

MASTER-THESIS

Thema:

„Entwicklung und Aufbau eines NMR Sensorprototypen zur Charakterisierung von Klebeverbindungen“

Fakultät für Ingenieurwissenschaften

Studiengang Mikro- & Telekommunikationselektronik

Stopp, Philipp

Matrikelnummer: 3521567

Betreuer: M. Sc. Hendrik Theado
Fraunhofer Institut für zerstörungsfreie Prüfverfahren
Campus E3 1, 66123 Saarbrücken

Referent: Prof. Dr.-Ing. Bernd Valeske

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Dietmar Brück
Hochschule für Technik und Wirtschaft des Saarlandes
Goebenstraße 40, 66117 Saarbrücken

Saarbrücken, 18.12.2014

Vorwort:

Die vorliegende Arbeit mit dem Thema „Entwicklung und Aufbau eines NMR Sensorprototypen zur Charakterisierung von Klebeverbindungen“ entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als studentische Hilfskraft am Fraunhofer Institut für zerstörungsfreie Prüfverfahren (IZFP) in Saarbrücken. Sie dokumentiert meine Abschlussarbeit des Masterstudienganges Elektrotechnik in der Vertiefungsrichtung Mikro- und Telekommunikationselektronik an der Hochschule für Technik und Wirtschaft des Saarlandes. Dank gilt dem Fraunhofer IZFP besonders dem Leiter der Abteilung Prototypenbau, Herr Werner Bähr sowie dem Teamleiter Martin Schuppmann die es mir ermöglichten, diese Arbeit im Rahmen meiner Tätigkeit als studentische Hilfskraft zu schreiben. Mein besonderer Dank gilt Herrn Hendrik Theado, der mich während der gesamten Arbeit unterstützt hat und mir bei Problemstellungen mit Rat zur Seite stand. Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Dr.-Ing. Bernd Valeske der mir seitens des IZFP das Thema für die Abschlussarbeit zur Verfügung gestellt hat und mich während der Arbeit seitens der Hochschule betreut hat. Dank gilt auch Herrn Prof. Dr.-Ing. Dietmar Brück, der mich seitens der Hochschule als Zweitkorrektor betreut und mit für die Bewertung dieser Arbeit zuständig ist.

Erklärung:

Hiermit erkläre ich, Philipp Stopp, geboren am 21.01.1990, dass die vorliegende Arbeit von mir, ohne fremde Hilfe, angefertigt wurde. Inhalte aus fremden Quellen, die direkt oder indirekt von mir zitiert worden sind, wurden als solche kenntlich gemacht. Außerdem versichere ich, dass ich keine Literatur, außer der im Literaturverzeichnis angegebenen verwendet habe. Diese Versicherung bezieht sich sowohl auf Textinhalte, Abbildungen sowie Tabellen. Die vorliegende Arbeit wurde noch nicht im Rahmen eines anderen Prüfungsverfahrens eingereicht.

Saarbrücken, 18.12.2014

Stopp, Philipp

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung und Zielsetzung	1
2	Einführung in die NMR.....	2
2.1	Grundlagen [1] [2] [3] [4].....	2
2.1.1	Kerndrehimpuls und magnetisches Moment	2
2.1.2	^1H Kerne im äußeren Magnetfeld	4
2.1.3	NMR Impuls-Anregung.....	8
2.1.4	NMR-Pulsanregung und Relaxation	10
2.2	NMR Aufsatztechnik [4] [6].....	16
3	Magnetkreis	20
4	Mechanische Konstruktion	25
4.1	Aufbau des Prüfkopfes.....	25
4.2	Probentisch	28
5	Auslegung des Sende-/Empfangskreis.....	32
5.1	Spice Simulation des Prüfkopfkreises	36
5.2	Simulations- und Messwerkzeuge zur Bestimmung des Feldverlaufs.....	40
5.2.1	Spulensimulation mit FEMM; Simulationswerkzeug FEMM.....	42
5.2.2	Magnetfeld Messplatz	44
5.3	Simulativer und experimenteller Aufbau verschiedener Spulenansätze	46
5.3.1	Zylinderspule.....	46
5.3.2	Pancake-Spule.....	53
5.4	Finale Spulenkonfiguration	56
5.5	Anpassung der Sendepulse an den Prüfkopf.....	59
6	Messungen an „einfachen“ Proben	68
6.1	Vergleichsmessung an verschiedenen Stoffen	72
6.2	Einfluss der Repetition-Time.....	75
7	Aufrüsten des NMR-Systems mit einer 2kW-Leistungsendstufe.....	77
8	Lage und Ausdehnung des sensitiven Volumens.....	84
8.1	Grundlagen der Schichtauflösung.....	84
8.2	Messung an Prüfkörpern mit Schichtaufbau	88
8.3	Verbesserung der Schichtauflösung durch Probentisch	90
8.3.1	Genauere Bestimmung der Lage des sensitiven Volumens.....	91
8.3.2	Dicke des sensitiven Volumens.....	92

8.3.3	Messreihe zum Durchlaufen mehrschichtiger Proben	94
9	Messungen an Klebstoff	98
9.1	Dämpfung durch CFK-Platten	98
9.2	Messung an 2k-Epoxidklebstoff.....	108
9.2.1	Messung an Komponenten des 2K-Klebstoffs	110
9.2.2	Aushärteverlauf von 2k-Epoxydharz.....	112
10	Optimierung des Magnetkreises.....	122
10.1	Magnetkonzept zur Optimierung der Schichtauflösung.....	123
10.2	Magnetkonzept zum Erzeugen großvolumigen sensitiven Volumens.....	128
11	Zusammenfassung und Ausblick.....	132
Anlage:	140

1 Einführung und Zielsetzung

In der heutigen Zeit werden in der Industrie, vor allem im Bereich des Automobilbaus immer häufiger Klebeverbindungen eingesetzt. Um die Qualität und insbesondere die Aushärtung der dort eingesetzten Klebungen zu untersuchen, soll im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, ob und in welchem Maß sich die NMR-Aufsatztechnik eignet, um entsprechende Signale aus dem Klebstoff bzw. aus einer Klebefuge zu erhalten die eine Aussage darüber zulassen. Bei den dort eingesetzten Klebstoffen handelt es sich meist um ein bzw. zwei Komponenten Polyurethan- sowie Epoxidklebstoffe, welche aufgrund ihrer Zusammensetzung beide eine NMR-Signatur aufweisen müssten.

NMR-Prüfverfahren nutzen dabei die physikalische Eigenschaft von gewissen Stoffen aus, um Signale aus diesen zu gewinnen. Speziell in der Aufsatz-NMR wird hierzu der Wasserstoff ^1H verwendet und dieser zur Signalerzeugung angeregt. Damit lassen sich nicht nur Signale aus Wasser gewinnen sondern auch aus vielen weiteren Stoffen und Polymeren, darunter auch aus den oben genannten Klebstoffen.

Im Rahmen dieser Arbeit soll nun ein NMR Sensorprototyp zur Charakterisierung von Aushärteverläufen in Klebungen entwickelt und konstruiert werden. Dieser sollte eine möglichst feine Schichtauflösung besitzen um möglichst innerhalb einer dünnen Klebefuge messen zu können. Dazu sollte die Dicke des sensitiven Volumens möglichst die gleich Größenordnung wie die Klebefuge besitzen.

Dabei wird auf einem bereits bestehenden Magnetkonzept aufgebaut und sich Schritt für Schritt einem fertigen Sensoraufbau angenähert. Hierzu muss zunächst eine mechanische Konstruktion des Prüfkopfes erfolgen, bevor anschließend ein, zum Magnet passender Sende- und Empfangskreis ausgelegt werden kann. Für diese Entwicklung standen mir neben einem Arbeitsplatz und Simulationswerkzeugen wie FEMM, LTSpice diverse Mess- und Laborgeräte zur Verfügung.

Zielsetzung der Arbeit ist, einen NMR-Sensorprototyp so auszulegen, dass dieser zum einen genügend Signal aus Klebstoff liefert und zum anderen über eine ausreichend feine Schichtauflösung verfügt.

Dazu wird zunächst in Kapitel 2 eine Einführung in die physikalischen Grundlagen der Kernspinresonanz sowie in die NMR-Aufsatztechnik gegeben. Kapitel 3 beschäftigt sich danach mit dem, zur Prüfkopfkonstruktion zur Verfügung stehenden Magnetsystem, bevor in Kapitel 4 die mechanische Konstruktion des Prüfkopfes sowie des dabei entstandenen Probenstückes erläutert wird. In Kapitel 5 wird sich anschließend mit der Dimensionierung sowie Auslegung eines geeigneten Sende- und Empfangskreis befasst, bevor im Anschluss daran in Kapitel 6 mit der eigentlichen NMR-Messung begonnen wird. Für den Einsatz an elektrisch Leitenden und somit dämpfenden Medien muss zusätzlich die Sendeleistung der NMR-Elektronik erhöht werden, worauf in Kapitel 7 näher eingegangen wird. Danach wird sich in Kapitel 8 mit der Lage sowie Ausdehnung des sensitiven Bereiches befasst und näher auf eine mögliche Schichtauflösung des Prüfkopfes eingegangen. In Kapitel 9 wird sich anschließend mit dem eigentlichen Klebstoff befasst. Dafür wurden anhand eines 2k-Klebstoffes die daraus gewonnenen Signale analysiert sowie dessen Aushärteverlauf mit dem Prüfkopf untersucht. Im letzten Kapitel werden anschließend mögliche Alternativen sowie

Optimierungsansätze bezüglich des Magnetkreises aufgezeigt und diese in der Simulation auf ihre Tauglichkeit geprüft.

2 Einführung in die NMR

2.1 Grundlagen [1] [2] [3] [4]

Die magnetische Kernresonanz (nuclear magnetic resonance, kurz NMR) beruht auf der Tatsache, dass Atomkerne die einen Eigendrehimpuls bzw. Spin besitzen aufgrund ihres magnetischen Moments in einem Magnetfeld nur gewisse quantenmechanische Zustände annehmen können. Hierzu geht man in der klassischen Betrachtungsweise davon aus, dass durch die Eigenrotation der Kerne ein magnetisches Moment verursacht wird. Dies wird in NMR Analyseverfahren eingesetzt um Rückschlüsse auf z.B. die Zusammensetzung, Struktur und molekulare Beweglichkeit einer Probe schließen zu können.

2.1.1 Kerndrehimpuls und magnetisches Moment

Rund 2/3 der in der Natur vorkommenden Elemente und deren Isotope besitzen einen Kerndrehimpuls P , was in der vereinfachten Betrachtungsweise als eine Eigenrotation um die Kernachse verstanden werden kann.

Dieses Phänomen wird allgemein auch als Kernspin bezeichnet und ist abhängig von der jeweiligen Spinquantenzahl I des entsprechenden Atomkerns.

$$P = \sqrt{I * (I + 1)} \hbar \quad (2-1)$$

\hbar : *reduziertes Plancksches Wirkungsquantum*

Hierbei kann die Spinquantenzahl in 1/2 Schritten Werte von $I = 0, 1/2, 1, \dots, 6$ annehmen. Einige Beispiele für Stoffe und ihre Spinquantenzahl sind in Tabelle 1 aufgeführt. Besitzt ein Kern eine Spinquantenzahl von Null, so besitzt dieser keinen Kernspin und somit keinen Drehimpuls.

Das durch den Drehimpuls erzeugte magnetische Moment μ steht hierbei in einem proportionalen Verhältnis zum Kerndrehimpuls P . Als Proportionalitätsfaktor zwischen den beiden vektoriellen Größen steht hierbei das atom- und kerncharakteristische gyromagnetische Verhältnis γ (Vgl. Tabelle 2-1).

$$\mu = P * \gamma \quad (2-2)$$

Durch die Rotation des Atomkerns um seine Kernachse, besitzt dieser bewegte Ladungsträger, die ähnlich wie ein Strom durch eine Spulenwicklung ein magnetisches Moment erzeugen. Der daraus resultierende magnetische Dipol kann zur Veranschaulichung zu einem einfachen Stabmagneten vereinfacht werden. Dies soll in folgender Abbildung veranschaulicht werden.

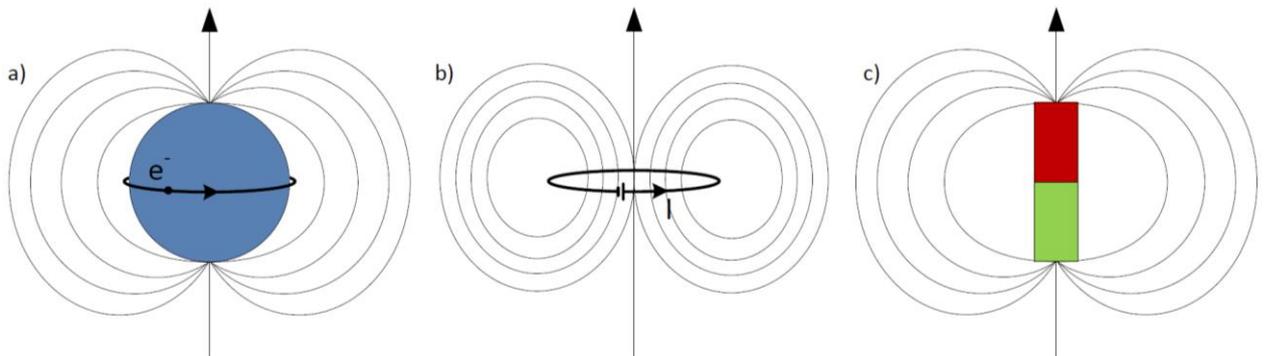


Abbildung 2-1: a) zeigt einen Atomkern mit angedeuteter bewegter Ladung. b) zeigt eine vergleichbare stromdurchflossene Leiterschleife. c) Vereinfachte Darstellung eines Atomkerns als mag. Dipol (Stabmagnet)

Nicht jeder Kern besitzt einen solchen Spin und ein daraus resultierendes magnetisches Moment. Nur ca. 2/3 der in der Natur vorkommenden Elemente besitzen eine ungerade Anzahl an Kernteilchen und somit einen nach außen sichtbaren Kernspin. Diese sind u.a. ^1H , ^{13}C , ^{19}F ,...

Die gyromagnetische Konstante γ ist dabei ein direktes Maß für die Empfindlichkeit eines Stoffes und gibt an, wie gut ein Stoff im NMR-Experiment untersucht werden kann [5].

Folgende Tabelle zeigt einige Atomkerne mit ihren dazugehörigen, für die NMR-Analyse relevanten Stoffeigenschaften.

Kern	Spinquantenzahl /	Natürliche Häufigkeit [%]	gyromag. Verhältnis γ [$10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$]
^1H	1/2	99,9885	26,7522
^2H	1	0,0115	4,1066
^{11}B	3/2	80,1	8,5847
^{12}C	0	98,9	-
^{13}C	1/2	1,07	6,7283
^{31}P	1/2	100	10,8394

Tabelle 2-1: NMR-spezifische Stoffeigenschaften für verschiedene Kern-Isotope.[2]

Der in der ^1H -NMR analysierte Wasserstoff (^1H) tritt nicht nur mit einer 99,985% natürlichen Häufigkeit auf, sondern besitzt mit $26,75 \cdot 10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}$ ein recht hohes gyromagnetisches Verhältnis.

Liegt die Probe ohne ein äußeres Magnetfeld und im thermischen Gleichgewicht vor, so sind die magnetischen Kernmomente beliebig orientiert. Aufgrund der statistischen Verteilung ist die Summe der einzelnen Magnetmomente und der daraus resultierende Gesamtmagnetisierungsvektor \vec{M} gleich Null.

$$\vec{M} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2-3)$$

2.1.2 ^1H Kerne im äußeren Magnetfeld

Wird eine Probe, die einen Spin besitzt, nun in ein statisches Magnetfeld B_0 eingebracht, so können die Atomkerne aufgrund ihres Drehimpulses und des daraus resultierenden magnetischen Moments, nicht jeden beliebigen Zustand in diesem statischen Magnetfeld annehmen. Kerne, wie der hier untersuchte Wasserstoff ^1H können aufgrund ihrer Spinquantenzahl von $\frac{1}{2}$ in einem statischen Magnetfeld genau zwei mögliche Zustände besetzen. Dies ergibt sich aus der Orientierungsquantenzahl m die allgemein folgende Werte annehmen kann: $m = 1, 1-1, \dots -1$. Daraus ergeben sich für ^1H -Wasserstoff $m = +\frac{1}{2}$ sowie $m = -\frac{1}{2}$.

Durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes, orientieren sich die ^1H -Wasserstoffkerne entsprechend ihrer beiden möglichen Zustände parallel bzw. antiparallel zu diesem aus, was in Abbildung 2-2 vereinfacht dargestellt ist. Die Kerne richten sich jedoch in der Realität nicht statisch in diesen Richtungen aus sondern zeigen eher eine Tendenz in diese Richtung.

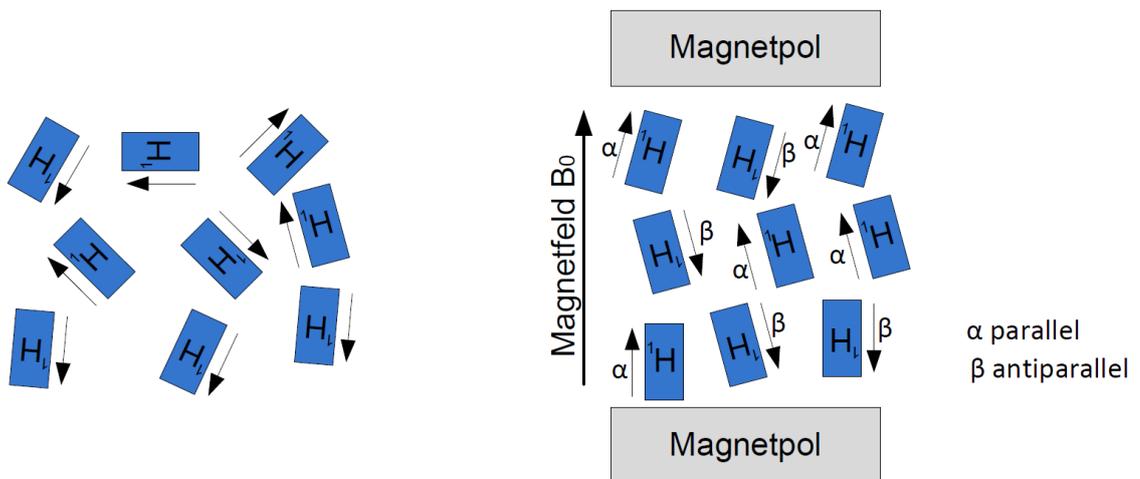


Abbildung 2-2: Vereinfacht dargestellte Wasserstoffatome, links ohne und rechts mit angelegtem äußerem Magnetfeld. a) Statistische Verteilung der Kerne. b) Ausrichtung der Kerne am äußeren Magnetfeld.

Wird ein solcher Atomkern in ein äußeres Magnetfeld eingebracht, richtet sich dieser jedoch nicht nur entsprechend der beiden erlaubten Zustände parallel oder antiparallel aus, sondern beginnt um den Feldvektor des B_0 -Feldes zu präzedieren. Die sich dabei einstellende Frequenz der Präzession wird als Larmorfrequenz ω bezeichnet, und ist abhängig vom gyromagnetischen Verhältnis γ des Kerns sowie der Magnetfeldstärke B des statischen Magnetfeldes.

$$\omega = \gamma * B \quad (2-4)$$

Ergänzt man also die in Abbildung 2-2 gezeigten möglichen Ausrichtungen um diese Präzession ergibt sich der in folgender Abbildung gezeigte Doppelrotationskegel. Dieser zeigt die Präzession eines parallel und eines antiparallel ausgerichteten Kerndrehimpulses P um den Vektor des statischen Magnetfeldes.

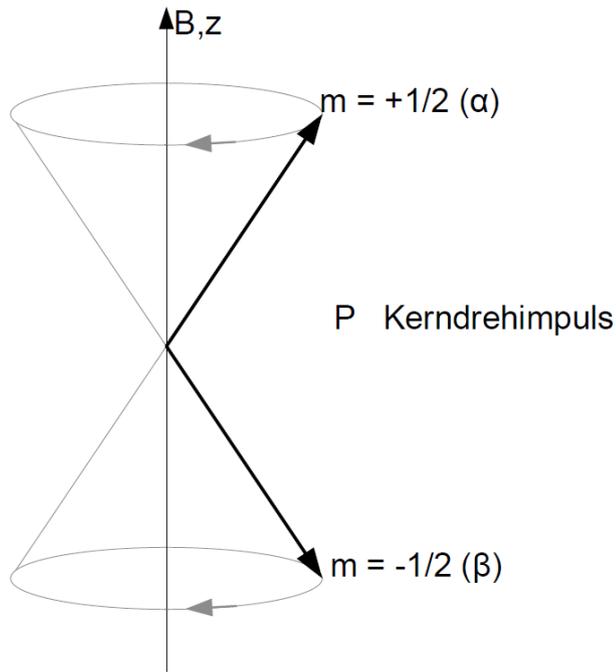


Abbildung 2-3: Doppelpräzisionskegel. Mögliche Zustände eines ^1H -Kerns im äußeren Magnetfeld mit α parallel und β antiparallel zum B-Feld ausgerichtet.

Der Vektor des magnetischen Moments \mathbf{M} lässt sich hierbei in die beiden Komponenten Längsmagnetisierung \mathbf{M}_z und Quermagnetisierung \mathbf{M}_{xy} zerlegen, was in Abbildung 2-4 für einen parallel ausgerichteten Spin aufgezeigt ist.

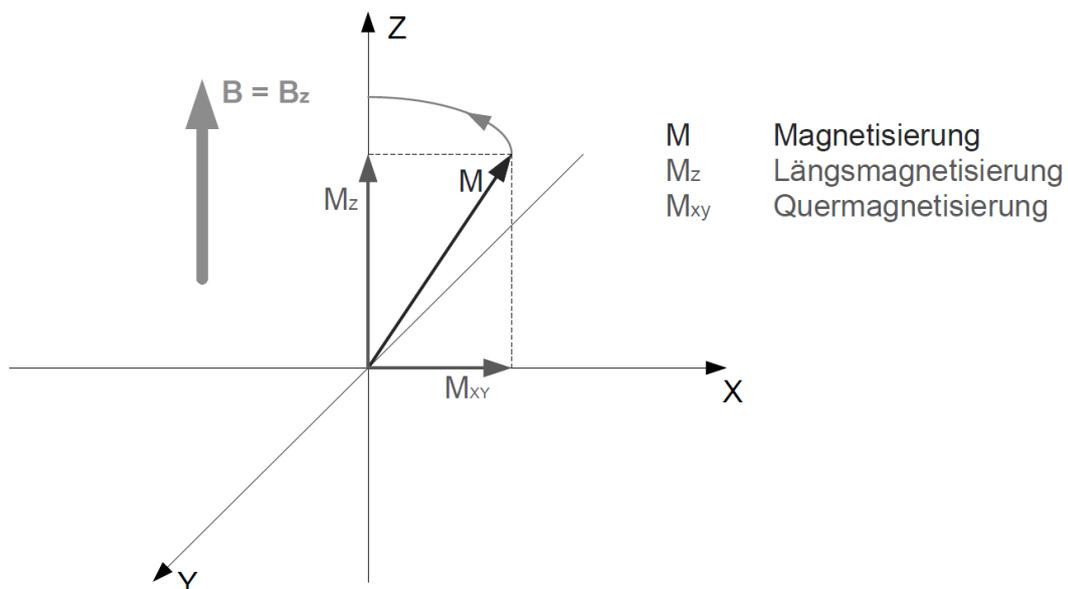


Abbildung 2-4: Zerlegung des Magnetisierungsvektors in seine Längs- sowie Querkomponente für einen parallel zum B_0 -Feld ausgerichteten Spinvektor.

M_z bezeichnet hierbei den Längsanteil der Magnetisierung, wohingegen M_{xy} den Queranteil beschreibt.

Fasst man nun die Gesamtzahl, der in einer Probe befindlichen Spins zusammen und addiert diese auf, so ergibt sich daraus die Gesamtmagnetisierung M_0 der Probe. Diese setzt sich aus der Summe der Einzelmomente der jeweiligen Spins zusammen. Um dies zu verdeutlichen, wurde in Abbildung 2-2 ein Dopplerrotationskegel mit einer Vielzahl an Spins aufgezeigt. Auf diesem Kegel besetzen die Spins mit ihrer unterschiedlichen Phasenlage beide möglichen Kegelhälften.

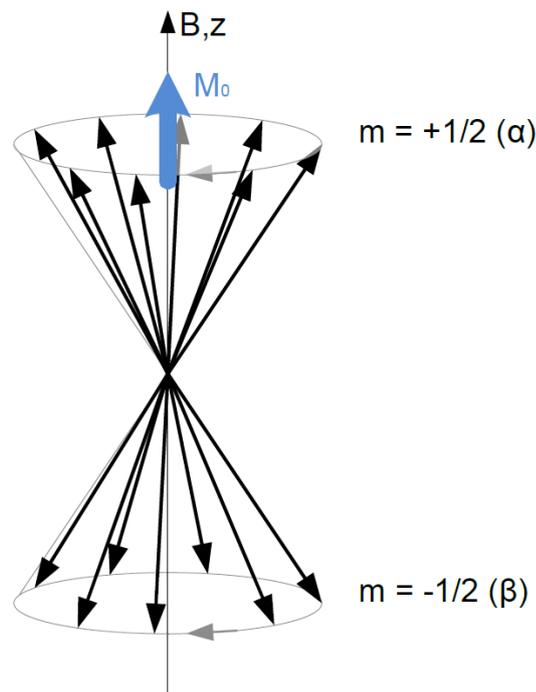


Abbildung 2-5: Verteilung von N Kernen auf Doppelrotationskegel. Makroskopische Magnetisierung in Feldrichtung da $N_\alpha > N_\beta$.

Während sich die Anteile der Quermagnetisierung M_{xy} aufgrund der unterschiedlichen Phasenlage der einzelnen Spins zueinander auslöschen, addieren sich die Anteile der Längsmagnetisierung M_z zu einem von Null verschiedenen makroskopischen Magnetisierungsvektor M_0 in Feldrichtung.

$$\sum M_{xy} = 0 \quad (2-5)$$

$$\vec{M} = \vec{M}_0 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ M_z \end{pmatrix} \quad (2-6)$$

Aufgrund der Boltzmann-Verteilung ergibt sich eigentlich eine Gleichverteilung der beiden möglichen Zustände (parallel, antiparallel) und somit ebenfalls eine Auslöschung. Jedoch sind diese nur beinahe gleich stark ausgeprägt. Es herrscht ein geringer Überschuss an parallel ausgerichteten Momenten. Dieser geringe Überschuss führt zur oben bereits erwähnten Magnetisierung M_0 in B_0 -Feldrichtung.

2.1.3 NMR Impuls-Anregung

Diese oben beschriebenen Eigenschaften der Spins in einem statischen Magnetfeld werden nun im NMR-Experiment ausgenutzt, um Informationen über das zu prüfende Medium zu erhalten. Hierzu wird zusätzliche Energie in Form eines HF-Pulses in das System eingebracht, um die rotierenden Spins aus ihrer Gleichgewichtslage abzulenken. Damit dies geschieht, muss die Frequenz des eingestrahlten Feldes der dort vorherrschenden Larmorfrequenz entsprechen.

$$\omega_{HF} = \omega_{Spin} \quad (2-7)$$

Ist diese Bedingung erfüllt, treten die Atomkerne in Wechselwirkung mit dem eingestrahlten B_1 -Feld und verlassen ihren energetischen Gleichgewichtszustand. Dabei klappt der Vektor der Magnetisierung aus seiner parallel zum B_0 -Feld liegenden Gleichgewichtslage.

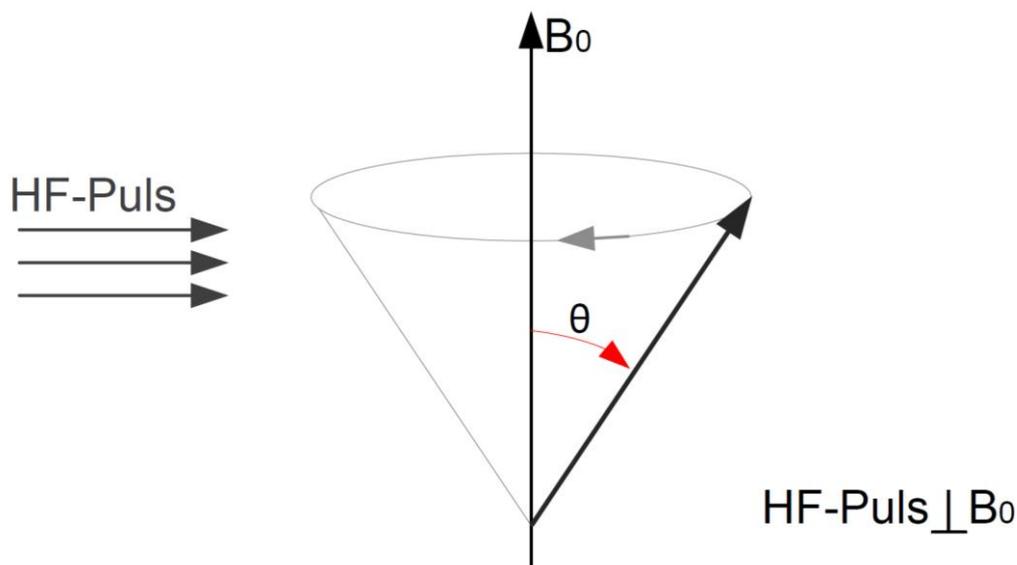


Abbildung 2-6: Umklappen des makroskopischen Magnetisierungsvektors mittels HF-Puls.

Nach Abschalten des HF-Pulses ist der Magnetisierungsvektor M um den Winkel θ aus seiner Gleichgewichtslage abgelenkt. Dieser Winkel, um den bei einer Anregung der Magnetisierungsvektor aus seiner Gleichgewichtslage abgelenkt wird, bezeichnet man als Flip-Winkel. Die Kunst besteht nun darin, die Spins mit einem orthogonal zum B_0 -Feld stehenden HF-Puls so anzuregen, dass diese um

den gewünschten Flip-Winkel aus ihrer Gleichgewichtslage kippen. Der Flip-Winkel θ wird hierbei von der Energie des eingestrahlten Pulses bestimmt, welche wiederum durch die Pulsdauer sowie der Amplitude des HF-Pulses bestimmt wird.

Für den Magnetisierungsvektor \vec{M} ergeben sich nach der Anregung durch einen beliebigen Puls Komponenten in allen drei Raumrichtungen.

$$\vec{M} = \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} \quad (2-8)$$

Für die späteren NMR Messungen und Signalerzeugung sind speziell Flip-Winkel von 90° bzw. 180° von besonderer Bedeutung. Diese sind in folgender Abbildung neben einem beliebigen Flip-Winkel dargestellt.

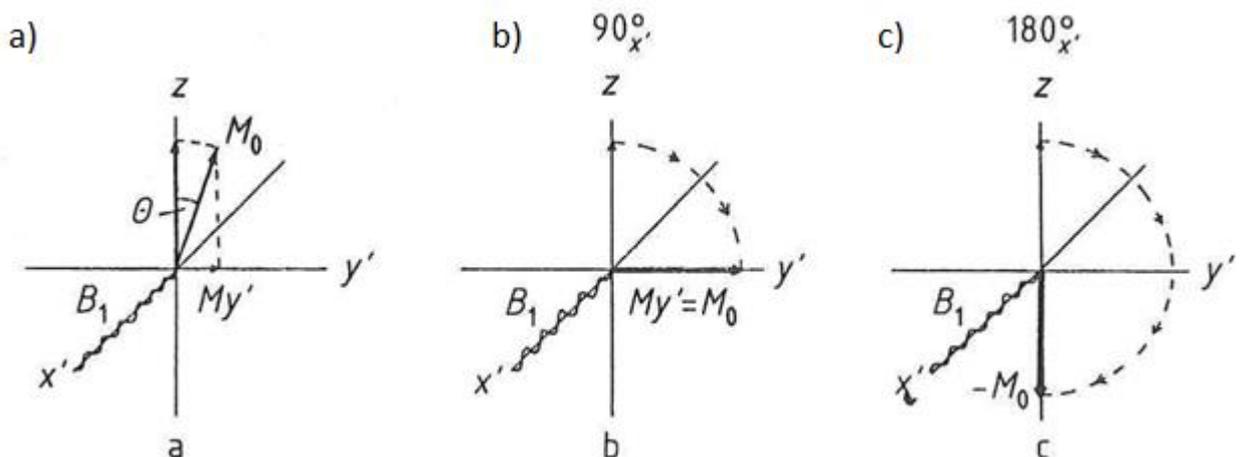


Abbildung 2-7: Winkel des Magnetisierungsvektors nach: a) beliebiger Anregung; b) 90° -Anregung; c) 180° -Anregung. Die Wellenlinie symbolisiert die Richtung des eingestrahlten B_1 -Feldes [1].

Wie der Abbildung 2-7 b) zu entnehmen ist, wird bei einer 90° -Anregung der Vektor des magnetischen Momentes soweit umgeklappt, dass dieser lediglich eine Komponente in der X, Y-Ebene besitzt. Der hierfür notwendige Puls mit seiner spezifischen Amplitude, Frequenz und Dauer wird passend zur daraus resultierenden Auslenkung als T90-Puls bezeichnet.

Bei einer solchen Anregung wird der Anteil der Längsmagnetisierung minimal und der Anteil der Quermagnetisierung maximal:

$$M_z = 0 \quad (2-9)$$

$$M_{x,y} = M_0 \quad (2-10)$$

Bei einem T180-Puls hingegen wird, analog zum T90-Puls, die Magnetisierung um 180° umgeklappt. Der Magnetisierungsvektor M_0 verlässt seine Gleichgewichtslage und klappt soweit um, dass dieser antiparallel zum B_0 -Feld bzw. zu seiner Ausgangslage steht. Der Vektor der Magnetisierung besitzt daraufhin keinen Anteil in Querrichtung und maximale Auslenkung antiparallel zum B_0 -Feld. (Vgl. Abbildung 2-7 c))

Für das einfache NMR-Experiment ist zunächst die T90-Anregung von Interesse. Nach der Anregung mittels T90-Puls rotieren die Spins im angeregten Bereich nicht nur mit der Larmorfrequenz in der XY-Ebene, sondern werden durch den Puls auch in Phase gebracht. Diese phasengleiche Rotation der Spins in der XY-Ebene ist ausschlaggebend für die spätere NMR-Signalerzeugung.

2.1.4 NMR-Pulsanregung und Relaxation

Für das einfache NMR-Experiment ist zunächst die 90° Anregung von Interesse. Nach der Anregung mittels T90-Puls rotieren die Spins im angeregten Volumen nicht nur mit der Larmorfrequenz in der XY-Ebene, sondern werden durch den Puls auch in Phase gebracht. (Vgl. Abbildung 2-7 b)).

Nach Anregung, mit einem T90-Puls, kehren die angeregten Atomkerne allmählich während des sogenannten Relaxationsprozesses in ihren Gleichgewichtszustand zurück und dephasieren. Dabei baut sich die parallel zum B_0 -Feld liegende Längsmagnetisierung M_z allmählich wieder auf und die Anteile der Quermagnetisierung $M_{x,y}$ verschwinden.

Hierbei unterscheidet man allgemein zwischen der longitudinalen und transversalen Relaxation, wobei sich die transversale Relaxation noch einmal in zwei unterschiedliche Relaxationsprozesse unterteilt.

Longitudinale Relaxation - T_1

Ist der Vektor des magnetischen Momentes mittels HF-Puls richtiger Frequenz, Stärke und Dauer komplett aus der Gleichgewichtslage in die X, Y-Ebene gekippt, so ist der Anteil der Längsmagnetisierung zunächst Null. Nach Abschalten des Sendepulses relaxieren die Spins allmählich wieder in ihren Gleichgewichtszustand in Feldrichtung zurück.

Bei der Längsrelaxation wird nun die Zeit gemessen, die von den Atomkernen benötigt wird, um nach einem T90-Puls aus ihrer Quermagnetisierung M_{xy} in den Zustand der Längsmagnetisierung M_z zurückzukehren. Diese für die Längsrelaxationszeit charakteristische Anstiegszeit wird als T_1 Zeit bezeichnet und gibt an, nach welcher Zeit 63% der Längsmagnetisierung wieder aufgebaut wurden. Diese exponentielle Zunahme der Längsmagnetisierung nach Abschalten der Anregung ist in Abbildung 2-8 gezeigt.

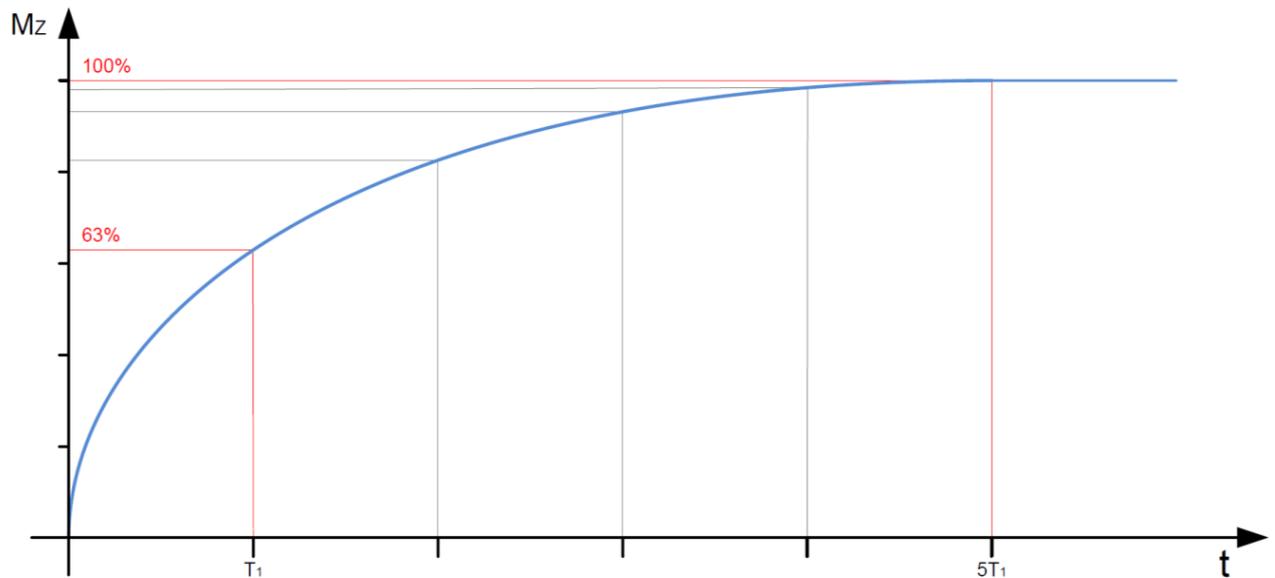


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung des longitudinalen Relaxationsprozess. Exponentieller Anstieg der Längsmagnetisierung M_z .

Transversale Relaxation - T_2^*

Während bei der longitudinalen Relaxation der Aufbau der Längsmagnetisierung bestimmt wird, ist die transversale Relaxation Maß für den Verlust der Quermagnetisierung. Dieses Abklingen wird durch das Dephasieren der einzelnen Kernspins zueinander verursacht, und wird allg. als freier Induktionszerfall bzw. Free Induction Decay (kurz FID) bezeichnet.

Ursache für das Dephasieren sind Inhomogenitäten im B_0 -Feld, die durch die Probe bzw. durch Fehler im Magneten verursacht werden. Durch diese geringfügigen Unterschiede in der Feldstärke rotieren die Spins mit minimal unterschiedlicher Frequenz in der X,Y-Ebene, und verlieren dadurch mit der Zeit ihre Phasengleichheit.

Da sich die Quermagnetisierung M_{xy} aus der Summe der einzelnen Magnetisierungen der Kerns zusammensetzt, nimmt diese mit zunehmendem Phasenversatz stetig ab. Dies ist in zweierlei Form in folgender Abbildung dargestellt.

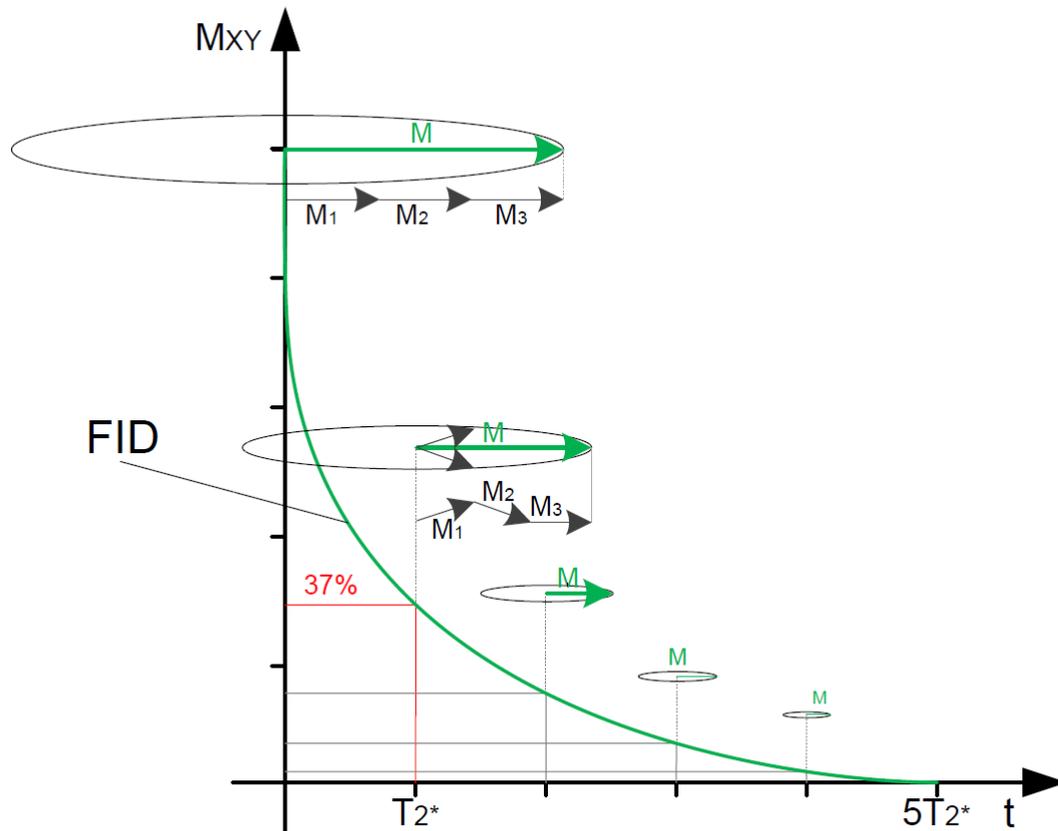


Abbildung 2-9: Free Induction Decay (FID). Zeitliche Abnahme der Quermagnetisierung nach einer T₉₀ Anregung.

Die für diese Abnahme charakteristische Zeit wird als T₂*-Zeit bezeichnet und gibt an, nach welcher Zeit die rotierende Quermagnetisierung auf einen Wert von 37% abgesunken ist.

Neben der für den FID charakteristischen Abklingzeit T₂* lässt sich über die Anfangsamplitude, bzw. über die Fläche der dazugehörigen FFT, eine Aussage über die Anzahl der Protonen bzw. deren Dichte im Prüfmedium treffen.

Das Signal folgt hierbei einem exponentiellen Verlauf, der im Idealfall durch folgende Formel beschrieben werden kann:

$$M_{X,Y} = M_0 * e^{\frac{-t}{T_2^*}} \quad (2-11)$$

Jedoch sind diese Inhomogenitäten im Magnetfeld nicht die einzige Ursache für den Verlust an Quermagnetisierung. Ein weiterer Anteil wird durch Spin-Spin-Wechselwirkungen erzeugt. Dieser Anteil ist jedoch deutlich geringer als der durch die Inhomogenitäten verursachte Anteil und geht in diesem Relaxationsprozess unter.

