mang Editor, p. 1076, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [15] P. M. Lugt, in *Grease Lubrication in Rolling Bearings*, P. M. Lugt Editor, p. 71, **2012**.
- [16] A. L. Nagy, J. Rohde-Brandenburger and I. Zsoldos, *Artificial Aging Experiments of Neat and Contaminated Engine Oil Samples*, Lubricants, 9, 63, **2021**.
- [17] T. Rudszuck, K. Zick, D. Groß, H. Nirschl and G. Guthausen, *Dedicated NMR sensor to analyze relaxation and diffusion in liquids and its application to characterize lubricants*, Magn. Reson. Chem., 59, 825, **2021**.
- [18] L. Lindemann, *The Global Lubricants Market – Trends and Challenges*, UNITI Mineral Oil Technology Congress, Fuchs Editor, Stuttgart, **2019**.
- [19] T. H.-Z. Tang, M. Devlin, N. Mathur, T. Henly and L. Saathoff, *Lubricants for (Hybrid) Electric Transmissions*, SAE International Journal of Alternative Powertrains, 6, **2013**.
- [20] F. Guo and C. Zhang, *Oil-Cooling Method of the Permanent Magnet Synchronous Motor for Electric Vehicle*, Energies, 12, 2984, **2019**.
- [21] P. Weismann, R. Krethe and C. Heine, *Schadensfrüherkennung bei Getrieben - Schadensfrüherkennung und zustandsabhängige Ölwechselintervalle in WEA durch Ölanalysen*, w.-W. T. Specialists Editor, **2003**.
- [22] S. Bots and R. Krethe, in *Encyclopedia of Lubricants and Lubrication*, T. Mang Editor, p. 2213 Springer Berlin Heidelberg, **2014**.
- [23] M. Lukas and D. P. Anderson, in *POWER-GEN '96 International Conference*, **1996**.
- [24] R. Müller, in *Encyclopedia of Lubricants and Lubrication* T. Mang Editor, p. 1025 Springer Berlin Heidelberg, **2014**.
- [25] N. J. Fox and G. W. Stachowiak, *Vegetable oil-based lubricants—A review of oxidation*, Tribology International, 40, 1035, **2007**.
- [26] S. Z. Erhan and S. Asadauskas, *Lubricant basestocks from vegetable oils*, Industrial Crops and Products, 11, 277, **2000**.

- [27] A. Tomala, A. Karpinska, W. S. M. Werner, A. Olver and H. Störi, *Tribological properties of additives for water-based lubricants*, *Wear*, 269, 804, **2010**.
- [28] A. J. Gellman and N. D. Spencer, *Surface chemistry in tribology*, Special Issue Paper, 216, 443, **2002**.
- [29] D. W. Johnson, in *Advances in Tribology*, P. H. Darji Editor, p. Ch. 08, InTech, Rijeka, **2016**.
- [30] K. Komvopoulos, V. Chiaro, B. Pakter, E. S. Yamaguchi and P. R. Ryason, *Antiwear Tribofilm Formation on Steel Surfaces Lubricated With Gear Oil Containing Borate, Phosphorus, and Sulfur Additives*, *Tribology Transactions*, 45, 568, **2002**.
- [31] K. K. Mistry, A. Morina, A. Erdemir and A. Neville, *Tribological Performance of EP Lubricants with Phosphorus-Based Additives*, *Tribology Transactions*, 56, 645, **2013**.
- [32] A. G. Papay, *Antiwear and extreme-pressure additives in lubricants*, *Lubr. Sci.*, 10, 209, **1998**.
- [33] S. Q. Rizvi, *Additives for automotive fuels and lubricants*, *Tribology & Lubrication Technology*, 55, 33, **1999**.
- [34] P. A. Willermet, *Some engine oil additives and their effects on antiwear film formation*, *Tribology Letters*, 5, 41, **1998**.
- [35] R. I. Taylor, *Tribology and energy efficiency: from molecules to lubricated contacts to complete machines*, *Faraday Discuss.*, 156, 361, **2012**.
- [36] Q. J. Wang and Y.-W. Chung, *Encyclopedia of tribology*, Springer, **2013**.
- [37] J. Graham, H. Spikes and S. Korcek, *The Friction Reducing Properties of Molybdenum Dialkylthiocarbamate Additives: Part I — Factors Influencing Friction Reduction*, *Tribology Transactions*, 44, 626, **2001**.
- [38] B. Li, X. Wang, W. Liu and Q. Xue, *Tribochemistry and antiwear mechanism of organic–inorganic nanoparticles as lubricant additives*, *Tribology Letters*, 22, 79, **2006**.
