

**Impedanzmessungen in organischen Flüssigkeiten geringer Leitfähigkeit  
und ihr Einsatz zur Untersuchung von Schmierölen**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Dresden

von

Diplomphysiker Wolfgang Fichtner

geboren am 3. März 1962 in Döbeln

Gutachter: Prof. Dr. U. Guth  
Prof. Dr. H. Ullmann  
Prof. Dr. P. Hauptmann

Eingereicht am: 30. Juli 2002

Tag der Verteidigung: 20. Dezember 2002

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielstellung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1	Dielektrika im elektrischen Feld	4
2.1.1	Zusammenhang zwischen Permittivität und Impedanzwerten	4
2.1.2	Ladungstransportprozesse in dielektrischen Fluiden	6
2.1.3	Relaxationsprozesse	9
2.2	Messung von materialabhängigen Größen in Dielektrika	10
2.2.1	Relative Dielektrizitätskonstante	10
2.2.2	Impedanz	11
2.3	Graphische Darstellung	12
2.3.1	Cole-Cole-Diagramm und Nyquistdiagramm	12
2.3.2	Bodediagramm	16
2.3.3	Admittanzdarstellung	16
2.4	Arrheniussche Gleichung und Aktivierungsenergie	18
2.5	Elektroden- und Feldgeometrie	19
2.5.1	Zylindersymmetrische Elektrodenanordnung	21
2.5.2	Planparallele Elektrodenanordnung	22
2.5.3	Interdigitalstrukturen	23
2.5.4	Elektrodenmaterial	25
2.6	Dielektrika-Messmedien	26
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>28</b>
3.1	Versuchsaufbau	28
3.2	Impedanzspektroskopie	29
3.2.1	Messfrequenzen	30
3.2.2	Signalamplitude	30
3.2.3	Polarisationsspannung	31
3.3	Elektroden	31
3.3.1	Elektrodenmaterial	31
3.3.2	Elektrodenpräparation	32
3.3.2.1	Anodische Oxidation von Aluminiumelektroden	32

3.3.2.2	Anodische Oxidation von Titanelektroden	34
3.4	Messanordnungen	36
3.4.1	Zylindersymmetrische Anordnung	36
3.4.2	Planparallele kreisförmige Platten	40
3.4.3	Planparallele quadratische Platten	41
3.4.4	Sensoren mit Interdigitalstrukturen	43
3.5	Messmedien und ihre Eigenschaften	47
3.5.1	Modellöle	47
3.5.1.1	Viskosität	47
3.5.1.2	Thermische Zersetzung	48
3.5.1.3	Feststoffgehalt	49
3.5.1.4	Wassergehalt	50
3.5.2	Kommerzielle Schmieröle	51
3.5.3	Altölproben	52
3.6	Referenzverfahren	53
3.6.1	Viskositätsmessung	53
3.6.1.1	Ubbelohde-Ausflussviskosimeter	53
3.6.1.2	Piezoelektrische Viskositätsmessung	55
3.6.2	Wasserbestimmung	56
3.6.3	Potentiometrisches Verfahren	58
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>61</b>
4.1	Einfluss verschiedener Versuchsparameter	61
4.1.1	Signalamplitude	61
4.1.2	Polarisationsspannung	62
4.1.3	Elektrodenmaterial	63
4.1.4	Elektrodengeometrie und Füllstand	69
4.2	Modellsysteme	73
4.2.1	Impedanzwerte in Abhängigkeit von der Temperatur	73
4.2.2	Impedanzwerte in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt	81
4.2.2.1	Zusatz von Fe-Pulver	81
4.2.2.2	Zusatz von Cr-Pulver	83
4.2.3	Impedanzwerte in Abhängigkeit vom Wassergehalt	84
4.3	Altöle	86

4.3.1	Impedanzwerte in Abhängigkeit von der Ölalterung	86
4.3.1.1	Einfluss der Ölqualität auf den Modulus	86
4.3.1.2	Einfluss der Plattenpräparation auf die Sensitivität	87
4.3.2	Aktivierungsenergien in Abhängigkeit von der Ölsorte	88
4.3.3	Aktivierungsenergien in Abhängigkeit von der Ölalterung	93
4.4	Frequenzverhalten	97
4.5	Impedanzmessung bei diskreten Frequenzen	98
4.6	Sensorelektronik	99
4.6.1	Kapazitätsmessung	99
4.6.2	Leitfähigkeitsmessung	100
4.6.3	Messung bei mehreren Frequenzen	101
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>102</b>
<b>6</b>	<b>Literatur</b>	<b>107</b>
<b>7</b>	<b>Verzeichnis der Symbole</b>	<b>112</b>

## 1 Einleitung und Zielstellung

Die vorliegende Arbeit hat das Ziel, einen Beitrag zur Entwicklung von Messtechniken für die Charakterisierung organischer Flüssigkeiten geringer Leitfähigkeit mittels Impedanzspektroskopie zu leisten. Es soll die Möglichkeit geprüft werden, einen elektrischen Sensor zur Bestimmung von Stoffeigenschaften zu schaffen, der online Aussagen über die Zusammensetzung solcher Flüssigkeiten liefert. Weiterhin besteht die Aufgabe, Impedanzwerte bzw. daraus abgeleitete Größen mit qualitätsbestimmenden Eigenschaften der untersuchten Flüssigkeiten zu korrelieren.

Die Impedanzspektroskopie dient bekanntlich der Untersuchung elektrochemischer Systeme wie von Festkörperelektrolyten, gelösten Substanzen oder Oberflächenbeschichtungen [1]. Durch Anlegen einer Wechselspannung mit zu variierender Frequenz werden der frequenzabhängige Wechselstromwiderstand (Impedanz) oder als Äquivalent dazu die Wechselstromleitfähigkeit (Admittanz) bestimmt. Bei der Auswertung der so gewonnenen Daten wird ein Ersatzschaltbild auf das untersuchte elektrochemische oder physikalische System angewandt, das dieselbe Frequenzabhängigkeit der Impedanz aufweist. Den Impedanzelementen des gefundenen Ersatzschaltbildes werden dann physikalische Eigenschaften des untersuchten Systems zugeordnet, um Informationen über den Systemzustand zu gewinnen.

Für impedanzspektroskopische Untersuchungen organischer Flüssigkeiten ist deren geringe Leitfähigkeit besonders relevant. Im Gegensatz zur Impedanzmessung in Systemen mittlerer und hoher Leitfähigkeit, wie sie beispielsweise in vielen wässrigen Lösungen auftreten, können nur geringe elektrische Stromdichten erwartet werden. Zur Erzielung von Messströmen mit dennoch günstigem Signal-Rausch-Abstand ergibt sich daraus die Notwendigkeit, relativ großflächigen Elektroden einzusetzen, die sich in geringem Abstand möglichst parallel gegenüberstehen. Typisch für die Impedanzmessung an elektrochemischen Systemen sind die durch die elektrischen Potentialveränderungen bewirkten chemischen Prozesse im Messmedium, an der Grenzschicht zwischen den Elektroden und dem Messmedium sowie in der Elektrodenoberfläche. Dabei wird oftmals eine irreversible Veränderung des Messsystems durch den Messvorgang selbst angestrebt. Hier soll eine begriffliche Trennung zwischen elektrochemischen und physikalischen Systemen vorgenommen werden, und zwar in dem Sinne, dass bei physikalischen Systemen im Gegensatz zu den oben beschriebenen elektrochemischen Systemen keine durch den Messvorgang hervorgerufenen irreversiblen Veränderungen des untersuchten Messsystems auftreten sollen. Insbesondere die Beschaffenheit der Elektrodenoberflächen sollen durch den

Messvorgang unbeeinflusst bleiben. Dieser Forderung wird durch Wahl möglichst inerter Elektrodenmaterialien für die Impedanzmessung in organischen Flüssigkeiten entsprochen. Zu berücksichtigen ist dabei das im elektrochemischen Sinne stabile, also reversible Verhalten des Systems Elektroden – Messfluid über einen relativ großen Temperaturbereich. Vorrangige Aufgabe eines solchen physikalischen Messsystems soll die Untersuchung der stofflichen Eigenschaften des Messfluids sein, während bei elektrochemischen Systemen meist die Charakterisierung der komplexen Prozesse an Mediengrenzen, wie Schichtablagerungen, Korrosion u.a., im Vordergrund steht [2].

Eine wichtige Applikation eines physikalischen Messsystems für organische Flüssigkeiten geringer Leitfähigkeit gemäß der obigen Definition ist die Online-Charakterisierung des Verschleißzustandes von Schmierölen. Bisher werden Schmieröle in Kraftfahrzeugen nach einem festgelegten Wartungsintervall erneuert, wobei der tatsächliche aktuelle Schmierölzustand unberücksichtigt bleibt [3]. Die Verfügbarkeit von Messwerten, die den Ölzustand charakterisieren, würde eine vollständigere Ausschöpfung der Nutzungsdauer von Schmierstoffen ermöglichen.

Derzeit sind für diesen Zweck Systeme gebräuchlich, mit denen der Einfluss der Fahrweise auf den Ölzustand durch ein Bonus-Malus-System berücksichtigt wird. Hier sind Motorbetriebsparameter wie Öltemperatur, Drehzahl und zurückgelegte Fahrstrecke Eingangsdaten für eine vom Bordcomputer aus Vergleichsdaten berechnete Restfahrstrecke bis zum Ende des nächsten Wartungsintervalls [4, 5]. Obwohl ein solches Bewertungssystem gegenüber der Betriebsweise mit einer pauschalen Intervalllänge eine bessere Ausnutzung der Motorölfüllung gestattet, ist das Fehlen von Informationen über den tatsächlichen Ölzustand nachteilig. Insbesondere bei vom normalen Betriebsverhalten abweichenden Zuständen, bedingt durch Exemplarstreuungen in der Motorenfertigung oder untypische Betriebsweise (Einsatzfahrzeuge), können sich erhebliche Abweichungen von den gespeicherten Vergleichswerten ergeben.

In der Literatur gibt es bereits mehrere Vorschläge für in situ einsetzbare elektrische Sensoren zur Abschätzung des Ölqualitätszustandes, die hauptsächlich auf der Messung der elektrischen Leitfähigkeit oder der relativen Dielektrizitätskonstanten der Öls beruhen [6-14]. Bisher fehlen allerdings systematische Untersuchungen zum Zusammenhang der chemischen Zusammensetzung des Öls, seiner Alterung und den messbaren dielektrischen und elektrischen Eigenschaften. Die Messung des Wechselstromwiderstandes, der Impedanz, bei verschiedenen Frequenzen in Abhängigkeit von der Temperatur bietet gegenüber den geschilderten Verfahren die Möglichkeit einer umfassenderen Gewinnung für die

Ölqualitätsbewertung relevanter Informationen [15, 16]. Die Impedanzmessung gehört zu den Relaxationsverfahren, mit denen man in elektrochemischen Messzellen mit festen und flüssigen Elektrolyten sowie, in speziellen Anwendungen, in Fleisch, Milch, Aufschlammungen von Ton elektrochemische und elektrische Vorgänge untersuchen kann. Dabei werden durch ein elektrisches Wechselfeld periodische Zustände erzeugt, die nach Wegfall der treibenden Kraft phasenverschoben wieder in den Ausgangszustand zurückkehren. Durch die frequenzabhängig gemessene Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung lässt sich der Wechselstromwiderstand berechnen. Der Vorteil der Impedanzmessung liegt in der Möglichkeit, verschiedene Vorgänge wie Ladungsverschiebung, Ladungstransport und Ladungstransfer zu trennen, wenn diese verschiedene Zeitkonstanten aufweisen. Der Nachteil dieser summarischen und damit unspezifischen Methode besteht allerdings darin, dass man mehrdeutige Ergebnisse erhält, die erst nach physikalisch-chemischer Zuordnung durch gezielte Variation der Versuchsparameter und der Messzellegeometrie interpretierbar werden. Das elektrische Verhalten der Messzelle kann aufgrund solcher Zuordnungen durch ein elektrisches Ersatzschaltbild aus Widerständen, Kapazitäten, Induktivitäten sowie spezieller elektrochemischer Bauelemente wiedergegeben werden, das die gleiche Frequenzabhängigkeit aufweist wie die Messzelle.

Es ist ein Ziel dieser Arbeit, mit Hilfe von Impedanzmessungen Motorenöle verschiedener Vorbehandlung und Zusammensetzung zu charakterisieren. Dazu war zunächst der Einfluss der Messbedingungen wie Amplitude und Frequenz der angelegten Wechselspannung sowie Auswirkungen der Polarisationsspannung sowie der Elektrodengeometrie und -oberfläche zu untersuchen, um Modellzellen aufzubauen, die sowohl für Labormessungen als auch für In-situ-Messungen an Motorprüfständen geeignet sind. Schließlich waren geeignete Auswerteverfahren zu entwickeln und zu erproben, die nach Abtrennung von Elektrodenphänomenen und Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit die Korrelation zwischen den erhaltenen Messwerten und der Alterung des Öls gestatten.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Dielektrika im elektrischen Feld

#### 2.1.1 Zusammenhang zwischen Permittivität und Impedanzwerten

Zunächst soll der prinzipielle Zusammenhang zwischen den spezifischen Materialeigenschaften eines dielektrischen Mediums und den unspezifisch als integrale Größe gemessenen Impedanzwerten dargestellt werden.

Ausgangspunkt der theoretischen Betrachtung der Ladungstransportprozesse in dielektrischen Medien ist das Ohmsche Gesetz in differentieller Form:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}, \quad (1)$$

wobei  $\vec{j}$  der Vektor der Stromdichte im betrachteten Kontinuum,  $\sigma$  die Leitfähigkeit und  $\vec{E}$  der Vektor des elektrischen Feldes ist. Bei Betrachtung nur einer Dimension in Richtung  $x$  wird aus Gleichung (1):

$$j_x = \sigma E_x. \quad (2)$$

Die Stromdichte  $j_x$  ist gemäß Gleichung (3) definiert als Ladung  $dQ$ , die pro Zeiteinheit  $dt$  durch die Fläche  $A$  tritt:

$$j_x = \frac{1}{A} \frac{dQ}{dt}. \quad (3)$$

Dabei muss der Normalvektor der Fläche  $\vec{A}$  in Richtung der  $x$ -Achse zeigen:  $\vec{A} // \vec{e}_x$ . Die elektrische Feldstärke  $\vec{E}$  ergibt sich aus der Definition:

$$\vec{E} = -\text{grad } V(\vec{r}) \quad (4)$$

mit dem vom Ortsvektor  $\vec{r}$  abhängigen elektrischen Potential  $V$ . Die Feldstärke  $E_x$  ist die Komponente von  $\vec{E}$  in Richtung der  $x$ -Achse:

$$E_x = -\frac{\partial V}{\partial x}. \quad (5)$$

Für ein räumlich homogenes Feld kann das Koordinatensystem immer so gewählt werden, dass nur die Beiträge in Richtung  $x$  von Null verschieden sind und somit die Richtungen  $y$  und  $z$  nicht gesondert betrachtet werden müssen. Ausgehend von der Maxwell'schen Gleichung:

$$\text{rot } \vec{H} = \vec{j} + \dot{\vec{D}} \quad (6)$$



wird der Fall betrachtet, dass kein Magnetfeld  $\vec{H}$  vorliegt oder zumindest  $\vec{H} = \text{const}$  ist, woraus  $\text{rot } \vec{H} = 0$  folgt.  $\dot{\vec{D}}$  ist die zeitliche Veränderung der elektrischen Flussdichte (dielektrische Verschiebung). Damit folgt aus Gleichung (6):

$$\vec{j} = -\dot{\vec{D}}. \quad (7)$$

Eingesetzt in das Ohmsche Gesetz (1) folgt daraus:

$$\sigma \vec{E} = -\dot{\vec{D}}. \quad (8)$$

In einem periodischen Wechselfeld gilt für das elektrische Feld der Ansatz:

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (9)$$

mit der Kreisfrequenz  $\omega$  und der Zeit  $t$ . Analog zu Gleichung (9) gilt für die elektrische Flussdichte der Ansatz:

$$\vec{D}(t) = \vec{D}_0 e^{-i\omega t}, \quad (10)$$

woraus für die zeitliche Ableitung folgt:

$$\dot{\vec{D}}(t) = -i\omega \vec{D}_0 e^{-i\omega t} \quad (11)$$

und damit:

$$\dot{\vec{D}} = -i\omega \vec{D} \quad (12)$$

Gleichung (12) eingesetzt in Gleichung (8) ergibt:

$$i\omega \vec{D}(t) = \sigma \vec{E}(t). \quad (13)$$

Die frequenzabhängige elektrische Verschiebung  $\vec{D}(\omega)$  ist definiert als:

$$\vec{D}(\omega) = \varepsilon(\omega) \varepsilon_0 \vec{E} \quad (14)$$

mit der frequenzabhängigen Permittivität  $\varepsilon(\omega)$  (relative Dielektrizitätskonstante) und der Feldkonstanten  $\varepsilon_0$  (Dielektrizitätskonstante des Vakuums). Für die theoretische Betrachtung der Vorgänge im Messmedium ist die Kenntnis des Zusammenhangs zwischen  $\varepsilon(\omega)$  und  $\sigma(\omega)$  wichtig. Daher folgt nach Einsetzen von Gleichung (14) in (13):

$$i\omega \varepsilon(\omega) \varepsilon_0 \vec{E}(t) = \sigma \vec{E}(t). \quad (15)$$

Durch Ausklammern von  $\vec{E}(t)$  folgt:

$$[i\omega \varepsilon(\omega) \varepsilon_0 - \sigma] \vec{E}(t) = 0. \quad (16)$$

Diese Gleichung ist trivialerweise für  $\vec{E} = 0$  erfüllt. Gesucht werden aber Lösungen von (16) bei Anwesenheit eines elektrischen Feldes, wodurch aus dem Klammerinhalt weiter resultiert:

$$\sigma(\omega) = i\omega \varepsilon(\omega) \varepsilon_0. \quad (17)$$

Die komplexen Größen Leitfähigkeit und Permittivität können als Summe ihres Real- und Imaginärteils dargestellt werden:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma' + i\sigma'' \quad (18)$$

und

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' + i\varepsilon'', \quad (19)$$

eingesetzt in Gleichung (17) ergibt sich:

$$\sigma' + i\sigma'' = (i\omega\varepsilon' - \omega\varepsilon'')\varepsilon_0. \quad (20)$$

Da Realteil und Imaginärteil Gleichung (20) getrennt erfüllen müssen, ergeben sich dementsprechend die folgenden zwei Beziehungen:

$$\sigma'(\omega) = -\omega\varepsilon''\varepsilon_0 \quad (21a)$$

$$\sigma''(\omega) = \omega\varepsilon'\varepsilon_0. \quad (21b)$$

Durch die Gleichungen (21a) und (21b) ist der Zusammenhang zwischen frequenzabhängiger Leitfähigkeit und Permittivität hergestellt. Die spezifische Größe Leitfähigkeit ist bei vorgegebener Geometrie einer Messanordnung über die Admittanz mit der komplexen frequenzabhängigen Impedanz verknüpft (s. Kap. 2.3.3), die messtechnisch direkt erfasst werden kann.

Somit gibt unter Berücksichtigung der Voraussetzung, ein zeitabhängiges Magnetfeld auszuschließen, Gleichung (21) den Zusammenhang zwischen den dielektrischen Materialeigenschaften eines Mediums mit den durch Impedanzmessung zugänglichen Messgrößen an. Die frequenzabhängige Impedanzmessung ist also vom theoretischen Ansatz her als Methode zur Charakterisierung der dielektrischen Eigenschaften geeignet. Gleichzeitig ist damit eine Abhängigkeit der auf atomarer bzw. molekularer Ebene bedingten Transportprozesse mit den makroskopisch zugänglichen integralen elektrischen Größen aufgezeigt.

### 2.1.2 Ladungstransportprozesse in dielektrischen Fluiden

Im folgende wird nur der Ladungstransport betrachtet, den ein elektrisches Feld  $\vec{E}$  zwischen den Elektroden einer mit einem Fluid gefüllten kapazitiven Anordnung bewirkt. Zusätzliche Einflüsse, die durch räumliche Inhomogenitäten (z.B. Gradienten) der Temperatur, des Druckes und der Konzentration oder durch ein Gravitationsfeld entstehen können, werden hier nicht betrachtet. Damit ist die von einem elektrischen Feld auf einen polaren Bestandteil mit der Ladung  $dQ$  ausgeübte Kraft  $d\vec{F}$  die einzige, einen Transportvorgang antreibende Kraft.

$$d\vec{F} = dQ\vec{E} . \quad (22)$$

Der durch die Krafteinwirkung auf den Ladungsträger bewirkte Ladungstransport im elektrischen Feld wird quantitativ durch das Ohmsche Gesetz (1) beschrieben.

Da organische Flüssigkeiten geringer Leitfähigkeit im Gegensatz zu wässrigen Systemen diese Bestandteile nur in geringer Konzentration enthalten, ist dieser Ohmsche Anteil an dem gesamten Ladungstransport nur klein. Bereits in Gleichung (6) kommt zum Ausdruck, dass sich ein größerer Beitrag zum Ladungstransport aus dem auf die (elektrische) Polarisation  $\vec{P}$  des Untersuchungsmediums zurückführbaren Anteil ergibt, der bereits in Gleichung (15) als ein Anteil der frequenzabhängigen elektrischen Verschiebung  $\vec{D}(\omega)$  enthalten ist:

$$\vec{P} = \chi\epsilon_0\vec{E} = \vec{D} - \epsilon_0\vec{E} , \quad (23)$$

wobei  $\chi = \epsilon - 1$  die von den Stoffeigenschaften abhängige elektrische Suszeptibilität ist.

Die Polarisation eines Mediums, d. h. die Vektorsumme aller elektrischen Dipolmomente in einer Volumeneinheit, setzt sich aus dessen Orientierungspolarisation und Verschiebungspolarisation zusammen [17]. Bei der Orientierungspolarisation wird ein Ensemble permanent vorhandener Dipolmomente  $\vec{p}$  im elektrischen Feld  $\vec{E}$  orientiert. Dieser Anteil ist bei den relativ niedrigen Frequenzen (unterhalb 1 MHz) durchgeführten Impedanzmessungen von Bedeutung, da erst bei viel höheren Frequenzen die Moleküle dem Feldwechsel nicht mehr folgen können. Diese Grenzfrequenz hängt stark von der untersuchten Molekülsorte ab und reicht von ca. 30 MHz für öltypische langkettige Alkane bis über 20 GHz für Wasser.

Die Verschiebungspolarisation entsteht dadurch, dass unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes durch eine Veränderung der Ladungsverteilung innerhalb des Moleküls (d. h. durch eine Polarisation) erst ein Dipolmoment  $\vec{p}_i$  erzeugt wird. Seine Größe ergibt sich, wie allgemein bei elektrischen Dipolmomenten aus dem Abstand  $l$  der Ladungsschwerpunkte und deren Ladungsgröße  $q$  gemäß:

$$p_i = lq . \quad (24)$$

das induzierte Dipolmoment  $\vec{p}_i$  ist proportional zum elektrischen Feld am Ort des Moleküls. Der Proportionalitätsfaktor zwischen der elektrischen Feldstärke und dem induzierten Dipolmoment ist der Verschiebungsanteil der elektrischen Polarisierbarkeit  $\alpha$  :

$$p_i = \alpha E . \quad (25)$$

Da ein Dielektrikum per definitionem eine Substanz ist, die keine freien Ladungsträger enthält, führt dies im Unterschied zu den normalen elektrischen Leitern dazu, dass im Allgemeinen keine Feldfreiheit vorliegt [18]. Entsprechend dem soeben diskutierten Grundmodell eines Dielektrikums, nämlich der makroskopischen Anordnung vieler mikroskopisch kleiner elektrischer Dipole, unterscheidet sich das lokale Feld  $\vec{E}_{lok}$  am Ort eines Moleküls im Inneren des Dielektrikums von dem äußeren elektrischen Feld  $\vec{E}$ . Für die in makroskopischen Experimenten, wie hier der Impedanzmessung, analysierbaren Größen ist es wichtig, den Zusammenhang dieses lokalen Feldes mit dem von außen angelegten Feld zu kennen. Das elektrische Feld, das das Atom oder Molekül mit der Nummer  $k$  am Ort  $\vec{r}_k$  polarisiert, ist bestimmt durch die Überlagerung des äußeren Feldes  $\vec{E}$  und der Summe der Dipolfelder  $\vec{E}_{einzel,i}$  aller anderen Moleküle außer dem mit der Nummer  $k$ . Das lokale Feld ist damit von der Form der Probe abhängig und nur homogen, wenn sie durch ein Ellipsoid beschrieben werden kann. Für die Bestimmung des lokalen Feldes  $\vec{E}_{lok}$  spart man um den Ort, wo man das Feld berechnen will, eine hypothetische (Lorentz-) Kugel mit einem Radius  $r$  [19] aus, in der sich eine Anzahl von  $n$  Einzeldipolen befinden soll. Das lokale Feld in deren Inneren setzt sich gemäß Gleichung (26) zusammen aus dem äußeren Feld  $\vec{E}$ , dem Feld  $\vec{P}/(3\epsilon_0)$  der Lorentzkugel und dem von den einzelnen Dipolen innerhalb der Kugel erzeugten Feld:

$$\vec{E}_{lok} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} + \sum_n \vec{E}_{einzel} . \quad (26)$$

Der Radius  $r$  dieses Volumens bestimmt die Längenskala für die Mittelung der einzelnen Felder. Für amorphe Substanzen (oder für den symmetrischen Fall eines kubischen Kristallgitters) kann man den Radius  $r$  so wählen, dass die Summe in Gleichung (26) verschwindet. Aus Gleichung (26) folgt in diesem Fall:

$$\vec{E}_{lok} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} . \quad (27)$$

Da nach Gleichung (25) das Dipolmoment  $\vec{p} = \alpha \vec{E}_{lok}$  des Atoms oder Moleküls proportional zum Feld  $\vec{E}_{lok}$  an seinem Ort ist, gilt für die Polarisation  $\vec{P}$ :

$$\vec{P} = n_d \vec{p} = n_d \alpha \vec{E}_{lok} . \quad (28)$$

Daraus folgt

$$\vec{E}_{lok} = \frac{\vec{P}}{n_d \alpha} , \quad (29)$$

wobei  $n_d$  die Dichte der Substanz bezeichnet. Setzt man diesen Ausdruck in die obige Gleichung für das lokale Feld ein, so folgt nach einer einfachen Rechnung die Clausius-Mosottische Formel:

$$\alpha = \frac{3\varepsilon_0(\varepsilon - 1)}{n_d(\varepsilon + 2)}, \quad (30)$$

die es gestattet, die Polarisierbarkeit  $\alpha$  aus der relativen Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  zu bestimmen. Für die Beschreibung der Stoffeigenschaften eines Dielektrikums ist es daher ausreichend, integrale Kenngrößen (Dichte, Dielektrizitätskonstante) in Teilvolumina  $dV$  der Substanz zu kennen, während die genaue räumliche Anordnung der einzelnen Dipole für die integrale makroskopische Beschreibung nicht relevant ist.

### 2.1.3 Relaxationsprozesse

Wirkt auf einen beweglichen Ladungsträger in einem Fluid ein sich periodisch änderndes elektrisches Feld gemäß Gleichung (9) ein, so wird er zu erzwungenen Schwingungen im Takt des äußeren Feldes angeregt [20]. Für ein zu untersuchendes Medium besteht eine charakteristische Frequenzabhängigkeit des Amplitudenverhältnisses und der Phasenverschiebung der angeregten Schwingung gegenüber dem angelegten Wechselfeld. Im Ergebnis des Anregungsprozesses kommt es zu einer Abweichung vom energetisch günstigsten Zustand des Systems. Das System versucht darauf zu reagieren, das heißt, den energetisch günstigsten Zustand einzunehmen. Diese Reaktion des Systems auf die äußere Erregung im Sinne des energetischen Ausgleichs (Prinzip der minimalen Wirkung [21]) wird als Relaxation bezeichnet.

Für die komplexe frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante kann der Ansatz nach Gleichung (31) aufgestellt werden [22]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \int_0^\infty \alpha_i(t) e^{i\omega t} dt, \quad (31)$$

wobei  $\varepsilon_\infty$  der bei sehr hohen Frequenzen  $\omega$  allein vorhandene elektronische Anteil der Permittivität ist.  $\alpha_i(t)$  ist ein zeitlicher Abklingfaktor, der das "Nachhinken" der Polarisation hinter dem anregenden Wechselfeld beschreibt. Falls sich dieser Relaxationsprozess durch eine einfache Exponentialfunktion mit der Relaxationszeit  $\tau$  (Debyesche Relaxationszeit) beschreiben lässt, kann für den Abklingfaktor der Ansatz gemäß Gleichung (32) eingeführt werden:

$$\alpha_i(t) = \alpha_i(0) e^{-t/\tau}. \quad (32)$$

Dieser Ansatz kann bei der Beschreibung von Leitfähigkeitsphänomenen in dielektrischen Messungen als eine gute Näherung betrachtet werden. Hierbei wird der Einfluss von molekularen Umorientierungsprozessen auf die dielektrische Relaxation vernachlässigt. Wenn diese Vernachlässigung nicht gerechtfertigt wäre, müsste man im allgemeinen von einer Verteilung von Relaxationszeiten ausgehen.

Eingesetzt in (31) folgt zum einen die statische Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_s$  :

$$\epsilon(0) = \epsilon_s = \tau\alpha_t(0) + \epsilon_\infty \quad (33)$$

sowie zum anderen die frequenzabhängige Permittivität:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 - i\omega\tau} \quad (34)$$

Aus der getrennten Betrachtung von Real- und Imaginärteil folgen schließlich die Debye-Gleichungen:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (35a)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (35b)$$

Der Verlustwinkel  $\tan \delta$  ist gemäß Gleichung (36) definiert.

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{\epsilon_s + \epsilon_\infty\omega^2\tau^2} \quad (36)$$

Das in dieser Arbeit untersuchte frequenzabhängige Relaxationsverhalten organischer Flüssigkeiten beeinflusst, wie in Kap. 2.1.1 dargestellt wird, damit auch die impedanzspektroskopischen Messgrößen Amplitudenverhältnis und Phasenverschiebung zwischen dem das Messsystem anregendem Wechselfeld und dessen Reaktion. Damit ist eine enge Verbindung zwischen den das Relaxationsverhalten bestimmenden Stoffeigenschaften des Messfluids zu den elektrisch messbaren Impedanzspektren aufgezeigt.

## 2.2 Messung von materialabhängigen Größen in Dielektrika

### 2.2.1 Relative Dielektrizitätskonstante

Die relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon = \epsilon_r$  ist, wie bereits oben beschrieben, in einfacher Weise mit der in Gleichung (23) eingeführten dimensionslosen elektrischen Suszeptibilität  $\chi$  verknüpft. Seit längerem sind Bestimmungen der relativen Dielektrizitätskonstanten in organischen Flüssigkeiten, beispielsweise in Motorenölen, zu deren Eigenschaftscharakterisierung üblich [5, 6, 10, 12, 13]. Die erhaltenen Messwerte liegen zwischen

$\varepsilon_r = 2 \dots 7$  (gemessen in dem Frequenzbereich von 100 Hz bis 1 MHz), wobei höhere Werte mit zunehmender Ölalterung gemessen werden. Ein ähnlicher Lösungsansatz, der als Resultat des Messvorganges eine skalare Größe liefert, basiert auf der Leitfähigkeitsmessung von Ölen [8, 11].

Ein gemeinsamer Vorteil der Bestimmung der relativen Dielektrizitätskonstanten, des konduktiven Messverfahrens und der Impedanzmessung ist die Gewinnung einer elektrischen Messgröße als günstige Voraussetzung für eine sensorische Umsetzung des Messprinzips.

### 2.2.2 Impedanz

Die Impedanzspektroskopie führt als komplexe Erweiterung der Widerstandsmessung zu Informationen über frequenzabhängige Leitungsvorgänge in einem untersuchten System. Die Impedanz wird durch Ladungstransportvorgänge im Messmedium und durch Oberflächeneffekte an den Elektrodenmaterialien beeinflusst. Gegenüber der eine reelle Maßzahl  $R$  liefernden Widerstandsmessung ergibt die Impedanzmessung eine wesentlich aussagekräftigere komplexe Größe  $Z$ . Gegenüber der Impedanzmessung bei einer einzelnen Messfrequenz  $\omega_m$  liefert die Impedanzspektroskopie in einem bestimmten Frequenzbereich noch weit darüber hinausgehende Resultate mit einer zusätzlichen Dimension nämlich der Frequenz (Impedanzspektrum). Die Impedanzspektroskopie kann also zum einen als komplexe Erweiterung der reellen Widerstandsmessung oder zum anderen als Erweiterung der Messung der relativen Dielektrizitätskonstanten zur Bestimmung der frequenzabhängigen dielektrischen Funktion angesehen werden.

Kernstück der Impedanzspektroskopie ist die Messung einer frequenzabhängigen Suszeptibilität  $\chi(\omega)$  bzw. Leitfähigkeit  $\sigma(\omega)$ , die aus der Polarisation des Messmediums, hervorgerufen durch das erregende elektrische Feld, und der daraus resultierenden elektrischen Stromdichte abgeleitet werden. Äquivalente Darstellungen zur Suszeptibilität  $\chi(\omega)$  sind die dielektrische Funktion  $\varepsilon_r(\omega)$  (relative Dielektrizitätskonstante, vgl. Gleichung (34)) und der komplexe Brechungsindex  $n(\omega)$  [20]. Dabei gilt einschränkend, dass der die optischen Eigenschaften beschreibende Brechungsindex nur in der Nähe des Frequenzbereichs der sichtbaren elektromagnetischen Strahlung ( $10^{14} \dots 10^{16}$  Hz) nach Gleichung (37) mit der Permittivität verknüpft ist. Bei den sehr hohen optischen Frequenzen gelten meist kleinere Werte für  $\varepsilon = \varepsilon_r$ , als bei statischen oder niederfrequenten Messungen.

$$n = \frac{c}{v_L} = \sqrt{\epsilon\mu}. \quad (37)$$

Hierbei ist  $c$  die Vakuumlichtgeschwindigkeit,  $v_L$  die Lichtgeschwindigkeit im Dielektrikum und  $\mu$  die die magnetischen Eigenschaften charakterisierende (relative) Permeabilität des Materials. Da, abgesehen von ferromagnetischen Materialien, die Permeabilität der meisten Stoffe nur wenig von 1 abweicht, kann die Näherung nach Gleichung (38) angewandt werden:

$$n \approx \sqrt{\epsilon}. \quad (38)$$

Die Frequenzabhängigkeit der oben betrachteten Materialgrößen wird in der Optik als Dispersion bezeichnet.

## 2.3 Graphische Darstellung von Impedanzwerten

### 2.3.1 Cole-Cole-Diagramm und Nyquistdiagramm

Das Cole-Cole-Diagramm (nach K.S. Cole und R.H. Cole) ist die den Debye-Gleichungen (35 a und b) adäquate Form, komplexe Dielektrizitätskonstanten darzustellen. Es kann gezeigt werden, dass die Darstellung von  $\epsilon''$  gegen  $\epsilon'$  für ein mit Verlusten behaftetes polares Dielektrikum in einem rechtwinkligen Koordinatensystem (Abb. 1) einen Halbkreis ergibt [23]. Für den Halbkreis lässt sich die Gleichung (39) angeben:

$$\left\{ \epsilon' - \frac{(\epsilon_s + \epsilon_\infty)}{2} \right\}^2 + \epsilon''^2 = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)^2}{4} \quad (39)$$

mit  $\epsilon_s$  der statischen relativen Dielektrizitätskonstante und  $\epsilon_\infty$  der relativen Dielektrizitätskonstante bei  $\omega = \infty$ . Aus der mathematischen Struktur der Gleichung (39) kann sofort der Radius  $r_H$  des Halbkreises angegeben werden:

$$r_H = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{2}. \quad (40)$$

Der Vorteil der Cole-Cole-Diagramme bei der Analyse der Frequenzabhängigkeit von gemessenen relativen Dielektrizitätskonstanten liegt darin, dass man  $\epsilon_s$  und  $\epsilon_\infty$  bestimmen kann, ohne bei sehr hohen bzw. sehr niedrigen Messfrequenzen arbeiten zu müssen.



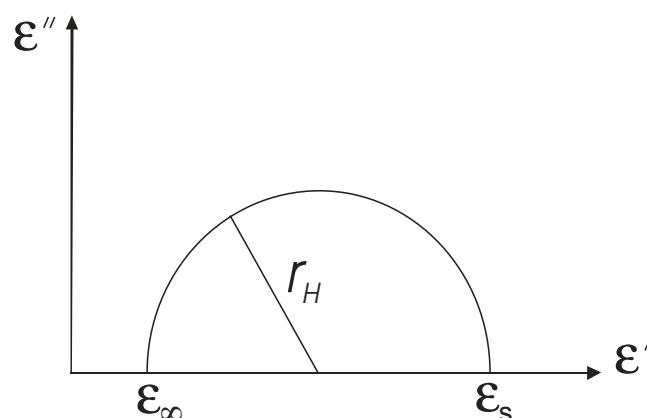


Abb. 1: Cole-Cole-Diagramm von relativen Dielektrizitätskonstanten

Eine zum Cole-Cole-Diagramm äquivalente Darstellung von frequenzabhängigen komplexen Impedanzwerten ist das Nyquistdiagramm. Dadurch können aus den gemessenen Impedanzwerten generalisierte und quantifizierbare Größen erhalten werden [24-25]. Im Nyquistdiagramm werden die positiven oder die negativen Imaginärteile der komplexen Impedanz als Funktion der Realteile dargestellt. Wie in Abb. 2 gezeigt, ergibt sich die Nyquistdarstellung der Impedanzwerte aus der Projektion einer 3dimensionalen Kurve  $Z(\omega)$  in die Ebene, die von Realteil- und Imaginärteilachse (Gaußsche Zahlenebene  $Z'$  und  $Z''$ ) gebildet wird. Bei der Transformation der Kurve in die komplexe Ebene geht die explizite Frequenzabhängigkeit der Darstellung verloren. Daher ist die teilweise in der Literatur verwendete Bezeichnung als Impedanzspektrum für diese Art der Darstellung nicht zutreffend.

Weitere in der Literatur gebräuchliche Bezeichnungen für die Projektion der Impedanzwerte in die komplexe Zahlenebene sind: Ortskurve oder Argand-Diagramm. In der englischsprachigen Literatur, vorzugsweise in der Festkörperphysik, wird die Bezeichnung Cole-Cole-Plot bevorzugt. Hier steht oft die Untersuchung elektrischer Leiter mit ionischer und elektronischer Leitfähigkeit und deren temperaturabhängiger Eigenschaften im Vordergrund.

In Standardwerken der Elektrotechnik, in denen die schaltungstechnische Kombination von einzelnen Bauelementen im Vordergrund steht, wird für die Darstellung der Ortskurven in der komplexen Gaußebene der Begriff Argand-Diagramm nach Jean-Robert Argand (1768-1822) verwendet.

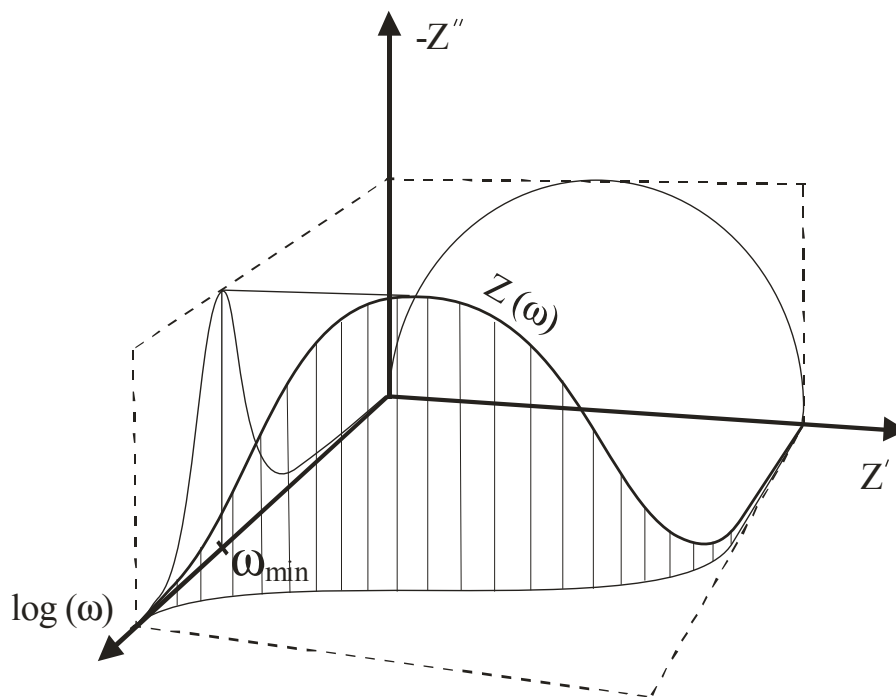


Abb. 2: Schema verschiedener 2-D-Projektionen einer dreidimensionalen Kurve  $Z(\omega)$ ,  
Erläuterungen im Text

In der Literatur zur Elektrochemie wird die Darstellungsweise meist nach H. Nyquist (\*1924) als Nyquistdiagramm bezeichnet [1]. Hier stehen, wie bereits in Abschnitt 1 bei der Einteilung von physikalischen und elektrochemischen Systemen erwähnt, mit chemischen Reaktionen an den Grenzflächen verbundene Vorgänge im Vordergrund.

Aufgetragen im Cole-Cole-Diagramm liegen die Impedanzwerte der untersuchten Öle im Frequenzbereich von 100 kHz bis ca. 1 Hz in einer halbkreisförmigen Anordnung (Volumen- oder Bulkeffekt). Daran schließt sich zu niedrigeren Frequenzen hin eine hakenförmige Anordnung der Messpunkte an, die Elektrodeneffekte wie das Ausbilden einer Doppelschicht oder elektrochemische Umsetzungen an der Elektrodenoberfläche charakterisiert. Mit den einem Halbkreis zugeordneten Messpunkten wurden in dieser Arbeit mittels zyklischer Regression charakteristische Kreisparameter berechnet. Für die weiteren Auswertungen wurden der Radius, die Differenz der Nullstellen sowie der Realteil und der Imaginärteil der Mittelpunktskoordinaten untersucht.

Die bei der Auftragung von Impedanzwerten als Cole-Cole-Diagramm charakteristische halbkreisförmige Anordnung der Impedanzwerte lassen sich einem Prozess oder einem molekularen Vorgang mit einer gemeinsamen charakteristischen Zeitkonstante  $\tau$  zuordnen. In der Annahme des einfachsten Zusammenhanges, nämlich der Parallelschaltung von ohmschem Widerstand  $R$  und der Kapazität  $C$  des Fluids in der Messanordnung, ergibt sich

die zur charakteristischen Zeitkonstante reziproke Kreisfrequenz  $\omega_{min}$  gemäß:

$$\omega_{min} = \frac{1}{RC} = \frac{1}{\tau} \quad (41)$$

Die charakteristische Frequenz  $\omega_{min}$  ist dem Minimum von  $Z''$  zugeordnet (Abb. 2).

Wie im nächsten Kapitel gezeigt wird, lassen sich aus den geometrisch oder rechnerisch ermittelten Kreisparametern der Betrag der zugeordneten Aktivierungsenergie bestimmen und so die Verbindung zwischen den über die Impedanzspektroskopie phänomenologisch leicht zugänglichen Messgrößen zu auf molekularer Ebene ablaufenden Prozessen ziehen, aus denen die gemessenen frequenz- und temperaturabhängigen Stromdichten resultieren.

Eine weitere Möglichkeit der Analyse von Cole-Cole-Diagrammen ist die Berechnung einer Näherungslösung mittels Havriliak-Negami-Fit [26]. Hierbei wird ein Modell nach Gleichung (18) zugrunde gelegt, wonach die komplexe Leitfähigkeit  $\sigma^*$  aus einem realen und einem imaginären Anteil zusammengesetzt ist. Der Realteil  $\sigma'$  kann in den Gleichstromanteil  $\sigma_{DC}$  und den Wechselstromanteil  $\sigma_{AC}$  der Leitfähigkeit aufgeteilt werden.  $\sigma^*$  ist Bestandteil der Gleichung (42), deren freie Parameter  $\alpha$  und  $\gamma$  mit impedanzspektroskopischen Messwerten angenähert werden:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (i\omega\tau)^{\alpha}]^{\gamma}} - i \frac{\sigma^*}{\varepsilon_0\omega} \quad (42)$$

Hier sind  $\Delta\varepsilon$  die Relaxationsstärke,  $\tau$  die Relaxationszeit,  $\varepsilon_{\infty}$  der Beitrag aller höherfrequenten Moden zur relativen Dielektrizitätskonstante und  $\varepsilon_0$  die Permittivität im Vakuum. Die Approximation der Messdaten mittels des Havriliak-Negami-Fit liefert Zahlenwerte für die oben genannten Größen, die wiederum mit den Stoffeigenschaften des Messfluids korreliert werden können. So können mit dieser Methode aus experimentellen Daten zuverlässige Zahlenwerte für  $\sigma_{DC}$  und die näher in Kap. 2.4 beschriebene Aktivierungsenergie  $E_A$  ermittelt werden.

Da sich die vorliegende Arbeit Untersuchungen von Stoffeigenschaften, die aus den Ergebnissen von Impedanzmessungen abgeleitet werden sollen, zum Inhalt hat, wird im weiteren die Darstellungsweise als Cole-Cole-Diagramm bezeichnet. Eine einzelne Kurve in einem solchen Cole-Cole-Diagramm wird als Ortskurve bezeichnet. Dies erfolgt in Anlehnung an den in der Elektrotechnik gebräuchlichen Terminus [27].

