

Messungen zur Wechselwirkung zwischen Motorölen
und hochfrequenten Oberflächenwellensensoren:
Entwicklung eines Ölqualitätssensors

INAUGURAL-DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde

der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät

der
Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Philipp von Bülow
aus Balingen/Baden-Württemberg

Tag der mündlichen Prüfung: 21.07.2003

Messungen zur Wechselwirkung zwischen Motorölen
und hochfrequenten Oberflächenwellensensoren:
Entwicklung eines Ölqualitätssensors

Gutachter: Prof. Dr. Siegfried Hunklinger
Priv. Doz. Dr. Maarten DeKieviet

Messungen zur Wechselwirkung zwischen Motorölen und hochfrequenten Oberflächenwellensensoren: Entwicklung eines Ölqualitätssensors

In dieser Arbeit werden Motoröle und ihre Komponenten in ihrem viskosen Verhalten bei hochfrequenter mechanischer Anregung durch Oberflächenwellen charakterisiert. Dazu wurden Oberflächenwellen der Frequenzen 82 MHz, 245 MHz und 435 MHz auf 36° rot LiTaO_3 -Substraten, mit aufgesputterten 1μ dicken SiO_2 Wellenleiterschichten (Love-Wellen), angeregt und detektiert. Es wurden Dämpfungsmessungen an Poly- α -Olefinen, die als Modellsystem fungierten, durchgeführt. Dabei wurde die Viskosität sowohl durch die Wahl verschiedener Öle als auch über die Temperatur variiert. Es zeigen sich Diskrepanzen in diesen Messungen, die nicht mit dem maxwellsche Flüssigkeitsmodell in Übereinstimmung gebracht werden können.

Als Erklärung wird ein auf den Sensoren adsorbierter Wasserfilm angenommen. Diese Hypothese wird in einem mathematischen Modell formuliert. Das Modell erlaubt es, die Diskrepanzen mit einem einzigen Parameter, der Schichtdicke des Wassers, in einem Viskositätsbereich bis zu ca. 8700 cPoise zu erklären. Unter der Verwendung der normalen Volumenviskosität des Wassers kann die Dicke des Wasserfilms zu 0,37 nm bestimmt werden. Sowohl zwei verschiedene bei vielfach verwendeten Sensoren beobachtete Effekte der Alterung, als auch Messungen an einer Konzentrationsserie von ZnDDP (Zinkdialkyldithiophosphat) lassen sich ebenfalls über dieses Model erklären.

Messungen an einer Automotorölserie wiesen deutliche Abweichungen vom maxwellschen Verhalten auf. Diese Abweichungen werden von VI-Verbesserern verursacht, welche zusätzliche Strukturviskosität erzeugen. Keine VI-Zusätze hatte dagegen das von einem Heizkraftwerkmotor verwendete Motoröl. Dessen oxidative Alterung konnte mit dem untersuchten Viskositätssensor sehr gut bestimmt werden.

Measurements concerning the interaction of high frequency surface acoustic waves and motor oils: development of an oilquality-sensor

This dissertation focuses on the characterisation of motoroils in general and some of their compounds. In particular the viscous response of motoroils to mechanical, high frequency excitations (surface acoustic waves (SAW)) are studied.

These surface acoustic waves (Love-waves) of frequencies 82 MHz, 245 MHz and 435 MHz are generated on 36° rot LiTaO_3 -substrats, with a sputtered 1μ thick SiO_2 waveguide layer. Measurements of the damping of surface acoustic waves on Poly- α -Olefines, which are used as a model system, were carried out. Here, the viscosity was altered through either the choice of oil or temperature of operation. The data shows discrepancies which cannot be understood on the basis of the Maxwell model of viscosity. Instead, a thin film of water, coating the sensors, is postulated to account for the observed deviations. This hypotheses is formulated as a mathematical model, that allows to describe the data in an operating region of viscosity of up to 8700 cPoise by the use of just one single parameter: the thickness of the waterfilm. Employment of the viscosity of volume-water yields an effective thickness of 0.37 nm. This model, postulating a film of water on the sensor, also allows to explain two different effects of ageing encountered with versatily used sensors and another effect observed when varying the concentration of the additive ZnDDP.

Measurements on different motor oils used for cars showed significant variations from the maxwell-model. This can be understood when taking the VI-improvers of these oils into account. Motor oil of a combined heat and power plant does not have any VI-compounds. Here oxidative aging is measured with the same SAW-sensor and gave very good results.

Meiner Frau Teresa gewidmet

Einleitung

Während der ersten industriellen Revolution vor ca. hundertfünfzig Jahren konnte man Maschinen stets noch als Fortsetzung der Hand des Menschen begreifen. Die Kraftanstrengungen im Arbeitsprozeß wurde mehr und mehr durch Motoren ausgeführt, die Bedienung und Steuerung oblag dabei jedoch immer noch dem Arbeitenden selbst, der Hand anlegen mußte, nachdem er gesehen hatten, was zu tun sei. In der zweiten industriellen Revolution, die vor circa 40 Jahren begann, erhalten die Maschinen Sensoren als Sinnesorgane, die ähnlich einem Nervensystem miteinander vernetzt werden und von einer zentralen Steuereinheit überwacht werden.

Die für die Sensoren notwendige Mikrosystemtechnik nahm in den vergangenen Jahren eine stürmische Entwicklung. Eine treibende Kraft der Sensorentwicklung stellt die Automobilindustrie dar, denn in diesem Bereich können die teuren Entwicklungskosten auf einen Kraftfahrzeugmarkt umgelegt werden, der mit Stückzahlen im Millionenbereich operiert.

Nicht nur Sensoren, sondern auch Motoröle wurden qualitativ weiterentwickelt. Mußte 1950 noch alle 2.000 Kilometer ein Ölwechsel vorgenommen werden, so liegen die heutigen Wechselintervalle bei 10.000 bis 20.000 Kilometern. Dies liegt darin begründet, daß man mit der Zeit auf die Anforderungen an ein Motoröl mit immer gezielter wirkenden Additiven reagiert hat. Die Additive wirken bei teilweise extremen Bedingungen auf die Schmierung, die Reinigung und den Korrosionsschutz des Motors. Moderne Motorölformulierungen bestehen daher aus ca. 20 einzelnen Komponenten. In Ermangelung einer billigen und einfachen Ölanalytik diente bisher die Kilometerlaufleistung eines Motors als Richtgröße für die Ölqualität. Damit werden jährlich große Mengen noch funktionsfähigen Öls gewechselt. Ein Ölqualitätssensor hat daher ein großes Potential, die Kosten des Kraftfahrzeugbetriebs zu senken,

II

wertvolle Ressourcen zu schonen und Sondermüll in Form von Altöl zu vermeiden.

Die zur Ölalterung führenden Prozesse sind ähnlich vielfältig wie die Zusammensetzung eines Motoröles. Zu nennen ist hier die Akkumulation von Fremdstoffen, der mit dem Betrieb zunehmende Säuregehalt und die in oxidativen Prozessen begründete Viskositätszunahme des Öls. Doch nicht nur die Alterung eines Öls ist von Interesse. Ähnlich wie das Blut eines Menschen zur Beurteilung der Körperfunktionen herangezogen wird, kann das Öl zur Diagnose des Motors führen.

Es ist klar, daß die zur Charakterisierung der Ölalterung und des Motorzustandes notwendigen Informationen nicht durch einen einzigen Sensortypen ermittelt werden können. Einerseits müssen daher mehrere Sensortypen zu einem „Sensorarray“ zusammengefaßt werden. Andererseits ist erforderlich, die Signale der einzelnen Sensoren möglichst genau zu verstehen. Hierfür eignet sich optimal ein kostengünstiger Sensor, der möglichst viele unterscheidbare Informationen über das Motoröl liefert.

Oberflächenwellensensoren reagieren aufgrund der starken Bündelung der Wellenenergie an ihrer Oberfläche höchst sensitiv auf Schwankungen der Motorölviskosität. Da die Viskosität von vielen Prozessen im Motor beeinflusst wird, erfüllt ein Oberflächenwellensensor damit alle Voraussetzungen, um in ein Sensorarray aufgenommen zu werden.

Ziel dieser Arbeit ist das Signal von Oberflächenwellensensoren bei variabler Frequenz, Temperatur und Viskosität verschiedener Öle zu verstehen, um Anhaltspunkte zur Weiterentwicklung zu liefern.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt gegliedert:

- Im ersten Kapitel möchte ich eine Einführung über das Motoröl, seine Zusammensetzung, den Alterungsprozeß des Öls und die Wirkung auf den Motor geben. Zentral ist hierbei der Begriff der Viskosität und seine Temperaturabhängigkeit.
- Das zweite Kapitel führt zum theoretischen Verständnis der Wechselwirkung zwischen Flüssigkeit und Sensor und deren Frequenzabhängigkeit.
- Die notwendigen Grundlagen zum Design der im darauffolgenden Kapitel beschriebenen Sensoren und deren Verbindung zur Meßelektronik werden im dritten Kapitel gelegt. An dieser Stelle wird auch auf die

verschiedenen bei Oberflächenwellensensoren auftretenden Störeffekte eingegangen werden.

- Im vierten Kapitel finden sich die für die Messungen relevanten experimentellen Spezifikationen. So werden hier die verschiedenen Sensoren, die Meßzelle, die gewählte Temperatursteuerung und das Meßprinzip vorgestellt.
- Das fünfte Kapitel enthält die mit den Sensoren an verschiedenen Ölen und bei variabler Temperatur durchgeführten Viskositätsmessungen. Hierbei treten in einem Modellsystem Differenzen zwischen Theorie und Experiment auf. Dies führt zu einem Modell, das sich als sehr fruchtbar für die Interpretation anderer, an dieser Stelle beschriebener Effekte erwies. Es besteht die begründete Vermutung, daß ein sehr dünner Wasserfilm diese Differenzen hervorruft. Desweiteren finden sich hier Viskositätsmessungen an verschiedenen kommerziell erhältlichen Ölen. Zusätzlich wurde die oxidative Öalterung an Hand eines Öls durch die verwendeten Oberflächenwellensensoren gemessen.
- Eine Zusammenfassung der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse und ein Ausblick auf zukünftige Möglichkeiten der Weiterentwicklung werden im sechsten Kapitel gegeben.

Inhaltsverzeichnis

1	Motoröl	1
1.1	Anforderungen an Motoröle	1
1.1.1	Mechanische Anforderungen	1
1.1.2	Chemische Anforderungen	3
1.1.3	Aufnahmevermögen gegenüber Schmutz	5
1.1.4	Weitere Inhaltsstoffe	5
1.2	Charakteristische Größen der Ölalterung	6
1.3	Warum online Ölzustandssensor ?	7
2	Theorie der Oberflächenwellen	9
2.1	Grundgleichungen	9
2.1.1	Die Wellengleichung im piezoelektrischen Festkörper	13
2.2	Oberflächenwellen	15
2.2.1	Scherpolarisierte Wellen	16
2.3	Sensorik mit Oberflächenwellen	18
2.3.1	Einfluß der Viskosität	19
2.3.2	Einfluß der Temperatur	22

3 Erzeugung und Empfang von OFW	23
3.1 Anregung und Empfang von Oberflächenwellen	23
3.1.1 Das Deltafunktionsmodell	24
3.2 Die elektrische Impedanz eines IDT	28
3.3 Die induktive Ankopplung	32
3.4 Störeffekte	34
3.4.1 Elektrisches Übersprechen	34
3.4.2 Akustische Reflexionen	35
3.4.3 Volumenwellen	36
3.5 Messung mit dem Netzwerkanalysator	36
4 Meßtechnik	39
4.1 Sensoren	39
4.2 Meßzellen	41
4.2.1 Der Dipstick-Meßaufbau	41
4.2.2 Tropfenmeßzelle	43
4.3 Auswertung der Meßdaten	43
5 Viskositäts-Messungen	49
5.1 Messungen an Poly- α -Olefinen	50
5.1.1 Anwendung des maxwellschen Flüssigkeitsmodells	53
5.2 Wirkungsweise eines Wasserfilms	64
5.2.1 Mathematische Formulierung des Problems	64
5.2.2 Konsequenzen des Modells	68

5.3	Wasserfilmkorrektur an Poly- α -Olefine	69
5.3.1	Diskussion	71
5.4	Alterungseffekte der Sensoren	73
5.5	Messung verschiedener ZnDDP Konzentrationen	76
5.6	Messungen an Motorölen	78
5.6.1	Messungen an verschiedenen Motorölformulierungen	78
5.6.2	Bestimmung einer oxidativen Ölalterung	81
6	Zusammenfassung und Ausblick	83

Kapitel 1

Motoröl

1.1 Anforderungen an Motoröle

Ein Motoröl muß den unterschiedlichsten mechanischen und chemischen Anforderungen genügen. Zusätzlich müssen Schmutzpartikel im Öl neutralisiert werden. In diesem Kapitel sollen nun die genauen Anforderungen an Motoröle dargestellt werden. Gleichzeitig wird auf die diesen Anforderung entsprechenden Additive eingegangen, die bis zu 20% der Ölzusammensetzung ausmachen.¹

1.1.1 Mechanische Anforderungen

Viskosität und Flüssigkeitsreibung

Die Hauptaufgabe aller Schmiermittel ist die Reduktion der Reibung und des Verschleißes. Es wird zwischen zwei Reibungsbereichen unterschieden, der Trocken- und der Flüssigkeitsreibung. Bei der Trockenreibung berühren sich die gegeneinander bewegten Flächen direkt. Liegt hingegen Flüssigkeitsreibung vor, sind beide Oberflächen durch eine fluide Phase getrennt. Das Verhalten der Flüssigkeit in dem sogenannten Schmierpalt wird maßgeblich von der Viskosität η des Schmiermittels bestimmt.

Die dynamische Viskosität η ist der Proportionalitätskoeffizient, welcher die Scherspannung $\tau = F_{visk}/A$, die auf eine Oberfläche A wirkt, mit einem normal zu dieser Oberfläche liegendem Strömungsgradienten $\partial_n \mathbf{v}_t$ eines Fluids

¹Die folgenden Beschreibungen der Anforderungen an Motoröle basieren auf [1], [2] und [3]

verbindet. Der Geschwindigkeitsgradient wird oft auch als Schergradient oder Schergefälle bezeichnet. Damit wird die Viskosität durch die Gleichung

$$\tau = \mathbf{F}_{visk}/A = \eta \partial_n \mathbf{v}_t \quad (1.1)$$

definiert. Als Maßeinheit wird im technischen Bereich nicht die SI-Einheit der Pascalsekunde $[\text{Pa}\cdot\text{s}] = [1 \text{ kg/m s}]$ sondern die cgs-Einheit des Poise $[\text{Poise}] = 10^{-1}[\text{Pa}\cdot\text{s}]$ bzw. des Zentipoise $[\text{cPoise}]$ verwendet.

Neben der dynamischen Viskosität wird zur Berechnung von Strömungen die kinematische Viskosität ν verwendet. Sie ist durch die Dichte der Fluide ρ mit der dynamischen Viskosität über die Gleichung $\nu = \eta/\rho$ verknüpft. Die kinematische Viskosität ist die Diffusionskonstante des Impulses in einer Flüssigkeit. Daher wird, analog zu anderen Diffusionskoeffizienten, ihre Einheit im SI-System in Quadratmetern pro Sekunde $[\text{m}^2/\text{s}]$ angegeben. Auch hier ist in der Industrie die cgs-Einheit des Stokes $[\text{Stokes}] = [\text{cm}^2/\text{s}]$ bzw. des Zentistokes $[\text{cStokes}]$ gebräuchlicher. In der Industrie wird die kinematische Viskosität mit Kapillarviskositäten gemessen, daher werden Schmieröle nach dieser klassifiziert.

Die Viskosität hängt bei vielen Flüssigkeiten vom Schergefälle und der Frequenz ab (vgl. 2.3.1).

Die Viskosität nimmt exponentiell mit der Temperatur ab und wird durch die chemische Struktur der Öle bestimmt. In der Schmierstoffindustrie wird zur Extra- bzw. Interpolation die empirische Formel nach Ubbelohde-Walter

$$\log(\log(\nu(T)) + 0,8) = A + B \cdot \log(T) \quad (1.2)$$

verwendet [4].

Bei der Formulierung eines Motoröls gilt es, die Bedingungen in einem Verbrennungsmotor zu beachten. Die typischen Temperaturen liegen bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $150 \text{ }^\circ\text{C}$ in der Ölwanne und bis $350 \text{ }^\circ\text{C}$ an den Kolbenringen. Im laufenden Betrieb darf die Viskosität jedoch in kritischen Bereichen des Motors nicht zu klein werden, um einen Schmierfilmabriss zu vermeiden. Damit der Start eines Motors aber auch im Winter gewährleistet ist, darf das Öl bei diesen Bedingungen nicht zu dickflüssig sein. Um den beschriebenen Extrembedingungen gerecht zu werden, setzt man Viskositätsindexverbesserer (VI-Verbesserer) ein. Diese führen zu einer geringeren Temperaturabhängigkeit der Viskosität.

VI-Verbesserer sind langkettige Polymere und liegen bei tiefen Temperaturen als Dispersion im Motoröl vor. Mit steigender Temperatur entfalten sie sich und wirken so dem Viskositätsabfall entgegen (Abb. 1.1).

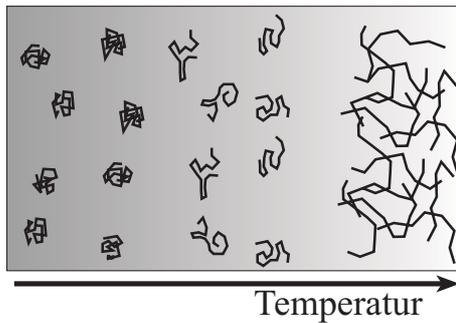


Abbildung 1.1: *Wirkungsweise von VI-Verbesserern:*

Bei tiefen Temperaturen liegen VI-Verbesserer als Dispersion im Motoröl vor. Mit zunehmender Temperatur nimmt ihre Löslichkeit im Öl zu. Die nun entfalteteten Moleküle bilden dann eine vernetzte Struktur. Damit wirken sie dem Viskositätsabfall des verwendeten Grundöls bei hohen Temperatur entgegen.

VI-Verbesserer verleihen dem Öl damit Strukturviskosität. Die effektive Viskosität des Öls sinkt bei extremen Schergefällen ab, da sich die Moleküle der VI-Verbesserer im Schmierpalt ausrichten.

Filmbildung und Grenzreibung

Bei sehr großen Temperaturen und hohen Drücken wie sie an den Kolbenringen und der Nockenwelle herrschen, reicht die Schmierung mit einem rein viskosen Öl nicht mehr aus. Durch „Anti Wear“ (AW) und „Extreme Pressure“ (EP) Zusätze werden auf stark beanspruchten Maschinenteilen physio- oder chemisorbierte Filme abgeschieden. Durch ihre plastische Verformbarkeit schmieren sie auch, wenn kein Ölfilm mehr vorhanden ist. Das hierzu am häufigsten verwendete Additiv ist Zinkdialkyldithiophosphat (ZnDDP). Daneben kommen auch feste, in Dispersion vorliegende Stoffe wie Molybdänsulfid MoS_2 , Teflon oder Graphit zum Einsatz.

1.1.2 Chemische Anforderungen

Die chemischen Anforderungen an ein Schmieröl können nach dem Ort ihrer Wirkung in zwei Bereiche eingeteilt werden. Einerseits muß das Öl die Korrosion der Maschinenteile vermindern, andererseits unterliegt das Öl selbst oxidativen Prozessen.

Oberflächenschutz vor Korrosion

Im laufenden Betrieb eines Motors gelangen saure Verbrennungsprodukte bei hohen Temperaturen in das Schmieröl. Zusammen mit dem im Öl enthaltenen Wasser führen sie zur Korrosion der metallischen Komponenten des Motors. Um dies zu unterbinden, werden die Motoroberflächen durch passivierende Schichten vor Korrosion geschützt. Hierzu werden langkettige Kohlenwasserstoffe mit polarem Kopf dem Öl beigemischt. Die mit dem Metall bindenden Gruppen sind meist Sulfonat- (R-SO_3), Carboxylat (R-CO_2) oder Estergruppen (ROOR).

Der Wirkung saurer Verbrennungsprodukte wird schon im Ölvolumen durch Zugabe von Kalziumkarbonat (CaCO_3) als Puffer begegnet.

Autooxidation des Öls

Die Autooxidation des Öls führt zu einer Vernetzung der einzelnen Ölmoleküle und setzt in Folge die Viskosität des Öls herauf. Der die Autooxidation beschreibende chemische Mechanismus ist eine radikalische Kettenreaktion [1].

Um die Oxidation des Öls möglichst lange hinauszuzögern, werden Antioxidantien den Schmierstoffen zugesetzt. Allen gemeinsam ist, daß sie an verschiedenen Stellen die radikalische Kettenreaktion unterbrechen.

Primäre Antioxidantien sind in der Chemie als Radikalfänger bekannt. In Motorölen werden dazu Phenole und aromatische Amine verwendet.

Sekundäre Antioxidantien werden auch als Hydroperoxidzersetzer bezeichnet. Die durch Peroxo-Gruppen verursachten Verzweigungen der radikalischen Kettenreaktion werden durch sie verhindert. Zu den sekundären Antioxidantien gehören Schwefel und Phosphorverbindungen in niedrigen Oxidationsstufen.

Auch als sekundäres Antioxidanz besitzt ZnDDP damit hervorragende Eigenschaften, so daß es auch hierfür eingesetzt wird.

Die Hemmung der Aktivität von katalytisch wirkenden Übergangsmetallionen übernehmen die Metalldesaktivatoren. Im Öl bilden sie mit den jeweiligen Ionen träge Chelatkomplexe. Durch Filmbildung auf den Metalloberflächen verhindern sie den Austritt der jeweiligen Metallionen. Die meist verwendeten Benzotriazol-derivate bilden mit den Oberflächen aus Kupfer oder Kupferlegierungen äußerst stabile Filme. Der Eintrag des katalytisch äußerst aktiven Kupfer wird dadurch weitgehend unterbunden.

1.1.3 Aufnahmevermögen gegenüber Schmutz

Im laufenden Motorbetrieb werden laufend feste Schmutzpartikel, wie Ruß, in das Öl eingetragen. Sie können zu Verstopfungen im Ölkreislauf führen. Einige Produkte der Öloxidation tendieren zudem dazu, sich an den Motoroberflächen abzusetzen. Um Schäden am Motor zu verhindern, kommen Detergentien und Dispergentien zum Einsatz.

Detergentien

Der Bildung von dicken lack-, asphalt- oder koksartigen Schichten vor allem im Kolbenraum wird mit Detergentien entgegengewirkt. Sie lösen die Ablagerungen, so daß sie ins Ölvolumen aufgenommen werden können.

Detergentien sind aschegebende² Tenside wie Kalziumphenate bzw. Sulfonate. Da sie gleichzeitig dispergierend wirken, können sie bei der Herstellung große Mengen Kalziumkarbonat zur Säurepufferung aufnehmen³.

Detergentien entfalten ihre Wirkung vor allem bei hohen Temperaturen.

Dispergentien

Damit Ölfremdstoffe in der Schwebelage gehalten werden können, nicht koagulieren und sich auch nicht an den Oberflächen ablagern können, werden dem Schmiermittel Dispergentien zugesetzt. Genau wie bei den Detergentien handelt es sich bei dieser Additivklasse ebenfalls um Moleküle, die einen polaren Kopf mit einem unpolaren langen Kohlenwasserstoffrest verbinden. Die dispergierende Eigenschaft bleibt jedoch bei tiefen Temperaturen erhalten, so daß die Bildung von Kaltschlamm in der Ölwanne verhindert wird. Es finden heute vor allem aschefreie Mono- und Bissuccinimide Verwendung.

1.1.4 Weitere Inhaltsstoffe

An dieser Stelle sind aus Gründen der Vollständigkeit noch Entschäumer (Poly-Dimethylsiloxane) und Farbstoffe zu nennen. Ihre Konzentration liegt im ppm Bereich, so daß auf eine ausführliche Diskussion verzichtet wird.

²Metallionen enthaltende Verbindungen, die bei ihrer Verbrennung Salze dieser Ionen als Asche zurücklassen.

³Das in den dabei gebildeten Mizellen enthaltene Karbonat dient als Säurepuffer. Bei überbasischen Sulfonaten kann das Verhältnis von Sulfonat zum Karbonat 1:25 betragen.

1.2 Charakteristische Größen der Ölalterung

Die Degradation eines Motorschmiermittels zeigt sich durch folgende Größen, die sich alle, bis auf den Säuregehalt, in einer Viskositätsänderung bemerkbar machen [5][6][7][3]:

- Säuregehalt
Der Säuregehalt ist eine wichtige Meßgröße zur Beurteilung der Ölalterung. Da die Autooxidation des Öles sowie der Säureeintrag durch die Kraftstoffverbrennung in das Öl durch mehrere Additivkomponenten behindert oder gepuffert wird, macht die Bestimmung der säure/base Eigenschaften eine integrale Aussage über all diese Motorölbestandteile.
- Eisen
Eisen gelangt über den Verschleiß ins Öl und ist dort einerseits an der Verschlammung beteiligt, andererseits wirkt Eisen auf die Öloxidation katalytisch. Dies führt zu einem schnelleren Viskositätsanstieg des Motoröles. Der Nachweis von Eisen zusammen mit Aluminium ist für motordiagnostische Zwecke wichtig.
- Lagermetalle (wie Cu, Sn, Pb)
Lagermetalle können eher in geringen Mengen im Öl nachgewiesen werden. Eine erhöhte Konzentration indiziert daher eine mangelnde Schmierfähigkeit des Motoröls oder einen Lagerschaden. Stark säurehaltiges Öl zersetzt diese Metalle chemisch, so daß hierdurch indirekt der Abbau an Korrosionshemmenden Additiven festgestellt werden kann. Genau wie beim Eisen wirken diese Metallionen katalytisch auf die Öloxidation, so daß eine beschleunigte Viskositätszunahme beobachtet werden kann.
- Wasser- und Glykolgehalt
Durch feuchte Umgebungsluft und eine Leckage des Kühlwasserkreislaufes wird das Motoröl mit Wasser belastet. Je nach Additivierung kann bis zu 0,2%_{gew} aufgenommen werden, bis Emulsionsbildung einsetzt. Problematisch ist ein Kurzstreckenbetrieb eines Kraftfahrzeugs mit langen Standzeiten, da das Wasser unter diesen Bedingungen nicht ausgeschieden werden kann. Verbleibt aber ein im Öl nicht mehr tragfähiger Teil, kann dies zum Auswaschen aggressiver Verbrennungsrückstände führen. Das mit diesen angereicherte Öl wirkt korrosiv.

Bildet sich eine Emulsion, setzt dies die Viskosität des Öles herauf. Glykol gelangt über eine Leckage des Kühlwasserkreislaufes in das Öl. Seine Auswirkungen sind denen des Wassers ähnlich. Glykol ist weniger flüchtig und verbleibt daher länger als Wasser im Öl. Ab 0,1%_{gew} wird ein Ölwechsel empfohlen.

- Ruß
Ruß befindet sich aufgrund der unvollständigen Verbrennung des Kraftstoffes in jedem Motoröl. Bei Dieselmotoren kann der Gehalt auf über 6%_{gew} steigen. Die Folge ist eine steigende Viskosität und eine Verschlammung des Motors.
- Kraftstoff
Kraftstoff löst sich sehr gut im Öl und vermindert dabei die Viskosität. Wie beim Wasser, tritt dieses Problem nur im „Kurzstreckenbetrieb“ eines Kraftfahrzeugs auf.

Aufgrund von Rußkonzentration, Wasseremulsionsbildung und der Autooxidation des Öls steigt die Viskosität, Kraftstoffeintrag läßt sie fallen. Die Viskosität charakterisiert zudem die Leistungsfähigkeit der Schmierung. Damit ist die Viskosität die wichtigste Meßgröße zur Bestimmung der Ölqualität.

1.3 Warum online Ölzustandssensor ?

Im Betrieb ist ein Motoröl Alterungsprozessen unterworfen. Nach durchschnittlich 10.000 bis 20.000 Kilometern sollte es gewechselt werden, bevor seine mangelnde Funktionalität zu Schäden am Motor führt. Bei moderater Fahrweise kann jedoch das Austauschen des Schmiermittels erst bei mehr als dem doppelten Intervall notwendig sein. Aufgrund der immer besseren Zusammensetzung der Motoröle konnte eine steigende Laufzeit erzielt werden. Diese Entwicklung hält bis heute an. Ist man an einer Schonung der Ressourcen und der Umwelt interessiert, sollte man nicht nur in eine bessere Formulierung investieren, sondern einen Wechsel erst dann vornehmen, wenn dieser wirklich notwendig ist.

Die Beurteilung des Ölzustandes aufgrund des individuellen Fahrverhaltens ist schwierig. Die Qualitätsanalyse in einem Labor ist hingegen für PKWs zu teuer. Gerade die Messung der Viskosität als Hauptqualitätsmerkmal des Öls ist im Labor häufig mit Fehlern behaftet, da die Reproduzierbarkeit der

Betriebsbedingungen eines Motors hier nicht gegeben ist. Daher ist es besser, die Viskosität im laufenden Betrieb durch einen Sensor zu erfassen. Neben Aussagen zur Ölalterung könnten wertvolle Erkenntnisse über den Zustand des Motors gewonnen werden.

Kapitel 2

Theorie der Oberflächenwellen

Das in dieser Arbeit verwendete Nachweisprinzip zur Viskositätsmessung beruht auf der Änderung der Ausbreitungscharakteristika der Oberflächenwellen auf einem Festkörper. Um deren Erzeugung und Eigenschaften verstehen zu können, soll an dieser Stelle das mathematische Modell derselben beschrieben werden. Die Reaktionen einer Oberflächenwelle auf eine viskose Last oder Temperaturschwankungen sollen mit Hilfe eines störungstheoretischen Ansatzes entwickelt werden.

2.1 Grundgleichungen

Da die typischen Auslenkungen der in dieser Arbeit verwendeten Festkörperschallwellen um ca. 5 Größenordnungen kleiner als deren Wellenlänge sind (1 \AA zu 10 \mu m), ist die Beschreibung im Kontinuum sinnvoll. Wird der das Kontinuum darstellende Festkörper durch eine lokale Verzerrung gestört, breitet sich diese Störung als Schallwelle aus. Dabei bestimmen die Elastizitätsmodulen und die Dichte des Kontinuums die Ausbreitungsgeschwindigkeit. Je nachdem, ob die Ursache einer Schallwelle in einer Dehnung oder in einer Scherung zu suchen ist, beobachtet man Longitudinal (Schallschnelle in Richtung der Ausbreitung) und Transversalwellen (Schallschnelle senkrecht zur Ausbreitungsrichtung).

Als Ausgangspunkt der theoretischen Betrachtungen soll nun ein infinitesimal kleines Volumenelement $\Delta\tau$ mit den Kanten $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ dienen.