- [39] H. Spikes, *The History and Mechanisms of ZDDP*, *Tribology Letters*, 17, 469, **2004**.
- [40] M. J. Covitch, in *Encyclopedia of Tribology*, Q. J. Wang and Y.-W. Chung Editors, p. 3971, Springer US, Boston, MA, **2013**.
- [41] V. Bansal, K. C. Dohhen, R. Sarin, A. S. Sarpal and A. K. Bhatnagar, *Sulphur-phosphorus components in gear oils: part 1, oxidation stability studies by 31P-NMR spectroscopic techniques*, *Tribology International*, 35, 819, **2002**.
- [42] F. Owrang, H. Mattsson, J. Olsson and J. Pedersen, *Investigation of oxidation of a mineral and a synthetic engine oil*, *Thermochim. Acta*, 413, 241, **2004**.
- [43] J. M. Perez, *Oxidative properties of lubricants using thermal analysis*, *Thermochim. Acta*, 357, 47, **2000**.
- [44] C. Roman, C. Valencia and J. M. Franco, *AFM and SEM Assessment of Lubricating Grease Microstructures: Influence of Sample Preparation Protocol, Frictional Working Conditions and Composition*, *Tribology Letters*, 63, 20, **2016**.
- [45] F. Cyriac, P. M. Lugt, R. Bosman, C. J. Padberg and C. H. Venner, *Effect of Thickener Particle Geometry and Concentration on the Grease EHL Film Thickness at Medium Speeds*, *Tribology Letters*, 61, 18, **2016**.
- [46] W. J. Bartz, *Handbuch der Tribologie und Schmierungstechnik.*, Tribol Schmierungstech, 54, 65, **2007**.
- [47] S. T. A. C. KG, *Wälzlager – Technische Grundlagen und Produktdaten zur Gestaltung von Wälzlagerungen*, I. u. S. Wälzlagerkatalog der Unternehmensgruppe FAG Editor, Schweinfurt, **2018**.
- [48] A. D. Richardson, M. H. Evans, L. Wang, M. Ingram, Z. Rowland, G. Llanos and R. J. K. Wood, *The effect of over-based calcium sulfonate detergent additives on white etching crack (WEC) formation in rolling contact fatigue tested 100Cr6 steel*, *Tribology International*, 133, 246, **2019**.
- [49] K. Druet, O. Olszewski and P. Romanowski, *Viscosity and influence on pitting of laboratory-aged gear oil*, *Wear*, 141, 321, **1991**.
- [50] Y. Zhou and P. M. Lugt, *On the application of the mechanical aging Master Curve for lubricating greases to rolling bearings*, *Tribology International*, 141, 105918, **2020**.
- [51] T. Rudszuck, N. Schork, H. Nirschl and G. Guthausen, *Nuclear magnetic resonance/magnetic resonance imaging on lubricating greases: Observation of bleeding and aging*, *Magn. Reson. Chem.*, 60, 452, **2022**.
- [52] D. I. f. Normung, *Teil 1: Bestimmung der Scherviskosität mit dem Rotationsviskosimeter und dem Messsystem Kegel/Platte, Prüfung von Schmierstoffen – Prüfung der rheologischen Eigenschaften von Schmierfetten* **2017**.

- [53] M. H. Evans, A. D. Richardson, L. Wang and R. J. K. Wood, *Serial sectioning investigation of butterfly and white etching crack (WEC) formation in wind turbine gearbox bearings*, *Wear*, 302, 1573, **2013**.
- [54] S. D. Bagi and P. B. Aswath, *Mechanism of Friction and Wear in MoS₂ and ZDDP/F-PTFE Greases under Spectrum Loading Conditions*, *Lubricants*, 3, 687, **2015**.
- [55] R. Krethe, *Hanbuch Ölanalyse*, expert, Tübingen, **2020**.
- [56] ASTM, *Standard Practices for General Techniques of Infrared Quantitative Analysis*, **2016**.
- [57] S. T. A. C. KG, *Zustandsüberwachung von Fetten in Wälzlagerungen*, Schweinfurt, **2021**.
- [58] D. I. f. Normung, *Mineralölerzeugnisse und Schmierstoffe – Bestimmung der Konuspenetration von Schmierfetten und Petrolatum*, Berlin, **2016**.
- [59] D. I. f. Normung, *Konsistenz-Einteilung für Schmierfette, NLGI-Klassen*, **1981**.