### 2.3.2 Bodediagramm

Eine andere, häufig in der Elektrochemie verwendete Darstellung impedanzspektroskopischer Daten sind die Bode-Plots. Hier werden die komplexen Impedanzwerte in kartesischen Polarkoordinaten Modulus  $|Z|$  (Betrag der Impedanz) und Phasenwinkel  $\varphi$  als Funktion der Messfrequenz  $\omega$  dargestellt. Die Transformation der Gaußschen Koordinaten  $Z'$  und  $-Z''$  in die Polarkoordinaten  $|Z|$  und  $\varphi$  erfolgt über die aus der Eulerschen Formel [28] abgeleiteten Gleichung:

$$Z = |Z|(\cos \varphi + i \sin \varphi) = |Z|e^{i\varphi}. \quad (43)$$

Ein Vorteil dieser Darstellungsvariante ist die bezüglich der Frequenz explizite Auftragung der Impedanzwerte, bei der sich aus den Kurven direkt z.B. Grenzfrequenzen entnehmen lassen. Ein dem entgegen stehender Nachteil ist die Verteilung der komplexen Information der Messwerte auf zwei getrennte Kurven, eine für den Modulus und die andere für die Phase der Impedanz. Für bestimmte Auswertungen in der Elektrochemie, wie die Ermittlung der Gleichstromwiderstandes aus dem Kurvenschnittpunkt des Modulusgraphen mit der y-Achse, kommt oben genannter Nachteil jedoch nicht zum Tragen und die Auswertung von Impedanzspektren auf Grundlage der Bodediagramme ist ein probates Mittel.

### 2.3.3 Admittanzdarstellung

Eine adäquate Möglichkeit zur Darstellung komplexer Impedanzwerte  $Z$  ist die Auftragung komplexer Admittanzen  $Y$  in der Gaußschen Zahlenebene [29]. Die gegenseitige Transformation beider Größen ist in der folgenden Gleichung angegeben:

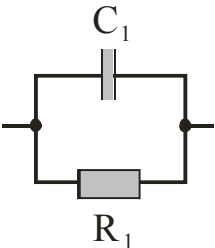
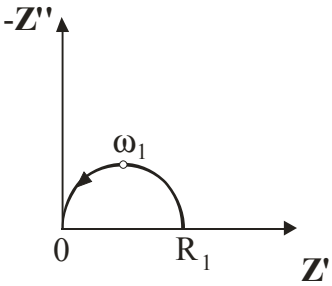
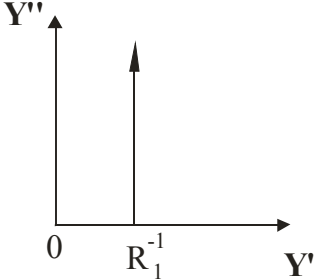
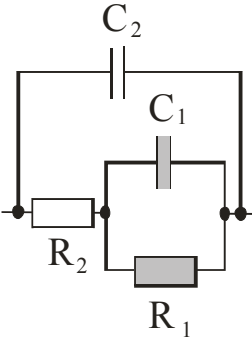
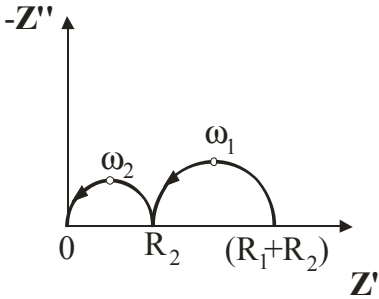
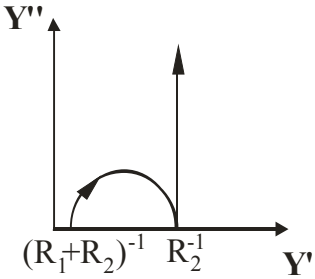
$$Z = Y^{-1}. \quad (44)$$

In Tabelle 1 ist der Zusammenhang zwischen Ersatzschaltbild und typischen geometrischen Strukturen der Kurven in der Impedanz- sowie der Admittanzdarstellung für zwei Schaltungsbeispiele gegenübergestellt. In der oberen Zeile sind stark idealisierte Verhältnisse zugrunde gelegt. Das Ersatzschaltbild besteht hier aus einer Kapazität  $C_I$  und einem Ohmschen Widerstand  $R_I$ . Diese Größen beider Schaltelemente sind ausschließlich Funktionen der Stoffeigenschaften des Messfluids (grau hinterlegt). In der Impedanzdarstellung ergibt sich ein Halbkreis, an dessen rechtem Fußpunkt der Widerstandswert  $R_I$  abgelesen werden kann. Die Pfeilspitze weist in die Richtung steigender Messfrequenzen. Die zur charakteristischen Zeitkonstante  $\tau$  des RC-Systems gemäß Gleichung (39) gehörige Frequenz ist dem Impedanzwert im Bogenscheitel zugeordnet. In der

Admittanzdarstellung führt eine rein parallel geschaltene RC-Kombination auf eine vertikale Gerade mit nach oben hin zunehmenden Messfrequenzen. Hier kann am Fußpunkt der reziproke Widerstand abgelesen werden.

Liegen bei der Messanordnung ein in Reihe zur RC-Kombination geschalteter Widerstand (Zuleitung, Elektrodenübergang) und eine dieser Kombination parallel geschaltete Kapazität vor, so ergeben sich Verhältnisse, wie sie in der unteren Zeile von Tabelle 1 dargestellt sind. Charakteristisch ist hier das Auftreten eines zusätzlichen Kreisbogens.

Tabelle1: Ersatzschaltbilder zweier RC-Kombinationen und der typische Kurvenverlauf in der Gaußschen Darstellung der komplexen Impedanz und der Admittanz (nur grau hinterlegte Bauelemente symbolisieren die direkt vom Messfluid abhängigen Elemente)

Ersatzschaltbild	Impedanzdarstellung	Admittanzdarstellung
		
		

Im Allgemeinen werden zur Analyse der Impedanzwerte außer den hier verwendeten idealen Kapazitäten und der rein Ohmschen Widerstände eine Reihe weiterer Schaltelemente benutzt, die in der Literatur ausführlich beschrieben werden [29-31].

## 2.4 Arrheniussche Gleichung und Aktivierungsenergie

Empirische Erfahrungen besagen, dass Ladungstransportvorgänge und damit auch die Impedanzmessung in Ölen stark temperaturabhängig sind. Die Dynamik chemischer Reaktionen wie auch molekularer Prozesse mit einer ausgeprägten Temperaturabhängigkeit lassen sich mittels der Theorie der Arrheniusschen Aktivierungsenergie beschreiben. Allgemein gilt der Ansatz:

$$k = A e^{(-E_A/RT)}, \quad (45)$$

wobei  $E_A$  die Aktivierungsenergie ist.  $A$  ist ein Frequenz- oder Häufigkeitsfaktor und hat dieselbe Dimension wie die Geschwindigkeitskonstante  $k$ ,  $R$  ist die universelle Gaskonstante und  $T$  die absolute Temperatur bei der der untersuchte Prozess abläuft [32, 33]. Wird die Gleichung (45) auf die Leitungsvorgänge in Dielektrika übertragen, kann Gleichung (46) angegeben werden:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{(-E_A/RT)}, \quad (46)$$

wobei  $\sigma_0$  eine temperaturunabhängige konstante Leitfähigkeit bei  $T \rightarrow \infty$  ist. Aus dem exponentiellen Ansatz folgt, dass in der Auftragung der logarithmierten Leitfähigkeit  $\sigma$  über der reziproken absoluten Temperatur  $T$  die Aktivierungsenergie  $E_A$  aus dem Anstieg der Kurve (hier einer Geraden) graphisch ermittelt werden kann.

In der Literatur werden beispielsweise auf den Gleichspannungsanteil von Festkörperleitfähigkeiten  $\sigma_{DC}$  von Gleichung (46) abweichende Ansätze auf experimentelle Daten angewandt [34]. Gleichung (47) ist ein solcher modifizierter Ansatz:

$$\sigma_{DC} \cdot T = X \cdot e^{(-E_A/RT)}, \quad (47)$$

wobei der Parameter  $X$  hier die Dimension  $[\text{K}(\Omega\text{m})^{-1}]$  aufweist.

In der Arrheniusschen Auftragung ergeben auch die aus der Impedanzmessung ermittelten Kreisparameter einen linearen Zusammenhang mit der Temperatur. Aus dem Kurvenanstieg kann, wie oben beschrieben, die Aktivierungsenergie bestimmt werden. Sie ist in einem bestimmten Bereich unabhängig von der Temperatur und kann einen wesentlichen Informationsteil aus einer großen Anzahl impedanzspektroskopischer Daten zusammenfassen. Ein Vorteil dieser Methode, neben der Möglichkeit zur Komprimierung der in vielen Einzelimpedanzwerten enthaltenen Informationen über die Stoffeigenschaften des Messfluids (Datenreduktion), ist die Invarianz gegenüber einer Reihe von Messfehlern. So hat ein

konstanter systematischer Fehler in der Impedanzmessung keine Auswirkung auf die Berechnung der Aktivierungsenergie.

Während sich auf die gemessenen Impedanzspektren eine Reihe von Eigenschaften der Messanordnung auswirken, liegt mit der Arrheniusschen Bestimmung der Aktivierungsenergie eine geeignete Methode zur Datenreduktion und für die Gewinnung generalisierte Werte vor, die ausschließlich die Eigenschaften des Messfluids widerspiegeln.

## 2.5 Elektroden- und Feldgeometrie

Eine optimale Sensorgeometrie zur Charakterisierung der Stoffeigenschaften des Messfluids zeichnet sich durch ein homogenes elektrisches Feld im zu untersuchenden Messmedium bei minimalen Randeffekten und Streufeldkapazitäten aus. Diese Forderung wird in idealer Weise nur von einem Paar planparalleler Elektrodenplatten unendlicher Ausdehnung erfüllt (Abb. 3a).

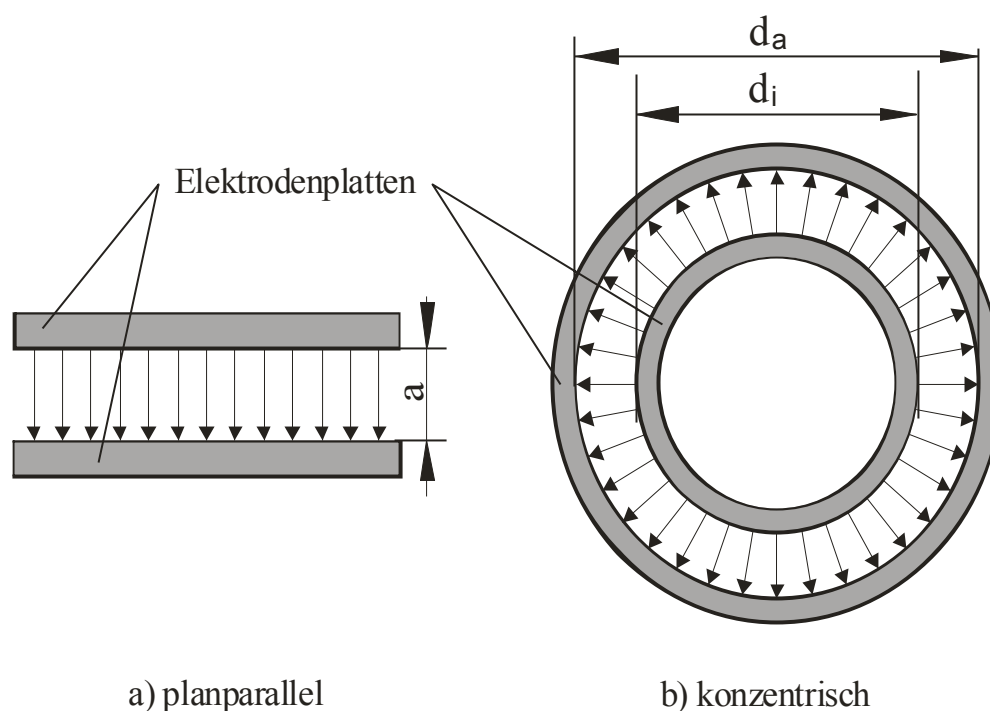


Abb. 3: Schematischer Feldlinienverlauf in Anordnungen mit planparallelen und konzentrischen Elektroden

In einer hypothetischen konzentrischen Anordnung von zwei Kugeloberflächen mit voneinander unterschiedlichen Durchmessern (Abb. 3b) ergibt sich bei genügend großen

Durchmessern  $d_i$  und  $d_a$  der konzentrischen Kugelelektroden und entsprechend kleinem Abstand  $a$  zwischen ihnen:

$$a = \frac{d_a - d_i}{2} \quad (48)$$

sowie die Bedingung nach Gleichung (47):

$$a \ll \frac{d_a + d_i}{2} \quad (49)$$

bei deren Einhaltung eine gute Annäherung an einen homogenen Feldverlauf gegeben ist. Um ein Maß für die Qualität der Annäherung an den homogenen Feldverlauf angeben zu können, wird hier der normierte Divergenzwinkel  $\beta$  nach Abb. 4 eingeführt. Er gibt den Winkel an, den eine Feldlinie in einem Sektor eines konzentrischen Kondensators mit dem Plattenabstand  $a$  und der auf  $a$  normierten Plattenlänge höchstens von der Mittelsenkrechten des betrachteten Plattensegmentes abweichen kann.

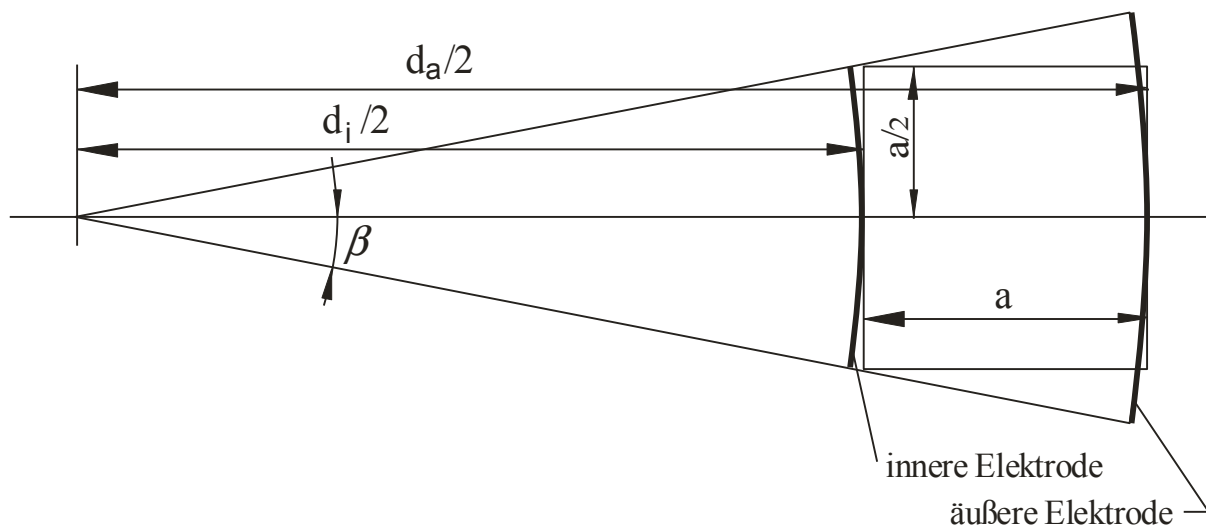


Abb. 4: Skizze zur Berechnung des normierten Divergenzwinkels  $\beta$ , Erläuterung im Text

Mit der Bedingung nach Gleichung 49 gilt für den normierten Divergenzwinkel:

$$\tan \beta = \frac{a}{d_i} \quad (50)$$

Mit der Substitution von  $a$  nach Gleichung (48) folgt:

$$\beta = \arctan\left(\frac{d_a - d_i}{2d_i}\right) \quad (51)$$



Bei Gültigkeit der Bedingung nach Gleichung (49) kann die trigonometrische Funktion durch ihre lineare Näherung ersetzt werden:

$$\beta \approx \frac{d_a - d_i}{2d_i} \quad (52)$$

Bei der Konstruktion einer konzentrischen Elektrodenanordnung ist also auf die Erzielung eines möglichst kleinen Winkels  $\beta$  zu achten. Bei einem Winkel  $\beta < 6^\circ$  liegen die Abweichungen Feldstärke unter 10 %.

Zu der oben beschriebenen prinzipbedingten Abweichung von der idealen homogenen Feldgeometrie würden bei einer realen Versuchsanordnung nur die Kontaktierung der inneren Elektrode und deren konstruktive Fixierung gegenüber der äußeren Kugelelektrode störende Randeffekte hinzufügen. Außerdem sind einige versuchstechnische Anforderungen wie der Wechsel des Messmediums und die Reinigung der kugelförmigen Elektrodenplatten nur schwer zu erfüllen.

Zur Erzielung eines möglichst großen Messeffektes müssen möglichst Elektroden mit großer Fläche  $A$  in einem relativ geringen Abstand  $a$  zueinander angeordnet werden. Damit lassen sich trotz niedriger  $\epsilon_0$ -Werte des Fluids messtechnisch gut erfassbare Kapazitätswerte  $C_K \geq 10 pF$  erreichen:

$$C_K = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{a}. \quad (53)$$

### 2.5.1 Zylindersymmetrische Elektrodenanordnung

Einen Kompromiss zwischen idealen Feldverhältnissen einerseits und technisch realisierbarer Konstruktion eines Sensors andererseits stellt die konzentrische Anordnung von zwei zylindrischen Röhren dar (Abb. 3b). Auch hierbei kann durch Einhaltung der Bedingung (Gl. 49) ein annähernd homogenes Feld erzeugt werden. Zur Bewertung der Feldlinienhomogenität kann wie bei der kugelsymmetrischen Elektrodenanordnung der nach Gleichung (52) bestimmte normierte Divergenzwinkel berechnet werden. Der maximale Fehler in der Feldstärke sollte 10 % nicht überschreiten (das entspricht  $\beta \leq 6^\circ$ ). Die zylindersymmetrische Anordnung eignet sich im Besonderen für Durchflusssensoren oder zum Eintauchen in das Messfluid.

Der Randbereich wird bei der zylindersymmetrischen Elektrodenanordnung durch die beiden kreisringförmigen Stirnflächen gebildet. Hier weicht die Feldgeometrie, wie bei der oben diskutierten kugelsymmetrischen Elektrodenanordnung, wesentlich vom angestrebten

homogenen Feldlinienverlauf ab. Um also den Anteil diesen Bereiches gegenüber dem ungestörten Anteil zu minimieren, müsste das Verhältnis zwischen Zylindermantelfläche und Zylinderdurchmesser möglichst groß gewählt werden. Bei vorgegebener Zylindermantelfläche würde dies zu langgezogenen relativ dünnen Zylindern führen:

$$l_z \gg \frac{d_i + d_a}{2} \quad (54)$$

mit  $l_z$  Länge der Zylinder.

Dem steht aber die für die Erzielung einer guten Annäherung an ein homogenes Feld geforderte Bedingung nach Gleichung (49) entgegen. Ein Kompromiss zwischen der Forderung nach homogenen Feldverhältnissen einerseits bei nur geringem Anteil an störenden Randbereichen andererseits wird von einem Zylinder mit annähernd quadratischem Querschnitt (parallel zur Symmetrieachse) erzielt, hierbei ist:

$$l_z \approx \frac{d_i + d_a}{2} . \quad (55)$$

Vorteilhaft ist, dass bei der beschriebenen konzentrischen Zylinderanordnung die Feldlinien fast ausschließlich im Messfluid verlaufen. Wird der mit Messfluid gefüllte Ringspalt beidseitig über die Zylinderlänge  $l_z$  hinaus verlängert, breitet sich auch der größte Teil des inhomogenen Randbereiches des Feldes im Messfluid aus. Damit wird eine Reihe von Störeinflüssen durch variable Streufeldkapazitäten außerhalb des Messmediums vermieden.

### 2.5.2 Planparallele Elektrodenanordnung

Ausgehend von der Idealisierung eines Kondensators mit planparallelen unendlicher Ausdehnung wurde die Anordnung von planparallelen kreisförmigen Elektroden abgeleitet (Abb. 3a). Bei vorgegebener Elektrodenfläche weist eine rotationssymmetrische Anordnung der Elektroden den geringsten Anteil der an den Elektrodenkanten auftretenden Randeffekte auf und stellt somit die beste Annäherung an die Geometrie eines idealen Plattenkondensators mit homogenen Feldlinienverlauf dar. Ist aus konstruktiven Gründen eine rechteckige Elektrodenform erforderlich, so weist bekanntlich die quadratische Form das günstigste Verhältnis zwischen Elektrodenfläche und Umfang dieser Fläche auf.

Bei vorgegebenem Volumen des Messfluids ist unter Berücksichtigung der geringen Leitfähigkeitswerte der zu untersuchenden Öle ein möglichst geringer Plattenabstand bei großer Plattenfläche zu wählen. Zu beachten sind dabei einerseits strömungstechnische Aspekte zur praktischen Handhabung der Elektrodenanordnung. So muss der Plattenabstand zumindest so groß gewählt werden, dass ein schneller Wechsel des Messfluids möglich ist,

eventuell im Messfluid vorhandene feste Partikel dürfen zu keinen mechanischen Verstopfungen des Elektrodenspaltes führen oder den homogenen Feldverlauf stören. Andererseits muss der Plattenabstand auch groß genug sein, damit sich die an den Phasengrenzen auftretenden Ladungsschichten ungehindert ausbilden können.

Diese Forderungen werden für die hier beschriebenen Untersuchungen von einem Plattenabstand in der Größenordnung von ca. 1 mm erfüllt.

### 2.5.3 Interdigitalstrukturen

Lassen sich die oben genannten Geometrien als Modifikationen des angestrebten idealen Kondensators auffassen, so wird mit den Interdigitalstrukturen ein davon abweichendes Konzept verfolgt. Es stehen sich keine Elektrodenflächen, sondern nur noch Elektrodenkanten gegenüber (Abb. 5). Diese Reduktion von der zweidimensionalen in die eindimensionale Elektrodengeometrie führt dazu, dass hier keine Bereiche mit homogenen Feldlinienverläufen mehr auftreten können.

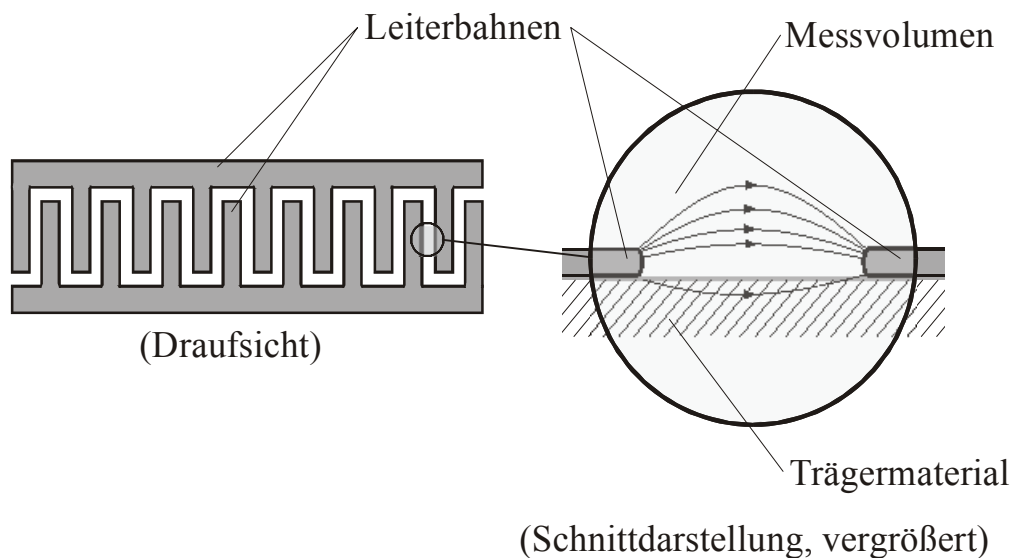


Abb. 5: Schematische Darstellung einer interdigitalen Kammstruktur und des Feldlinienverlaufs zwischen den Kanten zweier Leiterbahnen

In der Literatur werden derartige Strukturen sehr oft beschrieben [35], die für Leitfähigkeitsmessungen in Ölen eingesetzt wurden. Der Vorteil von Sensoren mit Interdigitalstrukturen als Messfühler besteht in der Miniaturisierbarkeit der Messanordnung, was zum einen zu günstigen Einbauverhältnissen mit geringem Platzbedarf führt, zum anderen die

Möglichkeit einer kostengünstigen Serienfertigung durch teilweisen Ersatz der kostenintensiveren Feinwerktechnik durch Schichttechnologien bietet.

Diesem Vorteil steht aber ein prinzipieller Nachteil in der Feldgeometrie entgegen. Zum einen führen die planaren Strukturen zwangsläufig zu stark inhomogenen Feldverläufen mit hohen Feldstärken an den Kanten der Leiterbahnen (Abb. 5). Abweichend von den oben beschriebenen Geometrien mit sich parallel oder angenähert parallel gegenüberstehenden Elektrodenflächen überwiegen bei der Feldgeometrie an Interdigitalstrukturen Randeffekte, bzw. das gesamte Feld wird ausschließlich von Randbereichen gebildet. Das bedeutet, dass ein impedanzspektroskopisches Messsystem über einen weiten Feldstärkebereich integrierend misst, wobei die Messeffekte bei der optimalen Feldstärke von Effekten bei sehr hohen Feldstärken überdeckt werden. Zudem können die hohen Feldstärken in unmittelbarer Nähe der Kanten der Leiterbahnen zu instabilen Verhältnissen der Elektrodenoberflächen führen. Die Ursache für dieses Verhalten liegt in der Überschreitung der Feldstärke, bei der alle Polarisationsvorgänge und Ladungstransporte reversibel ablaufen, um Größenordnungen. Hier können durch den Messvorgang hervorgerufene bleibende Veränderungen an den Elektrodenkanten (Schichtbildungen, Abtragungen, elektrochemische Umsetzungen) sowie im Messfluid (Zersetzung) auftreten. Abbildung 6 zeigt eine Übersicht zu impedanzspektroskopisch an Frisch- und Gebrauchtölen messbaren Effekten bei hohen Signalspannungen ( $> 10 \text{ V}$ ) respektive hohen elektrischen Feldstärken.

Die Tatsache, dass der Zustand einer interdigitalen Elektrodenanordnung vom Ablauf der vorhergehenden Messungen abhängig ist, steht der Erzielung reproduzierbarer Sensoreigenschaften entgegen und muss bei der Festlegung der impedanzspektroskopischen Messparameter, insbesondere der Wahl von Signalamplitude und Polarisationsspannung (Abschnitt 3.2) gesondert berücksichtigt werden.

Ein zweiter prinzipieller Nachteil besteht in der Ausbreitung des elektrischen Feldes im Trägermaterial, auf den die Leiterbahnen der Interdigitalstruktur aufgetragen wird. Dies vermindert und überdeckt teilweise den im Messfluid nutzbaren Feldanteil. Außerdem müssen Kapazitätsänderungen, die durch veränderte Stoffeigenschaften des Trägermaterials (Temperatur, Öldiffusion u.a.) hervorgerufen werden, bei der Auswertung der Messwerte Berücksichtigung finden. Dies muss zunächst durch Vorversuche mit gezielter Untersuchung der materialbedingten Temperaturabhängigkeit und der Erfassung von Materialveränderungen bei längerem Kontakt mit dem Messfluid ermittelt werden.

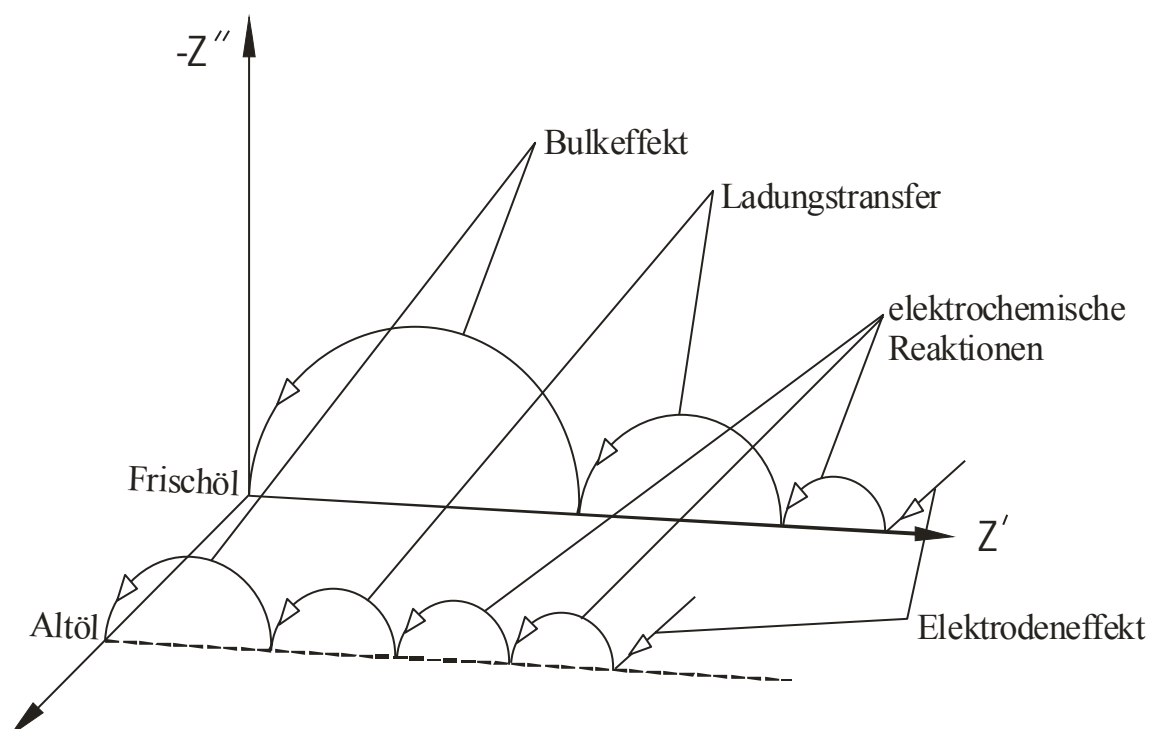


Abb. 6: Schematische Übersicht über impedanzspektroskopisch erfassbare Effekte bei der Ölalterung bei DC-Spannungen  $> 10 \text{ V}$ , die hellen Pfeile zeigen in Richtung steigender Messfrequenz (eine ähnliche Darstellung wird von der Firma *Lubrizol*, verwendet [36])

#### 2.5.4 Elektrodenmaterial

Der Art des Elektrodenmaterials kommt bei impedanzspektroskopische Messungen, ähnlich wie bei elektrochemischen Systemen, eine große Bedeutung zu [35, 37]. An der Phasengrenze zwischen dem Festkörper der Elektroden und der flüssigen Phase werden die dort ausgebildeten Doppelschichten bei Anlegen einer Wechselspannung umgeladen. Die Grenzschichten können je nach Polarität an Ladungsträgern verarmen oder angereichert werden [38]. In Abhängigkeit von der Frequenz der angelegten Messspannung unterliegen diese Schichten bedingt durch Umladungsprozesse stetigen Veränderungen oder führen zu einem fortschreitenden Schichtaufbau. Je nach Wahl des Elektrodenmaterials als Komponente im System Messfluid-Elektrode können zum einen bei inertem Verhalten des Elektrodenmaterials die im Messfluid ablaufenden Prozesse (Bulkeffekte) oder zum anderen bei reaktivem Verhalten des Elektrodenmaterials die dabei ablaufenden Elektrodenprozesse dominieren. Die auf elektrochemischen Reaktionen basierenden Elektrodenprozesse sind mit Korrosion, Schichtbildung u.a. an der Elektrodenoberfläche verbunden

## 2.6 Messmedien und Dielektrika

Flüssigkeiten, die das Dielektrikum in einer kapazitiven Anordnung bilden, weisen im Vergleich zu Dielektrika in fester Phase, beispielsweise kristallinen Substanzen, das komplexeste Verhalten auf. In der flüssigen Phase können in Abhängig von Frequenz, Amplitude eines einwirkenden elektrischen Wechselfeldes und der Temperatur unterschiedliche Ladungstransportprozesse sowie reversible und irreversible elektrochemische Reaktionen auftreten.

Während ein Schwerpunkt der Untersuchung von Festkörpern auf der Bestimmung der elektronischen Eigenschaften von Festkörperionenleitern liegt [24], werden in Anordnungen mit Dielektrika in der Gasphase beispielsweise die Anwesenheit einer flüssigen Phase (Regensensor) detektiert oder der Anteil zweier Phasen zueinander (Füllstandssensor) erfasst [39]. Ähnlich wie bei der Untersuchung von Festkörpern mittels Impedanzmessung steht also auch bei der Untersuchung flüssiger Dielektrika die Charakterisierung von Stoffeigenschaften im Vordergrund. Im Gegensatz zu der klassischen Elektrochemie, wo vorwiegend wässrige Lösungen mit der Impedanzspektroskopie untersucht werden, sind in der vorliegenden Arbeit nichtwässriger Medien der Untersuchungsgegenstand. Die hier untersuchten nichtwässrigen Medien sind organische Flüssigkeiten oder deren Gemische, in denen Wasser zwar in physikalisch oder chemisch gelöster oder ungelöster Form auftreten kann, aber nicht die Hauptkomponente bildet.

In nichtwässrigen Lösungen hängt die molare Leitfähigkeit eines Elektrolyts von dessen Verdünnungsgrad ab [40]. Während in Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante eine komplizierte Abhängigkeit auftritt, wird in polaren Lösungsmitteln mit größerer Dielektrizitätskonstanten ein eindeutiger Zusammenhang beobachtet. Hierbei vergrößert sich die molare Leitfähigkeit bis zu einem bestimmten Maximalwert, der molaren Grenzleitfähigkeit  $\Lambda^0$ . Einen wesentlichen physikalischen Parameter organischer Flüssigkeiten stellt die Viskosität dar. Zwischen den beiden Größen molare Grenzleitfähigkeit  $\Lambda^0$  und Viskosität  $\eta$  kann für denselben Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln die empirische Beziehung nach Gleichung (56) angegeben werden (Waldensche Regel):

$$\Lambda^0 \eta = \text{const} . \quad (56)$$

Die Waldensche Regel erklärt sich aus einer Modellvorstellung, die auf dem Stokeschen Gesetz basiert. Nimmt der Ionenradius zu, steigt die Viskosität der Lösung weil der Kraftaufwand zum Ionentransport in der Lösung zunimmt - im gleichen Maße sinkt die auf dem Ionentransport basierende molare Grenzleitfähigkeit. Das diesem Prozess zugrunde-

liegende Kräftegleichgewicht wird in Kap. 4.1.1 diskutiert. Obwohl die Waldensche Regel nur für dissoziierte Moleküle eines Elektrolyten in unendlicher Verdünnung, das heißt ohne den Einfluss gegenseitiger Wechselwirkung, gültig ist, wird für eine gegebene organische Flüssigkeit ein analoger Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit  $\sigma$  und Viskosität  $\eta$  beobachtet. Variiert man die Temperatur, so variieren auch die Werte von  $\sigma$  und  $\eta$  und zwar in der von der Waldenschen Regel her bekannten gegenläufigen Tendenz.

In Abhängigkeit von der Temperatur und der Frequenz des elektrischen Wechselfeldes dominieren entweder die durch einen Ionentransport in der Lösung oder die durch Umorientierung polarer Moleküle hervorgerufenen Anteile der elektrischen Leitfähigkeit. Da neben dem Ionentransport auch die Umorientierung großer organischer Moleküle im elektrischen Feld von der Viskosität abhängig sind, kann ein genereller Zusammenhang nach Gleichung (57) zur elektrischen Leitfähigkeit  $\sigma$  konstatiert werden, nämlich dass eine hohe Viskosität  $\eta$  mit geringer Leitfähigkeit und umgekehrt verbunden ist:

$$\sigma\eta = \text{const.} \quad (57)$$

Daraus folgt, dass geringleitende organische Medien somit mit höherviskosen Flüssigkeiten gleichzusetzen sind. In dieser Kategorie sind im Wesentlichen Öle zu nennen, die sich bei Zimmertemperatur in der flüssigen Phase befinden und somit den Untersuchungsgegenstand der vorliegenden Arbeit bilden.

In der Technik werden Öle für unterschiedlichste Aufgaben eingesetzt, wobei die Verwendung als Schmieröl die quantitativ wichtigste Applikation darstellt. Daher sollen im folgenden vorrangig die Schmieröle betrachtet werden, viele Aspekte der Untersuchungen lassen sich in analoger Weise auf andere Öle, wie z.B. Heizöle, Hydrauliköle, Schneidöle, Speiseöle und Trafoöle übertragen.

Moderne Schmieröle stellen sehr komplexe Stoffsysteme dar, bei denen der organischen Grundmatrix aus paraffinischen, aromatischen und naphthenischen Komponenten verschiedenartige Additive beigemischt sind. Nur so können simultan die vielseitigen Anforderungen erfüllt werden, die an ein Motorenöl neben seiner reibungsmindernden Funktion als Schmierstoff gestellt werden. Genannt werden soll hier die Verschleißminderung, die Kühlfunktion, die schmutzlösende und -tragende Wirkung, die Alterungsbeständigkeit, die Fließeigenschaften in einem weiten Temperaturbereich und nicht zuletzt der Korrosionsschutz von Motorbauteilen.

### 3 Experimentelles

#### 3.1 Versuchsaufbau

Als Versuchsanordnungen zur Impedanzmessung wurden verschiedene kapazitive Vorrichtungen benutzt, bei denen sich das zu untersuchende Messmedium als Dielektrikum zwischen den zwei Elektroden eines Kondensators befand.

Die elektrische Verbindung des Kondensators mit dem jeweiligen Messgerät (Impedanzspektroskop) erfolgte mittels Vierleitertechnik. Hierbei sind die Zuleitungen von der Signalspannungsquelle des Impedanzspektroskops zur den Elektrodenplatten und die Zuleitungen von den Elektrodenplatten zum Messeingang paarweise getrennt geführt. Etwaige Ohmsche Spannungsverluste in der Zuleitung von der Signalquelle bis zur Elektrodenplatte werden dadurch eliminiert. Große Sorgfalt wurde auf die Abschirmung der Zuleitungen wie auch der kapazitiven Anordnung selbst gelegt, um den Störeinfluss externer elektromagnetischer Felder auf die Impedanzmessungen zu minimieren. Prinzipbedingt führen hohe spezifische Widerstände (etwa  $\sigma = 10^7 \Omega\text{m}$  bis  $\sigma = 10^8 \Omega\text{m}$  bei  $T = 300 \text{ K}$ ) organischer Flüssigkeiten bei Messspannungen im Bereich von einigen hundert mV zu geringen Stromstärken. Daher sind Maßnahmen zur Vermeidung der Induktion von Störströmen notwendig.

Die Impedanzspektren wurden in einem Bereich zwischen 30 und 120°C bei folgenden Temperaturen gemessen: 30°C, 40°C, 60°C, 80°C, 100°C, 120°C. Diese Temperaturwerte wurden mit Hilfe eines Hochtemperaturdurchsichtsthermostaten *Schott CT 1450/2* eingestellt und für die Dauer der Aufnahme des jeweiligen Impedanzspektrums konstant gehalten. Das Thermostatbad war mit dem Temperiermedium Propylenglycol befüllt, um die Temperaturen  $\geq 120^\circ\text{C}$  realisieren zu können.

Zur Ermittlung des Anstiegs der Arrheniusschen Gerade würden die Impedanzspektren bei zwei verschiedenen Temperaturen genügen. Die Messung bei den angegebenen sechs Temperaturen führt aber zu einer höheren Genauigkeit bei der Bestimmung des Anstieges der Arrheniusschen Gerade. Wird der lineare Zusammenhang in Form einer Regressionsgeraden

$y = a + bx$  zwischen der unabhängigen Variablen  $x$  mit  $x_i = \frac{1}{T_i}$  (reziproke Temperaturen)

und der abhängigen Variablen  $y$  mit  $y_i = \log r_H$  (logarithmierte Werte des Radius vom Halbkreis) ermittelt, berechnet sich die Steigung  $b$  der Arrheniusschen Geraden aus



$$b = \frac{\sum_i^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_i^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (58)$$

und der Achsenabschnitt  $a$

$$a = \bar{y} - b\bar{x}. \quad (59)$$

Der absolute Fehler  $s_b$  (Standardfehler [41]) des Anstiegs  $b$  ist:

$$s_b = \frac{s_d}{\sqrt{\sum_i^N (x_i - \bar{x})^2}}, \quad (60)$$

wobei  $s_d$  die Standardabweichung der Approximation in der folgenden Gleichung angegeben ist:

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum_i^N (y_i - (a + bx_i))^2}{N - 2}}. \quad (61)$$

Mit Gleichung (61) folgt, dass der absolute Fehler  $s_b$  nach Gleichung (60) mit steigender Anzahl  $N$  der Temperaturwerte kleiner wird ( $s_b \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$ ) und somit die Genauigkeit bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie erhöht werden kann.

Neben der oben beschriebenen Erhöhung der Genauigkeit ermöglicht die Impedanzmessung bei vielen Öltemperaturen, eventuell aus den Impedanzwerten in feiner unterteilten Temperaturbereichen unterschiedliche und damit temperaturabhängige Anstiege ermitteln zu können. Damit kann eine temperaturlaufgelöste Bestimmung der Aktivierungsenergie vorgenommen werden, die detaillierte Rückschlüsse auf die Stoffeigenschaften des Messfluids ermöglicht.

### 3.2 Impedanzspektroskopie

Für die Messungen wurde ein Impedanzspektroskop IM6 der Firma *Zahner, Kronach*, eingesetzt. Voruntersuchungen wurden mit einem PC-gestützten Impedanzmesssystem *Electrochemical Measurement System CMS 100* der Firma *Gamry Instruments, Inc* durchgeführt.

### 3.2.1 Messfrequenzen

Die Impedanzspektren wurden überwiegend im Frequenzbereich von 10 mHz bis 100 kHz gemessen. In diesem Frequenzbereich kann der von den Stoffeigenschaften des Messfluids beeinflusste Volumeneffekt vollständig erfasst werden. Je nach Zielstellung der Messaufgabe wurden auch in kleineren Teilbereichen des o.g. Frequenzintervalls Impedanzspektren aufgenommen. Es kam eine Messmethode mit diskreten Frequenzwerten zum Einsatz. Die Frequenzauflösung betrug für alle Untersuchungen 10 Messfrequenzen pro Dekade. Damit sind die Frequenzwerte in logarithmischer Skalierung also äquidistant. Die Anzahl der Stützstellen  $N_S$  auf der Frequenzachse folgt direkt aus der Anzahl der Frequenzdekaden  $N_D$ :

$$N_S = (N_D \cdot 10) + 1. \quad (62)$$

Für den zur Impedanzspektroskopie in Ölen gut geeigneten Frequenzbereich von 1 Hz bis 100 kHz ergeben sich demnach aus Gleichung (62) 51 Messfrequenzen.

Im Hinblick auf einen Einsatz der kapazitiven Messanordnung als Sensor lassen sich anstelle der Auswertung umfangreicher Impedanzspektren auch aus wenigen Messfrequenzen zwischen 300 Hz und 3 kHz charakteristische Kreisparameter bestimmen. So sind die Impedanzwerte bei Messfrequenzen von 0,3 kHz; 1 kHz und 3 kHz im untersuchten Temperaturbereich zur Kreisberechnung geeignet. Hierbei sind an die Genauigkeit der einzelnen Impedanzwerte höhere Anforderungen zu stellen, da zufällige Fehler hier nicht mehr wie bei Verwendung der zyklischen Regression an vielen Impedanzwerten ausgemittelt werden. Möglichkeiten zur Datenreduktion werden in Abschnitt 4.4 diskutiert.

### 3.2.2 Signalamplitude

Die Amplitude der anzulegenden Wechselspannung (AC-Spannung) ergibt sich nach dem Ohmschen Gesetz aus der Forderung nach einem möglichst großen Signal-Rausch-Abstand. Bei den für die untersuchten Öle und die Messanordnungen typischen Impedanzwerten im  $M\Omega$ -Bereich ergeben sich Messströme im nA-Bereich. Noch kleinere Ströme können leicht durch eingestreute Störungen verfälscht werden und wurden in den Untersuchungen zu dieser Arbeit vermieden. Wechselspannungen  $> 1$  V sollten ebenfalls vermieden werden, um insbesondere bei sehr niedrigen Frequenzen ( $< 0,1$  Hz) irreversible Polarisationserscheinungen an den Elektrodenplatten zu verhindern.

Die angelegte Wechselspannung hatte je nach der eingesetzten Sensorgeometrie eine Amplitude von 50 mV bis 500 mV. Im Vergleich zu elektrochemischen Untersuchungen wurde also mit relativ großen Signalamplituden gearbeitet. Dies ist in Anbetracht der

wesentlich geringeren Reaktivität der untersuchten Systeme, beispielsweise im Vergleich zu wässrigen Lösungen im Kontakt mit korrosionsgefährdeten unedlen Metallelektroden, zulässig. Experimentelle Ergebnisse zum Einfluss der Signalamplitude auf die Impedanzmessung werden in Abschnitt 4.1.1 diskutiert.

### **3.2.3 Polarisationsspannung**

Die Polarisationsspannung ist ein weiterer Parameter, mit dem die Resultate der Impedanzmessung wesentlich beeinflusst werden können. Die Polarisationsspannung wird als zeitlich konstanter Gleichspannungsanteil (DC-Offset) dem Wechsellspannungssignal (AC) überlagert. Der Gleichspannungsanteil erzeugt zwischen den Elektroden einer kapazitiven Messanordnung ein zeitlich konstantes elektrisches Feld, das dem elektrischen Wechselfeld überlagert ist. Bei Anwesenheit polarer Bestandteile im Messfluid, beispielsweise durch Dissoziation von Molekülen hervorgerufen, werden diese gemäß ihrer Polarität im elektrischen Feld zu einer Elektrode transportiert und führen an deren Oberfläche zur Ausbildung von Schichten.