Die Translation, Drehung und Verzerrung dieses Volumenelementes wird durch das Verschiebungsfeld $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ beschrieben

$$\text{Verschiebungsfeld: } \mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{x}'(\mathbf{x}, t) - \mathbf{x}. \quad (2.1)$$

Es beschreibt zu jedem Zeitpunkt die Auslenkung jedes Volumenelementes. Über die Entwicklung des Verschiebungsfeldes nach Taylor und anschließender Umordnung der erhaltenen Tensorgleichung können Rotation und Translation des gesamten Festkörpers aus der Beschreibung genommen werden.

$$\mathbf{x}' = \mathbf{x} + \mathbf{u}_0 + \nabla \circ \mathbf{u}(\mathbf{x})d\mathbf{x} + \dots \quad (2.2)$$

Der erste Term des Verschiebungsfeldes \mathbf{u}_0 in Gleichung (2.2) ist ein Vektor (Abb. 2.1 1.)). Er stellt eine Translation des gesamten Festkörpers dar.

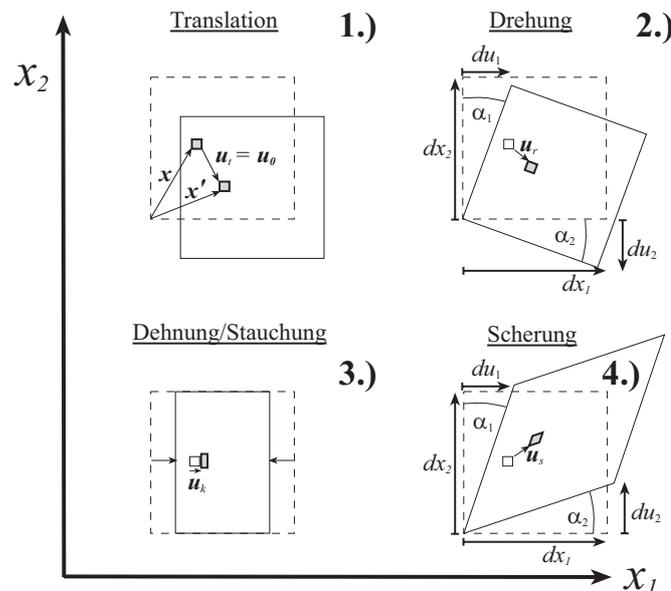


Abbildung 2.1: Entwicklung des Vektorfeldes $\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \mathbf{u}_0 + \mathbf{u}_r + \mathbf{u}_d + \mathbf{u}_s$. Der Term \mathbf{u}_0 verschiebt dabei den gesamten Körper 1.). Über den Differentialterm in Gl.(2.2) werden Scherung \mathbf{u}_s 4.), Dehnung \mathbf{u}_d 3.) und Drehung \mathbf{u}_r 2.) in die Entwicklung aufgenommen. Bei kleinen Drehungen verhalten sich die Winkel $\alpha_1 \simeq \frac{\partial u_1}{\partial x_2} = -\frac{\partial u_2}{\partial x_1} = -\alpha_2$ antisymmetrisch, während sie für Scherungen $\alpha_1 \simeq \frac{\partial u_1}{\partial x_2} = \frac{\partial u_2}{\partial x_1} = \alpha_2$ symmetrisch sind

Der zweite Term $\nabla \circ \mathbf{u}(\mathbf{x}) = \hat{\mathbf{A}}$ ist ein dyadisches Produkt. Dieses kann in einen symmetrischen und antisymmetrischen Teil gespalten werden

$$\hat{\mathbf{A}} = 1/2(\hat{\mathbf{A}} - \hat{\mathbf{A}}^T) + 1/2(\hat{\mathbf{A}} + \hat{\mathbf{A}}^T) \quad \text{mit} \quad \hat{\mathbf{A}}(\mathbf{x}) = \nabla \circ \mathbf{u}(\mathbf{x}).$$

Die Differenz $1/2(\hat{\mathbf{A}} - \hat{\mathbf{A}}^T)$ ist nichts anderes als die Rotation des Verschiebungsfeldes, das heißt sie beschreibt eine Drehung des gesamten Festkörpers. Die Summe $1/2(\hat{\mathbf{A}} + \hat{\mathbf{A}}^T)$ stellt hingegen eine Dehnungen bzw. Stauchungen des Volumenelementes $\Delta\tau$ dar. Sie bildet den symmetrischen Verzerrungstensor $\hat{\mathbf{S}}^1$

$$\text{Verzerrungstensor:} \quad \hat{\mathbf{S}}(\mathbf{x}) := 1/2(\hat{\mathbf{A}} + \hat{\mathbf{A}}^T). \quad (2.4)$$

Anschaulich quantifizieren die Elemente des Verzerrungstensors die Verformungen der Oberflächen des Volumenelementes $\Delta\tau$. Die Diagonalelemente spiegeln die relative Abstandsänderung zweier gegenüberliegender Oberflächen wieder, während die anderen Elemente Scherungen einer Fläche mit dem Winkel $\alpha_1 \simeq \frac{\partial u_1}{\partial x_2}$ beschreiben. Aufgrund seiner Symmetrie besitzt der Verzerrungstensor nur sechs voneinander verschiedene Komponenten, welche durch eine Hauptachsentransformation auf drei reduziert werden können.

Es sei nun auf die Reaktionskräfte bezüglich einer Verzerrung eingegangen. Bei kleinen Verzerrungen der Volumenelemente aus ihrer Ruhelage ist die Verknüpfung von Reaktionskraft und Verzerrung direkt proportional. Die Proportionalitätskonstanten bilden einen weiteren Tensor, den Elastizitätstensor $\hat{\mathbf{c}}$. Eine solche Verzerrung wird durch das Hooksche Gesetz beschrieben

$$\text{allg. Hooksches Gesetz:} \quad \hat{\mathbf{T}}(\mathbf{x}) = \hat{\mathbf{c}}\hat{\mathbf{S}}, \quad (2.5)$$

dabei ist der Tensor $\hat{\mathbf{T}}$ der Spannungstensor². Wie in Abbildung 2.2 an einem Quader, dessen Kanten parallel zum Koordinatensystem ausgerichtet sind, zu sehen ist, beschreiben die Elemente T_{ij} dieses Tensors die i -ten Kraftkomponenten der elastischen Reaktionskräfte, welche auf die Flächenelemente \mathbf{n}_j wirken. Die zur Oberfläche normalen Komponenten sind Zugspannungen, während die anderen Elemente Scherspannungen darstellen. Auch dieser Tensor ist symmetrisch, d.h. invariant unter Vertauschung seiner Indizes ij , da im Gleichgewicht die Summe aller Drehmomente verschwinden muß [8]. Er

¹Die Komponenten des Tensors sind durch $S_{ij} = 1/2(\partial_i u_j + \partial_j u_i)$ gegeben.

²Die Komponenten des Spannungstensors sind durch $T_{ij} = \sum_{kl} c_{ijkl} S_{kl}$ gegeben.

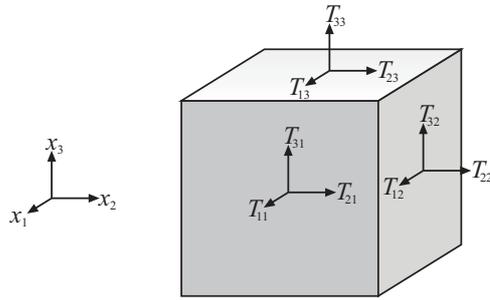


Abbildung 2.2: Die Komponenten des Spannungstensors \mathbf{T}_{ij} . Die i -te Komponente beschreibt die Kraft auf ein Flächenelement senkrecht zur j -Achse.

wird daher durch sechs voneinander unabhängige Komponenten vollständig dargestellt. Da $\hat{\mathbf{T}}$ und $\hat{\mathbf{S}}$ Tensoren 2ter Stufe sind, muß der verbindende Elastizitätstensor $\hat{\mathbf{c}}$ 4ter Stufe sein. Der Tensor besitzt demnach vier Indizes und somit $3^4 = 81$ Komponenten. Er enthält die elastischen Konstanten bezüglich Dehnung und Scherung. Da sowohl $\hat{\mathbf{T}}$ als auch $\hat{\mathbf{S}}$ symmetrisch bezüglich der Vertauschung ihrer Indizes sind, muß dies auch auf den Elastizitätstensor zutreffen, so daß

$$c_{ijkl} = c_{jikl} = c_{jilk} = c_{ijlk} \quad (2.6)$$

gilt. Allein diese Bedingung reduziert die 81 Komponenten auf 36. Unter der Voraussetzung, daß die elastische Arbeit $W = \hat{\mathbf{T}}\hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{c}}\hat{\mathbf{S}}^2$ eine Zustandsgröße ist³, vertauscht das fordere mit dem hinteren Indexpaar des Elastizitätstensors [9]

$$c_{ijkl} = c_{klij}. \quad (2.7)$$

Zusammen mit Gleichung (2.6) ergeben sich die Symmetrieforderungen an den elastischen Tensor:

$$\begin{aligned} c_{ijkl} &= c_{ijlk} = c_{jikl} = c_{jilk} \\ c_{klij} &= c_{lkij} = c_{klji} = c_{lkji}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Aufgrund dieser Bedingungen sind nur noch maximal 21 Komponenten voneinander unabhängig⁴. Unter Berücksichtigung der Symmetrieachsen der

³Bei schnellen adiabatischen Änderungen, wie sie durch hochfrequente Festkörperwellen gegeben sind, ist dies zutreffend.

⁴Aufgrund dieser Symmetrien ist es üblich, die vier Indizes welche die Elemente des elastischen Tensor bezeichnen, durch eine Vorschrift auf zwei zu reduzieren: $ijkl \leftrightarrow IJ$, wobei I und J nun bis 6 laufen.

Kristallklassen können diese noch weiter reduziert werden.

In der jetzigen Form beschreibt das Hooksche Gesetz (2.5) nur die Abhängigkeit zwischen Spannung und Verzerrung im elastischen Festkörper, stellt jedoch keine Verknüpfung zu äußeren Kräften her, wie sie über ein Volumenelement $\Delta\tau$ in Form einer Kraftdichte \mathbf{f} wirkt. Im statischen Falle müssen äußere Kräfte und Änderungen des Spannungszustandes, gegeben durch $\nabla\hat{\mathbf{T}}$, im Gleichgewicht liegen, so daß gilt:

$$\text{statische Grundgleichung:} \quad \nabla\hat{\mathbf{T}} + \mathbf{f} = 0. \quad (2.9)$$

Um auf die akustischen Wellengleichungen zu gelangen, muß die statische Grundgleichung mit der Trägheitskraft $-\rho\ddot{\mathbf{u}}(\mathbf{x}, t)$, wobei ρ die Dichte des Festkörpers ist, erweitert werden. Dies führt zur dynamischen Grundgleichung

$$\text{Dynamische Grundgleichung:} \quad \nabla\hat{\mathbf{T}} + \mathbf{f} - \rho\ddot{\mathbf{u}}(\mathbf{x}, t) = 0, \quad (2.10)$$

deren Lösungen im kräftefreien Fall ($\mathbf{f} = 0$) akustische Wellen im Festkörper sind.

2.1.1 Die Wellengleichung im piezoelektrischen Festkörper

Nachdem die Grundgleichungen des elastischen Festkörpers vorgestellt worden sind, können die dazugehörigen Wellengleichungen gefunden und, sofern dies analytisch möglich, gelöst werden. Das Wirken äußerer Kraftdichten soll dabei außer Acht gelassen werden. Es gilt also immer $\mathbf{f} = 0$. Da zur Erzeugung von Oberflächenwellen Piezoelektrika verwendet werden, wird im folgenden die Wellengleichung nur für diese Festkörperklasse entwickelt.

Piezoelektrika weisen eine Verschränkung von mechanischer Verzerrung und makroskopischer elektrischer Polarisierung auf. Durchdringt ein elektrisches Feld \mathbf{E} den piezoelektrischen Festkörper, so beobachtet man einen linearen Zusammenhang zwischen dem elektrischen Feld \mathbf{E} und einer durch dieses

hervorgerufenen mechanischen Spannung⁵ $\hat{\mathbf{T}}_{el}$:

$$\hat{\mathbf{T}}_{el} = -\hat{\mathbf{e}}\mathbf{E}. \quad (2.11)$$

Die tatsächliche Spannung im Material kann als Superposition eines mechanischen Teils $\hat{\mathbf{T}}_{mech} = \hat{\mathbf{c}}\hat{\mathbf{S}}$ und eines elektrischen Teils $\hat{\mathbf{T}}_{el} = -\hat{\mathbf{e}}\mathbf{E}$ aufgefaßt werden

$$\hat{\mathbf{T}} = \hat{\mathbf{c}}\hat{\mathbf{S}} - \hat{\mathbf{e}}\mathbf{E}. \quad (2.12)$$

Der in den Gleichungen auftretende Ausdruck $\hat{\mathbf{e}}$ wird piezoelektrischer Tensor genannt. Da er einen Tensor zweiter Stufe linear mit einem Vektor (Tensor erster Stufe) verknüpft, muß er selbst dritter Stufe sein.

Umgekehrt führt eine Verzerrung des Festkörpergefüges zu einer makroskopischen Polarisation \mathbf{D} . Auch dieser inverse piezoelektrische Effekt läßt sich in erster Näherung durch eine lineare Tensorgleichung

$$\mathbf{D} = \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}\mathbf{E} + \hat{\mathbf{e}}^T \hat{\mathbf{S}} \quad (2.13)$$

beschreiben, wobei $\hat{\mathbf{e}}^T$ der inverse piezoelektrische Tensor und $\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}$ der aus der Elektrodynamik bekannte Dielektrizitätstensor ist.

Aus der allgemeinen dynamischen Grundgleichung (2.10), unter Verwendung der Tensorgleichungen (2.12) und (2.13) des Piezoelektrikums, kann nun die gesuchte Wellengleichung des Verzerrungsfeldes $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ gefunden werden. Das in der Gleichung auftretende elektrische Feld wird dabei durch den Gradienten eines skalaren Potentials $-\nabla\phi$ ersetzt. Abschließend sei Ladungsfreiheit im Festkörper, d.h. $\nabla\mathbf{D} = 0$ angenommen. Dieser Weg führt schließlich auf

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} + e_{kij} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_k \partial x_j} \quad (2.14)$$

und

$$e_{ijk} \frac{\partial^2 u_j}{\partial x_i \partial x_k} = \varepsilon_{ij} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j}. \quad (2.15)$$

Die Lösungen dieser, den ladungsfreien piezoelektrischen Festkörper beschreibenden, gekoppelten Differentialgleichungen können meist nur mit numerischen Methoden gefunden werden [10].

⁵Die Gleichung (2.11) gilt nur in der Näherung kleiner elektrischer und mechanischer Felder.

Liegt keine Piezoelektrizität vor, so ergibt sich die Wellengleichung des anisotropen, nicht piezoelektrischen Festkörpers, da $\hat{\mathbf{e}} = \hat{\mathbf{e}}^T = 0$ ist.

Betrachtet man die Wellengleichung (2.14), fällt auf, daß der piezoelektrische Term $e_{kij} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_k \partial x_j}$ zu einer zusätzlichen Versteifung und damit einer größeren Ausbreitungsgeschwindigkeit führt.

2.2 Oberflächenwellen

Nachdem die allgemeinen Lösungen der verschiedenen Wellengleichungen in den vorherigen Abschnitten vorgestellt wurden, werden nun die für die Existenz von Oberflächenwellen notwendigen Randbedingungen berücksichtigt. Es sei im folgenden ein halbumendlicher isotroper Festkörper, über dem sich Vakuum befindet, angenommen. Auch im Hinblick auf die spätere Diskussion der Störeffekte in Abschnitt 2.3 sei hier, ohne Beschränkung der Allgemeinheit, festgelegt, daß sich die Oberflächenwellen in x_1 Richtung ausbreite und die Oberflächennormale nach x_3 weise (Abb. 2.3).

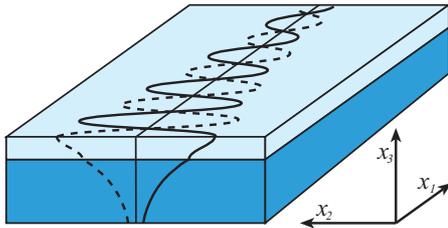


Abbildung 2.3: Definition der Raumachsen anhand der Ausbreitung einer Love-Welle:

In dieser Arbeit weist die Ausbreitungsrichtung stets nach x_1 , während die Schallschnellen des verwendeten SH-polarisierten Wellentyps in x_2 -Richtung weisen. Die x_3 -Achse hat ihren Ursprung auf der Oberfläche und steht senkrecht auf dieser. Aufgrund des Unterschieds in den Schallgeschwindigkeit, zwischen Substrat (blau) und Wellenleiterschicht (hellblau) wird eine im Substrat gebildete Welle an die Oberfläche „gezogen“. Die physikalischen Eigenschaften des Substrat-Wellenleiter-Systems und des angrenzenden Mediums geben die Abnahme der Auslenkungsamplitude mit zunehmender Wellenausbreitung vor.

Die auf den Sensoren erzeugten Wellen besitzen zudem Wellenfronten, die parallel zu x_2 verlaufen, wie es in (Abb. 2.3) dargestellt ist.

Die erste Randbedingung ergibt sich aus der Spannungsfreiheit in x_3 Richtung.

$$T_{31}|_{x_3=0} = T_{32}|_{x_3=0} = T_{33}|_{x_3=0} = 0 \quad (2.16)$$

Ist der betrachtete Festkörper ein Piezoelektrikum, so müssen andererseits die Übergänge des elektrischen Potentials ϕ und die x_3 Komponenten der Polarisierung \mathbf{D} stetig das Medium wechseln und als Randbedingung bei der Bestimmung einer speziellen Lösung einfließen

$$\phi^{au\beta en}|_{x_3=0} = \phi^{Substrat}|_{x_3=0} \quad D_3^{au\beta en}|_{x_3=0} = D_3^{Substrat}|_{x_3=0}. \quad (2.17)$$

Damit es sich überhaupt um eine Oberflächenwelle handelt, müssen die Teilchenauslenkungen der gesuchten Welle in das Substrat hinein abnehmen. Dies stellt eine weitere Randbedingung dar.

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)|_{x_3=-\infty} = 0 \quad (2.18)$$

Die spezielle Lösung ist dann eine Linearkombination der Partialwellen:

$$\mathbf{u}_i(\mathbf{x}, t) = A_i e^{i(\boldsymbol{\beta}(\mathbf{x}-\mathbf{x}_i)-\omega t)}. \quad (2.19)$$

Dabei sind die Komponenten des Vektors $\boldsymbol{\beta}$ komplexe Abklingfaktoren, von denen β_3 einen nicht verschwindenden negativen Imaginärteil besitzen muß, um die Randbedingung (2.18) zu erfüllen. Mit A_i werden die Amplituden der Partialwellen bezeichnet.

Je nachdem, wie sich die Partialwellen zur Gesamtlösung kombinieren, erhält man verschiedene Wellentypen, von denen die scherpolarisierten Oberflächenwellen (SH-OFW) Gegenstand des nächsten Abschnitts sind. Viele Sensoranwendungen in Flüssigkeiten lassen sich nur mit diesen durchführen.

2.2.1 Scherpolarisierte Wellen

Bisher wurde bei der Beschreibung der Ausbreitung akustischer Oberflächenwellen angenommen, daß der Halbraum über der Festkörperoberfläche Vakuum sei. Da das in dieser Arbeit untersuchte Medium Öl flüssig und von viskoser Natur ist, stellt dies andere Randbedingung an die Welle.

Um in Flüssigkeiten überhaupt einen OFW-Sensor betreiben zu können, müssen horizontal scherpolarisierte Oberflächenwellen (SH) verwendet werden. Ihre Teilchenauslenkung steht senkrecht zur Saggitalebene, d.h. senkrecht zu Oberflächennormale und Ausbreitungsrichtung. Bei den anderen

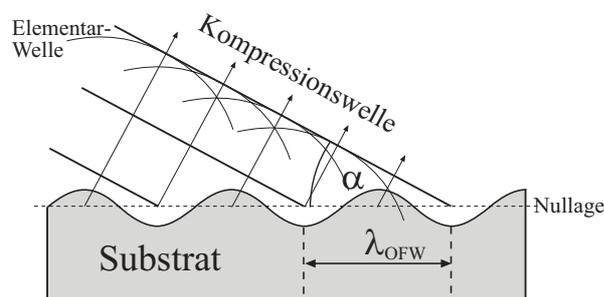


Abbildung 2.4: Erzeugung von Kompressionswellen in einer Flüssigkeit durch Oberflächenwellen. Dargestellt ist ein Querschnitt durch das Substratmaterial (grau) mit der darüber angrenzenden Flüssigkeit. Durch eine zur Oberfläche senkrechte Verzerrungskomponente werden Druckänderungen in der Flüssigkeit erzeugt. Nach Formel (2.20) überlagern sich die durch die Druckänderungen erzeugten Elementarwellen konstruktiv zu Wellenfronten, welche mit dem Winkel α und der Wellenlänge λ_f in die Flüssigkeit abgestrahlt werden.

möglichen Polarisierungen existieren jedoch immer signifikante Auslenkungen aus der Oberfläche heraus. Diese führen zu lokalen Störungen in Form von Partialwellen der Flüssigkeitsdichte, welche sich mit der vom Kompressionsmodul χ und Dichte ρ_l der Flüssigkeit gegebenen Geschwindigkeit $v_f = \sqrt{\chi_l/\rho_l}$ ausbreiten (Abb. 2.4). Ist v_l kleiner als die Schallgeschwindigkeit der Oberflächenwelle v_{OFW} , was bei den meisten Substanzpaarungen zutrifft, so existiert ein Winkel zur Oberfläche, in dem sich die erzeugten Partialwellen phasenrichtig zu einer Kompressionswellenfront überlagern

$$\sin(\alpha) = \frac{\lambda_f}{\lambda_{OFW}} = \frac{v_f}{v_{OFW}}. \quad (2.20)$$

Damit ist eine Flüssigkeitswellenmode vorhanden, welche mit der Festkörpergebundenen Mode koppelt. Da Flüssigkeiten gegenüber Kompressionen ähnliche elastische Eigenschaften wie die für Oberflächenwellen-Sensoren verwendeten Substanzen aufweisen und sich auch in ihrer Dichte nicht wesentlich unterscheiden, ist der Impedanzsprung klein und damit die Kopplung der Wellen so stark, daß in vielen Anwendungen kein reiner OFW-Sensorbetrieb möglich ist.

Anders verhält es sich bei horizontal scherpolarisierten Oberflächenwellen. Aufgrund der Scherungen innerhalb der Oberfläche ist die Kopplung mit einer Flüssigkeit nur von viskoser Natur. Damit sind Sensorapplikationen mit SH-polarisierten Oberflächenwellen möglich.

2.3 Sensorik mit Oberflächenwellen

Wie im vorherigen Abschnitt zu sehen war, können durch die Randbedingungen, welche eine Oberfläche dem System aufzwingt, überhaupt erst Wellenmoden an dieser Grenzschicht existieren. Die Energie der Oberflächenwellen ist an der Oberfläche konzentriert. Wird nun das aus Gründen der Einfachheit geforderte Vakuum über dem Festkörper durch ein reales Medium ersetzt, ändern sich auch die Randbedingungen und damit die Wellenausbreitung. Größen, welche den Rand des Festkörpersystems beeinflussen, sind unter anderen:

- Durch die Viskosität eines angrenzenden Fluids wird ein Teil des durch die Welle transportierten Impulses in die Flüssigkeit übertragen.
- Durch die elastische Eigenschaft und die Dichte einer auf den wellenführenden Festkörper aufgetragenen festen Schicht verändert sich die Schallgeschwindigkeit der Oberflächenwelle. Ist die Schallgeschwindigkeit der Schicht kleiner als die des Substrats, nimmt die Geschwindigkeit der Oberflächenwelle ab.
- Die Temperatur des Systems beeinflusst über die Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten ebenfalls die Geschwindigkeit der Wellen.
- Bei einem piezoelektrischen System muß zudem auch die Leitfähigkeit und Dielektrizität des angrenzenden Mediums betrachtet werden, da hier mit einer Oberflächenwelle immer auch eine Potentialwelle mitgeführt wird. Sowohl die Schallgeschwindigkeit als auch die Dämpfung einer Oberflächenwelle ist von der Leitfähigkeit und der Dielektrizität des Mediums abhängig.

Diese Beeinflussbarkeit durch die Art der Oberflächenbelegung wird in der Sensorik gezielt genutzt.

Neben den durch die Nachweismethode verwendeten Änderungen der Wellenausbreitung werden sich aber auch immer die nichtverwendeten Größen störend bemerkbar machen. Ein rein analytischer Ansatz, oberflächliche Veränderungen schon bei der Lösung der Wellengleichung mit aufzunehmen, ist aufgrund der Komplexität des Problems kaum gangbar.

Ein vielfach verwendetes Verfahren zur Charakterisierung von Oberflächeneinflüssen ist die Störungsrechnung. Dabei wird angenommen, daß die Störungen der Schallausbreitung, etwa durch die Viskosität einer Flüssigkeit, klein gegenüber dem ungestörten System sind. Damit kann die Lösung der ungestörten Wellengleichung als Ausgangspunkt genutzt werden. Man führt nun einen Störungsterm in die Wellengleichung ein, läßt die Lösung des ungestörten Problems darauf wirken, um anschließend Potenzen des die Störung charakterisierenden Parameters, wie z.B. Viskosität, Dichte oder Temperatur zu entwickeln. Die Reaktionen auf die betrachteten Störungen können dann durch

$$d\beta_1 = \frac{\partial\beta_1}{\partial\eta}\Delta\eta + \frac{\partial\beta_1}{\partial T}\Delta T + \frac{\partial\beta_1}{\partial m}\Delta m + \dots \quad (2.21)$$

$$\begin{array}{ll} \beta_1 = \text{komplexer Abklingfaktor} & m = \text{Masse} \\ \eta = \text{Viskosität} & T = \text{Temperatur} \end{array}$$

zusammengefaßt werden. Mit β_1 ist der komplexe Abklingfaktor der Wellenfunktion in Ausbreitungsrichtung gemeint. Er setzt sich zusammen aus

$$\beta_1 = i\alpha_1 + k_1 \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta\beta_1}{\beta_1} = i\frac{\Delta\alpha_1}{k_1} + \frac{\Delta v_{OFW}}{v_{OFW}} \quad (2.22)$$

Der Realteil von $\Delta\beta_1/\beta_1$ ist gerade die relative Geschwindigkeitsänderung der Oberflächenwelle und damit ein Maß für die akustische Leistung welche in ein konservatives System fließt. Falls durch die erfolgte Störung nicht die Steifheit der oberflächennahen Schicht des Substrates heraufgesetzt wird, verlangsamt sich im allgemeinen die Welle. Ist der Imaginärteil von Gleichung (2.22) positiv, verliert das akustische System Leistung und wird gedämpft. Um die Reaktion einer Welle auf die in Gleichung (2.21) enthaltenen Störungen, verursacht durch Änderungen der Viskosität, der Masse oder der Temperatur näherungsweise zu bestimmen, müssen, über den störungstheoretischen Ansatz, die Faktoren $\frac{\partial\beta_1}{\partial\eta}$, $\frac{\partial\beta_1}{\partial m}$ und $\frac{\partial\beta_1}{\partial T}$ bestimmt werden.

2.3.1 Einfluß der Viskosität

Geht man von der newtonschen Definition der Viskosität (vgl. 1.1.1 Gl. (1.1)) aus, so muß das durch eine scherpolarisierte Oberflächenwelle mit den Schallschnellen $\nu_2(x_1, t)$ erzeugte Geschwindigkeitsfeld $\dot{\mathbf{u}}(\mathbf{x}, t)$ in der Flüssigkeit bekannt sein, um auf seine Wirkung auf die Oberfläche schließen zu können. Für

die von der Viskosität erzeugte Scherspannung T_{ij} und der daraus folgenden Leistung P_{visk} gilt dann

$$T_{23} = \eta \frac{\partial}{\partial x_3} \dot{\mathbf{u}}(\mathbf{x}, t) \quad \text{und} \quad P_{visk} = T_{23} \nu_2(x_1, t). \quad (2.23)$$

Über die Navier-Stokes Gleichung⁶ der inkompressiblen Flüssigkeit und unter Verwendung der dem System innewohnenden Symmetrien ist das Geschwindigkeitsfeld $\dot{\mathbf{u}}(\mathbf{x}, t)$ bekannt, wenn die Wellenbewegung durch eine Schwingung der gesamten Oberfläche mit einer um $\sqrt{2}$ kleineren Amplitude ersetzt wird. Es ist damit durch die Lösung des Geschwindigkeitsfeldes

$$\dot{u}(x_3, t) = \frac{\nu_2}{\sqrt{2}} e^{(-x_3/\delta)} e^{i(\omega t - x_3/\delta)}, \quad (2.24)$$

$$\text{mit der Eindringtiefe} \quad \delta = \sqrt{\frac{2\eta}{\omega \varrho}}, \quad (2.25)$$

über einer oszillierenden Platte gegeben [11]. Man erkennt, daß das Geschwindigkeitsfeld gedämpft schwingt. Es fällt nach der Eindringtiefe δ auf $1/e$ ab. Damit ist auch die mittlere viskose Spannung \bar{T}_{23} auf die Oberfläche bekannt.

$$\bar{T}_{23} = \eta \frac{\partial}{\partial x_3} \dot{u}(x_3, t) = \frac{\nu_2}{2} \left(\sqrt{\frac{\varrho \eta \omega}{2}} + i \sqrt{\frac{\varrho \eta \omega}{2}} \right) \quad (2.26)$$

Wie zu erkennen ist, setzt sich dann auch die Leistungsabgabe der Oberflächenwelle über eine Wellenlänge aus einem komplexen und einem reellen Term zusammen. Offenbar handelt es sich hier um eine komplexe Transferleistung, für die eine einfache Beziehung mit der relativen Änderung des komplexen Abklingfaktors gilt [12]

$$\frac{\Delta \beta_1}{\beta_1} = i \frac{\Delta \alpha_1}{k_1} + \frac{\Delta v_{OFW}}{v_{OFW}} = \frac{P_T}{2k_1 P_0}, \quad (2.27)$$

dabei ist P_0 die von der Welle transportierte Leistung. Durch die Ersetzungen $\omega u = \nu_2$ und $1/k = v/\omega$ erhält man aus (2.26) die folgende auch von [13]

⁶Die Navier-Stokes-Gleichung für die inkompressible Flüssigkeit ist durch $\varrho \dot{\mathbf{v}} + \varrho(\mathbf{v} \nabla) \mathbf{v} = \varrho \mathbf{f}_{ext} - \nabla p + \eta \Delta \mathbf{v}$ mit $p =$ hydrostatischer Druck, $\mathbf{f} =$ externe Kraft, $\varrho =$ Dichte und $\mathbf{v} =$ Geschwindigkeitsfeld gegeben

gefundene Gleichung der Änderung des komplexen Abklingfaktors mit der Viskosität

$$\frac{\Delta\beta_1}{\beta_1} = \frac{P_T}{2k_1P_0} = \frac{\bar{T}_{23}\dot{u}(x_3, t)}{2k_1P_0} = \frac{v}{2\omega P_0}\nu_2^2 \left(\sqrt{\frac{\rho\eta\omega}{2}} + i\sqrt{\frac{\rho\eta\omega}{2}} \right). \quad (2.28)$$

Man erkennt an der Gleichung, daß die Schalleistung einerseits in einen trägen Kanal (zum Aufbau des Geschwindigkeitsfeldes) fließt, und zum anderen in einen dissipativen aufgrund der Flüssigkeitsreibung. Der Vorfaktor $\frac{v}{2\omega P_0}\nu_2^2$ ist die Bauteilempfindlichkeit des Oberflächenwellensensors, da er das Ausmaß der Kopplung zwischen Oberflächenwelle und viskoser Flüssigkeitsbelegung festlegt. Die einzelnen Faktoren der Bauteilempfindlichkeit werden alle durch die Materialeigenschaften, die verwendete Frequenz und die eingekoppelte Leistung vorgegeben. Bei konstanter Leistung wächst die Schallschnelle ν_2 mit der Wurzel der Viskosität [14]. Damit ist die Bauteilempfindlichkeit auf viskose Belegungen von der Frequenz unabhängig. Da aber in Gleichung (2.28) in der Klammer noch einmal die Wurzel der Viskosität enthalten ist, nimmt die Empfindlichkeit eines Oberflächenwellensensors mit der Wurzel der Frequenz zu. Für ein newtonsches Fluid ist die Viskosität nicht von der Anregungsfrequenz der Sensoren abhängig. Man erwartet also ein lineares Wachstum der Dämpfung und der Phase mit der Wurzel der Viskosität. Ist die Eindringtiefe δ von der Größenordnung der Wellenlänge, dann ist die Gleichsetzung des Geschwindigkeitsfeldes in der Flüssigkeit mit dem einer oszillierenden Platte nicht mehr zulässig. Der Geschwindigkeitsgradient in x_1 -Richtung über eine halbe Wellenlänge der Oberflächenwelle ist daher nicht mehr zu vernachlässigen. Die relative Änderung des komplexen Abklingfaktors lautet nun [15]:

$$\frac{\Delta\beta}{\beta} = \frac{v}{2\omega P_0}\nu_2^2 \sqrt{\frac{\rho\eta\omega}{2}} (1+i) \sqrt{1 - i\frac{\delta^2}{\lambda_{OFW}^2}} \quad (2.29)$$

Der Faktor $\sqrt{1 - i\frac{\delta^2}{\lambda_{OFW}^2}}$ wird in dieser Arbeit als Korrekturfaktor der Querschere K_{Quer} bezeichnet.