Um diesen Anteil zu extrahieren und unabhängig von dem zuvor beschriebenen Relaxationsprozesses (FID) zu messen, kann durch eine Pulssequenz die Spin-Spin-Relaxation mit der dafür charakteristischen Zeit T_2 bestimmt werden.

Transversale Relaxation - T_2

Um nun die zweite, für die Querrelaxationszeit charakteristische T_2 Zeit messtechnisch ermitteln zu können, muss eine Pulsfolge eingesetzt werden. Mit ihrer Hilfe ist es möglich die T_2 Zeit, die infolge der Spin-Spin Wechselwirkung entsteht zu ermitteln. Diese ist mit einem Einzelpuls nicht möglich, da diese Spin-Spin-Wechselwirkung im Relaxationsprozess des FIDs verloren geht.

Um nun die Spin-Spin-Wechselwirkung zu isolieren, kann durch geschicktes Umkehren des Dephasierens eine erneute Fokussierung in der M_{xy} Ebene generiert werden. Dieses durch die Refokussierung erzeugte Maximum wird als Spin-Echo bzw. Hahn-Echo bezeichnet.

Hierbei wird, wie auch schon zuvor beschrieben, der Magnetisierungsvektor in die XY-Ebene geklappt und beginnt zu dephasieren. Dann wird jedoch nach einer gewissen Zeit τ ein T180-Puls eingestrahlt, welcher die Spins um 180 Grad dreht, und die Rotationsrichtung umkehrt. Dies hat den Effekt, dass die schneller rotierenden Spins nun den langsameren nacheilen und diese zum Zeitpunkt $2 \cdot \tau$ einholen. Diese erneute, kurzzeitige Phasengleichheit führt zu einem erneuten Maximum und zum damit verbundenen Spin-Echo Signal.

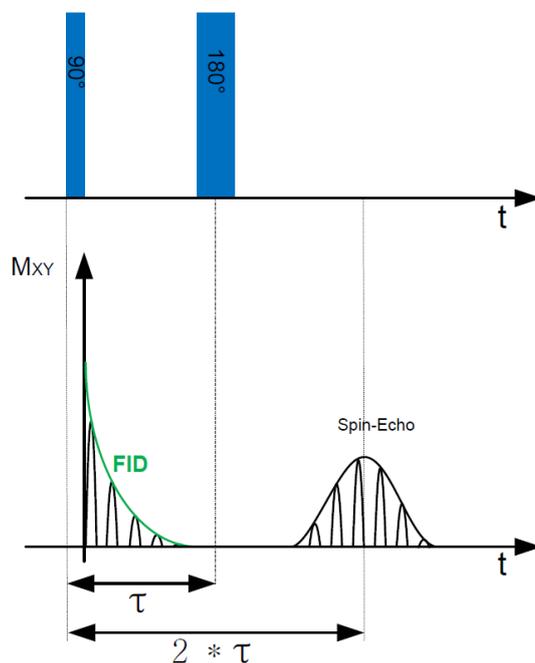


Abbildung 2-10: Hahn-Echo- bzw. Spin-Echo-Sequenz.

Durch diesen Umkehrtrick kann das durch die Inhomogenität verursachte Dephasieren eliminiert und der durch die Spin-Spin-Wechselwirkung erzeugte Anteil isoliert werden. Um dies besser zu

verdeutlichen, wird in folgender Abbildung das Dephasieren sowie das Refokussieren der Spins dargestellt.

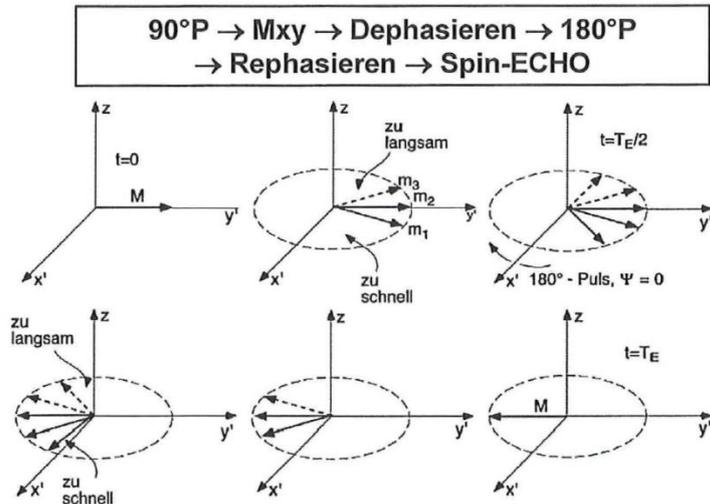


Abbildung 2-11: Dephasieren und Refokussierung der Spins zum Spin-Echo während einer Hahn-Echo-Sequenz [3].

Diese Messung mittels Hahn-Echo-Folge wird anschließend für verschieden lange T -Zeiten durchgeführt. Verbindet man anschließend die dabei aufgenommenen Spin-Echo-Amplituden miteinander, ergibt sich daraus ein exponentieller Abfall mit der dafür charakteristischen Zeit T_2 .

Eine Weiterentwicklung dieser Hahn-Echo-Sequenz ist die Carr-Purcell-Meiboom-Gill-Sequenz (kurz CPMG-Sequenz). Bei dieser wird nach einem T_{90} -Puls nicht nur ein T_{180} -Puls zur Refokussierung eingesetzt, sondern eine Mehrzahl solcher Refokussierungspulse.

Durch die Verwendung einer CPMG-Sequenz werden die unterschiedlich schnell drehenden Atomkerne mit jedem 180° Puls umgeklappt und zwischen den Pulsen erneut fokussiert. Alle zwei Tau kommt es dann zur einer neuen Fokussierung der einzelnen magnetischen Momente der Kerne und zu einem erneuten Maximum. Im Anschluss an das lokale Maximum dephasieren die Spins erneut, um dann mit dem nächsten T_{180} -Puls erneut umgeklappt und refokussiert zu werden. Legt man nun eine Kurve durch die so entstehenden Maxima, erhält man den durch die Spin-Spin-Wechselwirkungen erzeugten exponentiellen Abfall und die dazugehörige Relaxationszeit T_2 .

Abbildung 2-12 zeigt einen Ausschnitt einer solchen CPMG-Sequenz mit den entsprechenden Anrege-Pulsen, Echos und Relaxationszeiten. Bei dieser werden zunächst die Atomkerne mittels T_{90} -Puls aus ihrer Längsmagnetisierung M_z in die M_{xy} Ebene umgeklappt in der sie dann um die Z-Achse rotieren und dephasieren. Wie oben beschrieben, folgt anschließend eine Reihe T_{180} -Pulse um die Spins zu refokussieren. Hierbei können durchaus mehrere hunderte solcher T_{180} Pulse folgen.

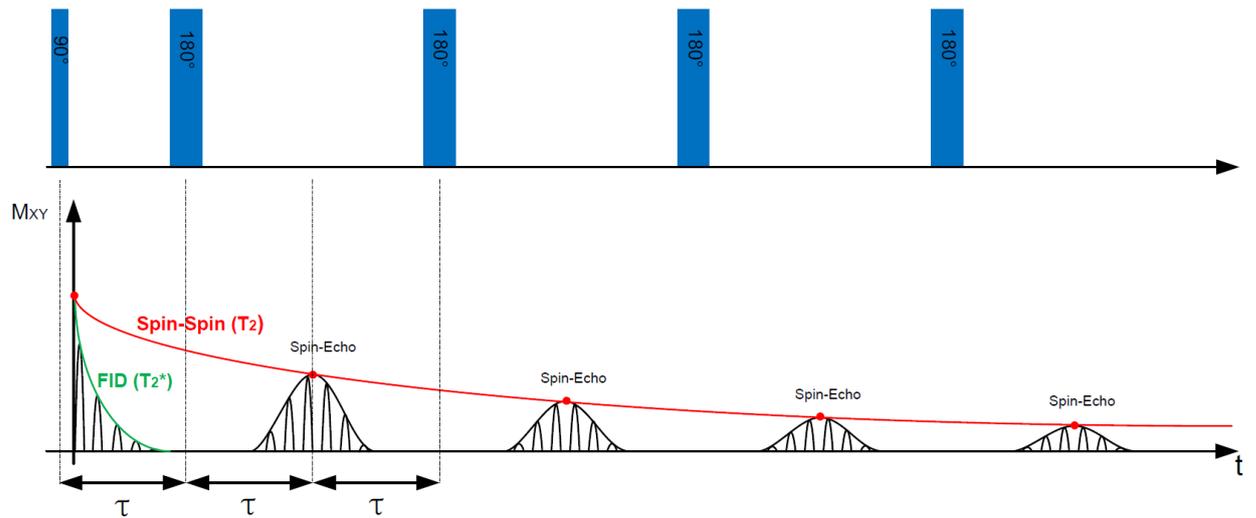


Abbildung 2-12: Aufbau einer CPMG Sequenz und die dabei erwarteten Echosignale.

Diese Relaxation und der Verlust an Quermagnetisierung wird durch Spin-Spin-Wechselwirkungen erzeugt, und gibt unter anderem Aufschluss über die molekulare Beweglichkeit, der in der Probe enthaltenen Wasserstoffatome. Über die Anfangsamplitude lässt sich außerdem ein Rückschluss auf die Wasserstoffdichte und somit den Stoff in der Probe ziehen.

Diese Art der NMR-Signalerzeugung wird in der Aufsatz-NMR eingesetzt, da zwei aussagekräftige Informationen (Amplitude, T_2 -Zeit) mit dieser Messung ermittelt werden können. Eine Messung des FID und der damit verbundenen T_2^* -Zeit ist vor allem in der Aufsatz-NMR schwierig, da dort der FID in die Totzeit nach dem T90 Sendepuls fällt und somit in dieser Anordnung nicht zu detektieren werden kann.

2.2 NMR Aufsatztechnik [4] [6]

Bei konventionellen, umschließenden NMR-Systemen wird, wie der Name bereits sagt, das zu prüfende Objekt ins Innere der Sensorgeometrie eingebracht. Solche umschließenden NMR-Systeme haben sich vor allem in der Medizintechnik (siehe Abbildung 2-13) sowie im Laboreinsatz (siehe Abbildung 2-14) etabliert. In solchen Systemen können unter anderem durch das Einbringen künstlicher Gradientenfelder sehr genaue, orts aufgelöste Bilder mit hohem Informationsgehalt erstellt werden. Darüber hinaus lassen sich mithilfe von NMR-Spektrometern Aussagen über die molekulare Struktur, die Zusammensetzung von Proteinen, sowie deren Wechselwirkung untereinander treffen. Somit ist es zum Beispiel möglich, den Inhalt einer Probe zerstörungsfrei zu ermitteln.

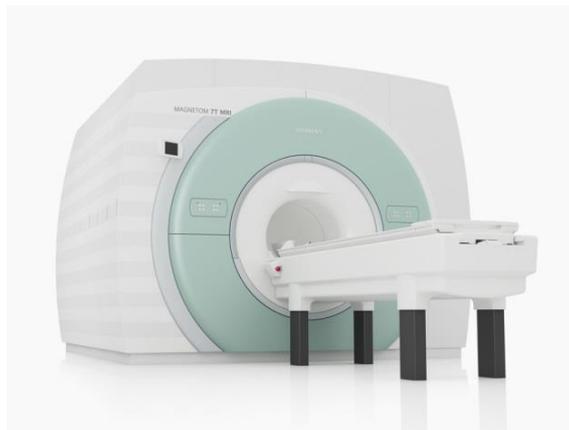


Abbildung 2-13: MAGNETOM 7T; Magnetresonanztomograph der Firma Siemens mit einer B_0 -Feldstärke von 7 Tesla[9].



Abbildung 2-14: Bruker Avance 600 MHz NMR-Spektrometer [11].

Auch in der Werkstoffcharakterisierung wurde das Potential der NMR längst erkannt. Auch hier ist die bildgebende NMR von großem Interesse, da dieses Messverfahren informationsreiche, orts aufgelöste Messergebnisse bereitstellt, die in der Werkstoffcharakterisierung von Interesse sind.

Ein wichtiges Problem bei der Charakterisierung von Werkstoffen mittels NMR ist die Probenkammer. Diese weist bei entsprechenden Laborgeräten nur wenige Kubikzentimeter auf, und ist somit für viele Prüfobjekte zu klein. Die Verwendung von größeren Probekammern, wie sie u.a. in der Medizin zum Einsatz kommen, ist aufgrund der hohen benötigten Energie und kurzen Relaxationszeiten bei Feststoff-NMR nur schwer möglich [6].

Weitere Nachteile der konventionellen NMR-Messsysteme für den Einsatz in der zerstörungsfreien Prüfung sind ihre Komplexität und Größe. Die hierfür notwendigen Magnetfelder lassen sich oft nur mittels supraleitender Magnete und großen Apparaturen erzeugen. Diese aufwendige Technik lässt sich nur schwer vor Ort einsetzen, was deren Einsatz außerhalb eines Labors unzuweckmäßig macht. Auch das Messen an Prüfobjekten, die von ihrer Größe her das Volumen der Probenkammer überschreiten oder sogar nur einseitig zugänglich sind, ist mit konventioneller, umschließender NMR-Technik nicht möglich. Entsprechende Proben müssen zunächst zerstört und zerkleinert werden, bis diese in die Probenkammer passen.

Abhilfe schafft hier die NMR in der Aufsatztechnik. Mit ihrer Hilfe ist es möglich NMR-Messungen außerhalb der Prüfkopfgeometrie, aber im Inneren der Probe durchzuführen. Damit können beliebig große Prüfobjekte zerstörungsfrei untersucht werden. Um nun also Messungen an Bauteilen durchzuführen, welche aufgrund ihrer Größe nicht in die Probenkammer gebracht werden können, bzw. nur einseitig zugänglich sind, stellt Aufsatz-NMR eine Alternative dar. Ein weiterer Vorteil ist die geringe Größe des Prüfkopfes. Durch diese geringe Größe, und durch die überschaubaren Zusatzkomponenten, lässt sich ein solcher Prüfkopf nicht nur im Labor, sondern auch außerhalb einsetzen. [10]

Abbildung 2-15 zeigt den unterschiedlichen gerätetechnischen Aufbau zwischen einem umschließenden NMR-System und einem solchen NMR-Prüfkopf in Aufsatztechnik.

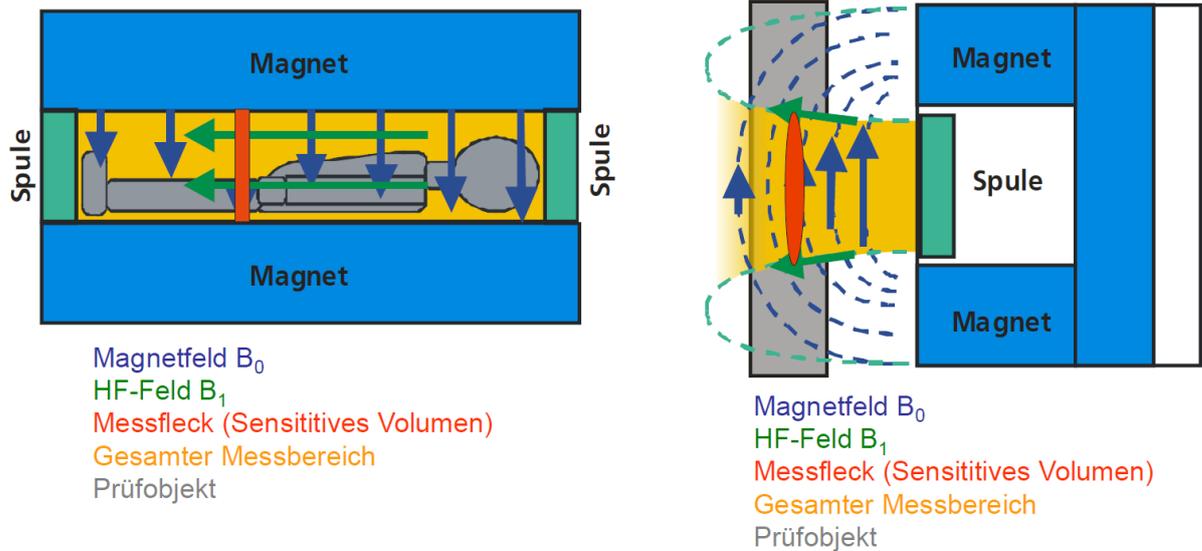


Abbildung 2-15: Vergleich umschließende NMR und Aufsatz-NMR [3]

Das nach einer Seite geöffnete Magnetsystem, sowie die Position der Sende- und Empfangsspule, ermöglichen bei der Aufsatz-NMR einen sensitiven Bereich außerhalb der Sensorgeometrie, in dem eine NMR-Messung möglich ist.

Während bei der umschließenden NMR ein künstlich erzeugter Feldgradient zur Schichtauflösung eingesetzt wird, verfügt der Prüfkopf in der Aufsatz-NMR über einen natürlichen Feldgradienten. Unter Berücksichtigung der ortsabhängigen Feldstärke kann durch geeignete Frequenzwahl eine sensitive Schicht in einem beliebigen Abstand vom Prüfkopf erzeugt werden.

Um nun diese sensitive Schicht zu verschieben und somit eine Ortsauflösung in eine Richtung zu realisieren, gibt es drei Möglichkeiten. Die einfachste Möglichkeit ist die mechanische Veränderung des Abstandes zwischen Prüfling und Prüfkopf. Dabei wird die Probe schrittweise durch die sensitive Schicht bewegt und für jeden Abstand eine Messung durchgeführt. Die zweite Möglichkeit ist eine Veränderung der Anregungsfrequenz. Durch eine veränderte Frequenz ergibt sich aufgrund des Feldgradienten von B_0 eine sensitive Schicht in einem anderen Abstand zur Prüfkopfoberfläche. Die letzte Variante ist die Variation des B_0 -Feldes. Hierfür muss mit einer zusätzlichen auf dem Magnetkreis aufgetragenen Spule die Feldstärke des B_0 -Feldes verändert werden. Durch die Resonanzbedingung ergibt sich dadurch ebenfalls eine Veränderung der Position des sensitiven Volumens. Hierfür muss jedoch ein relativ starkes Feld von dieser Spule erzeugt werden, wofür ein hoher Strom durch diese Spule benötigt wird.

Wohingegen mit der umschließenden NMR hochauflösende Bilder oder genaue Stoffzusammensetzungen über das Spektrum ermittelt werden können, ist die Möglichkeit der Aufsatz-NMR beschränkt. Wegen der geringeren Feldstärke sowie der Inhomogenität der beiden Felder B_0 und B_1 , ist eine spektrale Analyse über die chemische Verschiebung nicht realisierbar. Auch nimmt die Effizienz des Prüfkopfes beim Entfernen von der Prüfkopfoberfläche rapide ab, da die Feldstärke der Sende- und Empfangsspule sowie des Magnetkreises mit zunehmendem Abstand schnell schwächer werden. Im Vergleich zu modernen MRT-Systemen, die beispielsweise eine B_0 -

Feldstärke von bis zu sieben Tesla aufweisen, werden in der Aufsatz-NMR gerade einmal Feldstärken im Bereich einiger Millitesla erreicht [7].

Diese hohe Feldstärke in umschließenden NMR-Systemen ist ein großer Vorteil, denn diese ermöglichen eine deutlich bessere Signalausbeute und einen viel größeren Signal-Rausch-Abstand.

Dennoch ist es mit einem solchen ^1H -NMR-Prüfkopf in der Aufsatztechnik möglich, eine Aussage über die Wasserstoffdichte und dessen Beweglichkeit in einer Probe zu treffen [10]. Kombiniert mit der möglichen Tiefenauflösung eines solchen Prüfkopfes ist es möglich Feuchtigkeitsprofile zu erstellen und den Transport vom Wasser in porösen Medien zu untersuchen.

Des Weiteren können mittels Aufsatz-NMR Aussagen über die molekulare Beweglichkeit eines Stoffes getroffen werden. Dies ist vor allem im Bereich vom Polymerwerkstoffen, Klebern und Gummi zur Bestimmung der Aushärtung bzw. Alterung von Interesse.

Ein Prüfkopf in Aufsatztechnik ist aufgrund seiner flexiblen Einsatzmöglichkeit welche vor allem durch den nur einseitig benötigten Zugang zum Prüfobjekt ermöglicht wird für viele Anwendungen einsetzbar. Darüber hinaus ist dieser wegen seiner kompakten und relativ kleinen Bauform gut zu Transportieren und kann somit vor Ort am Prüfobjekt eingesetzt werden und ist nicht wie ein umschließendes NMR-Geräte an einen festen Standort gebunden.

3 Magnetkreis

Wie im vorangegangenen Kapitel bereits aufgezeigt, eignen sich U-Magnete mit ihrer nach einer Seite offenen Magnetgeometrie zur Realisierung eines Prüfkopfes in Aufsatztechnik. Dieser bildet aufgrund seiner nach einer Seite hin geöffneten Form ein vergleichsweise starkes und großes B_0 -Feld außerhalb der Magnetgeometrie aus.

Wie für einen U-Magneten üblich, sind die beiden Magnetpole in einem gewissen Abstand nebeneinander positioniert und durch ein Joch auf der Rückseite verbunden. Dieser rückseitige Zusammenschluss führt zu einer Bündelung der Magnetfeldlinien an der Vorderseite sowie zur Reduzierung von Streufeldern (Vgl. Abbildung 3-1). Durch diese beiden Effekte erhöht sich die Feldstärke im besagten Bereich vor dem Prüfkopf [6].

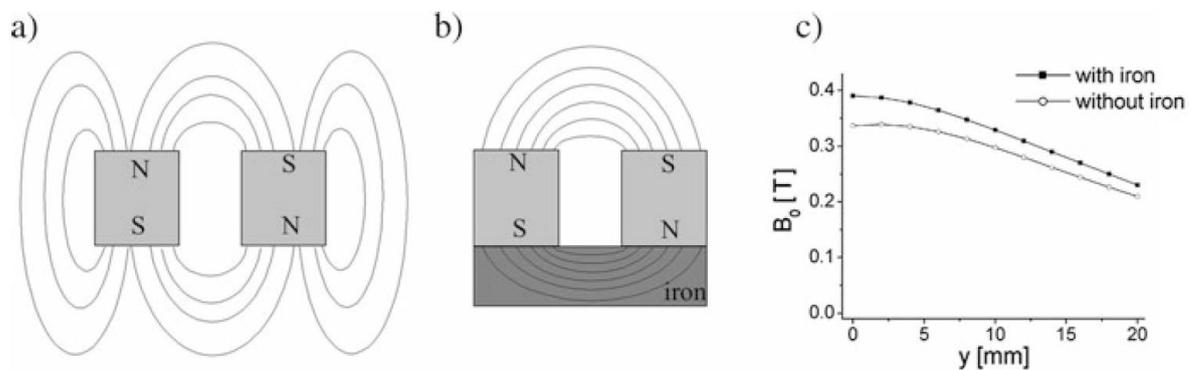


Abbildung 3-1: Darstellung des Feldlinienverlaufes ohne a) und mit Eisenkern auf der Rückseite b). In c) sind die jeweiligen simulierten Feldstärken von a) und b) aufgezeigt. [6]

Der Feldverlauf eines solchen U-Magneten verläuft wie in Abbildung 3-1 b) zu sehen, außerhalb der Anordnung in einem Bogen von einem zum anderen Magnetpol, und ist mittig über dem Prüfkopf andeutungsweise parallel zu dessen Oberfläche.

Durch eine geeignete Wahl der Spulengeometrie lässt sich mit dieser Magnetanordnung ein sensibler Bereich außerhalb der Prüfkopfgeometrie erzeugen.

Bei dem für die Umsetzung dieses Projektes zur Verfügung stehenden Magnetkreis handelt es sich ebenfalls um einen U-Magneten. Dieser war vor Projektbeginn bereits vorhanden und ist in einem Aluminiumgehäuse eingefasst. Dieses dient zur mechanischen Fixierung des Magneten sowie zur Abschirmung vor elektromagnetischen Störeinflüssen. An der Oberseite ist das Aluminiumgehäuse mit einem Kunststoffdeckel versehen, um dort auftretende Verluste, z.B. durch dort induzierte Wirbelströme zu verhindern.

Des Weiteren verfügt der Magnet über eine zusätzlich am Joch aufgebrachte Spule, mit deren Hilfe das Magnetfeld in gewissen Maßen beeinflusst werden kann. Diese wird jedoch im Rahmen dieser

Arbeit nicht verwendet, kann jedoch in späteren Schritten eingesetzt werden um mit variablen B_0 -Feldern zu arbeiten. Folgende Abbildung zeigt den im Aluminiumgehäuse eingefassten Magneten und den Kunststoffdeckel an dessen Oberseite.



Abbildung 3-2: Foto des U-Magneten. in dessen Aluminiumgehäuse.

Da jedoch der Magnet in der Abbildung durch das Gehäuse sowie den Deckel verdeckt ist, wurde die in folgender Abbildung gezeigte Skizze des Magneten angefertigt, welche das Innere des Magneten veranschaulicht. In dieser ist neben der Positionierung und Polung des Magneten auch schemenhaft dessen Feldverlauf skizziert. Nicht in der Skizze berücksichtigt ist die oben erwähnte Spule, da diese im Rahmen dieser Arbeit keine Verwendung findet.

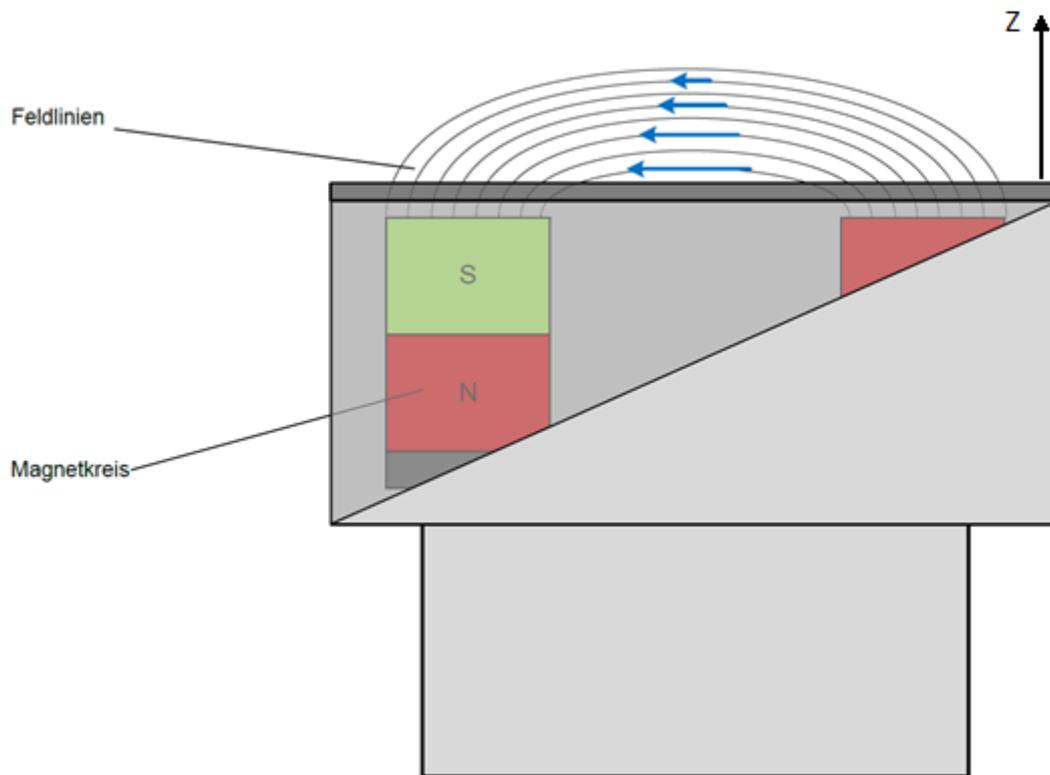


Abbildung 3-3: Skizze des Magnetkreises mit angedeutetem Feldverlauf.

Die Skizze zeigt den prinzipiellen Feldverlauf des statischen B_0 -Feldes außerhalb des Magnetgehäuses sowie die Position des Magneten im Gehäuse. Die Magnetfeldlinien treten auf einer Seite durch den Deckel aus und auf der anderen Seite wieder ein. Auf ihrem Weg außerhalb des Magneten beschreiben sie einen Bogen, welcher mittig über dem Magneten in einem Stück quasi parallel zu dessen Oberfläche verläuft. Mit zunehmendem Abstand zum Magneten nimmt die Feldstärke des Magneten ab, was durch die kleiner werdenden Feldvektoren in Abbildung 3-3 dargestellt ist.

Da keinerlei genauere Informationen bezüglich Feldstärke, Feldverlauf und Feldgradienten des Magnetkreises vorhanden waren, mussten diese Parameter zunächst am Magnetfeld-Messplatz aufgezeichnet und analysiert werden. Hierzu wurde ein entsprechendes Volumen der Größe 80 mm x 80 mm x 40 mm in einem Abstand von 5 mm oberhalb des Magnetgehäuses mittels Festfeldsonde vermessen. Dabei wurde in jedem Punkt die magnetische Feldstärke in allen drei Raumrichtungen aufgenommen. In der späteren Rekonstruktion werden dann aus den so gewonnenen Daten der Feldverlauf sowie die ortsabhängige Feldstärke ermittelt.

Wie schon in Abbildung 3-3 angenommen und skizziert, weist der Magnet einen bogenförmigen Feldverlauf mit einem Feldgradienten in Z-Richtung auf. Dies zeigt auch das Ergebnis der B_0 -Feld Messung, aus welcher die in folgender Abbildung dargestellten drei Schnittebenen stammen.

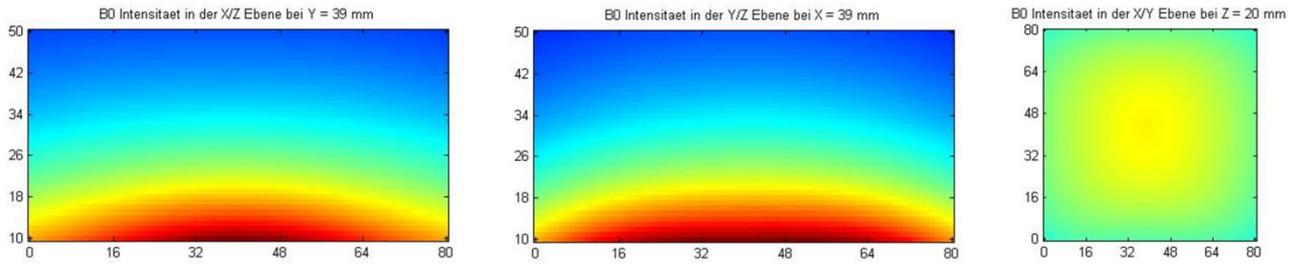


Abbildung 3-4: Gemessene B_0 -Feld-Intensität des vorhandenen und eingesetzten Hufeisenmagneten.

Stellt man nun die Feldstärke in Abhängigkeit vom Abstand mittig über dem Magneten dar, erhält man den in folgender Abbildung gezeigten exponentiellen Verlauf.

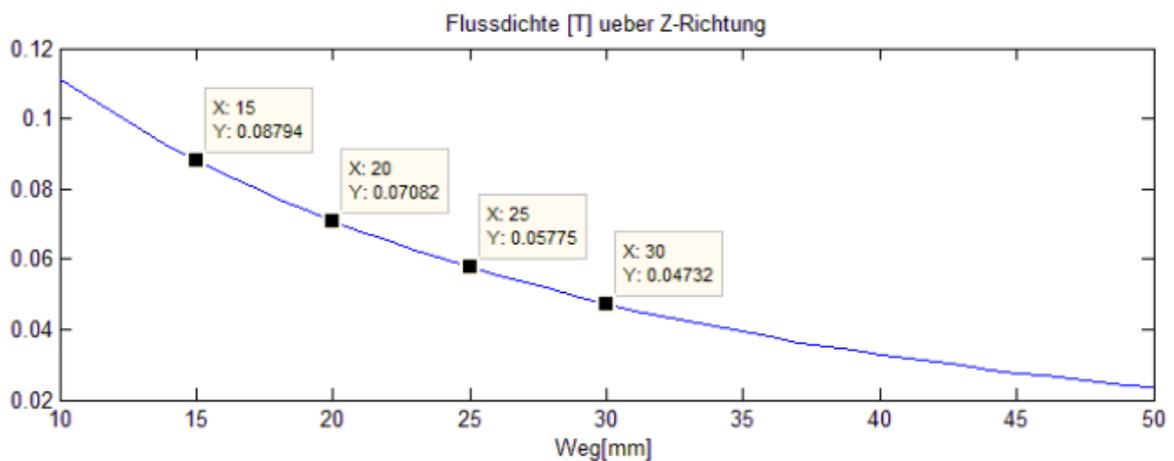


Abbildung 3-5: Aus der Messung extrahierte Flussdichte des verwendeten Hufeisenmagneten mittig über dessen Oberfläche.

Dieser exponentielle Verlauf mittig über dem Prüfkopf spiegelt den Abfall der Feldstärke des Magnetkreises wieder.

Anhand der in Abbildung 3-4 dargestellten Intensitätsverteilung und der in Abbildung 3-5 gezeigten ortsabhängigen Feldstärke ist es nun möglich, eine Schicht gleicher Feldstärke und somit gleicher Resonanzfrequenz zu ermitteln. Um nun also eine entsprechende Schicht gleicher Feldstärke anzuregen, muss die dafür notwendige ortsabhängige Frequenz ermittelt werden. Hierzu ist neben der ortsabhängigen Feldstärke lediglich das stoffspezifische gyromagnetische Verhältnis γ notwendig. Stellt man nun die Frequenz mittig über dem Magneten in Abhängigkeit vom Abstand grafisch dar, erhält man den in folgender Abbildung gezeigten Frequenzverlauf.

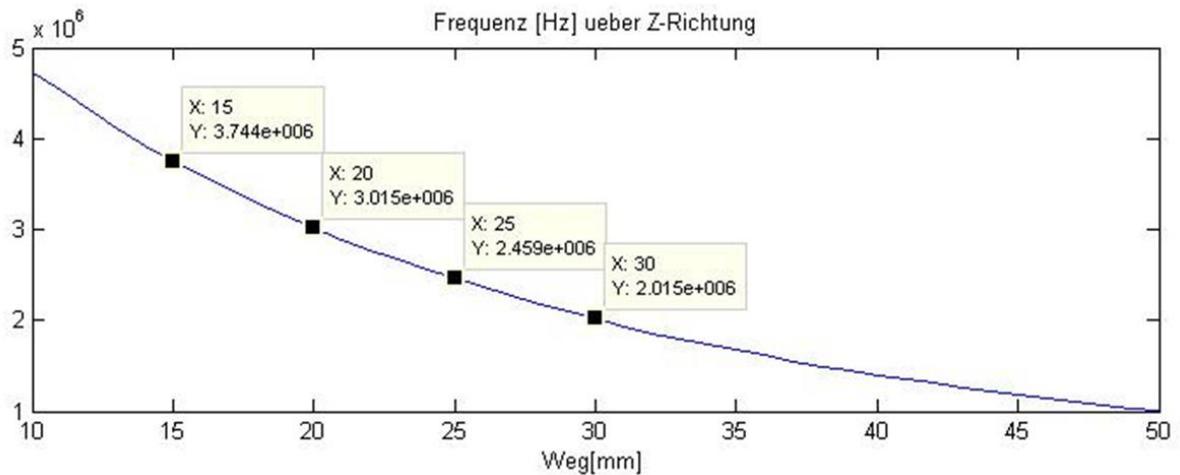


Abbildung 3-6: Ortsabhängige Lamorfrequenz für ¹H-Wasserstoff in Abhängigkeit zum Abstand in Z-Richtung.

Anhand dieses Diagramms kann nun für den gewünschten Abstand in Z-Richtung zum Prüfkopf die passende Frequenz zur NMR-Anregung ermittelt werden.

Dieser in Abbildung 3-6 gezeigte Feldstärkeverlauf gilt jedoch nur mittig über dem Prüfkopf. Nach außen hin nimmt die Feldstärke im jeweiligen Abstand zur Prüfkopf-Oberfläche ab. Dies ist in Abbildung 3-4 c) für eine Ebene im Abstand von 20 mm dargestellt.

4 Mechanische Konstruktion

4.1 Aufbau des Prüfkopfes

Nachdem nun die Vorteile eines NMR-Prüfkopfes in Aufsatztechnik dargelegt, und ein entsprechender Magnet gefunden wurde, konnte mit der Entwicklung und dem Bau des Prüfkopfes begonnen werden.

Zu Beginn der Prüfkopfentwicklung stand dessen mechanische Konstruktion. Hierbei sollte ein Prüfkopf konstruiert werden, welcher neben dem Magnetkreis sowie der Sende-, Empfangsspule auch die für die Abstimmung benötigten Kondensatoren beinhaltet. Ein weiteres Konstruktionskriterium war eine möglichst geringe Größe. Da der Prüfkopf als Tischgerät konzipiert werden sollte und unter einem Manipulator zum Einsatz kommt bzw. in einem späteren Schritt in einen Probenstisch integriert werden soll, spielt die geringe Größe eine wichtige Rolle.

Die Basis des Prüfkopfes bildet der bereits im vorigen Kapitel näher beschriebene U-Magnet, sowie dessen Gehäuse. An dessen Mechanik und Größe wurden die restlichen Prüfkopfkomponenten, bestehend aus Spule, Abstimmkondensatoren und mechanischen Komponenten, angepasst und mit diesem verbunden.

Um die äußeren Abmessungen des Prüfkopfes so gering wie möglich zu halten, wurden die Abstimmkondensatoren in ein Aluminiumgehäuse direkt neben dem Magneten positioniert, und mit einer Kunststoffplatte mit diesem verbunden. Folgende Abbildung zeigt den so entstandenen, fertig montierten Prüfkopf, welcher im Wesentlichen aus Deckelplatte, Magnetkreis und Kondensatorgehäuse besteht.

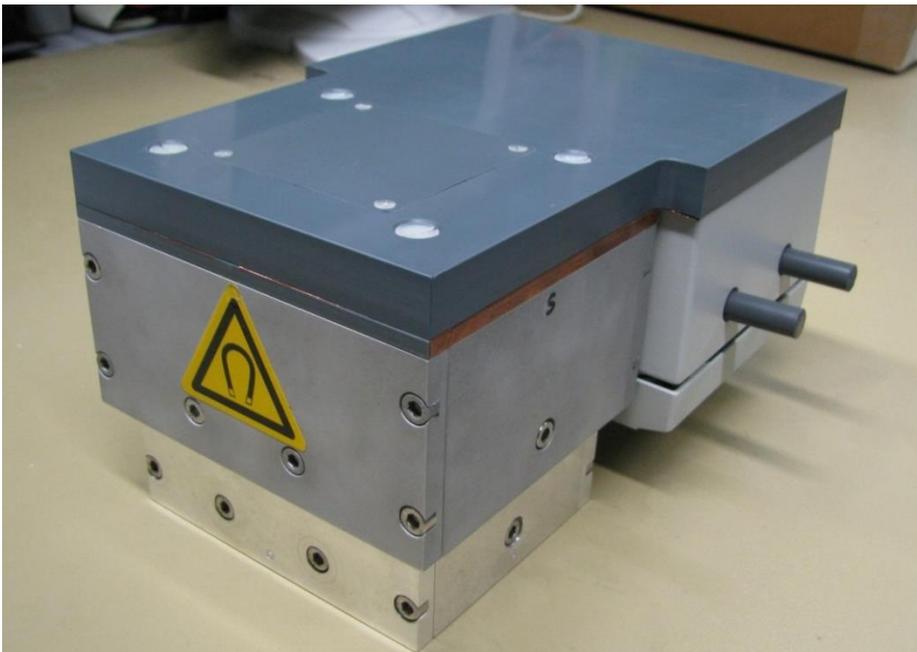


Abbildung 4-1: Vollständig montierter Prüfkopf. Links im Bild der Magnet, der über die Deckelplatte mit dem Kondensatorgehäuse verbunden ist.

Neben der mechanischen Verbindung der beiden Komponenten bildet die Deckelplatte eine gerade, definierte Prüfkopfoberfläche, welche für spätere Messungen als Referenz herangezogen werden kann. Des Weiteren beherbergt die Deckelplatte die für die NMR-Messung benötigte Sende- und Empfangsspule. Diese sitzt in einer dafür vorgesehenen Aussparung direkt über dem Magnetkreis.

Zur elektrischen Kontaktierung der Spule mit den Abstimmkondensatoren verfügt die Deckelplatte über zwei zusätzliche Nuten, welche das Spulenfenster mit dem Kondensatorgehäuse verbinden. Abbildung 4-2 zeigt die Unterseite der Deckelplatte, auf der neben dem Spulenfenster auch die zwei angesprochenen Nuten zu erkennen sind.

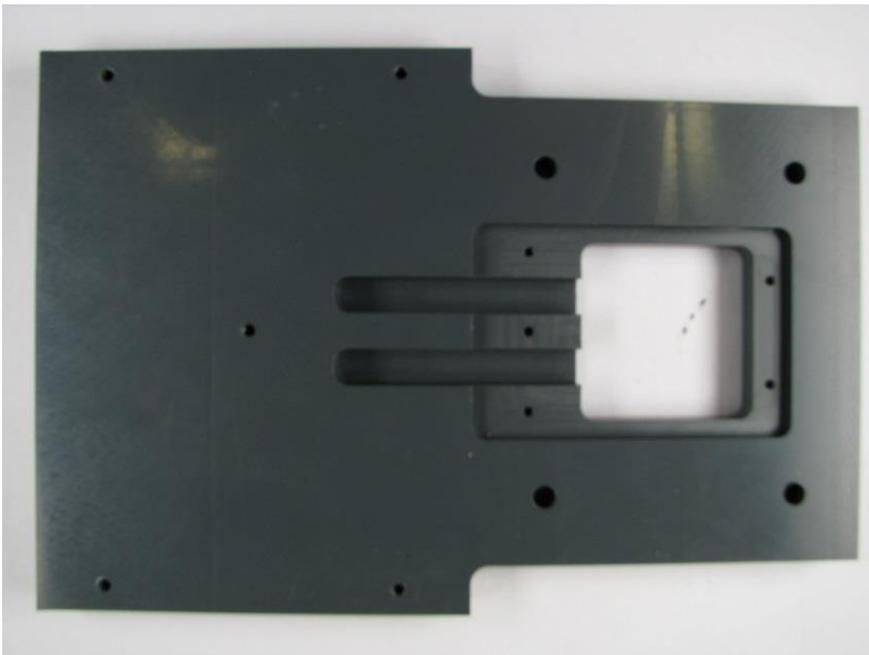


Abbildung 4-2: Bodenplatte mit Spulenfenster sowie den Aussparungen zur Kontaktierung der Spule in der Kondensatorbox.

Wie der Abbildung zu entnehmen ist, ist das Spulenfenster nach oben sowie nach unten hin mit einer Aussparung versehen. Auf der von unten zugänglichen Seite kann eine Platte eingesetzt werden, auf der die Sende-/Empfangsspule mechanisch fixiert werden kann. Dies ist erforderlich, um die Spule definiert im Prüfkopf zu positionieren und ein Verrutschen der Spule im Betrieb zu verhindern. Dennoch ist ein einfaches Austauschen der Spule möglich, da ggf. die Spule von der Bodenplatte geschraubt oder die gesamte Bodenplatte ausgetauscht werden kann. Folgende Abbildung zeigt die dafür vorgesehene Bodenplatte mit aufgeschraubter Zylinderspule.