Untersuchungen zum Einfluss der Polarisationsspannung wurden bei 6 verschiedenen Spannungswerten zwischen 0 und 1 V durchgeführt. Der Einfluss negativer Spannungen wurden nicht gesondert untersucht, da bei den hier verwendeten symmetrischen Elektrodenanordnungen (beide Elektroden bestehen aus dem selben Material) keine prinzipiell abweichenden Effekte zu erwarten sind. Die Messergebnisse zum Einfluss der Polarisationsspannung werden in Abschnitt 4.1.2 dargestellt.

Bei der Durchführung der Messreihen zur Impedanzmessung an verschiedenen Ölqualitäten wurde mit einer Polarisationsspannung von 0 mV gearbeitet. Damit konnte eine Abhängigkeit der Impedanzspektren von der Polarisationsspannung ausgeschlossen werden.

## **3.3 Elektroden**

### **3.3.1 Elektrodenmaterial**

Da die Zielstellung dieser Arbeit primär in der Untersuchung der Eigenschaften der Messfluide besteht, wurden Messanordnungen und Versuchsparameter so gewählt, dass der Einfluss der an den Grenzflächen ablaufenden Prozesse auf die Impedanzmessung eliminiert werden kann oder die Messergebnisse nicht beeinträchtigt. Daraus resultiert die Wahl von Edelstahl, als einem gegenüber dem Messfluid inerten Elektrodenmaterial.

In die Untersuchungen zur Bewertung der Stabilität von Elektrodeneigenschaften bzw. der Eignung bestimmter Materialien wurden auch Elektroden mit bekanntermaßen weniger stabilen elektrochemisch Eigenschaften aus Messing und aus vergoldetem Messing einbezogen.

Die Kriterien für Auswahl der Parameter Signalamplitude und Polarisationsspannung wurden im obigen Abschnitt angegeben. Zusätzlich führt die Auswertung von Impedanzspektren, die im Frequenzbereich oberhalb der Grenzfrequenz zwischen Volumen- und Elektrodenphänomen vermessen wurden, zu von Elektrodenvorgängen unbeeinflussbaren Resultaten.

### 3.3.2 Elektrodenpräparation

Der Einfluss des Elektrodenmaterials und der Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche auf die Sensitivität gegenüber Ölalterung wurde mit der in Abschnitt 3.4.3 beschriebenen Anordnung untersucht. Als Messelektroden werden Metallplatten verwendet, deren massive Metallkörper mit einer isolierenden Deckschicht versehen sind.

Als Materialien kamen

- Edelstahl (V4A),
- Titan,
- Rein-Aluminium sowie
- eine Aluminiumlegierung (Al Mn Cu)

zum Einsatz. Die Oberflächen der Platten wurden plan gedreht, geschliffen und poliert (Körnung 1 µm). Eine Platte der kapazitiven Anordnung bestand jeweils aus Edelstahl.

Tabelle 2: Plattenmaterialien und eingesetzte anodische Oxidationsverfahren

Platte Nr.	Plattenmaterial	Präparationsmethode
1	Aluminium (legiert)	Eloxieren in $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$
2	Aluminium (legiert)	Eloxieren in Oxalsäure
3	Aluminium (rein)	Eloxieren in $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$
4	Aluminium (rein)	Eloxieren in Oxalsäure
5	Titan	Oxidieren in $\text{H}_2\text{SO}_4$
6	Titan	Oxidieren in $\text{Na}_2\text{SO}_4$
7	Titan	unbehandelt
8	Edelstahl (V4A)	unbehandelt

Die Oberflächen der Werkstoffe wurden in unterschiedlicher Weise modifiziert und danach ebenfalls impedanzspektroskopisch untersucht [42]. Insbesondere wurde der Einfluss der Präparationsmethode der aufgetragenen Metalloxidschichten geprüft. Die Aufstellung der präparierten Schichten ist Tab. 2 zu entnehmen. Die so präparierten Elektrodenplatten weisen Oxidschichten auf, die elektrisch isolierende Eigenschaften haben. Dabei sind Schichtdicke, Schichtstruktur und Porenfreiheit abhängig vom Anodisierungsverfahren, nachdem die Deckschicht auf dem Grundmetall erzeugt wurde.

### **3.3.2.1 Anodische Oxidation von Aluminiumelektroden**

Zur elektrolytischen Oberflächenoxidation von Elektrodenplatten aus Aluminium und Aluminiumlegierung wurde nach zwei Methoden verfahren, die in der Literatur [43, 44] angegeben werden und sich im Wesentlichen durch die Elektrolytzusammensetzung voneinander unterscheiden:

Gleichstrom-Schwefelsäure-Verfahren (GS-Verfahren),

Gleichstrom-Oxalsäure-Verfahren (GX-Verfahren).

Die Rückseite der quadratischen Elektrodenplatten wurde während der Präparation teilweise mit Bienenwachs abgedeckt, um nach der Oxidation eine leitfähige Fläche für den elektrischen Federkontakt der Messanordnung zu erhalten. In eine Bohrung an der Stirnseite war ein Aluminiumdraht eingepresst, der als Halterung und zur elektrischen Kontaktierung diente. Die Anodisierung der polierten Elektrodenoberfläche erfolgte in einer Elektrolysezelle mit einer Platinblech-Gegenelektrode bei Zimmertemperatur. Die einzelnen Arbeitsschritte sind folgende:

#### Entfetten

Die Elektrodenoberfläche wurde durch Eintauchen in Tetrachlorethen entfettet.

#### Beizen

Die Elektroden wurden bei Zimmertemperatur 1 bis 2 Minuten in Natronlauge eingetaucht, die 175 g/l NaOH enthält. Nach gründlichem Spülen mit Wasser folgte eine 2-minütige Behandlung in 20%iger Salpetersäure mit anschließendem Spülen. Diese Salpetersäurebehandlung ist besonders bei Aluminiumlegierungen wichtig, weil nach der Natronlaugebeize ein grauer Niederschlag auf der Metalloberfläche verbleibt, der entfernt werden muß.

## Anodische Oxidation

### **GS-Verfahren**

Badzusammensetzung:	280 g/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	25 g/l Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 18 H <sub>2</sub> O
Stromdichte:	1,5 A/dm <sup>2</sup>
Dauer:	30 min
Bezeichnung der Probekörper:	AXS Aluminiumlegierung
	AlS Rein-Aluminium

### **GX-Verfahren**

Badzusammensetzung:	50 g/l Oxalsäure
Stromdichte:	1,5 A/dm <sup>2</sup>
Dauer:	45 min
Bezeichnung der Probekörper:	AXO Aluminiumlegierung
	AlO Rein-Aluminium

Beim GX-Verfahren werden härtere und dichtere Oxidschichten erhalten als beim GS-Verfahren. Das zeigte sich auch in einem Abfall der Stromdichte während der Anodisierung. Um dennoch vergleichbare Schichtdicken zu erzielen, wurde die Dauer der Elektrolyse von 30 auf 45 min erhöht.

### Verdichten (Sealing)

Das Nachverdichten der Aluminiumoxidschicht ist eine Voraussetzung für eine geschlossene porenfreie Oberfläche. Durch Kochen der Proben in destilliertem Wasser (30 min) wurde die Umwandlung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in das Monohydrat Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O bewirkt.

Die chemische Behandlung der Platten aus Aluminium ist unbedingt erforderlich, da sich auf einer mechanisch bearbeiteten Aluminiumoberfläche schnell ein Oxidüberzug bildet, dessen chemische Eigenschaften von den jeweiligen Umgebungsbedingungen abhängen und daher die Ursache für schlecht reproduzierbare Messeigenschaften sind.

### 3.3.2.2 Anodische Oxidation von Titanelektroden

Bei der elektrolytischen Oxidation von Titanoberflächen wird im Unterschied zu Aluminium nach dem Entfetten ein Glanzbeizen in saurer Lösung durchgeführt, um Oxidreste (Zunder) zu entfernen und eine gleichmäßige und saubere Oberfläche zu erhalten. Im Arbeitsgang fällt der Schritt „Verdichten“ weg. Es wurde in Anlehnung an die Literatur [45] folgendermaßen verfahren:

#### Entfetten

Die Metallproben wurden in ein Fettlösemittel (Trichlorethen, Tetrachlorkohlenstoff) getaucht und anschließend in spülmittelhaltigem Wasser gekocht.

#### Glanzbeizen

Es wurden 2 Glanzbeizen unterschiedlicher Zusammensetzung getestet. Die Ergebnisse zeigten keine wesentlichen Unterschiede.

1. 45 Vol.-% HNO<sub>3</sub>, 70 %ig  
30 Vol.-% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 95 %ig  
25 Vol.-% H<sub>2</sub>O
2. 50 Vol.-% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 90 %ig  
50 Vol.-% H<sub>2</sub>O

#### Anodische Oxidation

Nach gründlichem Spülen der glanzgebeizten Proben wurde die anodische Oxidation in zwei unterschiedlichen Bädern durchgeführt:

1. 20%ige H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung
 

Badspannung:	15 - 18 V
Stromdichte :	0,2 A/dm <sup>2</sup>
Temperatur:	20°C

Nach 15 bis 30 Minuten wurde eine graublaue Oxidschicht erhalten.

## 2. 10%ige Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung

Badspannung: 25 V

Stromdichte: Anfangs 0,4 A/cm<sup>2</sup>, Strom fiel im Verlauf des  
Prozesses stark ab und erreichte am Schluss

10 mA/cm<sup>2</sup>

Temperatur: 20°C

Die Titanprobe färbte sich sofort blau.

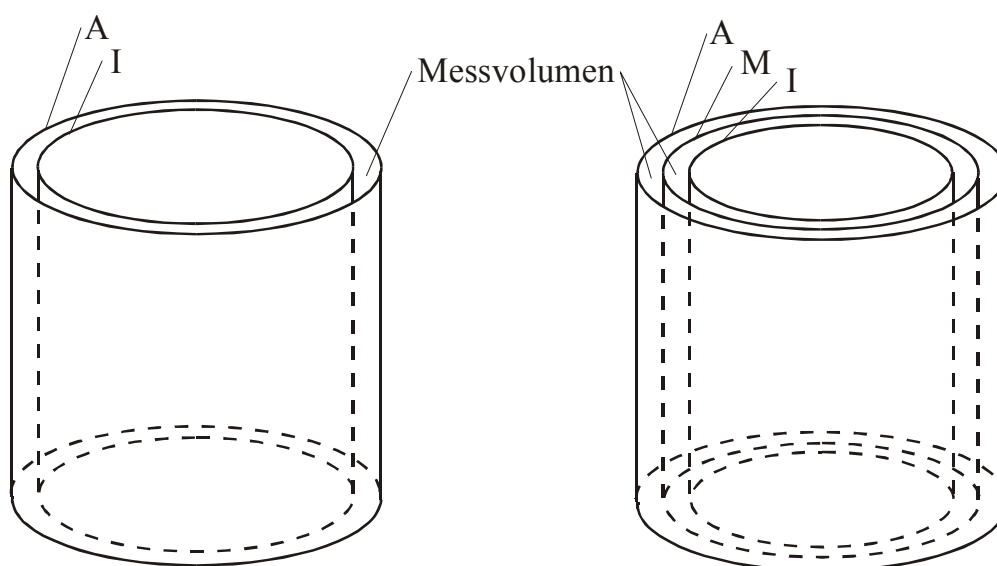
### 3.4 Messanordnungen

Die in Abschnitt 2.5 diskutierten prinzipiellen Möglichkeiten von Elektrodengeometrien wurden konstruktiv in den im folgenden beschriebenen Messanordnungen umgesetzt.

#### 3.4.1 Zylindersymmetrische Anordnung

Werden anstelle von zwei Elektrodenröhren (Abb. 7a) mit einem Messraum drei Röhren mit zwei mit Fluid gefüllten Messräumen gewählt, können der im Durchmesser kleinste (I) und der größte Zylinder (A) gemeinsam auf ein Potential gegen den mittleren Zylinder (M) gelegt werden (Abb. 7b). Somit liegt faktisch auch hier eine 2-Elektrodenanordnung vor, bei der die innere (Elektrode I und M) und die äußere (Elektrode M und A) kapazitive Anordnung parallel geschaltet sind. Die äußere (A) und die innere Röhre (I) werden mit der Masse verbunden, wodurch sich eine gute Abschirmung gegenüber äußeren elektromagnetischen Störfeldern ergibt (Die äußere Röhre wirkt als Faradaykäfig).





a) Anordnung von 2 Zylinderelektroden      b) Anordnung von 3 Zylinderelektroden

Abb. 7: Schematische konzentrische Elektrodenanordnung mit zwei oder drei Elektroden

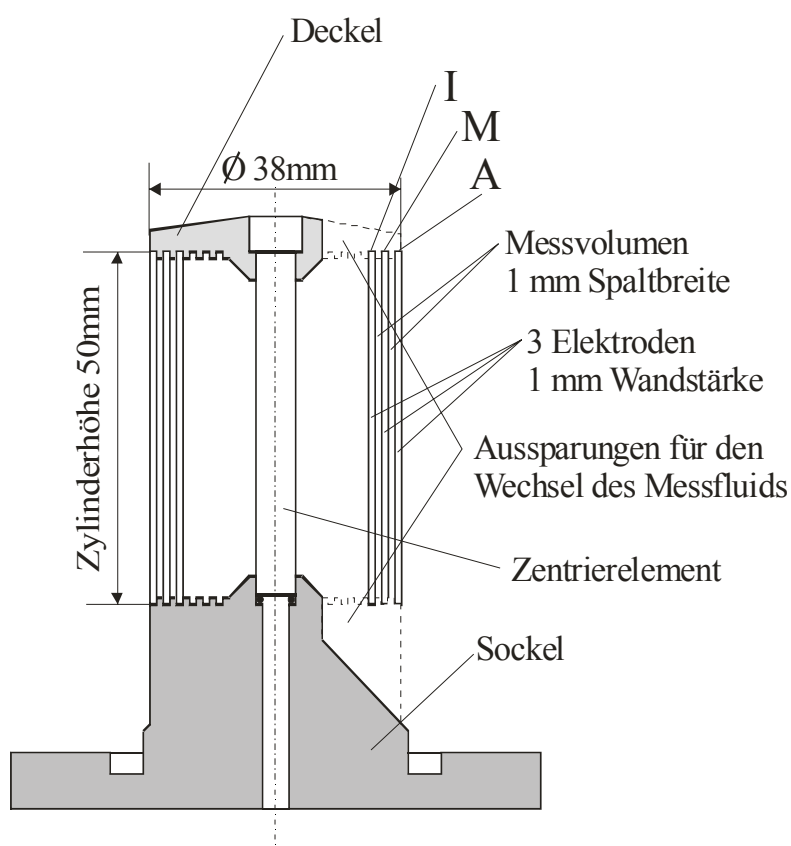


Abb. 8: Schnittdarstellung einer kapazitiven konzentrischen Zylinderanordnung mit den drei Elektroden I, M und A

Es wurden zwei baugleiche Ölsensoren mit drei konzentrisch angeordneten Zylinderelektroden nach Abb. 8 hergestellt. Bedingt durch die Schaltung der mittleren Zylinderelektrode gegen die innere und äußere Elektrode wirkt das angelegte elektrische Wechselfeld, bis auf die Randbereiche, nur innerhalb der Elektrodenplatten ( $103,7 \text{ cm}^2$  wirksame Gesamtfläche bei 1 mm Plattenabstand). Die aus massivem Messing gefertigten Elektroden waren, wie vorn ausführlich erläutert, vergoldet, um ein möglichst inertes Elektrodenverhalten zu erzielen. Der Sensorsockel und der Sensordeckel sind aus Polymetylen, POM (*Delrin*®  $\epsilon_r = 3,6$ ,  $\tan \delta = 68 \cdot 10^{-4}$ ,  $\sigma = 3 \cdot 10^{15} \text{ } \Omega\text{cm}$ ) gefertigt. Damit lassen sich parasitäre Kapazitäten insbesondere an der öldichten Kabeldurchführung auf ein Minimum reduzieren. Der Sensorsockel und der Sensordeckel weist drei um  $120^\circ$  versetzte Aussparungen auf, um bei Probenwechsel einen vollständigen Abfluss des Messfluids und eine Befüllung ohne Einschluss von Luftblasen im Messvolumen zwischen den Elektroden zu ermöglichen.

Die Messkammer zur Aufnahme und Erprobung des Sensors wurde in eine bis zu  $150^\circ\text{C}$  thermostatisierbare Versuchsanordnung integriert (Abb. 9).

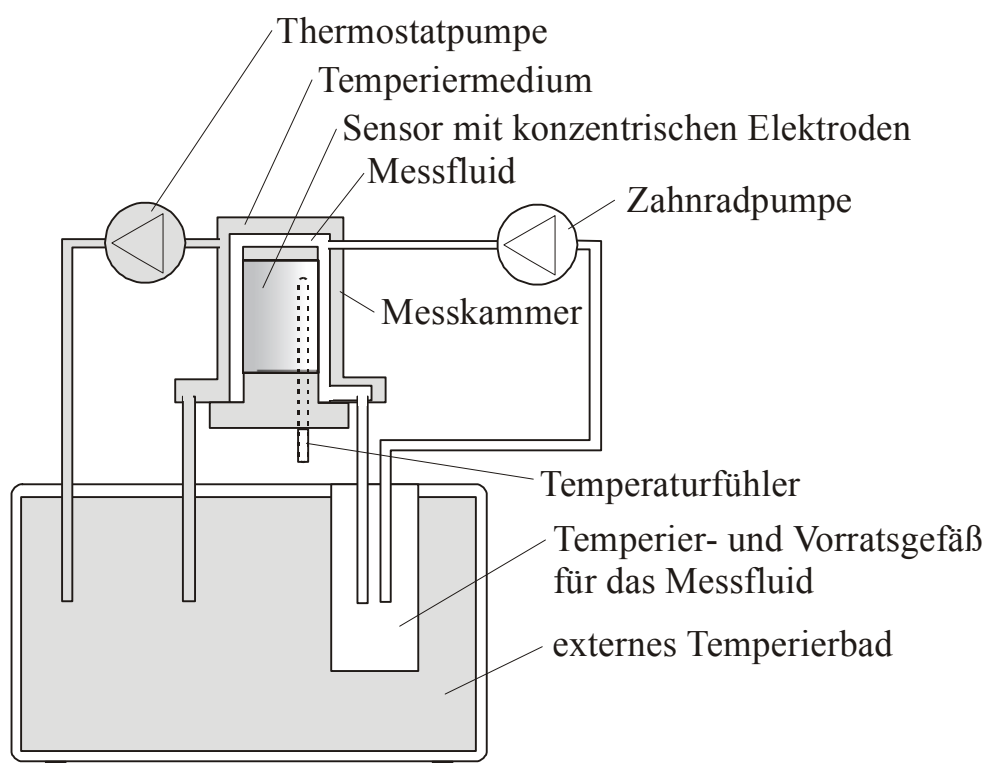


Abb. 9: Schematischer Versuchsaufbau zur Impedanzmessung an Sensoren mit konzentrischen Elektroden

Die eigentliche Messzelle befindet sich außerhalb des mit Propylenglycol gefüllten Thermostatbades und war somit indirekt thermostatiert. Im Inneren der Elektrodenanordnung, aber außerhalb des elektrischen Messfeldes, war ein Temperaturfühler angeordnet. Nachteilig an der indirekten Thermostatierung sind die Temperaturabweichungen zwischen Thermostatbadtemperatur und Öltemperatur in der Messanordnung aufgrund von Wärmeverlusten in den Zuleitungsschläuchen und der Messkammerwandung. Damit ergibt sich eine systematisch von der eingestellten Thermostatbadtemperatur nach unten differierende Öltemperatur (Tab. 3). Maßgebend als experimentelle Größe mit Einfluss auf die Impedanzmessung ist allein die unmittelbar an den Elektrodenplatten gemessene Öltemperatur.

Tabelle 3: Vergleich der Temperaturen bei indirekter Thermostatierung

Thermostatbadtemperatur / °C	Öltemperatur in der Messzelle / °C
30,0	29,4
42,0	39,7
66,0	59,3
89,0	78,9
114,0	99,7
136,0	119,8

Zusätzlich zu der oben beschriebenen konzentrischen Anordnung mit drei Elektroden wurde eine Anordnung mit zwei konzentrischen Zylinderelektroden und zusätzlicher Abschirmung eingesetzt (Abb. 10). Die Elektroden bestehen hierbei aus massivem Edelstahl mit dem Plattenabstand von 1 mm. Um elektrische und magnetische Störfelder von der äußeren Elektrode fern zu halten, ist deren isolierende Ummantelung von einem metallischen Hülse umgeben. In Verbindung mit dem oberen und dem unteren Gehäuseteil ergibt sich ein allseitig geschlossener Faradaykäfig. Im oberen Gehäuseteil sind Anschlussteile zum Probenwechsel integriert. Der untere Gehäuseteil weist eine ebene Bodenfläche auf, so dass für Laborversuche bei Temperaturen über der Zimmertemperatur bis zu 150°C die gesamte Anordnung auf eine elektrische Heizplatte gestellt werden kann. Das in unmittelbarer Nähe des Messvolumens angeordnete und im direkten thermischen Kontakt mit der äußeren Elektrode stehende Widerstandsthermometer erfasst die Temperatur des Messfluids.

Die Zwei-Elektroden-Anordnung ist so ausgeführt, dass der mittlere Teil bei demontiertem oberen und unteren Gehäuseteil an einem PKW-Verbrennungsmotor erprobt werden kann.

Hierzu wird der Sensor als Zwischenstück zwischen Motorrumpf und Ölfilter montiert. Der Ölstrom vom Motor zum Filter erfolgt durch einen zentralen Kanal im Sensor während der Rückstrom des gereinigten Öls vom Ölfilter zum Schmiersystem des Motor durch den Messspalt zwischen den konzentrischen Edelstahlelektroden erfolgt. Durch diese Einbindung in den Ölkreislauf den Motors ist gewährleistet, dass das Messvolumen nach einer kurzen Anfangsphase immer vollständig mit Messfluid gefüllt ist.

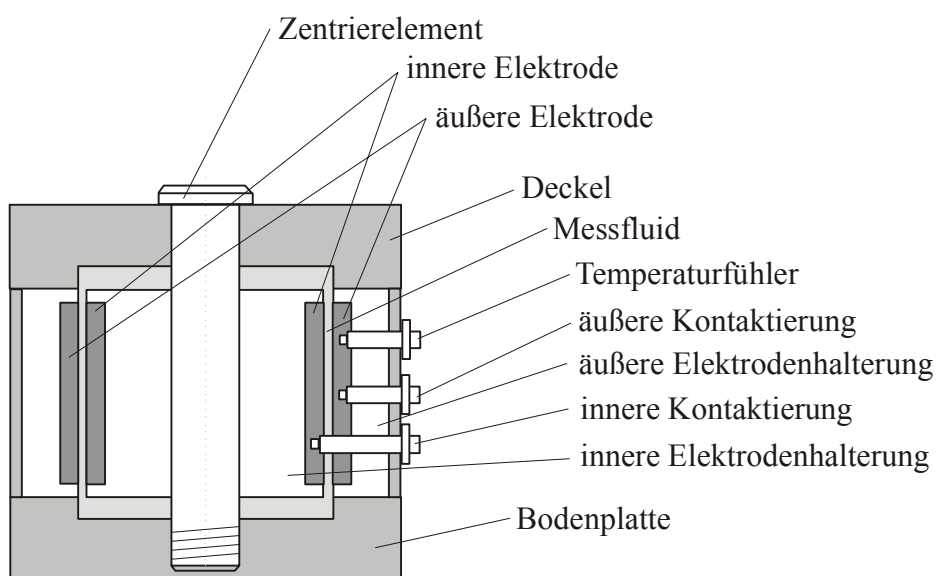


Abb. 10: Schematische Schnittdarstellung einer Anordnung von zwei konzentrischen Zylinderelektroden, Plattenabstand 1 mm

### 3.4.2 Planparallele kreisförmige Platten

Eine weitere Elektrodenanordnung zur Untersuchung des Einflusses geometrischer Sensorparameter sind zwei planparallele kreisförmige Platten. Die massiven Elektrodenplatten ( $\varnothing 50$  mm, Dicke 3 mm) sind horizontal in einer geschlossenen Messkammer montiert, deren Inneres mit Messfluid gefüllt wird (Abb. 11). Die gesamte Messkammer taucht in einen Thermostat ein. Die obere Platte ist über eine Mikrometerversstelleinheit verschiebbar gelagert, so dass Plattenabstände  $a$  im Bereich von  $0,10 \text{ mm} \leq a \leq 20,00 \text{ mm}$  eingestellt werden können. Die Platten sind in Teflonkörper eingebettet und rückseitig kontaktiert. Zur Vermeidung der Ablagerung von sedimentierenden Feststoffen aus dem Messfluid auf der unteren, ebenfalls horizontal angeordneten Platte dient ein Rührwerk in der Nähe des Messspaltes zwischen den Elektrodenplatten. Metallpulverzusätze im Messfluid zur Simulation eines Feststoffgehaltes nach Abschnitt

3.3.1.3, die eine grobe Körnung der Partikel aufweisen (Eisenpulver Körnung  $\geq 30 \mu\text{m}$ ), führen zu einem Niederschlag auf der unteren Platte. Dieser unerwünschte Effekt tritt bei Einsatz von Pulver mit plättchenförmigen Einzelteilchen viel weniger in Erscheinung, da hierbei das größere Verhältnis von Kornoberfläche zu Kornvolumen bessere Schwebereigenschaften in der Strömung bewirkt.

Mit dieser Anordnung kann der Einfluss des Plattenabstandes auf die Impedanzmessung ohne Wechsel des Messfluids untersucht werden.

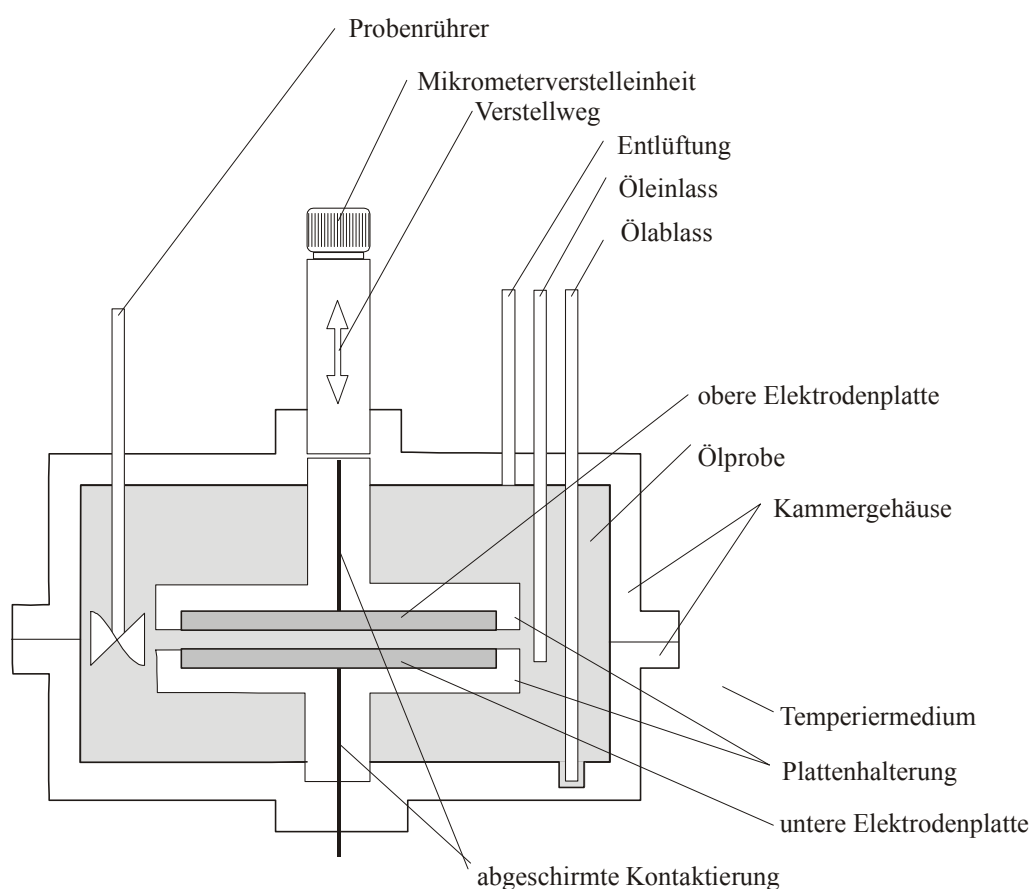


Abb. 11: Schematische Schnittdarstellung der kapazitiven Messanordnung mit planparallelen, verschiebbaren kreisförmigen Platten

### 3.4.3 Planparallele quadratische Platten

Bei dieser Elektrodenanordnung ist der Wechsel der Elektrodenplatten vorgesehen, um den Einfluss unterschiedlicher Elektrodenmaterialien und deren Oberflächenbeschichtungen zu untersuchen. In dieser Messkammer bilden zwei rechteckige, in einem Rahmen aus PTFE vertikal gehaltene Metallplatten (35 mm x 35 mm x 3 mm) einen rechteckigen Strömungskanal (Abb. 12 und 13).

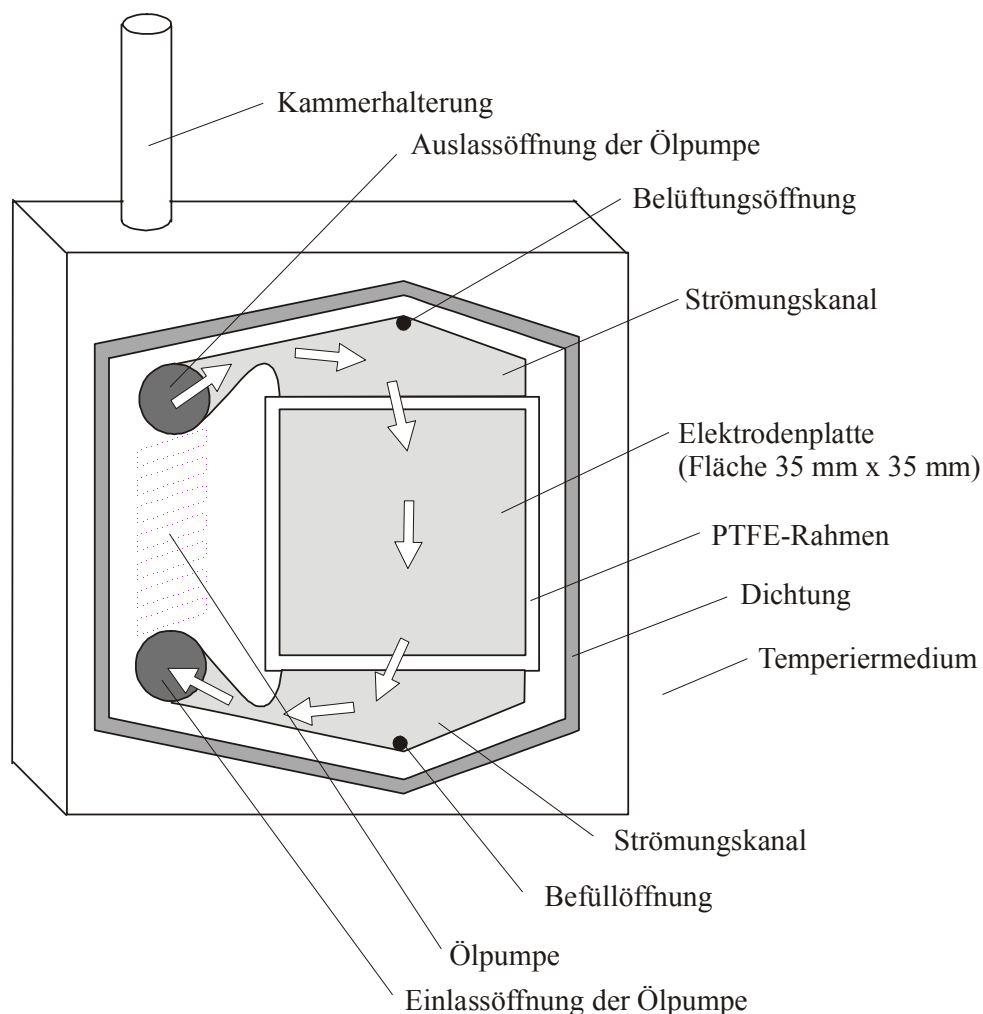


Abb. 12: Innenansicht (schematisch) einer kapazitiven Messkammer mit auswechselbaren quadratischen Elektrodenplatten, die Pfeile geben die Strömungsrichtung des Öls an

Die formschlüssig montierten Kondensatorplatten weisen den konstanten Abstand von 3 mm auf. Der in sich geschlossene Strömungskanal wurde 3 mm tief in die Trennfläche einer Gehäusehälfte gefräst. Die Abdichtung des Ölprobenvolumens nach außen wurde durch Einlegen eines Dichtrings in die Ebene zwischen den beiden aus Messing gefertigten Kammergehäusehälften erreicht. Die Konturen des Strömungskanals waren strömungstechnisch optimiert. So wurden in horizontalen Wandbereichen mit vermehrter Neigung zum Sedimentieren fester Phasen auf die Erzielung höherer Strömungsgeschwindigkeiten geachtet, bewirkt durch düsenähnliche Kanalverengungen. Das Messvolumen zwischen den Kondensatorplatten selbst wird dagegen nur langsam und vertikal durchströmt. Die Begrenzungsflächen gehen wandbündig ineinander über. In eine Gehäusehälfte wurde eine Pumpe integriert (Ölförderschnecke). Das Probenvolumen weist in seinem höchsten Punkt einen Anschluss zur Kammerbe- und entlüftung auf. Mittels einer Öffnung zum Ölwechsel an

der tiefsten Position kann die Kammer vollständig entleert oder befüllt werden. Diese Anschlüsse wurden nach oben aus dem Thermostatbad heraus geführt und können über entsprechende Schlauchanschlüsse außerhalb des Thermostaten beschickt werden.

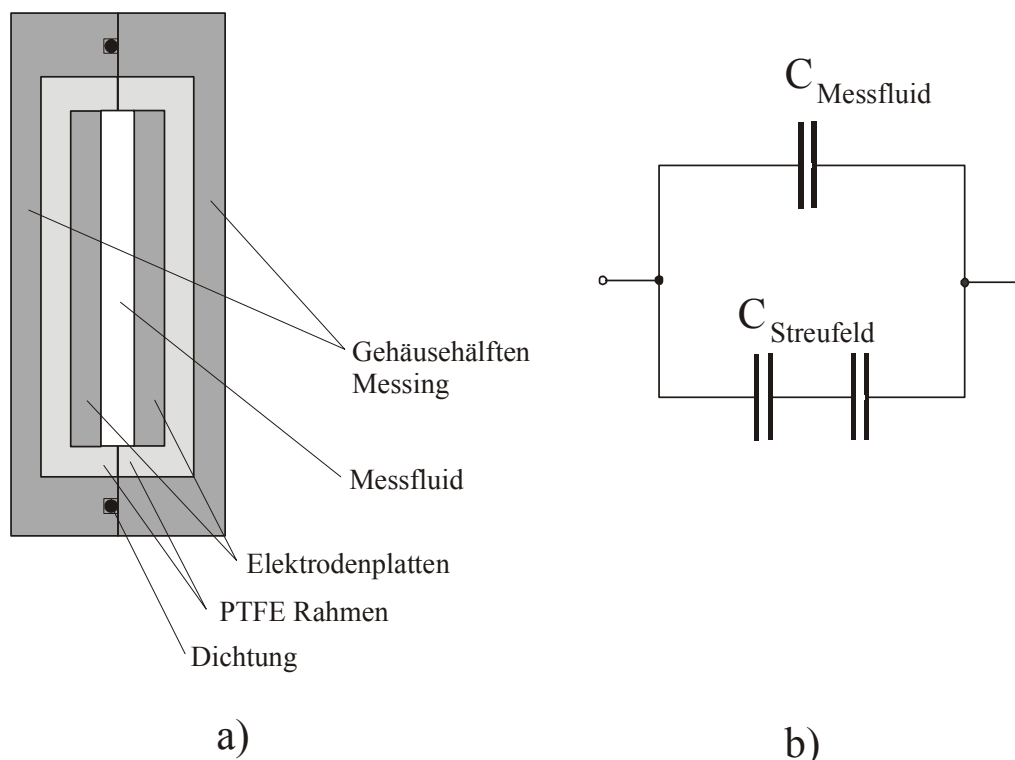


Abb. 13: Schematische Darstellung der Messkammer mit quadratischen Elektrodenplatten  
 a) Schnitt senkrecht zur Ebene der Elektrodenoberfläche  
 b) Prinzipschaltbild mit parallel geschalteten Streufeldkapazitäten

Das Probenvolumen beträgt ca. 10 ml. Durch die kleinen Außenabmessungen der Messkammer und den einfachen Ölprobenwechsels ohne Notwendigkeit der Entnahme der Kammer aus dem Temperierbad wurde eine zeitliche Verkürzung des Messvorganges bei hoher Reproduzierbarkeit der Messergebnisse möglich. Die Messkammer lässt sich problemlos reinigen, was für Messung stark verschmutzter Altöle wichtig ist, und die Umrüstung auf andere Elektrodenmaterialien kann schnell vorgenommen werden. Die abgeschirmte Kontaktierung der Kondensatorplatten erfolgt durch in die Plattenrückseite eingepresste Kontaktstifte.

#### 3.4.4 Sensoren mit Interdigitalstrukturen

Eine weitere konstruktive Variante einer kapazitiven Anordnung sind, wie vorn beschrieben, Interdigitalstrukturen. Es wurden zwei verschiedene Technologien erprobt. Zum einen

erfolgte die Fertigung in der konventionellen Leiterplattentechnologie und zum anderen als gedruckte Struktur (Siebdruck) in der Dickschichttechnik. Die Grundlagen dieser Schichttechnologien zum Einsatz in der Messtechnik werden in [46, 47] dargestellt. In beiden Technologien sind Strukturbreiten von einigen 0,1 mm möglich. Die Leiterbahnen sind als erhabene Strukturen auf einem ebenen Trägermaterial ausgeführt. Bei der Leiterplattentechnologie werden isolierende Stege zwischen den verbleibenden Leiterzügen eingätzt, während in der Dickschichttechnologie die Leiterzüge mittels Siebdruck aufgetragen werden. Diese besteht zunächst aus einer aufgedruckten Platinpaste ohne Glasanteil (frittless), die in einem Sinterprozess zu einem Leiterzug umgewandelt wird.

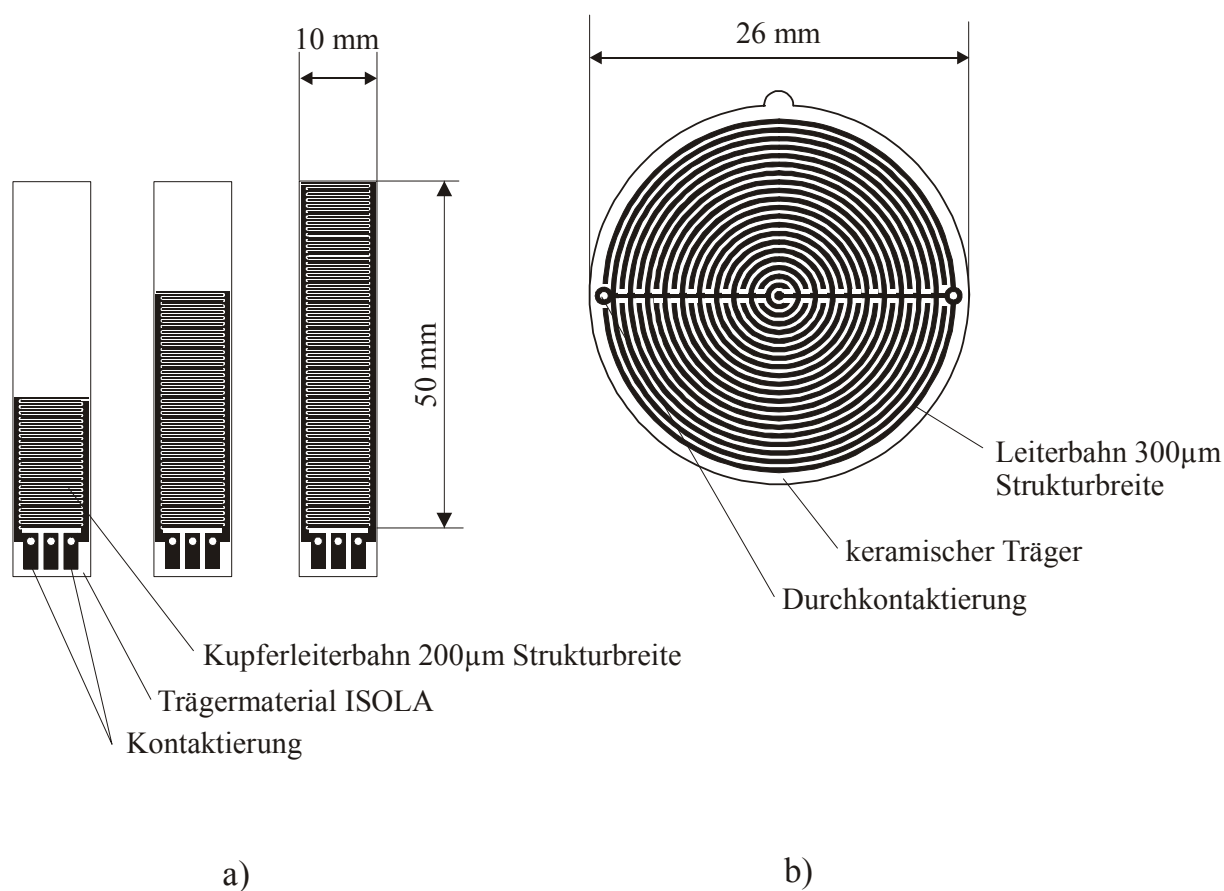


Abb. 14: Geometrien der Leiterbahnen interdigitaler Kammstrukturen (nicht maßstäblich)

- a) zungenförmige Anordnung in drei unterschiedlichen Sensorgrößen
- b) konzentrische Anordnung der Stirnfläche eines Einschraubensors

In Abb. 14 werden zwei für Impedanzmessungen in Öl geeignete Geometrievarianten von Kammstrukturen gezeigt. Die Variante a) wurde in Leiterplattentechnologie gefertigt und liegt in zwei Strukturbreiten (200 µm und 500 µm) und jeweils drei Sensorgrößen vor, um den



dielektrischen Einfluß des Trägermaterials (*ISOLA*  $\epsilon_r = 3,5$  bei 1 MHz) auf die Streufeldkapazität quantifizieren zu können. Dabei soll der Umstand ausgenutzt werden, dass ein Streufeld in Abhängigkeit von der Breite der Isolationsstege unterschiedlich tief in das Trägermaterial eindringt.

Die Variante b) wurde in Dickschichttechnik auf einem keramischen Trägermaterial ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat) aufgetragen das mit einem Laserschneidverfahren in die gewünschte Kontur gebracht wurde. Die Kreisform soll als Stirnfläche eines Eintauchsensors dienen. Die in Luft bei 1 kHz gemessene Kapazität des unkonfektionierten Sensors beträgt 36,3 pF und liegt somit noch über den 200µm-Strukturen des 50mm-Leiterplattensensors.

Tabelle 4: Kapazitäten der interdigitalen Kammstrukturen (zungenförmige Anordnungen nach Abb. 29 a) in Luft, Messfrequenz 1 kHz

	Sensorgröße	Kapazität / pF		rel. Fehler / %
		berechnet	gemessen	
Strukturbreite 500 µm	I	2,9	-	100
	II	5,1	3,3	35
	III	7,5	6,6	12
Strukturbreite 200 µm	I	10,6	8,4	21
	II	19,4	18,5	5
	III	27,7	28,7	3

Die in Tabelle 4 aufgelisteten gemessenen Kapazitätswerte werden mit rechnerisch ermittelten Kapazitätswerten verglichen. Dafür wurde ein Modell verwendet, in welchem zwei sich gegenüberstehende Leiterbahnen als zwei Kreiszyylinder mit gleichem Radius  $r$  im Achsenabstand  $2a$  angesehen werden. Für diese Leitergeometrie kann eine längenbezogene Kapazität  $C/l$  (Kapazitätsbelag [48]) angegeben werden:

$$\frac{C}{l} = \frac{\pi\epsilon_0\epsilon_r}{\operatorname{arcosh}\frac{a}{r}} \quad (61)$$

Ist der Leiterradius  $r$  sehr viel kleiner als der halbe Abstand  $a$  der Leiterbahnen, d.h.  $r \ll a$ , so liegt eine sogenannte Doppelleitung vor, für die folgende Gleichung gilt:

$$\frac{C}{l} = \frac{\pi\epsilon_0\epsilon_r}{\ln\frac{2a}{r}} \quad (62)$$

Das elektrische Feld breitet sich in zwei Halbräumen mit Medien unterschiedlicher Dielektrizitätskonstante (Luft und ISOLA) aus. Aus Symmetrieüberlegungen folgt daher, dass sich die Gesamtkapazität der Leiterbahnordnung aus einem luftgefüllten halben Kondensator ( $\epsilon_r = 1,0006$ ) und einem mit ISOLA gefüllten ( $\epsilon_r = 3,5$ ) halben Kondensator zusammensetzt. Der Radius  $r$  ist in dem Modell die halbe Schichtdicke der Kupferleitbahn ( $35 \mu\text{m}$ ), und der Abstand  $a$  ist gleich der Strukturbreite  $200 \mu\text{m}$  bzw.  $500 \mu\text{m}$ . Die Leiterlänge  $l$  ergibt sich aus den jeweiligen Abmaßen der Interdigitalstruktur. Damit ergeben sich die im linken Teil von Tabelle 4 aufgelisteten Werte für die Kapazität der Sensorstrukturen in Luft. Der Vergleich zeigt, dass bei den Sensorkonfigurationen mit der Strukturbreite  $200 \mu\text{m}$  relativ geringe Abweichungen zwischen theoretischen und gemessenen Werten auftreten (21% bis 3%), wobei der größere Fehler bei Sensorgröße I auftritt. Der bei kleineren Kapazitätswerten auftretende erhöhte systematische relative und absolute Fehler liegt im verwendeten Messgerät begründet, das bei Messwerten unter  $10 \text{ pF}$  an seine untere Messbereichsgrenze gelangt. So konnte für den Sensor mit einer Strukturbreite von  $500 \mu\text{m}$  und Sensorgröße I kein Messwert angegeben werden (vgl. Tab. 4). Weitere Ursachen für systematische Fehler können in Abweichungen der geometrischen Größen, wie der Schichtdicke der Leiterbahn und dem Leiterbahnabstand liegen. Die Randbereiche, an denen die Leiterbahnen enden, wurden nicht gesondert modelliert, sondern nur die Stirnfläche der Kammstruktur der Länge  $l$  zuaddiert. Die Tatsache, dass die Symmetrieebene der Leiterbahnen eine halbe Schichtdicke über der Grenzfläche zwischen Luft und ISOLA liegt, wurde für die Modellrechnungen vernachlässigt.