Einfluß der Viskosität bei hohen Frequenzen

Bis jetzt wurde die Frequenzabhängigkeit der Viskosität noch nicht in das Modell des Sensorverhaltens auf viskose Belegungen aufgenommen. Reale

Flüssigkeiten zeigen neben dem rein viskosen auch elastisches Verhalten. Dies wird im Flüssigkeitsmodell nach Maxwell berücksichtigt [16]. Alle Flüssigkeiten und Gase weisen demnach eine Schersteifigkeit μ auf, die in der Relaxationszeit $\tau = \eta/\mu$ relaxiert werden kann. Die Viskosität ist somit frequenzabhängig

$$\eta(\omega) = \frac{\eta_{stat}}{1 + i\omega\tau} \quad , \quad \tau = \frac{\eta_{stat}}{\mu}. \quad (2.30)$$

Bei Verformungsfrequenzen weit unterhalb der Relaxationsfrequenz $\omega_r = 1/\tau$ verhält sich die Flüssigkeit als newtonsches Fluid mit der Viskosität der quasistatischen Verformung η_{stat} . Bei $\omega \gg \omega_r$ weist die Flüssigkeit hingegen elastisches Verhalten mit der Schersteifigkeit μ auf.

Wenn statt der quasistatischen Viskosität, wie sie von den Kapillarviskosimetern gemessen wird, Gleichung (2.30) in Gleichung (2.26) eingesetzt wird, so erhält man die für diese Arbeit verwendete Beziehung zwischen komplexem Abklingfaktor, Frequenz und Viskosität.

2.3.2 Einfluß der Temperatur

Nach [17] setzt sich der Phasengang einer Verzögerungsleitung mit der Temperatur aus zwei Größen zusammen. Einerseits verändert sich auf Grund der Temperatúrausdehnung die Laufstrecke L einer Verzögerungsleitung, andererseits ist auch die Phasengeschwindigkeit einem Temperaturgang unterworfen. Durch Entwicklung um eine Referenztemperatur (Raumtemperatur) erhält man die Temperaturkoeffizienten erster und zweiter Ordnung von Schallgeschwindigkeit und Laufstreckenänderung. Der Temperatureinfluß auf die Schallgeschwindigkeit kann dann durch

$$\frac{\Delta v_{OFW}}{v_{OFW}} = \frac{1}{L} \frac{\partial L}{\partial T} \Delta T + \frac{1}{2L^2} \frac{\partial^2 L}{\partial T^2} \Delta T^2 - \frac{1}{v_p} \frac{\partial v_p}{\partial T} \Delta T - \frac{1}{2v_p^2} \frac{\partial^2 v_p}{\partial T^2} \Delta T^2 \quad (2.31)$$

bestimmt werden.

Heben sich die linearen Koeffizienten in Gleichung (2.31) gegenseitig auf, spricht man von temperaturkompensierten Schnitten oder Schichtstrukturen, denn auch bei Wellenleitermoden, wie den verwendeten Love-Wellen im LiTaO₃ / SiO₂-System, kann man eine Temperaturkompensierung erreichen [17] [18] [19].

Kapitel 3

Erzeugung und Empfang von OFW

Nachdem im vorherigen Kapitel die verschiedenen Wellentypen im Festkörper und deren Wechselwirkungen mit der Oberfläche dargestellt wurden, soll in diesem Kapitel auf die Besonderheiten ihrer Anregung und Detektion durch Ultraschallwandler eingegangen werden. Da die Erzeugung der Wellen über den inversen piezoelektrischen Effekt erfolgt, wird hier die zum Design notwendige Theorie erläutert. Im Zusammenhang mit der Detektion der Wellen stehen auch die verschiedenen Störeffekte des Meßsignals, so daß diese hier berücksichtigt werden sollen. Schließlich wird das sowohl zur Anregung wie zum Empfang der Oberflächenwelle verwendete Meßgerät, der Netzwerkanalysator, in seiner Funktionsweise vorgestellt.

3.1 Anregung und Empfang von Oberflächenwellen

Neben einigen anderen Verfahren bietet die elektroakustische Kopplung, wie sie auf piezoelektrischen Substraten oder Schichten möglich ist, die einfachste Möglichkeit, Festkörperwellen zu erzeugen. Um auf diesen Substraten gerichtete Oberflächenwellen zu erzeugen, kommen Interdigitalwandler (IDT vom englischen *interdigital transducer*) zum Einsatz. Darunter versteht man zwei auf die Oberfläche aufgebrachte, kammartig ineinandergreifende metallische Elektrodenstrukturen (Abb. 3.1). Legt man die beiden Kammelektroden eines IDT auf ein unterschiedliches Potential, werden Verzerrungen in

den Fingerzwischenräumen erzeugt. Verwendet man statt einer statischen eine hochfrequente Wechselspannung der Frequenz f , breiten sich von den Zwischenräumen ausgehende Partialwellen mit der durch den Wellentyp und das Substrat vorgegebenen Geschwindigkeit v_{OFW} aus. Entscheidend für die Abstrahlcharakteristik des IDT ist, wie die in den Zwischenräumen erzeugten Partialwellen interferieren. Eine Überlagerung der einzelnen Partialwellen kann nur dann konstruktiv sein, wenn ihre Wellenzahl k_{OFW} oder deren ungerades Vielfaches mit der elektrischen Periodizität ihrer Ursprungsorte $2d_e$ übereinstimmt. Die Geometrie der Kammwandler legt daher den Frequenzgang des Abstrahlverhaltens fest.

Ein mathematisches Modell dieses Verhaltens liefert das von [20] eingeführte Deltafunktionsmodell.

3.1.1 Das Deltafunktionsmodell

Die genaue Kenntnis der Ladungsverteilung auf den IDT-Elektroden ist Voraussetzung für die exakte Berechnung des elektrischen Feldes \mathbf{E} innerhalb eines Kammwandlers. Über den inversen piezoelektrischen Effekt des verwendeten Substrates liegt damit das Verzerrungsfeld und seine Ausbreitung als Partialwelle fest. Die genaue Vorhersage der im Fingerzwischenraum erzeugten Verzerrungen und damit des Abstrahlverhaltens ist jedoch nur mit numerischen Methoden möglich. Um dennoch eine verwendbare Vorhersage des Abstrahlverhaltens zu erhalten, haben Tancrell und Holland [21] in ihrem Delta-Funktions-Modell die Annahmen getroffen, daß die Kopplung zwischen elektrischem Feld und mechanischer Verzerrung linear sei. Das Verzerrungsfeld zwischen zwei auf unterschiedlichem Potential liegenden Fingern wird dabei durch eine δ -Funktion ersetzt. Ein IDT mit $N = M + 1$ Fingern erzeugt demnach M diskrete Partialwellenquellen, die im Abstand d_e angeordnet sind (Abb. 3.2). Für eine Partialwelle Ψ wird der Ansatz

$$\psi(x, t) = V_0 \cdot E e^{i(kx - \omega t)} \quad (3.1)$$

gewählt. Dabei gibt die Spannung V_0 zwischen den Elektroden die Amplitude der Wellen vor. Die genaue Geometrie der einzelnen Finger und des Fingerzwischenraumes sowie die Substrateigenschaften geben den frequenzabhängigen Elementfaktor E vor.

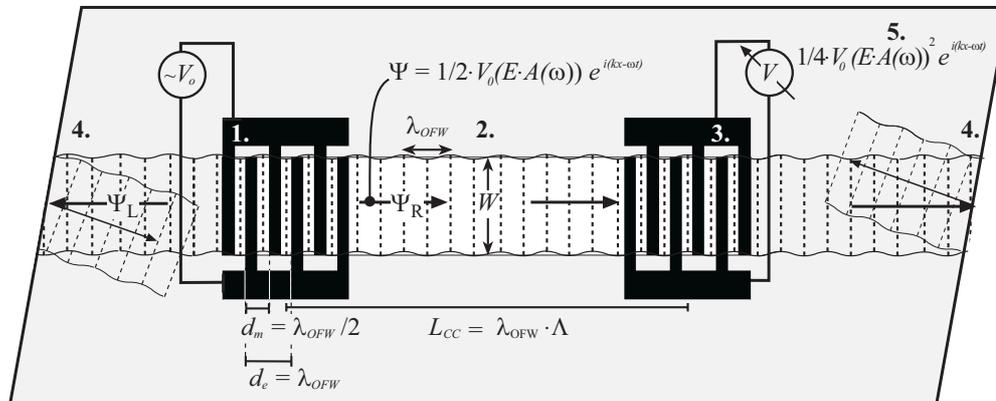


Abbildung 3.1: Funktionsweise eines Oberflächenwellensensors (Verzögerungsleitung):

Auf einem piezoelektrischen Substrat befinden sich zwei Kammelektroden (IDT) 1) und 3). Eine auf die Kammelektrode 1) gegebene Wechselspannung V_0 erzeugt über den inversen piezoelektrischen Effekt die beiden Oberflächenwellen Ψ_R und Ψ_L der Amplitude $\frac{1}{2}V_0EA(\omega)$. Nachdem die Welle Ψ_R über die sensitive Fläche 2) (weiß hinterlegt) gelaufen ist, wird sie im Empfangswandler 3) über den piezoelektrischen Effekt in ein elektrisches Signal umgewandelt und von der Meßelektronik 5) detektiert. Ein Teil der Welle Ψ_R passiert den Empfangswandler und wird vom Rand des Sensorbauteils reflektiert. Wäre der Rand nicht gegenüber der Welle angewinkelt, so würde die hier reflektierte Restwelle wieder den Empfangswandler erreichen und damit den Meßvorgang stören. Um auch den Sendevorgang des IDT 1) nicht zu stören, wird die selbe Maßnahme auch für die Welle Ψ_L getroffen.

Das Abstrahl- wie auch das Empfangsverhalten der beiden Kammwandler wird durch ihre Geometrie festgelegt. Die elektrische Periodizität d_e und die Schallgeschwindigkeit v_{OFW} legen dabei die Sensormittenfrequenz $f_0 = v_{OFW}/\lambda_{OFW}$ fest. Die Anzahl der Fingerpaare eines IDT definiert seinen Feldfaktor $A(\omega)$ (Gl. (3.5)). Die genaue Fingerpaargeometrie geht in den Elementfaktor E ein. Feld- und Elementfaktor bilden zusammen die Übertragungsfunktion eines IDT, welche um die Mittenfrequenz symmetrisch ist. Sind Sende- und Empfangswandler identisch aufgebaut, so ist bei der Wellendetektion nochmals die Übertragungsfunktion eines IDT zu berücksichtigen. Liefert die Sensitive Fläche, gegeben durch den IDT-Mittenabstand $L_{CC} = \lambda_{OFW}\Lambda$ und Breite W , keinen Dämpfungsbeitrag, wird von der Meßelektronik die mittlere Amplitude mit $\frac{1}{4}V_0(EA(\omega))^2/\sqrt{2}$ gemessen.

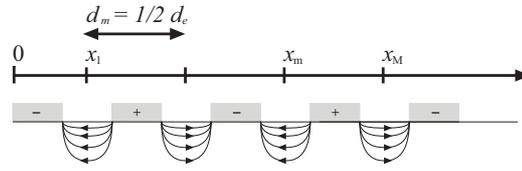


Abbildung 3.2: Verdeutlichung des Deltafunktionsmodells:

Der Parameter $d_m = 1/2d_e$ bezeichnet den Fingerabstand. Das Deltafunktionsmodell geht davon aus, daß zwischen jeweils benachbarten Fingern bei x_m eine in x -Richtung punktförmige Partialwellenquelle liegt

Der Elementfaktor kann an dieser Stelle als konstant angenommen werden, da die Geometrie der Finger innerhalb der verwendeten IDTs nicht variiert wurde und nur die Abstrahlcharakteristik um eine Sensormode beschrieben werden soll.

Aus der Superposition der in M Fingerzwischenräumen erzeugten Partialwellenquellen ergibt sich dann die Abstrahlcharakteristik des Wandlers

$$\Psi(x, t) = EV_0 e^{i(kx - \omega t)} \sum_{m=1}^M e^{i(\pi - kd_e)m}, \quad (3.2)$$

wobei $\Psi(x, t)$ die Amplitude der Gesamtwelle ist. Über m werden die einzelnen durch d_e dargestellten Partialwellen summiert (Abb. 3.2). Der Wellenvektor k ist die Kreisfrequenz ω der angeregten Partialwellen. Der individuelle Phasengang der Partialwellen wird dabei durch den Faktor $e^{i(\pi - kx_m)}$ berücksichtigt. Das elektrische Feld von Fingerzwischenraum zu Fingerzwischenraum alterniert und schlägt sich im Argument der Exponentialfunktion als πm nieder. Die so erscheinende Superposition ist eine geometrische Reihe und daher leicht auszuwerten:

$$\Psi(x, t) = EV_0 A(\omega) e^{i(kx - \omega t)} \quad (3.3)$$

$$A(\omega) = \frac{\sin(M/2(\pi - kd))}{\sin(1/2(\pi - kd))} e^{i(\pi - kd) \frac{M+1}{2}}. \quad (3.4)$$

Der Ausdruck $A(\omega)$ wird Feldfaktor genannt, sein Betrag liefert den Frequenzgang eines IDT:

$$|A(\omega)| = \left| \frac{\sin(M/2(\pi - kd))}{\sin(1/2(\pi - kd))} \right| \quad (3.5)$$

3.1. ANREGUNG UND EMPFANG VON OBERFLÄCHENWELLEN 27

Aus den Maxima des Feldfaktors $A(\omega)$ können die Transducermoden berechnet werden.

$$f_n = (2n + 1) \frac{v}{d_e} \quad (3.6)$$

Die erste dieser Moden ist die Grundmode f_0 des IDT, sie tritt bei $f_0 = v/2d_e$ auf und hat die Wellenlänge $2d_e$, entspricht also genau der elektrischen Periode des IDT. Des Weiteren liefert dieses Modell auch höhere Harmonische bei ungeraden Vielfachen der Grundfrequenz (Abb. 3.3).

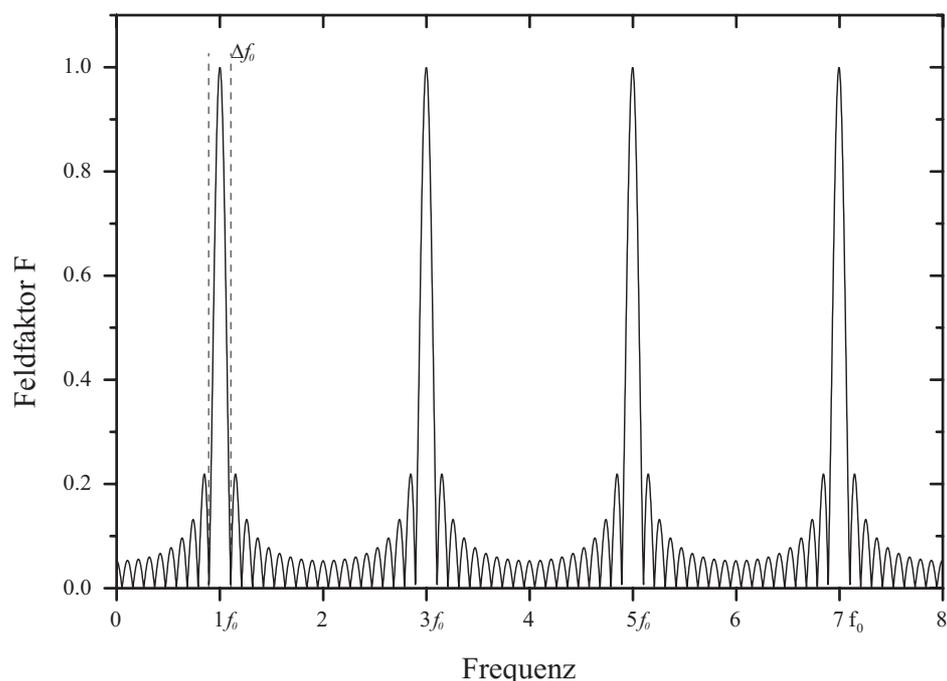


Abbildung 3.3: *Frequenzabhängiges Abstrahlverhalten (Feldfaktor) eines IDT: Modelliert ist eine Struktur mit 20 Fingerpaaren und 100 MHz Mittenfrequenz f_0 . Neben letzterer werden auch ungeradzahlige Harmonische bevorzugt abgestrahlt. Die Bandbreite Δf_0 ist der Bereich zwischen den beiden um die Grundmode liegenden Minima.*

Die Frequenzbandbreite der Grundmode des IDT ist der Bereich zwischen den beiden um die Grundmode liegenden Minima. Sie läßt sich unter Verwendung von Gleichung 3.5 durch

$$\Delta f_B = 4 \frac{f_0}{M} = 4 \frac{f_0}{N - 1} \quad (3.7)$$

bestimmen. Die Transducermoden und deren Bandbreiten lassen sich durch das δ -Funktionsmodell richtig vorhersagen. Beim Design neuer Oberflächenwellensensoren wird es dazu verwendet, aus den angestrebten Frequenzen und Bandbreiten den dazu notwendigen Fingerpaarabstand und die Zahl der IDT-Finger festzulegen.

Um nun aus dem Frequenzgang eines IDT auf die Übertragungsfunktion eines OFW-Sensors zu schließen, muß bedacht werden, daß die Oberflächenwelle durch den Empfangs-IDT ausgekoppelt wird. Aufgrund der Symmetrie des piezoelektrischen Effektes ist hier wieder der gleiche Frequenzgang, sofern Sende und Empfangs-IDT identisch sind, $A(\omega)$ zu erwarten. Dies bedeutet, daß man die erzeugte Welle nochmals mit $A(\omega)$ falten muß. Die Übertragungsfunktion

$$H(\omega) = |A(\omega)||A'(\omega)| = |A(\omega)|^2 \quad (3.8)$$

eines Oberflächenwellensensors $H(\omega)$ ist dann durch das Quadrat des Feldfaktors gegeben.

3.2 Die elektrische Impedanz eines IDT

Um wenige elektrische Störeffekte wie das elektrische Übersprechen zu vermeiden, auf das in Abschnitt 3.4 eingegangen werden soll, und um ein kräftiges Meßsignal zu erhalten, sollte die in einen Sensor eingespeiste elektrische Leistung möglichst vollständig in eine akustische Welle umgewandelt werden. Ähnlich wie ein Lichtstrahl einen Teil seiner Energie durch Reflexion an einem Mediumwechsel mit unterschiedlichen optischen Dichten abgibt, reagiert ein el. Hochfrequenzsignal bei Wechseln des komplexen Widerstandes, der Impedanz, eines Leiters. Bei einer elektrischen Fehlanpassung stellt ein Interdigitalwandler und seine Zuleitungen einen solchen Impedanzsprung dar. Um möglichst viel Leistung in ein Oberflächenwellenbauteil bringen zu können, sollten die IDT Impedanzen gerade der komplex konjugierten Impedanzen ihrer Zuleitungen entsprechen. Da Hochfrequenzmeßgeräte und Kabel eine genormte Impedanz von 50Ω besitzen, wird dieser Wert auch beim Design der IDTs angestrebt.

Eine theoretische Beschreibung der IDT Impedanz liefert [20] unter vereinfachten Annahmen der Feldverläufe (Abb. 3.5). Diese idealisierte Anordnung bildet die Grundlage für die zugehörigen Ersatzschaltbilder, aus denen die resultierende Impedanz berechnet werden kann.

Die Impedanz des IDT wird durch den Ohmschen Widerstand seiner Leiterbahnen R_0 , durch das Substratmaterial und Überlapp W der Finger gegebenen Kapazität C_T und durch einen Beitrag des akustischen Systems festgelegt.

Um den für die Berechnung der IDT-Impedanz noch fehlenden Einfluß der Wellenerzeugung zu berechnen, sollte klar sein, wie das akustische System in einen elektrischen Stromkreis aufgenommen werden kann. Da mit einer Schallwelle auf einem Piezoelektrikum keine Ladung, sondern nur ein el. Feld „mitläuft“, ist klar, daß der durch die Welle erzeugte Widerstand aus rein imaginären Teilen aufgebaut sein muß. Es hängt nun von der Periodizität d_e des IDT und der Frequenz f ab, ob eine Partialwelle vor, mit oder nach dem maximalen Stromfluß in der metallischen IDT-Struktur auf einen Finger trifft. Je nach Phasenlage wird der komplexe Widerstand wie eine Kapazität, ein ohmscher Widerstand oder wie eine Induktivität reagieren. Dies erklärt,

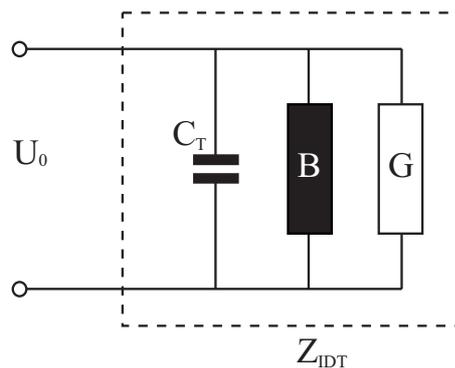


Abbildung 3.4: Das zur Berechnung der IDT-Impedanz im „crossed field“ Modell verwendete Ersatzschaltbild: Die Bestandteile der Schaltung sind die statische Kapazität C_T , der Realteil der akustischen Admittanz G sowie der zugehörige Imaginärteil B .

daß man den akustischen Teil der el. Gesamtimpedanz eines IDT durch einen parallelgeschalteten LCR-Kreis auffassen kann (Abb. 3.4). Unter Verwendung des crossed-field Modelles, siehe auch Abbildung 3.5, folgt aus [20] für die akustische Admittanz $Y(\omega)$.

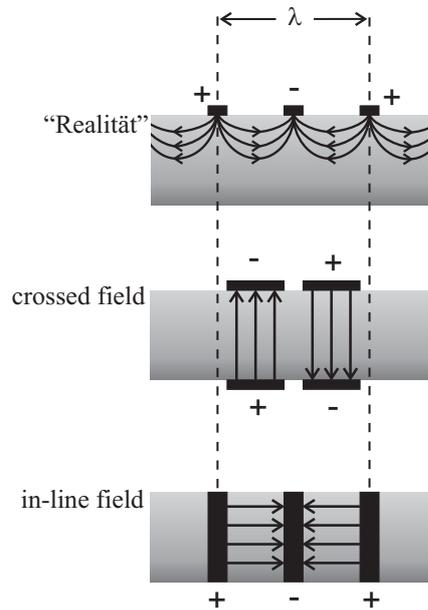


Abbildung 3.5: Zur Berechnung der IDT-Kapazität wird die Verteilung des elektrischen Feldes als idealisiert angenommen. Je nach Substratmaterial kann der inhomogene elektrische Feldverlauf durch ein „in line field“ oder durch ein „crossed field“ genähert werden. Bei LiTaO_3 ist der senkrechte Feldverlauf stärker ausgeprägt, so daß ein „crossed field“ (Querfeldnäherung) angenommen wird. Die schwarzen Rechtecke kennzeichnen die Elektrodenbereiche, zwischen denen das elektrische Feld verläuft.

$$Y(\omega) = G(\omega) + iB(\omega).$$

$$G(\omega) = 2G_0 \left(\tan \frac{\Theta}{4} \sin \frac{N\Theta}{2} \right)^2 \quad (3.9)$$

$$B(\omega) = G_0 \tan \frac{\Theta}{4} \left[4N + \tan \frac{\Theta}{4} \sin N\Theta \right]$$

$$\Theta = \frac{2\pi\omega}{\omega_0}$$

$$G_0 = \frac{\omega_0 C_T K^2}{2\pi N}$$

Da der Arbeitsbereich des Bauteils dicht um die IDT-Mittenfrequenz f_0 liegt, können die in Gleichung (3.9) auftauchenden trigonometrischen Funktionen genähert werden. Man erhält:

$$G(\omega) \simeq \hat{G} \left(\frac{\sin x}{x} \right)^2 \simeq \frac{4}{\pi} K^2 \omega_0 C_s N^2 \quad (3.10)$$

$$B(\omega) \simeq \hat{G} \left(\frac{\sin 2x - 2x}{2x^2} \right) \simeq 0 \quad (3.11)$$

$$x = N\pi \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0}$$

$$\hat{G} = \frac{4}{\pi} K^2 \omega_0 C_s N^2 = \frac{4}{\pi} K^2 \omega_0 C_T N$$

N = Anzahl der Fingerpaare

C_s = statische Kapazität pro Fingerpaar

K^2 = Kopplungskonstante

$C_T = NC_s$ = Gesamtkapazität der Elektrode

Wird der Ohmsche Widerstand der Elektrodenstruktur vernachlässigt, ist nur noch die statische Gesamtkapazität C_T der Finger zu berücksichtigen, um die Gesamtinduktivität des IDT zu berechnen. Die Gesamtkapazität ist durch die der Fingerpaarkapazitäten $C_T = NC_s$ gegeben. Dieser Ansatz führt auf die IDT-Impedanz

$$Z = [G(\omega) + i(B(\omega) + \omega NC_s)]^{-1}. \quad (3.12)$$

Das in dieser Arbeit verwendete Meßinstrument, der Netzwerkanalysator, hat die genormte Quellimpedanz von 50Ω , auf die auch alle Kabel normiert sind, so daß für die Wandler dieser Wert angestrebt wird. Im allgemeinen möchte man aber die Frequenz und Bandbreite der Schallwellen festlegen, so daß eine Anpassung nach Gleichung (3.12), (3.10) und (3.11) nur über den Fingerüberlapp W erfolgen kann.

Da der Imaginärteil der IDT-Impedanz bei der Mittenfrequenz nie verschwindet, ist eine Anpassung nur in gewissem Abstand zur Mittenfrequenz möglich. In der Praxis kann die verbleibende elektrische Fehlanpassung der IDTs

allerdings in einem weiten Bereich durch ein Impedanzanpaßnetzwerk ausgeglichen werden.

3.3 Die induktive Ankopplung

Es hat sich in unserer Arbeitsgruppe bei verschiedensten Sensoranwendungen gezeigt, daß die üblichen direkten Kontaktierungsmethoden von OFW-Sensoren mit der Meßelektronik viele Nachteile besitzen.

Zum einen müssen die Kontaktflächen (Pads) der Wandler bei der Herstellung und Beschichtung von geschichteten Strukturen, wie den verwendeten Love-Wellen-Bauteilen, immer durch Maskierung freigehalten werden, zum anderen müssen die Bauteile nach jeder Motorölmessung gereinigt werden. Um eine maximale Reproduzierbarkeit in den Viskositätsmessungen zu gewährleisten, müssen die Oberflächenwellensensoren daher auch mechanisch gereinigt werden. Mit der konventionellen Bondtechnik ist dies sehr problematisch, da die Bonddrähte sehr dünn sind und daher leicht zerstört werden können.

Daher wurde von vornherein eine in unserem Institut entwickelte [22] induktive Kopplung zwischen Meßelektronik und Sensor verwendet.

Bei diesem Prinzip kann auf eine direkte Kontaktierung verzichtet werden.

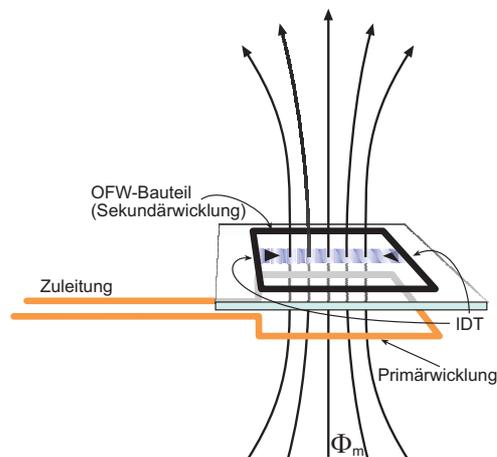


Abbildung 3.6: Schaltbild der induktiven Ankopplung zur Bestimmung von Z_{ind}

Das elektrische Hochfrequenzsignal wird über das Prinzip der Gegeninduktion, wie in einem Transformator, von einer Primärspule auf die durch das

OFW-Bauteil dargestellte Sekundärspule übertragen (Abb. 3.6). Der dabei erzeugte Strom in der Sekundärwicklung erzeugt nun die gewünschte Wechselspannung an beiden Interdigitalwandlern. Anders als bei gewöhnlichen Kontaktierungen sind jetzt Sende- und Empfangs-IDT identisch, so daß zwei gegeneinander laufende Wellenfronten erzeugt werden. Diese kommen nach der durch die Länge der Verzögerungsleitung vorgegebenen Laufzeit am jeweils gegenüberliegenden Ultraschallwandler als Echo an. Die beim Empfang erzeugte Wechselspannung wird anschließend wieder über die Gegeninduktion ausgekoppelt und gelangt zum Meßgerät. Da für die Meßelektronik Sende- und Empfangseinheit nur durch die Primärspule gegeben sind, spricht man von einem Eintor. Das Echo des Oberflächenwellensensors läuft über das selbe Kabel wie das zur Anregung der Wellen verwendete Signal. Durch einen Richtkoppler im verwendeten Meßgerät werden die beiden Signale voneinander getrennt.