- [60] R. Kimmich, *NMR - Tomography Diffusometry Relaxometry*, Springer Verlag, Berlin, **1997**.
- [61] G. Guthausen, *Produkt- und Prozesscharakterisierung mittels NMR-Methoden*. Habilitationsschrift, KIT Karlsruhe, Logos Berlin, **2012**.
- [62] R. R. Ernst, G. Bodenhausen and A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Clarendon Press, Oxford, **1994**.
- [63] P. T. Callaghan, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*, Oxford University Press, New York, **1991**.
- [64] M. Mehring, *Principles of High Resolution NMR in Solids*, p. 327, Springer, Berlin, **1983**.
- [65] G. Zimmer, *Kernspinresonanzuntersuchungen zu elektronischen und dynamischen Eigenschaften von Alkalifulleriden*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart, Stuttgart, **1995**.
- [66] J. H. Freed, *Dynamic effects of pair correlation functions on spin relaxation by translational diffusion in liquids. II. Finite jumps and independent T₁ processes*, *J Chem Phys*, 4034, **1978**.
- [67] L. Vander Elst, A. Roch, P. Gillis, S. Laurent, F. Botteman, J. W. M. Bulte and R. N. Muller, *Dy-DTPA derivatives as relaxation agents for very high field MRI: The beneficial effect of slow water exchange on the transverse relaxivities*, *Magnetic Resonance in Medicine*, 47, 1121, **2002**.
- [68] L. Banci, I. Bertini and C. Luchinat, *Nuclear and electron relaxation: the magnetic nucleus-unpaired electron coupling in solution*, Wiley-VCH, **1991**.
- [69] M. Foroozandeh, R. W. Adams, N. J. Meharry, D. Jeannerat, M. Nilsson and G. A. Morris, *Ultra-high-Resolution NMR Spectroscopy*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53, 6990, **2014**.
- [70] S. Berger and S. Braun, *200 and more NMR Experiments*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [71] J. C. Hoch and A. S. Stern, *NMR Data Processing*, Wiley-Liss, New York, **1996**.
- [72] I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi and E. Ravera, *NMR of Paramagnetic Molecules - Applications to Metallobiomolecules and Models*, Elsevier, Amsterdam, **2017**.
- [73] F. Bloch, *The principle of nuclear induction*, Nobel Lecture, **1952**.
- [74] U. Holzgrabe, I. Wawer and B. Diehl, *NMR spectroscopy in pharmaceutical analysis*, **2008**.
- [75] E. L. Hahn, *Spin Echoes*, *Phys. Rev.*, 80, 580, **1950**.
- [76] H. Y. Carr and E. M. Purcell, *Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments*, *Phys. Rev.*, 94, 630, **1954**.
- [77] S. Meiboom and D. Gill, *Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times*, *Review of scientific instruments*, 29, 688, **1958**.
- [78] P. D. G. Guthausen, *Werk der Pro²NMR-Gruppe*, **2020**.
- [79] N. Bloembergen, E. M. Purcell and R. V. Pound, *Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption*, *Phys. Rev.*, 73, 679, **1948**.
- [80] J. H. Freed, *Dynamic effects of pair correlation functions on spin relaxation by translational diffusion in liquids. II. Finite jumps and independent T₁ processes*, *J. Chem. Phys.*, 68, 4034, **1978**.
- [81] M. Ibrahim, T. Rudszuck, B. Kerdi, S. Krämer, G. Guthausen and A. K. Powell, *Comparative NMR Relaxivity Study of Polyoxometalate-Based Clusters [Mn₄(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁶⁻ and [Dy₆(H₂O)₆2Mn₄(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]¹⁰⁻ from 20 MHz to 1.2 GHz*, *Appl. Magn. Reson.*, 51, 1295, **2020**.
- [82] A. C. Venu, R. Nasser Din, T. Rudszuck, P. Picchetti, P. Chakraborty, A. K. Powell, S. Krämer, G. Guthausen and M. Ibrahim, *NMR Relaxivities of Paramagnetic Lanthanide-Containing Polyoxometalates*, *Molecules*, 26, 7481, **2021**.
- [83] R. Brown, *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 of the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies*, *Phil. Mag.*, 4, **1829**.

- [84] A. Einstein, *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*, Ann. Phys., 17, 549, **1905**.
- [85] N. Schork, S. Schuhmann, O. Gruschke, D. Groß, K. Zick, H. Nirschl and G. Guthausen, in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, G. A. Webb Editor, p. 203, Academic Press, **2020**.