Das hier verwendete relativ einfache Modell der Kapazität, bei dem zwei parallele zylinderförmige Leiter, aufgeteilt in zwei Halbräume angenommen werden, liefert brauchbare Ergebnisse, die für die Sensorentwicklung und die Dimensionierung der Auswerteelektronik vorab benötigt werden.

## 3.5 Messmedien und ihre Eigenschaften

### 3.5.1 Modellöle

Da die Alterung von Schmierölen im Praxiseinsatz eine Vielzahl verschiedener Öleigenschaften verändert, wurde für die weiteren Untersuchungen eine Auswahl für die Ölcharakterisierung besonders wesentlicher Eigenschaften getroffen. In der Literatur sind teilweise abweichende Wertungen der einzelnen Öleigenschaften zu finden [49, 50], so dass die hier vorliegende Auswahl der für eine Verschleißzustandsbewertung relevanten Öleigenschaften mit einer gewissen Willkür getroffen wurde.

Es wurde davon ausgegangen, dass die Ölparameter Viskosität, Grad der thermischen Zersetzung, Feststoffgehalt und Flüssigkeitsgehalt besonders starke Auswirkungen auf die mittels Impedanzspektroskopie messbaren Stoffeigenschaften haben und somit zu einem signifikanten Messsignal führen können. Die Verifikation o.g. Vermutung ist ein Gegenstand der Untersuchungen.

#### 3.5.1.1 Viskosität

Die die innere Reibung von Flüssigkeiten beschreibende Viskosität ist keine Stoffkonstante sondern ist von einer Reihe von Einflussfaktoren abhängig [51]. So sinkt hier, im Gegensatz zum Verhalten von Gasen, die Viskosität bei steigender Temperatur. Bei Gasen nimmt der Impulsaustausch zwischen gegeneinander bewegten Schichten mit steigender Temperatur zu, wodurch hier die Viskosität steigt.

Aus der *Eyringschen* Löchertheorie der Viskosität folgt, dass bei steigendem Druck in komprimierbaren Flüssigkeiten im allgemeinen steigende Viskositätswerte gemessen werden [52]. Die relativ geringe Kompressibilität von Mineral- und Syntheseölen führt bei hohem Druck zu einem erheblichen Viskositätsanstieg. Bei den Untersuchungen dieser Arbeit wurde mit Normaldruck gearbeitet.

Strukturen oder Ordnungszustände innerhalb der Flüssigkeit üben ebenfalls Einfluss auf die Viskosität aus. Scherkräfte können erhebliche Viskositätsänderungen verursachen, die eine zeitliche Abhängigkeit aufweisen können. Zeigen Flüssigkeiten die Besonderheit, ein vom Schergefälle  $dv/dx$  unabhängige Viskosität aufzuweisen, werden diese als *newtonsche*, alle anderen als *nichtnewtonsche* Flüssigkeiten bezeichnet. Die hier verwendeten Modellöle sind von ihrer Viskositätscharakteristik her *newtonsche* Flüssigkeiten.

Die Viskosität in Modellölen ist zudem abhängig von der Molekülgröße und der Molekülgestalt, beispielsweise der Länge und Verzweigung der Moleküle sowie der Anzahl

vorhandener Wasserstoffbrückenbindungen. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität ist bei aliphatischen Molekülen wesentlich geringer als bei cycloaliphatischen und aromatischen Molekülen. Als Ursache dafür wird ein direkter Zusammenhang zu dem Verhältnis der Anzahl von Kohlenstoffatomen angegeben, die in Ketten- oder Ringanordnungen im Molekül eingebunden sind.

Hochwertige Öle niedriger Viskositätsklasse (SAE 5W-50, 0W-50) weisen eine weniger ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Viskosität auf, das heißt, dass die Viskositätsunterschiede zwischen Umgebungstemperatur (abgekühlter Motor vor einem Kaltstart) und Motorbetriebstemperatur minimal sind. Dem entgegen weisen traditionelle mineralische Öle der Viskositätsklasse SAE 15W-30 einen größeren Hub der Viskositätswerte im betrachteten Temperaturfenster auf.

Enthalten Öle Kolloide, hat die Lagerzeit und der zeitliche Temperaturgradient bis zum Erreichen der Messtemperatur einen Einfluss auf die Viskositätsmessung nach der Lagerung. Einen ähnlichen Effekt bei tiefen Temperaturen nämlich die Abhängigkeit der Viskosität vom Abkühlungsgradienten zeigen paraffinhaltige Öle.

### **3.5.1.2 Thermische Zersetzung**

Hauptbestandteil handelsüblicher mineralischer oder synthetischer Schmieröle ist ein Gemisch aus langkettigen Alkanen. Wesentliche tribologische Eigenschaften des Öls sind u.a. von der mittleren Kettenlänge abhängig. Unterliegt das Schmieröl während des Betriebes einer thermischen Belastung, kann ein Teil der langkettigen Moleküle in kleinere Teilmoleküle zerfallen. Diese thermisch bedingte Zersetzung ist zwangsläufig mit der Veränderung der Schmiereigenschaften verbunden.

Somit nimmt die mittlere Kettenlänge der Matrixmoleküle eines Motorenöls bei fortschreitender Nutzungsdauer ab. Damit ist eine Änderung des in Abschnitt 2.1 beschriebenen Dipolmomentes verbunden, das während der impedanzspektroskopischen Messung wirksam wird [53].

Um die Auswirkung dieser Veränderung auf die Impedanzwerte quantifizieren zu können, wurden ein Frischöl durch Temperung gezielt gealtert. Ein wesentlicher begleitender Parameter für den thermischen Alterungsprozess ist die Anwesenheit von Sauerstoff. Praxisnahe Bedingungen liegen vor, wenn das Motorenöl einer ständigen starken Durchmischung mit der Gasphase unterliegt. Für den Fahrbetrieb muss dem Öl ein Additiv (Siliziumverbindung) beigegeben werden, das die Schaumbildung auf ein Minimum begrenzt. Um der intensiven Durchmischung Rechnung zu tragen, wurde während des

Tempervorganges synthetische Luft durch das Öl geleitet (1.03 l/min synth. Luft durch 500 ml Frischöl). Somit wurde Sauerstoff für Oxidationsreaktionen bereitgestellt, der für die thermische Zersetzung benötigt wird.

Um die Alterung wie im Zeitraffer ablaufen zu lassen, wurde eine Temperatur (150°C) für den Temperprozess gewählt, die über der normalen Öltemperatur im betriebswarmen Motor liegt. Die Temperzeit wurde in den Schritten 1 h, 2 h und 5 h abgestuft. Visuell wurde beobachtet, dass das untersuchte Öl *LongLife* 0W-30 etwas dunkelt und den grünblauen Schimmer des Frischöls mit zunehmender Temperdauer verliert.

### 3.5.1.3 Feststoffgehalt

Ein Motorenöl hat neben seiner Hauptfunktion als Schmiermittel bekanntlich auch die Selbstreinigung der mechanisch hoch beanspruchten, gegeneinander bewegten Bauteilflächen eines Motors sowie deren Kühlung zu übernehmen. Zur Gewährleistung dieser Funktionen ist ein hohes Aufnahmevermögen für kleinste Feststoffpartikel wie metallischer Abrieb, Verbrennungsrückstände oder thermische Zersetzungsprodukte des Öls notwendig. Ein gebrauchtes Öl weist u. U. einen erheblichen Feststoffanteil auf, bei dem die schmierenden Eigenschaften trotzdem erhalten bleiben müssen. Es ist in Betracht zu ziehen, dass abhängig von der Bauart und der Betriebsweise des Motors und anderer Umstände sehr unterschiedliche Feststoffanteile auftreten können.

Zur systematischen Untersuchung des Einflusses von Feststoffanteilen im Öl wurde daher die definierte Zumischung von Pulvern zu Frischöl (*Sporti Super* der Viskositätsklasse SAE 15W-40) vorgenommen, wobei Eisen-, und Chrompulver zum Einsatz gelangten. Für die Untersuchungen mit der Elektrodenanordnung nach Abschnitt 3.4.2 wurden eine Elektrodenplatte aus V4A-Stahl sowie eine Elektrodenplatte aus Aluminium (legiert und anodisch oxidiert in  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) eingesetzt.

Eisen tritt als Verunreinigung in Schmierölen infolge Abrieb bewegter Bauteile auf. Trotz des zunehmenden Einsatzes von Leichtmetallen wie Aluminium und Magnesium im Motorenbau sind die Verunreinigungen mit dem Konstruktionswerkstoff Eisen nach wie vor überwiegend. Für die impedanzspektroskopischen Untersuchungen dient Eisen als Modellsubstanz mit ferromagnetischen Eigenschaften.

Die Fe-Konzentration wurde schrittweise durch Zugabe von 0,01g, 0,02g, 0,1g, 0,2g, 0,5g, 1g und 2,00 g Partikeln (60 µm maximale Korngröße, 99,0 % Reinheit) zu je 0,2 l Öl variiert. Die Eisenpartikel wiesen plättchenförmige Körnung mit einem sehr günstigen

Oberfläche/Volumen-Verhältnis auf, um eine gute Durchmischung von Öl und Festphase während der Messung zu gewährleisten.

Weitere Versuchsreihen wurden unter Zumischung von Chrompulver durchgeführt. Chrom ist im Motorenbau zur Oberflächenvergütung und als Legierungsbestandteil von Bedeutung und kann daher als Abrieb auftreten. Für die impedanzspektroskopischen Untersuchungen dient Chrom als Modellsubstanz mit paraelektrischen Eigenschaften.

Das verwendete gemahlene Chrompulver hat Teilchengrößen von 38 ... 45  $\mu\text{m}$  mit der Reinheit von 99,0 %. Die Pulverkonzentration wurde mit den Fraktionen 0 g/l, 2,5 g/l, 5,0 g/l, 10,0 g/l, 25 g/l und 50 g/l vorgegeben.

#### **3.5.1.4 Wassergehalt**

In gebrauchten Motorenölen können Verunreinigungen mit verschiedenen flüssigen Phasen auftreten. In der Hauptsache werden Wasser, daneben aber auch Kraftstoff und Frostschutzmittel eingetragen.

Mit zunehmender Einsatzdauer von Motorenölen, insbesondere bei häufigem Kurzzeitbetrieb, ist mit einer steigenden Feuchtekonzentration im Öl zu rechnen. Bei Motorenölen, die normalerweise nur sehr wenig Wasser enthalten, ist nach längerer Betriebszeit im Motor eine Erhöhung des Wassergehaltes zu erwarten, weil Kohlenwasserstoffe hauptsächlich zu  $\text{CO}_2$  und Wasser verbrennen. Zur Simulation dieser Eigenschaftsveränderung wurden Versuchsölen definierte Mengen Wasser unter Einsatz eines Lösungsvermittlers (Cyclohexanol) zugemischt. Als Referenzmethode wurde die Karl-Fischer-Titration verwendet (Abschnitt 3.6.2).

Aufgrund des Dipolcharakters des Wassermoleküls sind starke Auswirkungen auf die dielektrischen Eigenschaften des Messfluids zu erwarten ( $\epsilon_r = 80,08$  bei  $20^\circ\text{C}$ ,  $\epsilon_r = 55,15$  bei  $100^\circ\text{C}$ ) [54]. Wasser dient daher für die impedanzspektroskopischen Untersuchungen als Modellsubstanz [53].

Um den Einfluss ansteigenden Wassergehaltes im Motorenöl auf das Impedanzspektrum unbeeinflusst vom Feststoffgehalt und vom Gehalt an thermischen Zersetzungsprodukten prüfen zu können, werden Proben von Frischöl mit Wasser versetzt. Da Motorenöl und Wasser nur minimal miteinander mischbar sind, musste ein Lösungsvermittler eingesetzt werden. Dabei wurde die Konzentration des Lösungsvermittlers im Öl möglichst niedrig

gehalten und der Einfluss auf das Impedanzspektrum sollte möglichst gering sein. Als Lösungsvermittler, der diesen Bedingungen genügt, wurde Cyclohexanol verwendet.

Das zur Verfügung stehende Cyclohexanol war nicht wasserfrei. Mit Karl-Fischer-Titration (Direktmethode, [55]) wurde ein Wassergehalt von 0,327 Vol.-% bestimmt. Um auch Ölproben mit niedrigem Wassergehalt herstellen zu können, wurde das Cyclohexanol zunächst über Bariumoxid getrocknet. Nach 5tägiger Trockenzeit war der Wassergehalt auf 0,067 Vol.-% abgesunken. Durch Vormischen des getrockneten Cyclohexanols mit einer berechneten Wassermenge und nachfolgender Zugabe der Mischung zu einer ebenfalls berechneten Menge von Motorenöl der Viskositätsklasse SAE 15W-40 wurden Ölproben hergestellt, die bei einem konstanten Gehalt an Cyclohexanol von 5 Vol.-% folgende Wassermengen enthielten:

0,015 Vol.-% H<sub>2</sub>O

0,082 Vol.-% H<sub>2</sub>O

0,136 Vol.-% H<sub>2</sub>O

0,292 Vol.-% H<sub>2</sub>O

0,544 Vol.-% H<sub>2</sub>O

Die im Frischöl ursprünglich vorhandene Wassermenge wurde bei der Zumischung berücksichtigt. Der Einfluss von Cyclohexanol auf die Impedanzspektren wurde durch Vorversuche ermittelt. Diese Beeinflussung konnte für die Feuchtemessung durch jeweils konstante Volumenkonzentrationen (5 Vol.-%) eliminiert werden [56].

### 3.5.2 Kommerzielle Schmieröle

Zur quantitativen Untersuchung des maximal zu erwartenden Messeffektes wurden im Fahrzeugeinsatz gealterte Motorenöle und die zugehörigen Frischöle gemessen. Um die sensorischen Eigenschaften der untersuchten Anordnungen weitestgehend vergleichbar zu machen, wurde ein kommerzielles Motorenöl (*Castrol long life*, Viskositätsklasse SAE 0W-30) als Standard verwendet. Dieses Öl wurde nur einem Gebinde entnommen, sämtliche Proben dieses Öls gehören somit einer homogenen Herstellungscharge an und werden in dieser Arbeit als **Basisöl** bezeichnet. Außerdem wurden die Tabelle 5 aufgeführten Frischöle unterschiedlicher Viskositätsklasse untersucht.

Tabelle 5: Frischöle des Untersuchungsprogramms

Ölsorte	SAE-Viskositätsklasse	Bemerkung
<i>Castrol long life</i>	0W-30	Basisöl
<i>Castrol TXT</i>	5W-40	Ottomotorenöl
<i>Aral Basic Tronic</i>	10W-40	
<i>Aral Super Tronic2</i>		Dieselmotorenöl
<i>Total Quartz diesel 5000</i>	15W-40	Dieselmotorenöl
<i>elf Sythese</i>	5W-50	vollsynthetisch
<i>elf Sporti Super</i>	15W-40	mineralisches

### 3.5.3 Altölproben

Relativ einfach gestaltet sich die Gegenüberstellung von turnusmäßig ausgesonderten Altölen mit den zugehörigen Frischölen. Zweckmäßig ist der Vergleich von Ölproben die ursprünglich aus einem Gebinde entnommen wurden, da ansonsten verschiedene Herstellungsladungen mit voneinander abweichenden Eigenschaften als zusätzliche Fehlerquelle auftreten können. Unterschiedliche Chargen können bei ein und derselben Ölsorte eines Herstellers auftreten, ohne dass gesondert darauf verwiesen würde.

Weitaus komplexer ist die Probennahme, wenn eine graduelle Abstufung des Verschleißgrades z.B. nach festgelegten Fahrstrecken oder Betriebsstunden vorgenommen werden muss. Das Ölvolumen eines Motors ist je nach Bauart auf einige wenige dm<sup>3</sup> begrenzt. Die Entnahme von einigen 100 cm<sup>3</sup> Probe muss in der Regel ergänzt werden, so dass für das nach der Probennahme weiter eingesetzte Öl ein Gemisch von teilweise gebrauchtem und Frischöl vorliegt. Die Erprobung und der Einsatz des Ölsensors in einem Motorprüfstand ohne Probennahme ist hinsichtlich der Vermeidung dieser Verdünnung vorteilhaft. Die im Rahmen dieser Arbeit impedanzspektroskopisch untersuchten Altölproben sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: Übersicht der untersuchten Altölproben

Frischölsorte	Bezeichnung der zugehörigen Altölproben
<i>Aral Basic Tronic</i>	B39, B40, B41
<i>Aral Super Tronic 2</i>	B38
<i>Castrol TXT</i>	Altöl Castrol TXT



## 3.6 Referenzverfahren

### 3.6.1 Viskositätsmessung

#### 3.6.1.1 Ubbelohde-Ausflussviskosimeter

Die Temperaturabhängigkeit der Viskositätswerte der Messfluide wurden mit einem Ubbelohde-Ausflussviskosimeter bestimmt [57-59]. Simultan zu den Viskositätsmessungen wurden im selben Temperierbad die impedanzspektroskopischen Messungen durchgeführt.

Für die Messungen der Viskosität wurde ein saugendes Viskositätsmessgerät AVS 350 der Firma *Schott, Hofheim/Ts.*, eingesetzt (Abb. 15). Ein durch zwei Messmarken  $M_1$  und  $M_2$  genau definiertes Flüssigkeitsvolumen  $A$  durchfließt eine Kapillare  $K$  mit vorgegebenen Abmessungen.

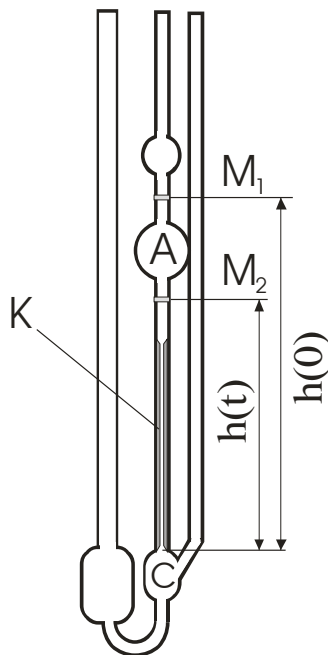


Abb. 15: Ubbelohde-Ausflussviskosimeter

Die aus der Kapillare austretende Flüssigkeit fließt in einer dünnen Schicht an der Innenwand des halbkugelförmigen Teils des anschließenden Raumes C ab. Hier bildet sich ein sogenanntes hängendes Kugelniveau aus, das nach Ubbelohde unabhängig von der Dichte, der Viskosität und der Oberflächenspannung der zu untersuchenden Flüssigkeit ist. Die Druckhöhe  $h$  ändert sich während der Messung von  $h(0)$  bis  $h(t)$ , so dass mit dem zeitlichen Mittelwert

$$\bar{h} = \frac{1}{t} \int_0^t h dt \quad (63)$$

gerechnet wird. Die resultierende Druckdifferenz gemäß Gleichung (64) liefert die zur Beschleunigung der in der Kapillare befindlichen Flüssigkeit notwendigen Kraft

$$p_1 - p_2 = \rho g \bar{h} . \quad (64)$$

$\rho$  ist hierbei die Dichte der Flüssigkeit und  $g$  die am Versuchsort wirkende Fallbeschleunigung.

Das Messprinzip besteht in der Ermittlung der Zeit, die zum Ausfluss des Volumens  $A$  durch die Kapillare benötigt wird, denn sie ist ein direktes Maß für die Viskosität. Der Durchgang des Meniskus durch die Marken  $M_1$  und  $M_2$  wird durch zwei Lichtschranken detektiert, die einen subjektiven Fehlereinfluss der Zeitmessung ausschließen.

Für ein und dasselbe Kapillarviskosimeter gilt nach dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz für Newtonsche Flüssigkeiten:

$$\nu = K \cdot (t - t') , \quad (65)$$

wobei  $\nu$  die kinematische Viskosität,  $K$  eine Geräte-Konstante,  $t$  die gemessene Durchflusszeit und  $t'$  eine Korrekturzeit ist. Durch Wahl geeigneter Ausflusskapillaren wird der Messbereich der kinematischen Viskosität von 0,35 bis ca.  $10^4 \text{ mm}^2/\text{s}$  abgedeckt. Die Viskosimeterkonstante  $K$  leitet sich aus dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz gemäß der folgenden Gleichung ab:

$$K = \frac{\pi g \bar{h} R^4}{8Vl} , \quad (66)$$

wobei  $R$  der Kapillardurchmesser,  $l$  deren Länge und  $V$  das in der Zeit  $t$  ausfließende Volumen sind. Der Gerätehersteller gibt für jedes Viskosimeterexemplar eine mit Normalölen der PTB (Physikalisch-Technischen Bundesanstalt) gemessene Geräte-Konstante  $K$  an.

Die kinetische Energie zur Beschleunigung der Flüssigkeit bei deren Eintritt in die Kapillare wird von der Hagenbach-Couette-Korrektion  $K'$  berücksichtigt:

$$K' = \frac{mV}{8\pi l} . \quad (67)$$

Hierbei ist  $m$  ein Korrekturfaktor, der berücksichtigt, dass beim Eintritt der Flüssigkeit in die Kapillare eine parabolische Geschwindigkeitsverteilung noch gar nicht vorliegt, die für die Anwendung des Gesetzes von Hagen und Poiseuille bei der Berechnung der laminaren

Strömung aber vorausgesetzt wird. Die in Gleichung 65 eingeführte Korrekturzeit  $t'$  ergibt

sich aus: 
$$t' = \frac{K'}{Kt} . \quad (68)$$

Sie liegt in tabellierter Form vor. Zur Vermeidung bzw. Minimierung der Hagenbach-Couette-Korrektur  $K'$  bei sehr kleinen Kapillardurchmessern und/oder bei sehr kleinen Durchflusszeiten wurde jeweils ein Viskosimeter benutzt, bei dem die Durchflusszeiten etwa  $10^2$  s betragen.

Da die Viskosität stark temperaturabhängig ist, variieren die Ausflusszeiten der untersuchten Öle zwischen den Messtemperaturen von  $30^\circ\text{C}$  und  $150^\circ\text{C}$  in relativ weiten Grenzen. Zur Minimierung des Messfehlers wurde auf den wechselnden Einsatz von Kapillaren mit unterschiedlichen Geräte-Konstanten verzichtet, auch wenn bei den hohen Messtemperaturen die Ausflusszeiten auf die Größenordnung von  $10^1$  s sinkt. Die für alle Öle verwendete Ausflusskapillare hatte die Geräte-Konstante  $K = 0,9951 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ . Das Viskosimeter befand sich während der Messung in einem Temperierbad mit einer örtlichen und zeitlichen Temperaturabweichung  $< 0,1 \text{ K}$ , um den Messfehler auf max. 1 % zu begrenzen.

Wie bereits oben erwähnt, verfügt das automatische Viskositätsmessgerät über eine optische Meniskusabastung mit zwei Lichtschranken zur Ermittlung der Durchflusszeit. Eine Messreihe setzte sich aus fünf Einzelmessungen mit der Zeitauflösung von 0,01 s zusammen. Jede Messreihe wurde durch eine 3-minütige Spülphase eingeleitet. Grobe Fehler in der Zeitmessung, verursacht durch Gasblasen im Messfluid, wurden vor Mittelung der Einzeldurchflusszeiten eliminiert.

### 3.6.1.2 Piezoelektrische Viskositätsmessung

Mit der Verfügbarkeit und Möglichkeit zur Konfektionierung piezoelektrischer Keramiken sind Verfahren zur Bestimmung von Scherkräften in Ölen mit Oberflächenwellen entwickelt worden [60]. Hierbei wird die Dämpfung von Oberflächenwellen, die von Piezokristallen (Quarz, Lithium-Niobat, PZT-Keramik o.ä.) erzeugt und erfasst werden, in viskosen Messmedien zur Bestimmung der Viskosität benutzt. Abb. 16 zeigt eine Prinzipdarstellung eines Oberflächenwellen-Bauelementes (OFW, SAW). Kammförmig ineinandergreifende Elektrodenpaare, die auf einem piezoelektrischen Substrat aufgebracht werden, bilden sogenannte Interdigitalwandler (IDW). Wird an diese eine Wechselspannung von  $10^7$ - $10^9$  Hz angelegt, wird die Substratoberfläche elastisch verformt mit dem Ergebnis, dass mechanische Wellen der Wellenlänge  $\lambda$  mit der Schallgeschwindigkeit des betreffenden Materials über die gesamte Länge des OFW zum Ausgangs-IDW laufen. Die an den Substratenden angeordneten

Dämpfungselemente sollen die Reflexion der Wellen vermeiden, so dass sich keine stehenden Wellen ausbilden können. In der Welle werden die Atome elliptisch von der Ruhelage ausgelenkt. Die Amplitude dieser Schwingung wird in Abhängigkeit von der Viskosität einer angrenzenden Flüssigkeit beeinflusst. Daher kann aus der Dämpfung der Oberflächenwellen zwischen Eingangs- und Ausgangs-IDW die Viskosität ermittelt werden.

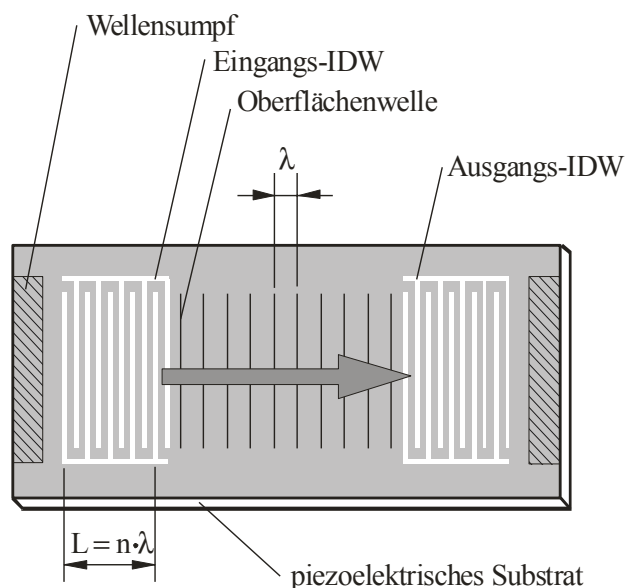


Abb. 16: Oberflächenwellenbauelement (OFW) zur Messung der Viskosität von Flüssigkeiten nach [60]

Der Vorteil der Messmethode liegt in dem direkten Charakter der Messung mit einem elektrischen Sensor begründet. Aus diesem Grund wird eine Kombination der piezoelektrischen Viskositätsmessung mit impedanzspektroskopischen Untersuchungen zukünftig angestrebt.

### 3.6.2 Wasserbestimmung

Bekanntere Methoden zur Bestimmung von Wassergehalten sind je nach Aggregatzustand der untersuchten Substanz die IR-Spektroskopie und die Thermo-Gravimetrie. Während die IR-Spektroskopie spezifisch auf das Dipolmoment der Wassermoleküle anspricht, erfasst die Thermo-Gravimetrie einen Substanzverlust beim Erhitzen einer Probe nur unspezifisch. Da Öle auch leichtflüchtige Bestandteile enthalten können, die sich in ihrer Austrittstemperatur mit der von Wasser überlagern, ist eine eindeutige Zuordnung des Messeffektes hierbei erschwert.

Für die Bestimmung geringer Gehalte (< 10 %) physikalisch und chemisch gebundenen Wassers in nichtwässrigen Flüssigkeiten, aber auch zur Wasserbestimmung in Festsubstanzen, hat sich das **Verfahren nach Karl Fischer** [55] bewährt. Das Prinzip der Methode ist folgendes:

Die in wasserfreiem Methanol gelöste oder suspendierte Probe wird mit einer Lösung von Iod, SO<sub>2</sub> und Pyridin (oder einer anderen organischen Base) in Methanol solange titriert, bis Iod nicht mehr entfärbt wird. Der Titrationsendpunkt wird dabei visuell, coulometrisch oder biamperometrisch bestimmt.

Der Reaktionsverlauf der Karl-Fischer-Titration ist folgendermaßen zu formulieren:



RNH = organische Base

Die Karl-Fischer-Titration ist Grundlage für zwei standardisierte Prüfverfahren zur Bestimmung des Wassergehaltes in Mineralöl-Kohlenwasserstoffen und Lösemitteln, die Inhalt der DIN 51777 [61, 62] sind. Blatt 1 von [61] beinhaltet die Direkttitration in homogener Lösung, die aber nur anwendbar ist, wenn die Probe nicht mit dem Karl-Fischer-Reagenz reagiert. Blatt 2 beschreibt ein modifiziertes Verfahren, bei dem das Wasser bei 120 °C mit Hilfe eines Stromes von getrocknetem Reinststickstoff aus der Probe ausgetrieben und in das Titrationsgefäß überführt wird. Der schematische Versuchsaufbau zur Karl-Fischer-Titration mit den Komponenten zur Gewinnung des getrockneten Reinststickstoffs ist in Abbildung 17 gezeigt.

Für die Referenzuntersuchungen wurde ein Karl-Fischer-Automat der Firma *Metrohm, Herisau*, verwendet. Die Endpunktsindikation erfolgte biamperometrisch. Die Wasserbestimmungen nach dem direkten Titrationsverfahren wurden gemäß der Vorschrift in Blatt 1 der DIN 51 777 durchgeführt. Da Fette und Öle in Methanol schwer löslich sind, wird bei Mineralölprodukten für die Titration in homogener Lösung ein Gemisch von Chloroform und Methanol als Lösungsmittel empfohlen. Im vorliegenden Fall wurden vorgefertigte HYDRANAL<sup>®</sup>-Reagenzien der Firma *Riedel-de Haen* verwendet, als Lösungsmittel „Solvent CM“ und zur Titration „Titrant 2“.

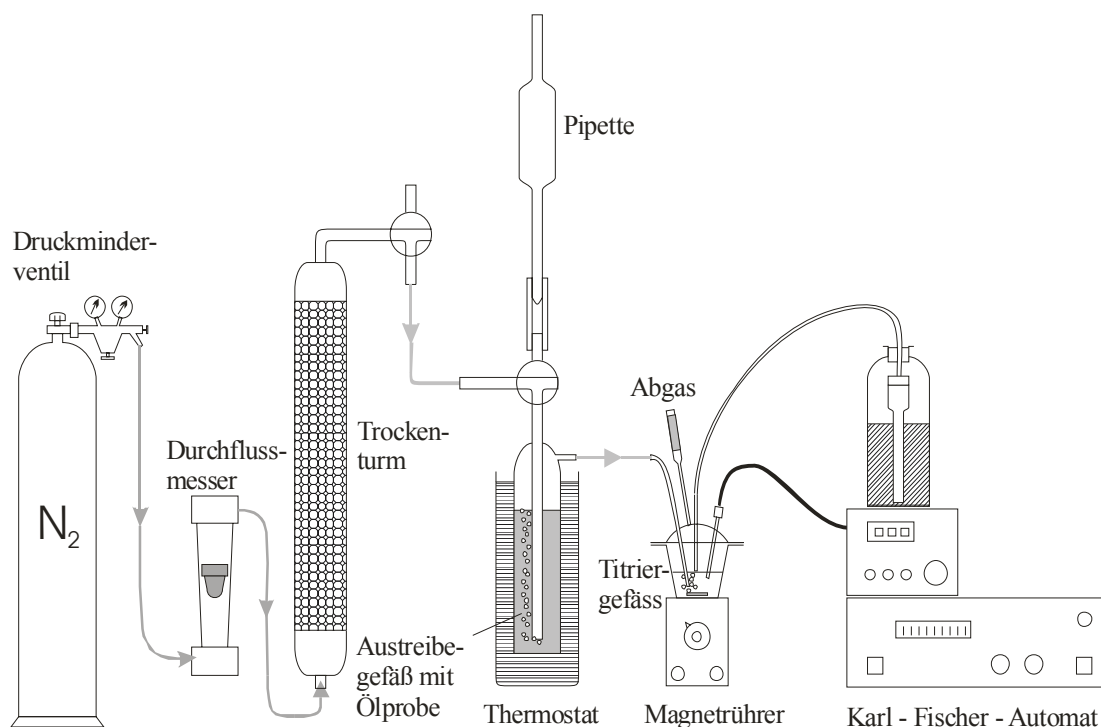


Abb. 17: Apparatur zur Karl-Fischer-Titration von Schmierölen (indirektes Verfahren)

### 3.6.3 Potentiometrisches Verfahren

Ein wesentlicher Parameter zur Charakterisierung von Schmierölen ist die Neutralisationszahl (NZ). Die Kenntnis der NZ eines Öls dient dazu, die korrosive Gefährdung von Werkstoffen und Bauteilen, die mit Schmierölen in Berührung kommen, einzuschätzen. Die Messverfahren zur Bestimmung der NZ erfassen den Gehalt an sauren oder alkalischen Bestandteilen in Ölen.

Die Definition des  $pH$ -Wertes nach Sørensen [63]

$$pH = -\lg a_{H^+} \quad (69)$$

( $a_{H^+}$  Aktivität der  $H^+$ -Ionen) beruht, wie aus der obigen Gleichung hervorgeht, auf in wässriger Phase befindlichen  $H^+$ -Ionen, die hydratisiert sind. In nichtwässrigen Medien ist diese definitionsgemäße Voraussetzung nicht erfüllt, da sich Hydrathüllen nur begrenzt ausbilden können. Dagegen ist mit einer Solvatisierung durch Ölbestandteile zu rechnen. Man kann in diesem Fall nicht von einem thermodynamisch definierten  $pH$ -Wert sprechen, sondern begnügt sich mit einem Messwert, der als Säuregrad oder allenfalls als Quasi- $pH$ -Wert zu bezeichnen ist. Die in wässrigen Lösungen übliche Messung des  $pH$ -Wertes kann also nicht ohne weiteres auf nichtwässrigen Medien angewandt werden, sondern

potentiometrische Untersuchungen können zeigen, ob und unter welchen Voraussetzungen die NZ mit dem Quasi-*pH*-Wert von Schmieröl korreliert.

Standardmethode zur Ermittlung der NZ sind auf Farbreaktionen beruhende Titrations [64]. Die Berechnung der Neutralisationszahl  $NZ(s)$  im sauren Bereich in Milligramm KOH pro Gramm Öl erfolgt nach der Beziehung:

$$NZ(s) = \frac{(V - V_B) \cdot f_{KOH} \cdot 56,1}{m_E} . \quad (70)$$

Es bedeuten  $V$  der Verbrauch an Kalilauge in ml,  $V_B$  der Verbrauch an Kalilauge in ml für den Blindwert,  $f_{KOH}$  ist die Molarität der Kalilauge und  $m_E$  ist die Einwaage der Ölprobe in g.

Die Titrationsverfahren besitzen neben dem hohen labortechnischen Aufwand zu deren Durchführung den Nachteil, kein elektrisches Ausgangssignal zu liefern. Daraus resultiert die Motivation zur Entwicklung potentiometrischer Verfahren für die Bestimmung der Alkalität von Ölen [65]. Verschiedene, von der *pH*-Messung in wässrigen Systemen abgeleitete elektrochemische Elektrodenanordnungen wurden hinsichtlich ihrer Eignung zur Bestimmung der Basizität und Acidität untersucht [66-68]. Zur potentiometrischen Bestimmung der Alkalität des Motorenöls befanden sich Mess- und Bezugselektrode in einer mit Messfluid gefüllten, temperierbaren Zelle. Die Potentialdifferenz zwischen Mess- und Bezugselektrode wurde mit einem *pH*-Meter Typ 764 *Multi Calimatic* (Firma Knick, Berlin) bestimmt. Aufgrund der geringen Leitfähigkeit des Messfluids und der daraus resultierenden Empfindlichkeit des Messsignals gegenüber äußeren elektromagnetischen Störfeldern erwies sich der Versuchsaufbau in einem Faraday-Käfig als notwendig.

Folgende Arten von Elektroden zur Messung des Quasi-*pH*-Wert sind in Ölen untersucht worden:

- konventionelle *pH*-Glaselektroden
- planare in Dickschichttechnik gefertigte Glaselektroden
- Antimonelektrode
- RuO<sub>2</sub>-Elektroden in polymerer Dickschichttechnik
- IrO<sub>2</sub>-Elektroden in polymerer Dickschichttechnik

Die zwei letztgenannten sind Metall-Metalloxid-Elektroden, deren Herstellungstechnologie eine vielfältige konstruktive Gestaltung der Sensoren ermöglicht. Einzelheiten zum Aufbau planarer Dickschicht-Glaselektroden sind in [69] angegeben, zu RuO<sub>2</sub>-Elektroden in [70] und zu IrO<sub>2</sub>-Elektroden in [71, 72].

Mit der Verwendung einer All-solid-state-Bezugselektrode wurde ein Bezugssystem eingesetzt, das gegenüber konventionellen Elektroden kein verschmutzungsempfindliches Diaphragma und keinen flüssigen Elektrolyten aufweist. Damit ist ein solches Bezugssystem lageunabhängig einsetzbar.

Entwicklungsbedarf besteht bei der Vermeidung von Auslaugungen des Festelektrolyten aus der Elektrodenoberfläche, die die Einsatzdauer der Bezugselektroden auf ca. 3 Monate begrenzt. Die Temperaturbeständigkeit der in polymerer Dickschichttechnik hergestellten planaren Metall-Metalloxid-Elektroden reicht für den Temperaturbereich bis 130°C, der für den Einsatz dieser Sensoren zur Online-Bestimmung der Gebrauchseigenschaften von Motorenölen erforderlich wäre, nicht aus. Deshalb müsste für weitere Untersuchungen die bisher auf polymerer Dickschichttechnik basierende Sensorpräparation durch die Cermet-Dickschichttechnik ersetzt werden, bei der keramische Pasten mit der geforderten erhöhten Temperaturbeständigkeit eingesetzt werden.



## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Einfluss verschiedener Versuchsparameter

#### 4.1.1 Signalamplitude

Wie in Kap. 3.2.2 bereits kurz erwähnt wurde, hat die Amplitude der Wechselspannung für den Signal-Rausch-Abstand und damit den erzielbaren relativen Fehler der Impedanzmessung entscheidenden Einfluss. Dieser Einfluss auf die Impedanzwerte in der Cole-Cole-Darstellung kann mit Abbildung 18 veranschaulicht werden. Die mit Signalamplituden von 50 mV bzw. 200 mV gemessenen Ortskurven weisen im Vergleich mit der Kurve bei 1000 mV deutlichere Streuungen auf. Die physikalisch sinnvolle Interpolation der Messpunkte im rechten Kurventeil (Frequenzbereich  $< 10$  Hz) ist in diesem Beispiel bei 50 mV Signalamplitude nicht mehr möglich. Für die weiteren Untersuchungen wurde mit der Signalamplitude von 500 mV gearbeitet.

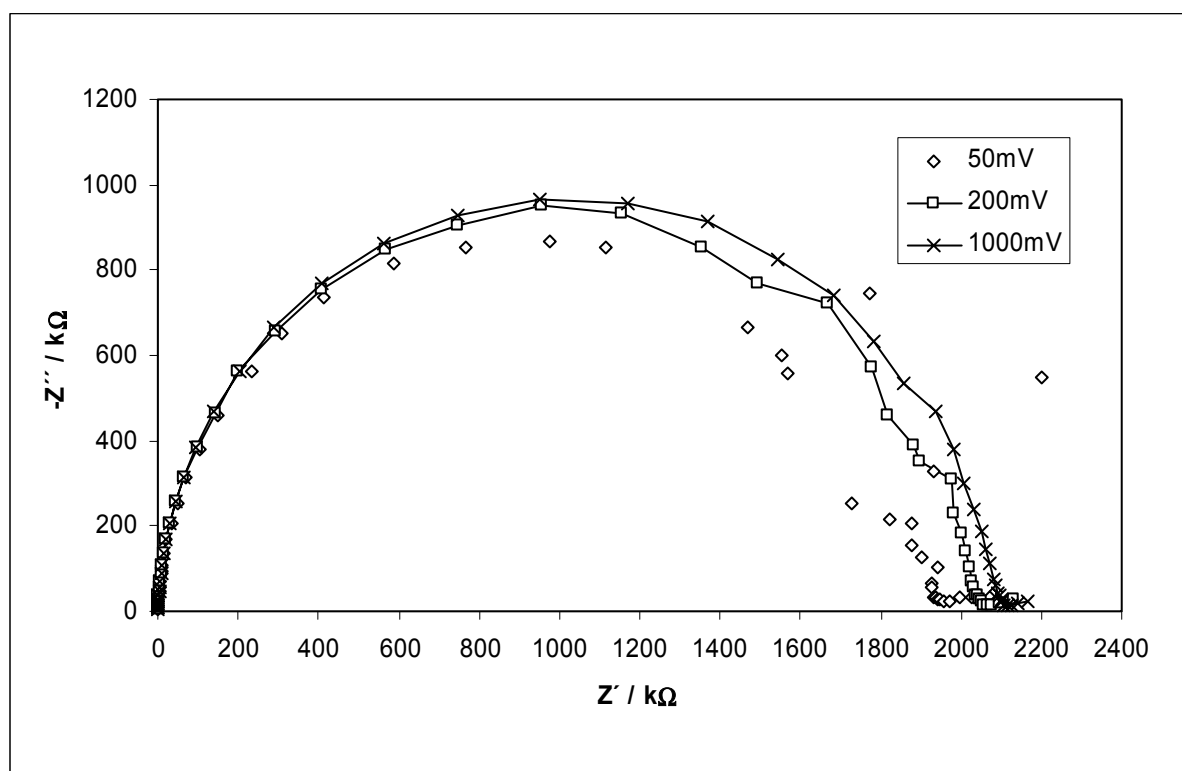


Abb. 18: Cole-Cole-Diagramm von Impedanzspektren (Ortskurven) bei Variation der Signalamplitude, Basisöl, Öltemperatur 30°C, konzentrischer Röhrensensoren (Beschreibung in Abschnitt 3.4.1)

### 4.1.2 Polarisationsspannung

In Abb. 19 ist der typische Verlauf von Ortskurven für ein Altöl bei Variation der Polarisationsspannung dargestellt. Während der 1. kapazitive Bogen ( $2,2 \text{ Hz} < \omega < 1 \text{ kHz}$ ) von der DC-Variation weitestgehend unbeeinflusst bleibt, zeigt der 2. Bogen ( $\omega < 2,2 \text{ Hz}$ ) eine ausgeprägte Abhängigkeit. Das bedeutet, dass der dem Volumeneffekt zugeordnete Teil der Impedanzmessung invariant gegenüber der Potentialvariation ist, während der dem Elektrodeneffekt zugeordnete Teil der Impedanzmessung potentialabhängig ist. Der am Koordinatenursprung auftretende induktive Bogen ( $\omega > 1 \text{ kHz}$ ) ist typisch für die Impedanzmessung bei hohen Frequenzen an Interdigitalstrukturen (Kap. 3.4.4). Die kammförmig ineinander greifenden Leiterbahnen weisen eine Vielzahl von gekrümmten Bereichen auf, in denen Spannungen auf induktivem Wege übertragen werden.

Außerdem tritt hier neben der für den Messeffekt nutzbaren Kapazität im Messfluid ein hoher Anteil an Streukapazitäten auf, der durch die Ausbreitung des elektrischen Feldes im Trägersubstrat der Interdigitalstruktur hervorgerufen wird. Das hat Auswirkungen auf die Form der Ortskurven in der Hinsicht, dass eine deutliche Abweichung von der idealen Halbkreisform auftritt und insbesondere die Realteilachse zwischen dem 1. und 2. kapazitiven Bogen durch diese nicht berührt wird.