Es ist klar, daß die Impedanz des OFW-Bauteils jetzt nicht mehr nur durch die Impedanzen der IDTs wiedergegeben wird. Daher muß Gleichung (3.12) mit der Induktivität der Primär- und Sekundärspule L_P, L_S sowie der Gegeninduktivität L_{PS} und den ohmschen Widerständen R_P, R_S der beiden Spulen erweitert werden.

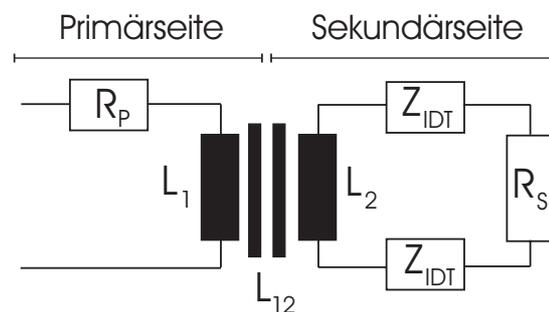


Abbildung 3.7: Bei der induktiven Ankopplung wird über den magnetischen Fluß durch den primärseitigen Wechselstrom eine Spannung in der Sekundärwicklung erzeugt. Diese fällt an den in die Wicklung geschalteten IDTs ab, womit die Spannungsversorgung hergestellt ist.

Formal handelt es sich um eine Transformatorschaltung (Abb. 3.7). Damit ergibt sich eine Impedanz von

$$Z_X = R_P + i\omega L_P + \frac{\omega L_{PS}^2}{i\omega L_S + R_S + 2Z_{IDT}}. \quad (3.13)$$

Die Gesamtimpedanz beträgt damit

$$Z = \frac{1}{i\omega C_1} + \frac{1}{i\omega C_2 + 1/Z_X}. \quad (3.14)$$

Für eine eingehende Betrachtung der Verhältnisse sei auf [22] verwiesen. Die in diesem Kapitel gemachten Überlegungen zur elektrischen Impedanz finden sich in einer in unserem Haus erstellten Software wieder [23][22]. Mit Hilfe dieses Werkzeuges wurden die hergestellten Bauteildesigns in ihrer Impedanz, soweit dies möglich war, auf die geforderten reellen 50Ω angepaßt.

3.4 Störeffekte

Die angestellten Überlegungen, welche zum Deltafunktions-Modell und zur Berechnung der Impedanz eines induktiv gekoppelten OFW-Bauteils führten, basieren auf Idealisierungen des realen Verhaltens. Sie geben lediglich Anhaltspunkte zum Design neuer Sensoren. So kann die IDT-Mittenfrequenz und -Bandbreite über den Fingerpaarabstand und die Zahl der Finger mit Hilfe des δ -Funktionsmodells festgelegt werden. Störeffekte wie das elektrische Übersprechen, Reflexionen an Fingern und Kanten des Sensors oder die Anregung unerwünschter Volumenwellenmoden sind in diesen Modellen nicht enthalten, führen allerdings oft zu erheblichen Diskrepanzen zwischen Theorie und Praxis. Im folgenden sollen einige der wichtigsten Störeffekte und deren Unterdrückungsmöglichkeiten besprochen werden.

3.4.1 Elektrisches Übersprechen

Durch Diskontinuitäten der elektrischen Impedanz, verursacht durch eine Fehlanpassung der OFW-Bauteile oder der Zuleitung, gelangt nicht das vollständige Quellsignal in die akustische Verzögerungsleitung. Dieses elektrische Echo wächst meist linear mit der Frequenz, da kapazitive Effekte dominieren. Durch sorgfältige Impedanzanpassung direkt vor den Koppelschleifen und kurzen, möglichst auf 50Ω angepaßten, abgeschirmten Zuleitungen kann dieser Effekt minimiert werden.

Da das elektrische Übersprechen momentan am Meßgerät ankommt, kann es allerdings von dem ca $1\mu s$ später eintreffenden akustischen Echo durch einen Fourier-Transformationsalgorithmus (FFT) im verwendeten Netzwerkanalysator (vgl. 3.5) separiert werden (Abb. 3.8).

3.4.2 Akustische Reflexionen

Ähnlich wie elektrische Hochfrequenzsignale an Impedanzsprüngen reflektiert werden, werden auch Oberflächenwellen an mechanischen Diskontinuitäten zurückgeworfen. Aufgrund ihres zeitlichen Verhaltens führen sie zu unterschiedlichen Effekten.

Kantenechos

An den Kanten eines OFW-Sensors wird die gesamte Welle zurückgeworfen, da sich die mechanischen Eigenschaften hier schlagartig ändern. Um das Kantenecho zu unterdrücken, werden drei Maßnahmen ergriffen. Das Aufrauhnen der Sensorkanten führt zur Streuung der Welle und damit zu einer starken Reduktion des Echos. Zusätzlich werden die Kanten leicht angewinkelt, so daß die zurückgeworfene Wellenfront an den IDTs vorbeiläuft (Abb. 3.1). Eine weitere Maßnahme zur Dämpfung der Kantenechos bietet die Auftragung einer Silikonschicht auf die Bereiche jenseits der Wandler. Gerade bei Love-Wellen läßt sich damit die Intensität der Echos erheblich reduzieren.

Zweifachdurchlaufechos

Die Finger eines IDT stellen in zweierlei Hinsicht akustische Diskontinuitäten dar. Einerseits stellen sie eine Massenbelegung dar, andererseits sind sie metallisch und reduzieren dadurch die elastische Steifigkeit des Substrates an der Oberfläche. Beide Effekte führen zu Sprüngen der elektrischen Impedanz und damit zu Reflexionen der Welle. Die Leistung einer einlaufenden Wellenfront geht also nicht vollständig in ein elektrisches Signal über, sondern wird an der Wandlerstruktur zurückgeworfen.

Echos innerhalb eines IDT

Zusätzlich zum kollektiven Echo eines akustischen Signals an einem Wandler kommt es an den Fingern innerhalb eines Wandlers zu mehrfachen Reflexionen. Werden keine Gegenmaßnahmen getroffen, führt dies zu einer zeitlichen Ausweitung des akustischen Signals. Typisch ist ein exponentieller Abfall der Leistung mit der Zeit am Ende der Wellenpakete.

In der Praxis werden Split-Finger verwendet, um den störenden Einfluß der Reflexionen zu minimieren. Jeweils benachbarte Finger liegen dabei auf gleichem Potential. Dies führt dazu, daß die elektrische Periode zur mechanischen

Periode der Reflektionszentren viermal so groß ist $\lambda_{el}/4 = \lambda_{mech}$. Damit liegt die mechanische Reflexion in einem höheren Frequenzbereich als die elektrisch angeregte Schallwelle.

3.4.3 Volumenwellen

Im verwendeten Lithiumtantalat liegt dicht neben der in die Wellenleiterschicht transformierte Leckwelle eine Volumenwelle. Ihre Ausbreitungsgeschwindigkeit ist größer, so daß sie durch die IDTs bei größeren Frequenzen als die Leckwelle abgestrahlt wird [24].

Es gibt zwei Strategien, den Einfluß der Volumenwellen auf die Messungen zu minimieren. Einerseits kann man die Welle durch Aufrauhern der Rückseite des Sensors und zusätzlicher Beschichtung der selben Seite mit Silikon dämpfen. Andererseits läßt sich bei kleinen Frequenzbandbreiten oder langen Verzögerungsleitungen, mit dem Umweg einer Fourier Hin- und Rücktransformation und dem Setzen eines Zeitfensters, das Oberflächenwellensignal vom Volumenwellensignal zeitlich trennen.

3.5 Messung mit dem Netzwerkanalysator

Bei induktiv gekoppelten Sensoren muß in Reflektion gemessen werden, da Sende- und Empfangseinheit parallel geschaltet sind. Neben den immer auftretenden Mehrfachdurchlaufechos eines Oberflächenwellenbauteils stellt das elektrische Übersprechen bei Messungen in Reflektion ein großes Problem dar. Mit einem Netzwerkanalysator kann jedoch die zeitliche Reihenfolge der vom Sensor zurückgeworfenen Signale ausgenutzt werden, um sie voneinander zu trennen (Abb. 3.8).

Das vom Netzwerkanalysator empfangene Signal wird dabei, über einen Fourieralgorithmus (FFT), von einem Frequenzbereich in den dazugehörigen Zeitbereich transformiert. Durch setzen eines Zeitfensters um die für den Sensor typische Verzögerungszeit werden alle Signale, die nicht in diesem Fenster liegen, diskriminiert. Damit wird das Meßsignal vom elektrischen Übersprechen und von Mehrfachdurchlaufechos sowie von Signalen unerwünschter akustischer Moden getrennt.

Letztendlich wurde bei den in Kapitel 5 vorgestellten Messungen ein der Bandbreite der Sensoren entsprechender Frequenzbereich um seine Mittenfrequenz eingestellt. Die Dämpfung der Oberflächenwelle wurde immer bei

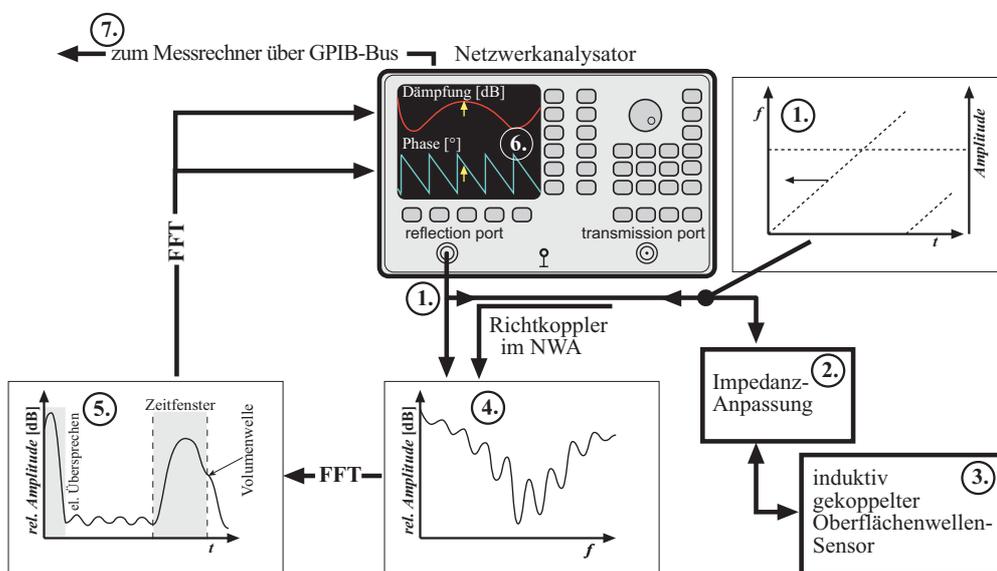


Abbildung 3.8: Sensormessung unter Verwendung eines Netzwerkanalysators: Der Netzwerkanalysator wurde bei den Messungen dieser Arbeit im Reflektionsmodus mit zyklisch sich wiederholenden Frequenzläufen betrieben. Zeitlich gegliedert: Der „reflection port“ gibt ein in der Frequenz linear wachsendes Wechselspannungssignal 1) über die Impedanzanpassung 2) auf den Oberflächenwellensensor 3). Ein Teil des Signals reflektiert sofort, ohne in den Sensor eingekoppelt zu werden. Dieses Echo ist das elektrische Übersprechen. Der in den Sensor eingekoppelte Teil des Ausgangssignals erzeugt nach der für den Sensor charakteristischen Verzögerungszeit ein Echo. Es erreicht über die Impedanzanpassung den „reflection port“ des Netzwerkanalysators. Ein geräteinterner Richtkoppler trennt das einlaufende vom auslaufenden Signal. Anschließend wird das logarithmische Verhältnis von Echo- zu Ausgangsleistung in dB gebildet 4). Je nach Phasendifferenz zwischen Echo und elektrischem Übersprechen variiert das gegen die Frequenz aufgetragene Leistungsverhältnis 4). Durch eine Fouriertransformation (FFT) erhält man das Zeitspektrum 5) des in 4) dargestellten Signals. Wird ein Zeitfenster gesetzt, läßt sich das Echo des OFW-Sensors vom sofort zurückgeworfenen elektrischen Übersprechen trennen. Unerwünschte Wellenmoden oder Echos kommen mit kleinerer oder größerer Zeitverzögerung als die Meßmode am „reflection port“, an, so daß sie durch das Zeitfenster ebenfalls unterdrückt werden können. Durch Rücktransformation (FFT) wird der Dämpfungs- und Phasenfrequenzgang des Sensors erhalten 6). Bei fester Frequenz (weißer Pfeil) wird der Dämpfungs- und Phasenwert vom Meßrechner über einen GPIB-Bus ausgelesen 7).

der Sensormittenfrequenz bestimmt. Auf die einzelnen Schritte der Signalgewinnung wird an dieser Stelle nicht eingegangen, da sie in Abbildung 3.8 ausführlich besprochen werden.

Kapitel 4

Meßtechnik

Im zurückliegenden Kapitel wurden die zum Design der einzelnen Bauelemente wichtigen Grundlagen geschaffen, auf die Störungen der Sensorsignale und auf das zu deren Nachweis verwendete Meßgerät, den Netzwerkanalysator, eingegangen. In diesem Kapitel wird auf die praktische Umsetzung eingegangen. Daher findet sich hier eine Beschreibung der in den Experimenten verwendeten Sensoren und Meßzellen. Insbesondere soll an dieser Stelle die Steuerung der Messungen und deren Auswertung erläutert werden.

4.1 Sensoren

Für den Betrieb in Flüssigkeiten eignen sich nur scher-horizontal-polarisierte (SH-polarisiert) Oberflächenwellen (vgl. 2.2.1). Aus dem vielfältigen Spektrum an Kristallschnitten, auf denen dieser Wellentyp angeregt werden kann, wurde Lithiumtantalat ausgewählt. Einerseits ist Lithiumtantalat ein Standardmaterial der Oberflächenwellenfiltertechnik (Handy, Fernseher) und damit gut verfügbar. Andererseits hat der verwendete Kristallschnitt (36° rot YX LiTaO_3) einen großen piezoelektrischen Koppelfaktor ($K^2 = 5$) [25] [26] und erzeugt eine dominant SH-polarisierte Welle (die Auslenkungsamplituden in z -Richtung betragen nur 10% der in y -Richtung) [26], so daß kein exzessiver Dämpfungsverlust durch Kompressionswellen zu erwarten ist. Anders als vielfach verwendete Quarzsubstrate reagiert LiTaO_3 sehr tolerant auf Fehlorientierungen der metallischen Strukturen bezüglich der Hauptausbreitungsrichtung der SH-Wellenmoden des Substrates [27].

Um die Sensitivität auf Oberflächeneffekte zu steigern, wurde auf die Sen-

soren eine 1 μm dicke Quarzglasschicht gebracht, wodurch statt einer Leck-eine Lovewelle angeregt wird (vgl. 2.2.1)[28]. Der Sensitivitätszuwachs beruht auf der größeren Bündelung der Wellenenergie im Quarzwellenleiter.

Im institutseigenen Reinraum wurden zwei Sensortypen durch lithographische Strukturierungsmethoden [22] [29] und Aufspütern der Quarzglasschicht hergestellt. Durch Verwendung von Splitfinger-IDTs konnte einer der beiden Sensoren so eingestellt werden, daß er auf der Grundmode und der dritten harmonischen Mode schwingen konnte. Die Sensorstruktur und die Eigenschaften der realisierten Bauteile sind in der nun folgenden Tabelle enthalten:

	82 MHz	245 MHz	435 MHz	
Bandbreite:	6,6	9,8	29	[MHz]
Laufstrecke:	5	5	3,4	[mm]
SiO ₂ -Schichtdicke:	1	1	1	[μm]
IDT-Typ:	Split	Split	Einfach	—
Fingerzahl:	100	100	60	—
Fingerbreite:	5,6	5,6	2	[μm]
Fingerpaarabstand:	25,6	25,6	4,8	[μm]
Fingerüberlapp:	2	2	0,7	[mm]
Einfügungsdämpfung:	34,5 \pm 0,5	22	30,8	[dB]
Temperaturgang Dämpfung:	0,02	0,01	0,02	[dB/°C]
Temperaturgang Phase:	-3,38	-1,13	-4,5	[°/°C]

Tabelle 4.1: Die Eigenschaften der für die Messungen verwendeten Sensoren: Zwei Sensoren wurden in den Messungen des Kapitels 5 verwendet. Das zur Strukturierung verwendete Metall war Aluminium. Bei einem der beiden Sensoren wurde eine Splitfingeranordnung verwendet, so daß zwei Frequenzen (82 MHz und 245 MHz) mit Bandbreiten von 6,6 MHz und 9,8 MHz angeregt werden konnten. Der zweite Sensor war breitbandiger (29 MHz) und strahlte Wellen der Frequenz 435 MHz ab. Bei allen Sensoren wurde ausschließlich eine induktive Kontaktierung mit der Meßelektronik gewählt (vgl. 3.3)

4.2 Meßzellen

Zentrale Meßgröße dieser Arbeit ist die Viskosität. Da sie stark temperaturabhängig ist, ergeben sich besondere Anforderungen an Meßmethode und Meßbedingungen. So ist auf eine möglichst konstante und im Probevolumen homogene Temperatur zu achten. Andererseits läßt sich die Viskosität eines Öles durch Variation der Temperatur in einem weiten Bereich einstellen. Um verschiedene Viskositäten schnell anfahren zu können, sollte ein zu realisierender Meßaufbau stufenlos heiz- und kühlbar sein.

Mit diesen Anforderungen wurden mehrere Meßaufbauten realisiert, von denen zwei hier vorgestellt werden, da sich die Eigenschaften der anderen nur wenig von den hier beschriebenen unterscheiden.

4.2.1 Der Dipstick-Meßaufbau

Für große Probenvolumen wurde eine Meßzelle für einen „Dipstick“ konzipiert (Abb. 4.1 und Abb. 4.2). Dabei wird der auf einem kleinen Halter (18 mm × 30 mm) montierte, induktiv mit der Meßelektronik verbundene Sensor direkt in das Probeöl getaucht. Dieser befindet sich in einem aus Aluminium gefertigten Probebehälter. Um einen möglichst guten thermischen Kontakt zu gewährleisten, steckte er fast vollständig in einem, wegen der guten thermischen Leitfähigkeit, wieder aus Aluminium gefertigten Sockel. Um Meßsockel und Probenbehälter zu temperieren, wurde ein Peltierelement verwendet. Die nötige Kühl- bzw. Heizleistung wurde der Umgebungsluft über einen Aluminiumkühlkörper mit angeschlossenen Lüfter entnommen. Das Peltierelement wurde daher zwischen Meßsockel und Kühlkörper geklemmt. Um möglichst homogene Temperaturverteilungen ohne Gradient zu erreichen, wurde der Meßsockel mit Probebehälter und Sensoraufnahme („Dipstick“) mit Schaumstoff wärmeisoliert. Die Sockeltemperatur wurde mit einem Pt-widerstandsthermometer (Pt100) durch einen digitalen PI-Regler der Firma Eurotherm erfaßt. Der Regler steuerte das Peltierelement über eine in unserem Institut entwickelte regelbare Stromquelle. Mit diesem Aufbau wie auch mit der folgenden Tropfenmeßzelle stand ein Temperaturbereich von 10 °C bis 50 °C mit einer Temperaturstabilität von $\pm 0,01$ °C zur Verfügung. Der Temperaturbereich ließ sich jedoch bei gleicher Regelpgenauigkeit bis auf 95 °C ausdehnen, wenn eine Heizfolie zwischen Meßsockel und Peltierelement gelegt wurde.

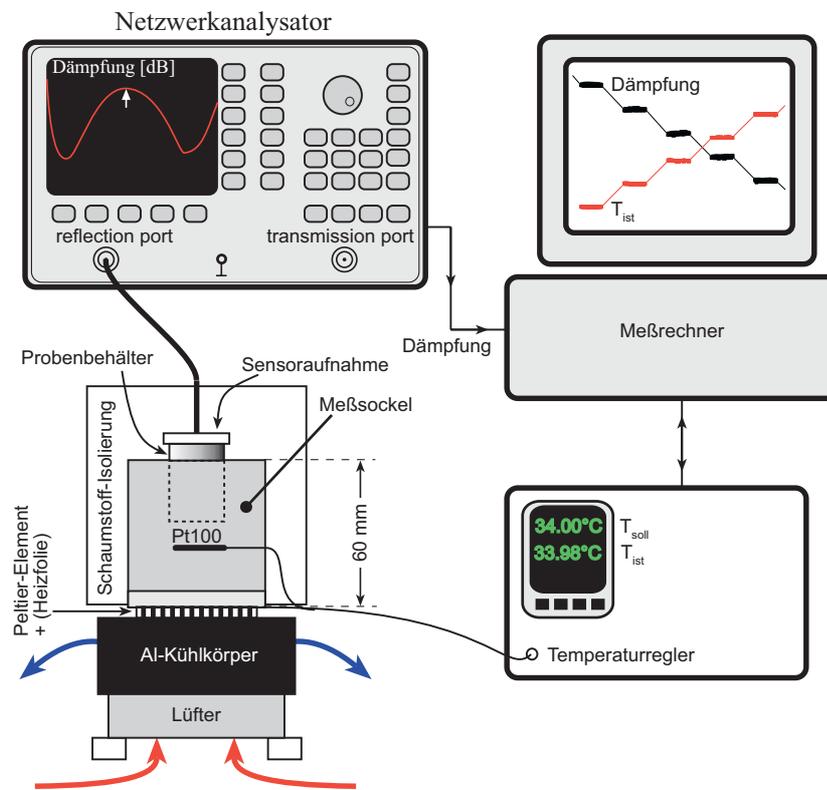


Abbildung 4.1: Die Meßapparatur:

Das Probeöl befindet sich in einem Probebehälter aus Aluminium und wird über den Meßsocket von einem Peltierelement temperiert. Der Meßsocket ist ebenfalls aus Aluminium, so daß die Temperaturverteilung möglichst homogen ist. Um einen Temperaturgradienten im Meßsocket zu vermeiden, wird er zusätzlich durch Schaumstoff isoliert. Da das Peltierelement eine Wärmepumpe ist, sollte auf eine möglichst gute Kopplung mit seinem Wärmereservoir geachtet werden. Dazu dient der unter dem Peltierelement liegende Al-Kühlkörper mit Lüfter. Um höhere Temperaturen als 50 °C zu erreichen, kann zusätzlich eine Heizfolie über das Peltierelement gebracht werden. Das sich in der Mitte zwischen Peltierelement und Probentöpfchen befindende Platinwiderstandsthermometer (Pt100) ist an einen PI-Temperaturregler angeschlossen. Liegen Differenzen zwischen Sockel- (T_{ist}) und Solltemperatur (T_{soll}) vor, reagiert der Regler mit stufenlosem Nachfahren der Heizleistung. Die Sockeltemperatur läßt sich damit auf ± 0.01 °C regeln. Vom Meßrechner wird einerseits die Solltemperatur dem Regler vorgegeben, andererseits die Ist-Temperatur des Sockels ausgelesen. Meist wurde die Temperatur vom Meßrechner in 5 min Stufen von 2 °C von 10 °C auf 50 °C erhöht. Dabei sinkt die Viskosität im Probebehälter. Die Viskosität wird nun durch den im Öl eingetauchten Sensor bestimmt. Dazu wird ein Netzwerkanalysator verwendet, welcher zugleich Signalgeber und -nehmer ist (vgl. 3.5). Das über ein Zeitfenster bereinigte Meßsignal wird bei fester Frequenz (weißer Pfeil auf dem NWA) ausgelesen und der dazu gehörende Dämpfungswert dem Meßrechner übermittelt.

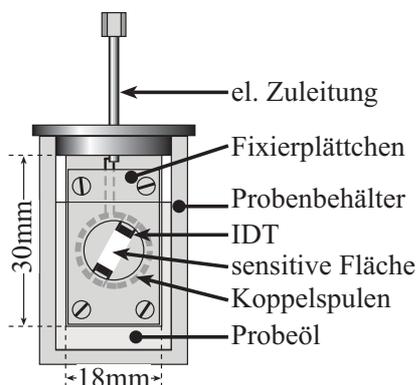


Abbildung 4.2: Der Dipstick im Probehälter:

Der Sensor ist zwischen ein Fixierplättchen und einer Sensoraufnahme geklemmt. Ein zwischen Sensor und Aufnahme liegende Platine führt das elektrische Signal. Diese vier Teile bilden zusammen den Dipstick, welcher in das Probeöl getaucht wird. Der Probehälter wird wiederum vom Meßsockel aufgenommen.

4.2.2 Tropfenmeßzelle

Anders als bei der gerade beschriebenen Meßzelle wurde der Sensor in der Tropfenmeßzelle nicht fest in einer Sensoraufnahme montiert, sondern lag frei auf einem Bornitridplättchen (Abb. 4.3). In dieser gut wärmeleitenden Keramik lag das Platinwiderstandsthermometer (Pt100) unter der ebenfalls eingebetteten Primärspule der induktiven Kopplung. Das Bornitridplättchen wurde wiederum von einem aus Kupfer gefertigten Meßsockel aufgenommen. Anders als beim Meßaufbau „Dipstick“ wurde auf eine Schaumstoffisolierung verzichtet. Mit einem Deckel konnte der Sensor jedoch von der Umgebungsluft abgeschirmt werden. Die Temperaturregelung wurde wieder mit dem erwähnten Regler und mit einem, auf einem Kühlkörper liegenden, Peltier-element vorgenommen. Auch bei diesem Aufbau betrug die Stabilität der Regelung $\pm 0,01$ °C bei gleichem Temperaturbereich von 10 °C bis 50 °C.

4.3 Auswertung der Meßdaten

Mit einem selbst geschriebenen Programm¹ wurde die Meßapparatur und die Datenentnahme gesteuert. Der von dem Ausgangssignal des NWA über-

¹Das Programm basiert auf der Programmiersprache Lab-View von National Instruments

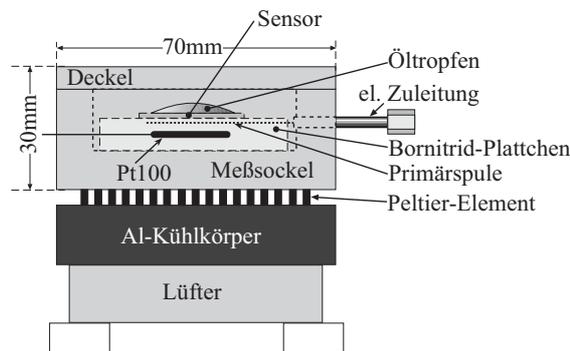


Abbildung 4.3: Die Tropfenmeßzelle:

Anders als beim Dipstick wird das Probeöl mit einer Pipette auf den Sensor gegeben. Der Sensor liegt bei den Messungen frei auf einem Bornitridplättchen, in das sowohl die Primärspule als auch das Platin-Widerstandsthermometer (Pt100) eingearbeitet sind. Sowohl Bornitrid als auch Kupfer, aus dem der Meßsockel hergestellt ist, sind gute Wärmeleiter, so daß das Probeöl und der Sensor gut temperiert werden können. Um eine möglichst konstante Temperatur im Inneren der Meßzelle zu gewährleisten, wird der Meßaufbau mit einem Deckel verschlossen.

strichene Frequenzbereich entsprach bei den Messungen der Bandbreite, sein Mittelpunkt der Grundmode, bei 245 MHz der dritten Harmonischen des jeweiligen Sensors. Nach der im Kapitel 3.5 beschriebenen Befreiung des Dämpfungssignals durch Setzen eines Zeitfensters unter Verwendung einer Fouriertransformation (FFT) wurden die Dämpfung auf der Grundmode bzw. auf der dritten Harmonischen nun ausgelesen.

Während jeder Temperaturstufe wurden über ihre gesamte Dauer alle 2 s ein Dämpfungswert und eine vom Temperaturregler gemessene Sockeltemperatur erfaßt (Abb. 4.4 **1**). Dieses Vorgehen erlaubte, eine Temperaturdrift aufgrund mangelhafter Thermalisierung des Sensors und des Probeöles anhand der Meßdaten sofort zu erkennen. Andererseits konnte das Rauschen des Temperatur- und Dämpfungssignals durch Mittelwertbildung reduziert werden (Abb. 4.4 **2**). Durch Inter- bzw. Extrapolation zweier Referenzviskositäten bei 40 °C und 100 °C mit der Formel nach Ubbelohde-Walter (vgl. 1.1.1, Gl. 1.2) wurde nun jedem Temperaturmittelwert die entsprechende Viskosität des Öles zugeordnet (Abb. 4.4 **3**). Bei der Dichte der Öle wurde ein linearer Temperaturgang von $\rho(T) = \rho(T_{ref}) - 6 \cdot 10^{-4}(T - T_{ref})$ um eine Referenztemperatur $T_{ref} = 40$ °C angenommen, welchem die

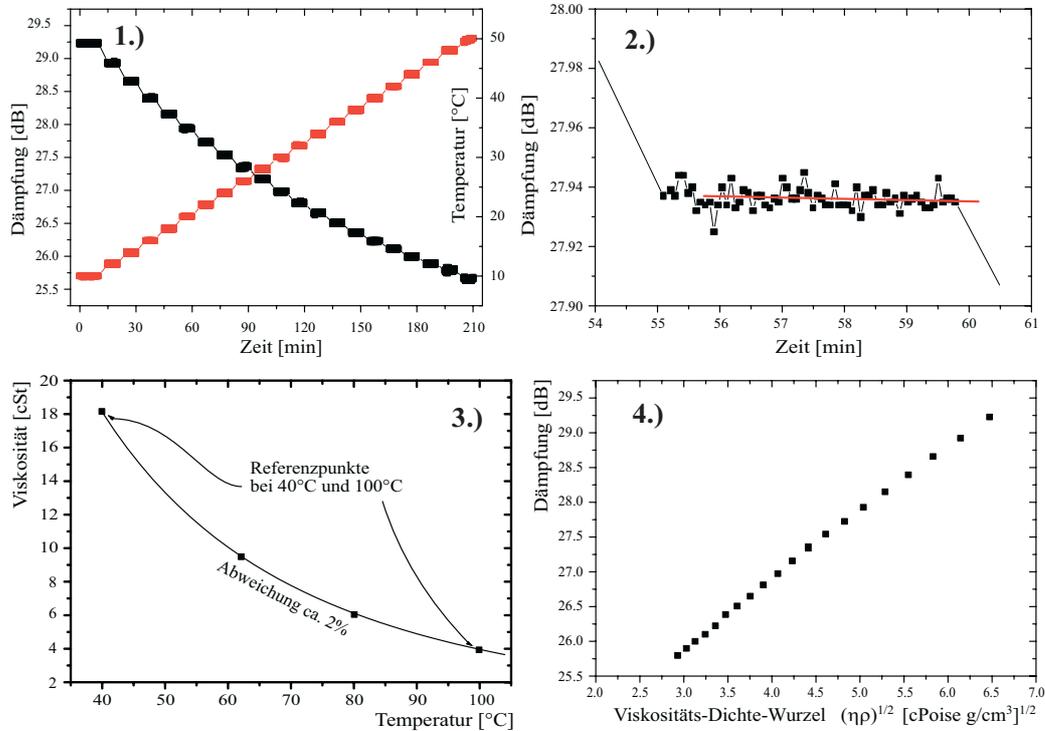


Abbildung 4.4: Auswertung der Meßdaten: Aus dem Netzwerkanalysator und dem Temperaturregler werden die Dämpfung des Sensorsystems und die Sockeltemperatur des Meßaufbaus erhalten 1). Aus den Meßpunkten der Dämpfung und der Temperatur wird für jede Temperaturstufe je ein Mittelwert gebildet 2). Bei einer Meßzeit von 5 min liegen die statistischen Fehler der Dämpfungsmittelwerte bei typischerweise 0,01 dB. Jedem Temperaturmittelwert wird nun die entsprechende Viskosität des gemessenen Öles zugeordnet. Dabei extrapoliert man nach der Formel von Ubbelohde-Walter (1.2) von zwei für jedes verwendete Öl gemessenen Referenzviskositäten bei 40 °C und 100 °C 3). Die Gültigkeit dieser empirischen Formel wurde an mehreren Ölen überprüft. Die Dichte der Öle ist in weit geringerem Maße temperaturabhängig. Auch hier muß extrapoliert werden. Anschließend werden die Dämpfungsmittelwerte gegen die nun vorliegende Wurzel des Produktes aus dynamischer Viskosität und Dichte aufgetragen. Liegen die so aufgetragenen Meßpunkte auf einer Geraden, so verhält sich die Flüssigkeit bei der verwendeten Frequenz und dem überstrichenen Temperaturbereich newtonsch.

meisten Öle folgen². Mit den nun vorliegenden Dichten und Viskositäten der Öle und der Frequenz der Sensoren kann nun der durch die Wurzel aus Viskosität und Frequenz gegebene Proportionalitätsfaktor der viskosen Spannung auf die Oberflächenwelle ($T_{23} \propto \sqrt{\eta\rho\omega}$) berechnet werden. Da bei jedem Meßlauf mit konstanter Frequenz gemessen wurde, wurde jedoch eine Auftragung gegen die Wurzel des Viskositäts-Dichte-Produkt, ohne Frequenz, gewählt (Abb. 4.4)). Eine Berücksichtigung der Frequenz ist nur dann sinnvoll, wenn die Empfindlichkeiten der verschiedenen Sensoren verglichen werden sollen.