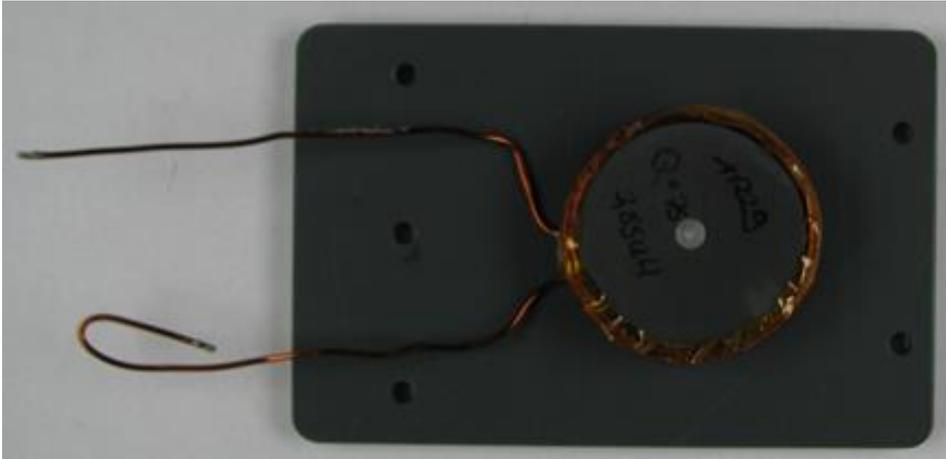


Abbildung 4-3: Bodenplatte mit aufgeschraubter Zylinderspule.

Auf der Oberseite verfügt das Spulenfenster ebenfalls über eine Aussparung. Diese wird mit einer einfachen Deckelplatte oder alternativ mit einem Schirmgitter verschlossen. Dabei wurde bei der Tiefe der Aussparung darauf geachtet, dass diese in etwa die Dicke einer Leiterplatte besitzt. Dies ermöglicht das Herstellen und einfache Einsetzen von Schirmgittern auf Leiterplattenbasis.

Abbildung 4-4 zeigt links einen einfachen Kunststoffdeckel und rechts ein einfaches Schirmgitter auf Basis einer Streifenrasterplatine. In späteren Schritten ist es denkbar ein Schirmgitter in Form einer professionellen Leiterplatte fertigen zu lassen.

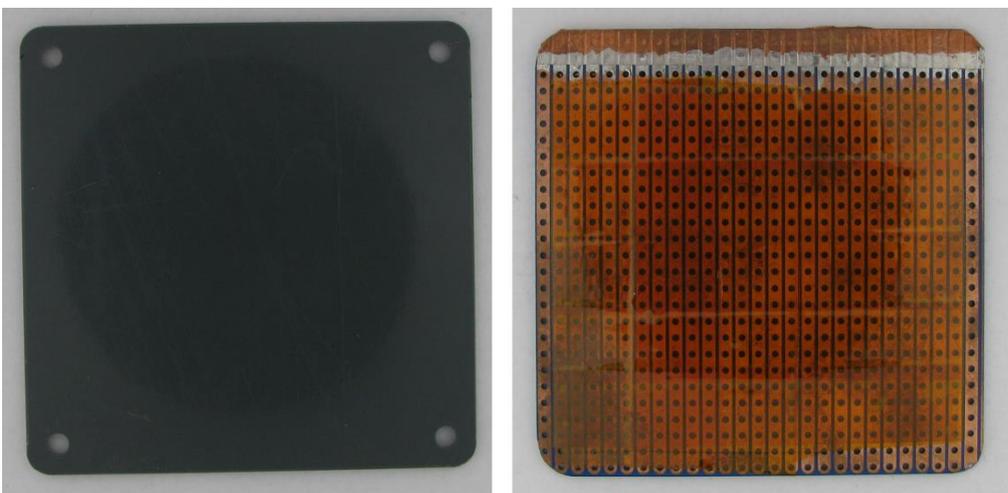


Abbildung 4-4: Links die normale Kunststoffabdeckung; rechts ein Prototyp eines Schirmgitters.

Aus vorherigen NMR Experimenten war bekannt, dass es durch die kompakte Anordnung der Teilkomponenten, speziell im Bereich der Kondensatoren und der Verbindungselemente zur Spule, immer wieder zu spannungsbedingten Überschlägen kommt. Um diesem Problem von Beginn an entgegenzuwirken, wurde bei der Konstruktion des Prüfkopfes darauf geachtet, spannungsführende Teile weitgehend voneinander fern zu halten und gegeneinander zu isolieren. So wurden zum

Beispiel die für die Kontaktierung der Spule notwendigen Nuten in der Deckelplatte getrennt ausgeführt, was in Abbildung 4-2 bereits zu sehen ist.

Jedoch ist es durch die angestrebte Kompaktheit des Systems nicht von Beginn an möglich alle kritischen Stellen zu berücksichtigen und das gesamte System vor Spannungsüberschlägen zu schützen. Um diese Schwachstellen zu finden und zu eliminieren, müssen die Stellen im System an denen es zu Überschlägen kommt experimentell ermittelt und daraufhin Schritt für Schritt beseitigt werden. Mögliche Maßnahmen hierfür sind unter anderem das Einbringen von Isolationsmaterial, wie Kapton- oder Teflon-Folie, und zum anderen das Umpositionieren einiger Verbindungselemente.

Trotz der hier angesprochenen Probleme mit Spannungsüberschlägen ist eine kompakte Bauform angestrebt, da der Prüfkopf als mobiles Tischgerät betrieben und unter einem Manipulator positioniert werden soll.

4.2 Proben Tisch

Im Laufe der Arbeit zeigte sich, dass die Genauigkeit des vorhandenen Manipulator-Systems weder ausreichend feine, noch ausreichend reproduzierbare Ergebnisse liefert. Aus diesem Grund wurde zusätzlich zum Prüfkopf ein entsprechender Proben Tisch für den NMR-Prüfkopf entwickelt, mit dessen Hilfe eine feinere Auflösung in Z-Richtung, sowie eine bessere Reproduzierbarkeit geschaffen werden soll.

Abbildung 4-5 zeigt das zu Beginn eingesetzte Manipulator-System, welches mit seiner kleinsten Auflösung von 500 μm für die Anforderungen in der NMR-Messung nicht ausreicht. Aus diesem Grund musste eine Alternative geschaffen werden. Auch die Reproduzierbarkeit beim vorhandenen Manipulator-System ist aufgrund seiner großen, hölzernen Bauform nicht optimal gewährleistet. Diese verformt sich bei Schwankungen der Temperatur sowie der Luftfeuchte, und ist von seiner Gesamtgröße für die Anwendung unpassend.

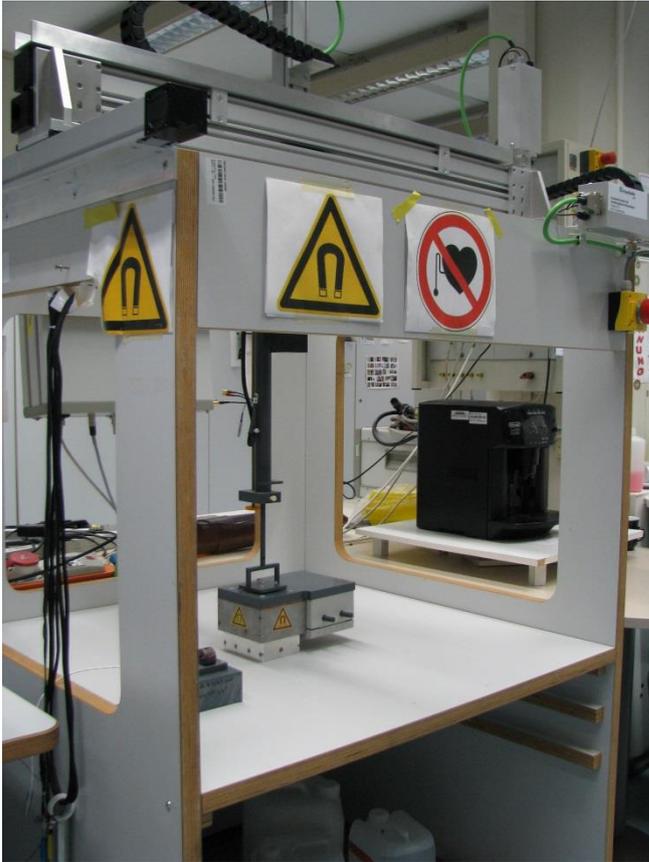


Abbildung 4-5: Manipulator-System des Magnetfeld-Messplatz.

Aus diesen verschiedenen genannten Gründen musste eine Alternative geschaffen werden, die zum einen eine relativ feine Auflösung in Z-Richtung zulässt, und zum anderen eine Reproduzierbarkeit der Messung garantiert.

Hierzu wurde ein kleiner, massiver Tischmanipulator entwickelt und aufgebaut, welcher diese Kriterien erfüllt. Dieser besteht im Wesentlichen aus einer starr mit der Konstruktion verbundenen Probenplatte, sowie einem Mikrometertisch mit aufgeschraubtem NMR-Prüfkopf. Folgende Abbildung zeigt den Probentisch samt Mikrometertisch und Prüfkopf.

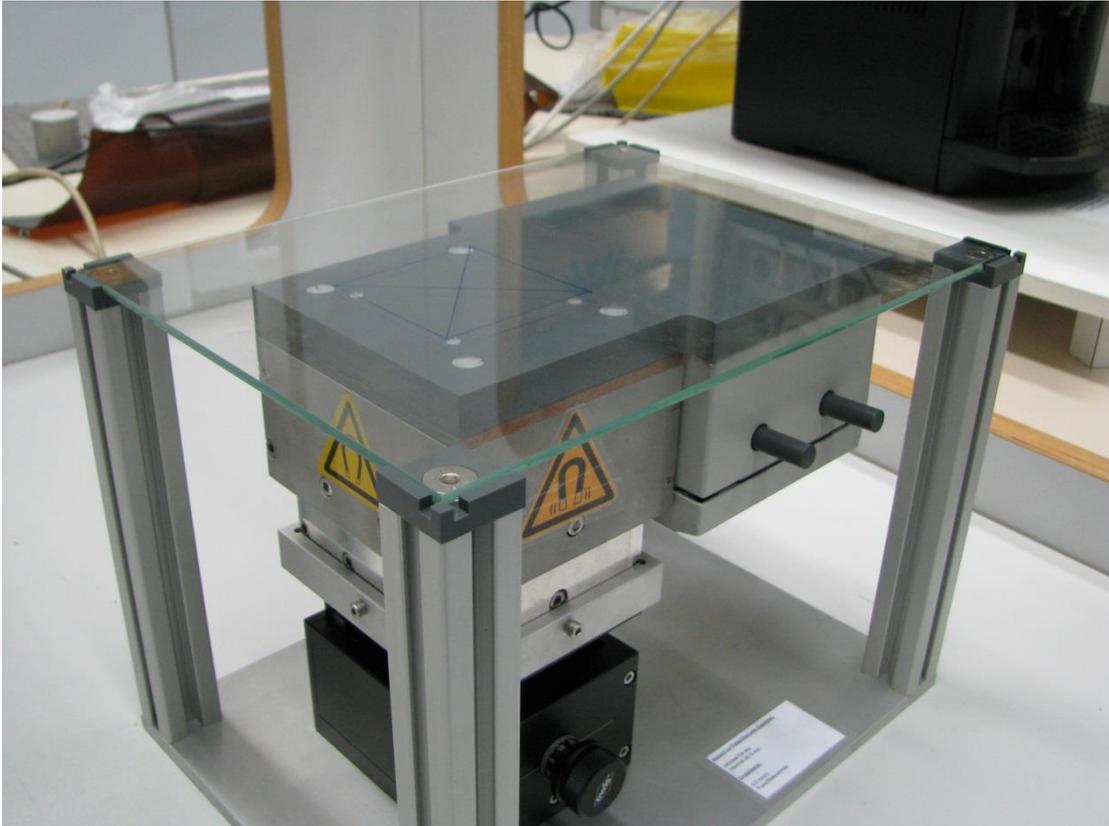


Abbildung 4-6: Probenstisch mit installiertem NMR-Prüfkopf

Wie in der Abbildung zu sehen, ist der Probenstisch sehr kompakt ausgelegt und im Wesentlichen aus Aluminium aufgebaut. Dies dient dazu den Probenstisch vor äußeren Einflüssen, wie z.B. Temperaturschwankungen zu schützen und so die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit einer Messung zu gewährleisten. Die oben aufgelegte Tischplatte besteht aus Glas und dient als Auflagefläche für die Probe. Die Wahl fiel hierbei auf Glas, da dieses zum einen für NMR-Signale inert ist, und zum anderen eine feste, glatte Schicht bietet, welche sich gut als Referenz zur Probenpositionierung eignet.

Für sichere und immer gleiche Positionierung des Sensors unter der Probenplatte wird dieser mittels Adapterplatte fest mit dem Mikrometertisch verbunden, welcher wiederum mit der Grundplatte des Probenstisches verschraubt ist. Durch die massive Konstruktion des Tisches und der festen Verbindung aller Teilkomponenten ist eine gleichbleibende Position zur Probe auch bei schwankenden äußeren Bedingungen sowie nach Erschütterungen gewährleistet.

Der eingesetzte Mikrometertisch der Firma OWIS bietet eine Auflösung von 5 μm und einen maximalen Hub von 30 mm [8]. Im eingebauten Zustand lässt sich so die Position des Prüfkopf in einem Bereich von 3,9 mm bis 28,75 mm relativ zur Oberkante Glasplatte einstellen, was in folgender Skizze grafisch dargestellt ist.

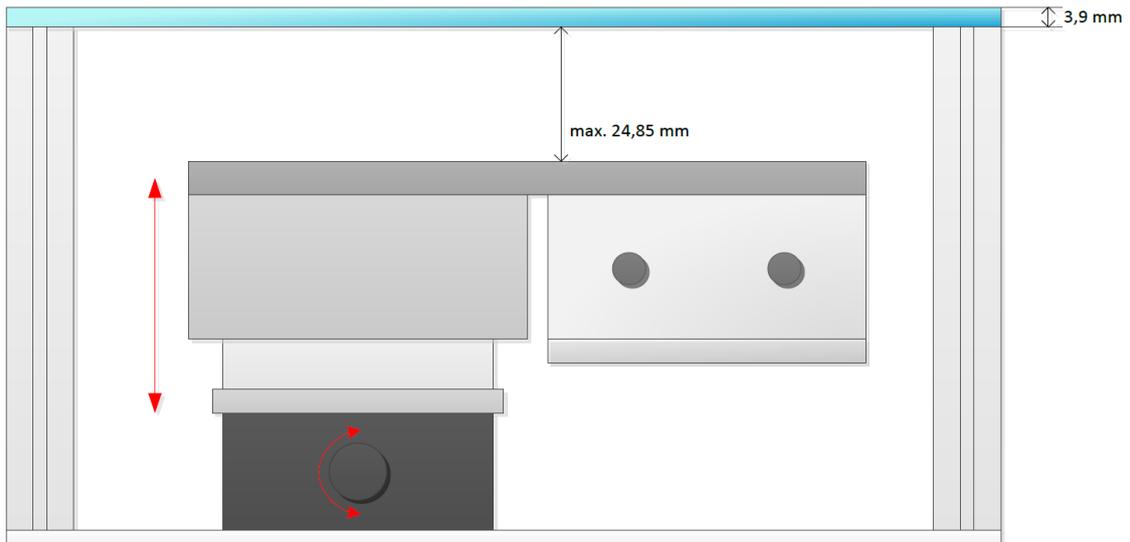


Abbildung 4-7: Skizze des Probenstisch mit Angaben zum Messbereich

Der so entstandene NMR-Probenstisch ermöglicht eine reproduzierbare NMR-Messung mit sehr feiner Schichtauflösung. Seine sehr massive Bauform gewährleistet reproduzierbare, genaue Ergebnisse in einer sehr feinen Auflösung. Durch seine kleine und kompakte Bauform bleibt er weiterhin transportabel und kann als Tischgerät betrieben werden.

5 Auslegung des Sende-/Empfangskreis

Nachdem nun der für das B_0 -Feld verantwortliche Magnetkreis analysiert und vermessen wurde, gilt es im nächsten Schritt einen dazu passenden Sende- und Empfangskreis auszulegen. Dieser besteht im Wesentlichen aus einer Sende-/Empfangsspule, sowie zwei Abstimmkondensatoren. Mit Hilfe der Abstimmkondensatoren lassen sich zum einen die Prüfkopffrequenz und zum anderen die Impedanz des Prüfkopfes an die Impedanz des Sende- und Empfangsverstärker anpassen.

Die Sende- und Empfangsspule bildet hierbei das Kernstück des Prüfkopfkreises. Diese sitzt mittig über dem Magnetkreis und strahlt die, für die Anregung notwendige Energie in Form des B_1 -Feldes in das zu prüfende Medium ein und nimmt das vom Medium emittierte Messsignal auf.

Neben der Anpassung an die Elektronik sind vor allem ein geeigneter Feldverlauf, eine hohe Empfindlichkeit im Empfangsfall, sowie eine hohe Spannungsfestigkeit im Sendefall erstrebenswert.

Dabei spielen neben der mechanischen Abmessung sowie der Induktivität und Spannungsfestigkeit weitere Faktoren wie Induktivität und Güte eine wichtige Rolle. Bevor es also an die Auslegung und den Bau der Sende-/Empfangsspule geht, müssen zunächst weitere Kriterien und Parameter bestimmt werden. Diese ergeben sich unter anderem aus dem begrenzten Abstimmbereich der Prüfkopfcondensatoren sowie der Feldstärke des B_0 -Feldes. Unter Berücksichtigung all dieser Faktoren kann anschließend eine geeignete Spule gefunden und hergestellt werden.

Ein weiterer nicht zu vernachlässigender Punkt ist die bereits angesprochene Schwingkreisgüte. Diese wirkt sich in vielerlei Hinsicht auf die Eigenschaften des Prüfkopfs aus. Zum einen steigt mit zunehmender Schwingkreisgüte die Spannungsüberhöhung über der Spule. Wohingegen dies im Sendefall eine Herausforderung für die Isolation der entsprechenden spannungsführenden Teile darstellt und die Einschwingzeit des Prüfkopfes erhöht, ist diese im Empfangsfall jedoch von Vorteil, da dadurch das von der Probe emittierte Echosignal empfindlicher empfangen wird.

Folgende Abbildung zeigt den schematischen Aufbau des Prüfkopfkreises, bestehend aus der Sende-/Empfangsspule (L_1, R_1) und den beiden Abstimmkondensatoren (C_1, C_2).

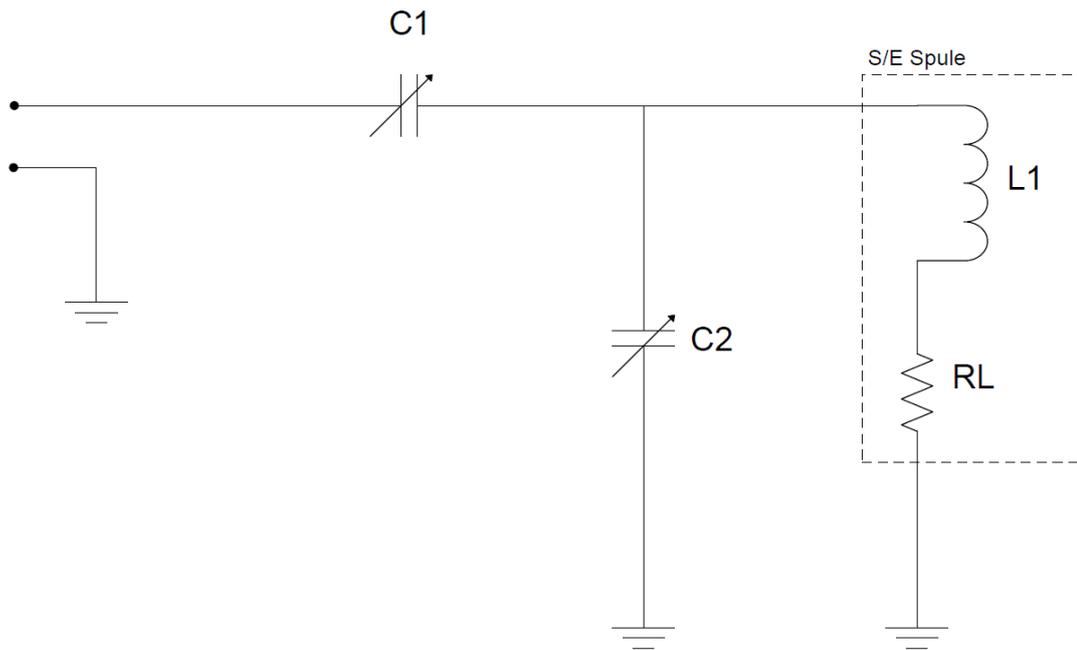


Abbildung 5-1: Schematischer Aufbau des Sende-/Empfangskreises

Die Sende- und Empfangsspule L_1 mit ihrem Innenwiderstand R_L bildet gemeinsam mit C_2 einen Parallelschwingkreis. C_1 hingegen dient im Wesentlichen der Impedanzanpassung.

In dieser Beschaltung ist es nun möglich, die beiden Kapazitäten C_1 und C_2 in Abhängigkeit zur Prüfkopfspule so einzustellen, dass zum einen der Prüfkopf bei der gewünschten Arbeitsfrequenz seine Resonanzstelle besitzt und zum anderen auf die Impedanz der Sende und Empfangselektronik angepasst ist. Damit diese beiden Kriterien erfüllt werden, müssen folgende Bedingungen gelten.

Zum einen die Resonanzbedingungen, die für den in Abbildung 5-1 gezeigten Prüfkopf wie folgt lautet:

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{L * (C_{Gesamt})}} \quad (5-1)$$

Wobei für C_{Gesamt} gilt:

$$C_{Gesamt} = (C_1 + C_2) \quad (5-2)$$

Die zweite Bedingung die vom Sende-/Empfangskreis erfüllt werden muss ist durch die Impedanzanpassung des Prüfkopfs an die Impedanz der vorgeschalteten Sende- und Empfangselektronik bestimmt. Die Prüfkopfimpedanz ergibt sich aus folgender Formel.

$$Z_{Prüfkopf} = ZC_1 + (ZL_1 || ZC_2) \quad (5-3)$$

Durch die Impedanz der Sende- und Empfangselektronik ist die Prüfkopfimpedanz wie folgt vorgegeben:

$$Z_{\text{Prüfkopf}} = 50 \Omega + j0 \Omega \quad (5-4)$$

Durch einsetzen der gegebenen Parameter wie Induktivität, Spulenwiderstand, Prüfkopfimpedanz und Arbeitsfrequenz in die angegebenen Gleichungen lassen sich somit die beiden unbekanntenen Größen (C_1 und C_2) ermitteln.

Da diese Berechnungen für jede neue Spule und Arbeitsfrequenz neu berechnet werden muss, wurde bereits im Rahmen meiner Bachelorthesis eine Konsolenapplikation zur Berechnung der Kapazitäten erstellt, welche hier erneut eingesetzt werden kann. Folgende Abbildung zeigt die Applikation mit den Parametern einer realen, für den Prüfkopf erstellten Zylinderspule, welche in Kapitel 5.3.1 näher beschrieben wird. Zusammen mit der Arbeitsfrequenz, welche sich aus der orts aufgelösten Feldstärke des B_0 -Feldes ergibt, lassen sich anschließend die Kapazitätswerte für die Abstimmkondensatoren ermitteln.

```
C:\Users\Stopp\Documents\Bachelorthesis\Prüfkopf anpassung\Berechnungsprogramm\Release\B...
50 Ohm Anpassung:
L(uH):6.96
RL(Ohm):1.49
Frequenz:(MHz):2.0
Pi: 3.14159
C_gesamt:9.09853e-010
C_min:8.6436e-010
C_max:9.55345e-010
C_step:9.09853e-014
Z: 49.9925Phi:0.00510351 | C1: 1.57825e-010 C2: 7.53301e-010 CG: 9.11126e-010
Z: 49.9983Phi:0.00477554 | C1: 1.57816e-010 C2: 7.5331e-010 CG: 9.11126e-010
Z: 50.0041Phi:0.00444752 | C1: 1.57807e-010 C2: 7.53319e-010 CG: 9.11126e-010
Z: 50.0099Phi:0.00411947 | C1: 1.57798e-010 C2: 7.53328e-010 CG: 9.11126e-010
```

Abbildung 5-2: Konsolenapplikation zur Berechnung der Prüfkopfimpedanz.

Nachdem nun die für die Anpassung der Sende-/ Empfangsspule notwendigen Kapazitäten errechnet wurden, gilt es im nächsten Schritt diese mit dem Abstimmbereich der verbauten Drehkondensatoren zu vergleichen. Liegen die Werte im Abstimmbereich, so kann die Spule im nächsten Schritt im Prüfkopf verbaut und dieser abgestimmt werden.

Hierzu wird der Prüfkopf an einen Impedanzanalysator angeschlossen und die Impedanz, sowie die Phase des Prüfkopfes bei der angestrebten Arbeitsfrequenz beobachtet. Da sich die Kapazitäten zuvor nur grob auf die berechneten Werte einstellen lassen, muss die Feinabstimmung unter Beobachtung der Impedanz sowie der Phase während der Messung am Impedanzanalysator geschehen. Folgende Abbildung zeigt das mittels Impedanzanalysator aufgenommene Bild der Impedanz sowie des Phasenverlaufs des angepassten Prüfkopfes.

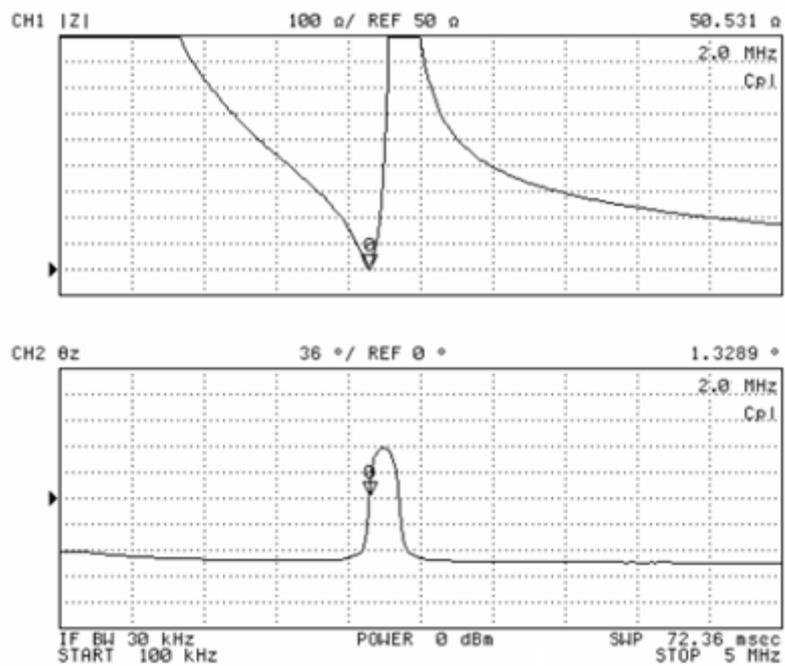


Abbildung 5-3: Impedanz und Phase des auf 2,0 MHz abgestimmten Prüfkopfes.

Nachdem nun exemplarisch für eine Spule und eine Frequenz die entsprechenden Kapazitätswerte berechnet und überprüft wurden, kann dieses Werkzeug für weitere Schritte eingesetzt werden. Ausgehend davon kann nun für andere Spulen geprüft werden, ob diese mit dem vorhandenen Abstimmkreis auf die jeweilige Frequenz und Impedanz angepasst werden kann.

5.1 Spice Simulation des Prüfkopfkreises

Da der Umbau des Prüfkopfsystems, das Abstimmen der Kondensatoren und das Vermessen am Impedanzanalysator eine aufwendige Prozedur ist, wurde parallel zum experimentellen Aufbau ein entsprechendes Spice-Modell des Prüfkopfes erstellt. Mit diesem Modell ist es möglich, die errechneten und gemessenen Spulenparameter vorab in der Simulation zu testen, und elektrisch nicht geeignete Spulen frühzeitig zu erkennen. Des Weiteren können im Modell mögliche Modifizierungs- und Optimierungsansätze wie z.B. das Verändern der Induktivität schnell und einfach getestet werden, bevor aufwändig eine neue Spule hergestellt werden muss.

Auch ermöglicht das Spice-Modell den Prüfkopf in der Simulation bezüglich Spannungs- und Stromverhalten genauer zu untersuchen. So kann dort z.B. ein erster Richtwert für die auftretende Spannungsüberhöhung über dem Resonanzkreis ermittelt werden.

Um zum einen die Funktionsfähigkeit der Berechnungsapplikation aus Kapitel 5, sowie auch die Spice Simulation auf ihre Funktion zu untersuchen, wurde zunächst die LTSpice Simulation des Prüfkopfes mit den Parametern aus Kapitel 5 durchgeführt. Hierzu wurden die dort errechneten Parameter sowie die Werte der dort eingesetzten Spule in ein entsprechendes LTSpice Modell des Prüfkopfes eingesetzt und eine AC Analyse durchgeführt. Folgende Abbildung zeigt das entsprechende LTSpice Modell des Prüfkopfes.

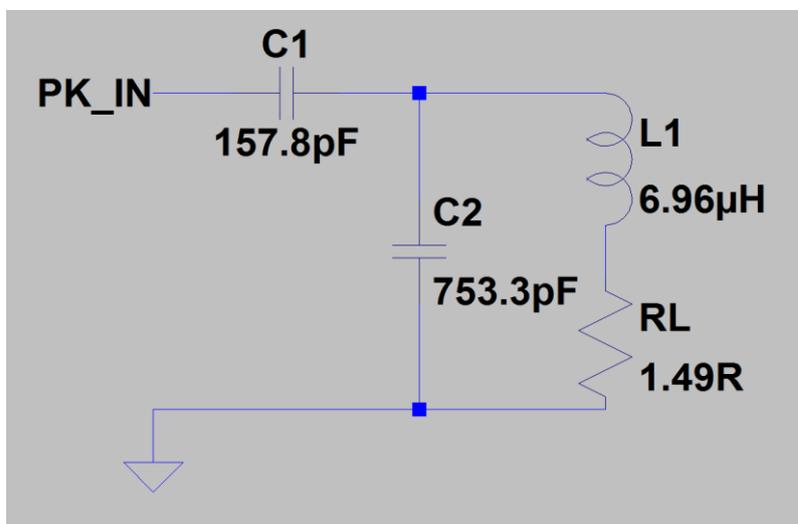


Abbildung 5-4: LT Spice Modell des Prüfkopfs mit den Parametern aus Kapitel 5

Zum Durchführen einer AC-Analyse in LTSpice muss zusätzlich eine AC-Quelle in die Simulation eingefügt und die Simulationsparameter für die Analyse festgelegt werden. Die hierfür notwendigen Komponenten sowie das Parameterfeld sind in Abbildung 5-5 dargestellt.

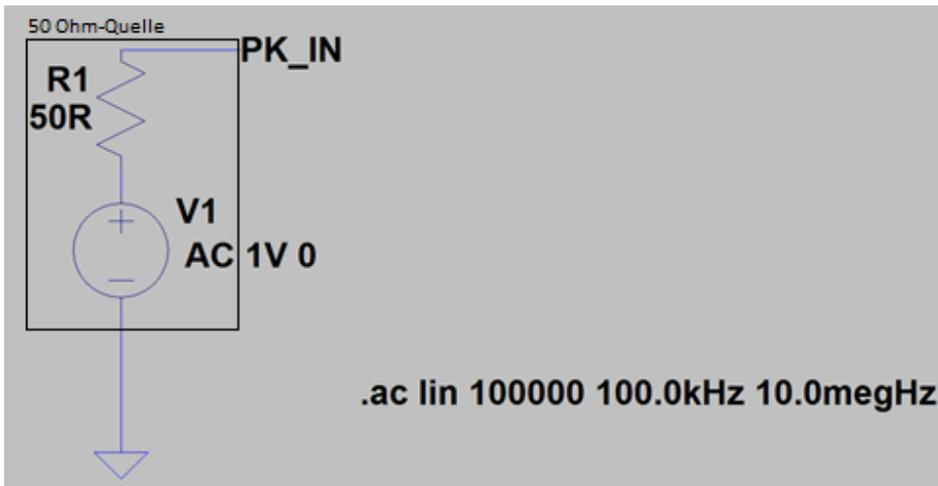


Abbildung 5-5: Für die AC-Analyse notwendige Beschaltung sowie die erforderliche Parametrierung

Für die Anpassung des Prüfkopfsystems an eine 50-Ohm Quelle muss diese ebenfalls in LTSpice nachgestellt werden. Da eine ideale Spannungsquelle, wie sie in der Simulation verwendet wird keinen Innenwiderstand besitzt, muss dieser ein entsprechender Widerstand in Serie geschaltet werden. Dies ist in Abbildung 5-5 ebenfalls gezeigt. Ebenso notwendig für die AC-Analyse ist die dort gezeigte Parametrierung der AC-Analyse, welche den Intervall-Typ, den Simulationsbereich sowie die Schrittweite für die jeweilige Simulation angibt.

Hauptaugenmerk bei der Simulation gilt, wie auch bei der Vermessung am Impedanzanalysator, der Impedanz des Prüfkopfes. Diese sollte im abgestimmten Zustand 50 Ohm betragen und eine möglichst kleine Phase besitzen. Um diese Prüfkopfimpedanz simulationstechnisch darzustellen, wurden am Prüfkopfeingang (PK_IN) Spannung sowie Strom gemessen und in der Anzeige nach Ohm'schen Gesetz zur Eingangsimpedanz verrechnet. Diese, so errechnete Impedanz-Kennlinie wurde anschließend über dem Frequenzbereich dargestellt. Folgende Abbildung zeigt diese Kennlinie des Prüfkopfes im Frequenzbereich von 500kHz bis 3 MHz.

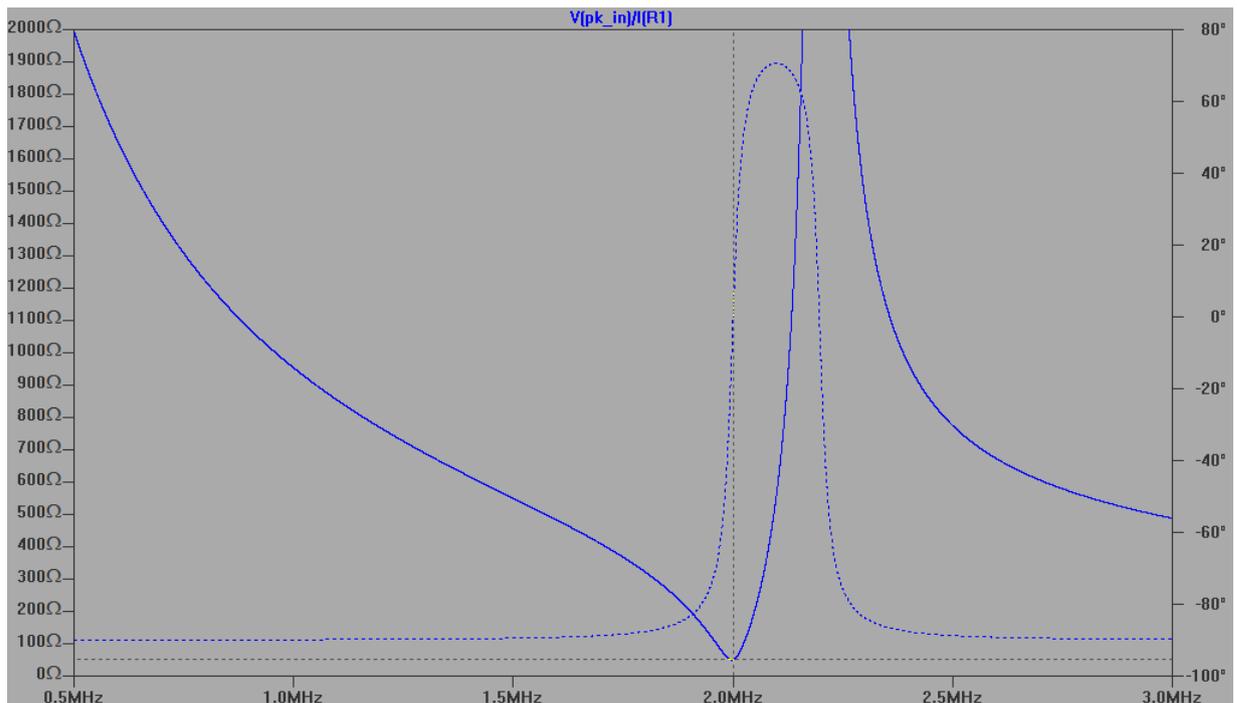


Abbildung 5-6: Betrag und Phase der Prüfkopfimpedanz im Messbereich von 0,5 – 3 MHz. Prüfkopf auf 50 Ohm-reell angepasst.

Der in der Abbildung dargestellten Impedanz-Kennlinie ist zu entnehmen, dass der Prüfkopf bei der Frequenz von 2 MHz einen Tiefpunkt aufweist und die Betragsfunktion den Wert von 50 Ohm annimmt. Die Phase hingegen vollführt einen Phasenwechsel von minus nach plus und ist bei der Arbeitsfrequenz von 2 MHz nahezu 0°. Um dies besser zu verdeutlichen, wurde die relevante Stelle etwas genauer betrachtet und ein Cursor an den entsprechenden Messpunkt angelegt. Beides ist in folgender Abbildung gezeigt.

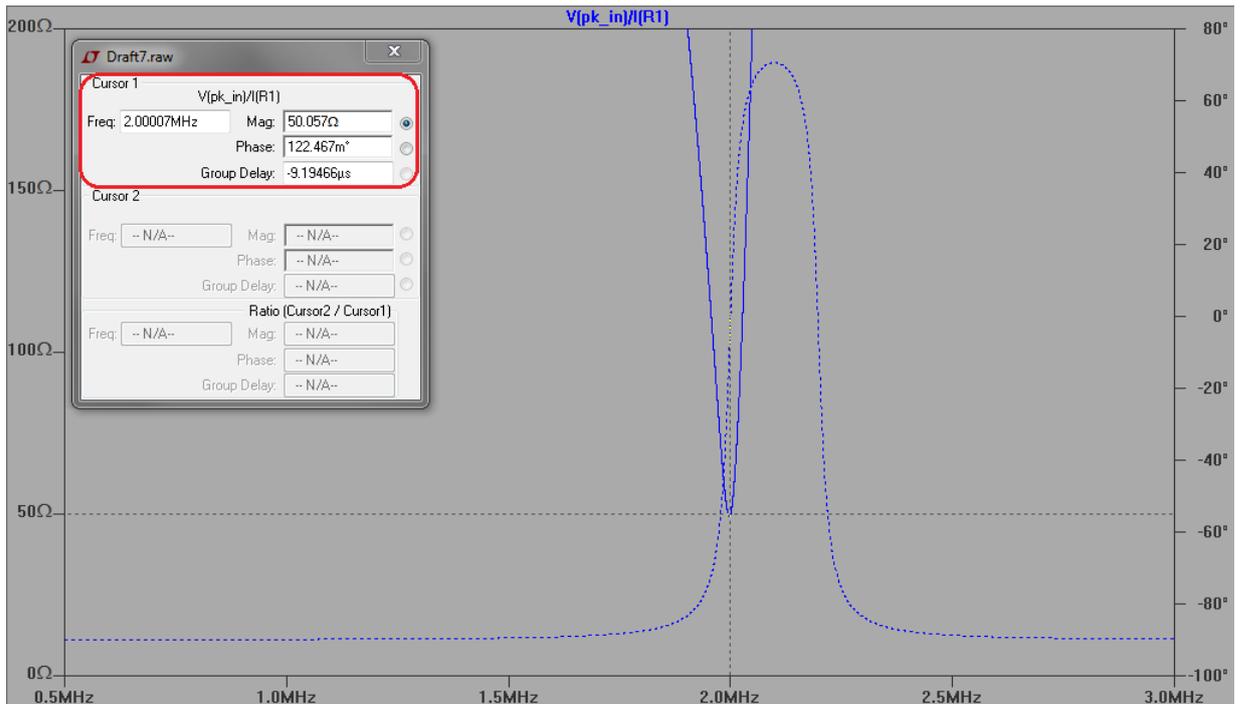


Abbildung 5-7: Simulationsergebnis der Impedanzanpassung inkl. Cursor beim Minimum.

Die Simulation des Sende/Empfangskreis hat gezeigt, dass mit dem so konzipierten Prüfkopf eine Anpassung der Spulenimpedanz an die Ausgangsimpedanz der Endstufe möglich ist. Zum anderen hat sie bestätigt, dass die Konsolenapplikation richtige Ergebnisse liefert und diese zur Auslegung eines Anpassnetzwerkes verwendet werden können.

Ein weiterer interessanter Punkt, der in der Simulation analysiert werden kann, ist die Spannung über der Sendespule bzw. dem Parallelschwingkreis. Diese sollte aufgrund der Resonanzüberhöhung am Parallelschwingkreis die Speisespannung deutlich übersteigen. Das dazugehörige Simulationsergebnis ist in folgender Abbildung gemeinsam mit der Quellenspannung (PK_IN) dargestellt.

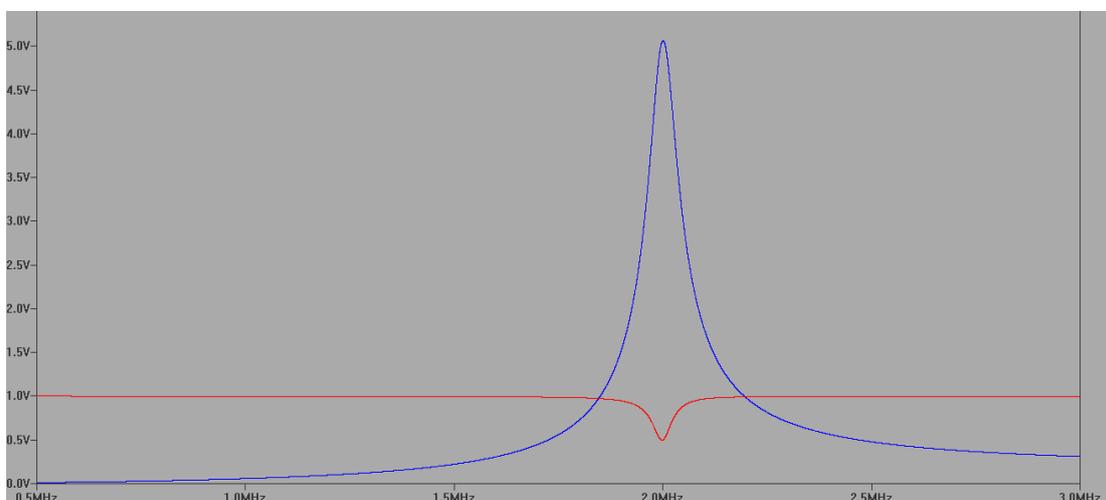


Abbildung 5-8: Spannung am Parallelschwingkreis (blau) sowie Quellenspannung (rot).

In der Simulation ist deutlich zu erkennen, dass die Spannung über der Spule bzw. dem Parallelschwingkreis aufgrund der Resonanzüberhöhung im Bereich der Resonanzfrequenz von 2 MHz stark ansteigt und die Eingangsspannung in diesem Fall um Faktor 10 überschreitet. Wie stark sich diese Resonanzüberhöhung im Einzelfall ausgeprägt, ist dabei abhängig von der Güte des Prüfkopfes bzw. des Parallelschwingkreises.

Außerdem zu erkennen ist, dass die eingespeiste Spannung (PK_IN) infolge der Leistungsanpassung im Bereich von 2 MHz auf die Hälfte ihrer Amplitude absinkt.