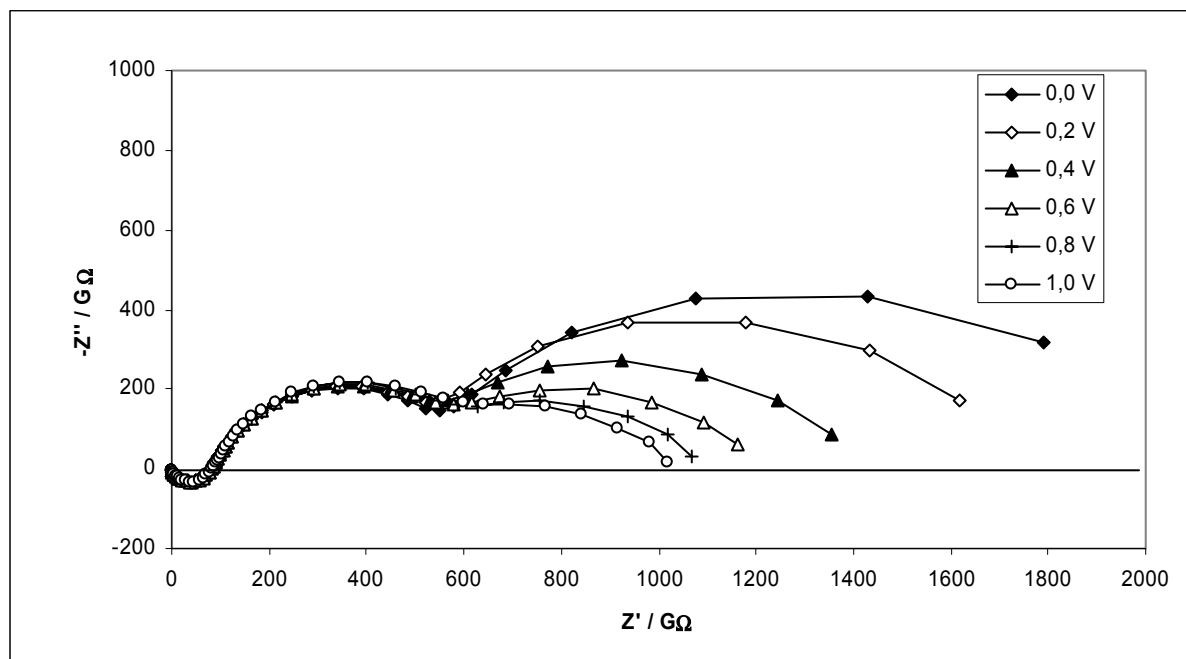


Abb. 19: Cole-Cole-Diagramm von Impedanzspektren (Ortskurven) bei Variation des Potentials (DC), Altöl, Öltemperatur  $90^\circ\text{C}$ , Interdigitalstruktur  $200\mu\text{m}$  (Beschreibung in Abschnitt 3.4.4)

Werte für Polarisierungsspannungen und Amplituden  $> 1$  V sollten nicht gewählt werden, weil hierbei mit elektrochemischen Effekten und Umsetzungen im Messfluid und an den Elektrodengrenzflächen zu rechnen ist, die Rückwirkungen auf die Stoffeigenschaften des Messfluids haben und dieses noch während des Messvorganges selbst verändern.

### 4.1.3 Elektrodenmaterial

Zur Ermittlung der Reproduzierbarkeit, des Driftverhaltens sowie der Exemplarstreuung wurde wiederholt ein ungebrauchtes Motorenöl (Basisöl) gemessen. In Abb. 20 sind die Veränderungen der Ortskurven eines Öls mit gleichbleibender Qualität bei Alterung von massiven Messingelektroden dargestellt. Während die Ortskurve der Impedanzwerte, gemessen mit neuen Elektroden ( $t = 0$ ) dem idealen Halbkreis nahekommt, flachen die Ortskurven mit zunehmender Einsatzdauer des Elektroden immer weiter ab. Nach 50 Tagen betragen die Impedanzwerte weniger als 50 % in Bezug auf die mit neuen Elektroden gemessenen Impedanzwerte. Messing ist in Öl im untersuchten Temperaturbereich offensichtlich kein inertes Material. Visuell sind Veränderungen an der Messingoberfläche an der Bildung einer dunklen Deckschicht zu erkennen. Röntgendiffraktometrische Phasenanalyse bestätigten die Vermutung der Ausbildung einer kristallinen Oxid- oder Sulfidschicht nicht, so dass die Schicht offenbar amorphe Struktur aufweist oder zu dünn ist.

Obwohl die Reproduzierbarkeit und das Driftverhalten der Sensoren mit vergoldeter Elektrodenoberfläche (Basismaterial Messing) besser als die des Sensors mit unbehandelten Messingelektroden ist, traten auch hier Drifterscheinungen und Unterschiede zwischen baugleichen Sensorexemplaren auf, deren Ursache im inhomogenen Aufbau der Elektroden mit unterschiedlicher Schichtdicke und Schichtdichtheit der Vergoldung liegen kann. Bedingt durch die Zylindergeometrie der für diese Untersuchungen verwendeten kapazitiven Anordnung lassen sich keine konstanten Schichtdicken für alle Bereiche der Elektrodenoberfläche realisieren. Eine weitere mögliche Fehlerquelle stellen unterschiedliche Strukturen des Kristallgefüges der aufgetragenen Beschichtung bis hin zu technologisch bedingten Einlagerung von Fremdstoffen dar.

Stabile Sensoreigenschaften wurden mit massiven Edelstahlelektroden erzielt. Hierbei sind die Vorteile eines im Untersuchungsmedium inertem Elektrodenmaterials mit der massiven Ausführung des Elektrodenkörpers kombiniert.

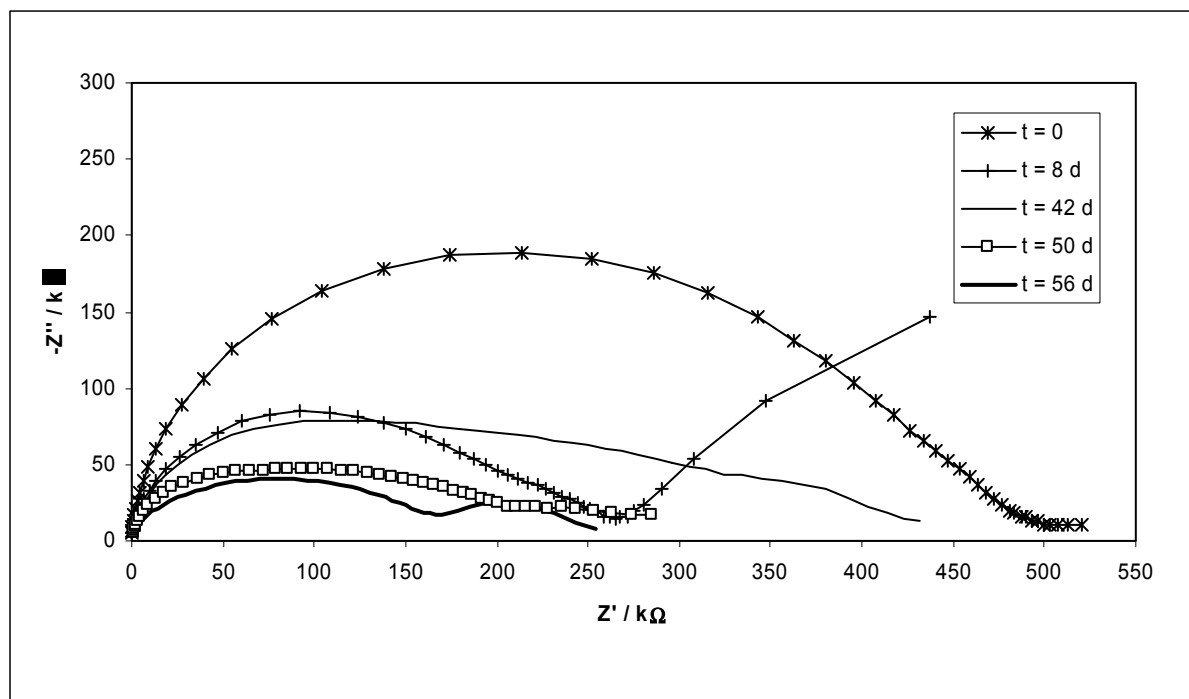


Abb. 20: Einfluss der Elektrodenalterung auf die Ortskurven von Basisöl bei 80°C  
Röhrensensoren mit Messingelektroden, 50 mV AC, 0 mV DC (Beschreibung in  
Abschnitt 3.4.1)

Die Abbildungen 21 bis 28 zeigen elektronenmikroskopische Ansichten der Plattensoberflächen in 1000facher Vergrößerung. Die Oberflächen der chemisch unbehandelten V4A-Stahlplatte (Abb. 21) und der unbehandelten Titanplatte (Abb. 22) weisen Spuren des mechanischen Bearbeitungsprozesses sowie einige feinkörnige Verunreinigungen auf. Die anodisch oxidierten Oberflächen der Titanplatten (Abb. 23 und 24) zeigen deutliche grobkörnige Erhebungen. Die Topologie der Oberfläche ist durch die anodische Oxidation erwartungsgemäß verändert worden, es kann von einer Vergrößerung der Oberfläche ausgegangen werden. Die topologischen Strukturen der Elektrodenoberfläche bewirken Veränderungen im plattennahen Bereich des elektrischen Feldes, insbesondere Abweichungen vom homogenen Feldlinienverlauf.

Bei den Ansichten der Elektrodenplatten aus Aluminium treten die mechanischen Bearbeitungsspuren gegenüber der anisotropen Struktur der aufgetragenen Oxidschicht in den Hintergrund. Soweit es aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu entnehmen ist, führt die Einwirkung von Oxalsäure (Abb. 25 und 26) gegenüber  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu einer weniger starken Veränderung der ursprünglichen Oberflächenstruktur. Sowohl bei der anodischen Oxidation von reinem Aluminium (Abb. 25 und 26) wie auch von legiertem

Aluminium (Abb. 27 und 28) führt die Verwendung von Oxalsäure zu größeren Strukturen, während aus der Verwendung von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  feinere Strukturen resultieren.

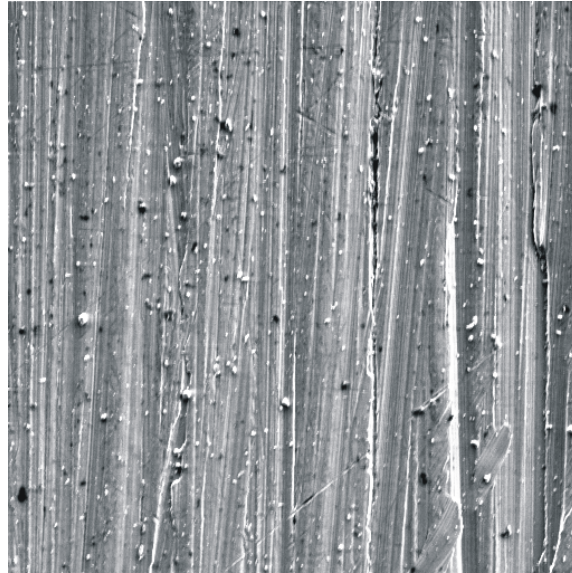


Abb. 21: REM-Aufnahme einer Elektrodenplatte aus V4A-Stahl (Platte Nr. 8),  
1000x Vergrößerung, Sekundärelektronen, 15 kV

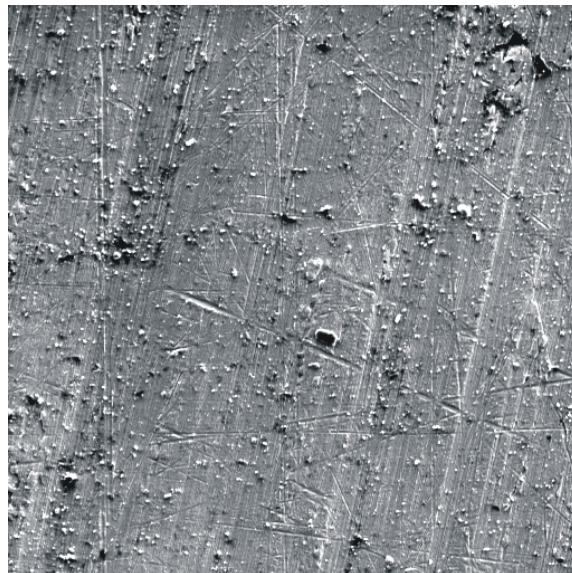


Abb. 22: REM-Aufnahme einer Elektrodenplatte aus Titan, unbehandelt (Platte Nr. 7),  
1000x Vergrößerung, Sekundärelektronen, 15 kV

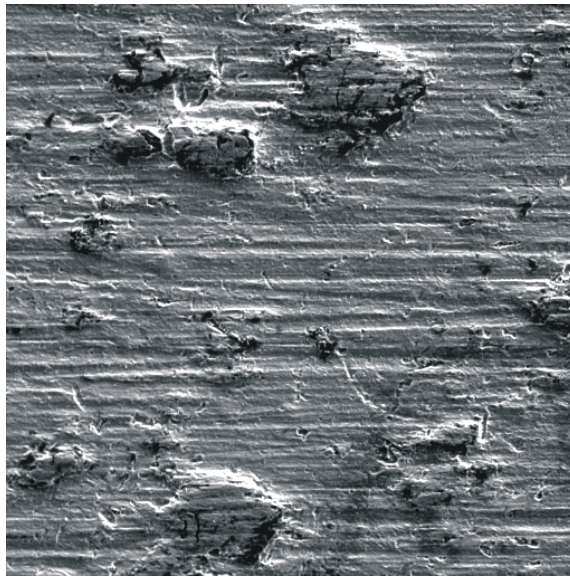


Abb. 23: REM-Aufnahme einer Elektrodenplatte aus Titan, anodisch oxidiert in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Platte Nr. 5), 1000x Vergrößerung, Sekundärelektronen, 15 kV

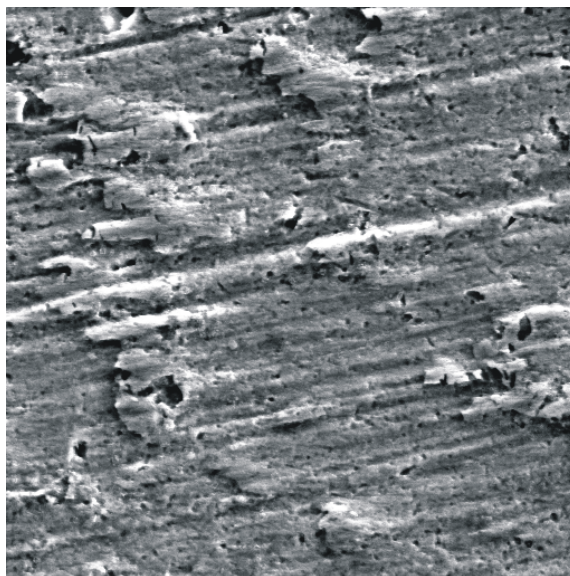


Abb. 24: REM-Aufnahme der Elektrodenplatte aus Titan, anodisch oxidiert in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Platte Nr. 6), 1000x Vergrößerung, Sekundärelektronen, 15 kV



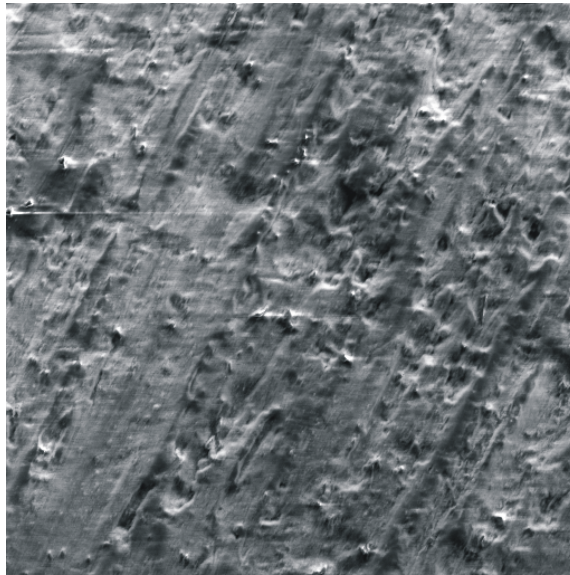


Abb. 25: REM-Aufnahme einer Elektrodenplatte aus Aluminium, anodisch oxidiert in Oxalsäure (Platte Nr. 4), 1000x Vergrößerung, Sekundärelektronen, 15 kV

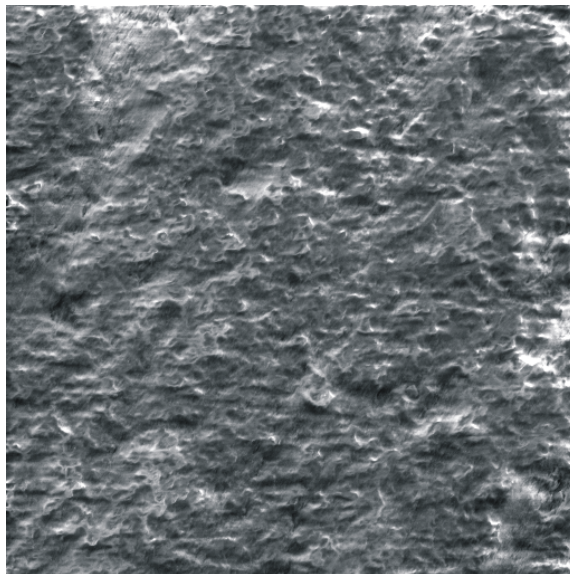


Abb. 26: REM-Aufnahme einer Elektrodenplatte aus Aluminium, anodisch oxidiert in  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (Platte Nr. 3), 1000x Vergrößerung, Sekundärelektronen, 15 kV

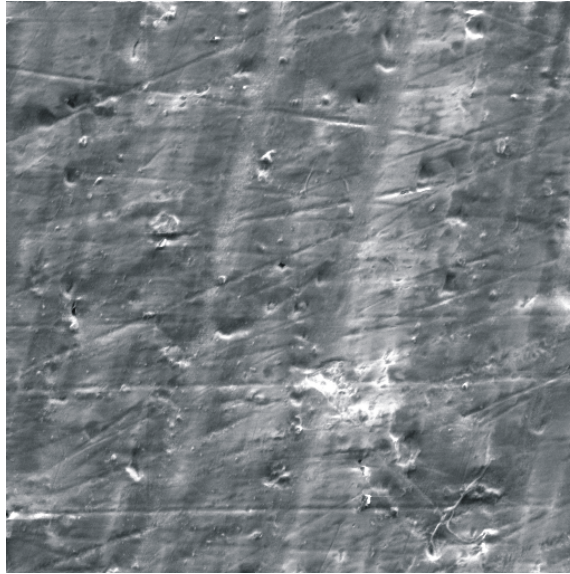


Abb. 27: REM-Aufnahme einer Elektrodenplatte aus legiertem Aluminium, anodisch oxidiert in Oxalsäure (Platte Nr. 2), 1000x Vergrößerung, Sekundärelektronen, 15 kV

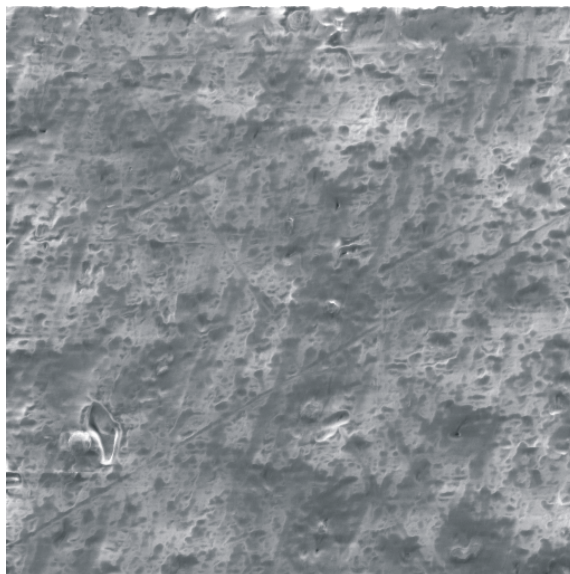


Abb. 28: REM-Aufnahme einer Elektrodenplatte aus legiertem Aluminium, anodisch oxidiert in  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (Platte Nr. 1), 1000x Vergrößerung, Sekundärelektronen, 15 kV



#### 4.1.4 Elektrodengeometrie und Füllstand

Mit der kapazitiven Messanordnung mit planparallelen, verschiebbaren kreisförmigen Elektrodenplatten (Kap. 3.4.2) wurde der Einfluss des Plattenabstandes auf die Impedanzmessung untersucht. So zeigt Abb. 29 den erwarteten Anstieg des Betrages der Impedanz  $|Z|$  mit zunehmendem Plattenabstand  $a$ . Dieses Verhalten tritt im gesamten Frequenzbereich der Impedanzmessung von 0,01 Hz bis 5 kHz auf. Bei der Messfrequenz 50 Hz und deren Vielfachen tritt eine Störung des gleichmäßigen Kurvenverlaufes bei Plattenabständen  $a \geq 5$  mm auf. Hier treten aufgrund der hohen Moduluswerte nur noch so kleine Messströme auf, dass der Signal-Rauschabstand zur 50-Hz-Netzfrequenzeinstreuung nicht mehr ausreicht.

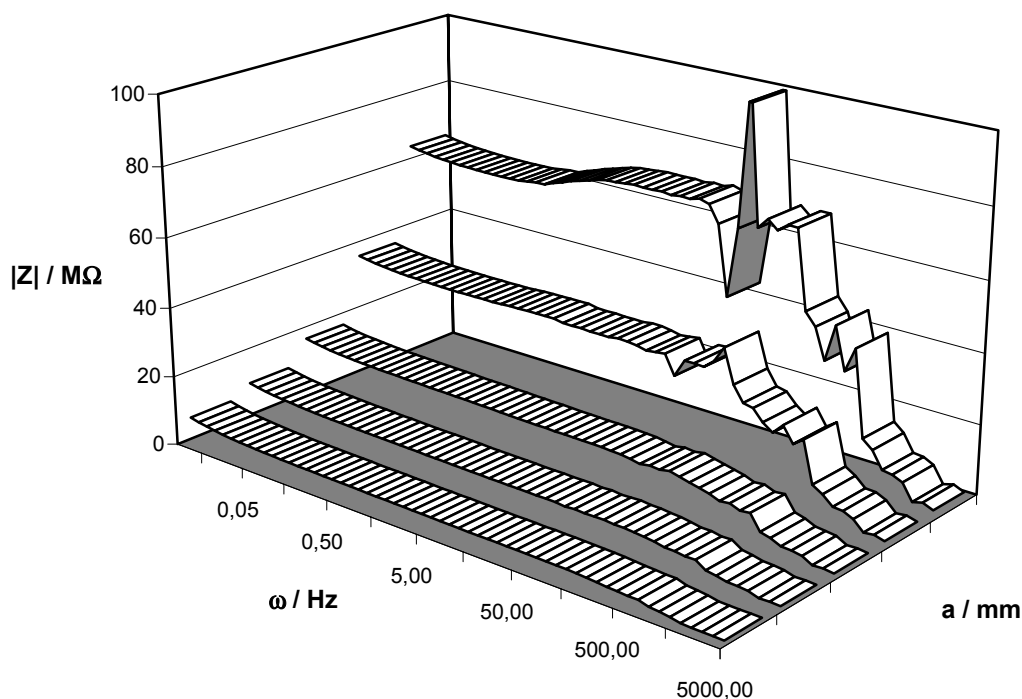


Abb. 29: Der Modulus der Impedanz  $|Z|$  in Abhängigkeit der Messfrequenz bei Variation des Plattenabstandes  $a$  in einer Messkammer mit planparallelen kreisförmigen Platten, Öl 15W-40,  $\vartheta = 30^\circ\text{C}$

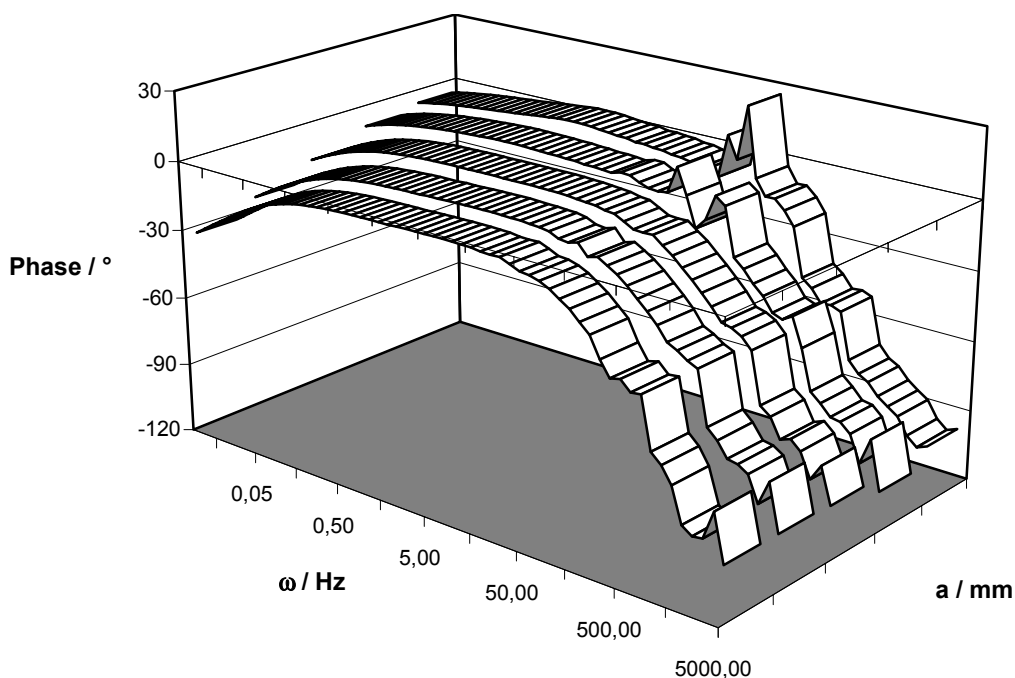


Abb. 30: Phase  $\varphi$  der Impedanz in Abhängigkeit der Messfrequenz bei Variation des Plattenabstandes  $a$  in einer Messkammer mit planparallelen kreisförmigen Platten, Öl 15W-40,  $\vartheta = 30^\circ\text{C}$

Ähnliche Auswirkung ruft die Netzfrequenzstörung auf die Messung der Phase  $\varphi$  (Abb. 30) hervor. Hier ist die Abhängigkeit der Kurven von dem Plattenabstand  $a$  weniger stark ausgeprägt. Im Frequenzbereich unter 0,1 Hz weicht die Phase bei kleinen Plattenabständen zunehmend von der Nulllage ab. Ursache dafür sind die bei kleinen Frequenzen auftretenden Elektrodeneffekte, die eine Abweichung vom ideal ohmschen Verhalten mit Phase  $\varphi = 0$  zwischen Spannung und Strom im Messfluid bewirken.

Eine Eigenheit der in Abschnitt 3.4.3 beschriebenen Messanordnung mit planparallelen quadratischen Platten ist eine Streufeldkapazität, welche zur fluidbeeinflussten Messkapazität parallel auftritt. Diese resultiert aus der kapazitiven Anordnung, die über die an den jeweiligen Plattenrückseiten befindlichen, mit Teflon als Dielektrikum gefüllten Kondensatoren wirkt (Abb. 13a). Als Gegenelektrode fungiert hier die metallische Gehäusewandung, deren zwei Teile miteinander kurzgeschlossen sind. Schaltungstechnisch ergibt sich somit eine der fluidbestimmten Nutzkapazität parallel geschaltene Reihenschaltung zweier kapazitiver Elemente (Abb. 13b). Dementsprechend weisen die Ortskurven in Abb. 31 für jede Öltemperatur zwei Halbkreisbögen auf.

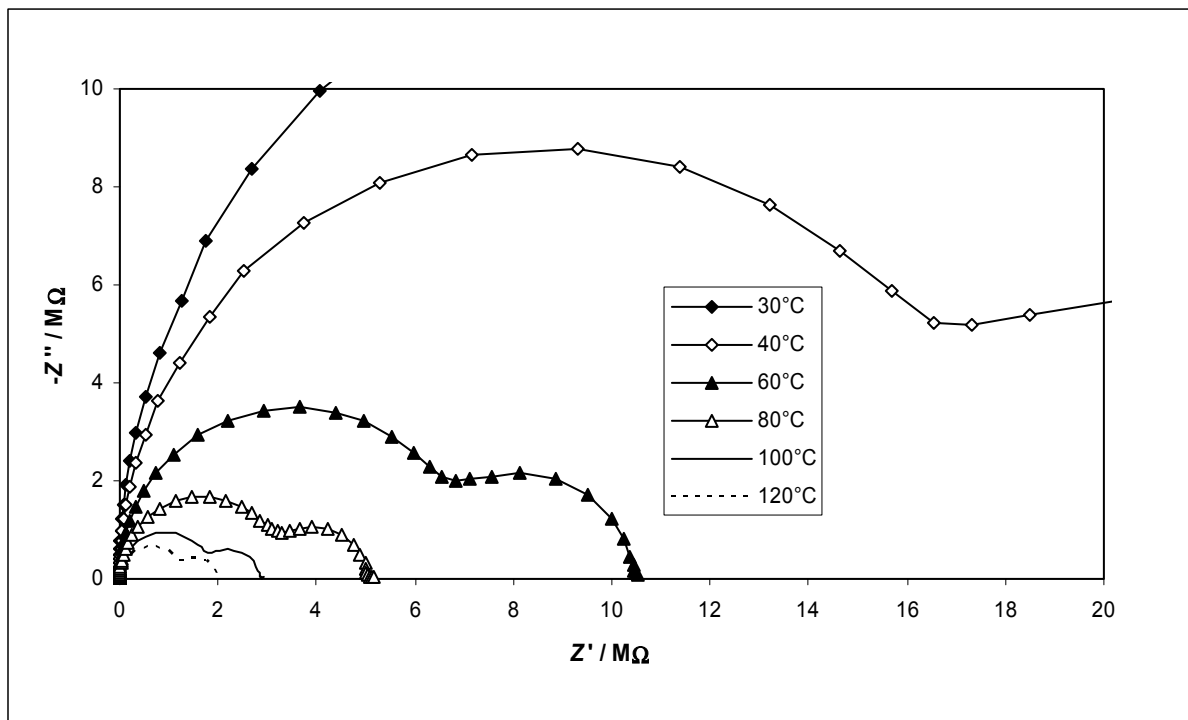


Abb. 31: Cole-Cole-Diagramm (Ortskurven) von Frischöl 0W-30 bei Variation der Öltemperaturen, Messkammer mit quadratischen Elektrodenplatten (Edelstahl), 500 mV AC, 0 mV DC

Transformiert man die in Abb. 31 gezeigten Impedanzwerte nach Gleichung 44 in komplexe Admittanzen  $Y$ , ergeben sich die in Abb. 32 dargestellten Ortskurven. Allen Admittanzkurven gemeinsam ist der Verlauf entlang der reellen Achse  $Y'$  mit steigenden Frequenzwerten bis hin zu ca. 100 Hz. Oberhalb dieser Messfrequenz knicken die Kurvenverläufe fast senkrecht mit stark zunehmendem Imaginärteil der Admittanz  $Y''$  ab. Hierbei ist zu beachten, dass in Abb. 32 unterschiedliche Skalierung für Realteil- und Imaginärteilachse gewählt wurden, um Unterschiede in den  $Y'$ -Werten stark überhöht (ca. 100fach) darstellen zu können.

Im Vergleich der unterschiedlichen Öltemperaturen erscheinen die Kurvenverläufe entlang der Realteilachse parallelverschoben, wobei erwartungsgemäß mit steigender Temperatur ein höheres Niveau der Admittanzwerte gemessen wird (vgl. Abschnitt 4.2.1).

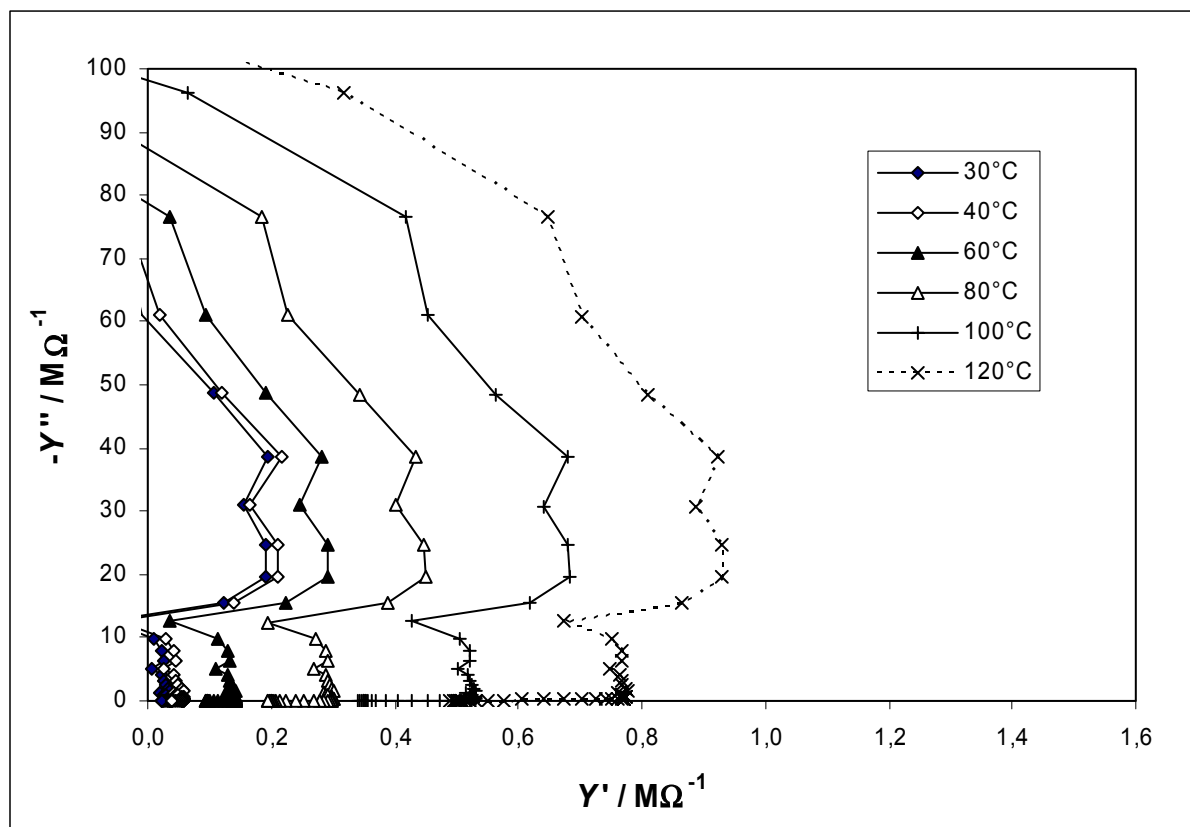


Abb. 32: Ortskurven der Admittanz  $Y$  von Frischöl 0W-30 unter Variation der Öltemperatur, Messkammer mit quadratischen Elektrodenplatten (Edelstahl), 500 mV AC, 0 mV DC

Bedingt durch die vertikale Lage des Messvolumens lassen sich an der hier beschriebenen Messanordnung günstig der Einfluss des Füllstandes untersuchen. Der Messraum ist hierbei teilweise von einer Gasphase über dem eigentlichen Messfluid ausgefüllt. Diese Gasphase wird bei niedrigen Messtemperaturen von Umgebungsluft gebildet und weist bei höheren Messtemperaturen einen zunehmenden Anteil leicht flüchtiger Bestandteile des Messfluids auf. Da die genaue Zusammensetzung und die dielektrischen Eigenschaften dieser Gasphase weitestgehend unbestimmt sind, wurde in den hier beschriebenen Untersuchungen eine vollständige Füllung des Messvolumens mit der flüssigen Phase angestrebt.

In Abb. 33 sind die Ortskurven der Impedanz für verschiedene Öl-Gasfüllungen dargestellt. Die Kurve „0 ml“ zeigt die Verhältnisse im nur mit Luft gefüllten Messvolumen. Die Impedanzwerte liegen erwartungsgemäß mehrere Zehnerpotenzen über den Werten mit anteiliger Ölfüllung, so dass sie bei der Skalierung der Diagrammachsen unberücksichtigt bleiben. Daher sei auf die in Abb. 33 nicht ersichtliche Anordnung der Impedanzwerte in einem einfachen Halbkreisbogen lediglich hingewiesen. Von diesem Halbkreisbogen weichen die Kurvenformen mit zunehmenden Anteil der Ölphase zunehmend ab, bis schließlich eine

deutliche Auftrennung in zwei angrenzende Bögen zu beobachten ist. Diese Kurvenform stellt sich ab Füllmengen von ca. 6 ml ein. Bei dieser Füllung sind dann die im Ersatzschaltbild (Abb. 13b) dargestellten Verhältnisse erreicht.

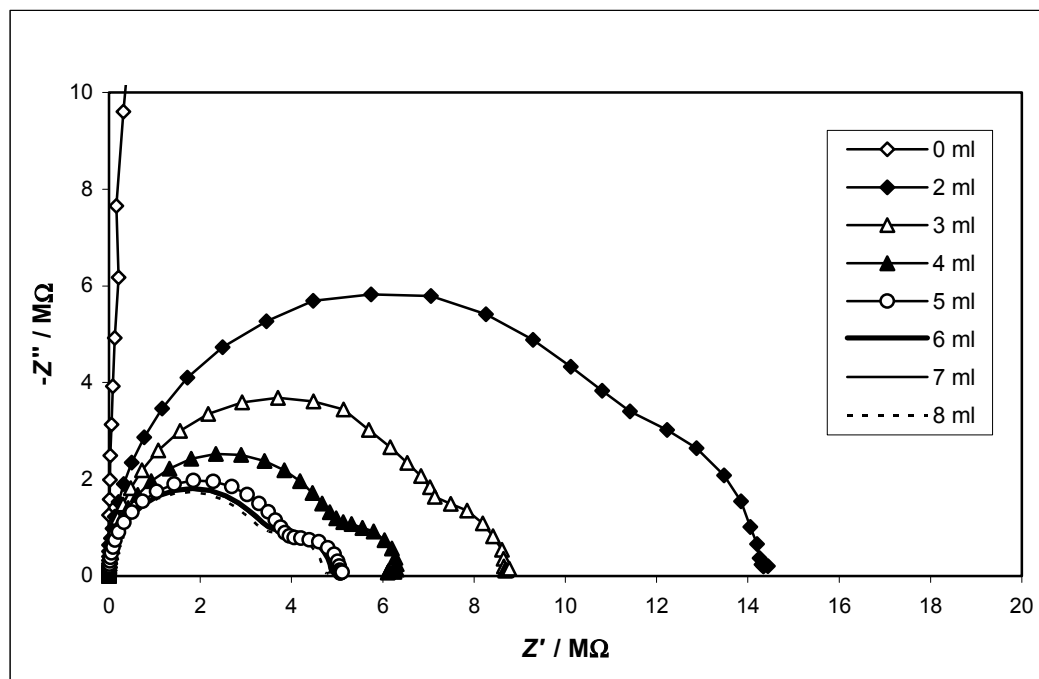


Abb. 33: Cole-Cole-Diagramm (Ortskurven) von Frischöl 0W-30 bei Variation der Ölfüllung, Messkammer mit quadratischen Elektrodenplatten (Edelstahl), 100 mV AC, 0 mV DC

## 4.2 Modellsysteme

### 4.2.1 Impedanzwerte in Abhängigkeit von der Temperatur

Alle untersuchten Messfluide zeigen die für Schmieröle erwartete exponentielle Abhängigkeit der kinematischen Viskosität von der Temperatur. In Abbildung 34 sind die Temperaturgänge der kinematischen Viskosität  $\nu$  von zwei Schmierölen gegenübergestellt. Das Öl mit der höherwertigen Viskositätsklasse SAE 10W-40 [73] zeigt im Vergleich mit dem Öl der Viskositätsklasse SAE 15W-40 eine geringere Differenz der Viskositätswerte zwischen den Temperaturgrenzen. Hier soll zunächst die Temperaturabhängigkeit der kinematischen Viskosität und der Impedanzwerte für verschiedene Messfluide verglichen werden.

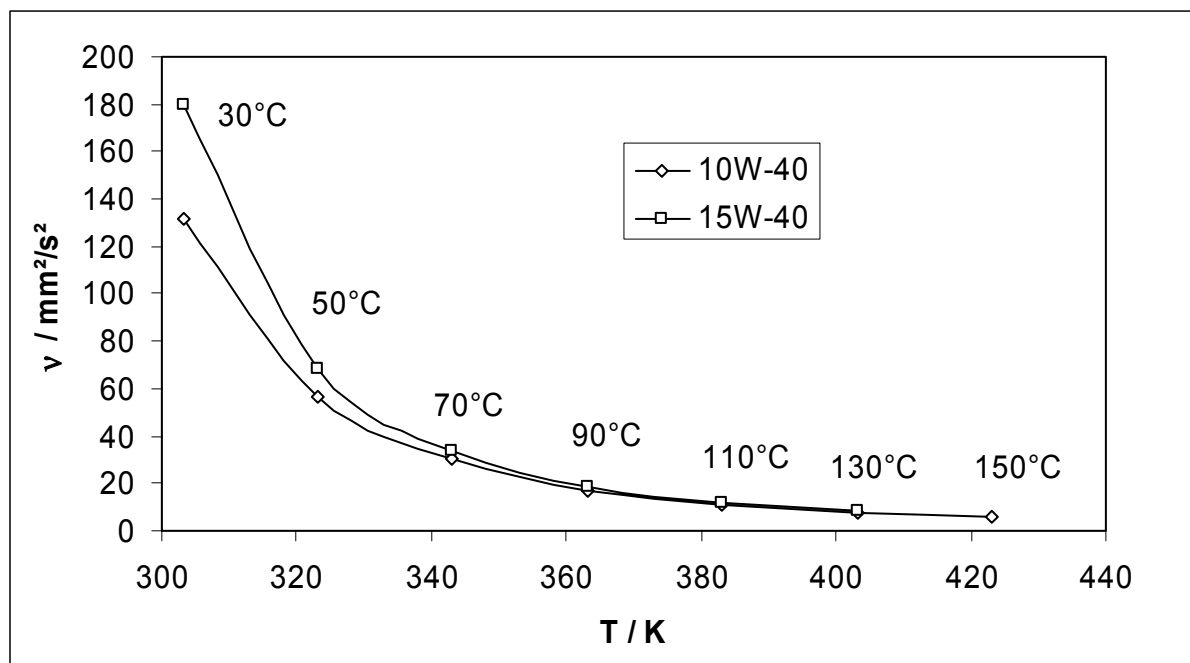


Abb. 34: Temperaturabhängigkeit der kinematischen Viskosität von Motorenölen unterschiedlicher Viskositätsklassen

Der Einfluss der Temperatur auf die Ölviskosität spiegelt sich naturgemäß in Messwerten wider, die impedanzspektroskopisch ermittelt werden. Trägt man beispielsweise den Betrag des komplexen Widerstandes  $|Z|$  (Modulus) bei der Frequenz 0,1 Hz über verschiedenen Öltemperaturen auf, so ergeben sich ebenfalls exponentiell abfallende Kurvenverläufe (Abb. 35). Dies lässt sich mit der Tatsache erklären, dass der Wert des Modulus bei der Frequenz von 0,1 Hz den Gleichstromwiderstand repräsentiert [56], und zwar aus folgenden Gründen: Der Realteil der komplexen Impedanz für die kleine Messfrequenz  $\omega_m$  geht bei gleichzeitig gegen Null gehendem Imaginärteil des komplexen Widerstandes in den Wert des Gleichstromwiderstandes  $R$  über (Gleichung 71), und die Phasenverschiebung  $\varphi$  zwischen Spannung und Strom verschwindet (Gleichung 72):

$$\lim_{\omega_m \rightarrow 0} |Z| = R \quad (71)$$

$$\lim_{\omega_m \rightarrow 0} \varphi = 0 \quad (72)$$

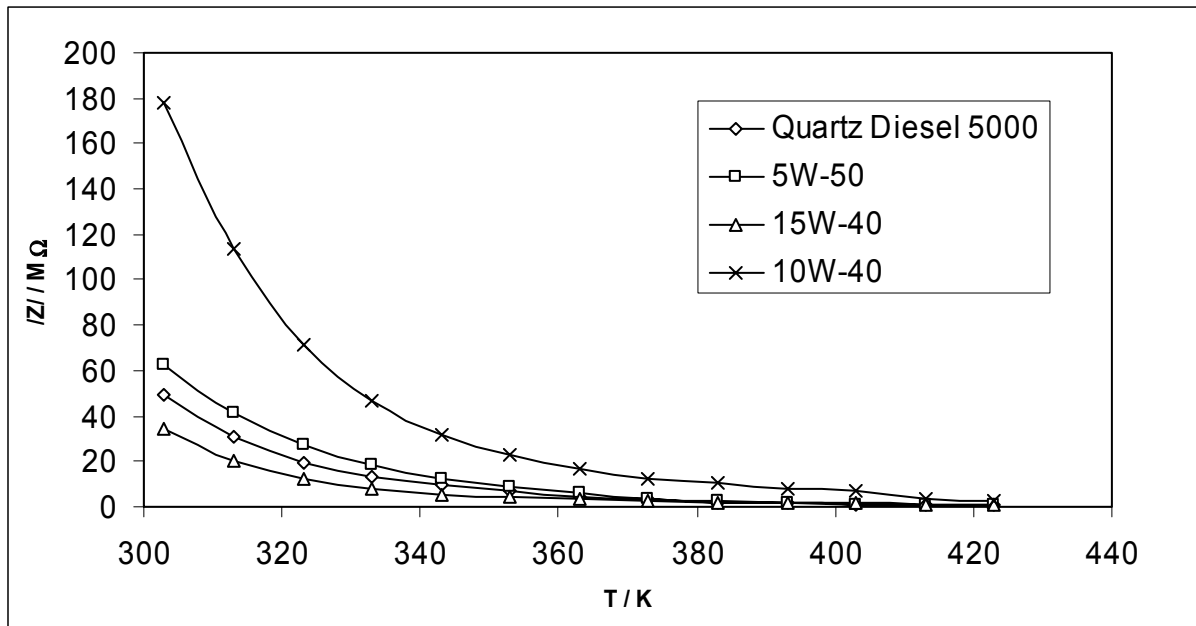


Abb. 35: Temperaturverhalten des Modulus verschiedener Motorenöle bei 0,1 Hz, Messkammer mit quadratischen Elektroden (Edelstahl/Titan), Plattenabstand 3 mm

Die Korrelation der Impedanzwerte mit der Öltemperatur basiert auf dem Effekt, dass eine hohe Viskosität bei niedrigen Temperaturen dem Ladungsträgertransport einen höheren Widerstand entgegen setzt als eine sich bei höherer Temperatur ergebende niedrigere Viskosität. So können aus Messungen des Gleichspannungswiderstandes wesentliche Informationen über rheologische Eigenschaften der zu untersuchenden Öle gewonnen werden. In [74] werden in einer Modellbetrachtung im elektrischen Feld wandernde Ionen mit Kugelform angenommen. Die Kugelform wird durch die bei niedrigen Temperaturen ausgebildete Solvathülle aus Detergenzien hervorgerufen, die eine sphärische Anordnung der Micellen bewirken [75]. Somit stellt sich ein Kräftegleichgewicht zwischen der elektrostatischen Kraft  $\vec{F}_{el,i}$  im Feld  $\vec{E}$  auf ein Ion der Sorte  $i$  und der Stokesschen Reibungskraft  $\vec{F}_{St,i}$  bei gleichförmiger geradliniger Bewegung mit der Geschwindigkeit  $\vec{w}_i$  ein:

$$\vec{F}_{el,i} = z_i e_0 \vec{E} = 6\pi r_i \eta \vec{w}_i = \vec{F}_{St,i} . \quad (73)$$

$z_i$  ist die Ladungszahl,  $r_i$  der Ionenradius der Ionensorte  $i$  und  $e_0$  die Elementarladung. Die Beweglichkeit der Ionen  $u_i$  im elektrischen Feld ist mit folgender Definition gegeben:

$$u_i = \left| \frac{\vec{w}_i}{\vec{E}} \right| . \quad (74)$$

Die Ionenbeweglichkeit geht in die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma$  aus der Summe der Beiträge  $\sigma_i$  der Ionensorten  $i$  gemäß:

$$\sigma = \sum_i \sigma_i = F \sum_i z_i u_i c_i, \quad (75)$$

wobei  $F$  die Faraday-Konstante sowie  $c_i$  die Konzentration der Ionen  $i$  mit der Beweglichkeit  $u_i$  ist. Damit ergibt sich der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit  $\sigma$  und dynamischer Viskosität  $\eta$  nach Gleichung (26)

$$\sigma = F \sum_i \frac{z_i^2 e_0 c_i}{6\pi r_i \eta} = \frac{F e_0}{6\pi \eta} \sum_i \frac{z_i^2 c_i}{r_i}. \quad (76)$$

Da der zur Leitfähigkeit  $\sigma$  reziproke spezifische Widerstand  $\rho$  über einen Geometriefaktor  $f_{geo}$  einer experimentellen mit dem Gleichstromwiderstand  $R$  gemäß Gleichung (77) verknüpft ist

$$\rho = f_{geo} R, \quad (77)$$

kann der Gleichstromwiderstand nach Gleichung (78) berechnet werden

$$R = \frac{6\pi \eta f_{geo}}{F e_0 \sum_i \frac{z_i^2 c_i}{r_i}}. \quad (78)$$

Der Geometriefaktor  $f_{geo}$  ist beispielsweise im einfachen Fall zweier im Abstand  $a$  angeordneter Elektrodenplatten der Fläche  $A$  (Versuchsanordnung mit planparallelen Elektroden nach Abschnitt 2.5.2)

$$f_{geo} = \frac{a}{A}. \quad (79)$$

Die Modellvorstellung, die zu Gleichung (76) bzw. (77) führt, wird mit steigender Temperatur durch den zunehmenden Einfluss der Brownschen Molekularbewegung gestört. Dadurch kommt es zum einen zu Abweichung von der Kugelform der Micellen und ihrer geradlinig gleichförmigen Bewegung.