- [86] E. O. Stejskal and J. E. Tanner, *Spin diffusion measurements: Spin echoes in the presence of a time-dependent field gradient*, J. Chem. Phys., 42, 288, **1965**.
- [87] E. Hering and G. Schönfelder, *Sensoren in Wissenschaft und Technik*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2018**.
- [88] D. Oligschläger, S. Lehmkuhl, J. Watzlaw, S. Benders, E. de Boever, C. Rehorn, M. Vossel, U. Schnakenberg and B. Blümich, *Miniaturized multi-coil arrays for functional planar imaging with a single-sided NMR sensor*, J Magn Reson, 254, 10, **2015**.
- [89] E. Danieli and B. Blümich, *Single-sided magnetic resonance profiling in biological and materials science*, Journal of Magnetic Resonance, 229, 142, **2013**.
- [90] E. Veliyulin, C. van der Zwaag, W. Burk and U. Erikson, *In vivo determination of fat content in Atlantic salmon (Salmo salar) with a mobile NMR spectrometer*, J. Sci. Food Agric., 85, 1299, **2005**.
- [91] A. Guthausen, G. Guthausen, A. Kamlowski, H. Todt, W. Burk and D. Schmalbein, *Measurement of fat content of food with single-sided NMR*, Journal of the American Oil Chemists Society, 81, 727, **2004**.
- [92] G. Eidmann, R. Savelsberg, P. Blümmler and B. Blümich, *The NMR MOUSE, a mobile universal surface explorer*, Journal of Magnetic Resonance A, 122, 104, **1996**.
- [93] N. Proietti, D. Capitani and V. Di Tullio, *Nuclear Magnetic Resonance, a Powerful Tool in Cultural Heritage*, Magnetochemistry, 4, 11, **2018**.
- [94] Z. Xu, R. Morris, M. Bencsik and M. Newton, *Detection of Virgin Olive Oil Adulteration Using Low Field Unilateral NMR*, Sensors, 14, 2028, **2014**.
- [95] C. W. Windt and P. Blümmler, *Using portable NMR to measure sap flow and water in the intact plant*, Acta Horticulturae, 991, 115, **2013**.
- [96] M. K. Sorensen, O. Jensen, O. N. Bakharev, T. Nyord and N. C. Nielsen, *NPK NMR Sensor: Online Monitoring of Nitrogen, Phosphorus, and Potassium in Animal Slurry*, Anal. Chem., 87, 6446, **2015**.
- [97] B. Blümich, P. Blümmler, G. Eidmann, A. Guthausen, R. Haken, U. Schmitz, K. Saito and G. Zimmer, *The NMR-MOUSE: Construction, excitation, and applications*, Magnetic Resonance Imaging, 16, 479, **1998**.
- [98] D. Cistola and M. Robinson, *Compact NMR relaxometry of human blood and blood components*, Trends in Analytical Chemistry, 83, 53, **2016**.
- [99] M. N. d'Eurydice and P. Galvosas, *D-T2 correlation using the inhomogeneity of single sided NMR devices*, Microporous Mesoporous Mater., 205, 40, **2015**.
- [100] S. Anferova, V. Anferov, D. G. Rata, B. Blümich, J. Arnold, C. Clauser, P. Blümmler and H. Raich, *A mobile NMR device for measurements of porosity and pore size distributions of drilled core samples*, Concepts in Magnetic Resonance Part B-Magnetic Resonance Engineering, 23B, 26, **2004**.
- [101] H. Stork, A. Gädke and N. Nestle, *Single-Sided and Semisingle-Sided NMR Sensors for Highly Diffusive Samples: Application to Bottled Beverages*, J. Agric. Food. Chem., 54, 5247, **2006**.
- [102] T. Rudszuck, H. Nirschl and G. Guthausen, *Perspectives in process analytics using low field NMR*, Journal of Magnetic Resonance, 323, 106897, **2021**.
- [103] A. Guthausen, G. Zimmer, S. Laukemper-Ostendorf, P. Blümmler and B. Blümich, *NMR- Bildgebung und Materialforschung*, Chemie in unserer Zeit, 32, 73, **1998**.
- [104] A. Guthausen, *Die NMR-MOUSE: Methoden und Anwendungen zur Charakterisierung von Polymeren*. RWTH Aachen, Aachen, **1998**.
- [105] M. Hürlimann and D. Griffin, *Spin dynamics of Carr–Purcell–Meiboom–Gill-like sequences in grossly inhomogeneous B₀ and B₁ fields and application to NMR well logging*, Journal of Magnetic Resonance, 143, 120, **2000**.