5.2 Simulations- und Messwerkzeuge zur Bestimmung des Feldverlaufs

Neben der Anpassung der Sende-, Empfangsspule an die Impedanz des Prüfsystems ist die grundlegende Geometrie der Spule von entscheidender Bedeutung. Wie bereits im Kapitel „Grundlagen“ beschrieben, ist für eine erfolgreiche NMR-Messung, ein senkrecht zum B_0 -Feld stehendes Wechselfeld von Nöten. Da der Magnetkreis, wie im gleichnamigen Kapitel beschrieben, einen gekrümmten Feldverlauf aufweist, welcher mittig über dem Prüfkopf näherungsweise parallel zu dessen Oberfläche verläuft, ist ein senkrecht dazu stehendes B_1 -Feld notwendig. Da am Magnetsystem vorerst keine Veränderungen durchgeführt werden können, muss das B_1 -Feld durch geschickte Wahl der Sende- und Empfangsspule dem B_0 -Feld des Hufeisenmagneten angepasst werden.

Aufgrund der für die NMR-Messung notwendigen Orthogonalität der beiden Felder sind von vornherein der Spulenausrichtung sowie der Spulengeometrie Grenzen gesetzt. Im ersten Schritt bietet sich aufgrund des gegebenen B_0 -Verlaufes die Verwendung einer einfachen Zylinderspule (Solenoid-Spule) an. Eine solche Spule erzeugt ein sehr effizientes Feld und ist zusätzlich dazu relativ leicht herzustellen. Daher bietet sich diese Spulengeometrie als Ausgangspunkt für die weitere Spulenoptimierung an.

Der von einer solchen Spule erwartete Feldverlauf ist in folgender Abbildung zusätzlich zum B_0 -Feldverlauf des Magnetsystems skizziert.

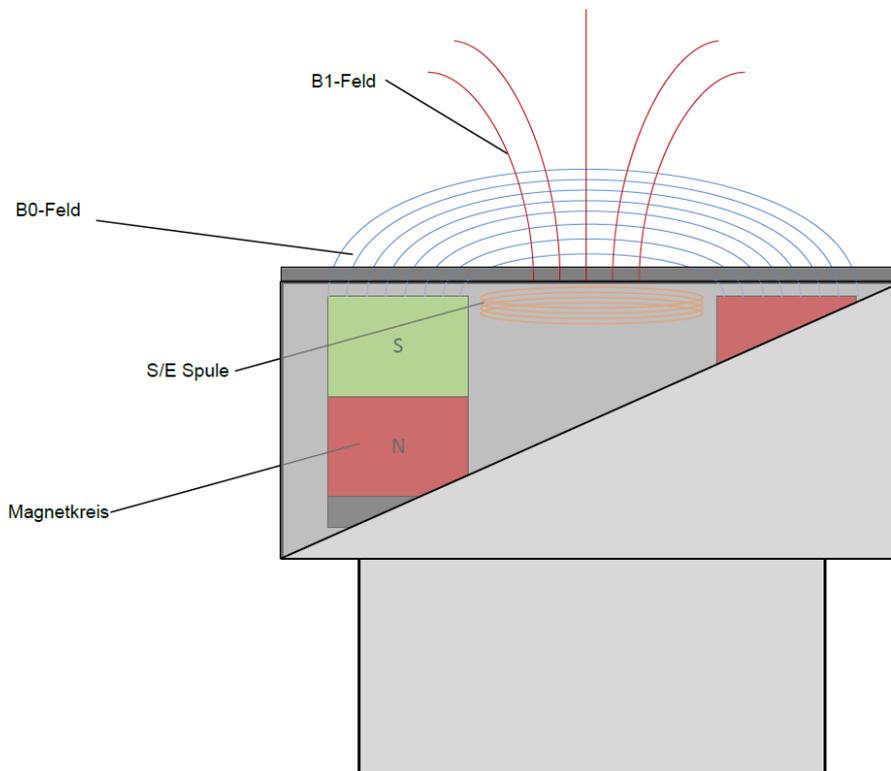


Abbildung 5-9: Skizze des Prüfkopfes mit B_0 -Feld und einem dazu möglichst senkrechten B_1 -Feld einer Zylinderspule.

Wie die Skizze zeigt, steht das Spulenfeld mittig über dem Prüfkopf senkrecht zu den Feldlinien des Magneten. Aber auch im Randbereich lässt sich aufgrund der beiderseitigen Krümmung der Feldlinien noch ein Anteil von näherungsweise senkrecht zueinander stehenden Feldlinien erreichen. Diese Orthogonalität ist wie bereits im Kapitel Grundlagen beschrieben, für die NMR-Messung von entscheidender Bedeutung, um eine optimale Auslenkung der Spins zu erreichen. Dies ist also ein bestimmender Punkt für die Größe des angeregten Volumens.

Aufgrund der hohen Relevanz der Spule wurde hierfür mit verschiedenen Geometrien, Querschnitten und Induktivitäten experimentiert. Hierbei wurden sowohl verschiedene Spulen hergestellt sowie entsprechende Simulationen durchgeführt.

Grenzen für die Auslegung der Sende-/ Empfangsspule waren zum einen durch die räumlichen Rahmenbedingungen, sowie durch den Abstimmbereich der Kapazitäten und die angestrebte Spannungsfestigkeit vorgegeben. Die im Prüfkopfdeckel vorgesehene Aussparung in welche die Spule eingesetzt werden soll, hat eine Abmessung von 50x50 mm und eine Tiefe von 10 mm. Siehe hierzu Kapitel 4.1.

Die für den ersten Ansatz hergestellte Spule, ist eine einfache Zylinderspule. Diese Spulengeometrie bietet sich aufgrund der oben beschriebenen Eigenschaften an um einen ersten Überblick über die benötigten Spulenparameter zu erhalten. Anhand dieser kann anschließend grob die benötigte Windungszahl sowie der Durchmesser der Spule abgeschätzt werden.

Ein weiterer Grund für die Verwendung einer solchen Spulengeometrie war die Erfahrung aus vorangegangenen NMR-Experimenten, bei denen bereits mit solchen Zylinderspulen erfolgreich gearbeitet wurde. Darüber hinaus lässt sich bei dieser recht einfachen Geometrie leicht der Feldverlauf abschätzen.

Ausgehend von dieser einfachen Spulengeometrie kann nun im weiteren Verlauf an Parametern wie z.B. Feldverlauf und Induktivität gearbeitet werden. Jedoch werden auch andere Geometrien und Ansätze auf ihre Funktionsfähigkeit bzw. Eignung geprüft. Hierzu stehen neben dem bereits erwähnten Netzwerkanalysator mit Zusatzmodul zur Impedanzmessung die in den folgenden Unterkapiteln beschriebene Simulations- sowie Messwerkzeuge zur Verfügung. Mit deren Hilfe können die unterschiedlichen Spulenansätze entwickelt bzw. auf ihre Tauglichkeit geprüft werden.

5.2.1 Spulensimulation mit FEMM; Simulationswerkzeug FEMM

Um nicht jede neue Spulen-Idee direkt aufbauen und vermessen zu müssen, oder um bereits realisierte Spulen hinsichtlich ihres Feldverlaufes, sowie ihrer Feldstärke zu analysieren, wurden einige Spulenansätze mittels Simulationsprogramm auf ihre Tauglichkeit geprüft. Als Simulationsprogramm wurde hierfür das frei verfügbare Simulationsprogramm FEMM (Finite Element Magnetic Methode) verwendet, mit dem unter anderem zweidimensionale magnetische Probleme simuliert werden können.

Ein großer Vorteil von FEMM liegt in der recht einfachen Bedienung. So lassen sich im integrierten Zeichentool recht leicht einfache Geometrien erstellen und diese mit den entsprechenden Materialparametern versehen. Hierzu verfügt das Programm über eine ausreichend große Materialbibliothek, in der, neben diversen Drähten und Kupfer, einige weitere Materialien abgelegt sind. Bei Bedarf besteht die Möglichkeit diese Bibliothek zu erweitern. Des Weiteren verfügt das Simulationsprogramm über eine vorgefertigte Open-Boundary-Funktion, welche sich nach kurzer Parametrierung eigenständig um das Randwertproblem kümmert.

Um die Spulen miteinander vergleichen zu können, wurden vorab die äußeren Rahmenbedingungen wie der Spulenstrom und die Arbeitsfrequenz für alle Simulationen festgelegt. Folgende Abbildung zeigt die entsprechende „Problem Definition“ des Simulationsprogramm in dem z.B. die Arbeitsfrequenz eingestellt werden kann.

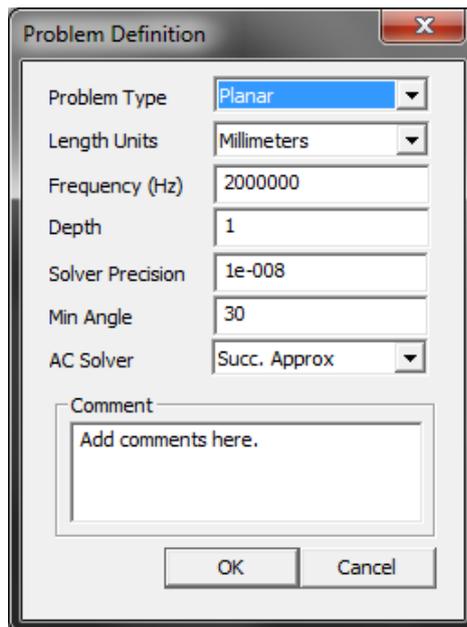


Abbildung 5-10: Einstellmöglichkeiten zur Problemdefinition in FEMM

Nachdem dann eine einheitliche Ausgangslage geschaffen wurde, können anschließend nun verschiedene Spulengeometrien erstellt und getestet werden. Abbildung 5-11 zeigt einen Ausschnitt aus dem Entwurf einer Zylinderspule in FEMM. Gut zu erkennen sind die Spulengeometrie, die Materialzuweisung und die „Open-Boundary“, welche die Ränder der Simulation ins unendliche verlagert.

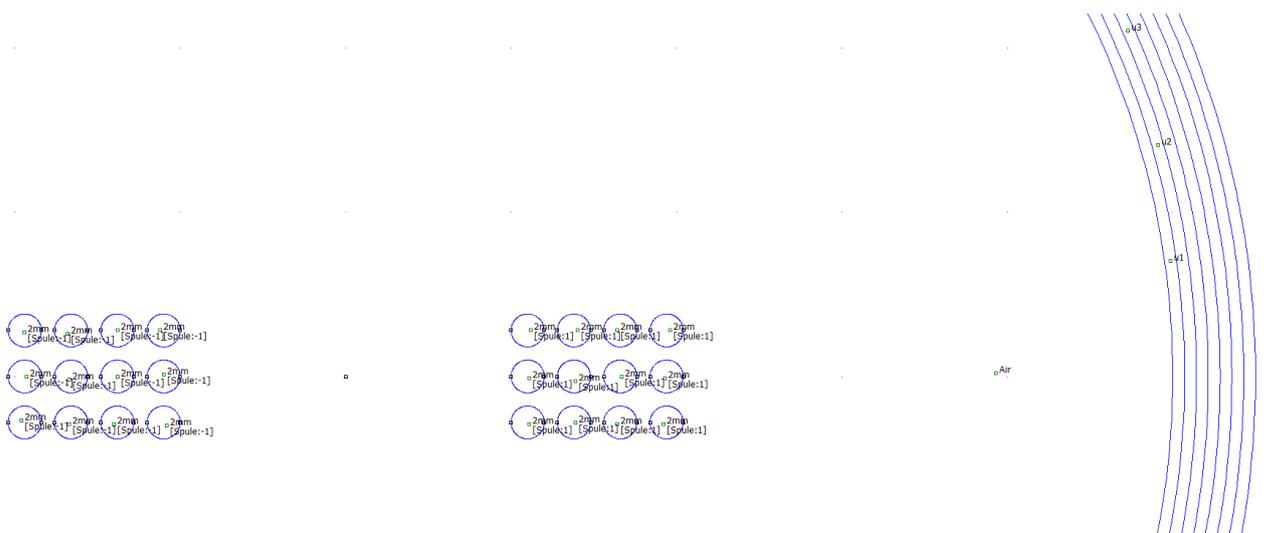


Abbildung 5-11: Ausschnitt aus dem FEMM Zeichentool für die Konstruktion einer Zylinderspule.

Die anschließende Simulation liefert einerseits einen farblichen Verlauf der Feldintensität, sowie eine Darstellung des Feldverlaufes. Diese beiden möglichen Ansichten sind in folgender Abbildung überlagert dargestellt.

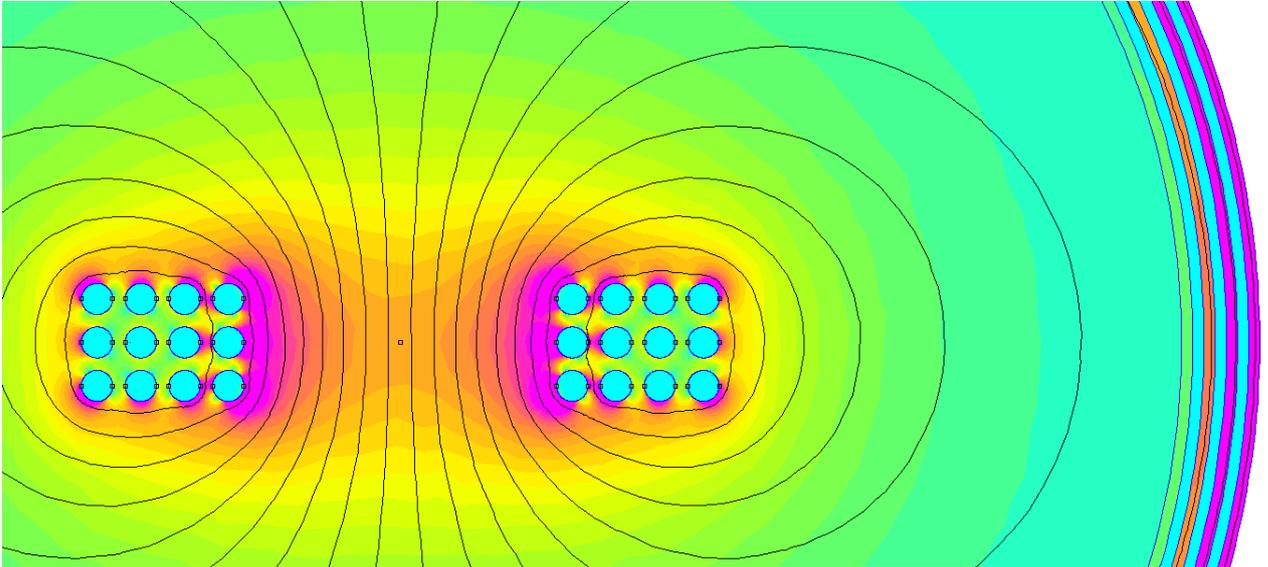


Abbildung 5-12: Ausschnitt aus dem FEMM Simulationsergebnis. Mit farblich dargestellter Intensitätsverteilung sowie der Darstellung einiger Feldlinien.

Darüber hinaus verfügt FEMM über verschiedene Werkzeuge sowie weitere Anzeigoptionen mit denen z.B. die Intensität entlang einer beliebigen Linie dargestellt oder auch ein Flächenintegral erstellt werden kann. Alles in allem bietet FEMM die Möglichkeit, verschiedene Spulenansätze mittels CAD-Werkzeug nachzubilden und diese recht unkompliziert in der Simulation testen und optimieren zu können.

5.2.2 Magnetfeld Messplatz

Neben der Simulation des Spulenfeldes ist es dennoch erforderlich, vielversprechende Spulen, bzw. im NMR-Experiment eingesetzte Spulen, bezüglich ihres Feldverlaufes zu vermessen. Hierzu steht ein Magnetmessplatz zur Verfügung, mit welchem sich sowohl statische als auch magnetische Wechselfelder vermessen lassen. Hierzu besitzt dieser Prüfstand eine Wechselfeld- wie auch eine Festfeldsonde.

Mit Hilfe des Prüfstandes wurde bereits das Feld des Hufeisenmagneten in Kapitel 3 vermessen und aufgezeichnet. Folgende Abbildung zeigt die, am Manipulator montierte Wechselfeldsonde oberhalb des Prüfkopfes.

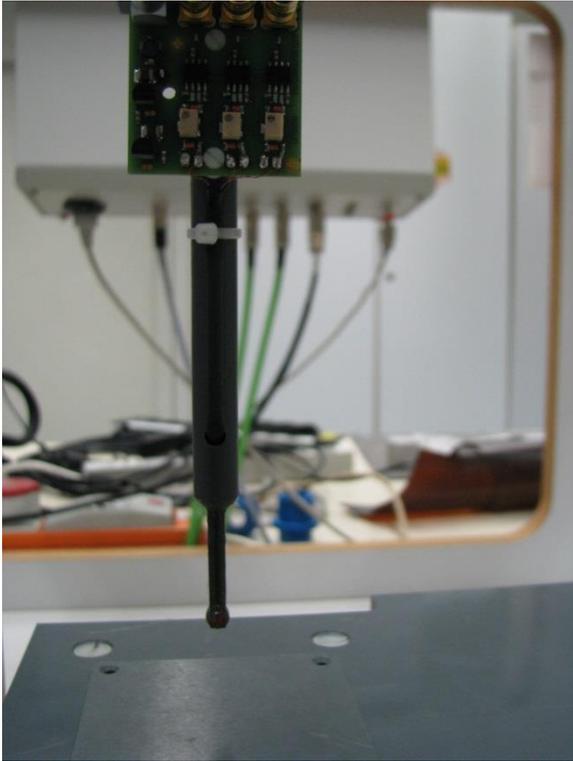


Abbildung 5-13: Wechselfeldsonde des Magnet-Messplatz beim Abfahren des Messbereiches oberhalb des Prüfkopf-Spulenfensters.

Mit Hilfe der gezeigten Sonde und dem bereits in Abbildung 4-5 dargestellten Manipulators, kann ein beliebiges Volumen oberhalb der Spule, bzw. des Prüfkopfes in einem gewünschten Raster abgefahren und die entsprechenden Messdaten aufgenommen werden. Aufgrund der Komplexität und Dauer einer solchen Messung wird dieses Werkzeug jedoch nur bei vielversprechenden Spulenkonzepthen eingesetzt. Im Idealfall ist die Spule zum Zeitpunkt der Messung bereits im Prüfkopf eingebaut. Dadurch ist zum einen der Einfluss des Prüfkopfes auf die Spule abgedeckt und zum anderen eine direkte Vergleichbarkeit mit der dort aufgenommenen B_0 -Feld-Daten möglich.

5.3 Simulativer und experimenteller Aufbau verschiedener Spulenansätze

Wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben wurde, nimmt die Sende- und Empfangsspule und vor allem deren Feldverlauf eine entscheidende Rolle für die NMR-Messung ein. Unter Zuhilfenahme der in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Werkzeuge werden nun verschiedene, auf den Magnetkreis angepasste Spule für den Prüfkopf entwickelt und getestet.

5.3.1 Zylinderspule

Wie bereits aufgezeigt, eignet sich eine Zylinderspule in mehrerlei Hinsicht für den Einsatz im NMR-Prüfkopf. Zum einen ist diese recht einfach in der Herstellung und bildet darüber hinaus einen für diese Magnetanordnung guten Feldverlauf aus. Dies zeigt sich auch in der Simulation der klassischen Zylinderspule, welche in Abbildung 5-14 dargestellt ist.

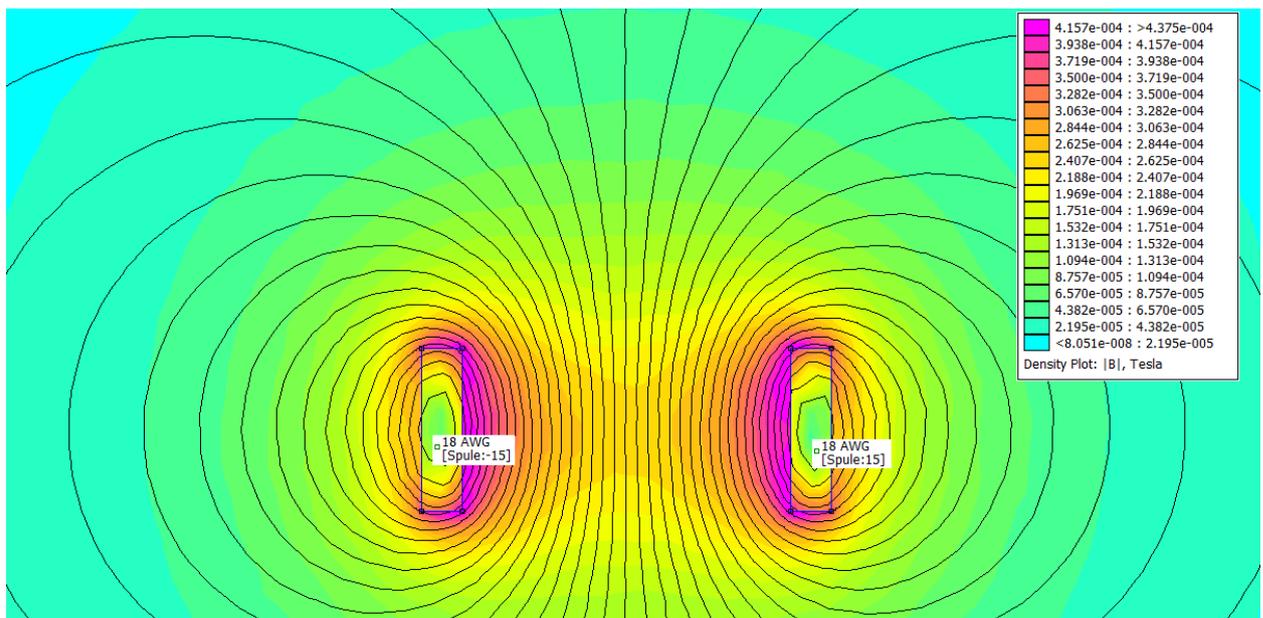


Abbildung 5-14: FEMM Simulation für eine klassische Zylinderspule.

Diese einfache Solenoid-Spule erzeugt auch Oberhalb der Spulengeometrie ein relativ homogenes und gebündeltes Magnetfeld. Beides ist entscheidend für die Verwendung im Prüfkopf.

Um einen ersten Anhaltspunkt hinsichtlich elektrischer Eigenschaften zu erhalten, wurde zunächst mit einfachen, runden Spulenträgern experimentiert und die Windungszahl so angepasst, bis eine Spule mit geeigneten elektrischen Eigenschaften gefunden wurde. Diese musste so dimensioniert sein, dass sie in das vorgesehene Spulenfenster passt und zum anderen mit den Abstimmkondensatoren angepasst werden konnte.

Die erste, so entstandene Spule mit geeigneten Parametern, ist die in Abbildung 5-15 gezeigte Zylinderspule. Diese besitzt 12 Windungen aus 0,9 mm dickem Kupferlackdraht und hat einen Innendurchmesser von 30 mm. Die Windungen verteilen sich gleichmäßig auf zwei Lagen und sind durch eine Lage Kapton-Klebeband voneinander getrennt. Die Spule ähnelt hinsichtlich ihrer Geometrie, der in Abbildung 5-14 gezeigten Simulation und dürfte somit einen ähnlichen Feldverlauf aufweisen. Die um drei reduzierte Windungszahl wirkt sich hierbei nur auf die Feldstärke und nicht auf den Feldverlauf aus.



Abbildung 5-15: Zweilagige Zylinderspule mit 12 Windungen auf rundem Spulenträger

Um gleich die Spulenparameter im eingebauten Zustand zu ermitteln, wurde die Spule im Inneren des Prüfkopfes montiert, jedoch nicht mit diesem elektrisch kontaktiert sondern direkt an einen Impedanzanalysator angeschlossen. Mit dessen Hilfe wurden dann folgende Kennlinien, die in Abbildung 5-16 bis Abbildung 5-18 gezeigt sind, aufgenommen. Der Marker liegt in diesen Fällen auf 2,0 MHz, da dies als vorläufige Arbeitsfrequenz festgelegt wurde.

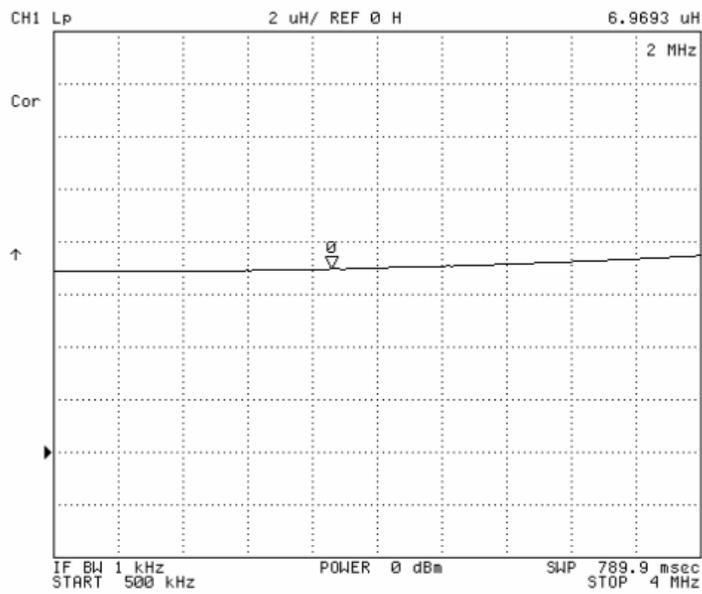


Abbildung 5-16: Induktivität der beschriebenen Spule mit dem Marker auf 2 MHz

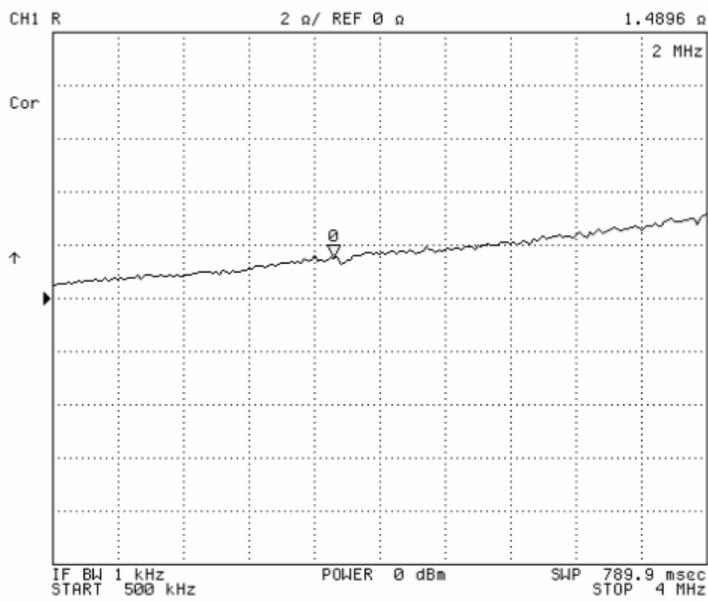


Abbildung 5-17: Widerstand der beschriebenen Spule mit dem Marker auf 2 MHz

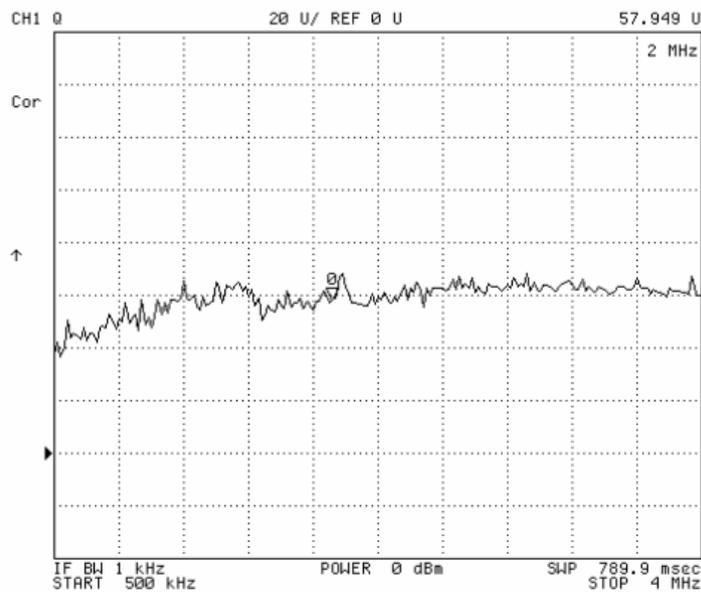


Abbildung 5-18: Güte der beschriebenen Spule mit dem Marker auf 2 MHz

Anhand dieser Kennlinien und Kenngrößen der Spulen können nun zum einen, die für die Berechnung des Anpassnetzwerk benötigten Parameter L und R_L für die jeweilige Frequenz ermittelt und zum anderen die Spule hinsichtlich Güte und Eigenresonanzstelle bewertet werden.

Nachdem sich die Spule in jederlei Hinsicht für den Einsatz im Prüfkopf als geeignet erwies, wurde diese mit den Abstimmkondensatoren verbunden und eine NMR-Messung durchgeführt. Wie zu erwarten, wurden dabei NMR-Signale erzeugt und aufgenommen. Beim Erhöhen der Sendeleistung am KEA²-NMR-System kam es jedoch zu spannungsbedingten Überschlägen im Inneren der Spule, was diese zerstörte und unbrauchbar machte.

Als Reaktion darauf wurde im nächsten Schritt eine ähnliche Spule hergestellt, jedoch diesmal mit mehr Isolationsmaterial zwischen den einzelnen Spulenlagen. Da auch dieser Optimierungsversuch nur zu einer geringen Verbesserung der Spannungsfestigkeit führte, wurde eine dritte Zylinderspule mit einer noch dickeren Isolationsschicht aufgebaut. Diese wiederum hielt den Belastungen durch den Sendepuls der KEA Endstufe stand und konnte im Prüfkopf verbaut und bei der NMR-Messung verwendet werden. Folgende Abbildung zeigt die drei so entstandenen Zylinderspulen. Diese unterscheiden sich hinsichtlich ihrer elektrische Eigenschaften kaum und konnten problemlos im Prüfkopf gegeneinander ausgetauscht werden.

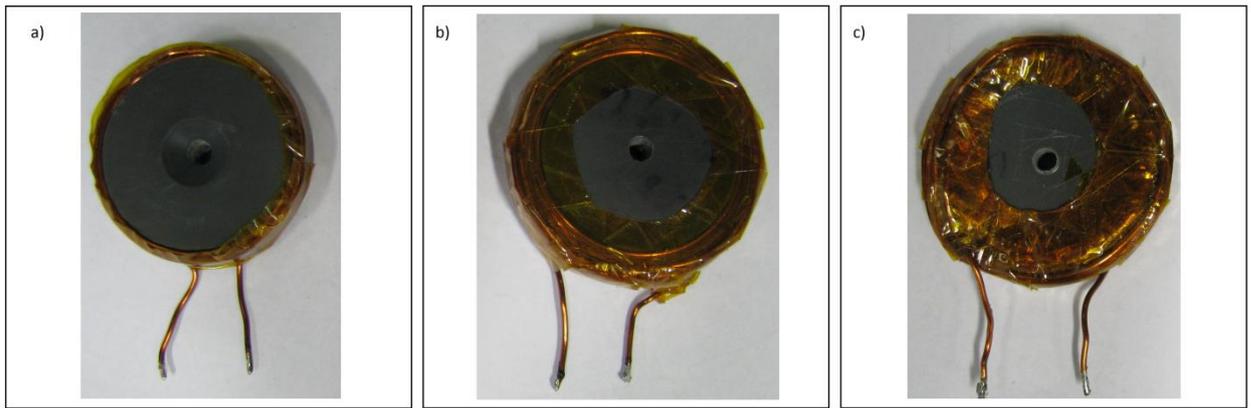


Abbildung 5-19: Drei klassische Zylinderspulen (Solenoid-Spulen) mit von links nach rechts zunehmender Isolation.

Da nun eine geeignete Spule für die Verwendung im Prüfkopf gefunden wurde, konnte im nächsten Schritt mit der Optimierung dieser begonnen werden. Hierzu wurde zunächst versucht durch Verwendung von rechteckigen Spulen den Innenraum des Spulenfensters besser auszunutzen und die Fläche der Spule zu vergrößern. Dabei entstanden die in folgender Abbildung gezeigten Rechteckspulen mit unterschiedlich vielen Windungen und verschiedenen Innendurchmessern.

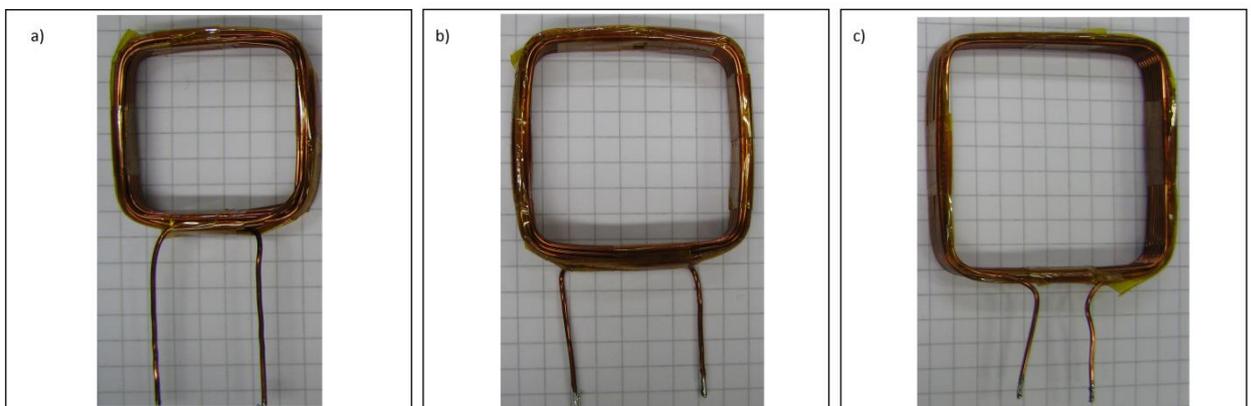


Abbildung 5-20: Drei, im Rahmen der Spulenoptimierung entstandene rechteckige Zylinderspulen mit unterschiedlichem Innendurchmesser und unterschiedlicher Windungszahl.

Auch hier stellte sich die Spannungsfestigkeit als Hauptproblem dar. Die NMR-Messungen mit der in Abbildung 5-20 c) dargestellten Spule hat jedoch gezeigt, dass diese keine wirkliche Verbesserung zur zuvor ausgelegten runden Zylinderspule darstellt. Aus diesem Grund wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt und der Prüfkopf wieder auf die in Abbildung 5-19 c) gezeigte runde Zylinderspule zurückgerüstet.

In einem späteren Schritt und unter Zuhilfenahme der leistungsfähigeren Endstufe, die in Kapitel 7 näher beschrieben wird, wurde auch diese Spule durch Überspannung zerstört. Da jedoch eine weitere Isolation mit Kaptonfolie bei dieser Anordnung als nicht brauchbar eingeschätzt wurde,

entwickelte sich ein neues Konzept zur Realisierung einer spannungsfesteren Zylinderspule. Dabei sollten die Einzeldrähte durch Schrumpfschlauch und eine Vergrößerung des Drahtabstandes, gegeneinander isoliert werden. Neben der Problematik der Spannungsfestigkeit wurden in diesem Zuge auch die elektrischen Eigenschaften der Spule verbessert. Hierzu wurde vom 0,9 mm dicken Kupferlackdraht auf 2,0 mm dicken versilberten Kupferdraht umgestiegen, was zu einer Vergrößerung des Leitwertes führte.

Da der verwendete Silberdraht keine isolierende Lackschicht besitzt und um mehr Abstand zwischen die Lagen zu bringen wurde der Silberdraht zunächst in zwei Lagen Schrumpfschlauch eingepackt und anschließend eine Zylinderspule daraus hergestellt. Zur mechanischen Stabilisierung der Lagen und zur zusätzlichen Isolation wurde dabei die Spule nach jeder Lage mit Kapton-Klebeband umwickelt.

Durch den größeren Abstand zwischen den Einzelleitern und durch den größeren Drahtquerschnitt, musste, um möglichst viele Windungen im Spulenfenster unter zu bringen, der Innendurchmesser der Spule reduziert werden. Folgende Abbildung zeigt die so entstandene Zylinderspule mit 12 Windungen und einem Innendurchmesser von 2 cm.



Abbildung 5-21: Zylinderspule aus 2,0 mm dickem Silberdraht bestehend aus 3 Lagen mit je 4 Windungen.

Der anschließende Test am Impedanzanalysator zeigte, dass sich der Leitwert der Spule und somit auch die Güte deutlich verbesserten. Jedoch sank im Vergleich zur oben gezeigten Zylinderspule auch die Induktivität leicht ab. Folgende Abbildung zeigt die, im Vergleich zur vorangegangenen Messung, deutlich höhere Güte der Silberdraht-Spule.

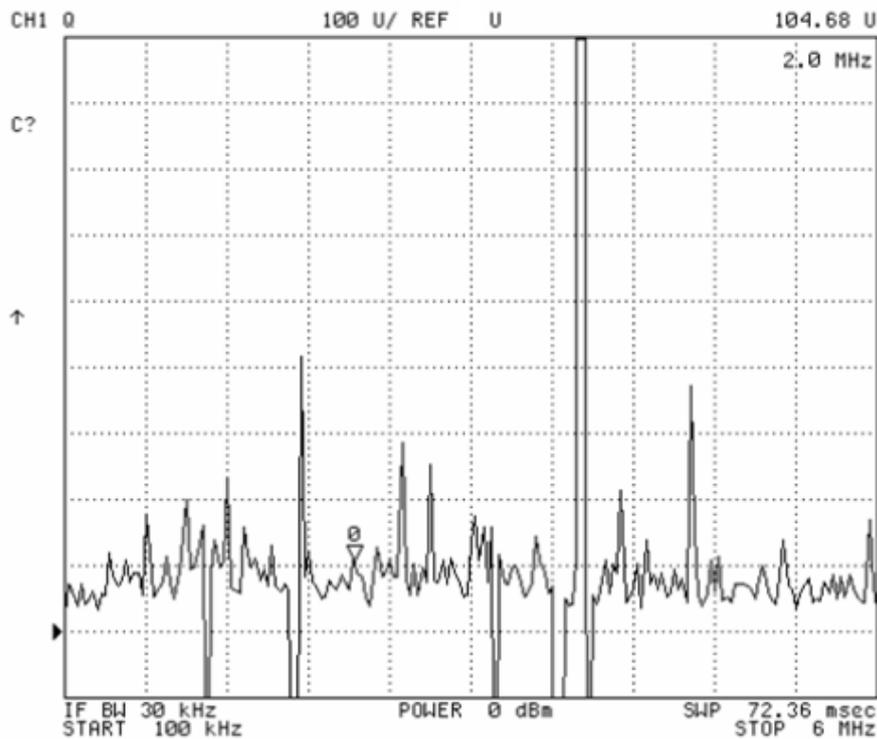


Abbildung 5-22: Güte der Silberdrahtspule mit 12 Windungen

Die anschließende Berechnung des Anpassnetzwerkes hat gezeigt, dass trotz verringerter Induktivität und kleinerem Spulenwiderstand ein Abstimmen der Spule im Prüfkopf bei einer Frequenz von 2,0 MHz möglich ist.

Tests mit der im Prüfkopf verbauten Spule haben gezeigt, dass zum einen eine gute NMR-Messung möglich ist. Außerdem hat sich gezeigt, dass die Sende-/ Empfangsspule der höheren Sendespannung auch bei Verwendung der Leistungsendstufe, die in Kapitel 7 näher beschrieben wird, standhält.

Aufgrund der Spulengröße, vor allem deren Dicke, war jedoch im eingebauten Zustand das Verschließen des Spulenfensters mit dem oberen Deckel nicht mehr möglich, da die Dicke der Spule mit 15 mm die Dicke der oberen PVC-Platte überschreitet.

5.3.2 Pancake-Spule

Eine weitere Spulengeometrie, die auf ihre Tauglichkeit geprüft wurde, ist die sogenannte Pancake-Spule. Diese ist eine Abwandlung einer einfachen Zylinderspule, bei der jedoch die Windungen nebeneinander in einer Lage positioniert sind. Die Anzahl der Lagen kann hierbei variieren, jedoch ist das Herstellen einer solchen Spulengeometrie im Vergleich zu einer Zylinderspule deutlich aufwendiger und manuell nur bis zu zwei Lagen effektiv möglich.

Mit den Erfahrungen aus den vorangegangenen Zylinderspulen, vor allem im Hinblick auf die Spannungsfestigkeit, wurden die in folgender Abbildung gezeigten Pancake-Spulen hergestellt.



Abbildung 5-23: Sende-/Empfangsspulen ausgelegt als Pancake-Spulen

Interessant ist eine solche Spulengeometrie vor allem wegen ihrer vergleichsweise geringen Dicke und dem vermuteten Feldverlauf. Um diesen Feldverlauf näher zu analysieren wurde die aus 2 mm Silberdraht hergestellte Pancake-Spule in FEMM erstellt und deren Feldverlauf in der Simulation ermittelt.

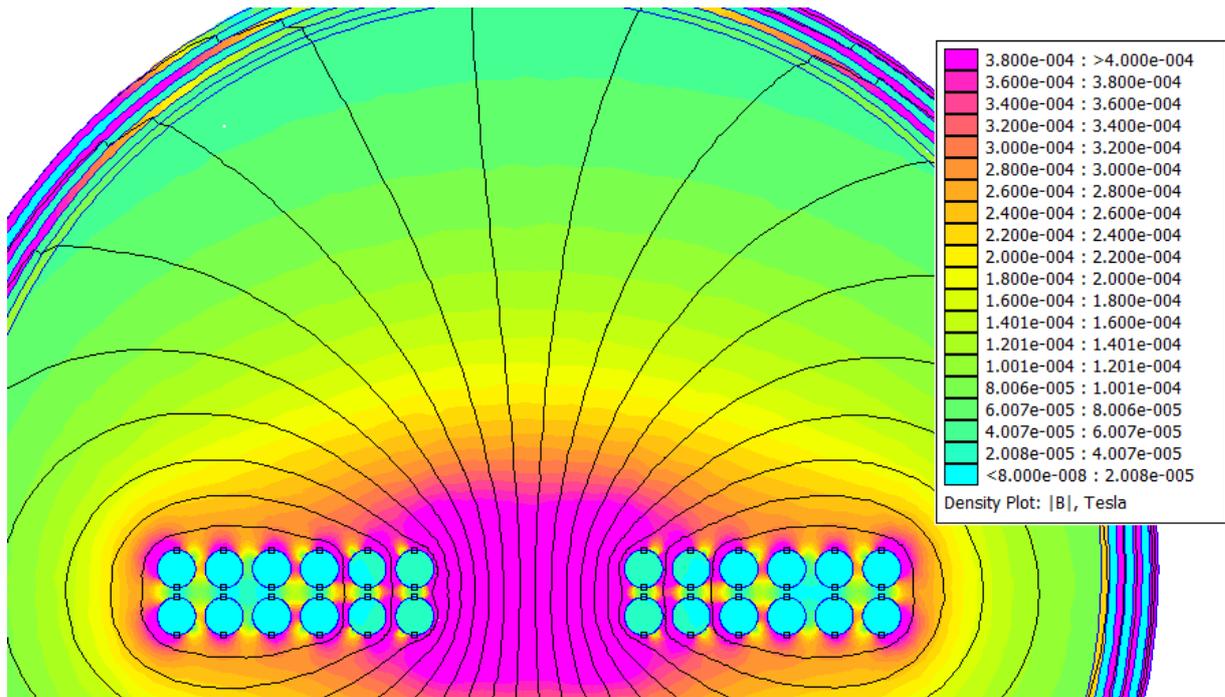


Abbildung 5-24: Feldsimulation der oben gezeigten Pancake-Spule hergestellt aus 2 mm dickem Silberdraht.