Wie die Impedanzwerte, so zeigen auch die charakteristischen Kreisparameter eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. So sinkt der spezifische Widerstand des Frischöls *Aral Basic Tronic* von  $1,1 \times 10^7 \Omega\text{m}$  bei  $30^\circ\text{C}$  auf  $6,4 \times 10^5 \Omega\text{m}$  bei  $120^\circ\text{C}$ .

Im Abb. 36 sind die Messpunkte dargestellt, denen die sogenannten charakteristischen Frequenzen  $\omega_S$  und  $\omega_K$  zugeordnet sind. Im folgenden soll also nicht die Temperaturabhängigkeit der Impedanzwerte selbst sondern die Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Frequenzen untersucht werden.



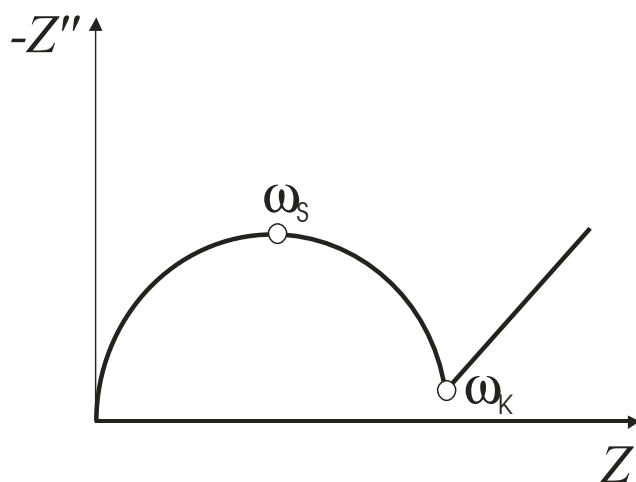


Abb. 36: Lage der Messpunkte im Cole-Cole-Diagramm, denen die Frequenzen  $\omega_s$  und  $\omega_k$  zugeordnet sind

Die Frequenz  $\omega_s$  des Scheitelpunktes des 1. kapazitiven Halbkreisbogens (dieser Messpunkt entspricht dem Impedanzwert bei  $45^\circ$  Phasenlage im idealen Halbkreis) zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit (Abb. 37).

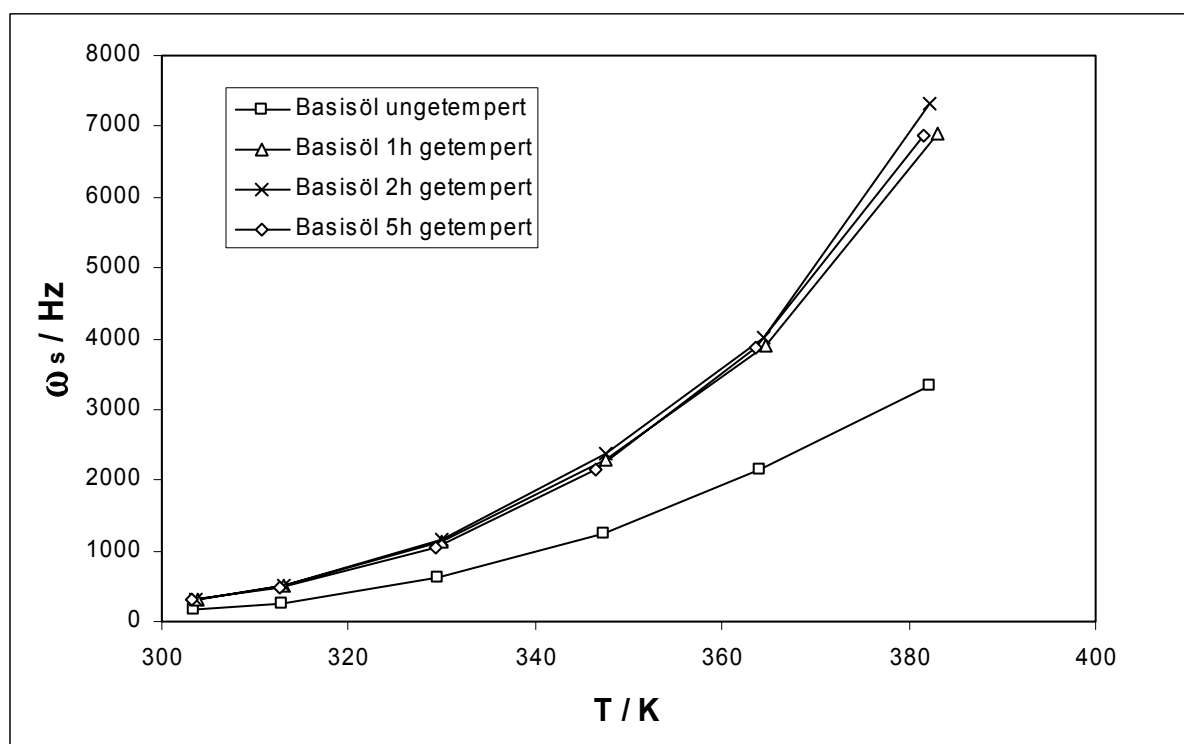


Abb. 37: Temperaturverhalten der Scheitelfrequenz  $\omega_s$  im 1. kapazitiven Bogen für vier verschiedene Schmieröle

Die Temperaturabhängigkeit der bei 150°C getemperten Öls ist wesentlich ausgeprägter als bei dem unbelasteten Frischöl. Der Vergleich der Kurven unterschiedlich lange getempertes Ölproben (1 h, 2 h und 5 h) zeigt dagegen keinen signifikanten Unterschied. Offensichtlich tritt die Veränderung im Öl schon bei Temperzeiten <1 h ein. Um eine höhere Frequenzauflösung als die durch die diskreten Messfrequenzen vorgegebene (10 Messfrequenzen pro Dekade) zu erzielen, wurden die dargestellten Werte durch Interpolation aus dem Scheitelwert und dessen zwei Nachbarn bestimmt.

In Abb. 38 ist die Frequenz  $\omega_K$  der Knickstelle zwischen Bulk- und Elektrodeneffekt (lokales Minimum von  $-Z''$ ) über der Temperatur dargestellt. Wie in Abb. 37 ergibt sich eine ähnlich starke Temperaturabhängigkeit der Frequenz. Wiederum zeigen das getemperte Öl eine größere Temperaturabhängigkeit. Im Vergleich der Kurven von Ölen mit unterschiedlicher Temperzeit zeigt sich hier die Tendenz, dass mit steigender Temperzeit die Temperaturabhängigkeit zunimmt.

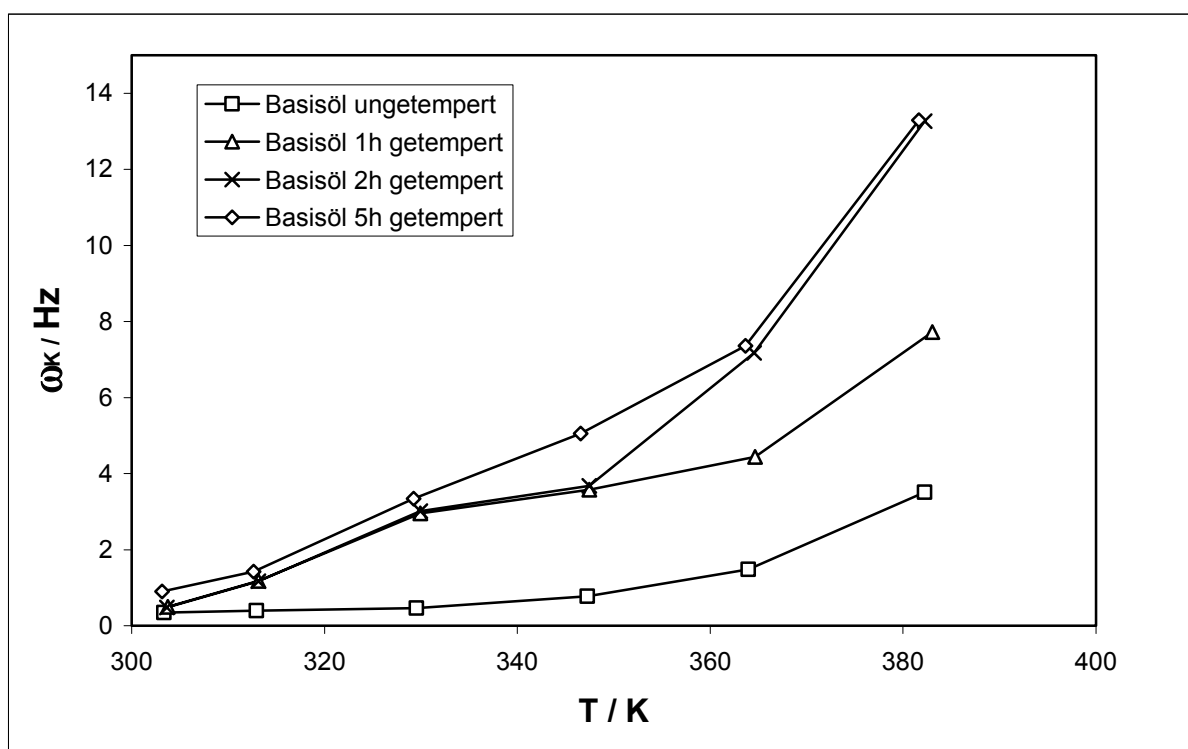


Abb. 38: Temperaturverhalten der Knickfrequenz  $\omega_K$  zwischen 1. kapazitivem Bogen und dem Teil der Ortskurve, der die Elektrodenphänomene widerspiegelt, für vier verschiedene Schmieröle

Wie in Abschnitt 3.5.1.2 ausgeführt, finden bei Temperung von Frischölen bei 150°C thermische Zersetzungen von Ölkomponten statt, die bereits nach kurzer Zeit zu einer

Veränderung der Ölqualität führen. Motorenöle werden mit Additiven (u.a. Viscosity Modifiers) legiert, die die per se vorhandene Temperaturabhängigkeit mindern [76, 77]. An dem getemperten Öl nimmt als impedanzspektroskopisch messbares Zeichen der Schädigung die Temperaturabhängigkeit der betrachteten charakteristischen Frequenzen zu.

Die Zahlenwerte der Frequenzen  $\omega_K$  sind um Größenordnungen kleiner als die der  $\omega_S$ . Das hat zum einen direkten Einfluss auf die Größe des relativen Fehlers, der bei  $\omega_S$  im Bereich von 1% liegt und bei  $\omega_K$  im Bereich von 20 %. Zum anderen resultiert die relativ hohe Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Knickfrequenz  $\omega_K$  aus den niedrigen Absolutwerten des Imaginärteils  $Z''$  in der Nähe des Knickpunktes im Cole-Cole-Diagramm.

Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Impedanzwerte ist ein relatives Verfahren bzgl. der Impedanzwerte. Tritt ein konstanter systematischer Fehler  $\Delta Z$  auf, der nicht durch die Öleigenschaften bedingt ist und keine eigene Temperaturabhängigkeit aufweist, führt er zu keinem Fehler in der Berechnung von Temperaturgradienten. Somit haben eine Reihe von Fehlereinflüssen keine direkten Auswirkungen auf die weitere Berechnungen wie die Ermittlung der Arrheniusschen Aktivierungsenergie (Abschnitt 2.4).

Für einige Untersuchungen erwies es sich als zweckmäßig, eine Temperaturkorrektur der Impedanzwerte durchzuführen [80]. Ein mit steigender Öltemperatur exponentieller Abfall von  $Z$  kann nach folgender Gleichung approximiert werden, deren mathematische Struktur der Gleichung der Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie ähnelt (vgl. Gl. 45):

$$Z = Z_0 + A_1 \cdot e^{\frac{T_0 - T}{T}} \quad (80)$$

wobei  $Z_0$ ,  $A_1$ ,  $T_0$  und  $T_1$  Approximationsparameter sind. Durch Wahl einer willkürlichen Bezugstemperatur  $T_B$  wird nach Gleichung 81 ein Korrekturfaktor  $K_T$  bestimmt, mit dem alle bei  $T$  gemessenen Impedanzwerte  $Z_{T,i}$  der Ölqualitäten  $i$  auf das Temperaturniveau von  $T_B$  normiert werden:

$$K_T = \frac{|Z_{B,0}|}{|Z_{T,0}|} \quad (81)$$

$Z_{B,0}$  und  $Z_{T,0}$  sind dabei Impedanzwerte, die das Basisöl bei den Messtemperaturen  $T_B$  bzw.  $T$  aufweist. Die auf die Bezugstemperatur  $T_B$  normierten Impedanzwerte  $Z_{B,i}$  werden nach Gleichung 82 berechnet:

$$Z_{B,i} = K_T \cdot Z_{T,i} \quad (82)$$

In Abb. 39 sind Impedanzwerte einer Messung unnormiert und in Abb. 40 auf die Bezugstemperatur  $T_B = 300$  K normiert gegenübergestellt. Die Korrekturfaktoren  $K_T$  sind in der Legende aufgeführt.

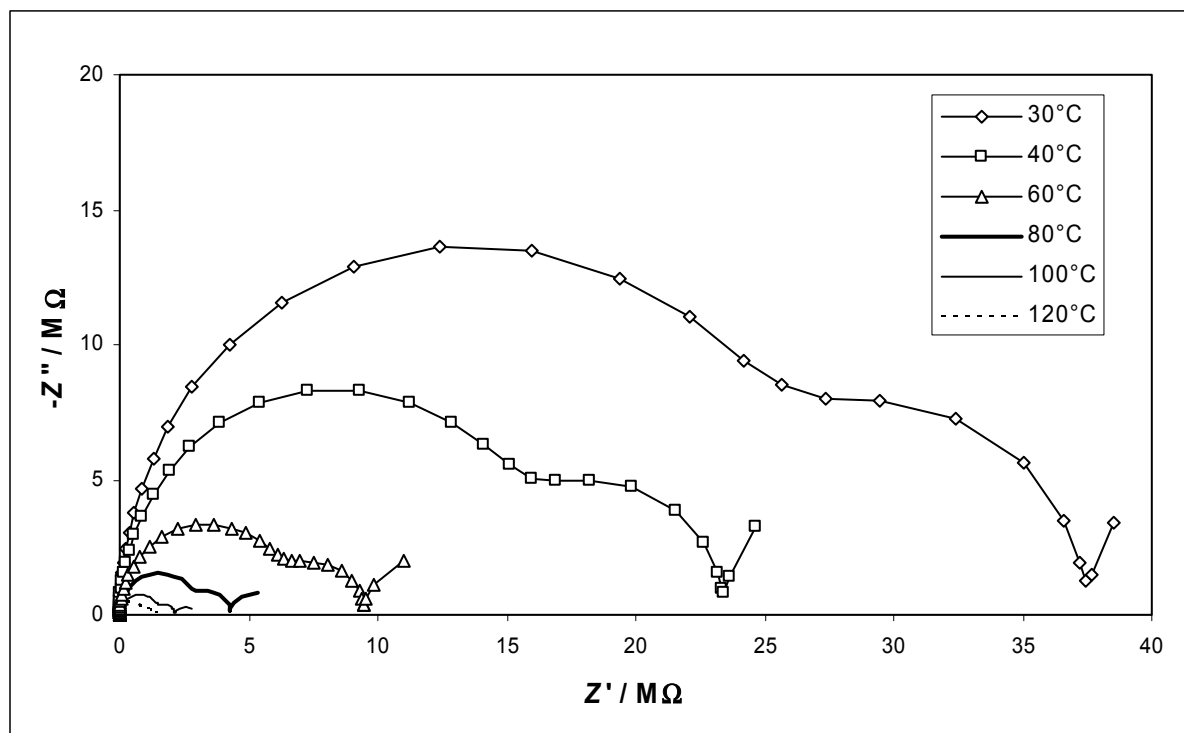


Abb. 39: Temperaturverhalten der Impedanz von Basisöl, 5h getempert, Sensor mit quadratischen Elektrodenplatten 2xV4A, ohne Normierung bezüglich der Temperatur

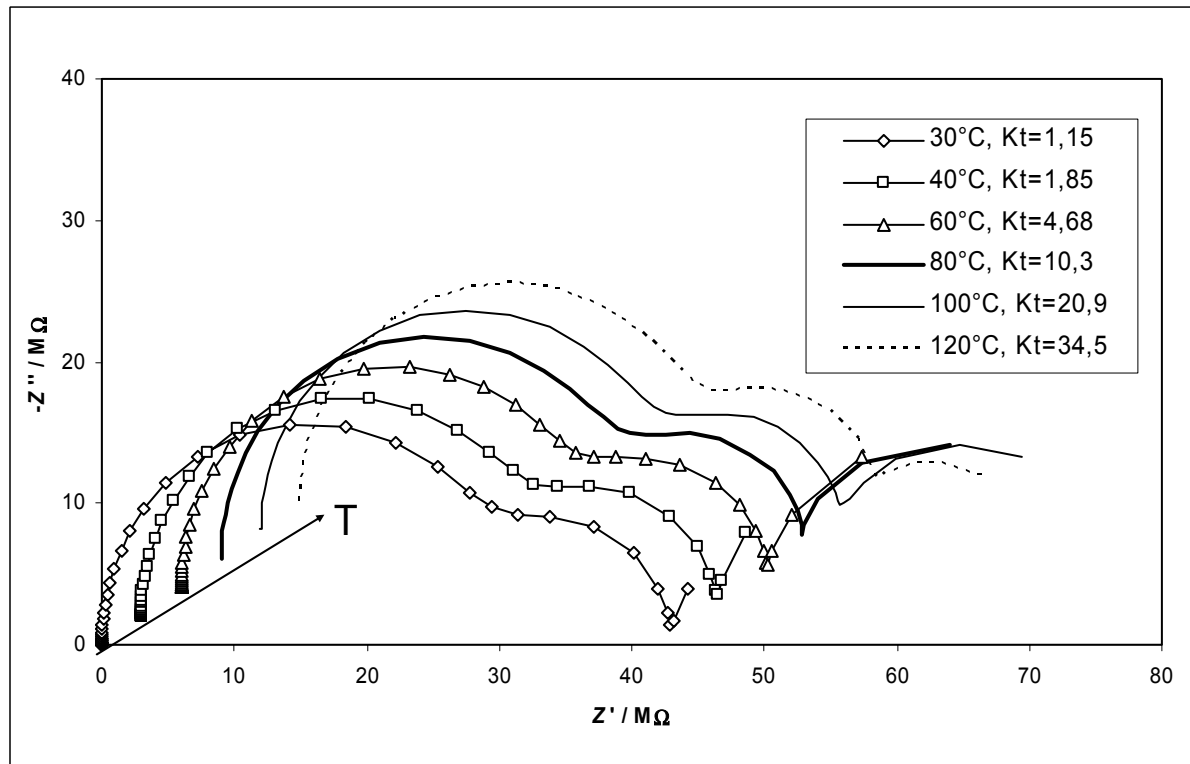


Abb. 40: Temperaturverhalten der Impedanz von Basisöl, 5 h getempert, Sensor mit quadratischen Elektrodenplatten 2xV4A, Normierung auf  $T_B = 300 K$

Im unteren Diagramm sind die Ortskurven in Pfeilrichtung  $T$  parallel verschoben, um die Übersichtlichkeit zu erhöhen. Die normierte Darstellung ermöglicht den direkten Vergleich der Form der Ortskurven. So nimmt die Tiefe der Einkerbung zwischen dem 1. und dem 2. kapazitiven Bogen mit steigender Temperatur zu. Mit steigender Temperatur ist eine größere Anzahl der niederfrequenten Impedanzwerte dem Elektrodenphänomen zugeordnet.

## 4.2.2 Impedanzwerte in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt

### 4.2.2.1 Zusatz von Fe-Pulver

Den Einfluss des Gehalts von Eisenpartikel auf die Impedanzwerte von Öl soll getrennt nach dem Betrag der komplexen Impedanz (Modulus) und deren Phase betrachtet werden. Die impedanzspektroskopischen Kurven der Moduluswerte zeigen in Abb. 41 signifikante Unterschiede.

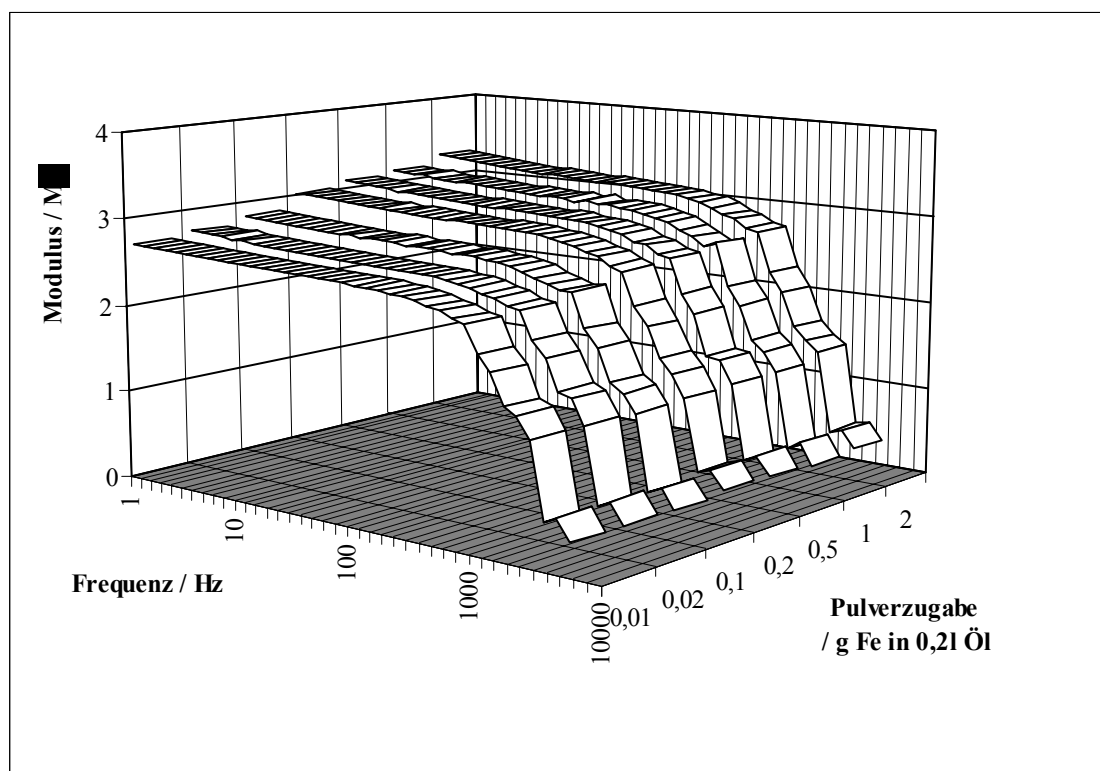


Abb. 41: Beeinflussung des Modulus der Impedanz durch den Feststoffgehalt des Öls (Öl 15W-40, Öltemperatur 50°C, Fe-Pulver)

So nimmt der Modulus des komplexen Widerstands des Öls *Sporti Super* 15W-40 im Frequenzbereich 0 ... 1000 Hz bei Erhöhung der Fe-Konzentration monoton zu. Die auf den

ersten Blick überraschende Aussage, dass bei erhöhter Konzentration einer elektrisch leitfähigen Komponente die Leitfähigkeit der Mischphase sinkt, ist durch folgende Überlegung erklärbar: Die mikroskopisch kleinen Fe-Partikel führen aufgrund ihrer ferromagnetischen Eigenschaften zu einer lokalen Deformation des elektrischen Feldes. Diese mikroskopisch kleinen Krümmungen summieren sich entlang einer gedachten Feldlinie zwischen den beiden Kondensatorplatten zu einer makroskopischen Verlängerung dieser Feldlinie. Damit nimmt virtuell der Abstand der beiden Platten zu, was einer Widerstandserhöhung bei konstantem Plattenabstand äquivalent ist.

Dagegen hat die Fe-Pulverkonzentration keinen signifikanten Einfluss auf die frequenzabhängige Phase des komplexen Widerstandes (Abb. 42). Die Kurven zeigen zwar ein ähnlich stark ausgeprägte Abhängigkeit von der Messfrequenz, bei verschiedenen Feststoffgehalten unterscheiden sie sich aber nicht signifikant. Offensichtlich bewirkt die Anwesenheit ferromagnetischer Partikel quantitative Veränderungen in der spezifischen Leitfähigkeit, ohne aber für die Zeitkonstante der Ladungstransportvorgänge maßgeblich zu sein.

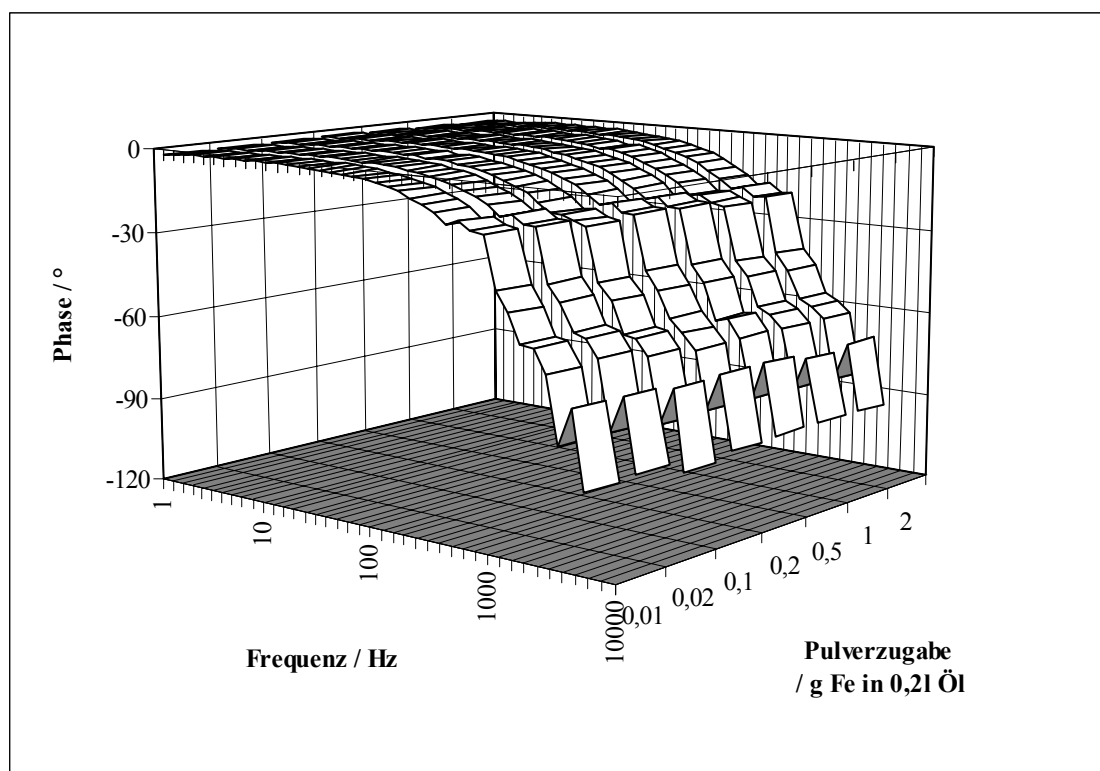


Abb. 42: Beeinflussung der Phase der Impedanz durch den Feststoffgehalt des Öls  
(Öl 15W 40, Öltemperatur 50°C, Fe-Pulver)

#### 4.2.2.2 Zusatz von Cr-Pulver

Von zwei, hier nicht abgebildeten Paaren von Darstellungen, die zu Abb. 41 und 42 analog, für den Gehalt an Chrom in Öl vorliegen, wurden die Diagramme in Abb. 43 und 44 abgeleitet. Aus dem Frequenzbereich von 1,0 ... 5000 Hz wurden in Abb. 43 und 44 die Werte für Modulus und Phase des Öls *Sporti Super 15W-40* nur bei der ausgewählten Messfrequenz von 100 Hz dargestellt. Die Impedanzwerte bei allen anderen Messfrequenzen führen zu gleichen Kurvenverläufen mit redundanten Informationen und werden hier nicht weiter diskutiert.

Die Kurven des Modulus (Abb. 43) bei zwei verschiedenen Plattenabständen weisen eine nur sehr geringe Abhängigkeit von der Cr-Pulverkonzentration auf. Die Absolutwerte der Phase des komplexen Widerstandes (Abb. 44) sind bei niedrigen Cr-Pulverkonzentrationen am höchsten und bleiben bei Pulverkonzentrationen  $\geq 5$  g/l nahezu konstant. Parallel zu den impedanzspektroskopischen Messungen wurden die Viskositätswerte der mit Cr-Pulver vermischten Öle bestimmt. Die Werte schwanken nur relativ geringfügig außerhalb des Rahmens der Messgenauigkeit zwischen  $64,87 \text{ mm}^2/\text{s}$  und  $65,25 \text{ mm}^2/\text{s}$ , die Viskosität wird von den Pulverzugaben der genannten Konzentration demzufolge nur wenig beeinflusst.

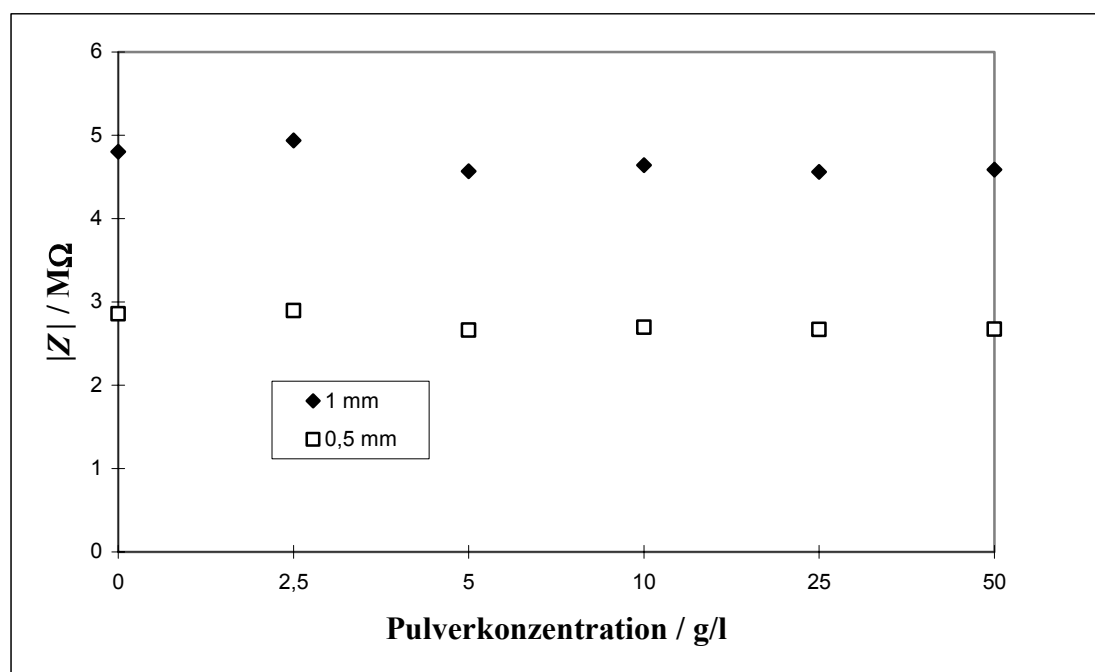


Abb. 43: Beeinflussung des Modulus der Impedanz durch den Feststoffgehalt des Öls  
(Öl 15W-40, Öltemperatur  $50^\circ\text{C}$ , Cr-Pulver, 100 Hz, Plattenabstand 0,5 und 1,0 mm)

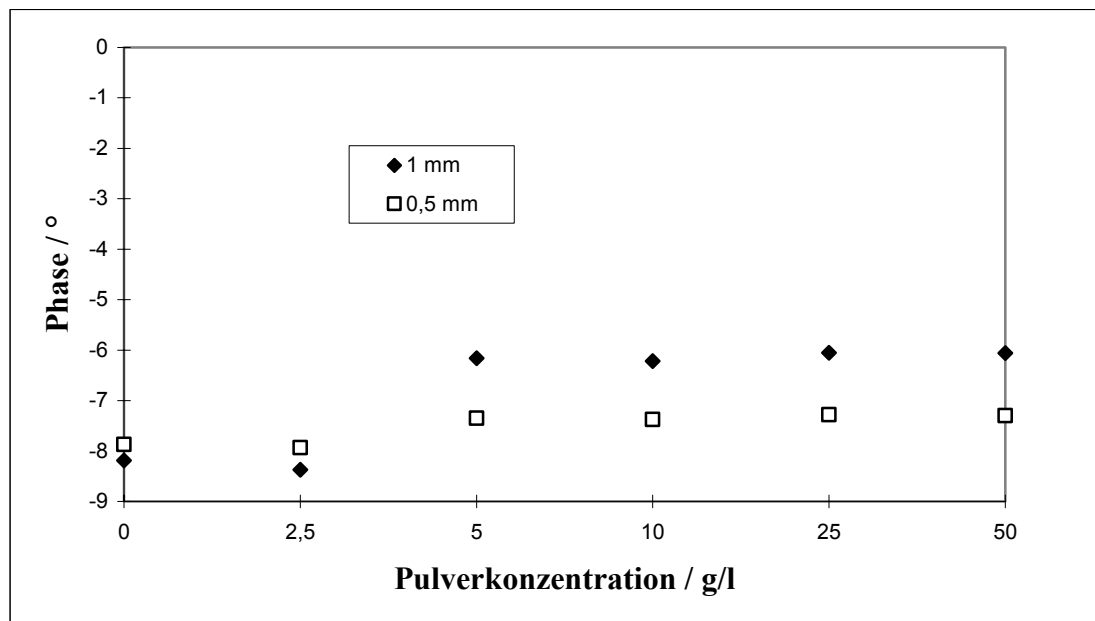


Abb. 44: Beeinflussung der Phase der Impedanz durch den Feststoffgehalt des Öls  
(Öl 15W-40, Öltemperatur 50°C, Cr-Pulver, 100 Hz, Plattenabstand 0,5 und 1,0 mm)

Charakteristisch ist die hohe Sensitivität der kapazitiven Messanordnung für Fe-Pulver, während Cr-Pulver einen nur geringen Einfluss ausübt. Die Ursache für dieses prinzipiell voneinander abweichende Verhalten ist mit den ferroelektrischen und ferromagnetischen Eigenschaften des Eisens begründbar, während das paraelektrische Cr-Pulver erwartungsgemäß nur schwache Änderungen des Modulus hervorruft.

Ähnlich gering ausgeprägte Abhängigkeiten wie gegenüber Chrom wurde für Kohlenstoff gefunden. Dieser wurde in Form von Aktivkohlepulver dem Modellöl zugesetzt. Ob die Modifikation des Feststoffes, z.B. Kohlenstoff in Form von Russ, Kohle oder chemisch gebunden, signifikante Auswirkungen auf die Impedanzmessung hat, sollen weiterführende Untersuchungen zeigen.

#### 4.2.3 Impedanzwerte in Abhängigkeit vom Wassergehalt

Der Wassergehalt eines Frischöls wurde im Bereich von 0,0 ... 0,544 Vol.-% variiert. Abb. 45 zeigt den Einfluss des Wassergehaltes auf den Verlauf des Modulus der Impedanz im Frequenzbereich von 0,01 ... 5000 Hz bei der Öltemperatur von 70°C.

Im Frequenzfenster von 1 ... 100 Hz steigen die Widerstandswerte mit zunehmender Feuchte an, erreichen bei 0,29 Vol.-% Wassergehalt ein Maximum und fallen zu noch größeren



Feuchten hin wieder ab. Dieses charakteristische Verhalten war für andere Öltemperaturen sehr gut reproduzierbar. Der mit Referenzverfahren (Abschnitt 3.6.2) ermittelte Wassergehalt von gebrauchten Motorenölen lag unter 0,29 Vol.-%, so dass durch die hier noch gewährleistete Eineindeutigkeit des Zusammenhangs Modulus-Feuchte jedem gemessenen Modulus eine Feuchte zugeordnet werden kann. Die ausgeprägte Abhängigkeit ist wahrscheinlich dem Dipolcharakter des Wassermoleküle zuzuordnen. Allerdings konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden, in welcher Form das Wasser im Öl vorliegt. So ist zu erwarten, dass die teilweise Dissoziation und chemische Bindung des Wassers im Öl Auswirkungen auf die Impedanzmessung haben, insbesondere bei zusätzlich variierender Öltemperatur.

Weitere Untersuchungen sollen zeigen, ob andere dem Öl beigemischte Flüssigkeiten wie z.B. Kraftstoffe oder Gefrierschutzmittel einen ähnlich deutlichen Messeffekt zeigen wie Wasser.

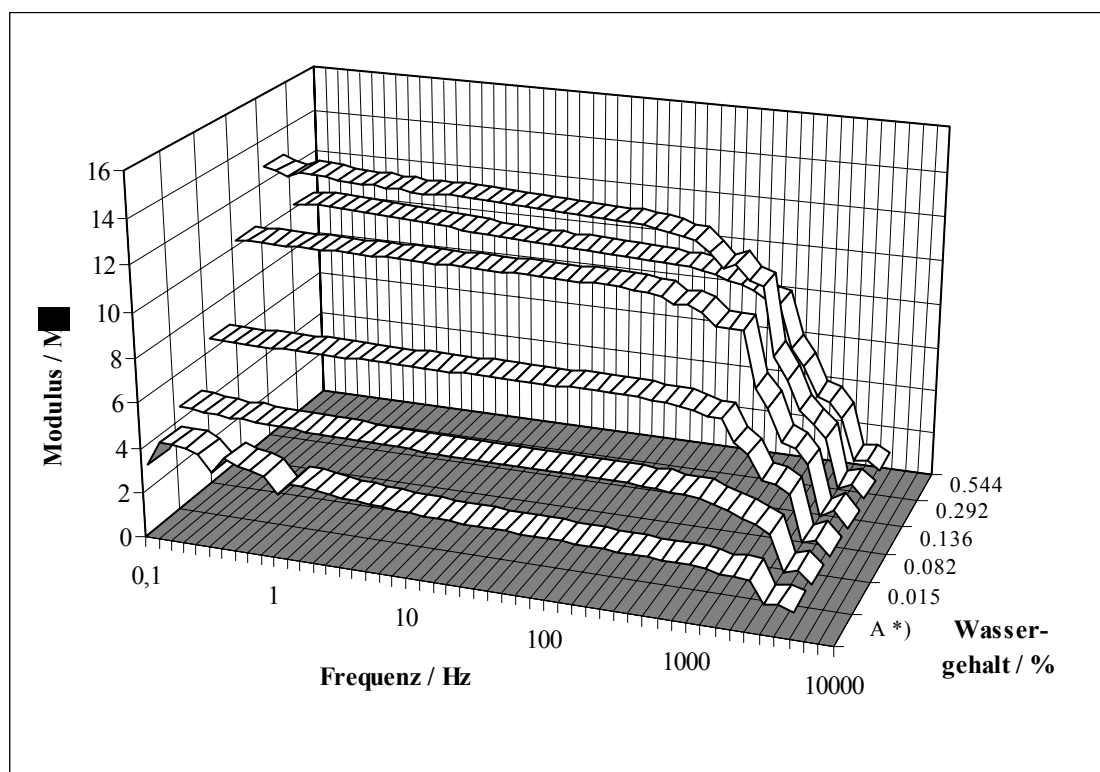


Abb. 45: Einfluss des Wassergehaltes des Öls Sporti Super (15W-40) auf die Impedanzspektren (Modulus), Öltemperatur 70°C,

\*) Kurve A: ohne Cyclohexanol

## 4.3 Altöle

### 4.3.1 Impedanzwerte in Abhängigkeit von der Ölalterung

#### 4.3.1.1 Einfluss der Ölqualität auf den Modulus

Aus den Impedanzspektren, die für verschiedene Mischungen zwischen einem Altöl und zugehörigem Frischöl (*Diesel Quarz 5000*) gemessen wurden, werden die Moduluswerte bei 10 Hz in einem Diagramm als Funktion des Mischungsverhältnisses dargestellt (Abb. 46). Wie der Vergleich der Datenpunkte mit der Ausgleichsgeraden zeigt, ergibt sich ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der Ölqualität und dem Modulus (Korrelationskoeffizient 0,9984). Der Anstieg der Geraden und damit die Sensitivität gegenüber Altöl in der Mischung beträgt  $356 \text{ k}\Omega / \%_{\text{Altöl}}$ . Gegenüber der Phase wurde keine signifikante Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis Frischöl/Altöl festgestellt.