Liegen alle Meßpunkte auf einer Geraden, zeigt die Flüssigkeit newtonsches Verhalten, d.h. die Viskosität ist mindestens bis zur verwendeten Sensorfrequenz frequenzunabhängig.

Um einen Eindruck des Meßverhaltens der Sensoren zu erhalten, ist diesem

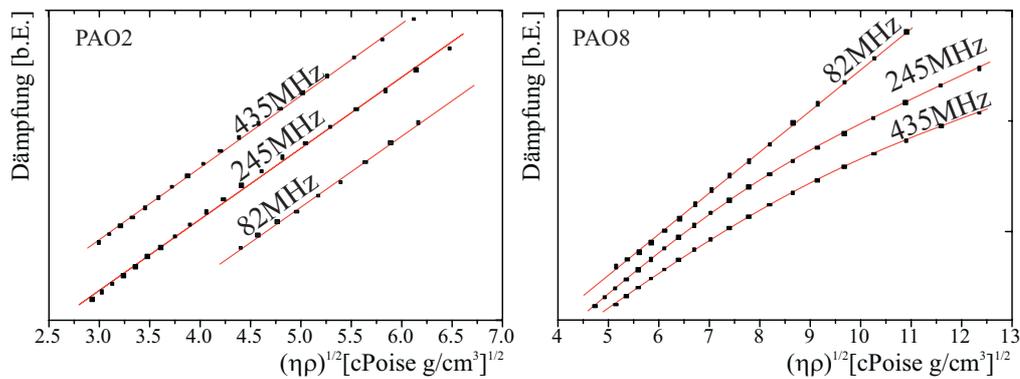


Abbildung 4.5: Newtonscher und maxwellscher Flüssigkeitsbereich: Die Ölmoleküle des dünnflüssigen PAO2 können allen verwendeten Anregungsfrequenzen folgen, d.h. sie besitzen eine relativ kleine Relaxationszeit τ . In der gewählten Auftragung macht sich dies durch eine konstante Geradensteigung bemerkbar (links). Wird mit einer Frequenz von 435 oder 245MHz gemessen macht sich beim viskoserem PAO8 der Einfluß der Relaxationszeit bemerkbar. Dieses Öl verhält sich bei diesen Frequenzen viskoelastisch d.h. maxwellsch.

Kapitel Abbildung 4.5 beigefügt. Gemessen wurden zwei Poly- α -Olefine, auf die im nächsten Kapitel sehr ausführlich eingegangen wird. Das bei 100 °C eine kinematische Viskosität von 2 cStokes aufweisende PAO2 verursacht

²Sowohl der verwendete Viskositäts-, wie der Dichtetemperaturgang wurden im Rahmen dieser Arbeit an Hand verschiedener Öle überprüft. Die Abweichungen der Viskosität im Temperaturbereich von 40 °C bis 100 °C lagen unter 3%

bei allen drei Sensorfrequenzen eine newtonsche Meßkurve. Das etwas zähere PAO8 (8 cStokes bei 100 °C) der selben Substanzklasse zeigt nur bei 82 MHz noch newtonsches Verhalten. Die Abweichungen der Meßkurven bei 245 MHz und 435 MHz beruhen hingegen auf einem viskoelastischen d.h. maxwellschen Verhalten. PAO8 ist, aufgrund seines Viskositätsbereiches in dem durch einen Verbrennungsmotor vorgegebenen Temperaturintervall ein typischer Bestandteil von Motorölformulierungen. Damit decken die Meßsensoren sowohl den newtonschen als auch den maxwellschen Flüssigkeitsbereich ab, so daß dadurch mit der nun bestimmbaren Schersteifigkeit μ (vgl. 2.3.1) eine zusätzliche Information über Motoröle zur Verfügung steht.

Kapitel 5

Viskositäts-Messungen

Das Hauptziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines Oberflächenwellensensors zur Messung der Viskosität von Motorölen. Die wichtigsten Anforderungen an einen derartigen Sensor ist die klare Trennung des Viskositätssignals von anderen Effekten. Der erste Schritt in diese Richtung bestand darin, die Antwort der verwendeten Oberflächenwellenbauteile auf ein möglichst einfaches Modell-System zu verstehen. Am Ende der Entwicklung sollte ein Meßsystem vorliegen, welches bezüglich des komplexen Substanzgemisches eines Motoröls nur auf dessen Viskosität anspricht.

Zunächst mußte ein einfaches Öl gefunden werden, welches als Modell-System fungiert. Folgende Anforderungen soll das System erfüllen: Es muß chemisch inert sein, um sicherzustellen, daß sich seine innere Struktur weder während der Messungen noch während der Lagerungszeit ändert. Weiterhin muß aufgrund einer eventuellen Querempfindlichkeit der verwendeten piezoelektrischen Love-Wellen-Sensoren auf die elektrischen Eigenschaften des Öles geachtet werden. Daher sollte ein möglichst unpolares System mit verschwindender elektrischer Leitfähigkeit als Meßöl verwendet werden. Das Öl sollte in seinem viskosen Verhalten einfach sein, d.h. keine Strukturviskosität besitzen. Schließlich muß das Modell-System einen möglichst großen Viskositätsbereich abdecken können.

In der Industrie werden aufgrund ihrer Reaktionsträgheit und ihrer viskosen Eigenschaften Poly- α -Olefine (PAO) sowohl als Grundöle in Motorölmischungen als auch als Viskositätsmaß verwendet. Sie werden aus α -Olefinen (ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Doppelbindungen am Kettenanfang) durch Polymerisation und anschließender Absättigung der verbliebenen Doppelbindungen dargestellt. Da es sich um Kohlenwasserstoffe

ohne jede reaktive Doppel- oder Dreifachbindung handelt, sind sie chemisch wie thermisch äußerst stabil. In Abhängigkeit der Masse und des Verzweigungsgrades der Molekülketten decken sie einen sehr großen Viskositätsbereich ab.

Die standardmäßig verfügbaren Destillationsschnitte der polymerisierten α -Olefine liegen bei 40 °C in einem Viskositätsbereich von 5 bis ca.

1000 cStokes. Die für diese Arbeit relevanten Eigenschaften dieser Substanzklasse sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

PAO	$\nu(40\text{ °C})$ [cStokes]	$\nu(100\text{ °C})$ [cStokes]	$\rho(40\text{ °C})$ [g/cm ³]
–	5,1	1,7	0,78
2	16,9	3,9	0,801
4	30,5	5,9	0,808
6	46	7,8	0,814
8	410	40,0	0,834
100	1250	100	0,839

Tabelle 5.1: *Eigenschaften einiger Poly- α -Olefine: Die Benennung der Destillationsschnitte erfolgt über deren Viskosität bei 100 °C. PAO4 hat demnach bei 100 °C eine kinematische Viskosität $\nu(T)$ von ca. 4 cStokes. Nach der üblichen Konvention bezeichnet ν die kinematische Viskosität und ρ die Dichte der Öle. Tabelle aus [30]*

Da es sich bei diesen Ölen um vollständig unpolare Substanzen handelt, ist ihre relative Dielektrizitätszahl klein ($2,0 < \varepsilon_r < 2,2$)¹. Sie weisen zudem eine verschwindende Leitfähigkeit auf.

Damit erfüllen diese Öle alle Voraussetzungen, um mit ihnen als Modell-System die Entwicklung eines OFW-Viskositätssensors zu beginnen.

5.1 Messungen an Poly- α -Olefinen

Es wurden nun systematisch die verschiedenen Poly- α -Olefine mit den drei Sensoren der Frequenzen 82 MHz, 245 MHz und 435 MHz vermessen. Wie im Kapitel 4.2.2 davor beschrieben, wurde die Meßtemperatur für jedes Öl von

¹Die Dielektrizitätszahlen wurden im Zusammenhang dieser Arbeit bestimmt

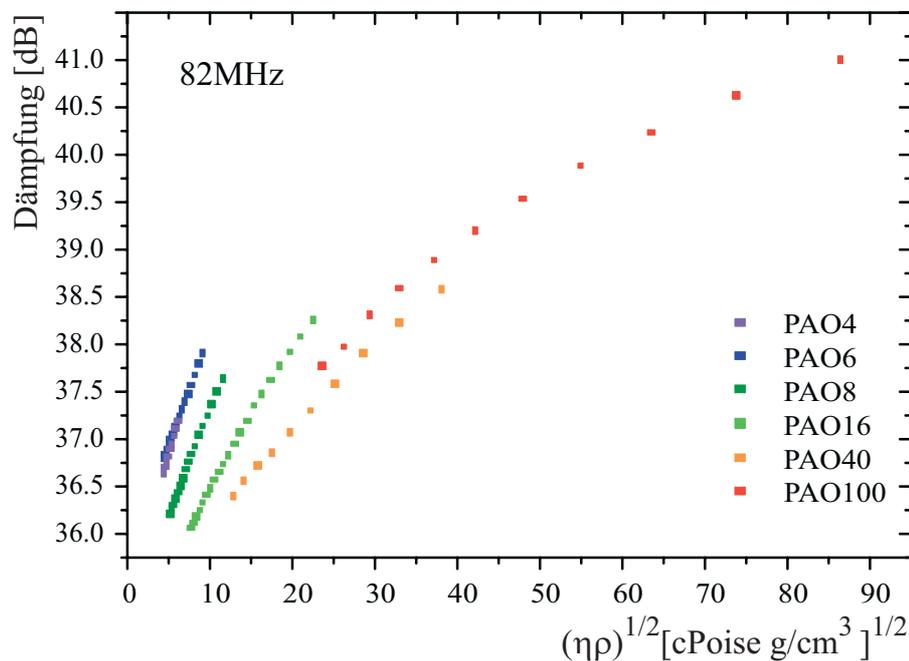


Abbildung 5.1: Dämpfungssignale verschiedener Poly- α Olefine bei 82 MHz: Die einzelnen Messungen gehen in ihren Dämpfungen nicht ineinander über. Bei gleicher Viskositäts-Dichte-Wurzel erkennt man zwischen unterschiedlichen Ölen erhebliche Dämpfungsunterschiede. Um die Werte gleicher Viskosität anzupassen, liegt es nahe, einen individuell zu bestimmenden „Offset“ abzuziehen.

10 °C bis 50 °C in Stufen erhöht und damit auch deren Viskosität verändert. Wie im Theorieteil hergeleitet (vgl. 2.3.1), wird für niederviskose Öle ein lineares Wachstum der Dämpfung mit der Wurzel aus der Viskosität und der Dichte erwartet. Je zäher die Öle, desto stärker sollte sich die Viskoelastizität bemerkbar machen und die Dämpfung vom linearen Verhalten abweichen.

In Abbildung 5.1 ist die gemessene Dämpfungsantwort des 82 MHz-Sensors auf die verschieden viskosen Öle zu sehen: Wie aus der Theorie erwartet wird, ist die Steigung für niedrige Viskositäten linear bezüglich der Viskositäts-Dichte-Wurzel (Bereich: 0 bis 200 cPoise). Die Steigungen, die für die einzelnen Öle bestimmt werden, weichen dagegen voneinander ab. Zusätzlich liegen bei den Meßkurven von einem Öl zum nächsten Dämpfungsunterschiede vor. Erst im maxwellschen d.h. viskoelastischen Bereich passen die Messkurven zunehmend zueinander (Öle PAO16 bis PAO100).

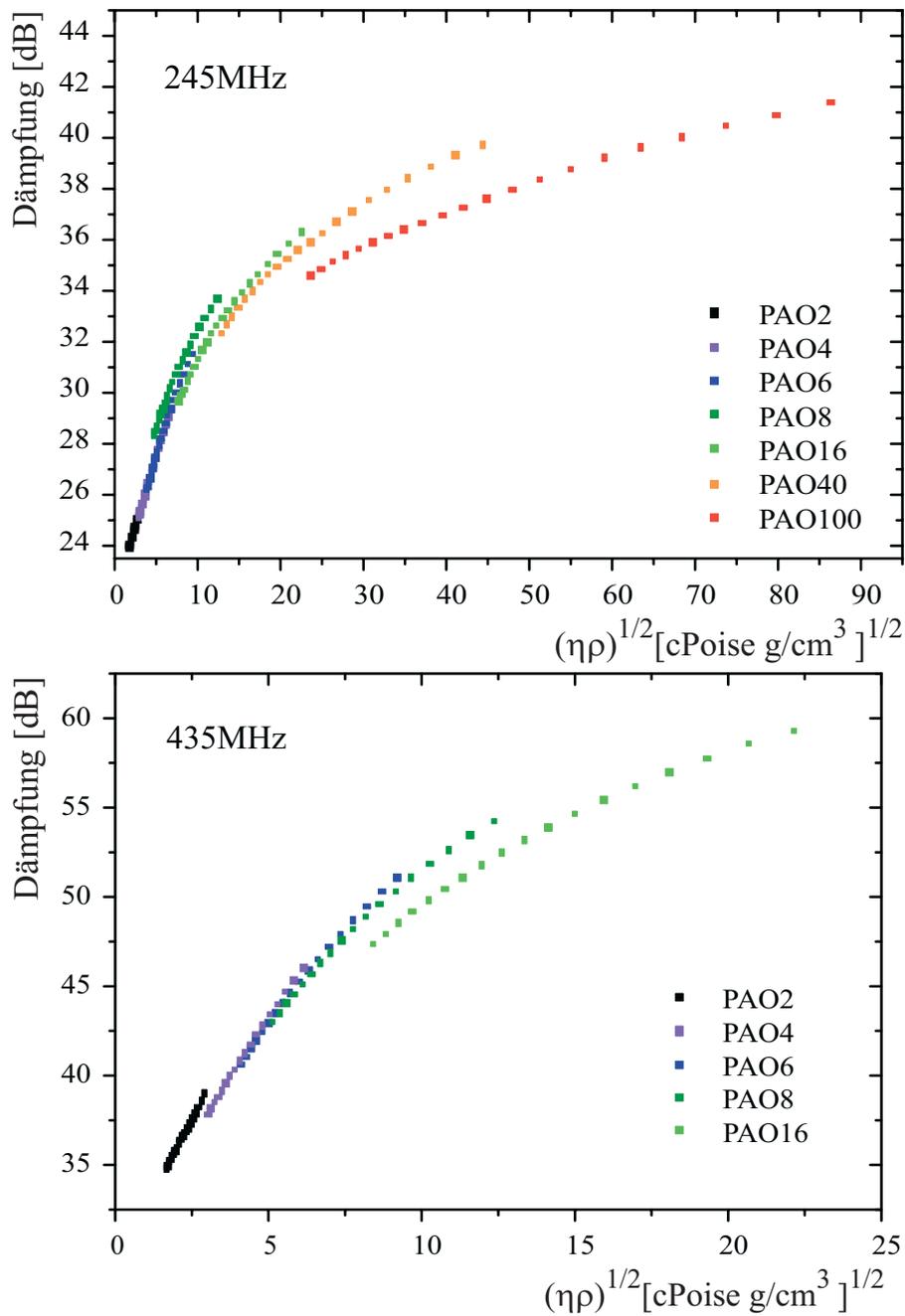


Abbildung 5.2: Dämpfungssignale verschiedener Poly- α Olefine bei 245 MHz und 435 MHz:

Die einzelnen Meßkurven stimmen miteinander weit besser überein als bei 82 MHz, doch werden auch hier Dämpfungsunterschiede bei gleicher Viskositäts-Dichte-Wurzel beobachtet, so daß auch hier eine Korrektur notwendig zu sein scheint. Bei kleinen Viskositäten nähern sich die Kurven einem linearen Verhalten. Deutlich ist auch die Frequenzabhängigkeit der Viskosität im rechten Abszissenbereich der Diagramme zu erkennen.

Für die beiden höherfrequenten Sensoren ist die gemessene Dämpfungsantwort in Abbildung 5.2 bezüglich der Viskositäts-Dichte-Wurzel dargestellt. Auch hier liegen lineare Meßkurven für dünne Öle und maxwellsch gekrümmte für zähe PAOs vor. Der lineare Bereich geht bei 245 MHz bis 60 cPoise und bei 435 MHz nur noch bis 40 cPoise. Vergleicht man den Übergang vom newtonschen zum maxwellschen Verhalten bei 245 MHz mit dem bei 82 MHz (Bereich: 0 bis 200 cPoise), skaliert offenbar der lineare (newtonsche) Bereich reziprok mit der Frequenz. Dies stimmt mit der in Abschnitt 5.1.1 durchgeführten, linearen Näherung (5.2) des maxwellschen Verhaltens überein.

In etwas kleinerem Maße zeigen sich die beim 82 MHz Sensor gefundenen Dämpfungsunterschiede von einem Öl zum nächsten auch bei den beiden Messungen der Frequenzen von 245 MHz und 435 MHz. Die Dämpfungen und Anfangssteigungen der Meßkurven gehen aber insgesamt besser ineinander über.

Betrachtet man die Dämpfungsunterschiede genauer, zeigt sich ein systematisches Verhalten: Die Unterschiede in der Dämpfung nehmen mit der Grundviskosität² der einzelnen Öle zu. Die Steigungen im linearen Bereich der einzelnen Öle nehmen dagegen mit der Grundviskosität ab. Diese ist mit der bisher vorgestellten Theorie nicht zu verstehen und wird im folgenden Unterkapitel genauer analysiert.

5.1.1 Anwendung des maxwellschen Flüssigkeitsmodells

Die in den Abbildungen 5.1 und 5.2 vorgestellten Meßkurven zeigten Unterschiede im Dämpfungssignal zwischen Messungen an verschiedenen Ölen bei gleicher Frequenz und gleichem Viskositäts-Dichte-Produkt. In diesem überlappenden Bereich der Viskositäten der verschiedenen PAOs sollten sowohl die Dämpfung als auch die Steigungen und Krümmungen der Kurven übereinstimmen. Dies war nicht der Fall. Es stellte sich die Frage, ob diese Unstimmigkeit durch das maxwellsche Flüssigkeitsmodell, unter Einbeziehung der Querscherrung (vgl. 2.3.1, Gl. 2.29), zu erklären ist. Um dies zu entscheiden, mußte eine Anpaßgleichung gesucht werden. Diese sollte aus den für jede Meßkurve vorhandenen Daten über Dichte $\rho(T)$, statischer Viskosität³

²Mit der Grundviskosität ist im Folgenden die Viskosität der Öle bei 40 °C gemeint.

³Mit statischer Viskosität ist die Viskosität im Grenzfall kleiner, zeitlich konstanter Schergradienten gemeint

$\eta_{stat}(T)$ und Frequenz theoretische Vorhersagen der zu erwartenden Sensordämpfung liefern. Die Bauteilempfindlichkeit und die Einfügungsdämpfung wurden als variable Fitparameter aufgenommen. Um im Folgenden klar zwischen den realen Bauteileigenschaften und den durch den Anpaßvorgang ermittelten Werten derselben zu unterscheiden, werden für die gefiteten Größen der Einfügungsdämpfung und der Bauteilempfindlichkeit die Begriffe Offsetdämpfung, kurz Offset, und Steigung verwendet. Die verwendete Formel war:

$$D_{Fit}(\omega, \varrho, \eta, \mu) = A + S \sqrt{\frac{\omega \varrho \eta_{stat}}{2}} \operatorname{Re}((1 + i)K_{Maxwell}K_{Quer}) \quad (5.1)$$

$$K_{Maxwell} = \sqrt{\frac{\eta(\omega)}{\eta_{stat}}} = \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{\omega^2 \eta_{stat}^2}{\mu^2}}}$$

$$K_{Quer} = \sqrt{1 - i \frac{k_{OFW}^2}{k_{Oel}^2}} = \sqrt{1 - i \frac{2\omega \eta(\omega)}{\varrho \nu_{ph}^2}}$$

D_{Fit}	Für den Anpaßvorgang berechnete Dämpfung	[dB]
A	Offset -Fitparameter-	[dB]
S	Steigung -Fitparameter-	[dB]/[Poise g/cm ³] ^{1/2}
μ	Schersteifigkeit -Fitparameter-	[Poise/s]
$K_{Maxwell}$	Maxwellkorrekturfaktor	–
K_{Quer}	Korrekturfaktor der Querschering	–
η_{stat}	Viskosität bei kleinen Scherraten	[Poise]
ϱ	Dichte der Flüssigkeit	[g/cm ³]
ω	Kreisfrequenz der Oberflächenwelle	[Hz]
k_{OFW}	Wellenzahl der Oberflächenwelle	[cm ⁻¹]
k_{Oel}	inv. Abklinglänge der Scherbewegung im Öl	[cm ⁻¹]
	$= \delta_{OFW}^{-1} = \sqrt{\frac{\omega \varrho}{2\eta(\omega)}}$	

Für die statische Viskosität η_{stat} wurde die bei der Firma Fuchs in Mannheim bei 40 °C und 100 °C an einem Kapillarviskosimeter gemessenen und durch die empirische Gleichung nach Ubbelohde-Walter (vgl. 1.1.1, Gl. 1.2) extrapolierten Viskositäten eingesetzt. Da der Einfluß der Querschering für PAO40 und PAO100 bei 245 MHz nicht zu vernachlässigen ist⁴, wurde der

⁴Bei 40 °C und 245 MHz liegt das Verhältnis aus Eindringtiefe δ Wellenlänge λ_{OFW} der Oberflächenwelle $\frac{\delta}{\lambda_{OFW}}$ bei 0.12 für PAO40 und bei 0.21 für PAO100.

entsprechende Korrekturfaktor K_{Quer} berücksichtigt. Die im Korrekturfaktor K_{Quer} enthaltene Viskosität wurde als frequenzabhängig angenommen, so daß auch hier verschachtelt $K_{Maxwell}$ enthalten ist. Um das mittlere Schwankungsquadrat zwischen Messung und erzeugter Kurve zu minimieren, wurden die Fitparameter Offset A , Steigung S und Schersteifigkeit μ variiert.

Um das Verständnis der Ergebnisse der Fitroutinen zu erleichtern, sei an dieser Stelle kurz an Hand des zum Anpaßvorgang umgekehrten, jedoch äquivalenten Prozesses der Datenkorrektur erläutert, wie der Anpaßvorgang wirkt. Die dazu notwendigen Parameter A , S und μ und Korrekturfaktoren sind die selben wie bei der Suche nach einer Anpaßkurve. Der maxwellsche Korrekturfaktor wird nur zu diesem Zweck in seiner Näherung für $\frac{\omega\eta}{\mu} \ll 1$ verwendet:

$$\lim_{\frac{\omega\eta}{\mu} \rightarrow 0} \sqrt{\frac{1}{1 + \frac{\omega^2\eta^2}{\mu^2}}} = 1 + \frac{\omega\eta}{\mu}. \quad (5.2)$$

Da somit keine Vergleichswerte D_{Fit} zu den Meßkurven erzeugt, sondern die Meßpunkte korrigiert werden, muß die Anpaßgleichung 5.1 in eine Korrekturformel umgewandelt werden. Dabei ist der aus den Daten erzeugte Vergleichswert D_{Fit} durch die Meßwerte der Dämpfung D_{Mess} zu ersetzen. Damit ergibt sich:

$$(D_{Mess} - A)/\text{Re}((1 + i)K_{Maxwell}K_{Quer}) = S \sqrt{\frac{\omega \underline{\eta}_{stat}}{2}}. \quad (5.3)$$

Eine solche Vorgehensweise ist in Abbildung 5.3 graphisch dargestellt. Den Korrekturvorgang kann man nun in drei Schritte aufteilen. Zunächst wird durch Variation der Schersteifigkeit μ die maxwellsche Krümmung aus den Meßdaten genommen. Der Korrekturfaktor $K_{Maxwell}$ wächst linear mit der Viskosität, so daß seine Wirkung in der in Abbildung 5.3 gewählten Auftragung quadratisch ist. Im nächsten Schritt wird durch Anpassen der Steigung S die beste Gerade durch die Meßwerte gelegt. Ist die Steigung festgelegt, ergibt der y-Achsenabschnitt derselben den Offset A . In Wirklichkeit bedingen sich die einzelnen Schritte gegenseitig.

Letztendlich müssen die einzelnen Meßpunkte, sofern das maxwellsche Viskositätsmodell die Sensorantwort erklärt, auf der durch die Bauteilempfindlichkeit festgelegten „Newtongeraden“ liegen, auf der sich auch die Meßpunkte der dünnflüssigen Öle PAO2 und PAO4 befinden. Die Steigung S muß demnach mit der Bauteilempfindlichkeit identisch sein. Ist dem so, so ist der

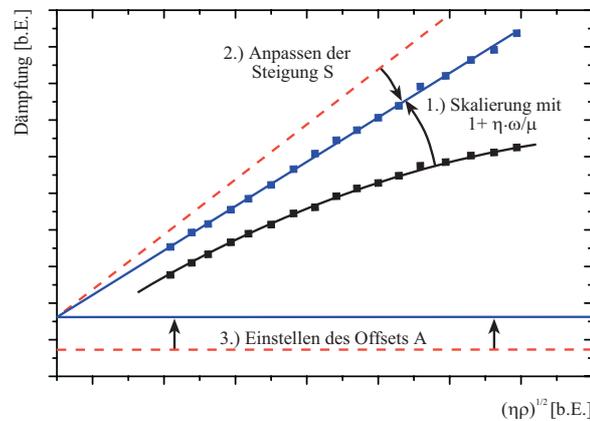


Abbildung 5.3: Graphische Veranschaulichung der Anpaßroutine: Die in Wirklichkeit gleichzeitig auftretende Variation der Parameter A , S und μ kann man zwecks Veranschaulichung nach ihrer Wirkung in drei Teile einteilen. Zunächst werden die Meßpunkte durch die mit der Viskosität linear wachsende Korrekturfunktion des maxwellschen Viskositätsmodells $K_{Maxw.} \simeq 1 + \frac{\omega\eta}{\mu}$ auf eine Gerade gebracht(1). Im zweiten Schritt wird die Steigung der Geraden ermittelt(2). Durch den y -Achsenabschnitt der gefundenen Geraden liegt im dritten Teil der Offset fest(3).

Offset gerade die Einfügungsdämpfung der Sensoren. Wenn aber Steigung und Offset Konstanten sind, kann mit diesem Modell nur die Schersteifigkeit variabel sein. Liegen signifikante Abweichungen von dem beschriebenen Verhalten vor, so kann das maxwellsche Flüssigkeitsmodell die Sensorsignale nicht vollständig erklären.

Wurde nun die Anpaßroutine auf die Daten angewandt (nicht zu verwechseln mit der diskutierten Korrektur), so zeigte sich, daß die Anpaßkurven bei allen Frequenzen und allen untersuchten Ölen einen Regressionskoeffizienten R^2 nahe eins ($0.996 > R$) ergaben (Abb. 5.4). Ein Vergleich der dadurch bestimmten Fitparameter mit den an diese gestellten Erwartungen zeigte jedoch große Diskrepanzen, auf die in den folgenden Abschnitten eingegangen werden soll.

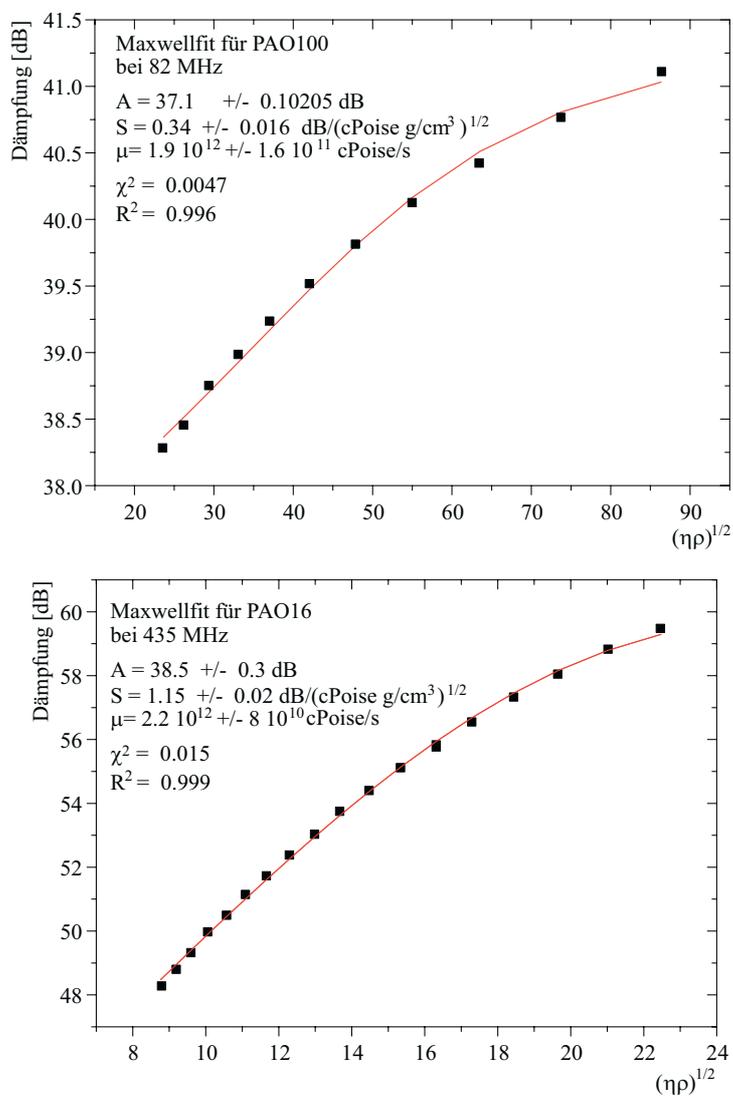


Abbildung 5.4: Kurvenanpassung bei 82 MHz und 435 MHz an die Meßkurven von PAO100 und PAO16.