Beobachtet man die Feldverteilung, sowie den Feldverlauf, ist zu erkennen, dass dieser dem Verlauf der zuvor simulierten Zylinderspule deutlich ähnelt. Aus diesem Aspekt heraus eignet sich die Spule also ebenfalls für die Verwendung im NMR-Prüfkopf.

Betrachtet man jedoch die elektrischen Eigenschaften der beiden hergestellten Pancake-Spulen, so stellt man fest, dass beide Spulen bei der aktuellen Prüfkopfkonfiguration ungeeignet sind.

Das Problem bei der in Abbildung 5-23 gezeigten Spule aus Kupferlackdraht ist deren niederfrequente Eigenresonanzstelle, sowie der mit ca. 10 Ohm zu große Widerstand bei 2,0 MHz. Folgende Abbildung zeigt die Eigenresonanzstelle der Pancake-Spule bei ca. 7 MHz.

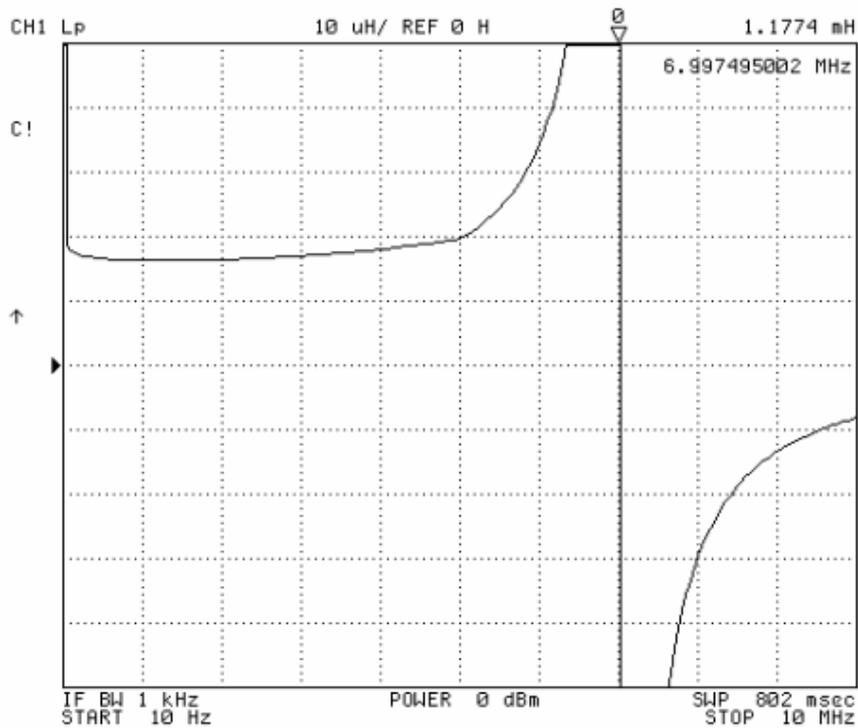


Abbildung 5-25: Eigenresonanzstelle der Pancake-Spule aus Kupferlackdraht.

Auch die aus Silberdraht hergestellte Spule eignet sich nur bedingt für den Einsatz im Prüfkopf. Diese lässt sich aufgrund ihrer geringen Induktivität von nur 2,5 μH mit dem vorhandenen Abstimmkreis nicht auf eine Arbeitsfrequenz zwischen 1,8 MHz und 2,5 MHz abstimmen. Jedoch hat dieser Test gezeigt, dass sich prinzipiell das Konzept der Pancake-Spule zur NMR-Messung eignet und diese ggf. in späteren Prüfkopfkonzepten mit einem veränderten Abstimmkreis eingesetzt werden kann.

5.4 Finale Spulenkonfiguration

Weitere Tests mit diversen Spulen haben gezeigt, dass die zu Beginn eingesetzte Geometrie der Zylinderspule das beste Ergebnis im NMR-Experiment liefert. Aus diesem Grund wurde bei der finalen Spulenkonfiguration auf diese Geometrie zurückgegriffen.

Um den anfänglichen Problemen mit Spannungsfestigkeit beim verwendeten Kupferlackdraht entgegenzuwirken und gleichzeitig die besseren elektrischen Eigenschaften der zu groß dimensionierten Zylinderspule zu kombinieren, wurde erneut eine Spule aus 2,0 mm dickem versilbertem Kupferdraht hergestellt. Auch hierbei wurde der Draht mittels zwei Lagen Schrumpfschlauch voneinander isoliert und die Lagen mit Kapton zusätzlich gegeneinander isoliert.

Jedoch wurden im Vergleich zur zu groß dimensionierten Silberdraht-Zylinderspule nicht 3 Lagen mit je 4 Windungen eingesetzt, sondern 4 Lagen mit je 3 Windungen. Zusätzlich dazu wurde der Innendurchmesser der Spule weiter verkleinert um die Spule an die Größe des Spulenfensters anzupassen. Folgende Abbildung zeigt die finale Zylinderspule aus 2,0 mm dickem, versilbertem Kupferdraht.



Abbildung 5-26: Finale Sende-/ Empfangsspule, bestehend aus 12 Windungen 2,0 mm dickem versilbertem Kupferdraht.

Jedoch blieb diese Veränderung nicht ohne Folgen. Aufgrund der veränderten Geometrie besitzt diese Spule eine geringere Induktivität, was ein Abstimmen auf 2,0 MHz mit den Drehkondensatoren nicht möglich machte. Folgende Abbildung zeigt die Induktivität der finalen Spule mit einem Marker auf 2,2 MHz.

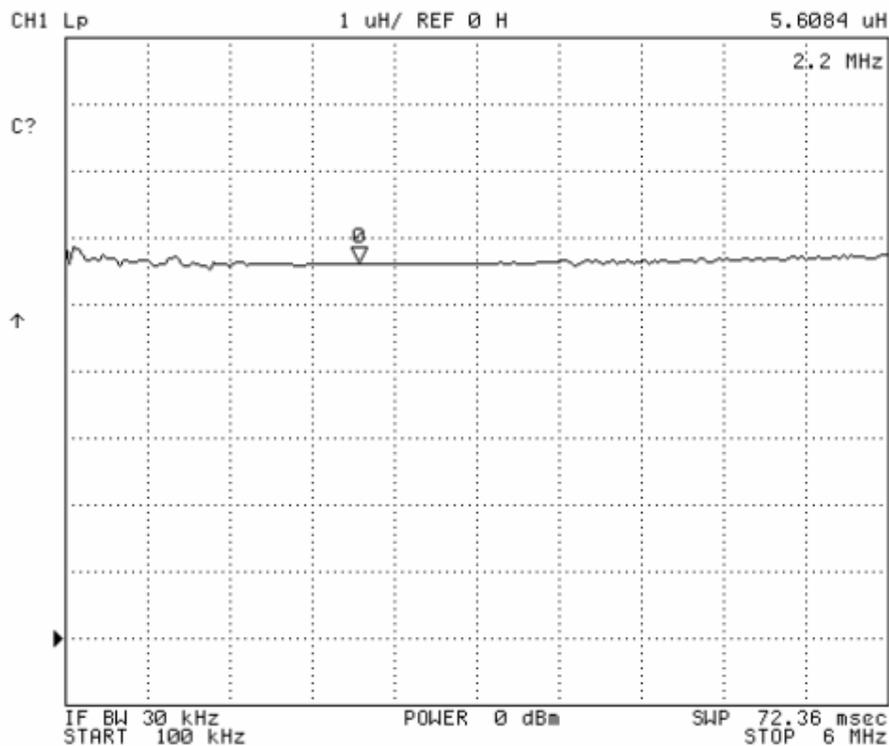


Abbildung 5-27: Induktivität der finalen Sende-/ Empfangsspule.

Jedoch ist die Induktivität nur so weit entfernt, dass ein Abstimmen auf eine Frequenz auf 2,2 MHz möglich ist. Dies verschiebt zwar die Lage des sensitiven Volumens zum Prüfkopf hin, was jedoch aufgrund der Vorteile dieser Spule in Kauf genommen werden kann.

Um auch den Feldverlauf dieser Spule zu überprüfen, wurde ebenfalls ein Modell dieser Spule in FEMM angefertigt und dieses hinsichtlich Feldverteilung und Feldverlauf untersucht. Das entsprechende CAD-Modell dieser Spule sowie das Simulationsergebnis ist bereits in Kapitel 5.2.1 in Abbildung 5-11 und Abbildung 5-12 dargestellt und zeigen den, für die NMR-Messung brauchbaren Verlauf des Spulenfeldes.

Da es sich jedoch bei dieser Spule um die letztendlich eingesetzte Sende-/ Empfangsspule handelt, wurde für diese Spule außerdem eine Feldvermessung am Magnetmessplatz durchgeführt. Hierzu wurde der Bereich von 70x70x30 mm oberhalb der im Prüfkopf eingebauten Spule mittels Wechselfeldsonde abgefahren und das Feld vermessen. Das Ergebnis dieser Messung ist in folgender Abbildung dargestellt.

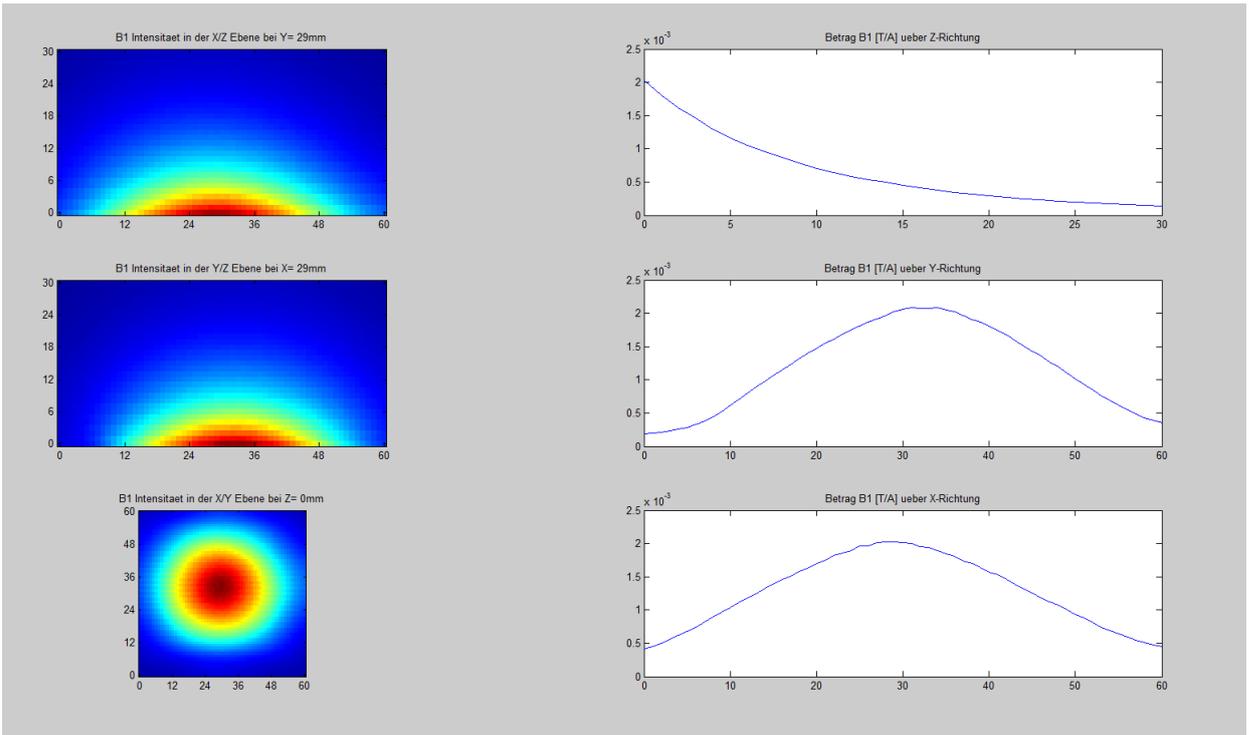


Abbildung 5-28: B₁-Feldmessung mit der finalen Spulenkonfiguration.

Diese Messung hat gezeigt, dass die Spule eine nach außen und nach oben abnehmende Feldintensität besitzt und eine, mit der Simulation vergleichbare Feldverteilung aufweist. Anhand der links dargestellten Feldstärke pro Ampere kann, unter Zuhilfenahme einiger Randfaktoren wie z.B. der Pulsbreite, der für die NMR-Anregung benötigte Spulenstrom errechnet werden.

5.5 Anpassung der Sendepulse an den Prüfkopf

Nachdem nun eine geeignete Sende- und Empfangsspule gefunden und mittels Anpassnetzwerk auf die benötigte Impedanz und Frequenz abgestimmt ist muss im nächsten Schritt der Sendepuls des NMR-Systems angepasst werden. Hierbei musste eine geeignete Pulsbreite sowie Amplitude für den Sendepuls ermittelt werden, da dieser ausschlaggebend für den Flip-Winkel der Spins ist.

Im Kapitel Grundlagen wurde bereits aufgezeigt, dass in der Puls-NMR Sendepulse eingesetzt werden, deren Energiegehalt den Flip-Winkel der angeregten Spins bestimmt. Der Flip-Winkel ist dabei proportional zur Amplituden-Zeit-Fläche. (Vgl. Abbildung 5-29)

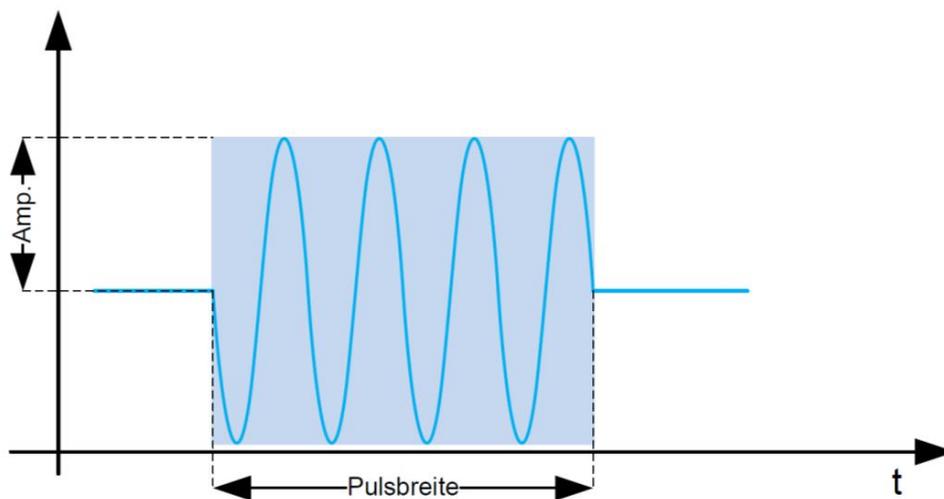


Abbildung 5-29: Idealer Sendepuls; Der Energiegehalt eines Sendepulses wird bestimmt durch das Produkt aus Pulsbreite und Amplitude (Fläche).

Wie in der Abbildung dargestellt, ist die Energie eines Sendepulses gegeben aus der Amplitude und der Pulsbreite. Wählt man also eine kurze Pulslänge, so muss dementsprechend eine höhere Amplitude eingestellt werden um die gewünschte Energie in das System einzustrahlen. Äquivalent dazu kann bei einem breiteren Puls die Amplitude dementsprechend reduziert werden. Um jedoch die des HF-Pulses zu verändern wird in der Regel nicht die Pulsbreite variiert sondern die Amplitude, da sich sonst auch die Bandbreite der Anregung ändert.

Vielmehr wird zunächst eine zum Prüfkopf passende Pulsbreite bestimmt, bevor anschließend die Amplitude so variiert wird, dass die für die Anregung richtige Energiemenge im Puls enthalten ist.

Wie bereits erwähnt ist die Pulsbreite bestimmend für die spektrale Breite eines Sendepulses. Wählt man eine große Pulsbreite, so ist dementsprechend die spektrale Breite des Pulses klein. Wählt man jedoch eine kurze Pulsbreite ist die spektrale Breite groß.

Für eine optimale Anregung muss der Sendepuls so ausgelegt werden, dass eine möglichst dicke sensitive Schicht entsteht und somit möglichst viel Volumen angeregt wird. Jedoch macht es keinen Sinn, die Bandbreite des eingestrahlten Pulses größer als die Prüfkopfbandbreite zu wählen. Diese, dann im Sendepuls enthaltene spektrale Breite könnte vom Prüfkopf nicht übertragen werden und die Anregung wäre ineffizient. Um eine geeignete Anregung zu finden, muss also zunächst die -3dB Bandbreite des Prüfkopfes bestimmt werden.

Zur Bestimmung der Prüfkopfbandbreite wurden zwei unterschiedliche Messungen durchgeführt. Zum einen wurde der Prüfkopf am Netzwerkanalysator auf seine spektrale Breite vermessen und zum anderen wurde die Bandbreite indirekt, aus der Messung des Zeitverlaufs des B_1 -Feldes des NMR-Sensors bestimmt.

Diese doppelte Messung dient zum einen der Überprüfbarkeit der Ergebnisse und zum anderen liefert sie Aufschluss über den Zusammenhang zwischen gemessener Bandbreite am Netzwerkanalysator und entsprechender Pulsanregung durch den NMR-Sender. Für beide Tests wurde der Prüfkopf zunächst auf eine Frequenz von 2,2 MHz eingestellt und auf die jeweilige Impedanz des Messsystems (50 Ohm) angepasst.

In der ersten Messung wurde die Bandbreite mittels Netzwerkanalysator bestimmt. Um diese jedoch überhaupt am Netzwerkanalysator bestimmen zu können ist die Zuhilfenahme einer weiteren Messspule erforderlich. Dies ist notwendig, da der Netzwerkanalysator lediglich die Eigenschaften von 4-Pol-Netzwerken bestimmen kann und der Prüfkopf lediglich einen Zweipol darstellt.

Um dennoch die Bandbreite des Prüfkopfes zu bestimmen, wird eine breitbandige Messspule von außen so auf dem Prüfkopf montiert, dass eine möglichst gute Kopplung mit der Sende- und Empfangsspule stattfindet. Diese Messspule bildet gemeinsam mit dem Sende-, Empfangskreis ein „Netzwerk“ dessen Bandbreite nun mittels Netzwerkanalysator bestimmt werden kann.

Folgende Abbildung zeigt die auf der Prüfkopfoberseite montierte Messspule.

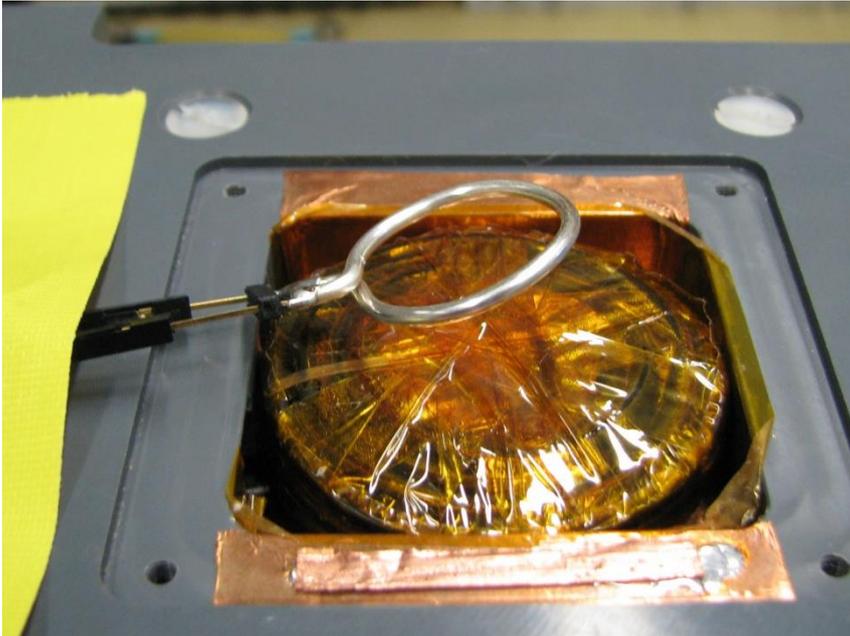


Abbildung 5-30: Breitbandige Messspule auf dem Prüfkopf zum Einkoppeln der Anregung während der Netzwerkanalyse.

Bei der anschließenden Netzwerkanalyse wird jedoch nicht nur die Bandbreite des Prüfkopfes sondern auch die der Messspule mit bestimmt. Da jedoch die Bandbreite der Messspule aufgrund ihres geringen Widerstands und ihrer geringen Induktivität deutlich größer ist als die des Prüfkopfes kann davon ausgegangen werden, dass die gemessene Bandbreite näherungsweise der Bandbreite des Prüfkopfes entspricht.

Folgende Skizze zeigt den Versuchsaufbau für die Bestimmung der Bandbreite am Netzwerkanalysator.

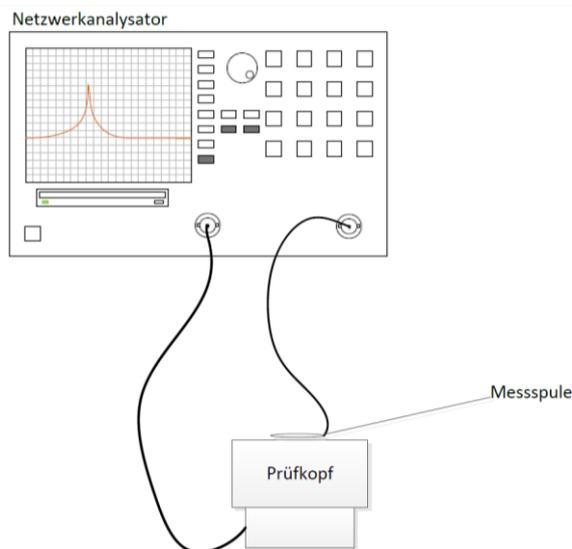


Abbildung 5-31: Versuchsaufbau zum Ermitteln der Prüfkopfbandbreite mittels Netzwerkanalysator

Die anschließende Netzwerkanalyse ergab das in folgender Abbildung gezeigte Bandpassverhalten.

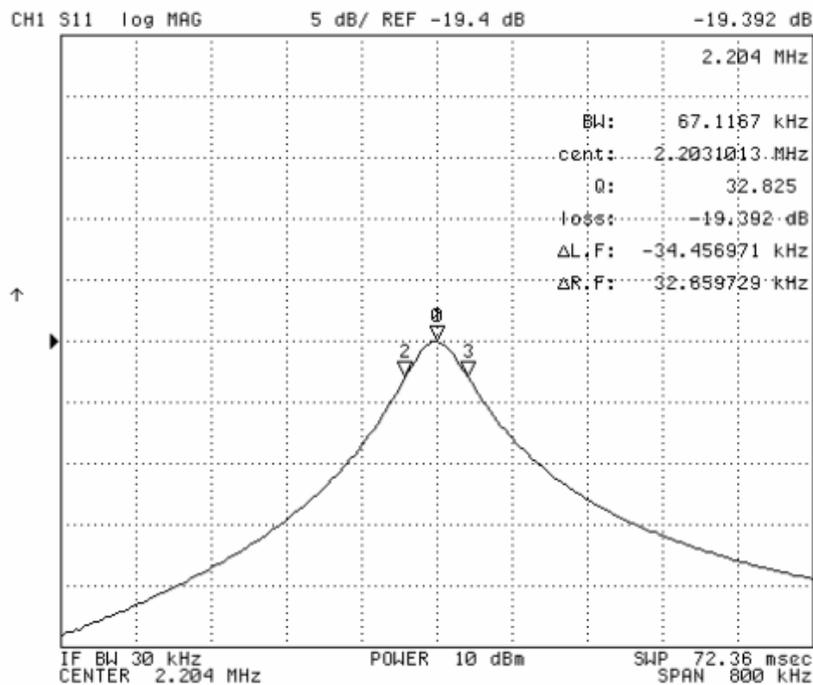


Abbildung 5-32: Mittels Netzwerkanalysator und Zusatzspule ermittelte Bandbreite des NMR-Prüfkopfes

Gut zu erkennen, die Mittenfrequenz von 2,2 MHz sowie die durch Cursor 2 und 3 begrenzte -3dB Bandbreite von 67,1 kHz. Da davon ausgegangen wurde, dass die Bandbreite der kleinen Messspule deutlich größer ist als die des Prüfkopfes, entspricht die gemessene Bandbreite in etwa der Bandbreite des Prüfkopfes.

Aus der so ermittelten Bandbreite des Prüfkopfes kann direkt eine entsprechend minimale Pulsbreite für den Prüfkopf bestimmt werden. Diese gibt an, wie kurz ein Puls minimal sein kann um vom Prüfkopf bei einer Mittenfrequenz von 2,2MHz übertragen zu werden.

Die Pulslänge ergibt sich aus:

$$t_p = 1/\Delta f \quad (2-7)$$

Bei der oben ermittelten Bandbreite ergibt sich somit eine minimale Pulsbreite von 14,9 μ s, die vom Prüfkopf bei einer Frequenz von 2,2 MHz übertragen werden kann. Um diese mittels Netzwerkanalysator ermittelte Bandbreite bzw. Pulsbreite möglichst anwendungsbezogen zu überprüfen, wurde ein zweites Experiment zur Bestimmung der optimalen Pulsbreite durchgeführt.

Hierzu wurden zunächst 42 Sendepulse verschiedener Pulslänge (0,5 μ s– 100 μ s), bei einer Frequenz von 2,2 MHz am KEA²-System mittels Oszilloskop aufgenommen, bevor anschließend die gleichen

Pulse über den Prüfkopf gesendet und mittels Wechselfeldsonde aufgenommen und ebenfalls gespeichert wurden.

Folgende Abbildung zeigt schematisch den Versuchsaufbau zur Aufzeichnung der Sendepulse am KEA sowie mit der Wechselfeldsonde über dem Prüfkopf.

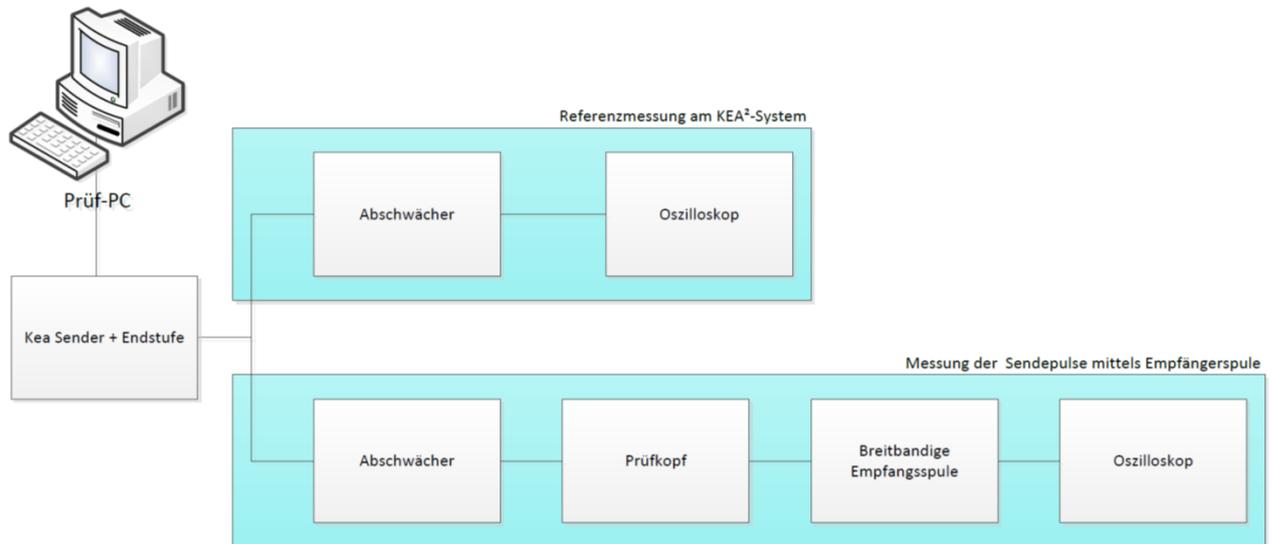


Abbildung 5-33: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Prüfkopfbandbreite mittels unterschiedlicher Sendepulse

Im Anschluss an die Datenaufnahme wurden die Sendepulse des KEA², die als Referenz aufgenommen wurden, mit den tatsächlichen Sendepulsen des Prüfkopfes verglichen. Da dies im Zeitbereich, wie in folgender Abbildung gezeigt, wenig aussagekräftig ist mussten die aufgezeichneten Pulse im nächsten Schritt weiterverarbeitet werden.

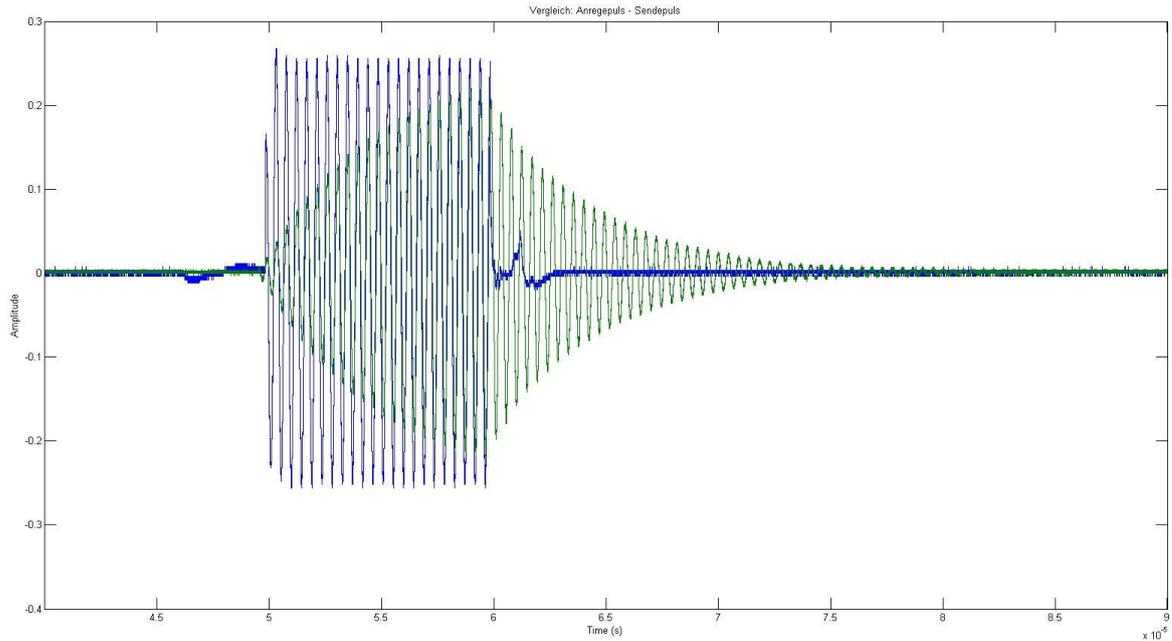


Abbildung 5-34: Vergleich zwischen Anrege-Puls (blau) und tatsächlichem Sendepuls gemessen über Prüfkopf (grün) bei einer Pulslänge von $10\mu\text{s}$. Die Amplituden der beiden Signale sind dabei nicht Maßstabsgerecht.

Wie die Abbildung zeigt, besitzt das Prüfkopfsignal ein deutlich zu erkennendes Ein- sowie Ausschwingverhalten. Dieses Verhalten hängt mit der Schwingkreisgüte des Prüfkopfes und somit auch mit der Bandbreite des Prüfkopfes zusammen. Jedoch lassen sich in der Darstellung im Zeitbereich keine konkreten Aussagen über die Bandbreite des Prüfkopfes treffen. Deutlich aussagekräftiger ist das Spektrum der jeweiligen Pulse. Daher werden im nächsten Schritt die aufgenommenen Pulse in den Frequenzbereich transformiert und dort deren Bandbreite bestimmt. Folgende Abbildung zeigt beispielhaft die beiden Spektren für die bereits in Abbildung 5-22 gezeigten Pulse mit einer Pulsdauer von jeweils $10\mu\text{s}$.

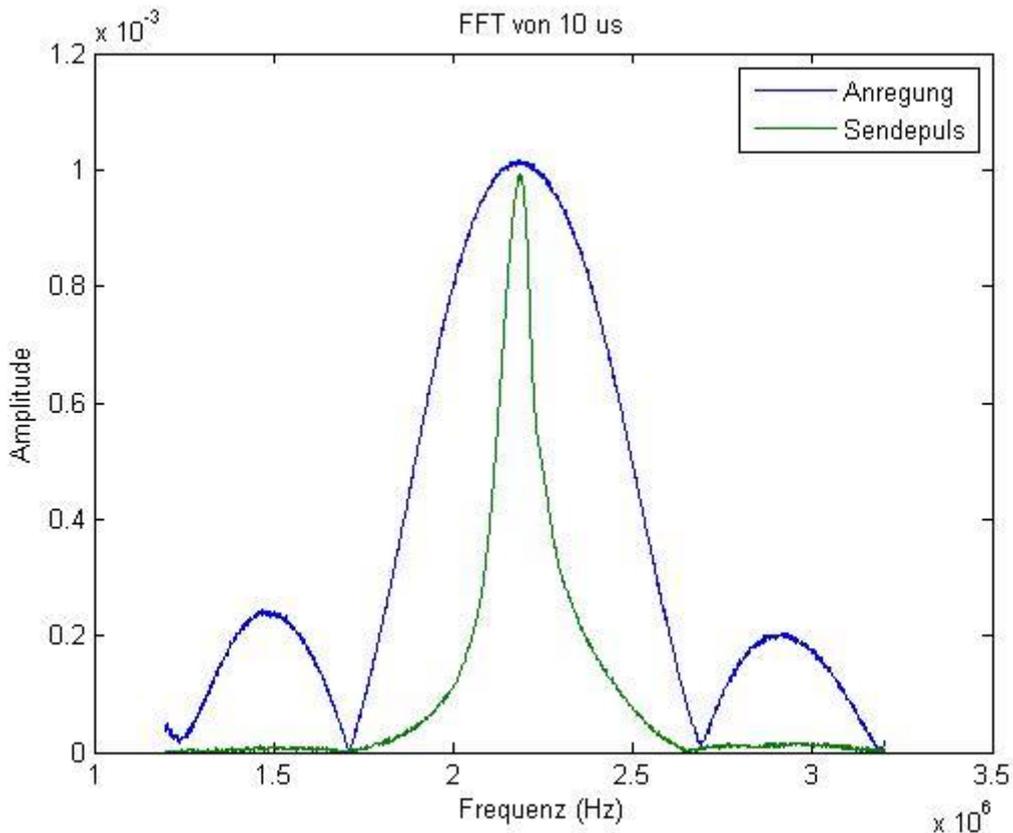


Abbildung 5-35: Spektrum des 10 μ s aus der Referenzmessung (blau) und des aufgezeichneten Sendepulses (grün).

In dieser Art der Darstellung ist deutlich das Bandpassverhalten des Prüfkopfes zu erkennen. Während der Puls aus der Referenzmessung (blau) ein breites Spektrum aufweist, ist das Spektrum des Sendepulses (grün) deutlich schmaler.

Um nun die Pulse aller verschiedenen Pulsbreiten bezüglich ihrer Bandbreite zu vergleichen muss die jeweilige -3dB Bandbreite für alle 42 Referenz sowie 42 Sendepulse bestimmt werden. Hierzu wurde ein entsprechendes Matlab Skript erstellt, welches die Messdaten automatisch mittels FFT in den Frequenzbereich transformiert und die entsprechende -3dB Bandbreite bestimmt. Im Anschluss daran können dann die von der Pulsbreite abhängigen Bandbreiten dargestellt und verglichen werden.

Nach der obigen Annahme müsste sich für große Pulsbreiten und somit schmale Spektren die Bandbreite des Sendepulses mit der aus der Referenzmessung überdecken. Erreicht man jedoch durch verkleinern der Pulsbreite und somit einem verbreitern des Spektrums den Punkt an dem die Bandbreite des Prüfkopfes erreicht wird, beschränkt dieser das Spektrum des Sendepulses. Wohingegen dann die spektrale Breite des Referenzpulses weiter ansteigt, müsste die des Sendepulses einknicken und bei der Bandbreite des Prüfkopfes verharren.

Folgende Abbildung zeigt die Bandbreite der jeweiligen Pulslängen am Ausgang des Kea²-Systems sowie am Prüfkopf in logarithmischer Darstellung.

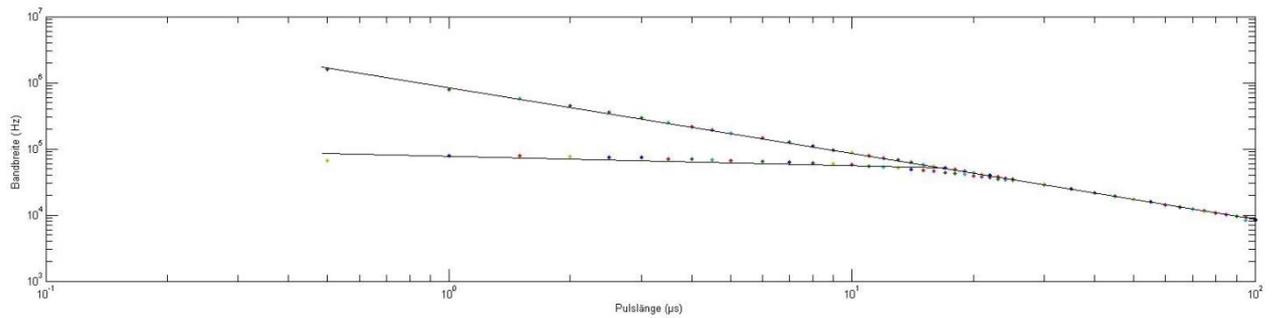


Abbildung 5-36: Bandbreite in Abhängigkeit von der Pulslänge.

Wie die erste Messung am Netzwerkanalysator bereits zeigte, bleibt ab einer Pulsbreite von ca. 15 μs die Bandbreite des Sendepulses nahezu konstant, wohingegen die spektrale Breite der Referenzmessung mit abnehmender Pulsbreite weiter ansteigt. In diesem Bereich wird das Spektrum des Sendepulses durch die Prüfkopfbandbreite beschränkt. Für Pulse mit langer Pulsdauer verlaufen die beiden Kennlinien nahezu identisch. Erreicht man jedoch die maximale Bandbreite des Prüfkopfes so knickt die Kennlinie des Sendepulses ein. Das bedeutet, dass mit kleiner werdender Pulsbreite die spektrale Breite des Sendepulses nicht weiter ansteigt bzw. nicht mehr so stark ansteigt wie bei der Referenzmessung. Dieser Abknickpunkt beschreibt somit den Punkt der maximalen Bandbreite des Prüfkopfes. Wie auch schon die vorangegangene Messung mittels Netzwerkanalysator zeigte, liegt diese im Bereich von ca. 65 kHz.

Um nun im späteren NMR-Experiment eine möglichst breitbandige und effiziente Anregung zu erhalten, muss eine Pulsbreite knapp oberhalb der Mindestpulsbreite für den Prüfkopf gewählt werden. In diesem Fall zeigte sich, dass mit einer Pulsbreite von 16 μs die besten NMR-Ergebnisse erzielt wurden.

Um nun ein Gefühl für die angeregte Schichtdicke zu erhalten kann im nächsten Schritt, anhand der Bandbreite überprüft werden welche sensitive Schichtdicke sich rein rechnerisch daraus ergibt. Dies kann bei gegebener Anregungsbandbreite aus dem Gradienten des B_0 -Feldes im Punkt der Anregungsfrequenz entsprechenden Feldstärke ermittelt werden. Folgende Abbildung zeigt hierzu den Feld- bzw. Frequenzverlauf des B_0 -Feldes mittig über dem Prüfkopf im Bereich von 2,2MHz.

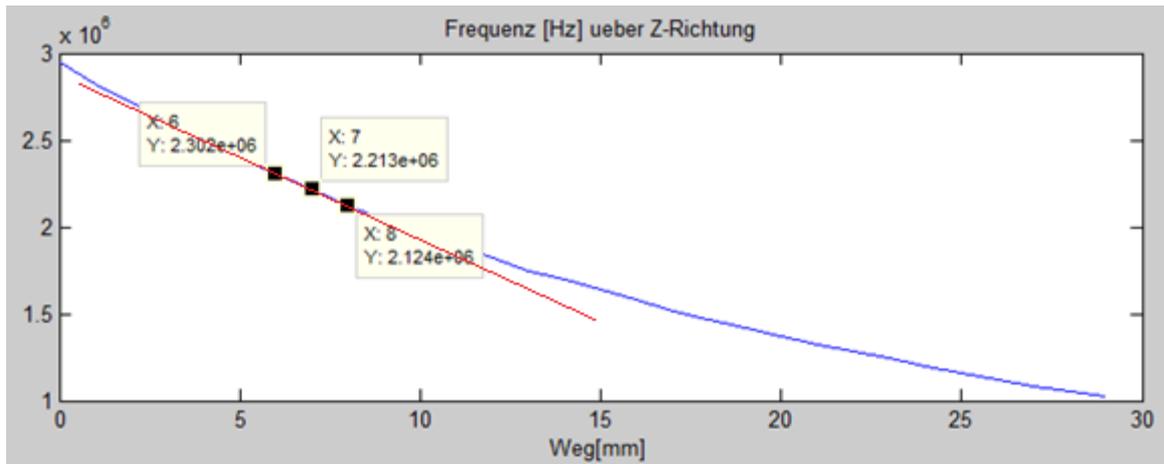


Abbildung 5-37: Feldgradient mittig über dem Prüfkopf bei einer Arbeitsfrequenz von 2,2 MHz.

Nimmt man nun den Punkt oberhalb bzw. unterhalb der Arbeitsfrequenz und nimmt den Bereich dazwischen als linear an, lässt sich daraus der Feldgradient im entsprechenden Bereich errechnen. Mit den Werten aus der Magnetfeldmessung erhält man so einen Gradienten von 89,0 kHz/mm. Zusammen mit der zuvor errechneten Prüfkopfbandbreite von 67,12 kHz ergibt sich mittig über dem Prüfkopf eine sensitive Schichtdicke von 755 μm .

Die so errechnete Schichtdicke bei minimal kurzer Pulsbreite dient jedoch lediglich als Anhaltspunkt. In der realen Anwendung wird die Schichtdicke durch mehrere Faktoren beeinflusst die nicht in diese Berechnung eingeflossen sind. So endet zum Beispiel in der Realität die Schicht nicht abrupt bei der -3dB Grenze sondern diffus, da auch spektrale Anteile außerhalb der angenommenen Bandbreite existieren. Auch die Krümmung des B_0 -Feldes trägt dazu bei, dass die sensitive Schichtdicke nicht genauer bestimmt werden kann.

Nachdem nun jedoch eine optimal zum Prüfkopf passende Pulsbreite ermittelt und die entsprechende Schichtdicke abgeschätzt wurde, muss noch eine passende Sendeamplitude gefunden werden.

Diese ist jedoch nicht zwingend für jede Messung gleich, da diese je nach Dämpfung des Mediums oder durch Veränderungen am Messaufbau angepasst werden muss. Hierzu stellt jedoch das KEA²-System die Möglichkeit eines Amplitudensweeps zur Verfügung. Mit Hilfe eines solchen Sweeps kann eine, für die Prüfaufgabe passende Sendeleistung ermittelt werden. Ein solcher Amplitudensweep wird in folgendem Kapitel für eine großvolumige Probe durchgeführt und erläutert.

6 Messungen an „einfachen“ Proben

Nachdem nun alle nötigen Voraussetzungen für eine NMR-Messung geschaffen sind, kann im nächsten Schritt mit dem eigentlichen NMR-Experiment begonnen werden. Hierzu wird der Prüfkopf gemäß Abbildung 6-2 an das KEA²-NMR-System angeschlossen und dessen Funktion anschließend mit verschiedenen „einfachen“ Proben getestet. Als Proben werden zunächst empfindliche Stoffe eingesetzt, die ein gut zu detektierendes Echosignal liefern. Hierzu muss eine entsprechende Probe eine ausreichend lange T_2 -Zeit, sowie eine hohe Echoamplitude besitzen. Stoffe, die diese Voraussetzungen erfüllen, sind unter anderem Glycerin, Pflanzenöl sowie Wasser aber auch der Feststoff Naturkautschuk. Dieser wird neben den genannten Flüssigkeiten als Feststoffprobe herangezogen.