- [106] G. Guthausen, A. Guthausen, F. Balibanu, R. Eymael, K. Hailu, U. Schmitz and B. Blümich, *Soft-matter analysis by the NMR-MOUSE*, Macromolecular Materials and Engineering, 276, 25, **2000**.
- [107] S. Godefroy, B. Ryland and P. T. Callaghan, *2D Laplace Inversion V2.5*, MacDiarmid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology School of Chemical and Physical Sciences Victoria University of Wellington, **2008**.
- [108] S. W. Provencher, *Contin - a General-Purpose Constrained Regularization Program for Inverting Noisy Linear Algebraic and Integral-Equations*, Comput. Phys. Commun., 27, 229, **1982**.
- [109] E. Förster, H. Nirschl and G. Guthausen, *NMR Diffusion and Relaxation for Monitoring of Degradation in Motor Oils*, Appl. Magn. Reson., 48, 51, **2017**.

- [110] N. H. Williamson, M. Nydén and M. Röding, *The lognormal and gamma distribution models for estimating molecular weight distributions of polymers using PGSE NMR*, Journal of Magnetic Resonance, 267, 54, **2016**.
- [111] G. J. W. Goudappel, J. P. M. van Duynhoven and M. M. W. Mooren, *Measurement of oil droplet size distributions in food oil water emulsions by time domain pulsed field gradient NMR*, J. Colloid Interface Sci., 239, 535, **2001**.
- [112] M. Röding, D. Bernin, J. Jonasson, A. Sarkka, D. Topgaard, M. Rudemo and M. Nyden, *The gamma distribution model for pulsed-field gradient NMR studies of molecular-weight distributions of polymers*, Journal of Magnetic Resonance, 222, 105, **2012**.
- [113] M. Röding, N. Williamson and M. Nydén, *Gamma convolution models for self-diffusion coefficient distributions in PGSE NMR*, Journal of Magnetic Resonance, 261, 6, **2015**.
- [114] D. W. de Kort, J. P. M. van Duynhoven, H. Van As and F. Mariette, *Nanoparticle diffusometry for quantitative assessment of submicron structure in food biopolymer networks*, Trends in Food Science & Technology, 42, 13, **2015**.
- [115] P. T. Callaghan and A. Coy, *Diffusion in Porous Systems and the Influence of Pore Morphology in Pulsed Gradient Spin-Echo Nuclear Magnetic Resonance Studies*, The Journal of Chemical Physics, 97, 651, **1992**.
- [116] J. G. Seland, M. Ottaviani and B. Hafskjold, *A PFG-NMR study of restricted diffusion in heterogeneous polymer particles*, J. Colloid Interface Sci., 239, 168, **2001**.
- [117] X. A. Guo, S. Theissen, J. Claussen, V. Hildebrand, J. Kamphus, M. Wilhelm, B. Luy and G. Guthausen, *Dynamics of Sodium Ions and Water in Swollen Superabsorbent Hydrogels as Studied by Na-23- and H-1-NMR*, Macromol. Chem. Phys., 220, 11, **2019**.
- [118] K. Michalski, *Gastmolekülverhalten in Gelen auf Basis von Arabinoxylanen und Pektinen*. Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, **2020**.
- [119] E. v. Meerwall and R. D. Ferguson, *Interpreting pulsed-gradient spin-echo diffusion experiments with permeable membranes*, The Journal of Chemical Physics, 74, 6956, **1981**.
- [120] J. Higinbotham and I. Marshall, *NMR lineshapes and lineshape fitting procedures*, Annual Reports on Nmr Spectroscopy, Vol 43, 43, 59, **2001**.
- [121] W. Kessler, *Multivariate Datenanalyse: für die Pharma-, Bio- und Prozessanalytik*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.
- [122] P. Ebrahimi, N. Viereck, R. Bro and S. Engelsen, *Chemometric Analysis of NMR Spectra*, p. 1, **2017**.
- [123] S. M. Jepsen, H. T. Pedersen and S. B. Engelsen, *Application of chemometrics to low-field ¹H NMR relaxation data of intact fish flesh*, J. Sci. Food Agric., 79, 1793, **1999**.
- [124] H. Winning, F. H. Larsen, R. Bro and S. B. Engelsen, *Quantitative analysis of NMR spectra with chemometrics*, Journal of Magnetic Resonance, 190, 26, **2008**.
- [125] K. Singh and B. Blümich, *Compact low-field NMR spectroscopy and chemometrics: A tool box for quality control of raw rubber*, Polymer, 141, 154, **2018**.