Bestimmung der Offsetdämpfung A

Aufgrund der vorangegangenen Ausführungen wird festgestellt, daß bei einer vollständigen Erklärung der Sensorantwort auf Änderungen der Viskosität einer Flüssigkeit (vgl. 2.3.1) alle zu einem individuellen Sensor gehörenden Offsetdämpfungen A um die konstante Einfügungsdämpfung des jeweiligen Sensors statistisch schwanken müssen.

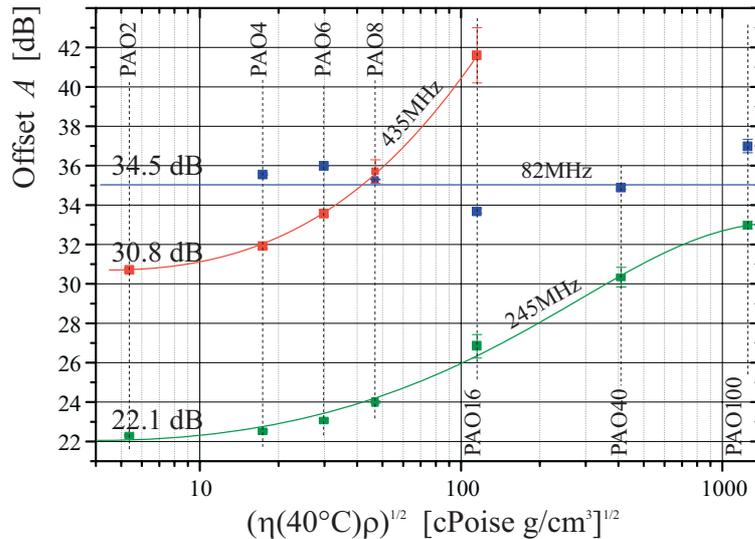


Abbildung 5.5: Die Werte des Offsets A für die verschiedenen Öle und Frequenzen:

Aufgetragen ist der Fitparameter A in dB gegen den Logarithmus der Dichte und Viskosität der gemessenen Öle PAO2 bis PAO100 bei 40 ° C. Aus physikalischer Sicht muß der Offset A mit der Einfügungsdämpfung der Sensoren identisch sein, d.h. für jede Frequenz sollte er konstant bleiben. Nur die bestimmten Werte von A bei 82 MHz entsprechen diesem Verhalten. Bei den beiden höheren Meßfrequenzen ergaben sich allerdings mit steigender Zähigkeit der Öle wachsende Offsetwerte. Die Offsets jeder Frequenz streben jedoch mit fallender Viskositätslage der Öle auf die Einfügungsdämpfung, deren Werte links über den durchgezogenen farbigen Linien steht. Diese Linien dienen lediglich der Blickführung.

Betrachtet man Abbildung 5.5, zeigt sich ein anderes Bild, denn nur der durch die Kurvenanpassung bestimmte Offset bei 82 MHz erfüllt diese Überlegung. Die durch die Fitroutinen bestimmten Fehler von A sind offensichtlich kleiner als die tatsächlichen Fluktuationen zwischen den einzelnen Messung-

en. Der Grund hierfür ist in dem ungünstigen Verhältnis von Signallhub zur Einfügungsdämpfung innerhalb einer Messung zu suchen.

Bei den anderen beiden Frequenzen von 245 MHz und 435 MHz strebt der

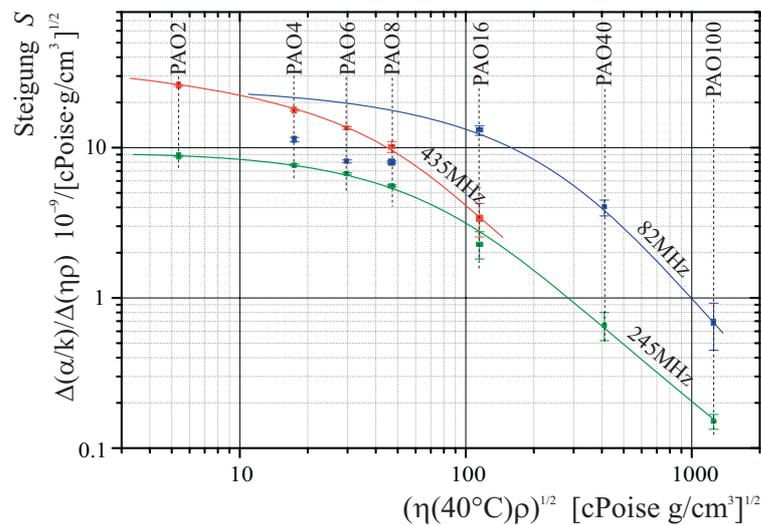


Abbildung 5.6: Die Werte der Steigung S für die verschiedenen Öle und Frequenzen:

In doppeltlogarithmischer Form ist die auf eine Wellenlänge normierte Steigung gegen die Wurzel aus Dichte und Viskosität der gemessenen Öle bei 40 °C aufgetragen.

Aus physikalischer Sicht muß die Steigung S mit der Bauteilempfindlichkeit der Sensoren identisch sein, d.h. für jede Frequenz sollte sie konstant bleiben. Nur in Richtung dünnflüssiger Öle scheint sich ein konstanter Wert der Steigung S einzustellen. Die Steigungswerte der einzelnen Öle fallen jedoch bei allen Frequenzen in Richtung größerer Viskositäten ab. Dieses Verhalten beginnt umso früher, je höher die Meßfrequenz war. Die in dem Diagramm verwendeten farbigen Linien dienen lediglich der Blickführung.

Fitparameter A nach links zu dünnen Ölen, gegen die Einfügungsdämpfung der Sensoren. Je dicker die Öle sind, desto stärker macht sich ein Wachstum der Offsetdämpfung A bemerkbar. Die einzelnen Anpaßwerte sind bei diesen beiden Frequenzen regelmäßig angeordnet. Offenbar spielen statistische Schwankungen der Einfügungsdämpfung zwischen den verschiedenen Messungen der beiden Frequenzen eine weit geringere Rolle als bei 82 MHz .

Bestimmung der Steigung S

Die durch die Fitroutine erzeugte Geradensteigung S sollte gerade die konstante Bauteilempfindlichkeit sein. Demnach muß auch die Steigung S für alle Öle bei jedem Sensor konstant sein und nur von der Meßfrequenz abhängen. Tatsächlich scheint dies nur für dünne Öle zu gelten, genau in dem Bereich, in dem die Korrekturen durch Querschermung und Viskoelastizität verschwinden (Abb. 5.6). Zu größeren Viskositäten fallen die bestimmten Steigungen ab. Je höher die Meßfrequenz, desto früher scheinen die Steigungen abzufallen. Dieser Sachverhalt erklärt wiederum die bestimmten Offsetwerte im vorangegangenen Abschnitt. Fällt die Steigung zu gering aus, wird ein zu großer y -Achsenabschnitt als Offset A festgelegt.

Die für 82 MHz bestimmten Steigungen zeigten, wie schon bei der Offsetbestimmung ein uneinheitliches Bild.

Bestimmung der Schersteifigkeit μ

Die Schersteifigkeit μ (Abb. 5.7) ist für Flüssigkeiten eine charakteristische Größe, sie verbindet die Relaxationszeit der Flüssigkeit gegenüber einer sich zeitlich schnell ändernden Scherbeanspruchung mit der Viskosität. Hat eine erzwungene Oszillation eines in einer Flüssigkeit vorliegenden Schergefälles eine zu große Frequenz, können die Flüssigkeitsteilchen dieser nicht mehr durch viskosen Fluß folgen. Ein Teil der Energie der Scherbewegung fließt dann in einen elastischen Kanal. Dadurch „sehen“ die Sensoren eine kleinere Viskosität als im Fall eines statischen Schergradienten⁵. Man erwartet, daß die großen Moleküle eines zähen Fluids viel weniger den Impulsänderungen ihrer Umgebung folgen können als kleine einer niederviskosen Flüssigkeit. Dies bedeutet, daß die Schersteifigkeit mit der Viskosität wachsen sollte. Sie ist damit für die konvexe Krümmung der Meßkurven verantwortlich.

Für die beiden hohen Meßfrequenzen von 245 MHz und 435 MHz entsprechen die bestimmten Schersteifigkeiten mit ihren Viskositätsabhängigkeiten diesen Erwartungen. Bei den Messungen mit 82 MHz waren die Krümmungen der Meßkurven von PAO4 bis PAO16 hingegen so gering, daß eine starke Streuung der bestimmten Schersteifigkeiten zu erwarten war. Bei den beiden zähesten Ölen stellt sich bei der selben Frequenz jedoch wieder eine Steigung der Schersteifigkeit mit der Viskosität ein.

⁵Mit einem Kapillarkviskosimeter wie dem verwendeten Ubbelohdeviskosimeter, mißt man stets η_{stat} .

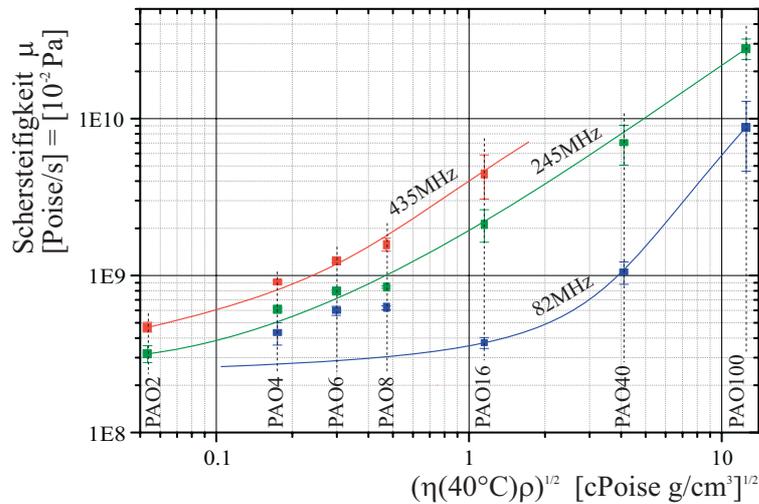


Abbildung 5.7: Die Werte der Schersteifigkeit μ für die verschiedenen Öle und Frequenzen:

In doppeltlogarithmischer Form ist die Schersteifigkeit in $(\text{Poise/s})^{1/2}$ gegen die Dichte und Viskosität der Öle bei 40°C in Poise g/cm^3 aufgetragen.

Aus physikalischer Sicht sollte die Schersteifigkeit mit der Viskosität zunehmen, keine Frequenzabhängigkeit zeigen. Mit Ausnahme der starken Schwankungen bei 82 MHz und kleinen Grundviskositäten der Öle wächst die Scherspannung mit der Viskosität der Öle. Ihre Viskositätsabhängigkeit strebt bei den Messungen mit 245 MHz auf ein lineares Verhalten ($m=1\pm 10\%$). Dies bedeutet, daß die Relaxationszeit auf Änderungen des Schergradienten im Bereich von PAO16...PAO100 konstant ist. Vergleicht man die Meßwerte der verschiedenen Frequenzen, fällt eine Anhängigkeit der Scherspannung mit der Anregungsfrequenz auf, die eigentlich nicht vorhanden sein sollte. Die im Diagramm eingetragenen farbigen Linien dienen lediglich der Blickführung.

Die Änderung der Schersteifigkeit der Öle mit der Viskosität bei Sensorfrequenzen von 245 MHz und 435 MHz ist (in doppeltlogarithmischer Auftragung liegt eine Steigung von $m = 1 \pm 10\%$ vor) näherungsweise linear. Dies bedeutet eine Konstanz der Relaxationszeit $\tau = \eta/\mu$ um die mittlere Viskosität $\bar{\eta}$ des jeweiligen Öles im überstrichenen Bereich der Meßtemperatur, auch wenn Größe, Volumen und Masse der Moleküle von PAO2 bis PAO100 zunehmen.

Ein weiteres Problem stellt die durch die Fitroutine gefundene leichte Frequenzabhängigkeit der Schersteifigkeit dar. Gerade bei hohen Frequenzen sollte die Krümmung der Kurven genau bestimmbar sein und für die ein-

zelen Öle zu immer gleichen Schersteifigkeiten führen. Die Meßkurven bei 435 MHz liefern durch den Anpaßvorgang jedoch stets größere Werte für μ als die bei 245 MHz.

Diskussion

Man könnte meinen, daß die erläuterten Abweichungen der Offsetdämpfung, Steigung und Schersteifigkeit damit zusammenhängen, daß alle Parameter im Anpaßvorgang frei variieren konnten. Es zeigte sich aber, daß die Schersteifigkeit divergierte, wenn die Offsetdämpfung mit der Einfügungsdämpfung und gleichzeitig die Steigung S mit der Bauteilempfindlichkeit gleichgesetzt wurden. Der Anpaßvorgang wurde dabei sehr behutsam durchgeführt, so daß hier ein Fehler unwahrscheinlich ist.

Angenommen, die Schersteifigkeit μ und die mittlere Viskosität $\bar{\eta}$ im überstrichenen Temperaturbereich legen die Relaxationszeit in engen Grenzen als konstant fest, so kann man die Schersteifigkeit durch $\mu = \bar{\eta}/\tau$ ersetzen. Damit liefert der maxwellsche Korrekturterm für jede Ölmessung, bei Erreichen der mittleren Viskosität, immer den selben Wert von $K_{maxwell}(\bar{\eta}) = 1 + \omega\tau$. Da die Krümmungen der Meßkurven in den Fitroutinen für die zähen Öle PAO8, PAO16, PAO40 und PAO100 sehr gut angepaßt ($R < 0.999$) werden, scheint das lineare Wachstum des Korrekturfaktors um $1 + \omega\tau$ richtig bestimmt zu sein. Damit kann ein mit der Grundviskosität steigender Fehlbetrag in der Dämpfung zwischen den einzelnen PAO-Messungen nicht durch die Viskoelastizität der Öle erklärt werden. Zu suchen ist daher nach einer Korrektur, welche die Krümmung erhält, aber den Fehlbetrag der Dämpfung ausgleicht. Dies ist aber nur durch einen mit der Wurzel der Viskosität wachsenden Faktor möglich. Ein Korrekturterm dieser Gestalt wird zudem zu einer wachsenden Steigung der Meßkurven führen. Damit werden auch die Diskrepanzen in den bestimmten Steigungen und Offsets reduziert.

Zusammenfassend kann man sagen, daß das Maxwellsche Modell unter Einbeziehung der Querschere nicht ausreicht, um die gefundenen Unstimmigkeiten zu erklären. Da der maxwellsche Korrekturfaktor die Krümmungen der Meßkurven richtig wiedergibt, muß eine noch zu suchende Korrektur krümmungserhaltend sein, um die offensichtlich falschen Offsets ausgleichen zu können. Dies ist nur durch eine mit der Wurzel der Viskosität wachsende Korrektur möglich. Eine solche Korrektur führt lediglich zu einer zusätzlichen Steigung der Kurven in der gewählten Auftragung.

Es ist nun sinnvoll, mögliche Prozesse in den Bereichen Flüssigkeitsvolumen

und Grenzschicht zwischen Sensoroberfläche und Flüssigkeit dahingehend zu untersuchen, ob sie einen Korrekturfaktor, mit den vorher festgelegten Eigenschaften, hervorbringen können.

Einflüsse innerhalb des Analyten

Bei erhöhten Temperaturen können, bezogen auf 25 °C, verstärkt flüchtige Substanzen wie Gase oder niedrig siedende, flüssige Bestandteile das Ölvolumen verlassen. Da diese Substanzen alle kleinere Viskositäten als das zu messende Öl besitzen, sollte sich die Sensorantwort aufgrund einer damit zunehmenden Viskosität zu höheren Dämpfungen verschieben. Auf die Messungen bezogen bedeutet dies, daß damit die Sensorenantwort eine geringere Steigung mit der Viskosität aufweisen würde. Dies steht im Gegensatz zu den bisherigen Beobachtungen, d.h. ein solcher Effekt muß, wenn er vorhanden war, nachrangig sein.

Chemische Reaktionen in den Ölen sind auszuschließen, da die verwendeten Poly- α -Olefine bei den vorliegenden Meßbedingungen äußerst stabil sind [31][2].

Einflüsse an der Sensor-Öl Grenzschicht

Wasserfilm

Experimente in einer UHV (ultra high vacuum) Apparatur, daß auf vielen Oberflächen ein Wasserfilm liegt. Je polarer die Oberfläche, desto stärker ist die Adhäsionskraft eines Wasserfilms. Unpolare Oberflächenbelegungen etwa durch Öle oder Fette weisen auf polaren Unterlagen wie der Quarzglas-Wellenleiterschicht geringere Adhäsionskräfte auf, lassen sich deshalb durch eine sorgfältige Reinigung gut entfernen und damit letztendlich durch Wasser ersetzen.

Ein Wasserfilm hat jedoch Folgen für Messungen mit akustischen Wellen. Aufgrund seiner gegenüber den Ölen kleineren Viskosität wird ein großer Teil des durch die Oberflächenwelle erzeugten Schergefälles in dieser Wasserschicht abfallen. Die Dämpfung einer Oberflächenwelle wird damit kleiner sein als bei einer direkten Ankopplung des Öles.

Aus diesen Überlegungen heraus scheint die Annahme eines Wasserfilmes zur Erklärung der an Poly- α -Olefinen gemachten Beobachtungen am plausibelsten, da sie auch den Ansatz für eine Erklärung der Alterungseffekte in Abschnitt 5.4 in sich birgt. Aus diesem Grunde soll im nächsten Unterkapitel

die Auswirkung einer Wasserschicht mathematisch präzisiert werden, um sie dann in Abschnitt 5.3 mit den Messungen an Poly- α -Olefinen zu überprüfen.

5.2 Wirkungsweise eines Wasserfilms

Die dem nun folgenden Modell zugrundeliegende Vorstellung ist, daß sich die durch die Sensoroberfläche erzeugte Scherbewegung als viskos gedämpfte Welle durch die beiden Medien fortpflanzt. An der Phasengrenze Öl-Wasser ist mit einer Reflexion zu rechnen, so daß eine einfallende \dot{u}_I , reflektierte \dot{u}_R und transmittierte Welle⁶ \dot{u}_T zu betrachten ist.

5.2.1 Mathematische Formulierung des Problems

Scherwellen müssen im flüssigen Medium die Navier-Stokes-Gleichung⁷ erfüllen, deren allgemeine Lösung in diesem Falle durch

$$\dot{u}_y(z, t) = \alpha e^{-kz} e^{i(\omega t - kz + \Phi_\alpha)} + \beta e^{+kz} e^{i(\omega t + kz + \Phi_\beta)} \quad (5.4)$$

gegeben ist (vgl. 2.3.1, Gl. 2.24). Da ein geschichtetes System vorliegt, müssen in beiden Bereichen, dem des Wasserfilms und dem des darüberliegenden Öles, spezielle Lösungen gefunden werden, welche über Stetigkeitsbedingungen untereinander mit der Oberflächenwelle verknüpft sind.

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit zeige die z -Achse ins Öl, mit ihrem Ursprung ist auf der Sensoroberfläche. Die Oberflächenwelle breite sich in x -Richtung aus, so daß ihre Schallschnellen ν in y -Richtung polarisiert sind. Da die Lösungen der drei Wellen \dot{u}_I , \dot{u}_R und \dot{u}_T in Ausbreitungsrichtung exponentiell abklingen müssen, kann mit dieser Koordinatenwahl je eine der beiden Amplituden der allgemeinen Lösung (Gl. 5.4) gleich Null gesetzt werden. Der Lösungsansatz für den Wasserfilm der Dicke d ist damit durch

⁶Eigentlich müssen die Wellen, wie auch viele folgende Größen, als Vektoren oder Tensoren dargestellt werden, da aber eine Polarisation der Wellen in y -Richtung angenommen wird, wurden die üblichen Indizes nur dort, wo sie nötig waren, verwendet. Im folgenden sei die Ausbreitungsrichtung die x -Achse. Die z -Achse stehe mit ihrem Ursprung senkrecht auf der Oberfläche

⁷Im Grenzfall der inkompressiblen Medien $\nabla \cdot \dot{\mathbf{u}} = 0$ unter Vernachlässigung aller Druckgradienten.

$$\begin{aligned}
\dot{u}_w(z, t, d) &= \dot{u}_I(z, t, d) + \dot{u}_R(z, t, d) \quad \text{für } z = 0 \dots d \\
&= A e^{-k_w z} e^{i(\omega t - k_w z + \Phi_A)} \\
&\quad + B e^{+k_w(z-d)} e^{i(\omega t + k_w(z-d) + \Phi_B)}
\end{aligned} \tag{5.5}$$

für die einfallende $\dot{u}_I(z, t, d)$ und reflektierte Welle $\dot{u}_R(z, t, d)$ gegeben. Für die im Ölvolumen liegende transmittierte Welle $\dot{u}_T(z, t, d)$ wird

$$\begin{aligned}
\dot{u}_o(z, t, d) &= \dot{u}_T(z, t, d) \quad \text{für } z = d \dots \infty \\
&= C e^{-k_o(z-d)} e^{i(\omega t - k_o z + \Phi_C)}
\end{aligned} \tag{5.6}$$

als Lösungsansatz verwendet. Die Indizes w und o stehen für Wasser und Öl. Die inversen Abklinglängen k_w und k_o berechnen sich aus der Viskosität η_m , Dichte ρ_m des jeweiligen Mediums m und der Kreisfrequenz der anregenden Oberflächenwelle ω aus $k_m = \sqrt{\omega \rho_m / 2 \eta_m}$.

Aus den Randbedingungen (Tabelle 5.2) sind nun die drei Amplituden A, B, C und Phasen Φ_A, Φ_B, Φ_C zu bestimmen. Die Lösung dieses Gleichungssystems mit sechs Unbekannten ist nicht trivial.

Durch eine Überlegung zum Reflektionsverhalten an der Grenzschicht Wasser-Öl kann man die Phasenbeziehungen vernachlässigen. Die Geschwindigkeit einer kritisch gedämpften Scherwelle in einer Flüssigkeit ist durch $v_{Scher} \approx \omega / k_m$ gegeben. Dies bedeutet, daß ein zähes Öl akustisch wesentlich dichter ist als Wasser, wenn $\sqrt{\eta_o} \gg \sqrt{\eta_w}$ ist. Mit Ausnahme von PAO2 trifft dies auf alle betrachteten Poly- α -Olefine im Temperaturbereich von 10 °C bis 50 °C zu. So kann angenommen werden, daß die Phasendifferenz zwischen einfallender und reflektierter Welle an der Grenzfläche gerade π ist (geschlossenes Ende). Die Phase der transmittierten Welle muß in diesem Falle mit der einfallenden Welle bei $z = d$ übereinstimmen. Das Gleichungssystem vereinfacht sich damit, da nun $\Phi_A = 0$, $\Phi_B = -\pi - k_w d$ und $\Phi_C = -k_w d$ gelten muß. Da $e^{i(x+\pi)} = -e^{i(x)}$ ist, kann der komplexe Anteil aus den Gleichungen entfernt werden. Die Oszillationen sind damit aus den Gleichungen eliminiert.

Mit den ersten drei Randbedingungen erhält man so die zeitlich gemittelte Funktion der Scherbewegung im Wasserfilm in Abhängigkeit von der mittleren Schallschnelle \bar{v}_y der Oberflächenwelle:

$$\dot{\bar{u}}_w(z, d) = \bar{v}_y \cdot \frac{\eta_w k_w \cosh(k_w(d-z)) + \eta_o k_o \sinh(k_w(d-z))}{\eta_w k_w \cosh(k_w d) + \eta_o k_o \sinh(k_w d)}. \tag{5.7}$$

1. Stetigkeit der Schallschnellen an der Sensoroberfläche
 $\dot{u}_w(z, t, d)|_{z=0} = \nu$
2. Stetigkeit der Schallschnellen an der Grenzschicht
 $\dot{u}_w(z, t, d)|_{z=d} = \dot{u}_o(z, t, d)|_{z=d}$
3. Stetigkeit der Scherspannungen an der Grenzschicht
 $\eta_w \partial_z \dot{u}_w(z, t, d)|_{z=d} = \eta_o \partial_z \dot{u}_o(z, t, d)|_{z=d}$
4. Stetigkeit der Scherspannungen an der Sensoroberfläche
 $\eta_w \partial_z \dot{u}_w(z, t, d)|_{z=0} = T_{syz}|_{z=0}$
5. Lokale Impulserhaltung an der Grenzschicht
 $\rho_w \dot{u}_I(z, t, d)|_{z=d} = \rho_w \dot{u}_T(z, t, d)|_{z=d} + \rho_o \dot{u}_T(z, t, d)|_{z=d}$
6. Lokale Energieerhaltung an der Grenzschicht
 $\rho_w \dot{u}_I^2(z, t, d)|_{z=d} = \rho_w \dot{u}_R^2(z, t, d)|_{z=d} + \rho_o \dot{u}_T^2(z, t, d)|_{z=d}$

Tabelle 5.2: Zur Berechnung der Geschwindigkeitsverteilung in einem Wasserfilm verwendete Randbedingungen: Die Indizes w, o und s markieren die verschiedenen Bereiche Wasserfilm, Ölvolumen und Sensoroberfläche. Das Symbol der Wasserschichtdicke ist d . Nach der üblichen Konvention sind ρ und η Dichte und Viskosität des jeweiligen Mediums. Geschwindigkeiten werden mit \dot{u} abgekürzt, nur für die Schallschnelle der Oberflächenwelle wird, in Anlehnung an den Theorieteil dieser Arbeit, ν verwendet

Die Wechselwirkung mit der Oberflächenwelle geschieht durch die am Sensor wirkende Scherspannung $\overline{T}_w(d)|_{z=0}$ (vgl. 2.3.1). Sie ist das Produkt aus Viskosität η_w und Schergradient $S_w|_{z=0} = \partial_z \dot{u}_w(z, d)|_{z=0}$ an der Oberfläche (vgl. 1.1.1 Gl. (1.1)).

$$\overline{T}_w(z, d) = -\overline{v}_y \cdot \eta_w k_w \frac{\eta_w k_w \sinh(k_w(d-z)) + \eta_o k_o \cosh(k_w(d-z))}{\eta_w k_w \cosh(k_w d) + \eta_o k_o \sinh(k_w d)} \quad (5.8)$$

Die Grenzfälle einer dicken ($d = \infty$) und einer sehr dünnen Wasserschicht ($d = 0$) entsprechen den im Theorieteil 2.3.1 gefundenen Ausdrücken.

$$\bar{T}_w(d)|_{d=\infty} = -\bar{v}_y \cdot \sqrt{\frac{\eta_w \rho_w \omega}{2}} \quad \text{Kopplung des Sensors mit Wasser} \quad (5.9)$$

$$\bar{T}_w(d)|_{d=0} = -\bar{v}_y \cdot \sqrt{\frac{\eta_o \rho_o \omega}{2}} \quad \text{Kopplung des Sensors mit Öl} \quad (5.10)$$

Um nun den Einfluß des Wasserfilmes nachträglich aus den Messungen zu nehmen, ist auf die Scherspannung ohne Wasserfilm zu normieren, d.h. die einzelnen Meßwerte müssen durch die Scherspannung mit Wasserfilm geteilt und anschließend mit der Scherspannung ohne Wasserfilm $T_w(d=0)$ multipliziert werden. Der gesuchte Korrekturterm ist demnach durch

$$K_w = \frac{\bar{T}_w(d=0)}{\bar{T}_w(d \neq 0)}$$

$$K_w = \sqrt{\frac{\eta_o \rho_o \omega}{2}} \frac{\eta_w k_w \cosh(k_w d) + \eta_o k_o \sinh(k_w d)}{\eta_w k_w (\eta_w k_w \sinh(k_w (d-z)) + \eta_o k_o \cosh(k_w (d-z)))} \quad (5.11)$$

darzustellen. Da physikalisch sinnvolle Schichtdicken wesentlich kleiner als die durch die Frequenz der Sensoren gegebene Abklinglänge $d \ll k_w^{-1}$ sind⁸, ist es sinnvoll, einen Grenzübergang von Gleichung (5.11) vorzunehmen. Der resultierende Näherungsausdruck

$$\lim_{k_w d \rightarrow 0} K_w = 1 + k_w d + \frac{\eta_o k_o}{\eta_w} d \approx 1 + \sqrt{\frac{\omega \eta_o \rho_o}{2}} \frac{d}{\eta_w} \quad \text{für } \eta_w k_w \ll \eta_o k_o \quad (5.12)$$

stimmt im interessanten Bereich von $d < 5$ nm hervorragend mit der Gleichung 5.11 überein. Damit erfüllt der aus der Wasserfilmhypothese resultierende Korrekturfaktor die in Abschnitt 5.1.1 geforderten Eigenschaften. In den Potenzen von η_o und ρ_o unterscheidet er sich deutlich von der linearen Näherung des maxwellschen Korrekturfaktors (Gl. 5.2).

Man kann deshalb davon ausgehen, daß nicht mit einer äquivalenten Funktion gefittet wird. Setzt man die Viskosität des Filmes mit der des Wasservolumens gleich, so zeigt sich, daß der Wasserkorrekturfaktor schon bei Schichtdicken von 0.2 nm nicht mehr zu vernachlässigen ist (Abb. 5.8). Die Gleichsetzung von Film zu Volumenviskosität des Wassers ist grob abgeschätzt.

⁸Bei 435 MHz und 20°C ist $k_w^{-1} = 27$ nm.

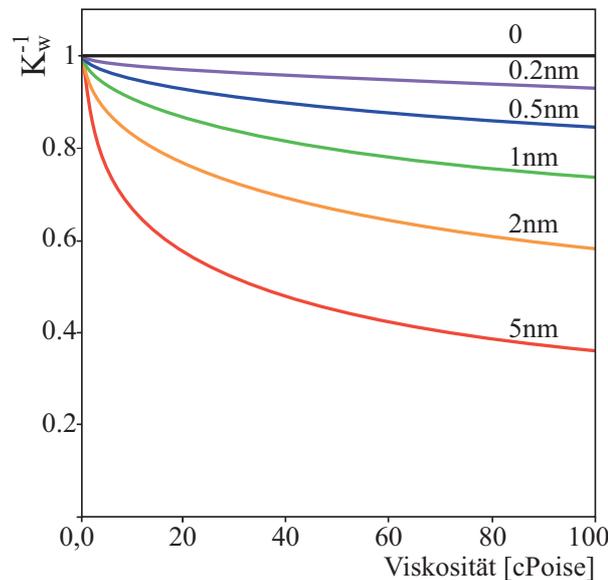


Abbildung 5.8: Abhängigkeit der Wasserkorrektur bei 435 MHz von der Ölviskosität und der Schichtdicke eines angenommenen Wasserfilmes: Schon bei 0.2 nm unterscheidet sich der Korrekturfaktor $K_w(d)$ deutlich von Eins. Dies entspricht einer Schichtdicke von weniger als einer Monolage. Die Viskosität des Filmes wurde dabei in grober Abschätzung auf 1 cPoise gesetzt. Da Wasser als Oberflächenfilm eine größere Viskosität als im Volumen besitzt, werden sich die Kurven des Diagramms nach oben verschieben. Es resultieren bei gleichem Effekt dickere anzunehmende Schichten. Deutlich zu erkennen ist die wurzelförmige Abhängigkeit des Faktors von der Wurzel der Ölviskosität.