In dieser Phase der Arbeit wurden weitere Verbesserungen an der Abschirmung im Inneren des Prüfkopfes vorgenommen. So wurde u.a. der Deckel des Kondensatorgehäuses besser abgeschirmt. Darüber hinaus wurde das gesamte Massekonzept des Prüfkopfes überarbeitet. Jedoch ist das System auch nach diesen Verbesserungen anfällig für äußere Störeinflüsse und wird deshalb unter einer geerdeten Schirmbox betrieben. Diese ist in folgender Abbildung gezeigt und umschließt den gesamten Prüfkopf. Sie verbessert die Störsituation während der Messung merklich.

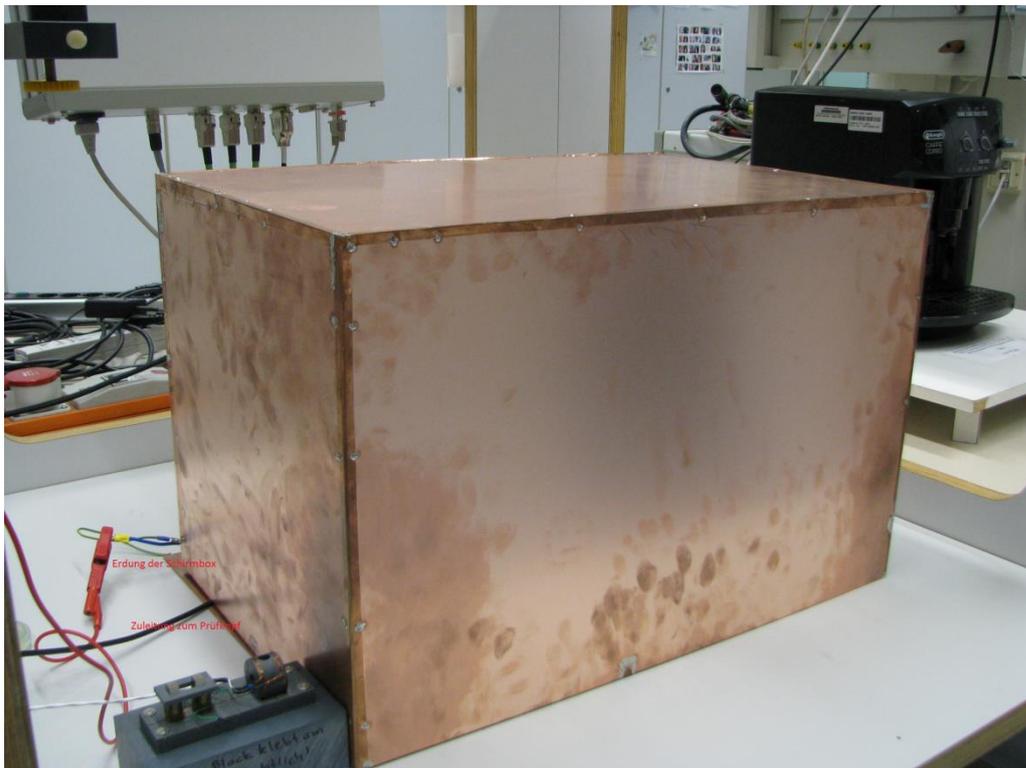


Abbildung 6-1: Prüfkopf und Probe in vollständig umschließender Schirmbox aus Kupfer.

Das erste hier beschriebene Experiment wurde mit einem Becher Rapsöl durchgeführt. Hierzu wurde eine großvolumige Probe so auf dem Prüfkopf platziert, dass dessen gesamtes sensitives Volumen innerhalb der Probe liegt. Dies dient dazu, möglichst viel des Mediums anzuregen und dadurch das Echosignal zu maximieren.

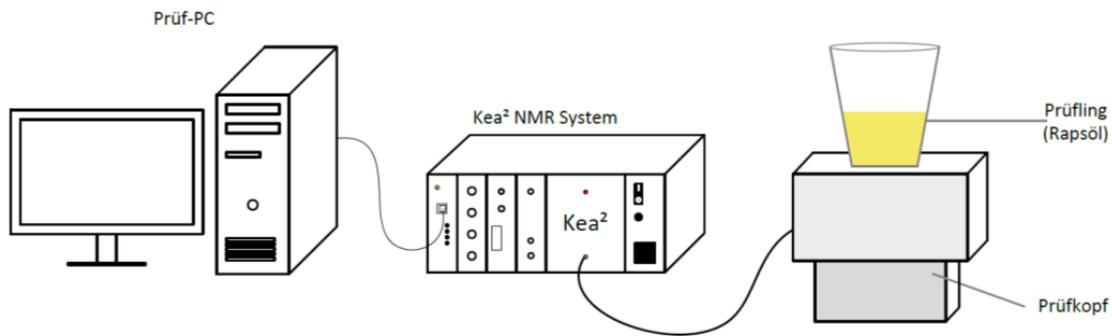


Abbildung 6-2: Versuchsaufbau eines einfachen NMR-Experimentes an einer großvolumigen Probe (Rapsöl).

Um nun die Anpassung des Prüfkopfes an die Impedanz und die aktuell gewählte Prüffrequenz des KEA²-Systems durchzuführen, besitzt dieses eine Wobbel-Funktion. Mit deren Hilfe kann nun die Anpassung des Prüfkopfes überprüft und ggf. nachjustiert werden. Hierzu wird die Mittenfrequenz der Wobbel-Funktion auf die angestrebte Prüffrequenz eingestellt und mit Hilfe der Kondensatoren das Minimum gemäß Abbildung 6-3 bei dieser eingestellt. Die zuvor für den Prüfkopf berechneten Kapazitätswerte dienen hierbei als Richtwert, jedoch muss die Feinabstimmung nach Beladen des Prüfkopfes durch die Probe erfolgen. Wichtig ist dabei, dass zum Zeitpunkt des Abstimmens der Prüfkopf bereits mit der Probe beladen ist, da diese die Feinabstimmung des Prüfkopfes merklich beeinflusst.

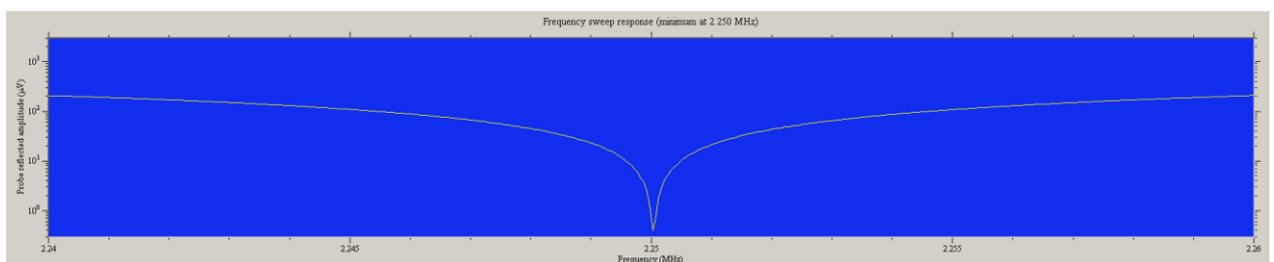


Abbildung 6-3: Wobbel-Signal zur Anpassung des Prüfkopfes auf eine Frequenz von 2,25 MHz (ggf. neu bei 2,2 MHz)

Nachdem nun der Prüfkopf an die Impedanz sowie Sendefrequenz des Systems optimal angepasst ist, sind bis auf die einzustellende Sendeleistung alle Parameter gegeben und eingestellt. Nun gilt es eine Sendeleistung zu finden, mit der die Spins die gewünschten Flip-Winkel (90° und 180°) erreichen. Hierzu verfügt das System über einen Amplitudensweep mit dem die optimale Sendeleistung für

einen T90-Puls ermittelt werden kann. Hierbei durchläuft das System eine Reihe von Messungen mit verschiedenen Sendeleistungen. Dabei wird für jede Sendeleistung eine gesamte Messsequenz aufgenommen und die dabei ermittelte Anfangsamplitude dargestellt. Das Ergebnis dieses Amplitudensweep ist in folgender Abbildung dargestellt.

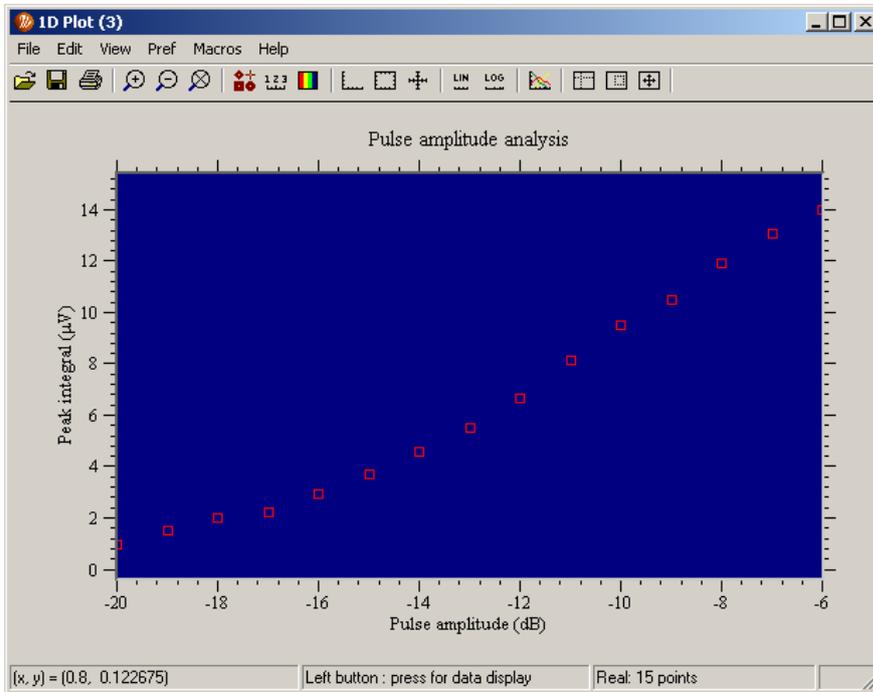


Abbildung 6-4: Amplitudensweep für großvolumige Probe Rapsöl. Arbeitsfrequenz 2,2 MHz, Pulsbreite 16 µs, KEA-Sender.

Wie die Abbildung zeigt, ist mit dem Prüfkopf und den gegebenen Parametern kein eindeutiges Maximum zu erkennen. Dieses könnte bei -6 dB liegen, jedoch ist nicht auszuschließen, dass eine höhere Sendeleistung bessere Ergebnisse liefert. Da die vorhandene Endstufe jedoch maximal mit 0 dB angesteuert werden kann, ist eine weitere Leistungssteigerung nicht möglich, da die oben dargestellten Sendeleistungen für den T90-Puls gelten und zu beachten ist, dass der T180-Puls eine um 6 dB höhere Sendeleistung benötigt. Vgl. hierzu Kapitel 2.1.4.

Da bei der in Abbildung 6-6 dargestellten NMR-Messung an Rapsöl auf Anhieb gute NMR-Signale detektiert wurden, lässt sich vermuten, dass die so eingestellte Sendeleistung relativ nahe an der optimalen Sendeleistung liegt. Folgende Abbildung zeigt die entsprechende Einstellung in der KEA²-Software, in der neben der bereits ermittelten Pulslänge nun auch die passende Sendeleistung eingetragen werden kann.

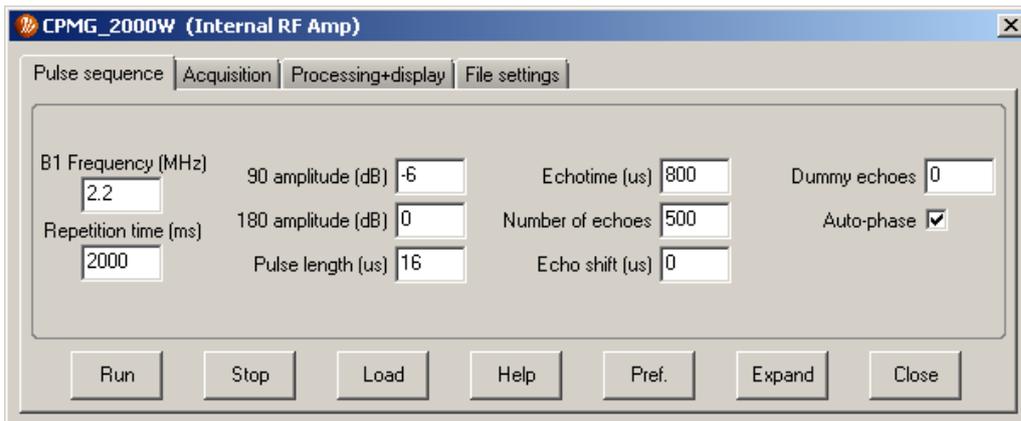


Abbildung 6-5: KEA² Software Parametereinstellung für Messungen an einfachen Proben

Neben den bereits angesprochenen Parametern, wie Sendeleistung und Pulsdauer, lassen sich dort diverse weitere Einstellungen tätigen. Diese sind unter anderem die Frequenz des B_1 -Feldes, der Abstand der einzelnen Messsequenzen oder auch die Anzahl der T180-Pulse einer Echosequenz. Unter der Rubrik „Acquisition“ lassen sich unter anderem verschiedene Arten der Signalfilterung, die Eingangsverstärkung und die Anzahl der Mittlungen einstellen. Viele der in der KEA²-Software eingestellten Parameter beruhen hierbei auf Erfahrungswerten die in vorangegangenen NMR-Experimenten ermittelt wurden. Andere Parameter wie z.B. die Echo-Zeit, die abhängig von der jeweiligen T_2 -Zeit ist, müssen wiederum an die jeweilige Messung bzw. Probe angepasst werden.

Sind die entsprechenden Parameter richtig gewählt, erhält man ein, wie in folgender Abbildung für eine Rapsöl-Probe gezeigt, NMR-Signal mit gutem Signal-Rausch-Abstand.

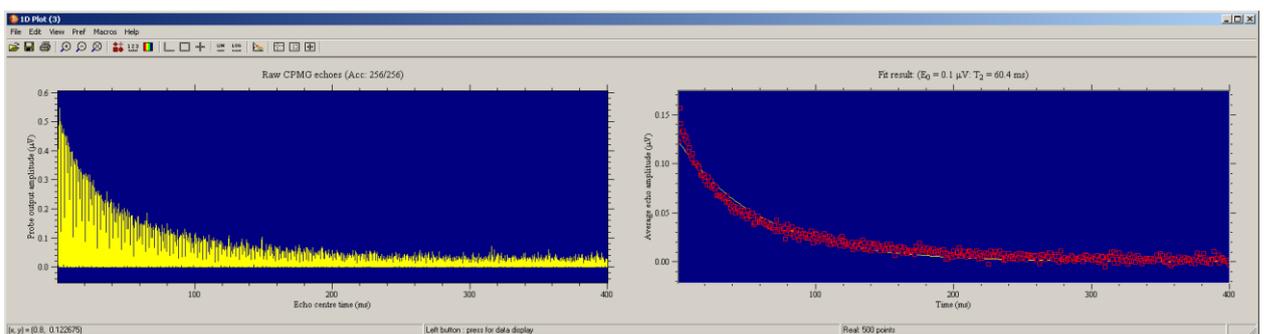


Abbildung 6-6: NMR-Messung mit 256 Mittlungen an großvolumiger Rapsöl-Probe

Bei diesem NMR-Experiment ist deutlich zu erkennen, dass sich bereits in den gemittelten Rohdaten (links) das NMR-Signal deutlich abzeichnet. Dies ist ein gutes Indiz dafür, dass sich das Signal deutlich von Rauschband abhebt. Auf der rechten Seite wird nun aus diesen Rohdaten ein Fit generiert, welcher das Abklingverhalten der Probe repräsentiert. Als Fit wird dabei eine Annäherung des Amplitudenverlaufes durch eine Funktion beschrieben. Dabei stellen die roten Punkte die einzelnen Messpunkte dar, aus denen wiederum die gelb dargestellte Funktion generiert wird. Nähern sich

nun die einzelnen Messpunkte so gut wie in diesem Fall an diesen Fit an, ist dies auch ein Indikator für ein starkes NMR-Signal. Anhand dieses Amplitudenverlaufes errechnet das Programm dann die, über der Kurve dargestellte, T_2 -Zeit.

Im Zuge dieser Messung wurden 256 Mittlungen durchgeführt, jedoch lässt sich aus einer solchen großvolumigen Probe mit einem gut zu untersuchenden Medium bereits mit deutlich weniger Mittlungen (8-16) ein aussagekräftiges NMR-Signal generieren. Dieses unterscheidet sich hinsichtlich Anfangsamplitude sowie ermittelter T_2 -Zeit nur gering von der Messung mit 256 Mittlungen. Jedoch wird eine solch hohe Zahl an Mittlungen benötigt um einen sauberen Verlauf des Fit's zu erzeugen.

Da die Sendeleistung, wie in Abbildung 6-4 gezeigt, für die gewählte Pulsbreite von 16 μs knapp bemessen ist, kann durch Erhöhen der Pulsbreite die benötigte Amplitude reduziert werden. Dies hat jedoch zur Folge, dass die spektrale Breite der Anregung und somit das angeregte Volumen kleiner werden.

Experimente dahingehend haben gezeigt, dass zwar die benötigte Amplitude kleiner, jedoch das resultierende NMR-Signal nicht besser wird. Aus diesem Grund wurde für die weitergehenden Experimente mit der besagten Pulsbreite von 16 μs und der entsprechenden Leistung gearbeitet.

6.1 Vergleichsmessung an verschiedenen Stoffen

Nachdem nun an einer einfachen Probe die Funktionalität des Prüfkopfes und des Gesamtsystems gezeigt wurde, kann im nächsten Schritt das Prüfmedium verändert werden. Hierbei gilt es zunächst an verschiedenen großvolumigen Proben zu zeigen, ob und wie deutlich sich diese in ihrem Messsignal unterscheiden.

Hierzu wurde eine Auswahl an unterschiedlichen, gut anregbaren Medien herangezogen und mittels NMR-Prüfkopf vermessen. Dabei wurden die Einstellungen am KEA-System bezüglich Sendeleistung und Pulsbreite konstant bei den zuvor ermittelten und für gut befundenen Werten belassen. Lediglich die „Echo time“ bzw. „Repetition time“ wurden den entsprechenden Medien angepasst. Auch eine Neuanpassung des Prüfkopfs beim Tauschen der Probe war nicht notwendig, da diese den Prüfkopf näherungsweise gleich verstimmten.

Da bis auf Kautschuk alle Proben in flüssiger Form vorlagen, diente jeweils ein 200 ml Kunststoffbecher als Probengefäß für das jeweilige Prüfmedium. Dies diente dazu, eine möglichst gleiche Probengeometrie zu gewährleisten. In allen Fällen sollte so das vom Prüfkopf erzeugte sensitive Volumen vollständig innerhalb der Probe liegen.

Einzige Ausnahme im Punkto Probengeometrie war die verwendete Kautschukprobe. Diese lag in Form eines Ballens vor und wurde komplett auf den Prüfkopf aufgelegt. Da dieser von seinen Abmessungen jedoch deutlich größer als einer der verwendeten Probenbecher ist, kann auch hier von einer völligen Überdeckung des sensitiven Volumens ausgegangen werden. Folgende Abbildung zeigt die im Test verwendeten Flüssigkeitsproben.



Abbildung 6-7: Verschiedene, großvolumige Flüssigkeitsproben

Folgende Tabelle zeigt das Ergebnis des Vergleiches mit den jeweiligen Mittelwerten für T_2 -Zeit sowie Anfangsamplitude. Die einzelnen Mittelwerte setzen sich jeweils aus ca. 5-8 Messungen zusammen und bilden somit eine spezifische Kenngröße für die jeweilige Probe.

Probe	Anfangsamplitude [μV]	Relaxationszeit T_2 [ms]
Glycerin (85%)	0,163	67,8
Rapsöl	0,122	42,7
Sonnenblumenöl	0,139	108,6
Wasser	0,054	21,6
Kautschuk	0,171	5,3

Tabelle 6-1: Mittelwerte aus Vergleichsmessung an unterschiedlichen Proben.

Ein Vergleich der unterschiedlichen Messungen zeigt, dass die Proben anhand ihrer charakteristischen T_2 -Zeit, aber auch anhand ihrer unterschiedlichen Anfangsamplituden unterschieden werden können. Zweites ist jedoch stark abhängig von den verwendeten Parametern sowie dem Prüfsystem. Hält man diese jedoch konstant, ist auch die Anfangsamplitude eine aussagekräftige probenspezifische Messgröße.

Die für den Mittelwert einer jeden Probe herangezogenen Messungen wurden unabhängig voneinander und über mehrere Tage verteilt aufgenommen. Dies soll die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse demonstrieren und den Einfluss von äußeren Faktoren minimieren. Dazu wurden zu jeder Probe zwischen fünf und acht Messungen zu unterschiedlichen Zeiten, an unterschiedlichen Tagen durchgeführt. Dabei zeigte sich eine deutliche Reproduzierbarkeit der Messungen mit einer maximalen Abweichung von weniger als 10% zum jeweiligen Mittelwert.

Um die gesamte Messung an den unterschiedlichen Proben besser zu verdeutlichen, und diese gegeneinander darzustellen, wurde folgende Grafik angefertigt, in der die jeweiligen T_2 -Zeiten sowie Anfangsamplituden für die verschiedenen Stoffe aufgetragen sind.

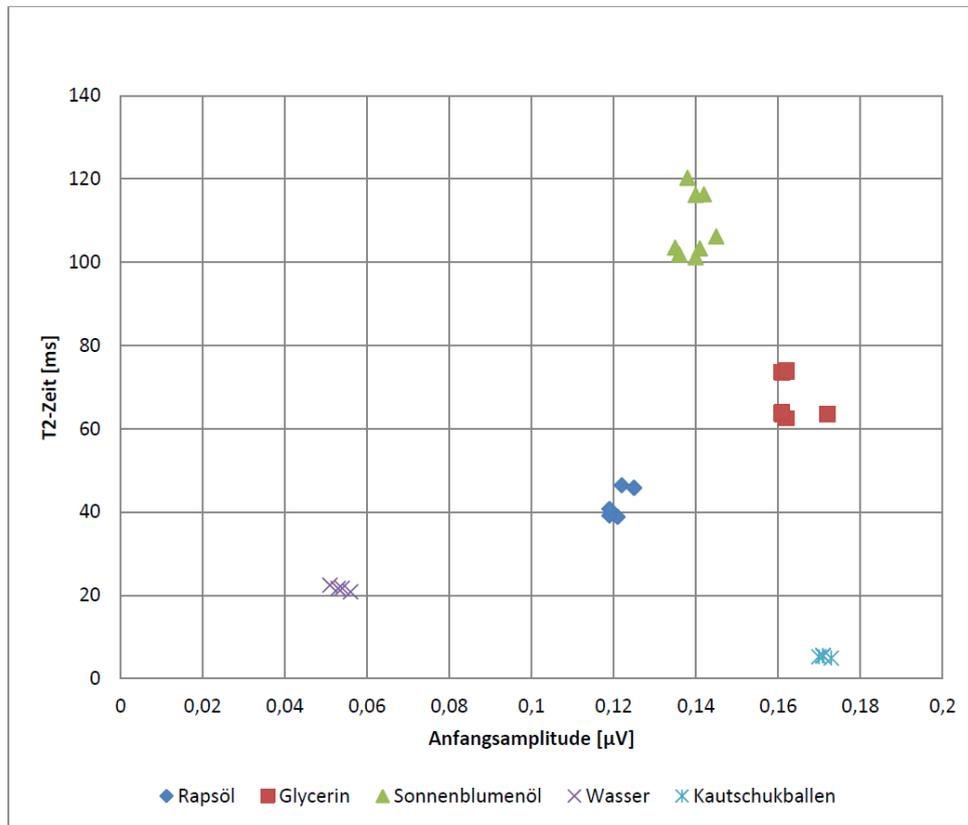


Abbildung 6-8: T_2 -Zeit über der Anfangsamplitude für unterschiedliche großvolumige Proben.

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Proben sowohl in ihrer Anfangsamplitude sowie auch in ihrer Relaxationszeit- T_2 eindeutig voneinander unterscheiden. Dies zeigt, dass damit die Möglichkeit besteht unterschiedliche Stoffe mit Hilfe des NMR-Prüfkopfes anhand ihrer T_2 -Zeit sowie Anfangsamplitude bei gleicher Systemeinstellung sowie gleichem Volumen voneinander zu unterscheiden und der entsprechenden Probe zuzuordnen.

Wählt man nun eine Probengeometrie kleiner als die Ausdehnung der sensitiven Schicht, werden entsprechend weniger Kerne angeregt bzw. von der Messung erfasst und die Signalamplitude des NMR-Signales nimmt ab. Ist der Signal-Rauschabstand dennoch groß genug, dass von KEA²-System ein Fit erzeugt werden kann, ist die Bestimmung der T_2 -Zeit weiter möglich.

Hierzu wurde eine Messung durchgeführt, in der schrittweise die Überdeckung zwischen sensitiver Schicht mit dem Probenvolumen vergrößert wurde. Als sensitive Probe diente hierbei Glycerin mit einer T_2 -Zeit von ca. $68\mu\text{s}$.

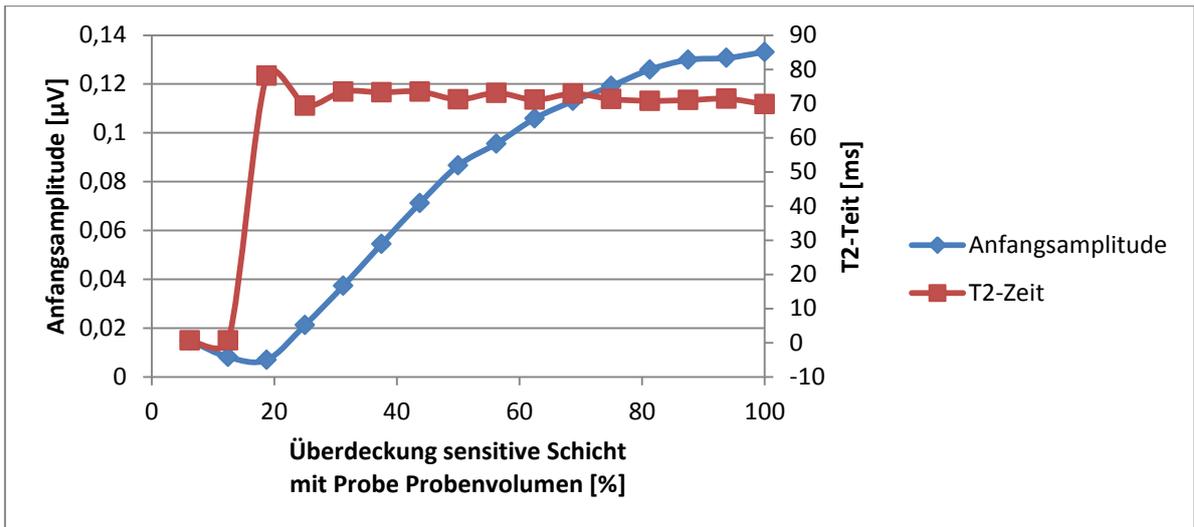


Abbildung 6-9: Anfangsamplitude und T_2 -Zeit einer Glycerin-Probe bei zunehmender Überdeckung.

Gut zu erkennen, die mit steigender Überdeckung zunehmende Anfangsamplitude (blau) sowie die annäherungsweise Konstante T_2 -Zeit (rot). Sinkt die Signalstärke aufgrund zu geringer Überdeckung jedoch zu weit ab, ist auch die Bestimmung der T_2 -Zeit nicht mehr möglich. Auch zu erkennen ist, dass die Anfangsamplitude nicht den Wert aus dem vorangegangenen Experiment erreicht. Gründe hierfür dürften unter anderem die leicht veränderte Probengeometrie, sowie leicht abweichende Verstärkungseinstellungen in der KEA² Software sein.

6.2 Einfluss der Repetition-Time

Eine Erhöhung der Repetition-Time, also der Zeit zwischen zwei Mittlungen bzw. Echosequenzen bewirkt bei Wasser eine deutliche Verbesserung des Echosignals. Grund hierfür ist, dass die zuvor verwendete Repetition-Time von 2000 ms für Wasser nicht ausreichend ist um vollständig zu relaxieren. Ursache hierfür ist die T_1 -Relaxationszeit von ungebundenem Wasser. Diese liegt bei freiem Wasser im Bereich von ca. 2350 ms [17]. Dies hat zur Folge, dass zu Beginn einer neuen CPMG-Sequenz die T_1 -Relaxation der vorangegangenen Messung noch nicht vollständig abgeschlossen ist, und somit die Spins noch nicht alle entlang ihrer Gleichgewichtsmagnetisierung ausgerichtet sind. Um nun also eine optimale Anregung und gleichermaßen eine maximale Signalausbeute bei einer Wasserprobe zu erzielen, muss der minimale Abstand zwischen zwei CPMG-Sequenzen gefunden werden. Dazu wurden ausgehend von der Messung aus Kapitel 6.1 die Repetition-Time schrittweise erhöht. Das entsprechende Ergebnis ist in folgender Abbildung gezeigt.

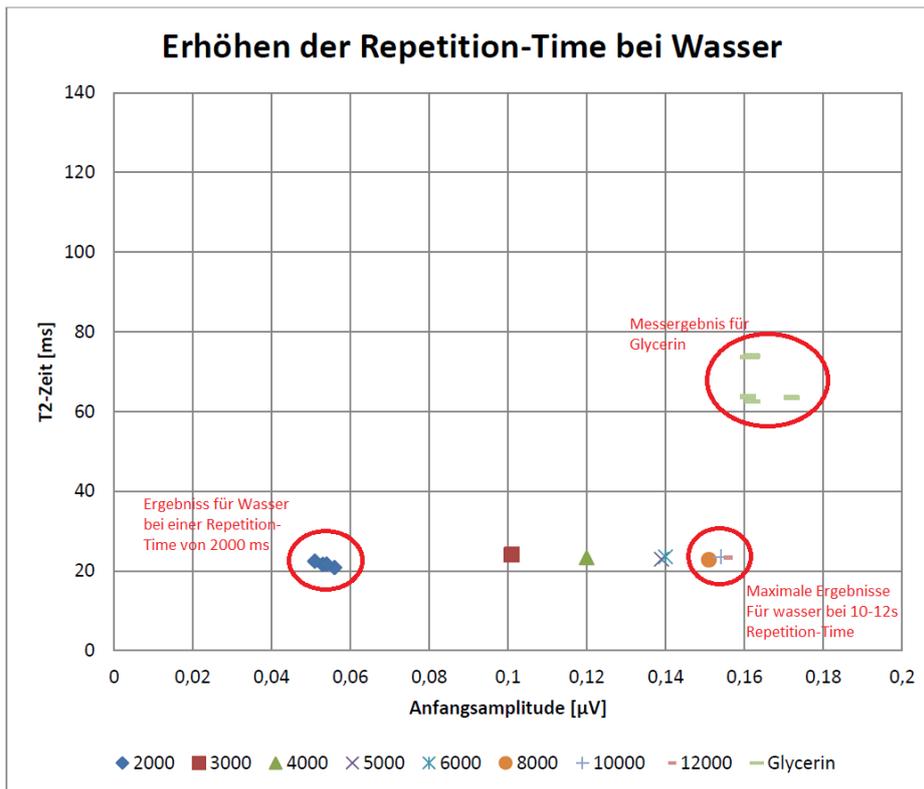


Abbildung 6-10: Erhöhung der Repetition-Time bei der Messung an freiem Wasser. Glycerin als Vergleichswert aus vorrangegangener Messung. (Einheit der Repetition Time)

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Anfangsamplitude der Wasserprobe von 0,053 µV bei 2000 ms auf 0,154 µV bei 12000 ms steigt. Dies bedeutet eine Verdreifachung der Anfangsamplitude und somit eine bedeutende Verbesserung des Signals aus der Wasserprobe. Diese so ermittelte minimale „Repetition-Time“ für Wasser deckt sich auch mit den in der Literatur beschriebenen Werten, wo diese mit $5 \cdot T_1$ beschrieben wird [17].

Was sich hingegen nicht ändert ist die T_2 -Zeit. Diese bleibt im Vergleich nahezu konstant. Dies zeigt, dass die Messung generell auch mit weniger optimal ausgelenkten Protonen funktioniert, jedoch mit einem logischerweise stark reduzierten Ergebnis. Dieser Effekt der langen Abklingzeit bedeutet für Messungen an Wasser jedoch eine deutliche Verlängerung der Messdauer.

Da für das gesamte vorrangegangene Experiment mit einem Sequenzabstand von 2000 ms gemessen wurde, gilt es nun zu prüfen, ob diese auch für andere Proben zu kurz gewählt wurde. Daraufhin wurde das gleiche Experiment für die restlichen Proben ebenfalls durchgeführt. Dort zeigte sich jedoch im Gegensatz zum Wasser keine Veränderung durch die Erhöhung der Repetition-Time. Daraus lässt sich schließen, dass die T_1 -Relaxation für die restlichen Proben deutlich kleiner ist als der in 6.1 verwendete Abstand zwischen zwei Messsequenzen.

Betrachtet man die Abbildung 6-8 unter dem Aspekt, dass die Messpunkte für Wasser aufgrund der höheren Amplitude weiter nach rechts rücken, erkennt man, dass diese sich den Messpunkten von Glycerin nähern. Aus diesem Grund wurde Glycerin in Abbildung 6-10 noch einmal mit dargestellt, um zu prüfen, ob zwischen Wasser und Glycerin auch bei höherer Amplitude von Wasser eine

Unterscheidung möglich ist. Wie die Abbildung jedoch zeigt, rutscht der Bereich des freien Wassers zwar nun in den gleichen Bereich wie Glycerin, unterscheidet sich jedoch deutlich durch seine geringere T_2 -Zeit.

7 Aufrüsten des NMR-Systems mit einer 2kW-Leistungsendstufe

Wie bereits in Kapiteln 6 angedeutet und wie auch der dort durchgeführte Amplitudensweep zeigte, ist mit der dort eingesetzten Sendeleistung der im KEA² integrierten Endstufe bei Pulsbreiten von 16 μ s bereits deren Leistungsobergrenze erreicht. Im Hinblick auf noch bevorstehende Prüfaufgaben und Messversuche an dämpfenden Medien, wie z.B. CFK, wird die aktuell bereits knapp bemessene Sendeleistung nicht ausreichen. Um diesem Problem entgegen zu wirken, wurde die Sendeleistung des NMR-Systems durch Austausch der Endstufe von 100 Watt auf 2000 Watt erhöht. Hierzu wurde die zur Verfügung stehende, in Abbildung 7-1 gezeigte, 2 kW Linearendstufe der Firma TOMCO eingesetzt. Um diese jedoch am KEA² Sender betreiben zu können, muss dieses vor allem im Bereich der Sende-/ Empfangsweiche (Duplexer) modifiziert und an die leistungstärkere Endstufe angepasst werden.



Abbildung 7-1: TOMCO 2kW RF Power Amplifier der Firma Tomco mit dazugehöriger Spannungsversorgung.

Diese Klasse-AB Mosfet-Endstufe verfügt über einen 50 Ohm Ein- sowie Ausgang und weist im Frequenzbereich von 0,1 MHz bis 30 MHz, laut Datenblatt eine nominale Verstärkung von 63 dB auf. Dies entspricht bei einer Eingangsleistung von 0 dBm einer maximalen Leistung von ca. 2000 Watt. Eine genauere Auskunft über die Verstärkung kann der mitgelieferten, vom Hersteller ermittelten Verstärkungskennlinie entnommen werden, welche in Abbildung 7-2 gezeigt ist.

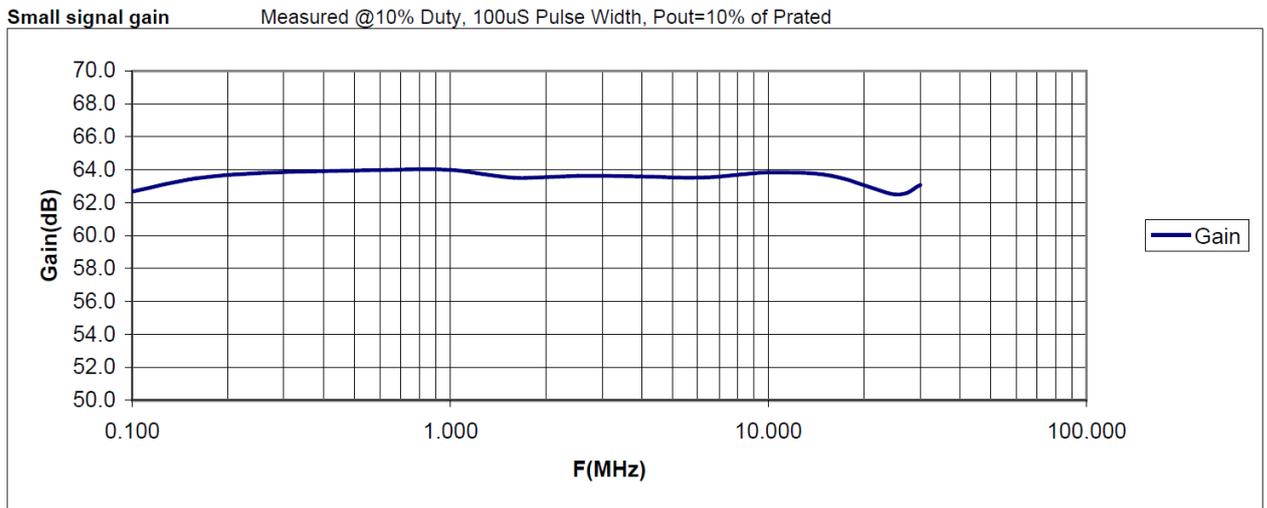


Abbildung 7-2: Verstärkungskennlinie der verwendeten TOMCO 2kW Linearendstufe[12].

Wie in Abbildung 7-2 zu erkennen, weist die Endstufe im relevanten Frequenzbereich (1-10 MHz) eine nahezu lineare und konstante Verstärkung auf. Somit kann von einer konstanten Verstärkung von etwas mehr als der angegebenen Nominalverstärkung von 63 dB ausgegangen werden.

Um die maximale Ausgangsleistung zu erhalten, muss die Linearendstufe mit einer Signalleistung von 0 dBm, was 1 mW an 50 Ohm entspricht, angesteuert werden. Da diese Art der Ansteuerung identisch zur Ansteuerung der KEA²-Endstufe ist, kann diese direkt an den Transmitter des KEA²-Systems angeschlossen werden. Bei der Ansteuerung über die Software gilt jedoch zu beachten, dass die Leistungsendstufe eine, im Vergleich zur KEA Endstufe, um 13 dB höhere Verstärkung aufweist. Um also die gleiche Ausgangsleistung wie mit der KEA²-Endstufe zu erhalten, muss die eingestellte Sendeleistung in der Software um 13 dB reduziert werden. Dies ist besonders wichtig, da bei einer zu hohen Sendeleistung der Prüfkopf oder ggf. die Empfangselektronik Schaden nehmen könnte. Um dieses Risiko zu Beginn auszuschalten wurde die Leistungsendstufe zunächst ohne Prüfkopf und Empfangselektronik an dem KEA²-System getestet. Hierzu wurde der Versuchsaufbau wie in folgender Abbildung gezeigt verändert.

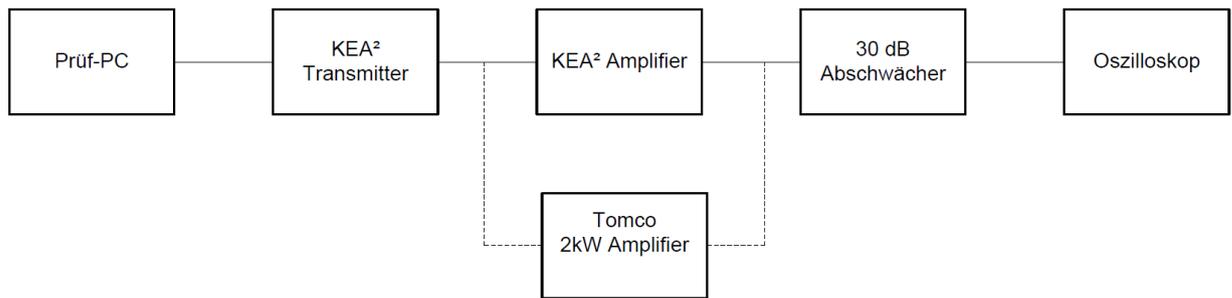


Abbildung 7-3: Skizze des Versuchsaufbau zur Erstinbetriebnahme der Tomco Leistungsstufe am KEA²-System.

Hierbei wurde zunächst eine Referenzmessung mit dem Original KEA² Verstärker durchgeführt und anschließend der KEA² Verstärker durch die Tomco Endstufe ersetzt.

Für die Referenzmessung mit der KEA²-Endstufe wurde die Signalamplitude am Prüf-PC auf dessen Maximum vom 0 dBm eingestellt. Am KEA²-Verstärker wird dies dann um 53 dB verstärkt und anschließend durch den Abschwächer um 30 dB verringert bevor das Signal mit dem Oszilloskop aufgenommen wird. Rechnerisch ergibt sich somit eine Ausgangsleistung von 23 dBm. Die tatsächlich gemessene Leistung liegt mit 22 dBm, 1 dB unter dem erwartungswert.

Im nächsten Schritt wurde nun die KEA²-Endstufe durch die Tomco Leistungsstufe ersetzt und die Sendeleistung am Prüf-PC auf -10 dBm reduziert. Durch die so reduzierte Sendeleistung soll die um 10 dB höhere Verstärkung der Tomco-Leistungsstufe ausgeglichen werden. Für das Ergebnis einer erneuten Messung wird so also die identische Sendeleistung die bei der vorangegangenen Messung erwartet.

Die Messung hat jedoch gezeigt, dass die Ausgangsleistung den Erwartungswert von 22 dBm um 2 dB überschreitet.

Da im Vergleich zur KEA²-Endstufe eine sehr genaue Verstärkungskennlinie der Tomco-Endstufe vorliegt, und der Unterschied um 2 dB nicht zu erklären war (Vgl. Abbildung 7-2), wurde im nächsten Schritt der Signalpfad Stück für Stück analysiert.

Dabei stellte sich heraus, dass der KEA² Transmitter nicht wie erwartet eine Ausgangsleistung von 0 dBm aufweist sondern bereits ein 2 dB erhöhtes Ansteuersignal liefert. Ebenfalls stellte sich heraus, dass die KEA² eigene Endstufe nicht wie erwartet 53 dB sondern nur 50 dB Verstärkung aufweist. Da sich dieser Versatz in der Originalbeschaltung nahezu ausgleicht fällt dies erst bei der Verwendung einer anderen Endstufe auf. Dieser Versatz ist jedoch nun bekannt und kann daher beim Einstellen der Sendeleistung in der Software berücksichtigt werden.

Diese so festgestellte Diskrepanz bei der Verstärkung der Endstufe sowie des Transmitters erklärt ebenfalls die Abweichung um 1 dB aus der vorangegangenen Messung mit der originalen KEA²-Endstufe.

In einem abschließenden Test wurde diese Tatsache noch einmal überprüft und gezeigt, dass die tatsächliche Verstärkungsdifferenz zwischen den beiden Endstufen nicht wie zunächst angenommen 10 dB entspricht sondern aufgrund der beschriebenen Abweichungen 13 dB beträgt.