- [126] I. T. Jolliffe, *Principal Component Analysis*, p. 488, Springer New York, New York, NY, **2002**.
- [127] L. Eriksson, J. Trygg and S. Wold, *CV-ANOVA for significance testing of PLS and OPLS® models*, Journal of Chemometrics, 22, 594, **2008**.
- [128] M. N. Triba, L. Le Moyec, R. Amathieu, C. Goossens, N. Bouchemal, P. Nahon, D. N. Rutledge and P. Savarin, *PLS/OPLS models in metabolomics: the impact of permutation of dataset rows on the K-fold cross-validation quality parameters*, Molecular BioSystems, 11, 13, **2015**.
- [129] J. Kohonen, S. P. Reinikainen, K. Aaljoki, A. Perkio, T. Vaananen and A. Hoskuldsson, *Multi-block methods in multivariate process control*, J. Chemom., 22, 281, **2008**.
- [130] T. Skov, D. Ballabio and R. Bro, *Multiblock variance partitioning A new approach for comparing variation in multiple data blocks*, Anal. Chim. Acta, 615, 18, **2008**.
- [131] E. Förster, J. Becker, F. Dalitz, B. Görling, B. Luy, H. Nirschl and G. Guthausen *NMR Investigations on the Aging of Motor Oils*, Energy & Fuels, 29, 7204, **2015**.
- [132] V. Bansal, M. Sastry, A. Sarpal, S. K. Jain, S. P. Srivastava and A. Bhatnagar, *Characterization of Nitrogen and Phosphorous components in a Multifunctional Lubricant Additive by NMR and IR techniques*, Journal of the Society of Tribologists and Lubrication Engineers, 53, 17, **1997**.
- [133] C. C. Fraenza, E. Förster, G. Guthausen, H. Nirschl and E. Anoardo, *Use of ¹H-NMR spectroscopy, diffusometry and relaxometry for the characterization of thermally-induced degradation of motor oils*, Tribology International, 153, 106620, **2021**.

- [134] N. S. Ahmed, A. M. Nassar and A.-A. A. Abdel-Azim, *Synthesis and Evaluation of Some Detergent/Dispersant Additives for Lube Oil*, International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 57, 114, **2007**.
- [135] V. Bansal, A. Chopra, M. I. S. Sastry, V. Kagdiyal and A. S. Sarpal, *Detailed characterisation of sulphur and nitrogen components in a multifunctional, ashless lubricant additive by spectroscopic and chromatographic techniques*, Tribotest, 9, 317, **2003**.
- [136] Y. M. Kiw, P. Schaeffer, P. Adam, B. Thiébaud, C. Boyer and G. Papin, *Ligand exchange processes between molybdenum and zinc additives in lubricants: evidence from NMR (1H, 13C, 31P) and HPLC-MS analysis*, RSC Advances, 10, 37962, **2020**.
- [137] G. S. Kapur, A. Chopra, A. S. Sarpal, S. S. V. Ramakumar and S. K. Jain, *Studies On Competitive Interactions and Blending Order of Engine Oil Additives by Variable Temperature 31P-NMR and IR Spectroscopy*, Tribology Transactions, 42, 807, **1999**.
- [138] Y.-R. Li, G. Pereira, M. Kasrai and P. R. Norton, *Studies on ZDDP Anti-Wear Films Formed Under Different Conditions by XANES Spectroscopy, Atomic Force Microscopy and 31P NMR*, Tribology Letters, 28, 319, **2007**.
- [139] F. U. Shah, S. Glavatskih, E. Höglund, M. Lindberg and O. N. Antzutkin, *Interfacial Antiwear and Physicochemical Properties of Alkylborate-dithiophosphates*, ACS Applied Materials & Interfaces, 3, 956, **2011**.
- [140] M. Soleimani, M. Sophocleous, L. Wang, J. Atkinson, I. L. Hosier, A. S. Vaughan, R. I. Taylor and R. J. K. Wood, *Base oil oxidation detection using novel chemical sensors and impedance spectroscopy measurements*, Sensors and Actuators B: Chemical, 199, 247, **2014**.
- [141] Y. Fei, N. Wu, J. Ma and J. Hao, *Thermal cracking of poly α -olefin aviation lubricating base oil*, IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 121, 022031, **2018**.
- [142] A. M. Barnes, K. D. Bartle and V. R. A. Thibon, *A review of zinc dialkyldithiophosphates (ZDDPS): characterisation and role in the lubricating oil*, Tribology International, 34, 389, **2001**.