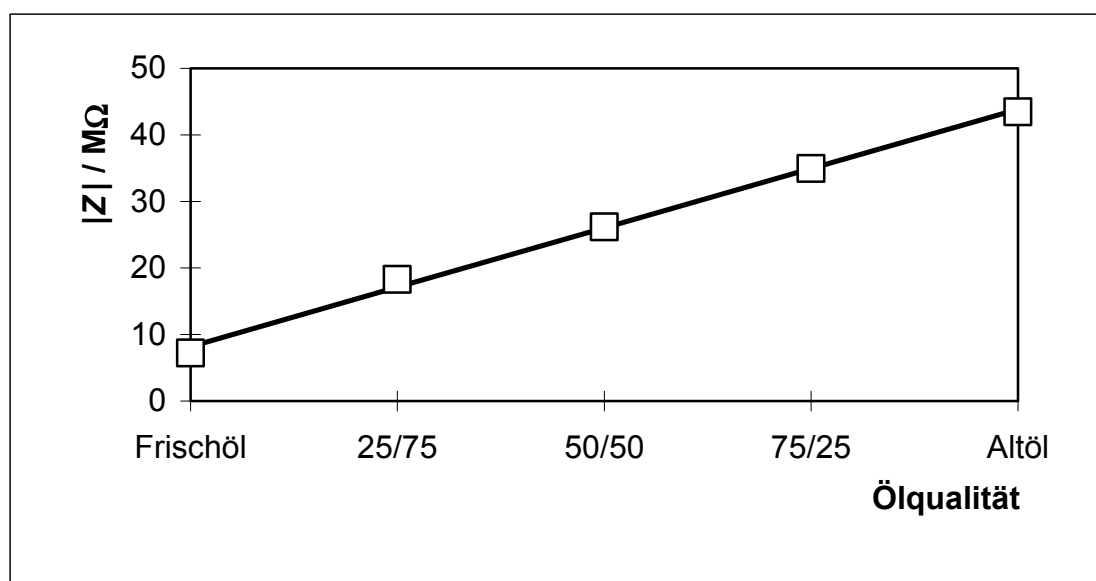


Abb. 46: Abhängigkeit des Modulus der komplexen Impedanz von der Ölqualität, gemessen bei 10 Hz, Öltemperatur 70°C, Elektrodenplatten Edelstahl/Edelstahl

Die in den oben diskutierten Moduluswerten gefundene Linearität des Messeffektes resultiert aus der Linearität der untersuchten Mischungsreihe als Modellsystem. Wie Untersuchungen beispielsweise an getemperten Ölen (4.2.1) zeigen, ist ein lineares Verhalten an realen Proben nicht zu erwarten.

### 4.3.1.2 Einfluss der Plattenpräparation auf die Sensitivität

Werden die erreichbare Sensitivität (Anstieg der Ausgleichsgeraden im Diagramm Impedanz als Funktion der Ölqualität vgl. Abb. 46) und die Linearität (Regressionskoeffizient der besagten Ausgleichsgeraden) für die verschiedenen untersuchten Plattenmaterialien nach Tabelle 2 als Funktion der Frequenz dargestellt, ergeben die Diagramme Abb. 47 und 48. Aus diesen Darstellungen lassen sich aus den Kurven für jedes Plattenmaterial Frequenzbereiche mit hoher Sensitivität und Linearität angeben. Die Unterschiede im Frequenzverhalten der Plattenmaterialien sind gering, so dass für alle ein Bereich von 0,1 Hz bis ca. 100 Hz angegeben werden kann.

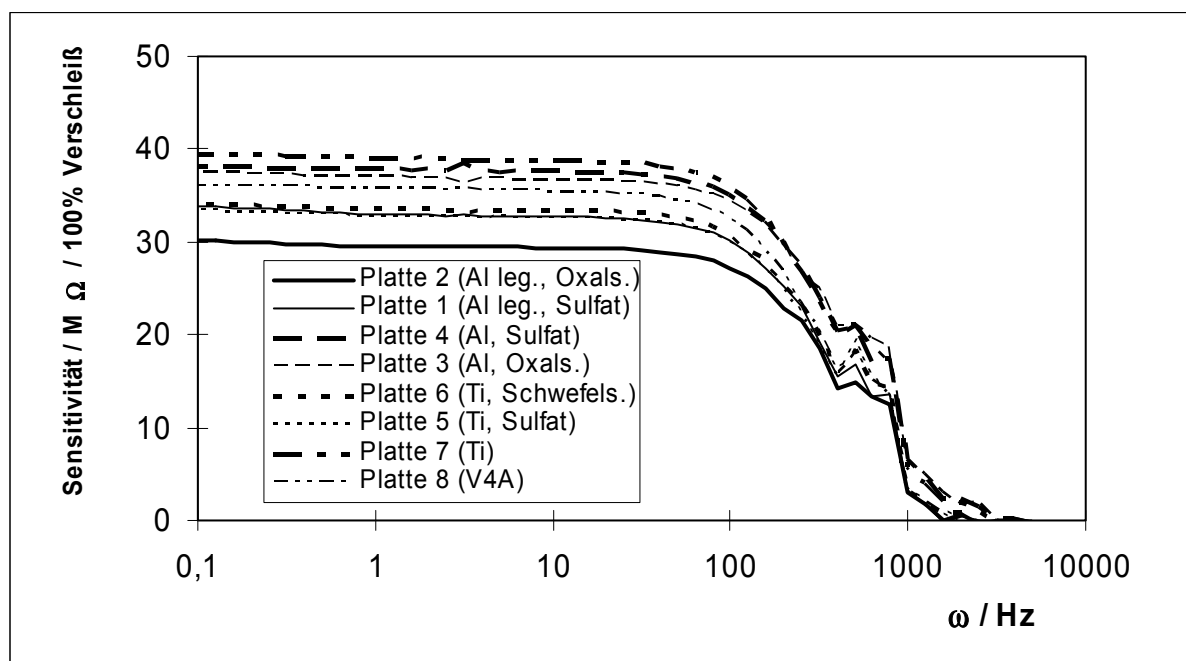


Abb. 47: Frequenzabhängigkeit der Sensitivität der Modulusmessung gegenüber variierender Ölqualität für verschiedene Plattenmaterialien (Erläuterungen im Text)

Durch den graphischen Vergleich der frequenzabhängigen Werte der Sensitivität und der Linearität des Messeffektes gegenüber einer Mischungsreihe Frischöl ... Altöl kann ein für die Messungen besonders günstiges Plattenmaterial bestimmt werden. Die Kurven für Platte 3 und Platte 4 (s. Tab. 2) zeigen bezüglich des Modulus die größte Sensitivität bei sehr guter Linearität des Messeffektes (Abb. 48). Die hier diskutierten und bei 70°C Öltemperatur gemessenen Unterschiede im sensorischen Verhalten wurden bei der Öltemperatur von 90°C verifiziert.

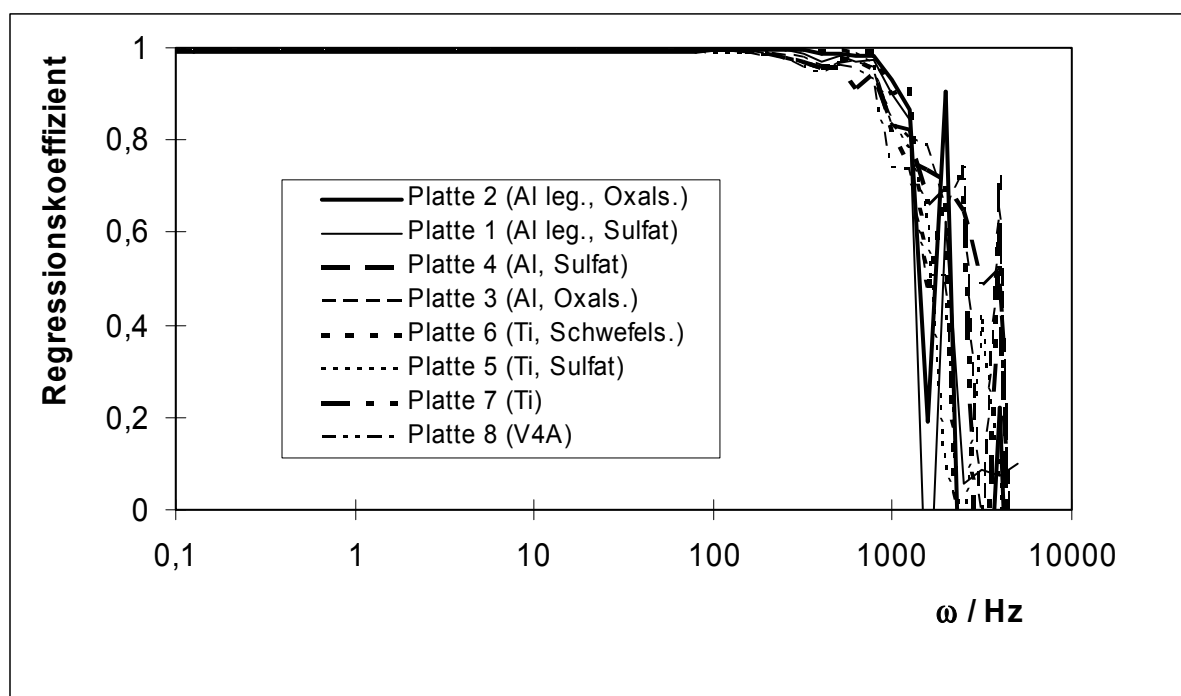


Abb. 48: Frequenzabhängigkeit der Linearität der Modulusmessung gegenüber variierender Ölqualität für verschiedene Plattenmaterialien (Erläuterungen im Text)

#### 4.3.2 Aktivierungsenergien in Abhängigkeit von der Ölsorte

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie wurden die mittels zyklischer Regression aus den Ortskurven ermittelten Radien (logarithmiert) des 1. kapazitiven Bogens (Bulk-Effekt) für drei Frischöle bei sechs verschiedenen Öltemperaturen über der reziproken Temperatur aufgetragen (Abb. 49). Analog zu der von Arrhenius für Geschwindigkeitskonstanten von chemische Reaktionen geäußerten Vorstellung, kann der Anstieg der Kurven in der beschriebenen halblogarithmischen Darstellung als Aktivierungsenergie aufgefasst werden, mit der ein für den betrachteten Temperaturbereich relevanter Ladungstransportprozess verknüpft ist.

In der Arrhenius'schen Darstellung der gemessenen Impedanzwerte ergeben sich Kurven, die sich in ihrem Anstieg unterscheiden (Basisöl gegenüber *Aral Super Tronic2*) sowie verschobene Kurven (Basisöl gegenüber *Aral Basic Tronic*). Legt man über die Messwerte eine Regressionsgerade und bestimmt deren Anstieg, ergeben sich somit voneinander abweichende Werte für die untersuchten Frischöle. Aus der Interpretation des Anstieges als energetische Größe folgt, dass sich ungebrauchte Öle im untersuchten Temperaturbereich von 30°C bis 120°C hinsichtlich der Aktivierungsenergie unterscheiden. Am Frischöl *Aral Basic Tronic* lassen sich zwei Temperaturbereiche mit voneinander abweichenden Anstiegen unterscheiden. Oberhalb von 80°C Öltemperatur verläuft die Kurve für dieses Öl flacher. Das

Basisöl zeigt im Gegensatz zu den zwei anderen Ölen eine nahezu konstanten Anstieg ( $\Delta = 1,3 \%$ ) über den Temperaturbereich von  $30^{\circ}\text{C}$ - $120^{\circ}\text{C}$ . Die Zahlenwerte der berechneten Anstiege für die beiden Temperaturbereiche  $30^{\circ}\text{C}$ - $60^{\circ}\text{C}$  und  $80^{\circ}\text{C}$ - $120^{\circ}\text{C}$  sind in Tabelle 7 aufgelistet. Hier treten die Abweichungen in den berechneten Anstiege in den Zahlenwerten für *Aral Basic Tronic* gegenüber den Vergleichsölen deutlich hervor.

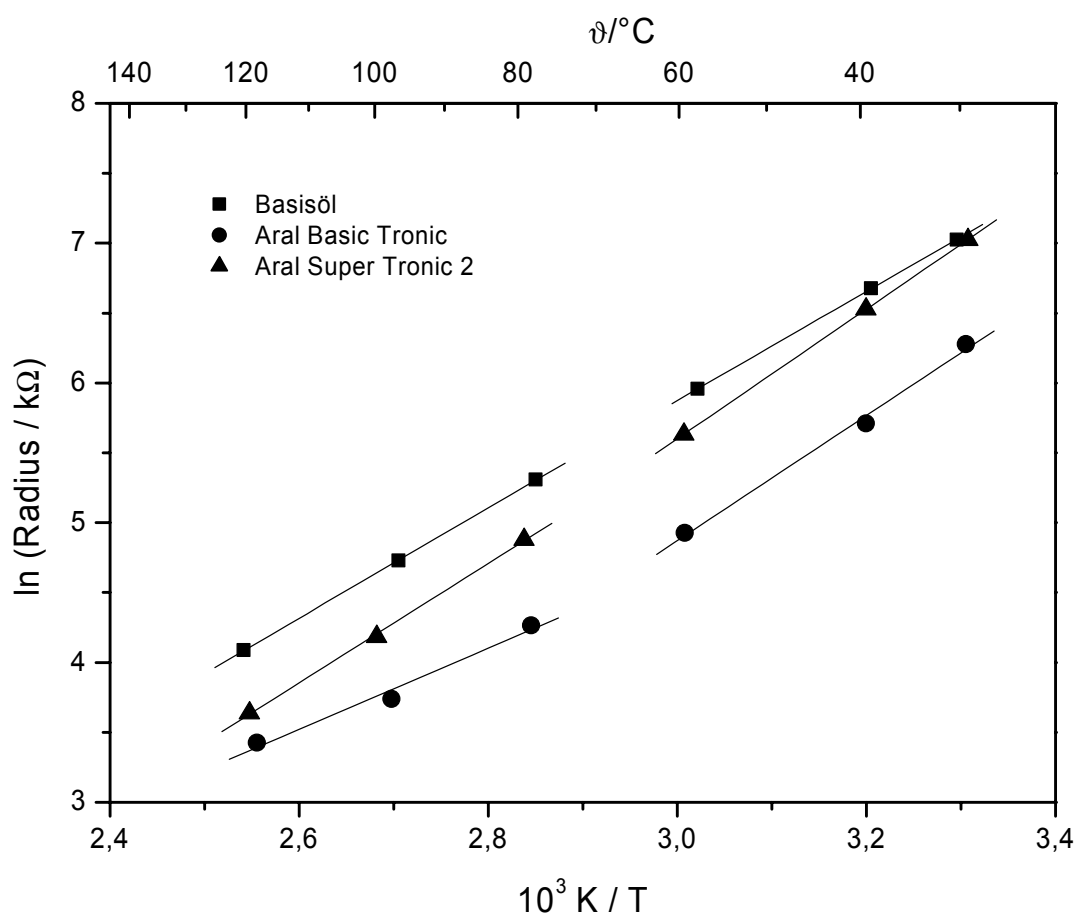


Abb. 49: Temperaturabhängigkeit des 1. kapazitiven Bogens (Radius) für drei Frischöle, konzentrische Anordnung mit drei vergoldeten Messingelektroden

Tabelle 7: Anstiege der Arrheniusschen Geraden für drei Frischöle in zwei Temperaturbereichen

Ölsorte	Anstieg ( $30^{\circ}\text{C} - 60^{\circ}\text{C}$ )	Anstieg ( $80^{\circ}\text{C} - 120^{\circ}\text{C}$ )
Basisöl	3901	3952
<i>Basic Tronic</i>	4482	2896
<i>Super Tronic2</i>	4637	4277

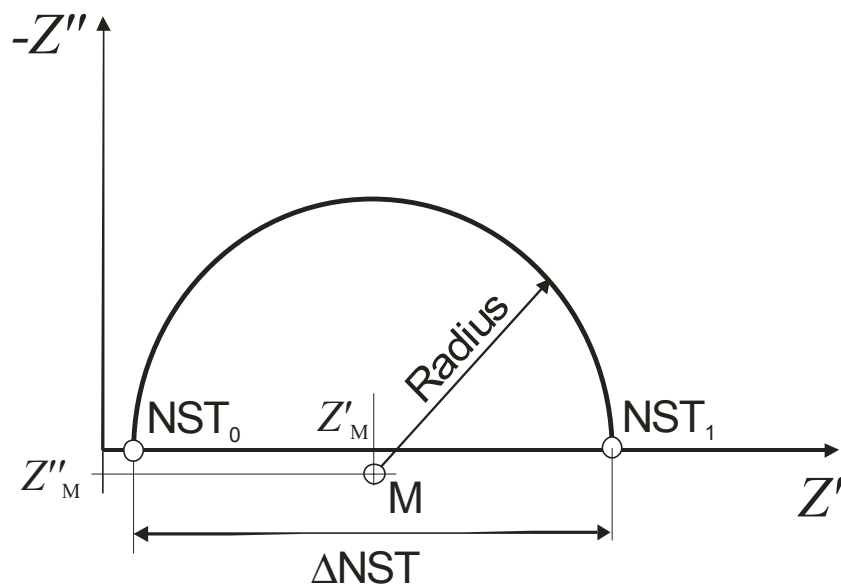


Abb. 50: Lage der geometrischen Parameter im Cole-Cole-Diagramm, M ist der Mittelpunkt des Halbkreises,  $NST_0$  und  $NST_1$  sind Schnittpunkte mit der  $Z'$ -Achse (weitere Erläuterungen im Text)

In Abb. 50 ist die Lage weiterer geometrischer Parameter zur Charakterisierung der halb-kreisförmigen Anordnung der gemessenen Impedanzwerte im Cole-Cole-Diagramm veranschaulicht. Bedingt durch die Abweichungen von der idealen Kreisform können für den, an die Messwerte angenäherten "Halbkreis" Abweichungen in der Form:

$$\Delta NST \neq 2 \cdot \text{Radius}$$

auftreten (horizontale Deformation).

Eine Verschiebung des Halbkreises entlang der  $Z'$ -Achse führt zu Abweichungen der Form:

$$\text{Radius} \neq Z'_M$$

und eine Verschiebung des Halbkreises entlang der  $Z''$ -Achse führt zu Abweichungen der Form:

$$Z''_M \neq 0$$

Werden für die Auswertung anstelle der Werte für den Radius des kapazitiven Bogens der Abstand der Schnittpunkte des berechneten Kreises mit der reellen Achse ( $\Delta NST$ ) zugrunde gelegt, so ergeben sich die in Abb. 51 gezeigten Verhältnisse. Der Kurvenverlauf ist qualitativ dem in Abb. 49 dargestellten sehr ähnlich. Die horizontale Deformation der gemessenen Halbkreise ist für die drei untersuchten Frischöle gering, so dass hier  $\Delta NST \approx 2 \cdot \text{Radius}$  gilt.

Bei Darstellung der logarithmierten reellen Koordinate  $Z'_M$  der berechneten Kreisbögen in Abb. 52 über der reziproken Temperatur ergeben sich qualitativ gleichwertige Kurven zu

Abb. 49. Die Verschiebung der gemessenen Halbkreise entlang der  $Z'$ -Achse ist für die drei untersuchten Frischöle gering, so dass hier  $\text{Radius} \approx Z'_M$  gilt.

In den geometrischen Parametern Radius, Differenz der Nullstellen und Realteil der Mittelpunktskoordinate der berechneten Kreise sind somit für die untersuchten Öle in der Messanordnung dieselben Informationen enthalten. Ein Anzahl idealer Kreise mit Mittelpunkt auf der reellen Achse und einer Nullstelle im Koordinatenursprung würden dasselbe Verhalten zeigen.

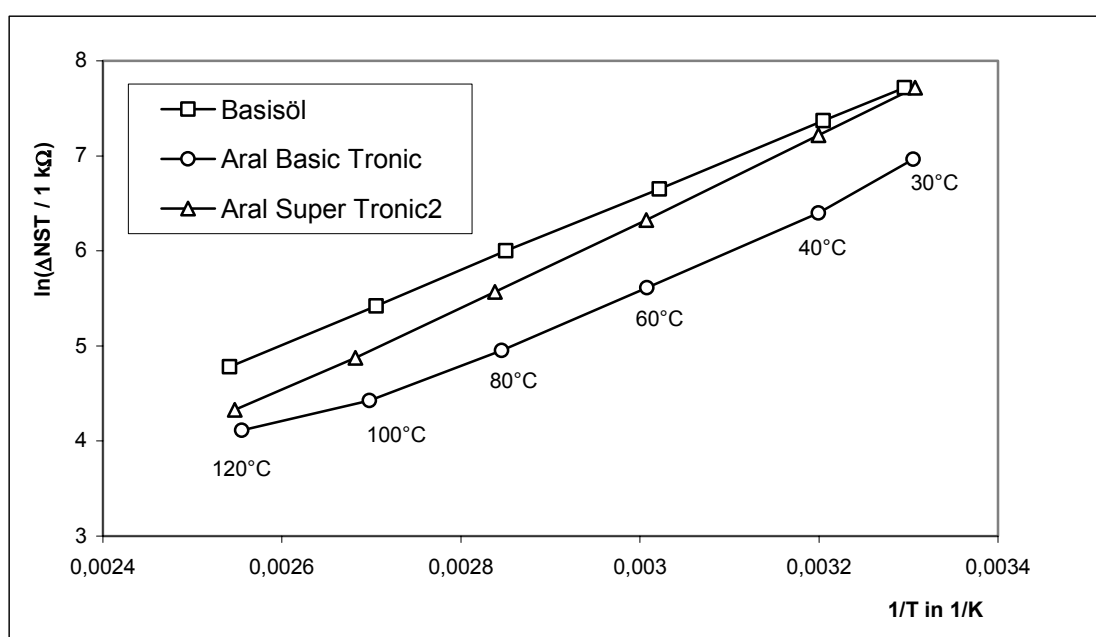


Abb. 51: Temperaturabhängigkeit des 1. kapazitiven Bogens (Differenz der Nullstellen  $\Delta NST$ ) für drei Frischöle, konzentrische Messanordnung mit drei vergoldeten Messingelektroden

Die Auswertung, die auf der imaginären Mittelpunktskoordinate  $Z''_M$  der berechneten Kreise basiert, führt zu qualitativ anderen Kurven (Abb. 53) als die in Abb. 39, 51 und 52 dargestellten, bei denen nur geringe Abweichungen vom idealen Halbkreis gefunden wurden. Die Verschiebung des Kreismittelpunktes unter die reelle Achse weist auf das Vorhandensein eines nichtidealen, verlustbehafteten Kapazitätselementes hin. Ein solches Verhalten kann durch Ladungstransportprozesse verursacht werden, die mit einem elektrochemischen Stoffumsatz verbunden sind. Bilden sich in einer Messanordnung während des Messvorganges der Impedanzspektroskopie inhomogene Schichten aus, kann dies ebenfalls zu einer Abplattung des Halbkreisbogens führen, die sich in einer Verschiebung von  $M$  unter die reelle Achse äußert.

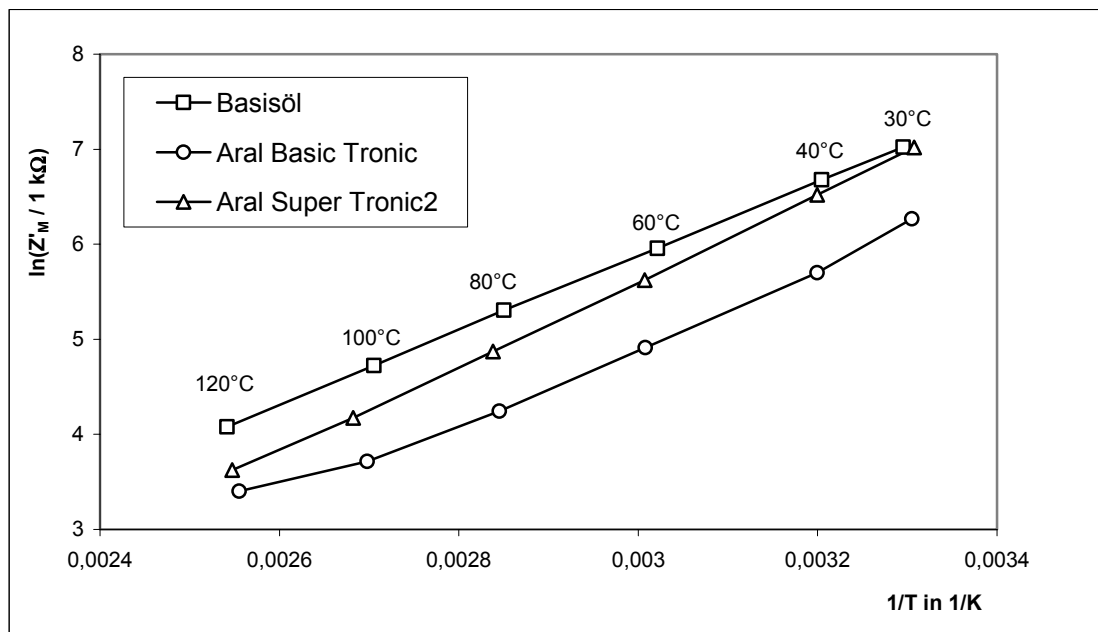


Abb. 52: Temperaturabhängigkeit des 1. kapazitiven Bogens (reelle Koordinate des Mittelpunktes  $Z'_M$ ) für drei Frischöle, konzentrische Messanordnung mit drei vergoldeten Messingelektroden

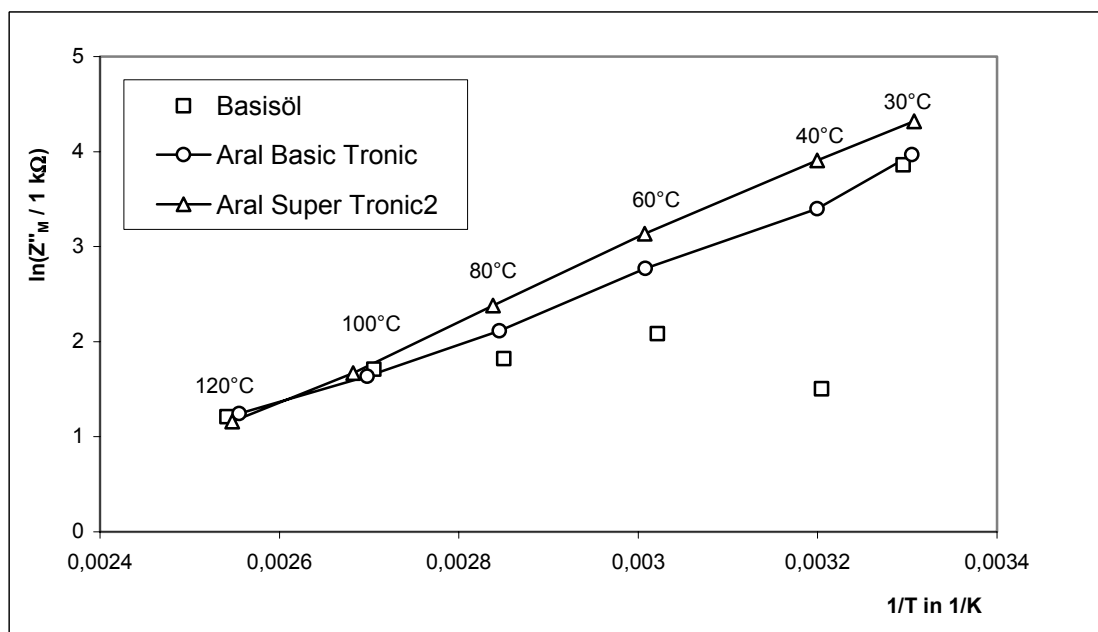


Abb. 53: Temperaturabhängigkeit des 1. kapazitiven Bogens (imaginäre Koordinate des Mittelpunktes  $Z''_M$ ) für drei Frischöle, konzentrische Messanordnung mit drei vergoldeten Messingelektroden

Im Ersatzschaltbild wird eine Abplattung der Halbkreisbögen durch Einführung eines Konstant-Phasen-Elementes (CPE) modelliert [81]. Einem CPE ist die empirische Impedanz  $Z_{CPE}$  nach der folgende Gleichung zugeordnet:



$$Z_{CPE} = A(i\omega)^{-\alpha}, \quad (83)$$

wobei  $A$  und  $\alpha$  empirische Parameter sind. In Gleichung 83 ist das Verhalten des CPE als idealer, verlustfreie Kapazität als Spezialfall für  $\alpha = 1$  enthalten, für eine verlustbehaftete Kapazität gilt  $\alpha < 1$ .

Eine mögliche Ursache für die starke Abweichung der Kurve von Basisöl vom linearen Verlauf liegt in der hohen Anfälligkeit des geometrischen Parameters  $Z''_M$  gegenüber messbedingten Fehlereinflüssen. Der relative Fehler, des im Zahlenwert gegenüber dem Kreisradius und  $Z'_M$  um Größenordnungen kleineren  $-Z''_M$ , wird von Messfehlern in der Impedanzmessung erwartungsgemäß am stärksten beeinflusst. Für die anschließenden Betrachtungen werden daher nur die aus dem Geometrieparameter Kreisradius ermittelten Werte berücksichtigt.

### 4.3.3 Aktivierungsenergien in Abhängigkeit von der Ölalterung

Für die Frischöle *Aral Basic Tronic* und *Aral Super Tronic2* und zwei zugehörige Altöle wurden signifikant unterschiedliche Anstiege der Regressionsgeraden in der halb-logarithmischen Darstellung des Radius über der reziproken Temperatur ermittelt (Abb. 54). Hierbei wurden die Anstiegswerte aus dem Geometrieparameter Radius des 1. kapazitiven Bogens unter Berücksichtigung aller Messtemperaturen von 30°C bis 120°C ermittelt. Das Frischöl *Aral Basic Tronic* weist gegenüber seinem zugehörigen Altöl einen steileren Kurvenverlauf auf. Im Gegensatz dazu hat das Frischöl *Aral Super Tronic2* gegenüber seinem zugehörigen Altöl einen flacheren Kurvenverlauf.

Beide Öle weisen im gealterten Zustand unterschiedliche Verschiebungen der Kurven auf. Während bei dem halbsynthetischen Motorenöl *Aral Basic Tronic* die Messwerte für ein Altöl zu höheren Werten hin verschoben werden, ist bei dem höherwertigen synthetischen *Aral Super Tronic2* eine vergleichsweise geringe Veränderung im Kurvenverlauf erkennbar. Die am Motorenöl *Aral Basic Tronic* festgestellte Tendenz steht in engem Zusammenhang mit dem Anstieg des Modulus bei Verschlechterung der Ölqualität nach Abschnitt 4.2.1 (Abb. 46).

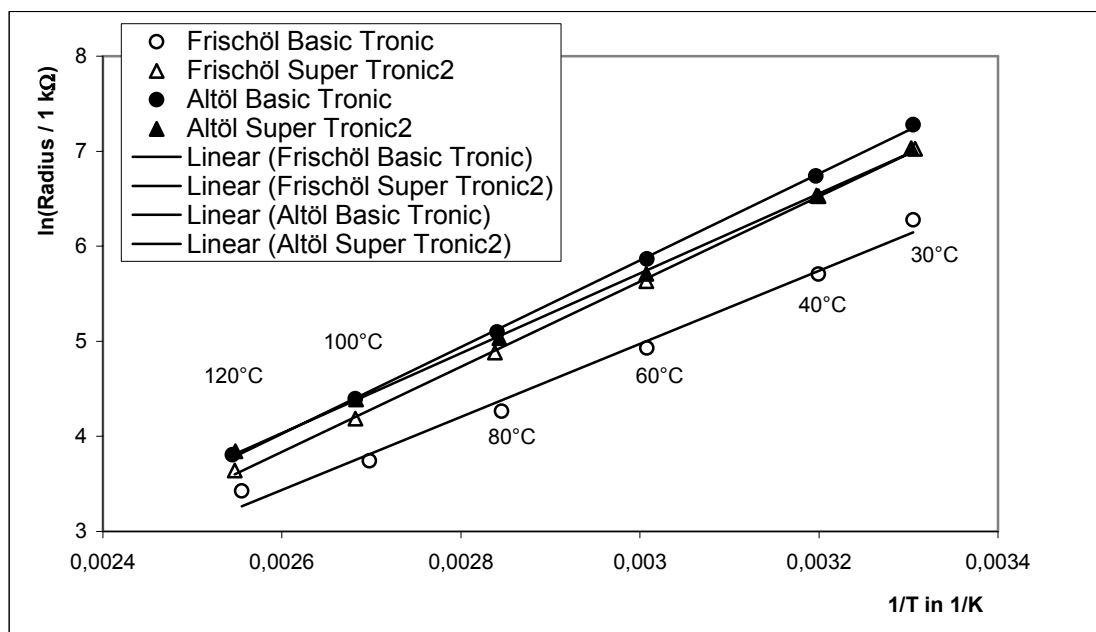


Abb. 54: Temperaturabhängigkeit des 1. kapazitiven Bogens (Radius) für zwei Frischöle und zwei zugehörige Altöle, konzentrische Messanordnung mit drei vergoldeten Messingelektroden

Die aus den Anstiegswerten resultierenden Aktivierungsenergien betragen z.B. für das Frischöl *Aral Basic Tronic*  $32 \text{ kJmol}^{-1}$  gegenüber  $38 \text{ kJmol}^{-1}$  für ein Altöl (Probe B40) derselben Sorte. Für einige Altölproben wie B39 und B41 (*Aral Basic Tronic*) wurden relative Änderungen von über 10 % gefunden, während auch relative Änderungen von ca. 5 % (*Castrol TXT 5W-40*) gemessen wurden. Eine Übersicht der aus den Anstiegswerten ermittelten Aktivierungsenergien  $E_A$  ist im Balkendiagramm der Abb. 55 dargestellt. Aus der Fehlerabschätzung für die Auswertung der Radiuswerte der charakteristischen Halbkreise resultiert die Signifikanzgrenze von ca. 3 %.

Werden aus den temperaturabhängigen Viskositätswerten (Abb. 34) Aktivierungsenergien ermittelt, ergeben sich für ein Frischöl der Viskositätsklasse 10W-40  $E_A = 28,1 \text{ kJmol}^{-1}$  und für ein Frischöl der Viskositätsklasse 15W-40  $E_A = 31,4 \text{ kJmol}^{-1}$ . Wie der Vergleich mit dem oben angegebenen Wert für das Frischöl *Aral Basic Tronic* (10W-40) zeigt, liegen die Werte zwar in der selben Größenordnung, sind aber mindestens 10 % kleiner. Die Übereinstimmung bestätigt die in Abschnitt 4.2.1 ausgeführte Überlegung, wonach die elektrischen Leitungsvorgänge im Öl wesentlich von der Viskosität kontrolliert werden. Die aus den Impedanzwerten ermittelten höheren Werte für  $E_A$  deuten allerdings auf weitere, die elektrischen Leitungsvorgänge zusätzlich beeinflussende Prozesse hin.

Werden die Werte für Anstieg und Schnittpunkte mit der imaginären Achse ( $T = \infty$ ) der Regressionsgeraden der halblogarithmischen Arrhenius-ähnlichen Darstellung normiert, ergeben sich die in Balkendiagramm Abb. 56 gezeigten Werte.

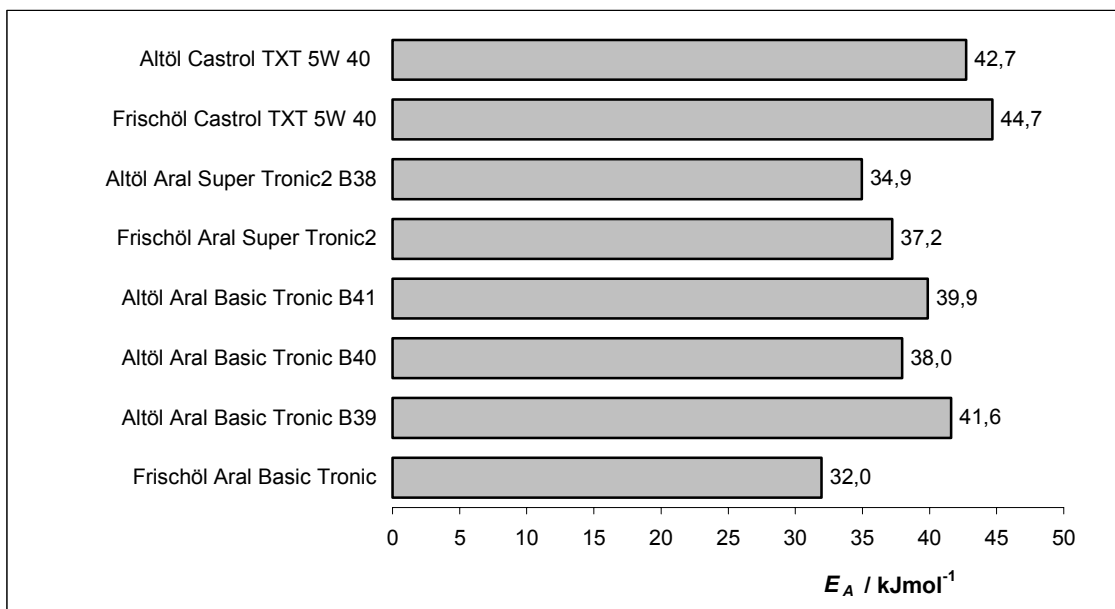


Abb. 55: Vergleich der Aktivierungsenergie  $E_A$  für verschiedene Ölqualitäten

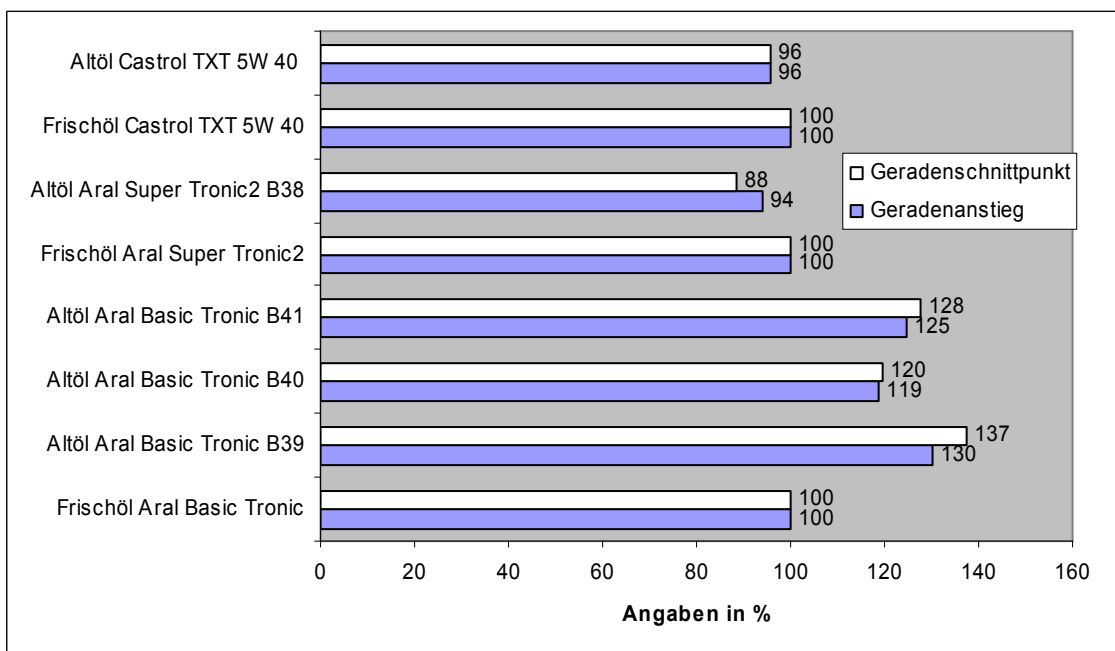


Abb. 56: Vergleich der normierten Werte von Geradenanstieg und Geradenschnittpunkt für verschiedene Ölqualitäten (weitere Erläuterungen im Text)

Die Normierung wurde so gewählt, dass die Werte der jeweiligen Frischöle 100 % betragen. Aus dem Vergleich wird deutlich, dass beide Parameter aller Regressionsgeraden gut miteinander korrelieren. Zeigen sich bei einem gealterten Öl erhöhte Werte für den Anstieg, so steigt auch der Wert für den Geradenschnittpunkt.

Abb. 57 zeigt die weit über den Messbereich der Temperatur hinaus extrapolierten Regressionsgeraden des Frischöls *Aral Basic Tronic* und zugehöriger Altöle. Die Untersuchung der ermittelten Anstiege und Schnittpunkte der Arrheniusschen Geraden zeigen systematische Korrelationen, d.h. die Geraden der Altöle einer Ölsorte schwenken um einen gemeinsamen Drehpunkt bei ca. 80°C. Der Schnittpunkt der Regressionsgeraden der Altöle mit der Geraden des Frischöls *Aral Basic Tronic* sind näher an der reellen Achse angeordnet und zu höheren Temperaturwerten (ca. 300°C) hin verschoben.

Die Auswertung mit Hilfe der Anstiege und Achsenabschnitte der Regressionsgeraden für die untersuchten Öle fassen Informationen einer großen Vielzahl von Impedanzwerten zusammen. Redundante Anteile der Informationen werden ausgeblendet und die Ermittlung der oben diskutierten geometrischen Parameter führt entweder direkt zu einer Stoffgröße, wie der Aktivierungsenergie  $E_A$  oder können mit weiteren mechanistischen Parametern, die die Öleigenschaften charakterisieren, korreliert werden.

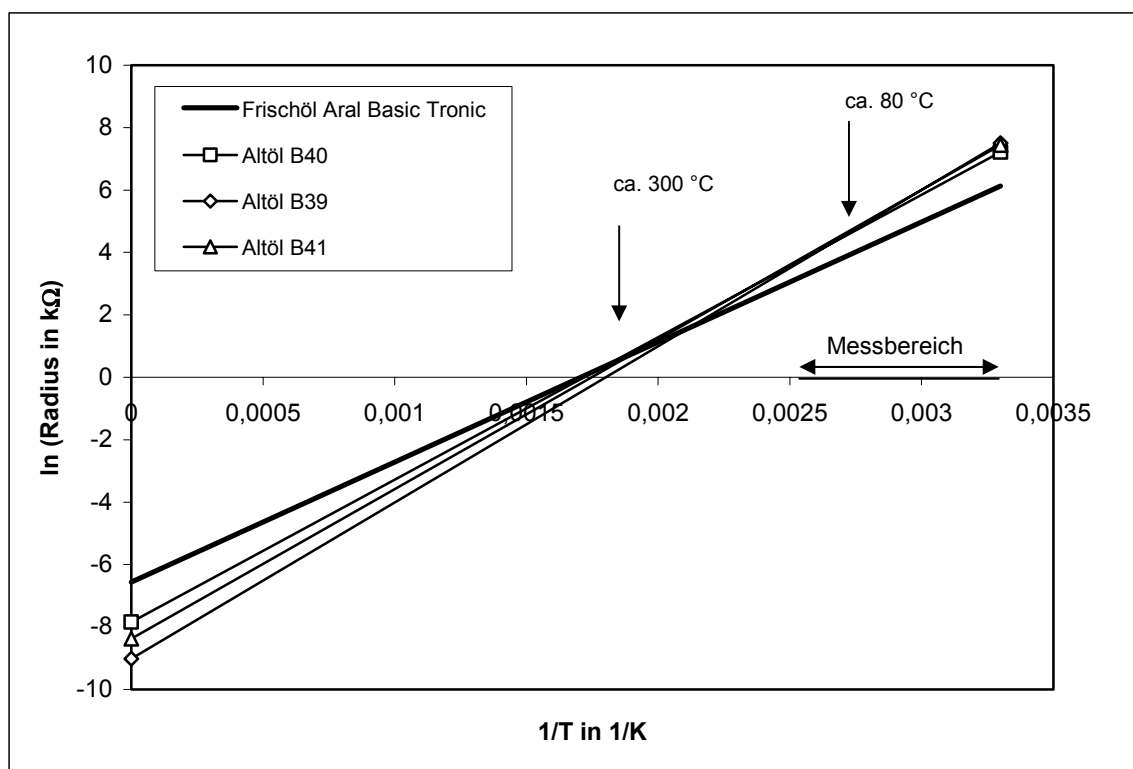


Abb. 57: Regressionsgeraden (extrapoliert bis zur Temperatur  $T = \infty$ ) des Frischöls *Aral Basic Tronic* und drei zugehöriger Altöle, Markierung des Temperaturmessbereiches von 30°C-120°C, weitere Erläuterungen im Text

#### 4.4 Frequenzverhalten

Der Einfluss der Öltemperatur auf die Messfrequenz, bei dem der Betrag des Imaginärteil der gemessenen Impedanz einen maximalen Wert erreicht (Scheitelfrequenz  $\omega_s$ ), ist in Abb. 58 für zwei Öle dargestellt. Charakteristisch ist der exponentielle Abfall mit der reziproken Temperatur. Vergleichbare Zusammenhänge wurden anhand von Abb. 37 und Abb. 38 für thermisch gealterte Öle gefunden (Abschnitt 4.1.1).

Die Position der Messwerte auf dem Kreisbogen ist stark von der Öltemperatur abhängig. Abb. 59 verdeutlicht diesen Effekt. Hier wurden die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Ortskurven auf einen einheitlichen Bogenradius normiert und die Messpunkte, die der Impedanzmessung bei 5 Hz zugeordnet markiert. Die bei niedrigen Temperaturen im Elektrodenast angeordneten Messpunkte wandern mit steigender Temperatur in den Halbkreisbogen.

Es ist also zu beachten, sich die relative Position eines Messwertes gleicher Frequenz auf der Ortskurve bei Temperaturvariation erheblich verschieben kann. Bei ungünstiger Wahl einer konstanten Messfrequenz kann so scheinbar ein vollkommen abweichendes Temperaturverhalten beispielsweise bei der Auswertung des Modulus auftreten.