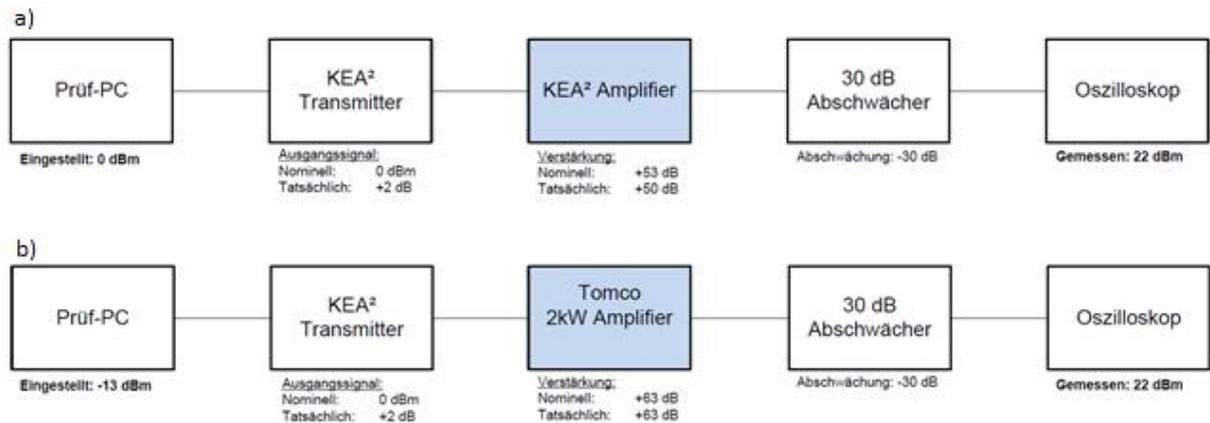


Abbildung 7-4: Vergleich der beiden Endstufen. Finden einer passenden Ansteuerung für eine möglichst gleiche Ausgangsleistung. a) Versuchsaufbau mit Standard Endstufe. b) Modifizierter Aufbau mit Tomco Leistungsendstufe.

Um nun also eine annähernd gleiche Ausgangsleistung mit beiden Endstufen zu erhalten, muss das Ansteuersignal bei Verwendung der Leistungsendstufe um 13 dB reduziert werden. Dies soll in folgender Abbildung noch einmal verdeutlicht werden.

Bevor jedoch NMR-Messungen durchgeführt werden können, sind noch weitere Modifikationen am System notwendig. Zwar fällt durch das Erhöhen der möglichen Sendeleistung dieser zuvor beschränkende Faktor weg, jedoch stellt die leistungsfähigere Endstufe weitere Anforderungen an das System, die von KEA² eigenen Modulen nicht abgedeckt werden können. So stellt vor allem der KEA²-Duplexer eine Schwachstelle dar, da dieser für die KEA²-Endstufe mit einer Leistung von 100 Watt konzipiert und ausgelegt wurde, kann dieser bei Verwendung einer leistungstärkeren Endstufe nicht eingesetzt werden. Abhilfe schafft hierzu ein, für höhere Leistungen ausgelegter Duplexer, welcher bereits im Rahmen meiner Bachelorthesis entwickelt und aufgebaut wurde. Nach einigen Anpassungen u.a. an der Arbeitsfrequenz, sowie am darin enthaltenen Vorverstärker, konnte dieser in den Versuchsaufbau integriert werden.

Mit leistungsfähigerer Endstufe sowie einen spannungsfesteren Duplexer ist der Gesamtaufbau soweit modifiziert, dass dieser im NMR-Versuch am KEA²-System eingesetzt werden kann. Die nun neu gewonnene Sendeleistung muss allerdings dosiert eingesetzt werden, da der Prüfkopf zwar für höhere Spannungsfestigkeit ausgelegt wurde, jedoch nicht der vollen Sendeleistung der Endstufe standhält.

Erste NMR-Messungen sowie die Analyse des Rauschsignals zeigten, dass das modifizierte System einen deutlich höheren Rauschpegel als das Standardsystem besitzt. So liegt der mittlere Rauschpegel der Standardkonfiguration im Bereich kleiner 5 μV , wohingegen der modifizierte Aufbau einen Rauschpegel von über 87 μV RMS aufweist. Nach näherer Untersuchung zeigte sich, dass das störende Rauschsignal nicht wie zunächst erwartet vom Eigenbau-Duplexer, sondern von der Leistungsendstufe ausgeht. Als Reaktion darauf wurde die endstufenseitige Diodenstrecke im Duplexer um eine Stufe erweitert. Diese, nun dreistufige, Diodenstrecke liegt seriell im Sendepfad und soll während der Zeit, in der nicht gesendet wird den Empfangspfad vor Störungen aus der Endstufe schützen.

Durch das Verstärken der Diodenstrecke veränderte sich der Rauschpegel zwar zum Positiven, jedoch sank der Rauschpegel nur auf einen Wert von ca. 39,2 μV RMS. (Vgl. Abbildung 7-5)

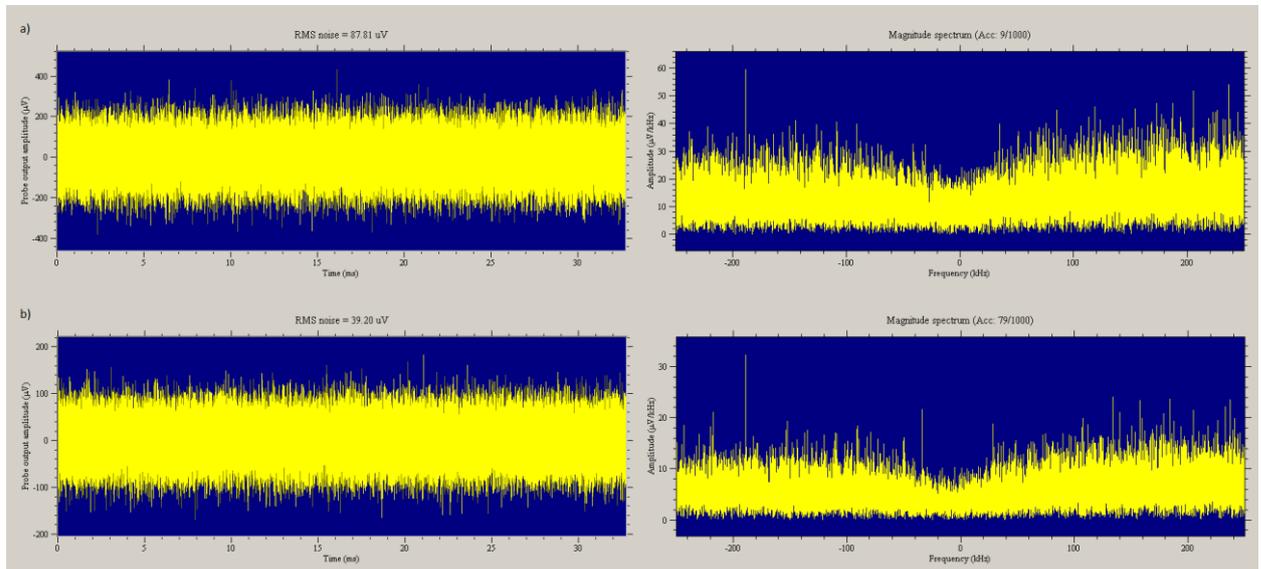


Abbildung 7-5: Vergleich der Rauschsituation des Versuchsaufbaus mit und ohne optimierter Diodenstrecke. a) Rauschsignal des Aufbaus ohne Modifikation an der Diodenstrecke. b) Mit verbesserter Diodenstrecke.

Durch diese Veränderung im Duplexer halbierte sich zwar der Rauschpegel, jedoch ist dieser im Vergleich zur originalen KEA²-Konfiguration noch immer um mehr als Faktor 10 erhöht. Dies ist bei einer großvolumigen, direkt zugänglichen Probe ein bereits zu großer Rauschpegel um verlässliche NMR-Signale zu erzeugen.

Da dieser Umbau auf die leistungsstärkere Endstufe jedoch vor allem in Hinblick auf Messungen mit dämpfenden Medien durchgeführt wurde, ist dies besonders störend, da dabei mit noch schwächeren NMR-Signalen zu rechnen ist. In diesem Bereich ist daher das Empfangen von Signalen mit dieser Konfiguration nahezu unmöglich.

Nach genauerer Ursachenforschung zeigte sich, dass bei abgeschaltetem Gate der Endstufe deren Rauschen auf einen mit der original KEA²-Konfiguration vergleichbaren Pegel absinkt. Da jedoch in der standardmäßigen Nutzung des KEA² keine Gate-Ansteuerung vorgesehen ist, wurde das Gate der Leistungsendstufe im ersten Ansatz ebenfalls nicht gesteuert sondern dauerhaft aufgeschaltet.

Um diese Funktion der Endstufe zu nutzen und das Gate entsprechend der Abbildung 7-6 anzusteuern, kann der TTL-Ausgang des KEA² genutzt werden. Jedoch muss hierzu das entsprechende KEA²-Skript zur Steuerung der CPMG-Sequenz angepasst werden.

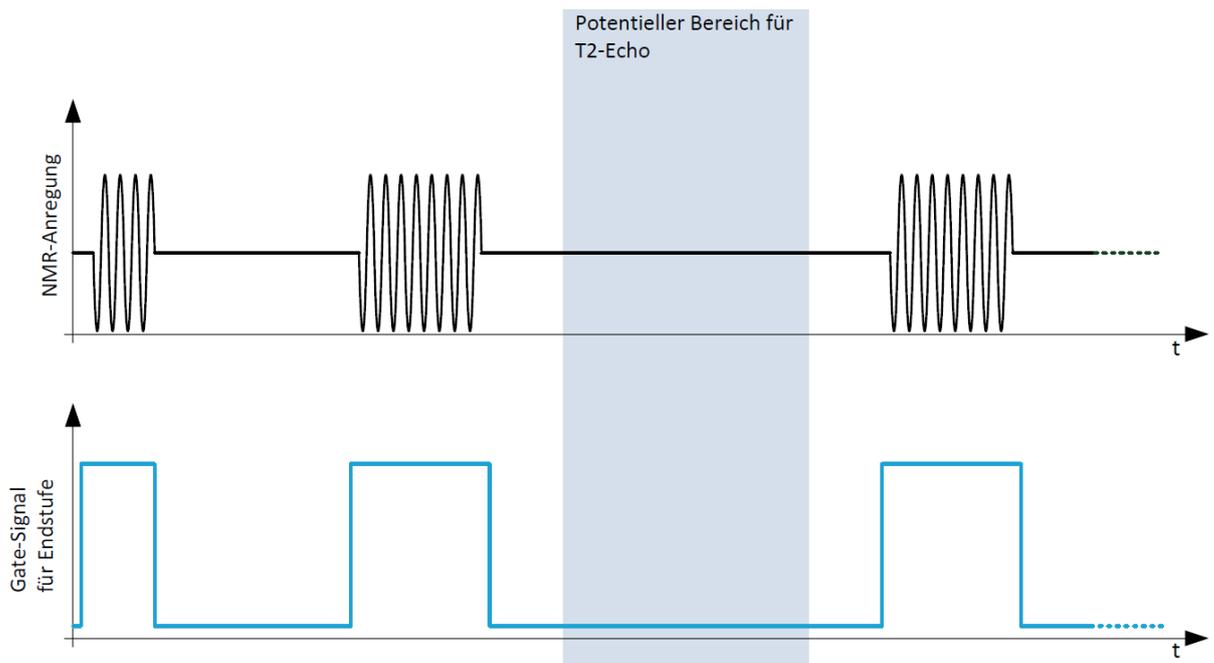


Abbildung 7-6: NMR-Pulssequenz sowie das für die Ansteuerung des Endstufe benötigte Gate-Signal.

Nach erfolgreicher Modifikation des Skriptes zeigte sich, eine deutliche Verbesserung des Rauschpegels in der Noise-Analyse. Während der Rauschpegel nach Modifikation der Diodenstrecke einen Wert $39,2 \mu\text{V RMS}$ aufwies, sank durch das Abschalten des Gates auf einen Wert von $1,44 \mu\text{V RMS}$, was eine drastische Verbesserung bedeutet. Dennoch ist das Rauschsignal mit der modifizierten Anordnung um Faktor 2,5 größer als das Rauschsignal mit der originalen KEA²-Konfiguration, welches bei gleicher Konfiguration lediglich $0,58 \mu\text{V}$ beträgt.

Um nun zu testen in welchem Maß sich dieser erhöhte Rauschpegel auf eine NMR-Messung auswirkt, wurde ein direkter Vergleich der beiden Endstufen an einer einfachen Probe durchgeführt. Hierzu wurde der Prüfkopf wie in Kapitel 6 mit einer großvolumigen Probe Rapsöl beladen, und anschließend mit beiden Konfigurationen eine NMR-Messung durchgeführt. Folgende Abbildung zeigt die dabei aufgezeichneten NMR-Signale.

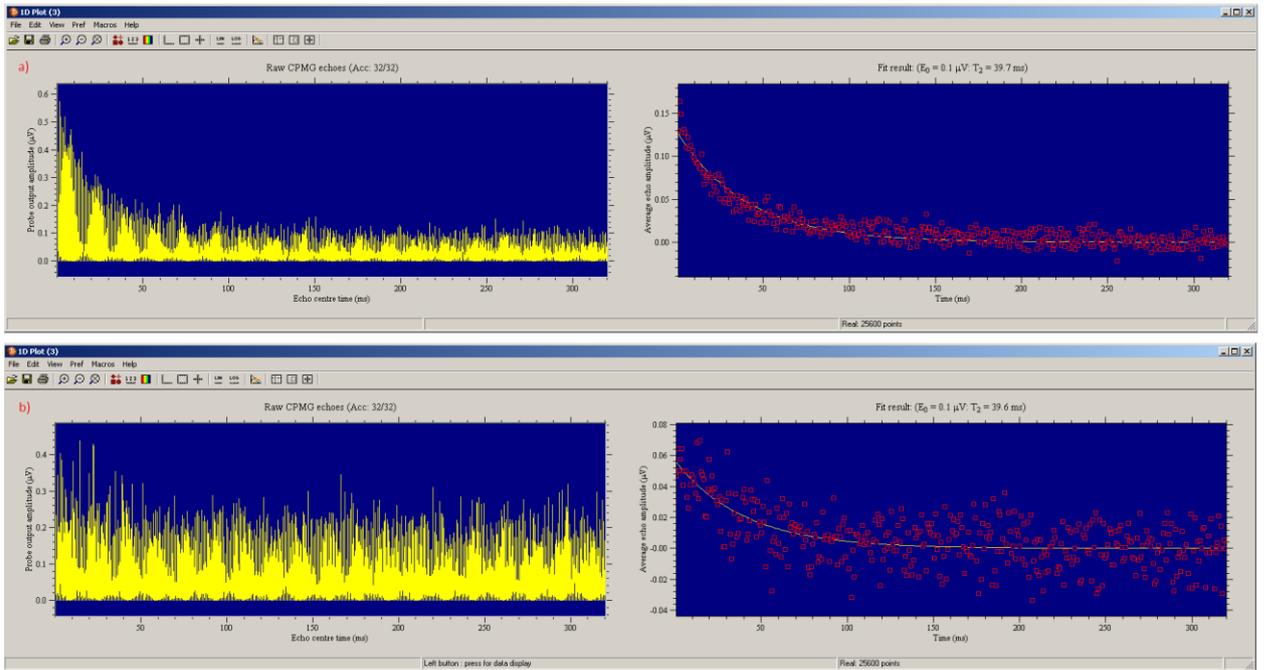


Abbildung 7-7: Direkter Vergleich zweier NMR-Messungen. a) Verwendung des Original KEA² Verstärkers und Duplexers. b) Verwendung der Leistungsendstufe und eines eigenen Duplexers.

Es ist gut zu erkennen, dass die Messung mit der Originalen KEA²-Konfiguration einen deutlich besseren Signal-Rausch-Abstand aufweist. Dies zeigt sich nicht nur im Vergleich der beiden Fit-Signale (rechts), sondern noch deutlicher in der Darstellung der CPMG-Rohdaten (links). Während sich bei der originalen Konfiguration ein deutlicher Verlauf in den Rohdaten abzeichnet, ist dieser bei der modifizierten Variante nur schemenhaft im Rauschen zu erahnen.

Dennoch reichen der KEA²-Software die 32 Mittlungen aus, um in beiden Fällen einen vergleichbaren Fit, mit recht ähnlicher T₂-Zeit zu generieren.

Dieser Test hat gezeigt, dass eine NMR-Messung mit dem modifizierten KEA²-System möglich ist, diese jedoch bereits bei einer großvolumigen Probe ein schlechteres S/N als die originale KEA²-Konfiguration aufweist. Für die Messungen an Proben mit weniger Signalausbeute könnte dieser geringere Signal-Rausch-Abstand ein Problem darstellen.

8 Lage und Ausdehnung des sensitiven Volumens

In diesem Kapitel wird sich nun mit der Lage und der Ausdehnung des sensitiven Volumens befasst, sowie die Schichtauflösung des Prüfkopfes näher untersucht. Da hierbei eine gute Signalausbeute von entscheidender Bedeutung für das Messergebnis ist, wurde für diese Messreihe die originale KEA²-Konfiguration eingesetzt. Diese wird zwar bereits wie erwähnt an ihrer oberen Leistungsgrenze betrieben, ist jedoch aufgrund ihres, im Vergleich zur Leistungsendstufe, besseren Signal-Rausch-Abstands besser für diese Messung geeignet.

8.1 Grundlagen der Schichtauflösung

Wie bereits erwähnt, lässt sich abhängig von der Frequenz und Pulsbreite aufgrund des Feldgradienten des B_0 -Feldes eine Schicht bestimmter Dicke in einem gewissen Abstand vor der Prüfkopfoberfläche anregen. Deren Lage wurde bereits im Kapitel 3 „Magnetkreis“ für verschiedene Frequenzen mit Hilfe des Magnetmessplatzes ermittelt und grafisch dargestellt. Für die zurzeit verwendete Arbeitsfrequenz von 2,2 MHz wurde hierbei ein Abstand von ca. 7 mm oberhalb des Prüfkopfes ermittelt. Jedoch ist diese Position bezogen auf die Unterseite der B_0 -Messsonde und nicht auf die tatsächliche Messposition dieser Sonde. Aus diesem Grund wird ein Offset von ca. 2 mm vermutet.

Aufgrund dieser Ungewissheit über Lage und Ausdehnung der sensitiven Schicht, wurden vorrangegangene Messungen zunächst an großvolumigen Proben durchgeführt. Dabei wurde angenommen, dass aufgrund der großen Probengeometrie das sensitive Volumen komplett im Inneren der Probe liegt.

Da der Prüfkopf jedoch für die Aufgabe der Schichtauflösung bzw. für das Messen in dünnen Schichten konzipiert wurde, muss die Lage und Ausdehnung der sensitiven Schicht bestimmt werden. Dies wird in diesem Kapitel ebenfalls bei einer festen Frequenz von 2,2 MHz durchgeführt, da sich diese Frequenz mit der Sende-/Empfangsspule und den vorhandenen Abstimmkondensatoren realisieren lässt, und das Prüfsystem sowie der Prüfkopf bereits auf diese Frequenz abgestimmt sind. Eine vergleichbare Messung wäre auch mit jeder anderen abstimmbaren Frequenz möglich, würde jedoch die Lage und Ausdehnung der sensitiven Schicht verändern.

Somit lässt sich durch gezielte Variation der Arbeitsfrequenz ebenfalls eine Schichtauflösung realisieren. Dies ist jedoch aufgrund der immer wieder neuen Prüfkopfabstimmung und der Veränderung der Systemeinstellungen zurzeit nicht geplant.

Folgende Abbildung zeigt hierzu noch einmal den B_0 -Verlauf oberhalb der Prüfkopfmitte, mit einer Markierung bei der aktuellen Arbeitsfrequenz und dessen dort ermittelten Lage der sensitiven Schicht.

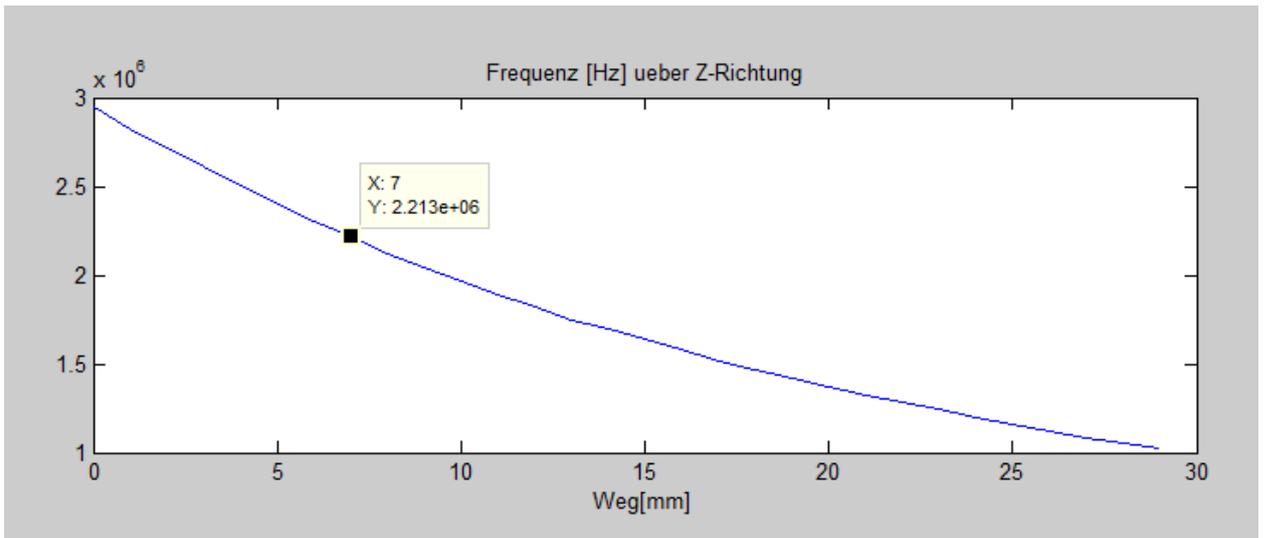


Abbildung 8-1: B_0 -Feldgradient mittig über dem Prüfkopf mit einem Marker bei 2,2 MHz.

Auch die Dicke der sensitiven Schicht wurde bereits in Kapitel 5.5 für die aktuelle Prüfkopfkonfiguration bei einer Frequenz von 2,2 MHz und einer Pulsbreite von 16 μ s rechnerisch ermittelt. Dabei wurde die 3 dB Bandbreite als Grenze für die Schicht herangezogen und so die Schicht auf eine Dicke von 755 μ m abgeschätzt. In der Realität existieren jedoch keine harten Grenzen zwischen sensitivem Bereich und umliegendem Volumen. Vielmehr besteht die gesamte Schicht aus einem diffusen Bereich der lediglich an einer marginal dünnen Schicht die Resonanzbedingung ideal erfüllt. Aus diesem Grund wurde die -3dB Bandbreite als Grenze gesetzt um diese Schicht überhaupt greifbar zu machen. Auch die Krümmung der sensitiven Schicht, aufgrund des bogenförmigen B_0 -Feldverlaufes, verzerrt die Dicke des sensitiven Bereiches.

Setzt man diese -3 dB Bandbreite mit ca. 67 kHz nun auch für die seitliche Ausdehnung des sensitiven Volumens an, so ergibt sich daraus in eine Ausdehnung von ca. 23 mm x 25 mm, was in etwa der Fläche einer 1-€ Münze entspricht. Hierzu wurde in folgender Abbildung die seitliche Abnahme an Feldintensität und die damit verbundene kleiner werdende Anregungsfrequenz in der Ebene dargestellt.

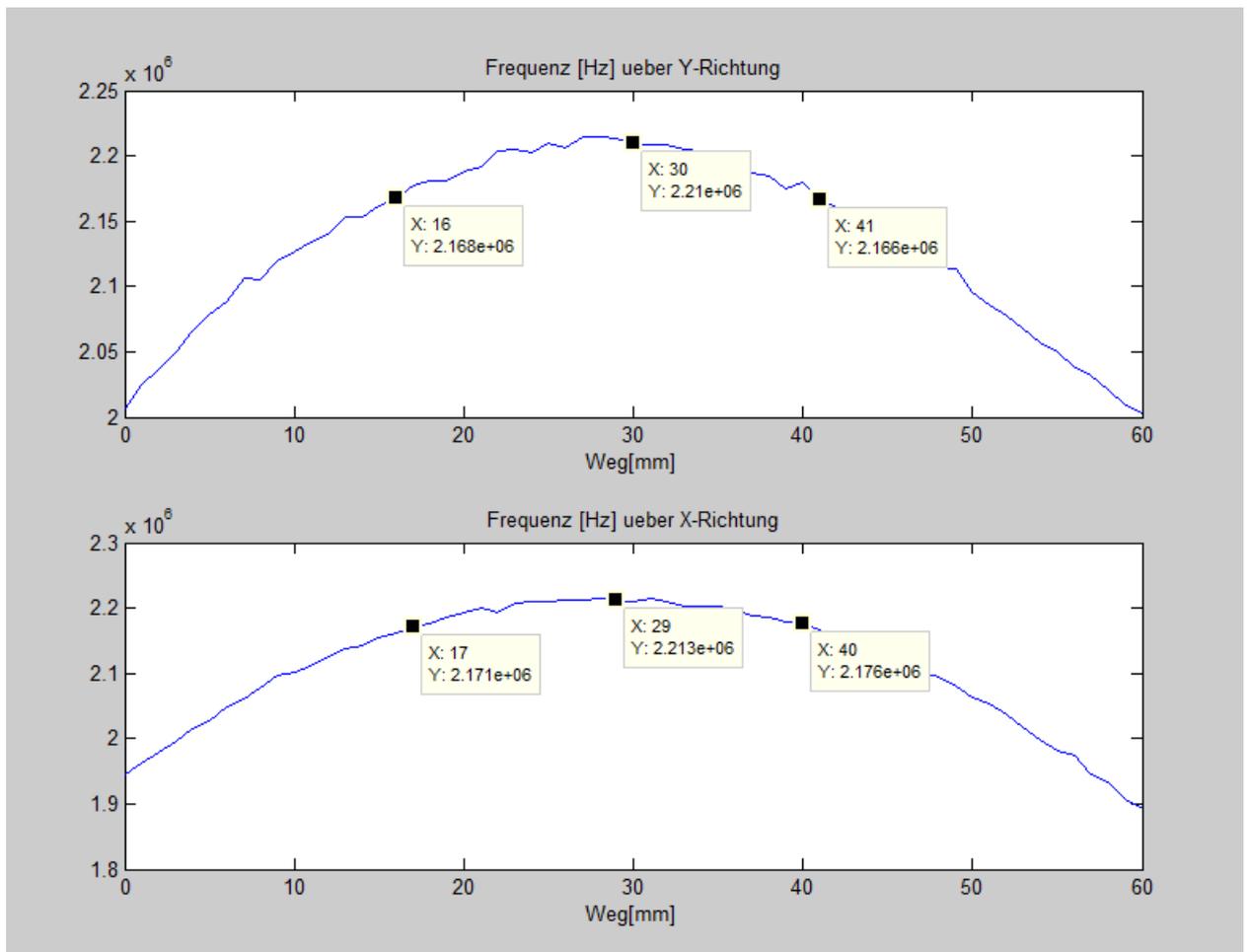


Abbildung 8-2: Seitliche Abnahme an Feldstärke und somit an Lamorfrequenz in der Ebene mit einer Mittenfrequenz von 2,2 MHz.

Jedoch ist die so bestimmte seitliche Ausdehnung des sensitiven Volumens noch ungenauer abzuschätzen als dessen Dicke. Da die oben ermittelte Breite des sensitiven Volumens lediglich in einer Messschicht bestimmt wurde, gibt diese nicht die tatsächliche Ausdehnung des sensitiven Volumens wieder. Dieses besitzt ebenso potentiell sensitives Volumen in den Schichten ober- und unterhalb der in Abbildung 8-2 gezeigten Schicht. Um dies besser zu verdeutlichen wurde der in folgender Abbildung gezeigter Intensitätsplot angefertigt. Dieser zeigt neben der X/Y Ebene, aus welcher bereits auch die beiden Plots in Abbildung 8-2 gewonnen wurden, noch einen X/Z- sowie Y/Z-Schnitt mittig über dem Prüfkopf, welche die Ausdehnung der Bereiche gleicher Feldstärke zeigen.

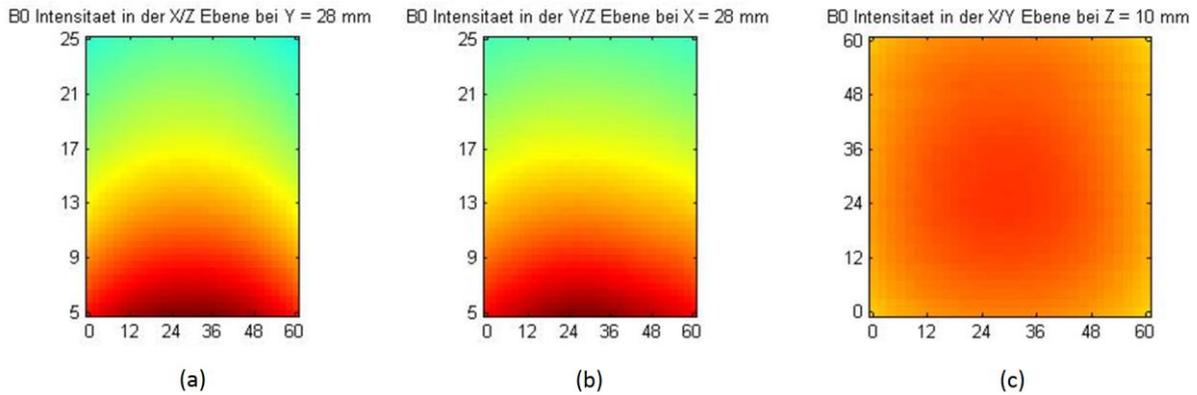


Abbildung 8-3: Drei Schnittebenen aus der B_0 -Feld Messung über dem Prüfkopf. a) X/Y-Ebene mittig über dem Prüfkopf. b) Y/Z-Ebene mittig über dem Prüfkopf. c) X/Y-Ebene in einem Abstand von 10 mm über der Prüfkopfoberfläche.

Betrachtet man die Bereiche gleicher Farbe und somit gleicher B_0 -Feldstärke erkennt man, dass sich diese Flächen gleicher Feldstärke bis zum Rand des Messbereiches ziehen und einen gekrümmten Verlauf aufweisen.

Würde der sensitive Bereich also allein durch die B_0 -Intensität bestimmt, hätten wir ein sensitives Volumen in Form einer Kuppel, die bis auf die Prüfkopfoberfläche hinab reicht. Die seitliche Einschränkung wird vielmehr durch den Verlauf und die Stärke des B_1 -Feldes bestimmt. Da sowohl der Feldverlauf als auch die Feldstärke für einen Bereich mittig über dem Prüfkopf ausgelegt und angepasst sind, sind die für die optimale Anregung erforderlichen Bedingungen im Randbereich nicht ausreichend erfüllt. Weder die Ausrichtung, noch die Feldstärke des B_1 -Feldes erfüllen im Randbereich die für die NMR-Anregung optimalen Bedingungen. Die seitliche Einschränkung des sensitiven Bereiches ist also nicht wie die Dicke rein durch die Bandbreite der Anregung bestimmt. Vielmehr ist diese Beschränkung ein Zusammenspiel aus Abnahme der Feldstärke, abnehmender B_1 -Intensität sowie einem falschen Winkel zwischen B_0 - und B_1 -Feld. Die seitliche Beschränkung ist daher noch schwieriger abzuschätzen als die Schichtdicke.

Die in Abbildung 8-3 zu erkennende Krümmung des Magnetfeldes wirkt sich jedoch auch auf die Dicke der Messschicht aus. Durch diese Krümmung der sensitiven Schicht, stellt diese keine planare Schicht parallel zur Prüfkopfoberfläche dar, sondern nimmt aufgrund der Krümmung ebenfalls in einem dickeren Volumen potentiell NMR-Signale auf.

Um dennoch die Lage und Ausdehnung der sensitiven Schicht, und die damit mögliche Schichtauflösung zu testen, wurden im nächsten Schritt einige Messungen diesbezüglich durchgeführt.

8.2 Messung an Prüfkörpern mit Schichtaufbau

In diesem Schritt wurde eine feste Schicht über dem Prüfkopf angeregt und ein Probencontainer mittels Manipulator in Abhängigkeit zur Prüfkopfoberfläche verfahren. Daraus soll zum einen die Lage der sensitiven Schicht bestimmt und zum anderen deren Ausdehnung abgeschätzt werden. Hierzu wurde zunächst eine Schichtprobe aufgebaut welche mit Hilfe des Manipulators, des Magnetmessplatzes, oberhalb des Prüfkopfs verfahren werden kann. Die minimale Schrittweite und somit Schichtauflösung dieses Manipulators beträgt 0,5 mm.

Folgende Abbildung zeigt die mittig über dem Prüfkopf positionierte Schichtprobe in der Ausgangsposition für die folgende Messreihe.

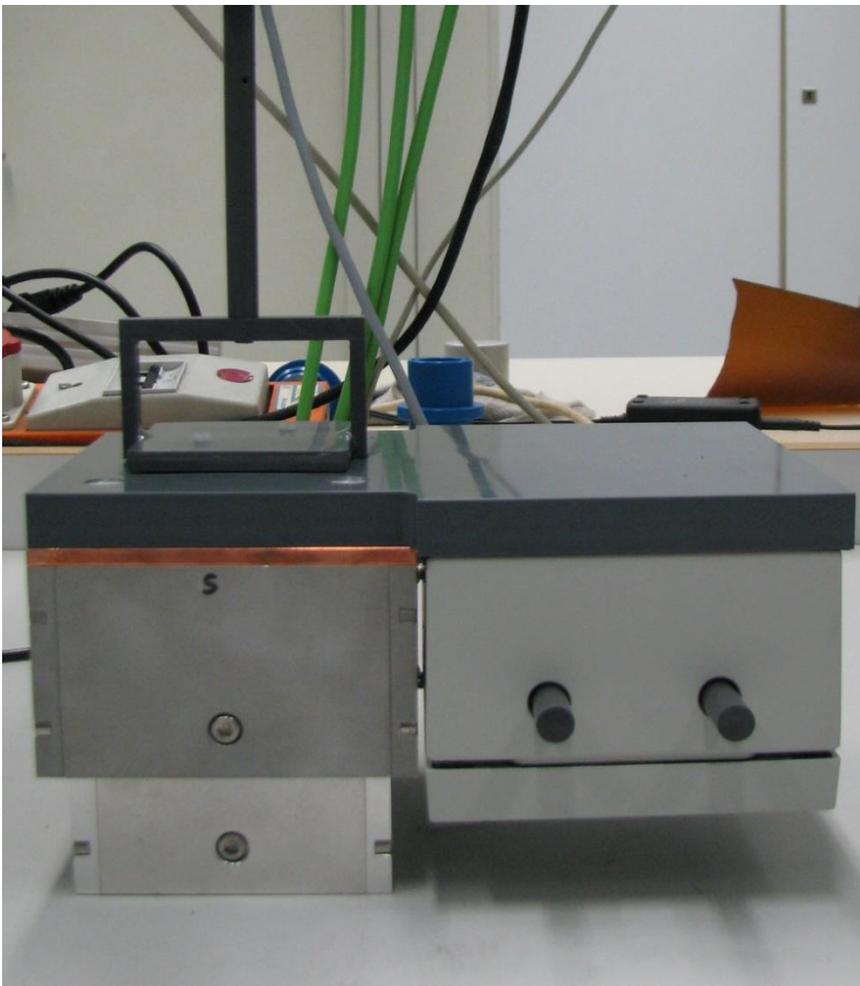


Abbildung 8-4: Messungen mit höhenverstellbarer Schichtprobe am Manipulator des Magnetmessplatzes. Zum Zeitpunkt der Aufnahme befand sich die Probe in der Ausgangsposition (0,5 mm über Prüfkopfoberkante) für die Messreihe.

Um den internen Aufbau dieser Probe und die Lage des sensitiven Volumens über dem Prüfkopf besser zu veranschaulichen wurde die in folgender Abbildung gezeigte Skizze angefertigt. Diese zeigt, wie auch schon Abbildung 8-4, die Ausgangsposition für die folgende Messreihe.

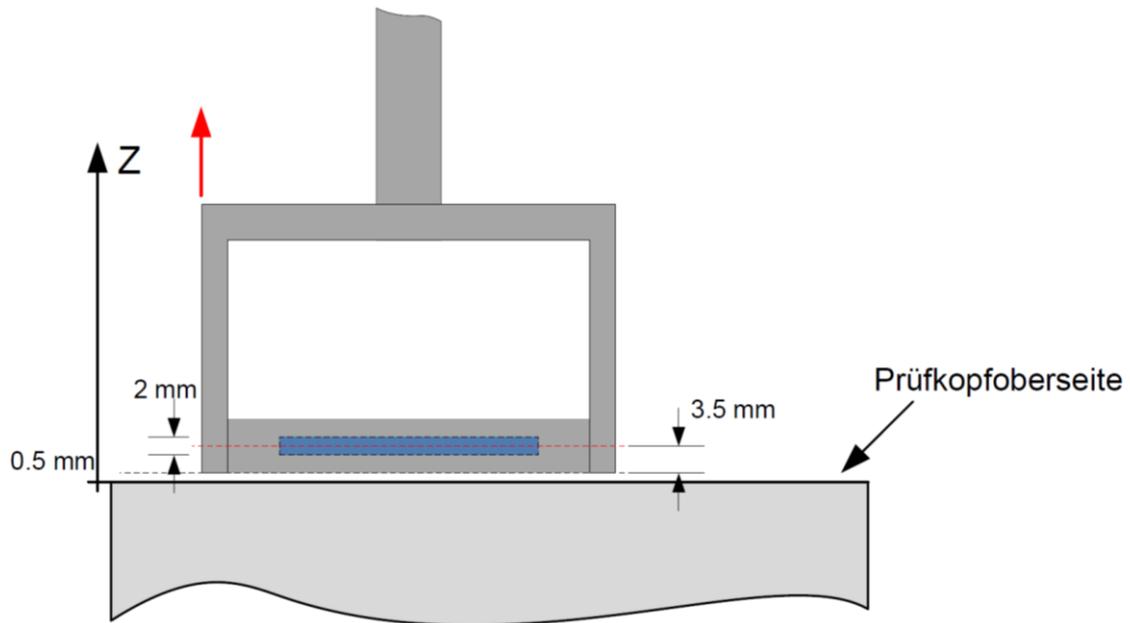


Abbildung 8-5: Aufbau der Schichtprobe sowie die Ausgangsposition über dem Prüfkopf.

Als Referenz- bzw. Nullpunkt für die gesamte Messung sowie für die darauffolgenden Messungen wurde die Prüfkopfoberkante definiert, von der die Probenunterseite zu Beginn der Messreihe 0,5 mm entfernt ist. Anschließend wurde die Sonde in 0,5 mm Schritten vom Prüfkopf weg verfahren und in jedem Punkt eine NMR-Messung mit 64 Mittlungen durchgeführt. Zunächst lag die Mitte des Probenvolumens aufgrund des Probenaufbaus, wie in Abbildung 8-5 gezeigt, 4,0 mm über der Prüfkopfoberfläche. Diese Position liegt noch deutlich unterhalb der erwarteten Lage der sensitiven Bereiches und dient als Startposition für die Messreihe. Die Messung wurde beendet, nachdem den Messdaten zu entnehmen war, dass die gesamte sensitive Schicht mit der Probe durchlaufen wurde. Die, während dieser Messreihe aufgezeichneten Parameter (Anfangsamplitude und T_2 -Zeit) sind entsprechend ihrer Position in folgender Abbildung dargestellt.

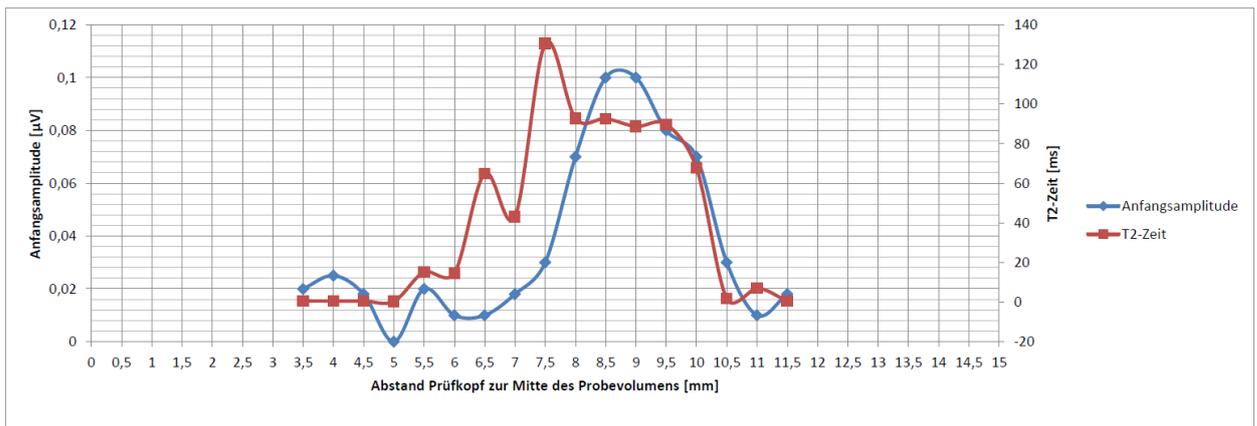


Abbildung 8-6: Messreihe mit beweglicher Probe über dem Prüfkopf.

Wie aus dieser Messung hervorgeht, steigt die Anfangsamplitude sowie die T_2 -Zeit beim Durchlaufen des sensitiven Bereiches mit der Probe zunächst an, bevor diese beim Verlassen des sensitiven Bereiches wieder abfällt. Beim Einfahren mit der Probe in den Messbereich von unten nach oben ist die Flanke deutlich ungenauer und flacher als beim Verlassen des sensitiven Bereiches an dessen Oberkante. Dies ist eine Folge, der nach unten gerichteten Krümmung und des damit verbundenen nach unten hin diffus endenden Messbereichs.

Diese verschliffenen Flanken sowie das grobe Messraster (0,5 mm) machen eine genaue Abschätzung der Lage und Ausdehnung des sensitiven Bereiches schwierig. Bester Anhaltspunkt bietet hierbei noch das Ende der fallenden Flanke bei einer Position 11 mm über dem Prüfkopf. Abzüglich der halben Dicke der Probenschicht ergibt sich daraus für die Oberkante des sensitiven Volumens ein Abstand von 10 mm über der Prüfkopfoberfläche.

Für eine genauere Bestimmung der Lage bzw. der Ausdehnung des sensitiven Volumens über dem Prüfkopf reicht die Auflösung des verwendeten Manipulators jedoch nicht aus.

8.3 Verbesserung der Schichtauflösung durch Probentisch

Wie der vorangegangene Test gezeigt hat, eignet sich der Manipulator des Magnetmessplatzes mit einer Genauigkeit von 500 µm nur bedingt für die schichtaufgelöste NMR-Messung. Aus diesem Grund wurde der bereits in Kapitel 4.2 beschriebene Probentisch konzipiert, welcher durch seine kompakte Bauform sowie den dort integrierten hoch präzisen Hubtisch eine deutlich feinere Schichtauflösung zulässt.

Mit dieser deutlich besseren Auflösung wurden die anschließenden Messungen bezüglich Lage und Ausdehnung des sensitiven Volumens durchgeführt sowie die Auflösbarkeit von Schichten untersucht. In diesem Zuge wurde auch ein weiterer Prüfparameter bei den Messungen mit aufgenommen. Neben der direkt ablesbaren Anfangsamplitude sowie T_2 -Zeit erwies sich das im der KEA²-Software integrierte Tool „1D_integral“ als gutes Analysewerkzeug für die CPMG-

Signalauswertung. Diese ermittelt die Fläche unter der FIT-Funktion, die sich als dimensionslose Messgröße ausgegeben wird.