- [143] T. A. van Beek, *Low-field benchtop NMR spectroscopy: status and prospects in natural product analysis*, Phytochem. Anal, 1, **2020**.
- [144] S. S. V. Ramakumar, A. M. Rao and S. P. Srivastava, *Studies on additive-additive interactions: Formulation of crankcase oils towards rationalization*, Wear, 156, 101, **1992**.
- [145] G. C. Smith, *Surface analytical science and automotive lubrication*, J. Phys. D: Appl. Phys., 33, 187, **2000**.
- [146] M. Najman, M. Kasrai, G. Michael Bancroft and R. Davidson, *Combination of ashless antiwear additives with metallic detergents: interactions with neutral and overbased calcium sulfonates*, Tribology International, 39, 342, **2006**.
- [147] J. A. Howard and K. U. Ingold, *Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation. VI. Alkyl aromatic and olefinic hydrocarbons*, Can. J. Chem., 45, 793, **1967**.
- [148] J. A. Howard and K. U. Ingold, *Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation. V. The hydroperoxy radical in chain propagation and termination*, Can. J. Chem., 45, 785, **1967**.
- [149] S. Korcek, J. H. B. Chenier, J. A. Howard and K. U. Ingold, *Absolute Rate Constants for Hydrocarbon Autoxidation. XXI. Activation Energies for Propagation and the Correlation of Propagation Rate Constants with Carbon-Hydrogen Bond Strengths*, 100 Years of CSC in the Pages of CJC, 01, 2285, **2017**.
- [150] M. Aryafar and F. Zaera, *Kinetic study of the catalytic oxidation of alkanes over nickel, palladium, and platinum foils*, Catal. Lett., 48, 173, **1997**.
- [151] J. Warnatz, *Hydrocarbon Oxidation at High Temperatures*, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 87, 1008, **1983**.
- [152] M. G. Clerici, *Oxidation of saturated hydrocarbons with hydrogen peroxide, catalysed by titanium silicalite*, Applied Catalysis, 68, 249, **1991**.
- [153] D. Castejón, A. Herrera, Á. Heras, I. Cambero and I. Mateos-Aparicio, *Oil Quality Control of Culinary Oils Subjected to Deep-Fat Frying Based on NMR and EPR Spectroscopy*, Food Analytical Methods, 10, 2467, **2017**.
- [154] R. T. Conley and I. Metil, *A Study of the Oxidative Degradation of Furfuryl Alcohol Polycondensates by Infrared Spectroscopy*, J. Appl. Polym. Sci., 1083, **1963**.
- [155] M. D. Guillén and E. Goicoechea, *Detection of Primary and Secondary Oxidation Products by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and 1H Nuclear Magnetic Resonance (NMR) in Sunflower Oil during Storage*, J. Agric. Food. Chem., 55, 10729, **2007**.

- [156] A. Martínez-Yusta, E. Goicoechea and M. D. Guillén, *A Review of Thermo-Oxidative Degradation of Food Lipids Studied by 1H NMR Spectroscopy: Influence of Degradative Conditions and Food Lipid Nature*, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 13, 838, **2014**.
- [157] S. P. O' Dwyer, D. O' Beirne, D. Ni Eidhin, A. A. Hennessy and B. T. O' Kennedy, *Formation, rheology and susceptibility to lipid oxidation of multiple emulsions (O/W/O) in table spreads containing omega-3 rich oils*, *LWT Food Sci. Tech.*, 51, 484, **2013**.
- [158] A. Silvagni, L. Franco, A. Bagno and F. Rastrelli, *Thermo-induced lipid oxidation of a culinary oil: The effect of materials used in common food processing on the evolution of oxidised species*, *Food Chem.*, 133, 754, **2012**.
- [159] P. Ponomarev, M. Polikarpova and J. Pyrhönen, *Thermal modeling of directly-oil-cooled permanent magnet synchronous machine*, p. 1882, **2012**.
- [160] H. Faust, *Highly Integrated Launch Systems*, *CTI MAG*, **2015**.
- [161] B. Corporation, *Almanac - Tables and Others Useful Information*, Karlsruhe, **2010**.
- [162] T. Thamsiriroj and J. D. Murphy, *Can Rape Seed Biodiesel Meet the European Union Sustainability Criteria for Biofuels?*, *Energy & Fuels*, 24, 1720, **2010**.
- [163] A. J. Burn, I. Gosney, C. P. Warrens and J. P. Wastle, *Phosphorus-31 NMR investigation of the heterogeneous hydrolytic decomposition of zinc(II) bis(O,O-dialkyl dithiophosphate) lubricant additives*, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 265, **1995**.