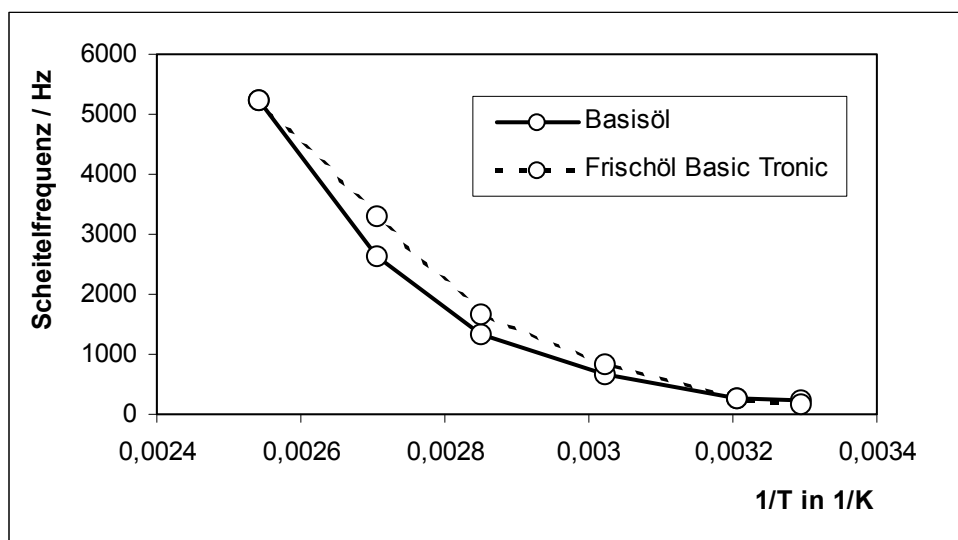


Abb. 58: Temperaturabhängigkeit der Scheitelfrequenz  $\omega_s$  für zwei Frischöle, Konzentrische Anordnung mit drei vergoldeten Messingelektroden

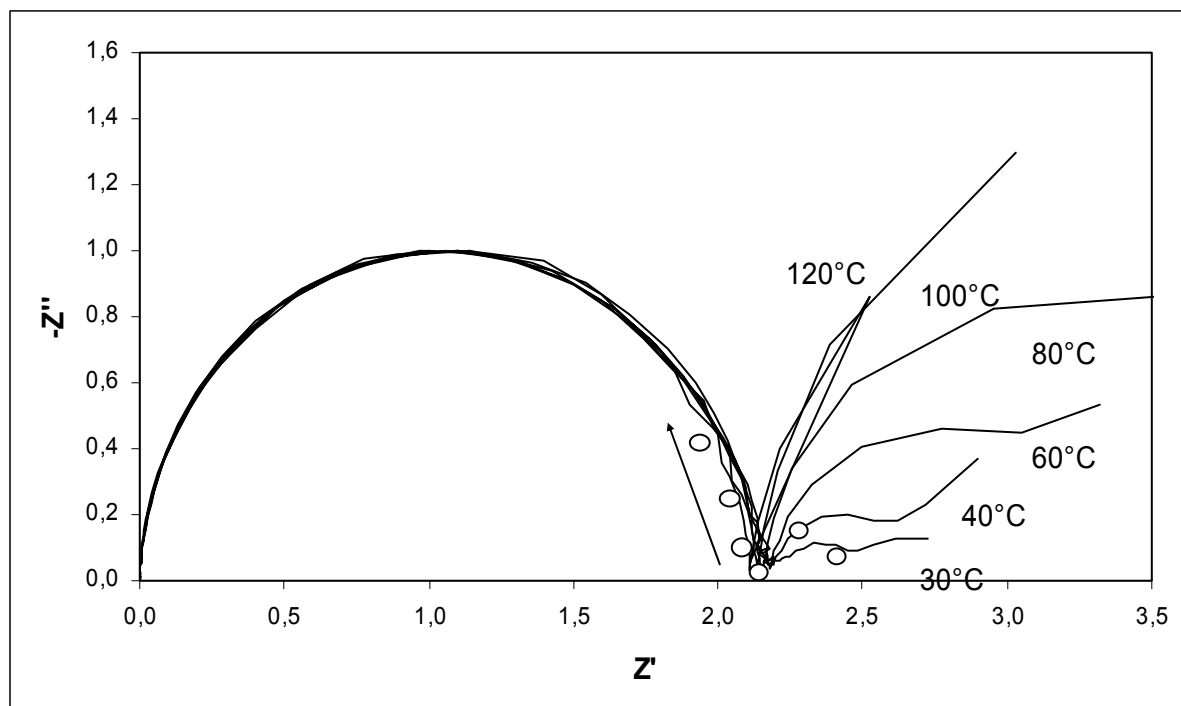


Abb. 59: Verschiebung der relativen Position (o) der Impedanzwerte (Messfrequenz 5 Hz) in den Ortskurven des Öls Aral Super Tronic2, der Pfeil gibt die Richtung der Verschiebung mit steigender Messtemperatur an, die Impedanzwerte sind auf den Kreisbogenradius 1 normiert, die Verschiebung ist überhöht dargestellt

Die frequenzabhängigen Verschiebungen der Position von Messpunkten bei variierender Öltemperatur sind bei der im folgenden Abschnitt beschriebenen der Impedanzmessung mit diskreten Frequenzen zu berücksichtigen.

#### 4.5 Impedanzmessung bei diskreten Frequenzen

Die Impedanzspektren weisen im für die Messung der Volumeneffektes relevanten Frequenzbereich einen hohen Redundanzgrad der stoffabhängigen Informationen auf. Die im Cole-Cole-Diagramm entlang eines Halbkreisbogens angeordneten komplexen Impedanzwerte können durch wenige, diesen Halbkreisbogen ebenfalls beschreibenden Impedanzwerte ersetzt werden, ohne dass zur geometrischen Definition dieses Halbkreisbogens notwendige Informationsanteile verloren gehen. Aus der ebenen Geometrie ist bekannt, dass ein Kreis durch drei Punkte eindeutig bestimmt wird. Daraus folgt, dass bereits drei, bei geeignet gewählten Messfrequenzen ermittelte Impedanzwerte den Halbkreisbogen definieren. Für abgeplattete, von der Kreisform abweichende Bögen wären vier Punkte notwendig, was geometrisch der Bestimmung einer beliebig in der Ebene orientierten Ellipse gleichzusetzen wäre. In der Impedanzspektroskopie treten jedoch einige

Asymmetrien nicht auf, so dass ein von der Kreisform abweichender Bogen ebenfalls mit drei Punkten vollständig bestimmt werden kann. Es ist für die Einfachheit des Auswertalgorithmus günstig, abgeplattete Bögen als Halbkreisbögen zu betrachten, deren reelle und imaginäre Koordinaten ihrer Mittelpunkte von Null abweicht.

Bei der Wahl der diskreten Messfrequenzen, die die Position der Messpunkte auf dem Halbkreisbogen fixieren, sind eine Reihe von Kriterien zu beachten. Da die Messpunkte durch das Messprinzip fehlerbehaftet sind, sollten sie auf dem Kreisbogen ausreichenden Abstand voneinander aufweisen um die Fehlerfortpflanzung zu begrenzen. Dabei muss aber die temperaturabhängige Verschiebung der Positionen der Messpunkte auf dem Kreisbogen beachten werden (siehe vorhergehenden Abschnitt). Verlässt ein nahe der Grenzfrequenz zwischen Volumen- und Elektrodeneffekt gemessener Messpunkt bei Temperaturerniedrigung den Kreisbogen, würde die Berücksichtigung dieses Impedanzwertes für die Kreisberechnung zu einem groben Fehler führen.

## 4.6 Sensorelektronik

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Schaltungskonzeption zur kombinierten Messung von Kapazitäten und Leitfähigkeiten bei vorgegebenen Messfrequenzen (Primärelektronik) erstellt.

Die Aufgabe der im folgenden beschriebenen Schaltungsanordnung besteht in der Bestimmung von Kapazitäten und von Leitfähigkeiten bei vorgegebenen Messfrequenzen um daraus komplexe Impedanzwerte bestimmen zu können [82]. Damit wird die Voraussetzung geschaffen, das für eine sensorische Anwendung zu aufwendige Impedanzspektroskop zu ersetzen. Im Gegensatz zu den kontinuierlich innerhalb eines großen Frequenzbereichs verfügbaren komplexen Impedanzwerten erfolgt bei der im folgenden beschriebenen Primärelektronik eine Beschränkung auf drei vorgegebene Frequenzwerte.

### 4.6.1 Kapazitätsmessung

Kernstück der Kapazitätsmessung ist ein Pulsbreitenmodulator, der seine Impulsbreite in Abhängigkeit von der angeschlossenen Kapazität  $C$  ändert. Das dabei erzeugte Ausgangssignal wird mittels eines Tiefpasses integriert. Die Höhe der so erzeugten Gleichspannung ist ein Maß der angeschlossenen Kapazität, mit der sie durch die Zeitkonstante  $\tau = R \cdot C$  linear verknüpft ist ( $R$  Widerstand). Die Messbereichsgrenzen werden durch die Triggerfrequenz,

durch die Zeitkonstante des Monoflops und die sich daraus ergebende Modulationstiefe fixiert. Die Genauigkeit der Kapazitätsmessung wird im wesentlichen von der Langzeitkonstanz der Triggerfrequenz und von der Temperaturstabilität der frequenzbestimmenden Bauteile begrenzt.

Polarisationserscheinungen an den Messelektroden, die durch die unipolare Stromversorgung begründet sein könnten, sind durch die Schaffung einer virtuellen Masse oder durch eine zusätzliche Spiegelung der Versorgungsspannung zu beseitigen. Abb. 60 zeigt das Blockschaltbild der Kapazitätsmessschaltung.

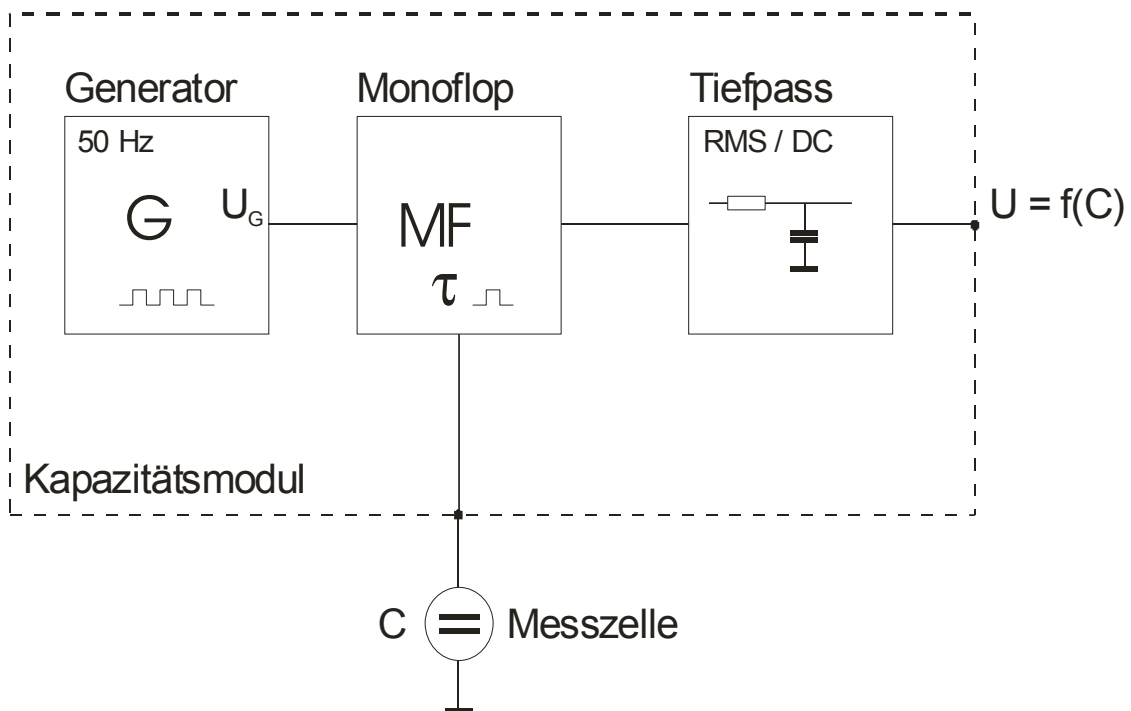


Abb. 60: Blockschaubild der Kapazitätsmessschaltung

Der astabile Multivibrator erzeugt eine Rechteckspannung, die zur Triggerung des sich anschließenden Monoflops verwendet wird. Das zeitbestimmende RC-Glied des Monoflops setzt sich aus einem Widerstand und der Kapazität der Messzelle zusammen.

#### 4.6.2 Leitfähigkeitsmessung

Die Leitfähigkeitsbestimmung beruht auf der Strom- und Spannungsmessung von Wechselgrößen an der Elektrodenstruktur. Eventuell auftretende Polarisationserscheinungen an den Messelektroden sind wie oben beschrieben zu beseitigen. Darüber hinaus dürfen aus dem gleichen Grund maximale Stromdichten von  $20 \text{ mA/cm}^2$  nicht überschritten werden.



Für die Leitfähigkeitsmessung wurde eine Schaltung mit geerdeter Messzelle verwendet. Diese Anordnung ermöglicht das einfache Umschalten der Messzelle zwischen den einzelnen Messmodulen. Die Abb. 61 zeigt das Blockschaltbild des Leitfähigkeitsmoduls.

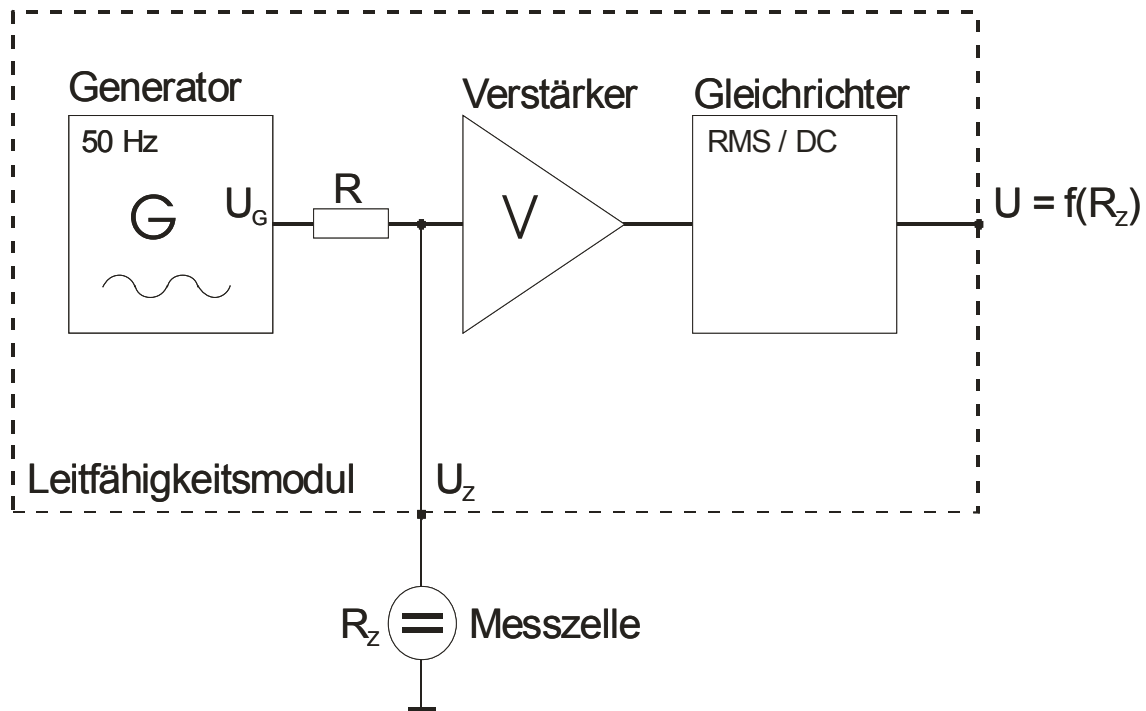


Abb. 61: Blockschaltbild des Leitfähigkeitsmoduls

Der in Abb. 61 dargestellte Generator erzeugt eine amplitudenstabilisierte Sinusspannung, welche durch den Widerstand  $R$  einen Stromfluss  $I$  hervorruft. Dieser Strom  $I$  fließt ebenfalls durch die in Reihe geschaltete Messzelle  $R_Z$ . Näherungsweise kann  $I$  aus dem Quotienten der Generatorspannung  $U_G$  und dem Widerstand  $R$  bestimmt werden, falls die Bedingung  $R \gg R_Z$  eingehalten ist. Andernfalls muss ein Spannungs-Strom-Wandler mit geerdetem Verbraucher zur Entkopplung der Baugruppen eingesetzt werden. Die Messzellenspannung  $U_Z$  wird hochohmig von einer nachfolgenden Verstärkerstufe abgegriffen und einem Präzisionsgleichrichter zugeführt. Die so erzeugte Gleichspannung kann von einem Datenerfassungssystem bearbeitet und ausgewertet werden.

### **4.6.3 Messungen bei mehreren Frequenzen**

Die oben dargestellten Messaufgaben erfordern die Bestimmung von Kapazitäten und Widerständen bei verschiedenen Frequenzen aus denen komplexe Impedanzwerte berechnet werden. Die Ausgangssignale der einzelnen Leitfähigkeits- oder Kapazitätsmodule werden parallel oder sequentiell über einen Multiplexer verknüpft und abgespeichert.

Wie oben bereits ausgeführt, basiert die weitere Signalauswertung auf der Extraktion der gesuchten Information über den Schmierölzustand aus den komplexen Impedanzwerten, die bei drei vorgegebenen Frequenzen gemessen werden.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, einen Beitrag zur Entwicklung von Messtechniken für die Charakterisierung organischer Flüssigkeiten geringer Leitfähigkeit mittels Impedanzspektroskopie zu leisten. Dazu durchgeführte Untersuchungen dienten der Schaffung eines elektrischen Sensors zur Bestimmung von Stoffeigenschaften, der online Aussagen über die Zusammensetzung solcher Flüssigkeiten liefert. Weiterhin bestand die Aufgabe, geeignete Auswerteverfahren zur Korrelation von Impedanzwerten bzw. daraus abgeleiteten Größen mit qualitätsbestimmenden Eigenschaften der untersuchten Flüssigkeiten zu entwickeln.

Als theoretische Basis für die experimentellen Untersuchungen an kapazitiven Elektrodenanordnungen mit dem zu untersuchenden Messfluid als Dielektrikum wurde in dieser Arbeit der Nachweis erbracht, in welcher Weise die dielektrischen Materialeigenschaften eines Mediums mit den durch Impedanzmessung zugänglichen Messgrößen verknüpft sind. Es wurde aufgezeigt, dass die frequenzabhängige Impedanzmessung vom theoretischen Ansatz der Äquivalenz von komplexer Dielektrizitätskonstante und komplexer Impedanz her als Methode zur Charakterisierung der dielektrischen Stoffeigenschaften geeignet ist. Gleichzeitig konnte damit die Abhängigkeit der auf atomarer und molekularer Ebene bedingten Transportprozesse mit den makroskopisch zugänglichen, integralen elektrischen Größen nachgewiesen werden.

Ausgehend von der empirischen Erfahrung, dass die Impedanzwerte in Ölen stark temperaturabhängig sind, wurde in der vorliegenden Arbeit erstmals ein Auswerteverfahren für impedanzspektroskopische Messdaten entwickelt und getestet, das sich von der Arrheniusschen Theorie der chemischen Reaktionskinetik ableitet. Dessen Kern ist die Extraktion generalisierter Daten aus gemessenen Impedanzspektren, die nicht mehr von begleitenden Versuchsparametern, sondern nur noch von stofflichen Größen abhängig sind, die das Messfluid charakterisieren. Eine zentrale Größe in diesem neuen Auswerteverfahren ist dabei die Aktivierungsenergie. Sie wurde aus dem Anstieg einer Arrheniusschen Gleichung ermittelt, nachdem charakteristische geometrische Parameter der halb-kreisförmigen Anordnung von Impedanzwerten in Cole-Cole-Diagrammen in einer halb-logarithmischen Darstellung über der reziproken Temperatur bestimmt wurden.

In der Arbeit wurden weiterhin verschiedene kapazitive Elektrodenanordnungen entwickelt und auf ihre Eignung zur Impedanzmessung in organischen Flüssigkeiten mit geringer Leitfähigkeit untersucht. Als Messfluide wurden dabei Motorenöle verwendet, die zum einen als Modellsysteme, bestehend aus modifizierten Frischölen, eingesetzt oder als im realen Einsatz gealterte Motorenöle vermessen wurden.

Die Elektroden waren als planparallele oder konzentrisch angeordnete Platten ausgebildet oder hatten die vorteilhaft miniaturisierbare Form interdigitaler Kammstrukturen. Die mit diesen Versuchsanordnungen gemessenen Impedanzwerte wurden mit den aus Referenzverfahren oder Laboranalysen bestimmten Öleigenschaften korreliert. Dabei zeigten mehrere wesentliche Öleigenschaften einen ausgeprägten Einfluss auf die Impedanzmessung. So beeinflussen die Viskosität, der Wassergehalt von Ölen und der Grad der thermischen Zersetzung die Impedanzwerte in direkter Weise.

Es wurde eine hohe Sensitivität der kapazitiven Messanordnung für Fe-Pulver in Öl gefunden. Der Modulus des komplexen Widerstands eines Öls nimmt im Frequenzbereich 0 ... 1000 Hz bei Erhöhung der Fe-Konzentration monoton zu. Dagegen hat die Fe-Pulverkonzentration keinen signifikanten Einfluss auf die frequenzabhängige Phase des komplexen Widerstandes. Der Gehalt von Cr-Pulver in Öl übt nur einen geringen Einfluss auf die Impedanzwerte aus. Die Ursache für dieses prinzipiell voneinander abweichende Verhalten ist in den ferromagnetischen Eigenschaften des Eisens begründbar, während das paraelektrische Cr-Pulver erwartungsgemäß nur schwache Änderungen des Modulus hervorrufen. Ähnliche gering ausgeprägte Abhängigkeiten wie gegenüber Chrom wurden für Kohlenstoff gefunden. Weitere Korrelationen der Impedanzwerte lassen sich mit temperaturabhängigen Stoffeigenschaften der Öle oder mit dem Füllstand der Öle in der kapazitiven Messanordnung durchführen.

An der Elektrodenanordnung mit planparallelen Platten wurde der Einfluss unterschiedlicher Plattenmaterialien und Plattenpräparationen auf die erzielbare Sensitivität gegenüber einer Ölalterung untersucht. Die geringen Unterschiede in den Verhalten führten zusammen mit Resultaten zur Elektrodenalterung aus Untersuchungen zur Langzeitstabilität zu dem Ergebnis, dass Elektroden mit möglichst inertem Verhalten in Öl vorteilhaft für die Untersuchung von Schmierölen einzusetzen sind.

Aus dem Vergleich der impedanzspektroskopisch bestimmten Aktivierungsenergie mit der aus den temperaturabhängigen Viskositätswerten bestimmten Aktivierungsenergie können weitere Rückschlüsse gezogen werden. So wurden die Voraussetzungen dafür geschaffen, dass für einen in einem bestimmten Frequenzbereich relevanten Leitungsprozess der zugehörige, auf molekularer Ebene ablaufende Vorgang mit bekannter Aktivierungsenergie angegeben werden kann. Somit können makroskopisch mittels Impedanzmessung bestimmte Werte mit Molekülparametern wie der mittleren Kettenlänge, dem Dipolmoment u.a. verglichen werden, wenn für diese Parameter geeignete Referenzverfahren zur Verfügung stehen.

Besondere Berücksichtigung findet in dieser Arbeit das Temperaturverhalten der frequenzabhängigen Position von Impedanzwerten im Cole-Cole-Diagramm. Durch die, in der Literatur bisher noch nicht beschriebene Normierung von Impedanzwerten, die bei unterschiedlichen Öltemperaturen gemessen wurden, auf eine einheitliche Bezugstemperatur konnte dieser Effekt untersucht werden. So wurde verdeutlicht, wie nachteilig sich bei bisherigen Messverfahren die temperaturabhängige Verschiebung der Position von Messpunkten auf der Ortskurve bei Vorgabe einer festen Messfrequenz auswirken kann. Deshalb ist eine Impedanzmessung bei einer fest vorgegebener Frequenz für die weitere Auswertung nicht ausreichend.

Zur Auswertung der Impedanzspektren und deren Datenreduktion wurde ein neues, auf zyklischer Regression basierendes Berechnungsverfahren entwickelt. Alternativ zur Messung kompletter Impedanzspektren wurde ein daraus abgeleitetes vereinfachtes Verfahren angegeben. Hierbei sind nur wenige Impedanzwerte bei vorgegebenen diskreten Messfrequenzen zu erfassen und auszuwerten. Um die gerätetechnisch aufwändige Messung von Impedanzspektren im Praxiseinsatz zu umgehen, wurde eine on-line-fähige Primärelektronik konzipiert, welche die zur Berechnung der komplexen Impedanzwerte notwendigen Kapazitäts- und Leitfähigkeitswerte bereitstellt.

#### *Ausblick*

Die in dieser Arbeit entwickelten Ansätze zur Verknüpfung der Stoffeigenschaften auf molekularer Ebene mit den elektrisch gemessenen integralen Größen sollen weiter vertieft werden. Dazu können zusätzliche Informationen, die durch direkte Messung molekularer Parameter zugänglich werden, mit generalisierten Impedanzwerten korreliert werden. Für

derartige Messungen kommen u.a. die Bestimmung der mittleren Kettenlänge der Ölmoleküle, die Messung der Ionenbeweglichkeit und die Bestimmung von molekularen Dipolmomenten in Betracht. Die bisher auch an einfachen organischen Flüssigkeiten übliche Methode der kernmagnetischen Resonanz (NMR) sollte auf die Untersuchung von Ölen angewandt werden. Aus der Wechselwirkung des Kernspins mit dem äußeren Magnetfeld und der Wechselwirkung mit benachbarten Elektronen- oder Kernspins werden Rückschlüsse auf die Natur der chemischen Bindung und der räumlichen Molekülstruktur in Schmierölen erwartet.

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten impedanzspektroskopischen Messungen bis zu 100 kHz sollen durch höherfrequente Impedanzmessung bzw. Messung der komplexen Dielektrizitätskonstante erweitert werden. So könnte in einem verunreinigten Öl neben der Umorientierung einzelner Moleküle auch kooperative Wechselwirkungen untersucht werden.

Zur Lösung der sehr komplexen Charakterisierung von Schmierölen werden ergänzende Referenzverfahren vorgeschlagen. So wäre die Bestimmung der Neutralisationszahl mit einem spezifisch auf die Protonenaktivität sensitiven potentiometrischen Dickschichtsensor günstig. Im Rahmen dieser Arbeit wurden orientierende Messungen zu Auswahl geeigneter Elektroden für potentiometrische Untersuchungen in Ölen durchgeführt. Dabei wurde deutlich, dass die geforderte hohe Temperaturbeständigkeit von Sensoren mit keramischen Pasten (Cermet-Dickschichttechnik) erzielt werden kann.

Als weitere aussichtsreiche Konzeption wird die Kombination eines Oberflächenwellenbauelementes mit miniaturisierten kapazitiven Messanordnungen in Form von Interdigitalstrukturen angesehen. Hierbei können die von einem piezoelektrischen Bauteil erfassten Viskositätswerte die impedanzspektroskopisch ermittelten Ölkenngrößen ergänzen. Damit könnte ein Informationsverlust, der durch die in dieser Arbeit nachgewiesenen, teilweise gegenläufigen Auswirkungen einzelner Ölparameter auf die impedanzspektroskopischen Messwerte auftritt, kompensiert werden.

## 6 Literatur

- [1] D. Ende, K.-P. Mangold: Impedanzspektroskopie. *Chemie in unserer Zeit* **27** (1993) 134-140.
- [2] R. Holze: *Leitfaden der Elektrochemie*. B. G. Teubner, Stuttgart 1998, S. 202ff
- [3] J. Spanke, P. Müller: Neue Ölwechselkriterien durch Weiterentwicklung der Motoren und Motoröle. *MTZ Motortechn. Z.* **58** (1997) 634-693.
- [4] W. Warnecke, H. D. Müller, J. Heinen, K. Kollmann, K. Land, T. Gürtler: Belastungsgerechte Ölwartung mit ASSYST. *MTZ Motortechn. Z.* **59** (1998) 414-421.
- [5] H. Jelden, G. Paehr: Vorrichtung zur Ermittlung des Ölwechselzeitpunktes eines Kraftfahrzeugmotors. DE 4401 835 (1994).
- [6] Y. Seishi, K. Hiroshi, K. Toru, S. Hideyuki: Oil deterioration detector method and apparatus. US 4646070 (1987).
- [7] V. Freese et al: In-situ oil analyzer and methods of using same, particularly for continuous on-board analysis of diesel engine lubrication systems. US Patent 5604441 (1997).
- [8] R. Hammerle: Resistive oil quality sensor. US Patent 5332961 (1994).
- [9] P. J. Voelker: Oil quality sensor for use in a motor. US Patent 5789665 (1998).
- [10] E. Irion, K. Land, T. Gürtler, M. Klein: Oil-Quality Prediction and Oil-Level Detection with the TEMIC QLT-Sensor Leads to Variable Maintenance Intervals. *SAE Techn. Papers Series 970847*, S. 105-110 (1997).
- [11] A. Sato, T. Oshika: Electrical Conductivity Method for Evaluation of Oxidative Degradation of Oil Lubricants. *Lubr. Engineering* **48** (1991) 539-544.
- [12] G. Hellwig, N. Normann, G. Uhl: Ein Sensor auf dielektrischer Basis zur On-line-Charakterisierung von Motorenölen (Alkalität, Viskosität). *Mineralöltechn.* **33** (1988) 10, 1-26.
- [13] Prospekt „Lubrigard“, Fa. Lubrigard Ltd., Alphington, UK (1999).
- [14] J. S. Kim, D. G. Lee: Analysis of dielectric sensors for the cure monitoring of resin matrix composite materials. *Sensors and Actuators B* **30** (1996) 159-164
- [15] H. Kaden, W. Fichtner, K. Ahlborn: Sensorik zur Online-Messung von Schmieröleigenschaften. *MTZ Motortechnische Zeitschrift* **61** (2000) 3, 164-170
- [16] W. Fichtner, H. Kaden W. Schindler: On-line-Messung der Eigenschaften von Schmierölen für Verbrennungsmotoren mit einem elektrischen Sensor. *Techn. Messen* **65** (1998) 53-57.

- [17] P. Rennert, H. Schmiedel, C. Weißmantel: Kleine Enzyklopädie Physik. Bibliographisches Institut, Leipzig 1986, S. 360.
- [18] R. Lenk: Theorie elektromagnetischer Felder, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976, S. 157f.
- [19] l.c. [18], S. 180ff.
- [20] l.c. [17], S. 361.
- [21] H. Stephani, G. Kluge: Grundlagen der theoretischen Mechanik. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1980, S. 122.
- [22] R. Lenk, W. Gellert: Brockhaus Physik Band 1. VEB F.A. Brockhaus Verlag, Leipzig 1989, S. 140.
- [23] J. R. Macdonald: Impedance Spectroscopy – Emphasizing Solid Materials and Systems. John Wiley & Sons Inc., New York 1987, S. 174ff.
- [24] J. R. Macdonald, J. Schoonman, A. P. Lehnen: Solid State Ionics **5** (1981), 137-140.
- [25] M. Beck: Impedanzmessung an Motorenölen zur Charakterisierung des Alterungszustandes, Diplomarbeit, Eberhard-Karls-Universität, Tübingen 1996, S. 34.
- [26] J. Totz, D. Michel, J. Banys, A. Klöpfferpieper: Conductivity processes in deuterated betaine phosphate<sub>1-x</sub>betaine phosphite<sub>x</sub> mixed crystals. J. Phys. Condens. Matter, **10** (1998) 9281-9292.
- [27] J. Friedrich: Grundlagen der Elektrotechnik, Band 2: Wechselspannungstechnik. VEB Verlag Technik, Berlin 1980, S. 144ff.
- [28] I. N. Bronstein, K.A. Semendjajew: Taschenbuch der Mathematik, BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig 1983, 508f.
- [29] l.c. [27], S. 130ff.
- [30] Firmenschrift: Impedance Spectrum Analyzer – Universal Electrochemical Interface, Zahner Meßtechnik, Kronach 2000, S. 5.0-5.23.
- [31] Firmenschrift: CMS100 Framework Software – Operator's Manual, Gamry Instruments, Inc., Willow Grove 1994, S. 2.17ff.
- [32] R. Brdicka: Grundlagen der physikalischen Chemie, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1985, S. 714ff.
- [33] P. Freude, J. Totz, D. Michel, M. Arndt: Chemical exchange and conductivity processes in betaine phosphate and betaine phosphite. J. Phys. Condens. Matter, **10** (1998) 429-443
- [34] l.c. [26], S. 9287.



- [35] W. Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel: Sensors – A Comprehensive Survey, Volume 2  
Chemical and Biochemical Sensors Part I. VCH-Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim  
1991, S. 98.
- [36] Vadim F. Vlovich, Matthew F. Smiechowskie, George M. Thomas: On-line  
Multifrequency Electrochemical Sensors for Condition Monitoring of Diesel Oils.  
Vortrag Lubrizol 6/2000.
- [37] G. Kortüm, W. Braun: Lehrbuch der Elektrochemie, Verlag Chemie GmbH,  
Weinheim 1972, S. 445ff.
- [38] l.c. [2], S. 36ff.
- [39] F. Graf, K. Köck: Ölverbrauchsmessung basierend auf einem hochauflösenden  
Pegelmessprinzip. MTZ Motortechnische Zeitschrift, **56** (1995) 7-8.
- [40] l.c. [32], S. 568.
- [41] Benutzerhandbuch Origin Version 6. Northampton, USA 1999, S. 653.
- [42] W. Fichtner, W. Schindler, H. Kaden: Sensorik zur On-line-Messung der  
Gebrauchseigenschaften von Schmierölen. AiF-Schlußbericht, Meinsberg 1997,  
S. 54ff.
- [43] W. W. G. Hübner, A. Schiltknecht: Die Praxis der anodischen Oxidation des  
Aluminiums. Aluminium-Verlag GmbH, Düsseldorf 1961, S. 37-50.
- [44] A. Strauch (Hrsg.): Galvanotechnisches Fachwissen. Deutscher Verlag für  
Grundstoffindustrie, Leipzig 1982, S. 339-344.
- [45] U. Zicker: Titan und Titanlegierungen. Springer-Verlag, Berlin 1974, S. 450-457.
- [46] G. Ripka, I. Hajdu: Hybridschaltungen Dünn- und Dickschichttechnologie. Akademie  
Kiado, Budapest und Franzis-Verlag GmbH, München.
- [47] Ikeami, A.; Arima, H.; Iwanaga, S.; Kaneyasu, M.: Thick-film sensors and their  
integration. 4<sup>th</sup> European Hybrid Microelectronic Conf., Kopenhagen 1983, S. 211-  
218.
- [48] Kohlrausch: Praktische Physik 1. 24. Auflage, B.G. Teubner, Stuttgart 1996, S. 613.
- [49] S.S. Wang, H.-S. Lee, D. J. Smolenski: The development of in situ electrochemical  
oil-conditions sensors. Sensors and Actuators **B 17** (1994) 179-185.
- [50] W. Warnecke, H.D. Müller, J. Heinen, K. Kollmann, K. Land, T. Gürtler:  
Belastungsgerechte Ölwartung mit ASSYST. MTZ Motortechnische Zeitschrift, **59**  
(1998) 414-423
- [51] Uhlmann: Encyclopädie der technischen Chemie. Verlag Chemie Weinheim, Deerfield  
Beach 1981, Bd. 20 S. 436.

- [52] H. Eyring: J. Chem. Phys. 4, (1936) 283-291.
- [53] T. Flaschke, H.-R. Tränkler: Potenzial der Impedanz-Sensorik am Beispiel der Bodenfeuchtemessung. tm-Technisches Messen, **66** (1999), 146-150.
- [54] D'Ans Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer Verlag Berlin 1967, S. 627.
- [55] E. Scholz: Karl-Fischer-Titration, Methoden zur Wasserbestimmung. Springer-Verlag, Berlin 1984.
- [56] W. Fichtner, H. Kaden, W. Schindler: On-line-Messung der Eigenschaften von Schmierölen für Verbrennungsmotoren mit einem elektrischen Sensor. tm – Technisches Messen **65** (1998), 53-57.
- [57] W. Ihlberg: Physikalisches Praktikum für Anfänger. BSB B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig 1979, S. 137ff.
- [58] DIN 51 562 Viskosimetrie; Messung der kinematischen Viskosität mit dem Ubbelohde-Viskosimeter; Normal-Ausführung. DIN-Taschenbücher Bd. 57, (1987), S. 141ff.
- [59] DIN 51 563 Prüfung von Mineralölen und verwandten Stoffen; Bestimmung des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens, Richtungskonstante m. DIN-Taschenbücher Bd. 57, (1987), S. 156ff.
- [60] H. Lemme: Messen mit Oberflächenwellen. Elektronik **10** (1997), 64-73.
- [61] DIN 51 777, Teil 1, Prüfung von Mineralöl-Kohlenwasserstoffen und Lösemitteln; Bestimmung des Wassergehaltes nach Karl Fischer; Direktes Verfahren, März 1983.
- [62] DIN 51777, Teil 2, Prüfung von Mineralöl-Kohlenwasserstoffen und Lösungsmitteln; Bestimmung des Wassergehaltes nach Karl Fischer; Indirektes Verfahren, September 1974.
- [63] l.c. [32], S. 598.
- [64] DIN 51 558, Teil 1, Prüfung von Mineralölen, Bestimmung der Neutralisationszahl, Farbindikator-Titration, Juli 1979.
- [65] J. Wang: Analytical Electrochemistry, Secon Edition. Wiley-VCH, New York 2000, S. 140ff.
- [66] W. Fichtner, K. Ahlborn, F. Gerlach, H. Kaden: Sensorik zur On-line-Messung der Gebrauchseigenschaften von Schmierölen. AiF-Schlußbericht, Meinsberg 1999, S. 25f.
- [67] S.S. Wang, H.-S. Lee: An electrochemical sensor for distinguish two-stroke-engine oils. Sensors and Actuators, **B 40** (1997) 199-203.

- [68] J. Joseph, H.-O. L. Kim, S. Oh: In Situ Electrochemical Sensor for Measurement in Nonconductive Liquids. *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 3, S. L33-L34.
- [69] W. Vonau, H. Kaden, C. Kretzschmar, P. Otschik: Metallkontaktierte Glaselektrode in Dickschichttechnik. In: J.P. Baselt, G. Gerlach, W. Göpel (Hrsg.): *Dresdner Beiträge zur Sensorik Bd. 5: Chemie- und Biosensoren. Aktuelle Anwendungen und Entwicklungstrends*. Dresden-München, Dresden University Press 1998, S. 7-10.
- [70] H. Kaden, M. Gläser, M. Hösel, W. Oelßner: pH-Sensor in Dickschichttechnik und Verfahren zu seiner Herstellung. DE 195 06 863 A1 (1995).
- [71] W. Oelßner, H. Kaden, G. Köhler, B. Hegewald: Iridiumoxidelektrode zur Messung des pH-Wertes und Verfahren zu ihrer Herstellung. DE 44 30 662.8 (1994).
- [72] W. Oelßner, H. Kaden: Iridiumoxid-pH-Elektroden in Dickfilmtechnik. In: F. Beck (Hrsg.): *Elektrochemie der Elektronenleiter, GDCh-Monographie 3* (1995) 390-392.
- [73] DIN 51 563 Prüfung von Mineralölen und verwandten Stoffen; Bestimmung des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens, Richtungskonstante m. DIN-Taschenbücher Bd. 57, (1987), S. 156ff.
- [74] l.c. [25], S. 49f.
- [75] W.J. Bartz: *Handbuch der Betriebsstoffe für Kraftfahrzeuge, Teil 2 Schmierstoffe*. Expert-Verlag, Grafenau 1983, S. 113
- [76] S.Q.A. Rizvi: *Lubricant Additives, Chemistry and Testing*. Firmenschrift Lubrizol Corporation, Wickliffe 1997.
- [77] l.c. [75], S. 161ff.
- [80] W. Fichtner, K. Ahlborn, F. Gerlach, H. Kaden: *Sensorik zur On-line-Messung der Gebrauchseigenschaften von Schmierölen*. AiF-Schlußbericht, Meinsberg 1999, S. 25f.
- [81] l.c. [23], S. 39.
- [82] l.c. [80], S. 44.

## 7 Verzeichnis der Symbole

$A$	Frequenz- oder Häufigkeitsfaktor	$s^{-1}$
$A$	Fläche	$m^2$
$A_1$	Approximationsparameter	$\Omega$
$a$	Plattenabstand	$m$
$a$	Achsenabschnitt	1
$\alpha$	elektrische Polarisierbarkeit	$Asm^2/V$
$b$	Anstieg	1
$\beta$	Divergenzwinkel	$^\circ$
$C$	Kapazität	F
$c$	Vakuumlichtgeschwindigkeit	$m/s$
$c_i$	Konzentration	$mol/l$
$\vec{D}$	elektrische Flussdichte, elektrische Verschiebung	$C/m^2$
$d_a$	äußerer Durchmesser	$m$
$d_i$	innerer Durchmesser	$m$
$\vartheta$	Öltemperatur	$^\circ C$
$\vec{E}$	elektrisches Feld	$V / m$
$E$	elektrische Feldstärke	$V / m$
$E_A$	Aktivierungsenergie	J
$e_0$	Elementarladung	C
$\epsilon_0$	elektrische Feldkonstante, Dielektrizitätskonstante	$F / m$
$\epsilon_r$	relative Dielektrizitätskonstante	1
$d\vec{F}$	Kraft	N
$F$	Faraday-Konstante	$As/mol$
$F_{el}$	elektrostatische Kraft	N
$F_{St}$	Stokessche Reibungskraft	N
$f_{KOH}$	Molarität von Kalilauge	$mol/l$
$f_{geo}$	Geometriefaktor	1
$g$	Fallbeschleunigung	$m/s^2$
$\varphi$	Phasenwinkel	$^\circ$
$\vec{H}$	Vektor des Magnetfeldes	$A/m$
$h$	Druckhöhe	$m$

$i$	imaginäre Einheit	$\sqrt{-1}$
$\vec{j}$	Vektor der Stromdichte	A / m <sup>2</sup>
$j_x$	Stromdichte	A / m <sup>2</sup>
$k$	Geschwindigkeitskonstante	s <sup>-1</sup>
$K$	Geräte-Konstante	mm <sup>2</sup> / s <sup>2</sup>
$K'$	Hagenbach-Couette-Korrektur	mm <sup>2</sup>
$K_T$	Korrekturfaktor	1
$l$	Zylinderlänge	m
$\Lambda_0$	molare Grenzleitfähigkeit	Sm <sup>2</sup> /mol
$\mu$	relative Permeabilität	H/m
$\nu$	kinematische Viskosität	mm <sup>2</sup> / s
$m$	Korrekturfaktor	1
$m_E$	Einwaage	g
$N$	Anzahl der Temperaturwerte	1
$NS(s)$	Neutralisationszahl	mg(KOH)/g(Öl)
$N_S$	Anzahl der Stützstellen	1
$N_D$	Anzahl der Frequenzdekaden	1
$n(\omega)$	komplexer Brechungsindex	1
$n_d$	Substanzdichte	1/m <sup>3</sup>
$\eta$	dynamische Viskosität	Pa s
$\vec{P}$	elektrische Polarisierung	C/m <sup>2</sup>
$p_i$	Dipolmoment	Cm
$dQ$	elektrische Ladungsgröße	C
$R$	elektrischer Widerstand	$\Omega$
$R$	Gaskonstante	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$R$	Kapillardurchmesser	mm
$r_H$	Halbkreisradius	$\Omega$
$\vec{r}$	Ortsvektor	m
$\rho$	Dichte	g/cm <sup>3</sup>
$s_b$	Standardfehler des Anstiegs	1
$s_d$	Standardabweichung der Approximation	1
$\sigma$	elektrische Leitfähigkeit	S
$\rho$	spezifischer elektrischer Widerstand	$\Omega$ mm <sup>2</sup> /m

$t$	Zeit	s
$t'$	Korrekturzeit	s
$\tan \delta$	Verlustwinkel	1
$T$	absolute Temperatur	K
$T_0$	Approximationsparameter	K
$T_1$	Approximationsparameter	K
$T_B$	Bezugstemperatur	K
$\tau$	Debyesche Relaxationszeit	s
$u_i$	Ionenbeweglichkeit	m <sup>2</sup> /sV
$V$	Potential	V
$V$	Ausflussvolumen	mm <sup>3</sup>
$V_B$	Verbrauch an Kalilauge	ml
$v_L$	Lichtgeschwindigkeit im Dielektrikum	m/s
$\vec{w}_i$	Geschwindigkeitsvektor	m/s
$\omega$	Kreisfrequenz	Hz
$\omega_m$	Messfrequenz	Hz
$\omega_{\min}$	charakteristische Kreisfrequenz	Hz
$X$	Parameter	K/Ωm
$x$	Ortskoordinate	m
$\chi$	elektrische Suszeptibilität	1
$Y$	komplexe Admittanz	S
$Y'$	Realteil der Admittanz	S
$Y''$	Imaginärteil der Admittanz	S
$Z$	komplexe Impedanz	Ω
$Z'$	Realteil der Impedanz	Ω
$Z''$	Imaginärteil der Impedanz	Ω
$ Z $	Modulus, Betrag der Impedanz	Ω
$Z_0$	Approximationsparameter	Ω
$z_i$	Ladungszahl	1

## **Danksagung**

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit am Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V., Meinsberg.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. U. Guth danke ich für die Unterstützung bei der Einleitung des Promotionsverfahrens an der Technischen Universität Dresden, für viele wertvolle Anregungen und Diskussionen bei der Betreuung dieser Arbeit und deren Begutachtung.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. H. Ullmann und Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Hauptmann gilt mein Dank für die Begutachtung der Dissertation und für ihr Interesse am Entstehen dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. H. Kaden möchte ich für die Überlassung des Themas sowie für die stete Förderung und Unterstützung danken. Ebenso möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Kurt-Schwabe-Institutes für Mess- und Sensortechnik e.V., Meinsberg bedanken, die durch ihre Hilfsbereitschaft und zahlreiche Diskussionen den Fortgang der Arbeit wesentlich unterstützt haben.

Meiner lieben Frau Ilona und meinen Kindern danke ich für die moralische Unterstützung und Ermunterung bei der Anfertigung dieser Arbeit.