Da die Viskosität von Wasserfilmen über der des Volumens liegt, werden die korrekturrelevanten Filmstärken zu größeren Werten verschoben.

5.2.2 Konsequenzen des Modells

Der aus der Wasserfilmhypothese erhaltene Korrekturfaktor ist für viskosere Flüssigkeiten als Wasser stets größer als Eins. Offenbar führt ein solcher Film zu einer geringeren an der Sensoroberfläche angreifenden Scherspannung. Wenn man die Meßwerte der Poly- α -Olefine korrigiert, sollten sich ihre Dämpfungen daher stets zu größeren Werten verschieben. Da der Korrekturfaktor K_w mit der Wurzel aus Dichte und Viskosität wächst, sollte er, sieht man von der Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Wassers ab, krümmungserhaltend die Steigung der Messungen vergrößern. Wird die

Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Wassers mit aufgenommen, ist eine zusätzliche konvexe Krümmung der Meßkurven zu erwarten, da sie im Nenner der Näherungsformel 5.12 erscheint.

5.3 Wasserfilmkorrektur an Poly- α -Olefine

Die im letzten Abschnitt vorgestellte Wasserfilmhypothese soll nun anhand der Poly- α -Olefin-Meßdaten überprüft werden. Als Anpaßgleichung wurde nun

$$D_{Fit} = A + S \sqrt{\frac{\omega \eta \rho}{2}} K_W(d) \quad (5.13)$$

verwendet. Die variablen Parameter waren nun $A = \text{Offset}$, $S = \text{Geradensteigung}$ und $d = \text{Wasserschichtdicke}$. Da alle Sensoren aus dem gleichen Schichtsystem (LiTaO₃-Substrat mit 1 μm SiO₂-Wellenleiterschicht) bestanden, war davon auszugehen, daß dann der Wasserfilm auf allen Sensortypen immer die gleiche Schichtdicke aufweisen sollte. Aus diesem Grunde wurde die Schichtdicke durch Kurvenanpassung an nur einem Öl bei nur einer der drei Meßfrequenzen gewonnen.

Da der Effekt des Wasserfilmes mit Frequenz und Viskosität wächst, kamen nur die Meßdaten der viskoserer Öle bei 435 MHz zur Anpassung in Frage. Die Öle PAO8 und PAO16 konnten allerdings nicht zur Ermittlung einer Wasserschichtdicke verwendet werden, da hier der maxwellsche Einfluß zu groß war, so daß auf PAO6 ausgewichen wurde. Die Wasserschichtdicke bestimmte sich bei diesem Öl zu 0,37 nm mit einem Fehler von 12%. Der Offset von 30,1 dB hatte einen Fehler von 3% und stimmte sehr gut mit dem für dünne Öle im Maxwellfit für die gleiche Frequenz ermittelten Werten von 30,8 dB überein. Mit diesen beiden Parametern wurden nun alle Meßkurven der Frequenz 435 MHz korrigiert, d.h. jeder Meßpunkt wurde mit dem durch die Gleichung 5.11 gegebenen Faktor multipliziert. Die dazu notwendige Viskosität des Wassers wurde mit ihrer Temperaturabhängigkeit aufgenommen⁹, hingegen die Dichte des Wassers mit 1 g/cm³ als konstant angenommen. Lediglich bei dem dünnflüssigsten Öl, PAO2, wurde ein um 1.14 dB größerer Offset abgezogen. Die Meßkurven kamen nach der Wasserfilmkorrektur alle

⁹Die Viskosität des Wassers läßt sich im Temperaturbereich um 20 °C durch die empirische Gleichung $\log_{10}\eta(T) = \frac{1301}{998.333 + 8.1855(T-20) + 0.00585(T-20)^2} - 3.30233$ bestimmen [32]

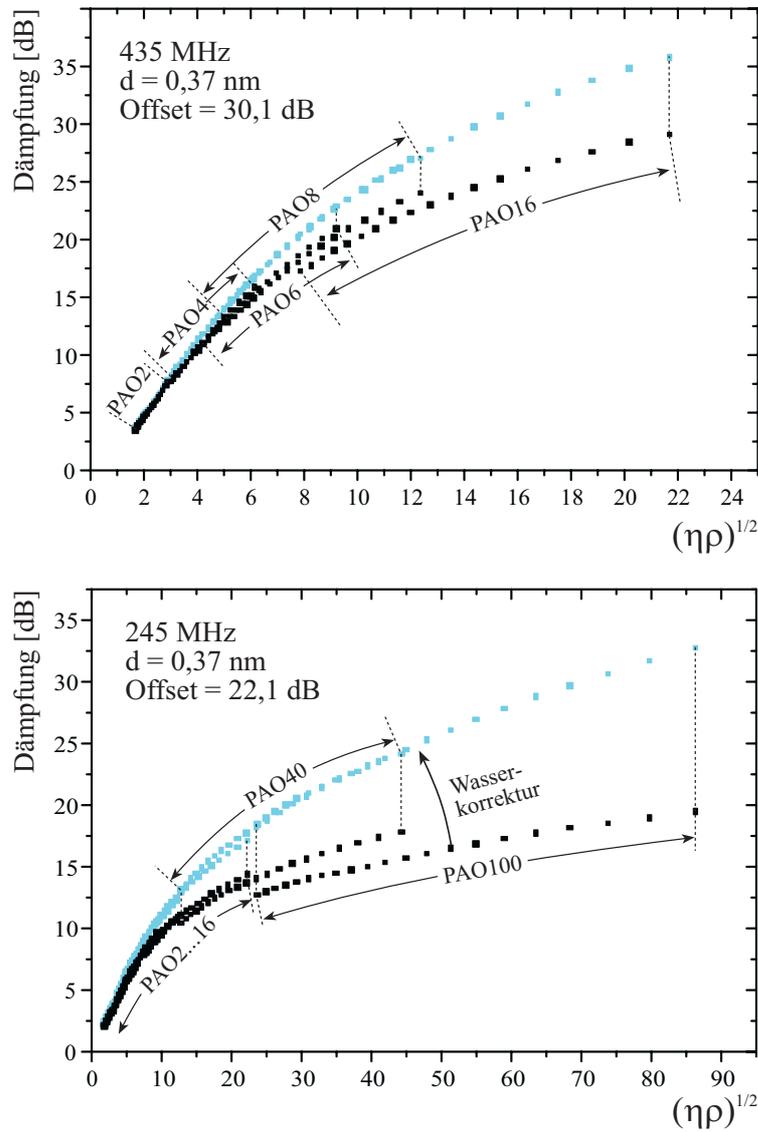


Abbildung 5.9: Wirkung der Wasserfilmhypothese auf die Messungen an Poly- α -Olefinen: Die lediglich temperaturkorrigierten Meßdaten (schwarz) der beiden Frequenzen 245 MHz (unten) und 435 MHz (oben) wurden mit dem durch Gl.(5.12) gegebenen Faktor korrigiert (blaue Meßkurven), nachdem ein Offset abgezogen wurde. Die dazu notwendigen Daten waren die durch ein Ubbelohde-Viskosimeter bestimmte dynamische Viskosität, die bei 20° C bestimmte und mit $\rho(T) = \rho(20) - 6 \cdot 10^{-4} \cdot (T - 20^\circ\text{C})$ extrapolierte Dichte, die Meßfrequenz und die temperaturabhängige Viskosität des Wassers. Bei beiden Frequenzen wurden dieselben Schichtdicken von $d = 0,37$ nm angenommen. Der für die Korrektur notwendige Offset wurde bei 245 MHz auf 22,1 dB und bei 435 MHz auf 30,1 dB festgesetzt.

zur Deckung (Abb. 5.9 oben). Bei der zweiten Meßfrequenz von 245 MHz wurde, ohne eine Kurvenanpassung vorzunehmen, dieselbe Wasserschichtdicke angenommen. Statt des nicht bestimmten Offsets griff ich auf die Kurvenanpassungen des Maxwellmodells bei 245 MHz, wie sie in Abbildung 5.5 dargestellt sind, zurück. Der Wert der Offsetdämpfung für dünne Öle betrug damit 22,1 dB und wurde genau so in die Korrektur aufgenommen. Auch bei den 245 MHz Messungen wurde bei einem Öl, welches offensichtlich eine starke Abweichung von der Schar der anderen aufwies, ein anderer Offset verwendet. In Abbildung 5.2 sieht man, daß PAO8 um 0,79 dB über den Meßkurven von PAO6 und PAO16 lag. Statt der 22,1 dB wurde daher bei diesem Öl 22,89 dB abgezogen. Das Ergebnis sieht man in Abbildung 5.9 auf der rechten Seite. Auch bei dieser Meßfrequenz liefert das Wassermodell die richtigen Korrekturfaktoren, so daß ein willkürliches vertikales Übereinanderschieben zwecks Interpretation der Meßkurven überflüssig wird. Ich möchte an dieser Stelle nicht verschweigen, daß bei den 245 MHz Messungen eine Filmschichtdicke von 0,19 nm und ein Offset von 21,9 dB ein noch besseres Ergebnis geliefert hätten. Die Meßdaten bei 82 MHz mußten hingegen unberücksichtigt bleiben. Die starken Abweichungen sind für mich nicht nachvollziehbar. Eine erneute Messung wird hier hoffentlich Klarheit schaffen.

5.3.1 Diskussion

In einem Viskositätsbereich der Meßöle von 4 cPoise bis 590 cPoise bei 435 MHz und von 4 cPoise bis 8700 cPoise bei 245 MHz konnten bis auf je eine Ausnahme (bei 435 MHz PAO2 und bei 245 MHz PAO8) alle Dämpfungswerte auf eine Kurve gelegt werden ohne dabei weder die in die Korrektur eingehende Schichtdicke eines angenommenen Wasserfilmes, noch individuelle „Offsets“ zu variieren.

Der für eine Korrektur wirksame Wertebereich der Wasserschichtdicken mußte innerhalb der durch die Meßfrequenz festgelegten Abklinglänge $k_W^{-1} \approx 27$ nm liegen. Der letztlich verwendete Wert von 0,37 nm - dies entspricht etwas mehr als einer Monolage Wasser - lag unter den Erwartungen. Ob die Gleichsetzung der Filmviskosität des Wassers mit der der ausgedehnten Flüssigkeit zulässig war, ist fraglich. Uri Ravi, Pierre Laurat und Jacob Klein [33] konnten hingegen eine obere Grenze der Viskosität bei Filmdicken zwischen 0 und 3,5 nm über AFM-Messungen auf Glimmeroberflächen (einem Silikat) bestimmen. Ihren Angaben zufolge ist die Viskosität dünner Wasserfilme kleiner als die dreifache Volumenviskosität des Wassers. Sie führen

PAO	245 MHz		435 MHz	
	$\overline{K_W}$	$\Delta_{rel}K_W$	$\overline{K_W}$	$\Delta_{rel}K_W$
2	2%	-0,3%	2,8%	-0,45%
6	7%	0,4%	9%	0,57%
16	16%	3%	36%	21%
100	56%	15%	-	-

Tabelle 5.3: *Mittlere Größe und relativer Hub des Korrekturfaktors bei 245 MHz und 435 MHz: Der mittlere Korrekturfaktor $\overline{K_W}$ gibt an, um wieviel die Dämpfungsmeßpunkte eines Öles durchschnittlich durch eine Wasserfilmkorrektur angehoben werden können. Der relative Hub des Korrekturfaktors $\Delta_{rel}K_W$ gibt an, um wieviel sich der Korrekturfaktor während eines Datensatzes um den Mittleren Korrekturfaktor $\overline{K_W}$ von kleinen zu großen Viskositäten veränderte. Ein negativer Wert des Hubes, wie er bei PAO2 zu beobachten ist, bedeutet, daß der Korrekturfaktor mit steigender Viskosität abnimmt. Diese im Vergleich zu den anderen Ölen PAO6 - PAO100 gegensinnige Verhalten liegt an der Temperaturabhängigkeit der Wasserviskosität, welche linear in den Nenner der Näherungsgleichung des Korrekturfaktors eingeht, wohingegen die Ölviskosität mit ihrer Wurzel im Zähler steht. Bei den Ölen PAO4 - PAO100 führt die temperaturabhängige Viskosität des Wassers zu einer konvexen Krümmung der korrigierten Meßwerte.*

dies auf den störenden Einfluß der durch die Oberfläche gegebenen Nahordnung des Films zurück. Dadurch werden die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen gestört. Die typische Dicke von Wasserfilmen auf reinen Quarzoberflächen wird in der Literatur mit Werten zwischen 0,3 nm und 3,5 nm angegeben [34][35][36][37]. Damit liegt die im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Schichtdicke im unteren Feld dieses Bereichs. Diese relativ geringe Schichtdicke kann an der Vernachlässigung der Phasenbeziehungen (vgl. 5.2.1) beim Aufstellen der Theorie liegen. Des weiteren floß in die Korrektur bis jetzt noch nicht das maxwellsche Flüssigkeitsmodell ein. Je nachdem, wie die Schersteifigkeiten der einzelnen Öle angenommen werden, verschieben sich die Meßpunkte linear mit der Viskosität nach links, auf ihre realen, frequenzabhängigen Abszissenpositionen. Nach einer Maxwellkorrektur sind wiederum größere Schichtdicken anzunehmen, um alle Kurven zu überlagern. Die Korrekturen bedingen sich damit gegenseitig, so daß eine saubere Anpassung nicht trivial ist.

Eine weitere Eigenschaft der Wasserkorrekturen war, daß sie die Meßreihen nicht nur um einen mittleren Faktor (Tabelle 5.3) mit wachsender Steigung nach oben verschob, sondern auch zu einer größeren Krümmung führte. Der Grund hierfür ist klar in der Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Wassers zu suchen, denn in der Näherungsgleichung (5.12) steht die Zähigkeit des Wassers linear im Nenner.

Abschließend sei bemerkt, daß die Meßkurven im Prinzip mit nur einem Parameter, einer Wasserschichtdicke, so korrigiert werden konnten, daß sie ineinander übergehen.

5.4 Alterungseffekte der Sensoren

Mit zunehmendem Gebrauch der Sensoren wurden zwei Effekte beobachtet. Einerseits drifteten die Antworten der Sensoren in Folge einer Temperaturstufe zunehmend (Abb. 5.10, links oben), andererseits ging die Ölbenetzung der Sensoroberfläche verloren. Statt eines durch die Viskosität der Flüssigkeit bedingten Signals lag in Folge nur noch die Einfügungsdämpfung an der Meßelektronik an.

Drift der Sensorantwort

Bei neuen Sensoren folgte die Sensorantwort innerhalb einer Minute einem vorgegebenen Temperatursprung von 2 °C bis 5 °C und blieb bis zum nächsten Temperaturschritt konstant (Ähnlich wie in Abb. 5.10, rechts oben).

Ein anderes Bild zeigten häufig wiederverwendete Sensoren. Nach ca. 20 Meßläufen folgt die Sensorantwort nur noch sehr langsam driftend einem Sprung der Meßtemperatur. Bei kleinen Meßtemperaturen ist dieser Effekt weniger ausgeprägt als bei hohen Temperaturen. Da die Meßapparatur eine sehr präzise und schnelle Temperaturreglung besaß (vgl. 4.2.1), ist in Anbetracht des geringen Probenvolumens (ein flach auf dem Sensor liegender Öltropfen) eine Drift der Temperatur auszuschließen. Die Vermutung lag nahe den Grund in Umlagerungsprozessen an der Sensoroberfläche zu suchen. Um eine Ankopplung des Öls an den Sensor zu forcieren, wurde 0,2% eines überbasischen Kalziumsulfonates $((\text{CaCO}_3)_n \cdot [\text{Ca}[\text{SO}_3 - \text{R}]_2])_m$, einer oberflächenaktiven Substanz, in ein Poly- α -Olefin gegeben. Es zeigte sich, daß die Sprungantwort nun wieder ohne Drift vorlag. Es konnte zudem eine größere Signaldifferenz zwischen 25 °C und 60 °C von 0,26 V mit Kalziumsulfonat

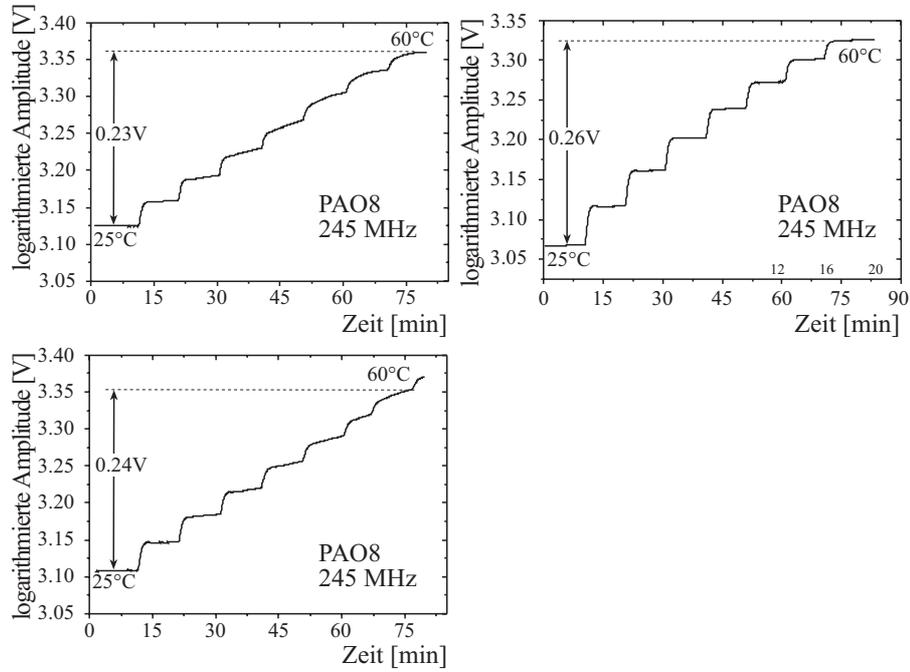


Abbildung 5.10: *Driftende Sensorantwort: Aufgetragen ist die als Spannung ausgegebene elektronisch logarithmierte rel. Amplitude der Oberflächenwellen gegen die Zeit. Da eine andere, zum Netzwerkanalysator äquivalente, Meßelektronik verwendet wurde, erklärt sich die Verwendung des Volt statt der sonst verwendeten Dezibel. Gemessen wurde PAO8*

Nach ca. 20 Meßläufen folgt die Sensorantwort nur noch sehr langsam einem Sprung der Meßtemperatur -links oben-. Die die Antwort normalerweise verursachende Viskosität des Öltropfens folgt jedoch wesentlich schneller einer Temperaturvorgabe der Meßapparatur. Es ist anzunehmen, daß Umlagerungsprozesse an der Sensoroberfläche ablaufen müssen, denn wird eine oberflächenaktive Substanz wie ein überbasisches Kalziumsulfonat $(\text{CaCO}_3)_n \cdot [\text{Ca}[\text{SO}_3 - \text{R}]_2]_m$ mit einer Konzentration von ca. 0,2% in das Öl gebracht, verschwinden die Driften der Sprungantworten -rechts oben-. Nach einem Reinigungsschritt und erneuter Messung, nun ohne Kalziumsulfonat, stellt sich erneut, jedoch etwas weniger ausgeprägt, der alterungsbedingte Verlauf ein -unten-.

gegenüber 0,23 V ohne festgestellt werden (Abb. 5.10, rechts oben). Nach einer sorgfältigen Reinigung mit Chloroform, Dimethylformamid und Wasser und erneuter Belegung ohne Additiv zeigte der Sensor, in etwas weniger ausgeprägter Form, wieder das eingangs erwähnte Verhalten (Abb. 5.10, links unten).

Liegen im Öl oberflächenaktive Substanzen vor, wie das im Zusammenhang mit der Sensoralterung erwähnte Kalziumsulfonat, läßt sich Wasser verstärkt in Öl lösen. Die chemischen Potentiale für Wassermoleküle bei den Prozessen der Anlagerung an die SiO₂ Oberfläche und der Lösung im Öl nähern sich dadurch an. Da die Konzentration der Wassermoleküle im Film um Größenordnungen höher als im Öl ist, sollte die Wasserschicht bei Verwendung von Kalziumsulfonaten, wie auch anderer oberflächenaktiver Substanzen, verschwinden¹⁰. Liegt die Adhäsion der oberflächenaktiven Substanzen energetisch günstiger als die von Wasser, so ist damit zu rechnen, daß die Oberfläche von diesen Substanzen belegt wird. Da sie stets einen unpolaren Teil mit sich führen, sollte sich dann aber nur eine Lage ausbilden können. Sind diese Annahmen richtig, ist bei Motorschmierölen nicht mit einem Wasserfilm, sondern mit einem Detergentienfilm zu rechnen. Die Oberflächenwellenbauelemente sollten damit viel eher das wahre Dichte-Viskositäts-Produkt messen können.

Unverstanden bleibt jedoch weiterhin, warum die beschriebenen Umlagerungsprozesse in einer typischen Zeit von einigen Minuten ablaufen. Liegen Desorptionsprozesse vor, so ist bei einer im Nanometerbereich liegenden Schicht mit einer schnellen Diffusion der diese Schicht aufbauenden Moleküle zu rechnen. Möglich wäre eine starke Bindung der Moleküle an die Oberfläche, doch dann ist wiederum der Einfluß des Kalziumsulfonats schwer verständlich. Die fest gebundene Schicht müßte ja zügig durch eine Sulfonatschicht ersetzt werden.

Entnetzen der Sensoroberfläche

Wurde ein Sensor schon häufig benutzt (ca. 20 mal), konnte man bei weiteren Messungen mit PAO-Ölen einen plötzlichen Sprung des Dämpfungssignals auf einen dann konstanten, relativ kleinen Dämpfungswert beobachten. Diese Dämpfungssprünge fanden regelmäßig bei Temperaturen oberhalb 50 °C

¹⁰Diese Überlegung gilt nur solange das Öl-Kalziumsulfonatgemisch noch nicht mit Wasser gesättigt ist.

statt. Optisch betrachtet konnte man, nachdem dieser Effekt auftrat, noch nicht einmal Ölschlieren auf den Sensoren erkennen. Ein Vergleich mit der Einfügungsdämpfung des jeweiligen Sensors zeigte, daß sich kein meßbarer Ölfilm mehr auf dem Sensor befand. Offenbar zog sich das auf dem Sensor befindliche Öl zu einem Tropfen zusammen, um die Oberfläche zu verlassen. Die Oberfläche scheint mit der Zeit immer hydrophiler zu werden. Durch die Entwicklung eines in ein Probevolumen getauchten Meßsystems, des „Dipsticks“, spielte der Entnetzungseffekt jedoch keine Rolle mehr.

Man muß aufgrund dieser beiden Effekte davon ausgehen, daß die Grenzschicht zwischen Sensor und Flüssigkeit einen entscheidenden Einfluß auf das Meßergebnis hat.

5.5 Messung verschiedener ZnDDP Konzentrationen

Zink-Dialkyl-Dithio-Phosphate (ZnDDP) gehören zu den wichtigsten Bestandteilen moderner Motoröle (vgl. 1.1), da sie den Ölen mehrere wichtige Eigenschaften verleihen. Sie wirken antioxidativ, oberflächenaktiv und erhöhen die Schmiereigenschaften bei extremen Druckbeanspruchungen. Zu Beginn dieser Arbeit durchgeführte Messungen zeigten eine stärkere Dämpfung der Oberflächenwelle eines 435 MHz Sensors, als die Viskosität des Additivs erwarten ließe. Es stellte sich die Frage, ob sich diese Beobachtung durch eine stärkere Kopplung von ZnDDP an die Quarzglasoberfläche des Wellenleiters erklären ließe. Um dies zu überprüfen wurden verschiedene Konzentrationen von ZnDDP in PAO4 (0,01; 0,03; 0,1; 0,3; 1; 3; 10; und 30%_{gew} ZnDDP) gemischt. Die Oberflächen der 435 MHz Sensoren wurden durch Aufdampfen von Aluminium und Aufspütern von Borcarbid modifiziert, so daß mit Quarz die Kopplung von ZnDDP an drei verschiedene Substanzen untersucht werden konnte. Da Aluminium an Luft rasch eine passivierende Oxidschicht bildet, ist mit einer Al_2O_3 -Oberfläche zu rechnen [38]. Bei allen Oberflächen zeigte sich ab einer ZnDDP-Konzentration von 1% eine Zunahme der Steigungen der Dämpfungskurven (Abb. 5.11) mit zunehmendem ZnDDP Gehalt der Öle. Die Sensoren schienen mit steigender Additivkonzentration gegenüber Viskositätsänderungen empfindlicher zu werden. Dieser Effekt war bei Borcarbid B_4C rund vier mal und bei Al_2O_3 rund zwei mal so stark ausgeprägt. Zusammen mit den Messungen an verschiedenen

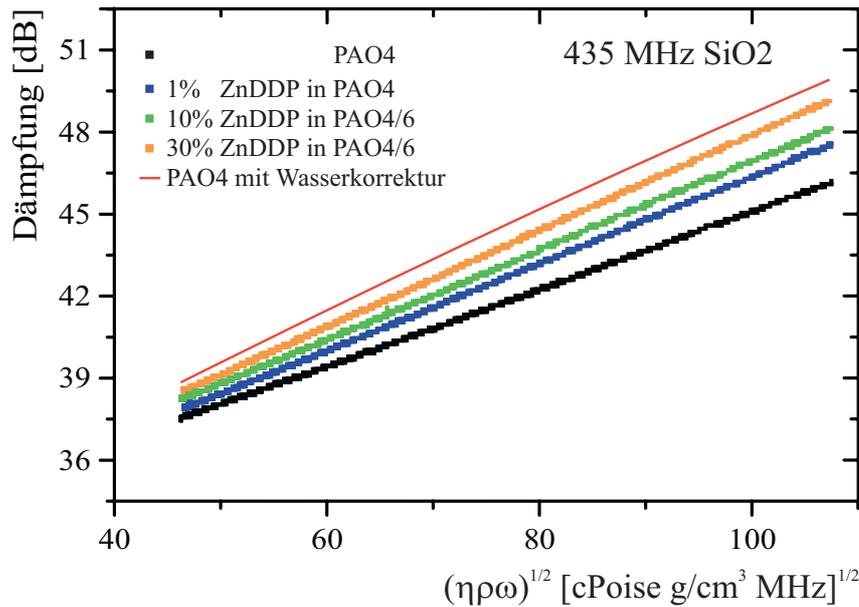


Abbildung 5.11: Messung des Dämpfungs-Viskositätsgangs in Abhängigkeit verschiedener ZnDDP-Konzentrationen in PAO4:

Die Dämpfung ist zwar aufgetragen gegen die Wurzel des Produktes aus Viskosität, Dichte und Frequenz, die sich im wesentlichen ändernde Größe ist hingegen die Viskosität.

Man erkennt, daß die Viskositätsabhängigkeit des Dämpfungssignals mit zunehmender Konzentration von Zinkdialkyldithiophosphat (ZnDDP) wächst. Der Sensor scheint demnach mit steigendem Gehalt des Additivs im Grundöl empfindlicher zu werden. Ein Vergleich mit der mittels Wasserhypothese korrigierten Messung des Grundöles PAO4 (rote-Linie) legt die Vermutung nahe, daß die Steigungen der Gemische mit zunehmendem ZnDDP-Gehalt gegen die Steigung der korrigierten Grundölmessung laufen. Dies könnte dadurch erklärt werden, daß das zinkhaltige Additiv zu einem Abbau des Wasserfilmes führt. Da das Öl nun direkteren Kontakt mit der Oberfläche hat, „sieht“ der Sensor daher in stärkerem Maße den tatsächlichen Viskositäts-Temperaturverlauf des über ihm liegenden Öles.

Additivkonzentrationen wurde immer auch das reine PAO4 gemessen. Mit den Erfahrungen aus den Poly- α -Olefin-Messungen ist im nachhinein eine Erklärung dieses Effektes wieder mit einem Wasserfilm möglich. Da die Wasserschichtdicke bei einer SiO₂-Oberfläche bereits mit 0,37 nm bestimmt wurde, bietet sich dieses System für eine Überprüfung an.

Da ZnDDP eine oberflächenaktive Substanz ist, werden sich die chemischen Potentiale des Lösungs- und des Adsorptionsprozesses bei zunehmender ZnDDP Konzentration nähern¹¹, da die ZnDDP Moleküle dem Wasser energetisch günstige Adsorptionsplätze anbieten. Bei zunehmender Additivkonzentration ist daher mit einer abnehmenden Wasserschichtdicke zu rechnen. Die Sensoren werden dadurch die „wahre“ Viskosität und deren Temperaturabhängigkeit messen. Die Steigungen der verschiedenen ZnDDP Konzentrationen sollten sich daher mit zunehmendem Additivgehalt der auf verschwindende Wasserschicht korrigierten Sensormeßkurve des reinen PAO4 nähern. Genau dieses Verhalten wird durch die in Abbildung 5.11 enthaltenen Meßkurven nahegelegt. Die rote durchgezogene Linie in diesem Diagramm ist die auf verschwindende Wasserschicht korrigierte PAO4 Messung (schwarze Punkte). Es wurde dabei wieder eine 0,37 nm starke Wasserschicht und die Gleichsetzung der Film- mit der Volumenviskosität des Wassers im Wasserkorrekturfaktor angenommen.

Eine Erklärung der Meßergebnisse aufgrund einer zunehmenden Leitfähigkeit mit steigendem ZnDDP-Gehalt der Öle ist auszuschließen, da der Effekt auch bei den mit Aluminium beschichteten Sensoren auftrat.

Sollte sich der in diesem Abschnitt beschriebene Effekt durch eine unterschiedlich feste Bindung der ZnDDP-Moleküle auf den verschiedenen Sensoroberflächen erklären lassen, bestünde die Möglichkeit, bei einer günstigen Oberflächenwahl im Motoröl ZnDDP-spezifisch zu messen.

5.6 Messungen an Motorölen

5.6.1 Messungen an verschiedenen Motorölformulierungen

In einem Kraftfahrzeug kommen Motoröle verschiedener Eigenschaften und Hersteller zum Einsatz.