- [164] F. Mangolini, A. Rossi and N. D. Spencer, *Reactivity of Triphenyl Phosphorothionate in Lubricant Oil Solution*, *Tribology Letters*, 35, 31, **2009**.
- [165] N. Schork, *Untersuchung von Filtrationsmechanismen in Membranfiltrationsverfahren mittels NMR*. Dissertation, KIT, Karlsruhe, **2021**.
- [166] S. Kim, D. Yoon, D.-K. Lee, C. Yoon and S. Kim, *1H-NMR with Multivariate Analysis for Automobile Lubricant Comparison*, *Journal of Forensic Sciences*, 62, 1033, **2017**.
- [167] A. Denz, *Displaying matrix of correlation coefficients*, https://de.mathworks.com/matlabcentral/answers/496872-displaying-matrix-of-correlation-coefficients?s_tid=prof_contriblnk. **2021**, accessed on: 2022/03/16.

10 Anhang

10.1 Veröffentlichungen

1. **T. Rudszuck**, N. Schork, H. Nirschl, G. Guthausen, *NMR / MRI on lubricating greases: Observation of bleeding and aging*, in *Magnetic Resonance in Chemistry*, 60, Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland, **2022**, DOI: 10.1002/mrc.5243
2. A. C. Venu, R. N. Din, **T. Rudszuck**, P. Picchetti, P. Chakraborty, A. K. Powell, S. Krämer, G. Guthausen, M. Ibrahim, *NMR Relaxivities of Paramagnetic Lanthanide-Containing Polyoxometalates*, in *Molecules*, 26, MDPI, Basel, Schweiz, **2021**, DOI: 10.3390/molecules26247481
3. **T. Rudszuck**, K. Zick, D. Groß, H. Nirschl, G. Guthausen, *Dedicated NMR sensor to analyze relaxation and diffusion in liquids and its application to characterize lubricants*, in *Magnetic Resonance in Chemistry*, 59, 8, Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland, **2021**, DOI: 10.1002/mrc.5155
4. **T. Rudszuck**, H. Nirschl, G. Guthausen, *Perspectives in process analytics using low field NMR*, in *Journal of Magnetic Resonance*, 323, Elsevier, Amsterdam, Niederlande, **2021**, DOI: 10.1016/j.jmr.2020.106897
5. M. Ibrahim, **T. Rudszuck**, B. Kerdi, S. Krämer, G. Guthausen, A. K. Powell, *Comparative NMR Relaxivity Study of Polyoxometalate-Based Clusters [Mn₄(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]₁₆- and [Dy(H₂O)₆]₂Mn₄(H₂O)₂(P₂W₁₅O₅₆)₂]₁₀ – from 20 MHz to 1.2 GHz*, in *Applied Magnetic Resonance*, 51, Springer, Heidelberg, Deutschland, **2020**, DOI: 10.1007/s00723-020-01267-1
6. **T. Rudszuck**, E. Förster, H. Nirschl, G. Guthausen, *Low-field NMR for quality control on oils*, 323, Wiley-VCH, Weinheim, Deutschland, **2019**, DOI: 10.1002/mrc.4856

10.2 Vorträge

1. **T. Rudszuck**, G. Guthausen, *NMR sensor to simultaneously characterize relaxation and diffusion*, *Workshop Imagerie Résonance Magnétique en Sciences pour l'Ingénieur*, 11. - 13.10.2021, Digitale Konferenz.
2. **T. Rudszuck**, G. Guthausen, *MRI in chemical engineering: the impact of mechanical forces on material properties*, *International Conference on Magnetic Resonance Microscopy*, 03. - 04.08.2021, Digitale Konferenz.
3. **T. Rudszuck**, H. Nirschl, G. Guthausen, *Ölanalyseverfahren mittels NMR-Spektroskopie*, *FVA Informationstagung*, 04. - 05.12.2019, Würzburg, Deutschland.
4. G. Guthausen, N. Schork, **T. Rudszuck**, *NMR in Chemical Engineering at KIT*, *Workshop Imagerie Résonance Magnétique en Sciences pour l'Ingénieur*, 15.11.2018, Nancy, Frankreich.

10.3 Poster

1. **T. Rudszuck**, E. Förster, J. Küstner, H. Nirschl, G. Guthausen, *Analyse der Schmierölalterung mit Methoden der NMR*, ANAKON, 25. - 28.03.2019, Münster, Deutschland.