¹¹Dies gilt solange keine Sättigung der ZnDDP-PAO4 Gemische mit Wasser vorliegt

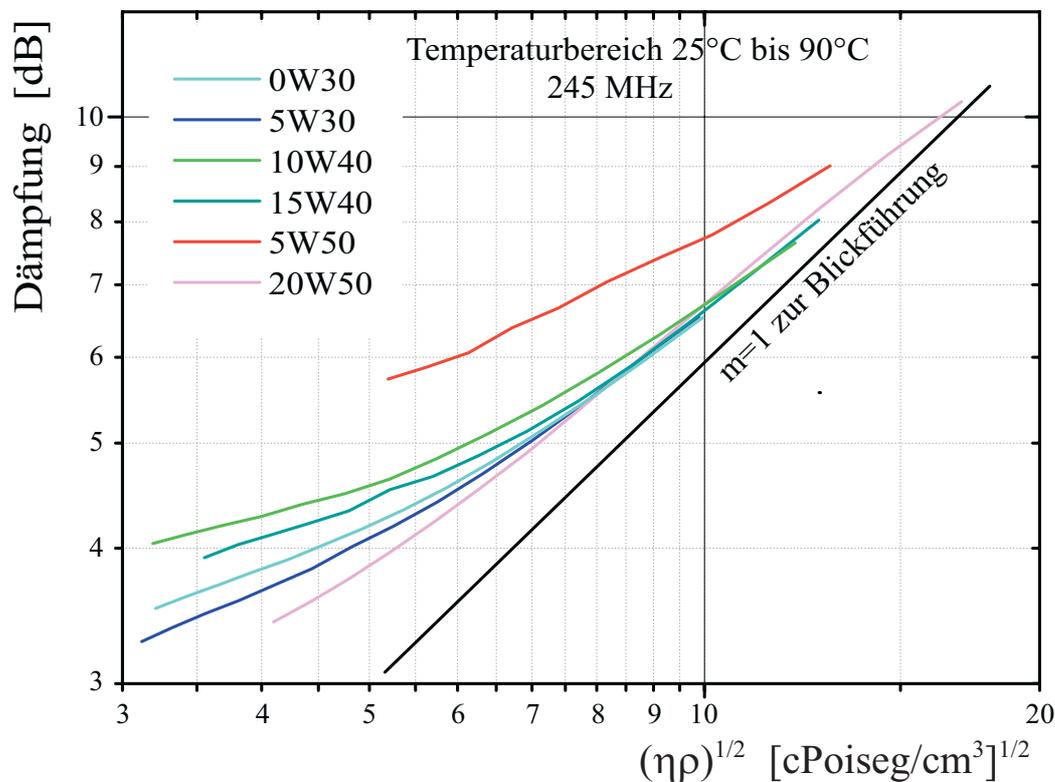


Abbildung 5.12: Charakterisierung der Viskosität von Motorölen:

Alle Meßkurven zeigen deutliche Abweichungen von der durch das newtonsche Flüssigkeitsmodell geforderten Steigung von 1 in der doppeltlogarithmischen Auftragung. Die Abweichungen nehmen zu kleinen Viskositäten d.h. großen Temperaturen zu und sind bei 5W50 am größten. Dieses Motoröl weist die von allen untersuchten Ölen geringste Temperaturabhängigkeit der Viskosität auf. Es ist daher davon auszugehen, daß in 5W50 die größte Menge Viskositätsindexverbesserer enthalten ist.

Ein Viskositätssensor im online-Betrieb sollte daher in seinem Meßverhalten unabhängig vom gerade verwendeten Öl sein. Um dies zu untersuchen, wurden verschiedene Motorenölformulierungen der Firma Fuchs untersucht. Die Angaben über die einzelnen Öle beschränkten sich lediglich auf ihre SAE-Klasse¹², da die genaue Zusammensetzung Firmengeheimnis ist. Die SAE-Klassen bekommen die Namen (Y)-W-(X) (z.B. 5W50).

¹²SAE bedeutet Society of automotive engineers (Vereinigung der US-amerikanischen Automobilingenieure)

Die erste Zahl beschreibt die Fließfähigkeit im Winter. Je kleiner sie ist, desto geringer ist die Viskosität des Öles bei -20 °C . Sie ist lediglich für das Startverhalten eines mit diesem Öl geschmierten Motors im Winter wichtig. Die zweite Zahl der SAE-Klassenbezeichnung bezieht sich auf die Viskosität bei 100 °C . Je größer sie ist, desto tragfähiger ist ein Schmierfilm bei hohen Temperaturen. Das Viskositäts-Temperatur-Verhalten der Öle wird durch sein Grundöl und die Konzentration an Viskositätsindex-Verbessernern bestimmt.

Aufgrund des in Abschnitt 5.4 beschriebenen Entnetzungseffektes wurde jetzt der Meßaufbau mit „Dipstick“ verwendet (vgl. 4.2.1). Der Temperaturbereich wurde mit einer Heizfolie auf 90 °C erweitert und kontinuierlich durchgeführt, um den realen Bedingungen in einem Motor näher zu kommen. Die Meßfrequenz lag bei 245 MHz , da gerade bei den hohen Meßtemperaturen mit einem newtonschen Verhalten zu rechnen war.

Es zeigte sich jedoch, daß die Meßkurven gerade in Richtung hoher Temperaturen zunehmend von einem newtonschen Verhalten abwichen (Abb. 5.12). Die Dämpfungen blieben entgegen der Erwartung bei fallender Viskositätswurzel bei zu großen Dämpfungswerten. Offenbar ist das durch den Sensor gemessene dynamische Verhalten der Viskosität nicht mit der durch ein Kapillarviskosimeter bei 100 °C gemessenen statischen Viskosität zu vergleichen. Bei maxwellschen Flüssigkeiten muß der Dämpfungs-Viskositäts-Gang eines OFW-Sensors konvex sein, die Meßkurven sind jedoch konkav. Damit kann das maxwellsche Flüssigkeitsmodell die an realen Motorölen gemachten Beobachtungen nicht erklären. Da diese vom newtonschen und maxwellschen Flüssigkeitsverhalten abweichenden gemessenen Viskositäten bei hohen Temperaturen auftreten und bei der Meßkurve des 5W50-Öles, dem Öl mit dem geringsten Viskositäts-Temperatur-Gang, am prägnantesten sind, müssen Viskositätsindexverbesserer für dieses Verhalten verantwortlich sein. Bei hier nicht wiedergegebenen Messungen mit eben diesen Additiven zeigte sich zudem das selbe Verhalten.

Die Viskositätsindexverbesserer führen bei hohen Öltemperaturen zu Strukturviskosität. In Folge verhält sich das Öl wie ein Gel, bei tiefen Temperaturen liegt es hingegen als Dispersion vor (vgl. 1.1.1, Abb. 1.1). Um dieses Verhalten zu verstehen, muß ein der Dispersion bei tiefen Temperaturen Rechnung tragendes und bei hohen Temperaturen ein dem Verhalten eines Gels angepaßtes Modell angewandt werden.

Da im Kraftfahrzeugbetrieb die Öltemperatur beim Start von der Umgebungstemperatur auf über 100 °C steigt, kann der beobachtet Wechsel im

laufenden Betrieb „online“ beobachtet werden. Es könnte daher möglich sein die Konzentration noch wirksamen VI-Verbesserers über Oberflächenwellensensoren zu bestimmen.

5.6.2 Bestimmung einer oxidativen Ölalterung

Ein zur Untersuchung sehr einfaches System stellt ein Gas-Otto-Motor dar, wie er in Blockheizkraftwerken verwendet wird. Aufgrund der Gasverbrennung kann sich kein Ruß im Öl sammeln. Die Akumulation von Kraftstoff ist

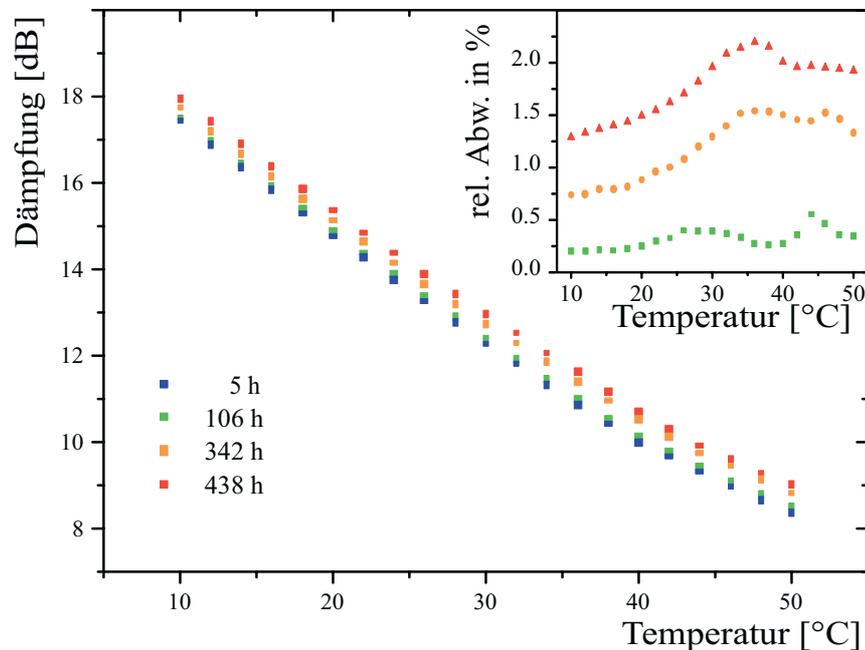


Abbildung 5.13: Gasmotor-Öl aus einem Blockheizkraftwerk bei verschiedenen Betriebsstunden:

Bei einem Gasottomotor, mit den durch ein Blockheizkraftwerk gegebenen Betriebsbedingungen, erwartet man eine rein oxidative Ölalterung und wegen der damit einhergehenden Vernetzung der Ölmoleküle einen Viskositätsanstieg mit der Einsatzdauer des Öles. Die Messungen geben dieses Verhalten wieder. Um die Meßkurven besser interpretieren zu können, ist rechts oben die relative Abweichung der Viskosität der Ölproben vom frischen Öl aufgetragen. Nach 438 Betriebsstunden nimmt die Viskosität der Proben, im Vergleich zum neuen Öl, um ca. 2% zu.

hier aufgrund des gasförmigen Brennstoffes unter den gegebenen Betriebsbedingungen nicht gegeben. Auch der Eintrag von Fremdstoffen wie beim Kraftfahrzeug ist bei den Aggregaten eines Blockheizkraftwerks, aufgrund der kontrollierbaren Umweltbedingungen nicht gegeben. In Motorölen für die Aggregate eines Blockheizkraftwerke befindet sich überdies kein Viskositätsindexverbesserer. Damit stellt ein solches Motoröl ein relativ einfaches System dar. Es ist ein rein oxidativer Alterungsprozeß (kontinuierlicher konstanter Betrieb bei hohen Temperaturen) zu erwarten. Ein Resultat dieser Alterung ist die zunehmende Vernetzung der einzelnen Ölmoleküle und ein damit einhergehende Viskositätszunahme (vgl. 1.1.2).

Aus einem von der STEAG betriebenen Gas-Otto-Motor eines Blockheizkraftwerkes wurden Öl-Proben nach 106, 342 und 438 Betriebsstunden gezogen. Das Öl stammte von der Firma Mobil (Pegasus 805), gehörte zur SAE-Klasse 40 und wurde speziell für den Einsatz in Gas-Otto-Motoren von Blockheizkraftwerken konzipiert. Um den Entnetzungseffekt zu vermeiden, wurde wieder mit dem „Dipstick“ gemessen (vgl. 4.2.1). Da nur ein kleiner Alterungseffekt erwartet wurde, wurde bei dieser Messung wieder in diskreten Temperaturstufen gemessen.

Die Messungen (Abb. 5.13) zeigten die erwartete Viskositätszunahme mit zunehmender Einsatzdauer des Öles. Der Effekt ist jedoch nicht sehr groß. Um die Ölproben besser vergleichen zu können, wurde die relative Viskositätszunahme der Ölproben in Bezug auf das neue Motoröl rechts oben in der Abbildung aufgenommen. Es zeigt sich, daß die Oberflächenwellensensoren präzise genug arbeiten, um Änderungen im unteren Prozentbereich zu detektieren. Da die einzelnen Meßkurven in der gewählten Skalierung keine statistischen Schwankungen erkennen lassen (wieder rechts oben), ist anzunehmen, daß die einzelnen Temperaturverläufe der Probeöle auf Fehler der Temperaturregulation zurückzuführen sind. Es ist zu erwarten, daß Änderungen der Viskosität unter 0,1% meßbar sind. Damit kann der 245 MHz Oberflächenwellensensor in Blockheizkraftwerken mit Gas-Otto-Motoren zur online-Viskositätsüberwachung verwendet werden. Auch im Kraftfahrzeug sollte die oxidative Viskositätszunahme mit einem Oberflächenwellensensor meßbar sein, doch ist mit einer Überdeckung dieses Effektes durch andere die Viskosität beeinflussender Effekte zu rechnen (vgl. 1.2). Messungen an einem laufenden Motor oder an einer Probensequenz aus einem Kraftfahrzeug wurden in dieser Arbeit nicht gemacht. Es stellte sich heraus, daß selbst die Schmiermittelindustrie für einen solchen Test keine Proben zur Verfügung hatte.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung:

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Sensorsystem zur Bestimmung der Viskosität von Motorölen und Motorölformulierungen (Gemische von einem Grundöl mit Zusatzstoffen, den Additiven) entwickelt. Als Sensorprinzip wurde die Wechselwirkung der Öle mit Oberflächenwellen gewählt, da diese hochsensibel auf Änderungen an der Oberfläche reagieren.

Die Viskosität der Öle verändert sowohl die Geschwindigkeit als auch die Dämpfung der Oberflächenwellen. Als Meßgröße wurde die Dämpfung der Oberflächenwelle gewählt, da diese kaum durch Temperaturschwankungen beeinflusst wird.

Um die Sensorantwort zu charakterisieren, wurde sowohl die Viskosität der Öle als auch die Frequenz des Sensors variiert: für kleine Viskositäten und Anregungsfrequenzen wurde eine lineare Abhängigkeit der Dämpfung von der Wurzel aus Dichte, Viskosität und Anregungsfrequenz des Sensors erwartet. Für hohe Viskositäten und Anregungsfrequenzen sagt das maxwellsche Flüssigkeitsmodell dagegen eine mit der Frequenz abnehmende Viskosität voraus.

Um die Sensorantwort auf eine viskose Belegung zu verstehen, wurde ein Modellsystem verwendet, das einen breiten Viskositätsbereich abdecken kann. Die Klasse der Poly- α -Olefine (PAO) bietet sich dazu an. Ihre mittlere Kettenlänge gibt deren Viskosität und Viskositätstemperaturgang vor. Sie bilden damit ein in der Viskosität einstellbares, unpolares System. Zusätzlich konnte die Viskosität der einzelnen PAO-Öle durch Änderung der Temperatur variiert werden. Man kann also dieselbe Viskosität bei verschiedenen Ölen durch Wahl der Temperatur erreichen. Die Untersuchungen fanden bei drei

verschiedenen Sensorfrequenzen statt.

Bei 82 MHz ging der lineare Bereich bis 200 cPoise, bei 245 MHz bis 60 cPoise und bei 435 MHz nur noch bis 40 cPoise. Wie erwartet, war der lineare Bereich der Sensorantwort bei der niedrigsten Frequenz rund dreimal größer als bei der dreifachen Meßfrequenz von 245 MHz. Die Frequenzabhängigkeit der Viskosität wurde damit gut wiedergegeben.

Die Antwort der Sensoren konnte weitgehend durch das Maxwellmodell der Viskosität erklärt und „gefittet“ werden, doch mußte dazu eine für jedes Öl unterschiedliche Dämpfung (Offset) abgezogen werden. Systematisch ist, daß bei höheren Grundviskositäten der Dämpfungsoffset zunimmt. Außerdem mußte für jedes Öl eine mit der Grundviskosität fallende Bauteilempfindlichkeit angenommen werden. Offset und Bauteilempfindlichkeit sind jedoch für jeden Sensor charakteristische, konstante Eigenschaften. Die im maxwellischen Viskositätsmodell enthaltene Schersteifigkeit μ wuchs mit der Grundviskosität linear an. Ihre Bestimmung war von der Bauteilempfindlichkeit und der Einfügungsdämpfung der Sensoren unabhängig.

Aufgrund dieser Abweichungen der Sensorantwort von der Theorie konnte eine von der Wurzel der Viskosität abhängige Korrektur postuliert werden. Eine Überlegung führte zur Annahme, daß sich bei den PAO-Messungen ein dünner Wasserfilm auf den Sensoren befand. Die beobachteten Abweichungen der Messungen an den PAO-Ölen ließen sich durch dieses Modell korrigieren. Die dazu gefundene Dicke des Wasserfilms betrug 0,37 nm. Dabei wurde die Wasserviskosität des Filmes mit dem Volumenwert gleichgesetzt.

Durch diese Annahme konnten Ansätze zum Verständnis drei anderer Effekte gefunden werden:

- Entnetzung: So wurde bei vielfach gebrauchten Sensoren und bei Temperaturen über 50° C eine vollständige Entnetzung beobachtet. Nach dem Auftreten dieses Effektes war keine nachweisbare Ölschicht mehr auf den Sensoren. Die Sensoroberflächen wurden offenbar mit zunehmendem Gebrauch hydrophiler.
- Wirkung oberflächenaktiver Substanzen: Ein anderer Effekt vielfach wiederverwendeter Sensoren bestand in einer langsamen, driftenden Sensorantwort auf eine vorgegebene Temperaturstufe. Dieser Effekt konnte durch Zugabe einer in Motorölen vorkommenden oberflächenaktiven Substanz (0.2% überbasischen Kalziumsulfonates) in die Poly- α -Olefine unterdrückt werden. Offenbar spielen die hydrophilen Bereiche

dieser Substanzen eine wichtige Rolle bei der Kopplung der Öle an die Sensoroberfläche.

- Wirkung eines „high pressure“ Additivs: Das Modellsystem der Poly- α -Olefine wurde in Richtung realer Öle mit einem der wichtigsten Additive, dem Zinkdialkyldithiophosphat (ZnDDP) erweitert. Es wurden verschiedene Konzentrationen von ZnDDP in einem Poly- α -Olefin auf die Sensoren gebracht. Die gemessene Sensorantwort zeigte eine umso größere Temperaturabhängigkeit, je größer die Konzentration dieses Additivs im Öl war. Dieses Verhalten läßt sich wieder mit der Hypothese eines Wasserfilms verstehen. Das reine Poly- α -Olefin wird vom Sensor nur durch einen Wasserfilm „gesehen“. Steigt die Konzentration an ZnDDP, so kann das Wasser immer besser in das Öl diffundieren. Mit dem Abbau der Wasserschicht sieht der Sensor also immer stärker das Öl und damit seinen Viskositäts-Temperaturverlauf.

Gleichzeitig zu den grundlegenden Untersuchungen an Modellsystemen wurden Messungen an kommerziell erhältlichen Ölen durchgeführt. Hier traten bei kleinen Viskositäten, d.h. großen Meßtemperaturen, Abweichungen von den theoretischen Erwartungen auf, wie sie im maxwellschen Viskositätsmodell formuliert werden. Es wird vermutet, daß die Ursache in der mit der Temperatur zunehmenden Strukturviskosität von realen Ölen begründet liegt.

Um die Praxistauglichkeit der Sensoren zu untersuchen, wurden Messungen an Ölproben aus einem Gasottomotor eines Blockheizkraftwerkes durchgeführt. Aufgrund der Vernetzungen der Ölmoleküle durch oxidative Prozesse wurde ein Viskositätsanstieg erwartet. Dieses Verhalten wurde von den Messungen bestätigt. Es ergab sich eine klare Korrelation zwischen der Viskosität der Schmieröle und deren Einsatzdauer. Ein 438 h im Motor arbeitendes Öl wies beispielsweise eine um 2% größere Viskosität auf als das frische Öl.

Ausblick:

Um die Sensorantwort auf die Bestandteile komplexer Motoröle weiter zu charakterisieren, bietet es sich an, den Weg vom reinen viskosen Öl zum komplexen System der Motoröle weiter zu verfolgen. Zunächst sollte jedoch der Effekt eines Wasserfilmes anhand anderer Meßverfahren überprüft werden.

Sollte sich die Existenz eines Wasserfilmes weiter bestätigen, müssen die Wechselwirkungen der verschiedenen in Motorölen enthaltenen Additive mit

der Sensoroberfläche untersucht werden.

Die Untersuchung an Ölproben eines laufenden Blockheizkraftwerkes zeigt grundsätzlich die Möglichkeit auf, hier die oxidative Alterung des Öles zu beobachten. Es empfiehlt sich, die Praxistauglichkeit der verwendeten Sensoren zunächst im online-Betrieb am Blockheizkraftwerk aufgrund der rußfreien konstanten Bedingungen zu testen.

Im Kraftfahrzeug verändern viele verschiedene Effekte die Ölviskosität. Mit den variierbaren Meßparametern der Temperatur, der Frequenz und der Sensoroberflächen sollte es möglich sein, eine differenzierte Aussage über die Ölviskosität zu treffen. Die Effekte, die in dieser Arbeit dargestellt sind, bieten Anknüpfungspunkte für zukünftige Forschungen.

Wird das Ziel einer differenzierten Sensoranalyse des Öls erreicht, lassen sich bei der praktischen Anwendung im Automobil sehr große Mengen an Motoröl jedes Jahr einsparen.

Literaturverzeichnis

- [1] W.J. Bartz et al: *Additive für Schmierstoffe*, Expert Verlag, Renningen-Malmsheim, 1994, ISBN 3 8169-0916-7.
- [2] Ullstein: *Lexikon der technischen Chemie*, VCH-Verlag Weinheim.
- [3] M. Jägle, G. Plescher, K. Sassenscheid: *Ölzustandssensor-Studie - Evaluierung verschiedener Meßprinzipien für die Entwicklung eines Ölzustandssensors - Abschlußbericht*, Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen eV., Frankfurt/Main, Vorhaben Nr. 748, Heft 702, August 2000.
- [4] W.J. Bartz et al: *Viskosität und Fließverhalten*, Expert Verlag, Renningen-Malmsheim, 1994, ISBN 3 8169-1094-7.
- [5] Reinhard et al: *Schmierung von Verbrennungskraftmaschinen- Entwicklung und aktueller Stand*, Expert Verlag, ISBN 3 8169-0602-8.
- [6] Janssen: *Aussagewert der Ergebnisse von Analysen gebrauchter Motortöle, Erdöl und Kohle -Erdgas- Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie*, 23 Jahrgang, Nr 4, April 1970.
- [7] Masters: *Lubrication oil Analysis -what is all about?*, Transactions of Institution of Diesel and gas Turbine Engineers, Publication 489, Dec. 1995.
- [8] A. Sommerfeld: *Physik der Deformierbaren Medien*, Harri Deutsch Verlag, Frankfurt/M., 1988, ISBN 3 87144-378-6.
- [9] L.D. Landau, E.M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik*, Akademie-Verlag, Berlin (1991), Band VII

- [10] W. Gentes, *Numerische Berechnung von Schallwellen in piezoelektrischen Schichtsystemen*, Diplomarbeit, Inst. f. Angewandte Physik, Universität Heidelberg (1994)
- [11] E.Guyon, J.P.Hulin, L.Petit, *Hydrodynamique physique*, InterEdition und CNRS, Paris (1991)
- [12] D.S. Ballantine, Jr. et al., *Acoustic Wave Sensors: Theory, design and physio-chemical applications*, Academic Press, San Diego (1997)
- [13] J. Kondoh, S. Shiokawa, *A Liquid Sensor Based on a Shear Horizontal SAW Device*, Electronics and Communications in Japan, Part 2, **76**, Nr. 2 (1993)
- [14] S. Shiokawa, T. Moriizumi, *Design of SAW Sensor in Liquid*, Jap. Journal of Applied Physics, **27** (1988) Supp. 27-1, 142-144
- [15] G. Kovacs, M.J. Vellekoop, R. Haueis, G.W. Lubking, A. Venema, *A Love wave sensor for (bio)chemical sensing in liquids*, Sensors & Actuators A, **43** (1994), 38-43
- [16] J.C.Maxwell: *On the Dynamical Theory of Gases*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, **157**,1867,49-88.
- [17] M. Lewis, *Surface skimming bulk waves*, IEEE Ultrasonics Symp. Proc. (1977), 744-752
- [18] T.E. Parker, H. Wichansky, *Temperature-compensated surface-acoustic-wave devices with SiO₂ film overlays*, J. Appl. Phys., **50** (1979), 1360-1369
- [19] Herrmann,F.: *Flüssigkeitssensoren auf der Basis mikroakustischer Wellenleitermoden*Shaker Verlag, Aachen 2000
- [20] W.R. Smith, H.M. Gerard, J.H. Collins, T.M. Reeder, H.J. Shaw, *Analysis of Interdigital Surface Wave Transducers by Use of an Equivalent Circuit Model*, IEEE Trans. on Microwave Theory and Techniques, **MTT-17** (1969), 856-864
- [21] R.H. Tancrell, M.G. Holland, *Acoustic Surface Wave Filters*, Proc. IEE, **59** (1971), 393-410

- [22] K. Beck, *Induktive Anregung und Detektion von Oberflächenwellen: Entwicklung und Anwendung eines neuen Konzepts für die Gassen-sorik*, Dissertation, Inst. f. Angewandte Physik, Universität Heidelberg (1999)
- [23] J. Hoffmann, *Immunosensorik mit Akustischen Oberflächenwellen*, Diplomarbeit, Inst. f. Angewandte Physik, Universität Heidelberg (1999)
- [24] D.P. Morgan, *Surface-Wave Devices for Signal Processing*, Studies in Electrical and Electronic Engineering 19, Elsevier, New York (1985)
- [25] K. Nakamura, M. Kazumi, H. Shimizu, *SH-type and Rayleigh-type surface waves on rotated Y-cut LiTaO₃*, IEEE Ultrasonics Symp. Proc. (1977), 819-822
- [26] B.A. Auld, *Acoustic fields and waves in solids*, Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar (1990)
- [27] J. Freudenberg, *Oberflächenwellen-Immunosensoren für den Betrieb in aggressiven Flüssigkeiten*, Dissertation, Kirchhoff Institut für Physik, Universität Heidelberg (2000)
- [28] A.E.H. Love, *Some Problems of Geodynamics*, Cambridge Univ. Press (1911)
- [29] J. Wagner, *Mikrostrukturen*, Diplomarbeit, Inst. f. Angewandte Physik, Universität Heidelberg (1998)
- [30] Chevron Phillips Chemical Company; Technical Datasheet, CPChem, 1997.
- [31] Industrie Report: *Synthetische Schmierstoffe*, Mobil Schmierstoff GmbH, 1999.
- [32] R.C.Hardy, R.L.Cottingham, , J.res. National Bureau of Standards 42, **42** (1949), 573
- [33] U. Ravi, P. Laurat, J. Klein, *Fluidity of water confined to subnanometre films*, Nature, **413** (2001), 51-54
- [34] J.N. Israelachvili, *Measurement of the viscosity of liquids in very thin films*, J. Colloid Interf. Sci., **110** (1986), 263-271

- [35] R.G. Horn, D.T. Smith, Haller, *Surface forces and viscosity of water measured between silica sheets*, Chem. Phys. Lett., **162** (1989), 404-408
- [36] I.Y. Sokolov, G.S. Henderson, F.J. Wicks, *Pseudo-non-contact AFM imagin?*, Appl. Surf. Sci., **140** (1999), 362
- [37] A. Opitz, S.I.-U. Ahmed, J.A. Schäfer, M. Scherge, *Friction of thin water films: a nanotribological study*, Surf. Science., **504** (2002), 199-207
- [38] *dtv-Atlas zur Chemie*, deutscher Taschenbuchverlag München, 6.Auflage (1992)

Danksagung

Zum Gelingen einer wissenschaftlichen Arbeit sind materielle wie ideelle Faktoren notwendig. Allen denen die den richtigen ideellen wie materiellen Nährboden dieser Arbeit lieferten sei hier mein Dank ausgesprochen.

Insbesondere gilt mein Dank:

- Herrn Prof. Dr. S. Hunklinger für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, das in mich gesetzte Vertrauen, seine Anregungen und seine Unterstützung auch in schwierigen Momenten.
- Der Firma Apcos für die Finanzierung dieser Arbeit.
- Herrn Dr. Manfred von Schickfus für die gute Zusammenarbeit und für die vielen fruchtbaren Diskussionen und Anregungen. Im Besonderen danke ich ihm für die menschliche Arbeitsatmosphäre, die er in seiner Gruppe stets aufrecht zu erhalten wußte.
- Meinen Kollegen Dr. Jens Wagner, Cheng Ping Luo, Swen Rupp, Martin Philipp, Dr. Claus Müller und Susanne Wilms für die sehr freundschaftliche Zusammenarbeit, auch bei vielen interessanten Experimenten außerhalb des Bereichs der Sensorik. Hervorheben möchte ich an dieser Stelle Susanne Wilms, die für einige der in dieser Arbeit aufgenommenen Messungen verantwortlich zeichnet, Jens Wagner für die kritische Durchsicht des Manuskriptes und Claus Müller, der mir beim Zusammenschreiben tatkräftig zur Seite stand.
- Der mechanischen Werkstatt für die Realisierung vieler Meßapparaturen auch unter Berücksichtigung meiner teils schwer zu erfüllenden Terminwünsche. Hervorzuheben ist an dieser Stelle Herr S. Spiegel, der bei der Verwirklichung fast aller Apparaturen maßgeblich beteiligt war.

- Der elektronischen Werkstatt, welche die elektronische Seite der Apparaturen übernahm. Für die unzähligen montierten SMA-Stecker und seine konstruktiven Ratschläge danke ich besonders Herrn P. Frauenfeld.
- Herrn V. Schultheiß und Herrn T. Wolf, die äußerst gewissenhaft für die Herstellung der Sensoren im Reinraum zuständig waren. Gerne werde ich an die Gespräche mit Herrn Schultheiß zurückdenken, der immer für einen da war, wenn es mit der Arbeit nicht voran ging.
- Frau H. Putlitz, die einerseits immer freundlich Auskunft geben konnte, wenn man offene Fragen zur Verwaltung hatte und andererseits die Formalitäten bei Bestellungen erledigte.
- Der Firma Fuchs Petrolub A.G. in Mannheim, die die verwendeten Ölproben bereitstellte. Für wertvolle Ratschläge in allen Bereichen der Schmierungstechnik gilt mein Dank Herrn Dr. C. Seyfert und für die Herstellung und Charakterisierung verschiedenster Öle, Additivgemische und Motorölformulierungen Herrn S. Müller.
- Thomas Reisig, Branca Gavrilovic, Nina Sassani und Ruprecht Koselleck, ohne deren tatkräftige Unterstützung bei der Durchsicht und Korrektur des Manuskriptes ich meine Arbeit nicht in dieser Form hätte fertigstellen können.
- Herrn Dr. Lennhard Pfeil für die geistige Unterstützung über fast die gesamte Dauer dieser Arbeit

Meine Eltern haben meine Familie und mich in den zurückliegenden drei Jahren vorbehaltlos unterstützt, so daß ihnen ein besonderer Dank gebührt. Meine Frau Teresa hatte eine fast unendliche Geduld mit mir und meiner Arbeit. Ich werde nicht vergessen, was sie zum Gelingen dieses Vorhabens geleistet hat.

Schließlich möchte ich meinen beiden Kindern Adela und Francisco danken. Ohne die klugen Ratschläge meines Sohnes hätte diese Arbeit noch länger auf sich warten lassen oder wäre gar nicht erschienen. Meine Tochter, schön wie der Morgenstern, ließ mich, durch ihr noch zahnloses Lachen, immer wieder die Last des Schreibens vergessen.