8.3.1 Genauere Bestimmung der Lage des sensitiven Volumens

Im ersten Schritt gilt es nun die in Kapitel 8.2 ermittelte Lage des sensitiven Volumens zu überprüfen und ggf. zu korrigieren. Hierzu wurde die dort ermittelte Position als Richtwert für die nun feinere Messung zur Hilfe genommen.

Hierzu wurde ein Prüfling mit einer definierten Probenschicht auf der Glasplatte positioniert und sich dieser mit dem Prüfkopf schrittweise von unten angenähert. Als Probe diente hierbei eine 2 mm dicke Schicht aus Rapsöl, die in einer Tiefe von 1,5 mm innerhalb des Prüflings liegt. Da sich die Position des Prüfkopfes in dieser Messung auf die Unterseite der Probentisch-Glasplatte bezieht, muss der dort ermittelten Position ein Offset von 5,4 mm aufaddiert werden. Dieser setzt sich zusammen aus der Dicke der Glasplatte (3,9 mm) sowie der Dicke des Probenbodens (1,5 mm).

Das während dieser Messung aufgezeichnete Flächenintegral ist in folgender Abbildung normiert auf eine Messung an einer großvolumigen Probe über den Abstand zur Unterseite der Glasplatte aufgetragen.

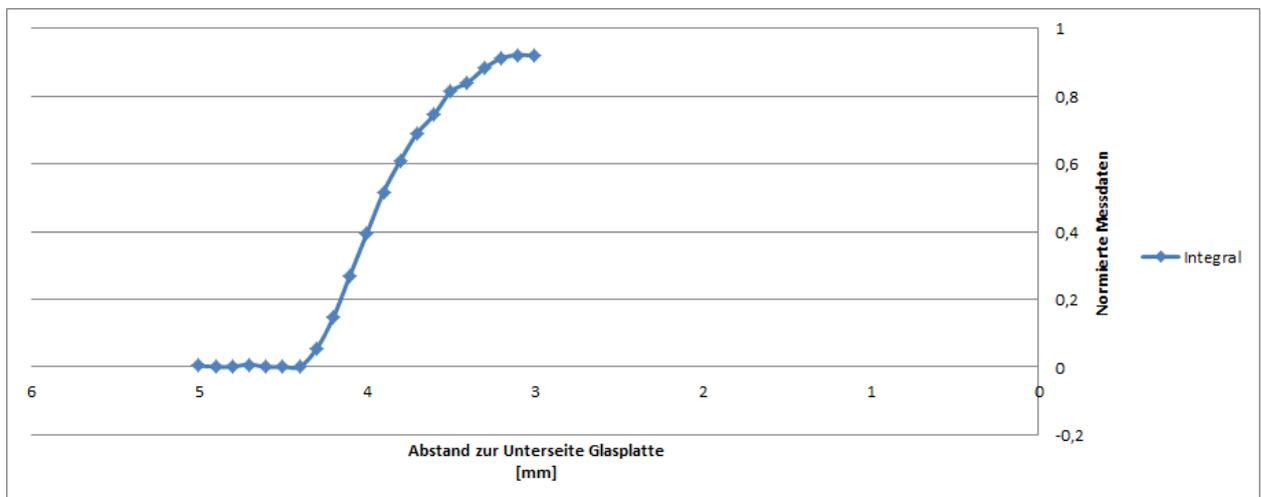


Abbildung 8-7: Auf großvolumige Probe normierte Messung beim Eindringen des sensitiven Volumens in eine NMR-empfindliche Schicht.

Das erste aufgezeichnete, aussagekräftige NMR-Signal wurde bei einer Prüfkopfposition von 4,3 mm unterhalb der Glasplatte aufgenommen. Dies bedeutet, dass dabei die Oberkante des sensitiven Volumens in die Probe vorgedrungen ist. Addiert man nun zur Prüfkopfposition den Offset, bestehend aus Dicke der Glasplatte und des Probenbodens, ergibt sich somit die Lage der Oberkante des sensitiven Volumens. Für den konkreten Fall erhält man daraus einen Abstand von 9,7 mm.

Dieser so ermittelte, genauere Wert für den Abstand der Oberkante des sensitiven Volumens zur Prüfkopfoberfläche deckt sich nahezu mit dem Wert aus der vorangegangenen Messung und liegt mit 9,7 mm nur 300 µm neben dem dort bereits ermittelten Wert. Die, aus den Magnet-Messplatz-Daten errechnete Position des sensitiven Volumens bei 7 mm liegt somit um 2 mm neben der so ermittelten Lage des sensitiven Bereiches. Dieser Versatz resultiert aus dem nicht kompensierten Offset der B₀-Messsonde bei der Aufzeichnung des B₀-Feldes.

Ausgehend von der B₀-Feldmessung und dem erwarteten Offset wurde die Lage des sensitiven Volumens bei der verwendeten Frequenz von 2,2 MHz auf einen Abstand von ca. 9 mm geschätzt. Dieser Wert liegt bereits nahe an der nun ermittelten Position der sensitiven Schicht. Jedoch gilt es zu beachten, dass der mit 9,7 mm gemessene Abstand im Bezug zur Oberkante des sensitiven Volumens bestimmt wurde, wohingegen der Wert aus der B₀-Feld-Messung eher die Mitte der sensitiven Schicht widerspiegelt. Um diese Differenz mit einzubeziehen, ist es im nächsten Schritt notwendig die Dicke dieser Schicht zu bestimmen.

8.3.2 Dicke des sensitiven Volumens

Für die Dicke des sensitiven Volumens wurde bereits eine Berechnung basierend auf der spektralen Breite des Sendepulses sowie den Gradienten des B₀-Feldes angestellt. Die dort ermittelte Schichtdicke gilt es nun in der Praxis zu überprüfen und ggf. eine Abweichung davon messtechnisch zu ermitteln. Hierzu wurde die, bereits in Kapitel 8.3.1 aufgezeigte Messung an der dort beschriebenen Schichtprobe zu Hilfe genommen. Jedoch wurde hierzu nicht der Beginn der Signalflanke analysiert und gedeutet, sondern vielmehr die ansteigende Flanke beim Wechsel von einer NMR-inerten in eine anregbare Schicht analysiert.

Da sich im Bereich der Flanken die sensitive Schicht des Prüfkopfes und die Probenschicht nicht vollständig überdecken, steigt das Signal beim Einfahren in die Probenschicht kontinuierlich an, und fällt gleichermaßen beim Ausfahren aus der Probenschicht wieder ab. Der während des Signalanstieges zurückgelegte Weg beschreibt daher die Dicke der sensitiven Schicht. Dies soll anhand des in folgender Abbildung gezeigten Signalverlaufes sowie der dargestellten Skizze verdeutlicht werden.

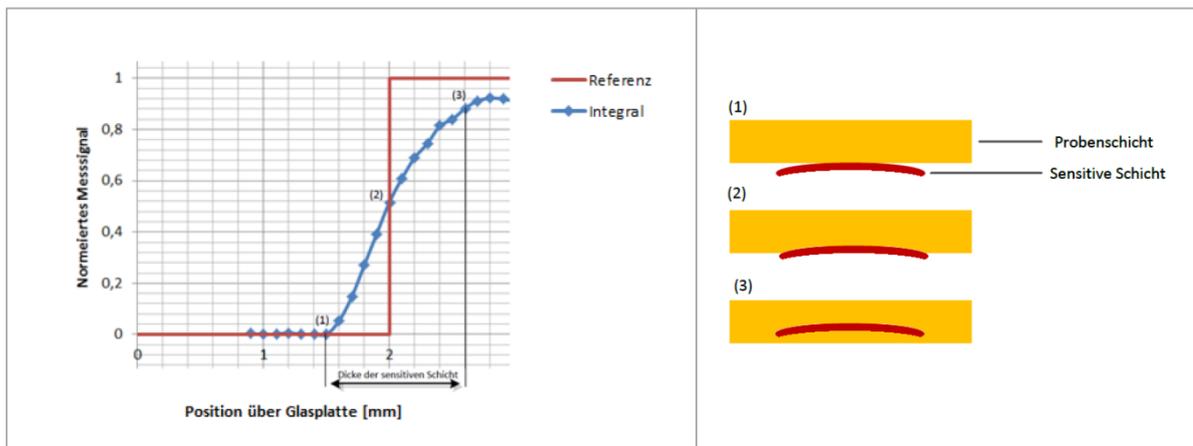


Abbildung 8-8: Experiment zur Bestimmung der sensitiven Schichtdicke.

Die Messung ergab eine ansteigende Flanke über einen Bereich von 1,1 mm. Der dabei zurückgelegte Hub des Probentisches beschreibt dabei auch die Dicke der sensitiven Schicht.

Dieser Wert überschreitet den zuvor anhand der Prüfkopfbandbreite berechneten Wert zwar deutlich, was jedoch an den Anteilen der Schichtkrümmung liegen dürfte. Um dies besser zu verdeutlichen wurde die in folgender Abbildung gezeigte Skizze angefertigt.



Abbildung 8-9: Skizze zur Verdeutlichung des Unterschiedes zwischen gemessener und rechnerisch ermittelter sensitiver Schichtdicke.

Da in der späteren, schichtauflösenden Messung ebenfalls Signale aus dem gesamten gekrümmten Bereich emittiert werden, kann eine Schichtdicke im so gemessenen Bereich angenommen werden.

8.3.3 Messreihe zum Durchlaufen mehrschichtiger Proben

Im nächsten Schritt kann nun versucht werden, mittels Probentisch das gesamte sensitive Volumen durch eine bzw. mehrere Schichten einer mehrschichtigen Probe zu verfahren und somit deren Schichtaufbau einer Probe zu analysieren. Hierzu muss jedoch zunächst eine mehrschichtige Probe dimensioniert und aufgebaut werden.

Um im ersten Schritt die Probenschicht nicht zu dünn zu wählen, wurde zunächst eine im Verhältnis zur sensitiven Schicht große Schichtdicke für die Probe gewählt. Die so entstandene Schichtprobe mit drei NMR-empfindlichen Bereichen ist in folgender Abbildung gezeigt und deren innerer Schichtaufbau dargestellt.

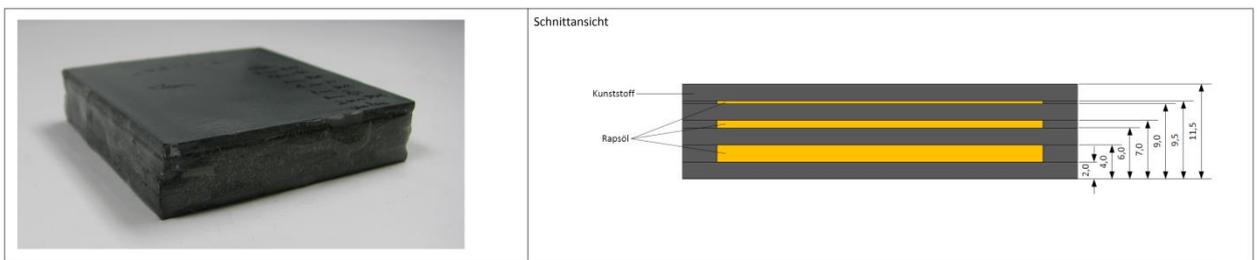


Abbildung 8-10: Mehrschichtige NMR-Probe mit unterschiedlich dicken Schichten Rapsöl.

Bei der anschließenden Messreihe wurde diese Schichtprobe auf den Probentisch aufgelegt, und von unten nach oben in 100 μm -Schritten das sensitive Volumen in die Probe eingefahren. Da aufgrund der Lage des sensitiven Volumens über der Prüfkopfoberfläche nur ein Teil der Probe gescannt werden kann, ist lediglich die Auflösung der 2 mm Schicht vollständig möglich. Folgende Abbildung zeigt das Ergebnis der durchgeführten Messreihe. Dabei wurde wieder das, auf eine großvolumige Probe normierte Integral als Messgröße über der Position des sensitiven Volumens aufgetragen. Die für das Messsignal aufgetragene Position bezieht sich jeweils auf die Mitte des sensitiven Volumens.

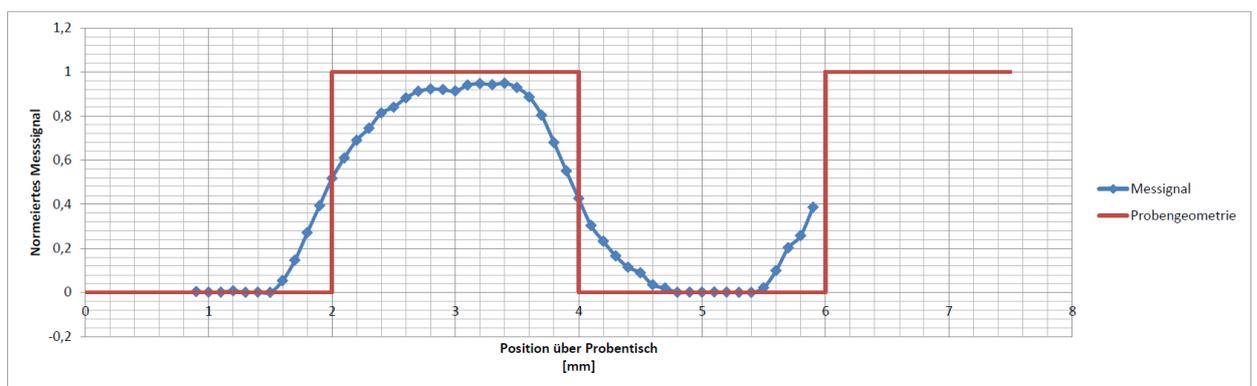


Abbildung 8-11: Ergebnis der schichtauflösenden Messung an der oben gezeigten Probe.

Wie das Ergebnis der Messung zeigt, bildet die NMR-Messung den Schichtaufbau deutlich ab. Auch die gemessene Position deckt sich nahezu perfekt mit den in der Probe befindlichen Schichten. Da sich die Position des Messsignales auf die Mitte der sensitiven Schicht bezieht, sind die relevanten Punkte jene, an denen das Messsignal 50% seines maximalen Werts erreicht. Diese Punkte überdecken sich nahezu perfekt mit den Schichtwechsellinien in der Probe, was eine Reproduktion des Schichtaufbaus zulässt.

Die Messung hat gezeigt, dass die Auflösung einer Schichtstruktur bei dieser Schichtgeometrie sehr gut möglich ist. So konnte neben der Lage der Schicht auch deren Dicke nahezu perfekt bestimmt werden. Auch die, auf die Kunststoffschicht folgende empfindliche Schicht, kann durch das zum Ende der Messung wieder ansteigende Messsignal erahnt werden. Leider reicht der nutzbare Verfahrensweg nicht aus, um bei dieser Schichtgeometrie eine zweite Schicht mit empfindlichen Volumen vollständig aufzunehmen.

Aus diesem Grund wurde im nächsten Schritt eine weitere Schichtprobe aufgebaut. Diese weist neben einem dünneren Probenboden eine feinere Schichtstruktur auf, was die Aufnahme von mehr als einer Schicht ermöglicht.

Da der Aufbau einer solch feinen Schichtgeometrie in der oben gezeigten Form schwer möglich ist, wurde zum Aufbau dieser Probe ein anderer Ansatz gewählt. Hierzu wurde ein Stapel aus 1 mm dicken Kunststoffplatten mit 700 µm dicken Unterlagscheiben aufeinander geschraubt und in einer mit Öl gefüllten Petrischale versenkt. Folgende Abbildung zeigt den so aufgebauten Stapel aus Kunststoffplatten in der mit Öl gefüllten Petrischale, sowie den Aufbau der gestapelten Kunststoffplatten.

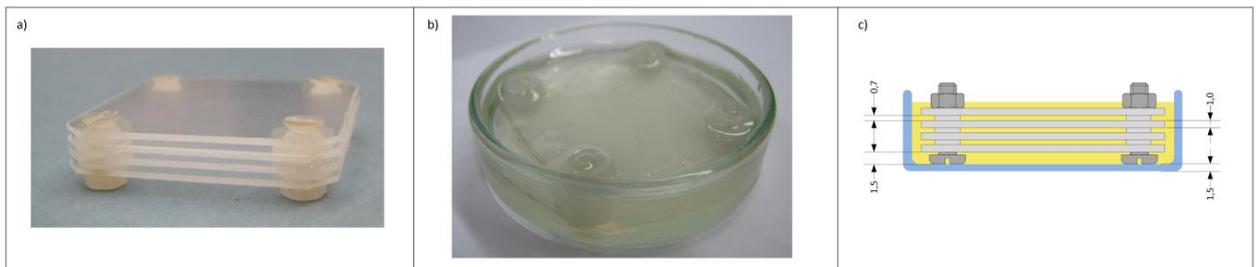


Abbildung 8-12: Schichtprobe bestehend aus in Öl versenkten Kunststoffplatten. a) Aufbau der Schichten aus Kunststoffplatten und Unterlagsscheiben. b) Fertige Schichtprobe in, mit Öl gefüllter Petrischale. c) Dicke und Anordnung der einzelnen Schichten.

Beim Einbringen des Stapels besteht die Schwierigkeit darin die Zwischenräume zwischen den Kunststoffplatten vollständig mit Öl zu füllen und von Luftblasen zu befreien. Im Anschluss daran wurde die Probe wie bereits bei der vorangegangenen Messung auf dem Prüfkopf positioniert, und erneut eine Messreihe mit einer Schrittweite von 100 µm durchgeführt. Das dabei erzeugte Messergebnis ist in folgender Abbildung gezeigt.

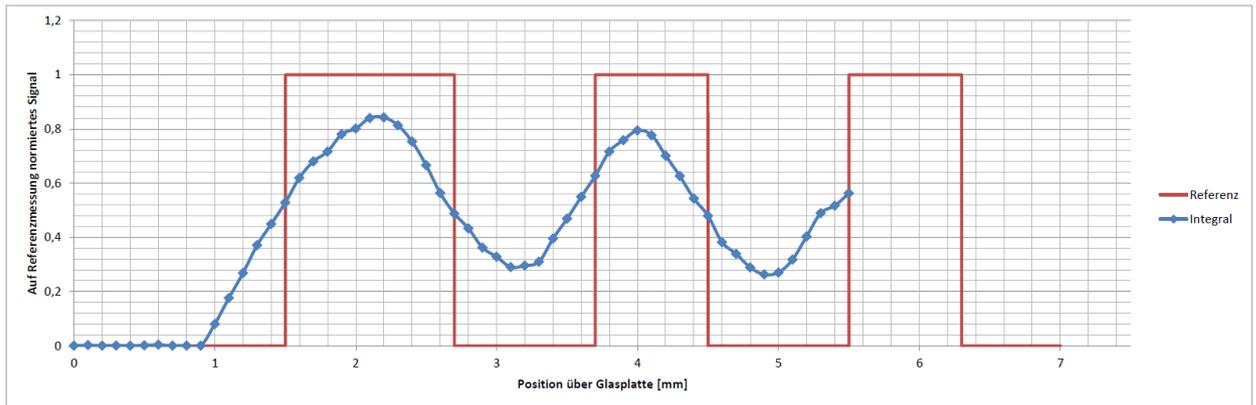


Abbildung 8-13: Verlauf des Flächenintegrals bei der Messung an mehrschichtiger Probe in Petrischale.

Die rot dargestellte Referenz gibt auch, wie bereits bei der vorangegangenen Messung den tatsächlichen Schichtaufbau der Probe wieder. Gut zu erkennen, dass wiederum eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem tatsächlichen Schichtaufbau und der mittels NMR-Prüfkopf aufgenommenen Kennlinie besteht. Bei der zweiten Ölschicht zeigt sich jedoch ein leichter Versatz zwischen angenommener und gemessener Position der sensitiven Schicht. Dieser ist wahrscheinlich auf Fertigungstoleranzen bei der Konstruktion der Schichtprobe zurückzuführen.

Aufgrund der doch recht dünnen Schichten erreicht das Signal weder das maximale noch das minimale Messsignal. Dies liegt daran, dass das sensitive Volumen des Prüfkopfes nie vollständig in einer solchen Probenschicht liegt, sondern immer Anteile aus der darüber bzw. darunterliegenden Schicht mit aufnimmt. Dies ist auch bei der ersten und dicksten Ölschicht zu erkennen. Da diese Schicht mit 1,5 mm eigentlich dicker als die angenommene sensitive Schichtdicke des Prüfkopfes ist zeigt dies, wie stark sich die Randbereiche und die Krümmung des sensitiven Volumens auf die Messung auswirken. Dies zeigt besonders deutlich folgende Abbildung in der die T_2 -Zeit und die Anfangsamplitude der Messreihe aufgezeichnet sind.

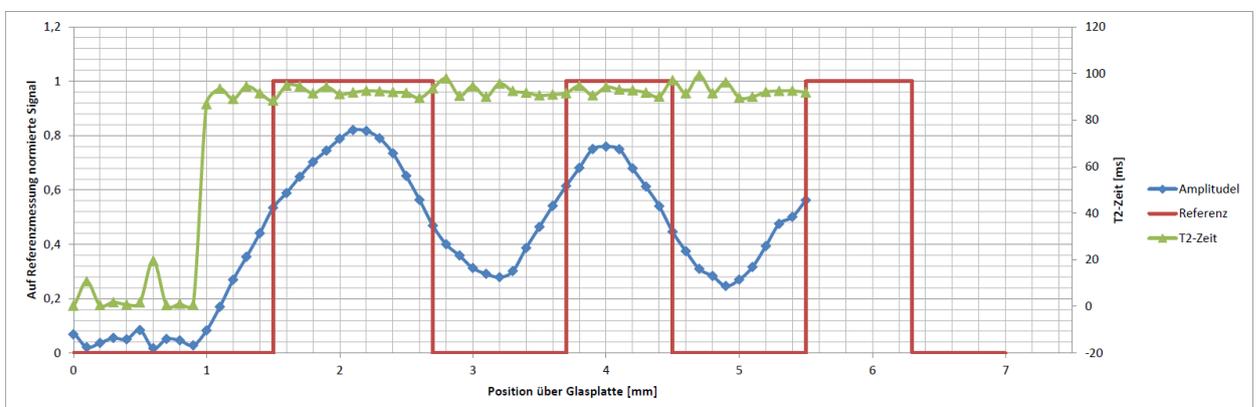


Abbildung 8-14: Verlauf der Anfangsamplitude sowie der T_2 -Zeit.

Während sich der Schichtaufbau im Signal der Anfangsamplitude deutlich abzeichnet bleibt die T_2 -Zeit über den gesamten Schichtaufbau konstant. Dies spricht dafür, dass beim Durchlaufen der Schichten sich die Menge des angeregten Volumens ändert, jedoch immer eine gewisse Überdeckung zwischen anregbarem Volumen und sensitiver Schicht besteht.

Betrachtet man wie zuvor die Mitte der Flanken im Signal des Flächenintegrals, so lässt sich daraus deutlich auf den Schichtaufbau der Probe schließen. Um dennoch die Schichtauflösung besser darzustellen, wurde die Breite des Sendepulses zur NMR-Anregung vergrößert um damit die sensitive Schicht zu verkleinern. Die anschließende NMR-Messung blieb jedoch ohne nennenswerte Verbesserung, was darauf schließen lässt, dass ein Großteil der diffusen Randbereiche aus der Krümmung der sensitiven Schicht hervorgeht. Um also eine feinere bzw. schärfere Schichtauflösung zu erzeugen, muss versucht werden die sensitive Schicht planarer auszulegen. Dies ist jedoch nur durch eine Veränderung des Magnetsystems möglich, worauf in Kapitel 10 „Optimierung des Magnetkreises“ näher eingegangen wird.

9 Messungen an Klebstoff

Nachdem gezeigt wurde, dass eine ausreichend gute Schichtauflösung möglich ist, wurde sich nun näher mit dem letztlich zu prüfenden Medium, dem Klebstoff beschäftigt. Während bei den vorherigen Messungen immer ein leicht zu untersuchendes Medium wie Raps-, Sonnenblumenöl oder Glycerin als Probe eingesetzt wurde, werden nun Messungen an realem Klebstoff sowie dessen Teilkomponenten (Härter, Binder) durchgeführt und diese auf ihre NMR-Eigenschaften hin untersucht.

Bezugnehmend auf das Einsatzgebiet von Klebstoff, vor allem im Hinblick auf Klebungen im Automobilbau, wird jedoch zunächst untersucht, ob und in welchem Maße sich eine dämpfende Schicht wie z.B. eine CFK-Platte auf die Signale bzw. die Eigenschaften des Prüfkopfes auswirken, bevor anschließend einige Versuche an 2k-Epoxydharzklebstoff durchgeführt werden.

9.1 Dämpfung durch CFK-Platten

Im Hinblick auf Klebungen im Automobilbau soll im Rahmen dieser Arbeit auch getestet werden, ob die Möglichkeit besteht, Klebungen hinter dämpfenden Medien zu untersuchen. Da in neueren Fahrzeugen immer häufiger solche Verbundwerkstoffe zum Einsatz kommen, entstehen vermehrt Prüfsituationen bei denen die Klebschicht verdeckt und nur durch eine CFK-Platte hindurch untersucht werden kann. Wohingegen ungedämpft zugängliche Klebungen wie z.B. das Messen durch Glas denkbar leicht zu messen sind, stellt Kohlefaser aufgrund ihrer dämpfenden Eigenschaft eine zusätzliche Herausforderung für das NMR-Signal dar.

Wegen der nicht vernachlässigbaren Leitfähigkeit von Kohlefaserplatten bilden sich in dieser während einer NMR-Messung Wirbelströme aus, welche dem anregenden magnetischen Wechselfeld entgegenwirken. Diese wirken sich negativ auf das Wechselfeld der Sende- und Empfangsspule aus und Dämpfen dies in seiner Stärke.

Um einen ersten Eindruck zu erhalten, wieweit sich die Prüfkopfeigenschaften durch Beladen mit einer CFK-Platte verändern, wurde dieser zunächst ohne und anschließend mit Beladung durch eine CFK-Platte am Impedanzanalysator vermessen. Dabei wurde die Veränderung der Induktivität, der Impedanz sowie der Güte untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass sich nicht nur die Induktivität des Prüfkopfes ändert, sondern auch die Impedanz des Prüfkopfs deutlich zunimmt. Beide Veränderungen bewirken zusätzlich eine deutliche Abnahme der Prüfkopfgüte.

Für die Messung wurde die CFK-Platte direkt auf die Prüfkopfoberfläche gelegt, da dies für den Prüfkopf das „worst-case“-Szenario darstellt. In späteren Messungen ist dieser Abstand in den meisten Fällen deutlich größer. Dieser minimale Abstand ist jedoch nicht auszuschließen und wurde somit für diese Messung ausgewählt.

Folgende Abbildung zeigt die Schwingkreisgüte ohne Beladung links und mit Beladung rechts.

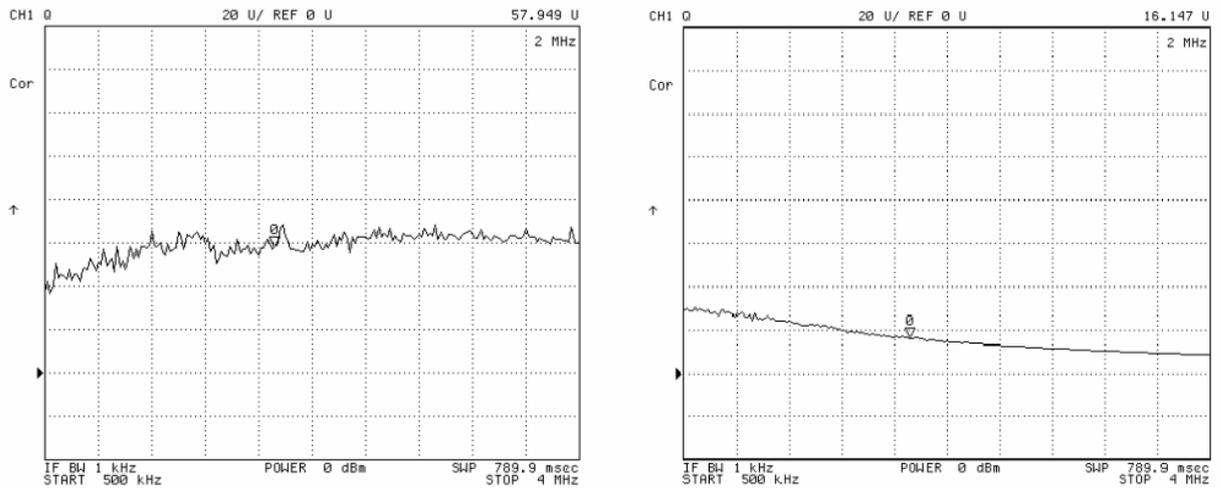


Abbildung 9-1: Vergleich der Schwingkreisgüte mit (rechts) und ohne (links) Beladung mit einer CFK-Platte.

Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die Schwingkreisgüte durch Auflegen einer CFK-Platte stark abnimmt. Inwieweit sich diese schlechtere Güte sowie die Dämpfung durch die Platte auf den Prüfkopf bzw. die NMR-Messung auswirkt, muss nun ermittelt werden.

Zum Bestimmen der Dämpfung wird die bereits bei der Spulenvermessung eingesetzte Wechselfeldsonde des Magnetmessplatzes eingesetzt. Jedoch wird diese nicht wie zuvor, in einem Messbereich verfahren, sondern statisch über dem Prüfkopf positioniert. Folgende Abbildung zeigt die Position der Sonde über dem Prüfkopf, auf den die dämpfende CFK-Platte aufgelegt ist.

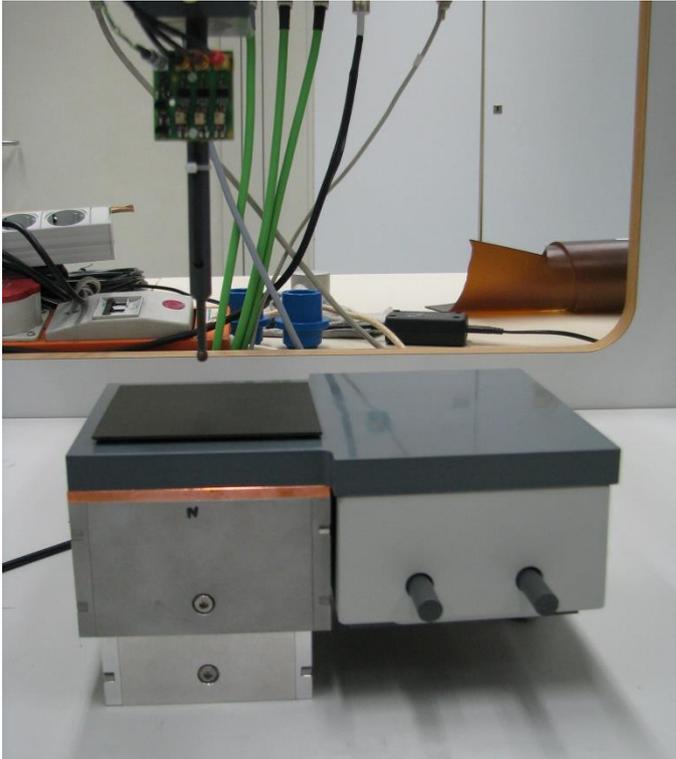


Abbildung 9-2: Versuchsaufbau Dämpfungsmessung. Prüfkopf mit aufgelegter CFK-Platte und Wechselfeldsonde ca. 5 cm über der Prüfkopfoberfläche.

Um die Dämpfung der CFK-Platte zu ermitteln, musste zunächst eine Referenzmessung ohne CFK-Platte durchgeführt werden. Hierzu wurde die Sonde in einem Abstand von ca. 5 cm mittig über dem Prüfkopf positioniert und so ausgerichtet, dass lediglich ein Z-Anteil durch die Sonde aufgenommen wird. Abbildung 9-3 zeigt eine Aufnahme, der über dem Prüfkopf positionierten, aber noch nicht justierten Sonde mit Komponenten in Z-Richtung sowie X-Richtung.

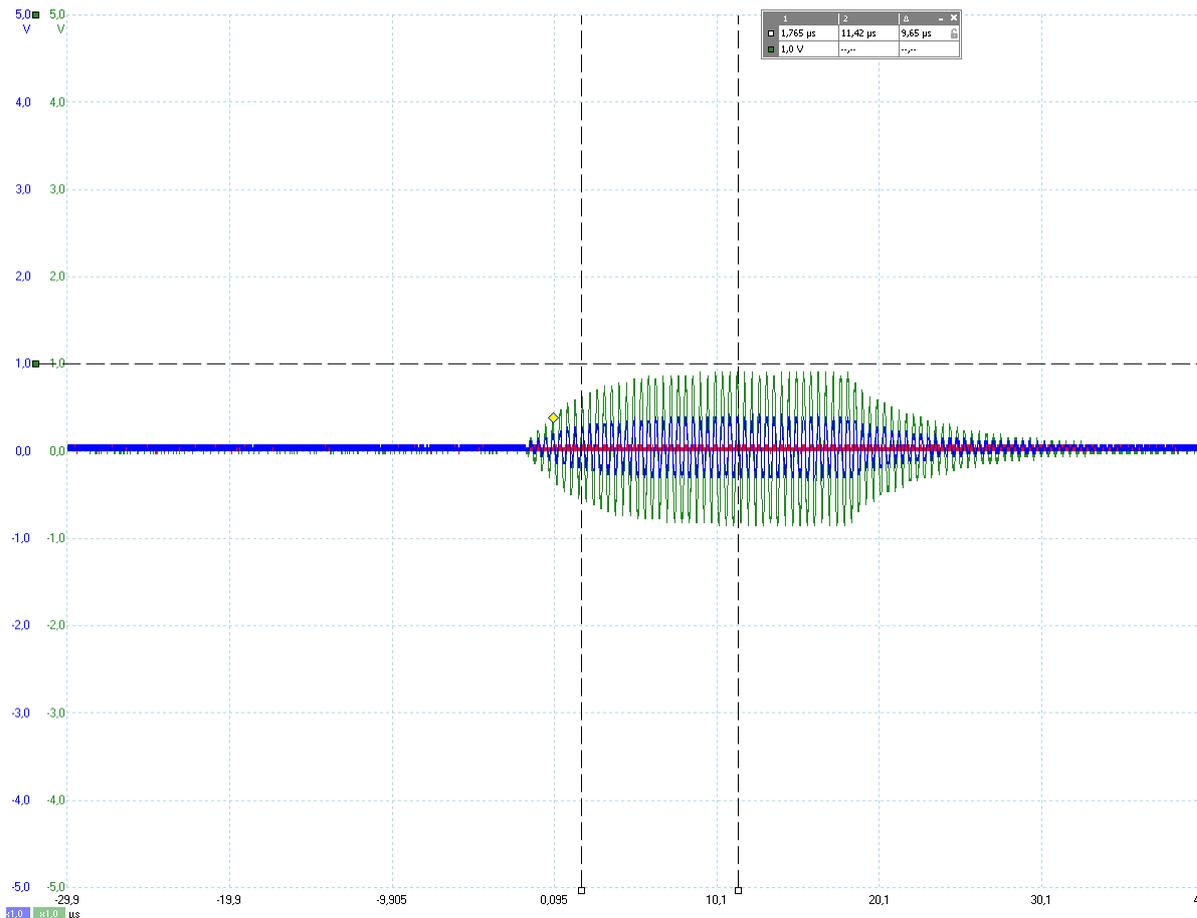


Abbildung 9-3: Ausrichtvorgang der Wechselfeldsonde über dem Prüfkopf. Zum Zeitpunkt der Aufnahme mit Komponenten in Z-(grün) sowie X-Richtung(blau). Die Y-Komponente(rot) ist Null.

Durch leichtes Drehen der Sonde um ihre Längsachse sowie durch feines Verfahren in der X,Y-Ebene konnte diese in eine Position gebracht werden, in der nur eine Z-Komponente des Feldes aufgenommen wird.

Dieser Anteil wurde anschließend durch Anpassen der Sendeleistung auf einen möglichst guten Referenzwert eingestellt, um diesen bestmöglich mit nachfolgenden Messungen vergleichen zu können. Folgende Abbildung zeigt die so generierte Referenzmessung der Wechselfeldsonde.

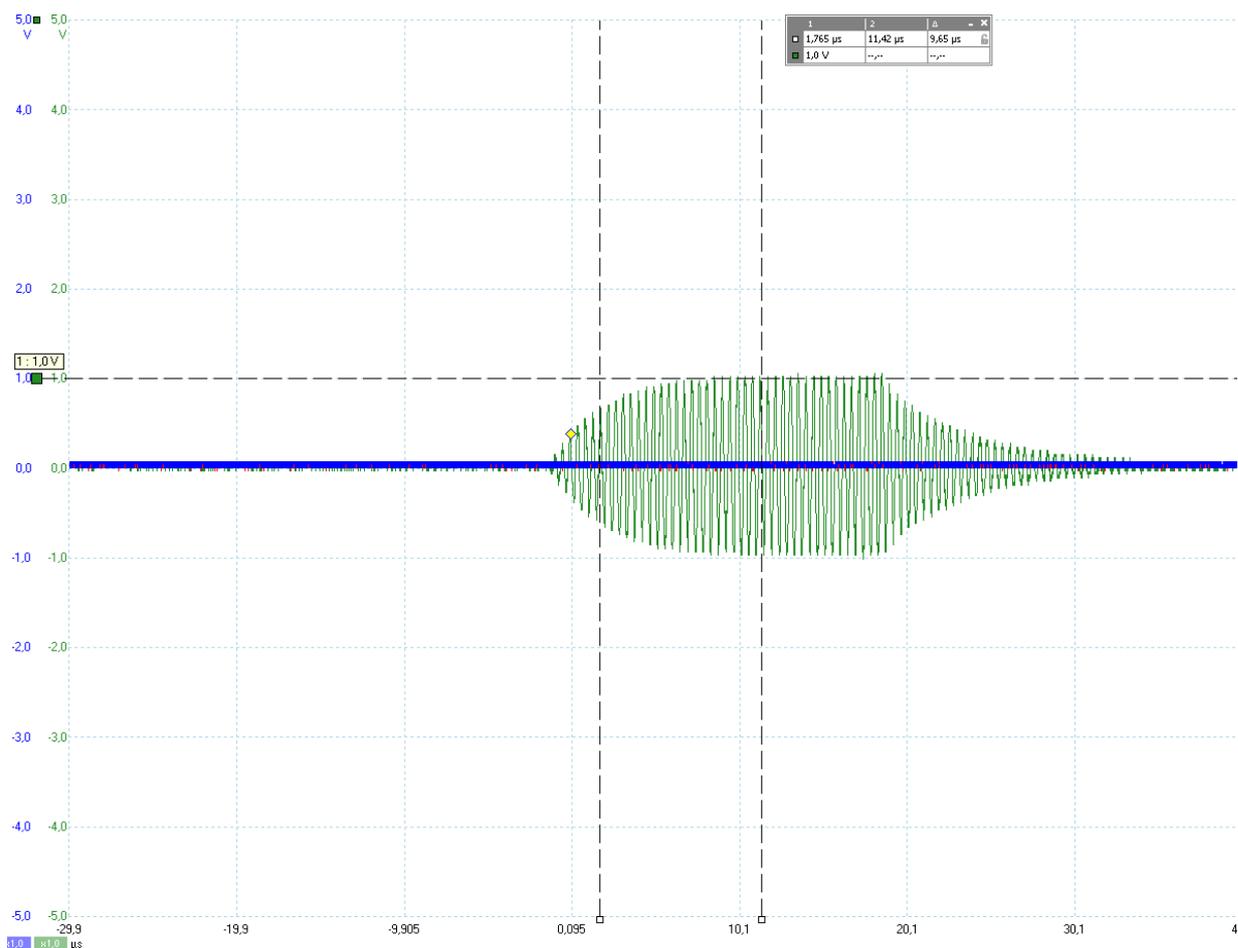


Abbildung 9-4: Referenzmessung mit der Wechselfeldsonde nach Justieren und Ausrichten über dem Prüfkopf.

Wie der Abbildung zu entnehmen ist, weist die Sonde ein Signal in Z-Richtung mit einer Amplitude von 1,0 Vs auf, welche als Referenz für die Dämpfungsmessung herangezogen wird. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurde nun ohne Veränderung der Sendeeinstellungen, der Prüfkopf- sowie Sondenposition eine CFK-Platte mit einer Fläche von 100x100 mm und einer Dicke von 1 mm zwischen Wechselfeldsonde und Prüfkopf eingebracht (Vgl. Abbildung 9-5).

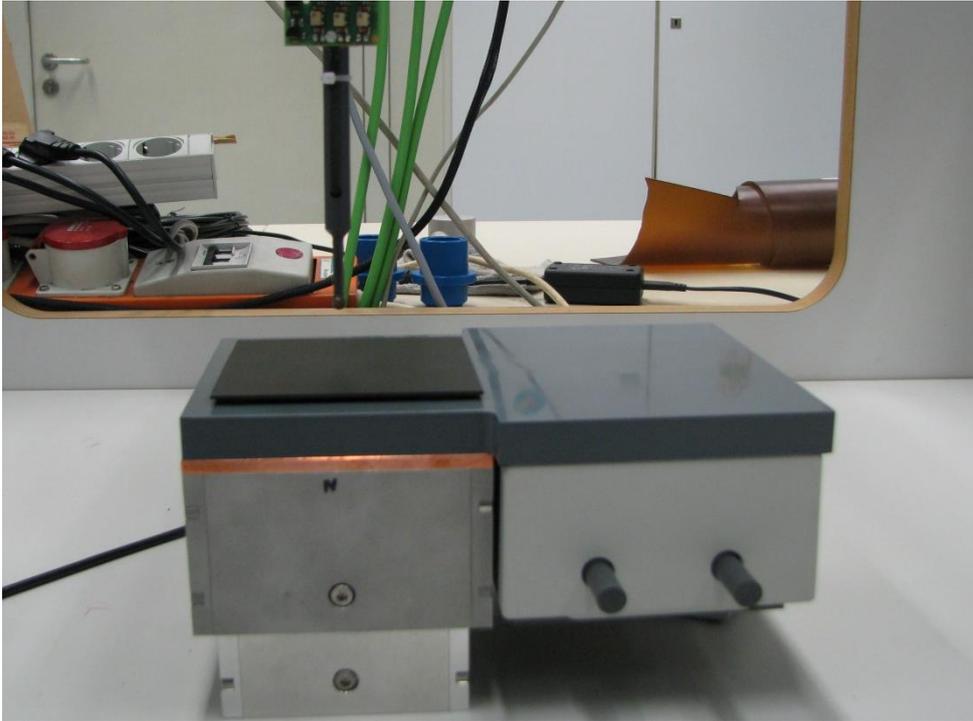


Abbildung 9-5: Versuchsaufbau zur Bestimmung der durch eine CFK-Platte verursachten Dämpfung.

Da auch in diesem Fall das Beladen des Prüfkopfes dessen Abstimmung stark verändert, musste dieser erneut auf die Arbeitsfrequenz sowie die Impedanz von 50 Ohm abgestimmt werden. Anschließend wurde nun die zuvor durchgeführte Messung mit der CFK-Platte wiederholt. Außer der erneuten Abstimmung des Prüfkopfes wurden dabei keinerlei Veränderungen am Versuchsaufbau durchgeführt, d.h. es wurde weder die Sendeleistung des NMR-Systems noch die Position vom Sonde und Prüfkopf verändert.

Das Ergebnis dieser zweiten Messung ist in folgender Abbildung dargestellt und kann anschließend mit der zuvor aufgenommenen Referenzmessung verglichen werden.

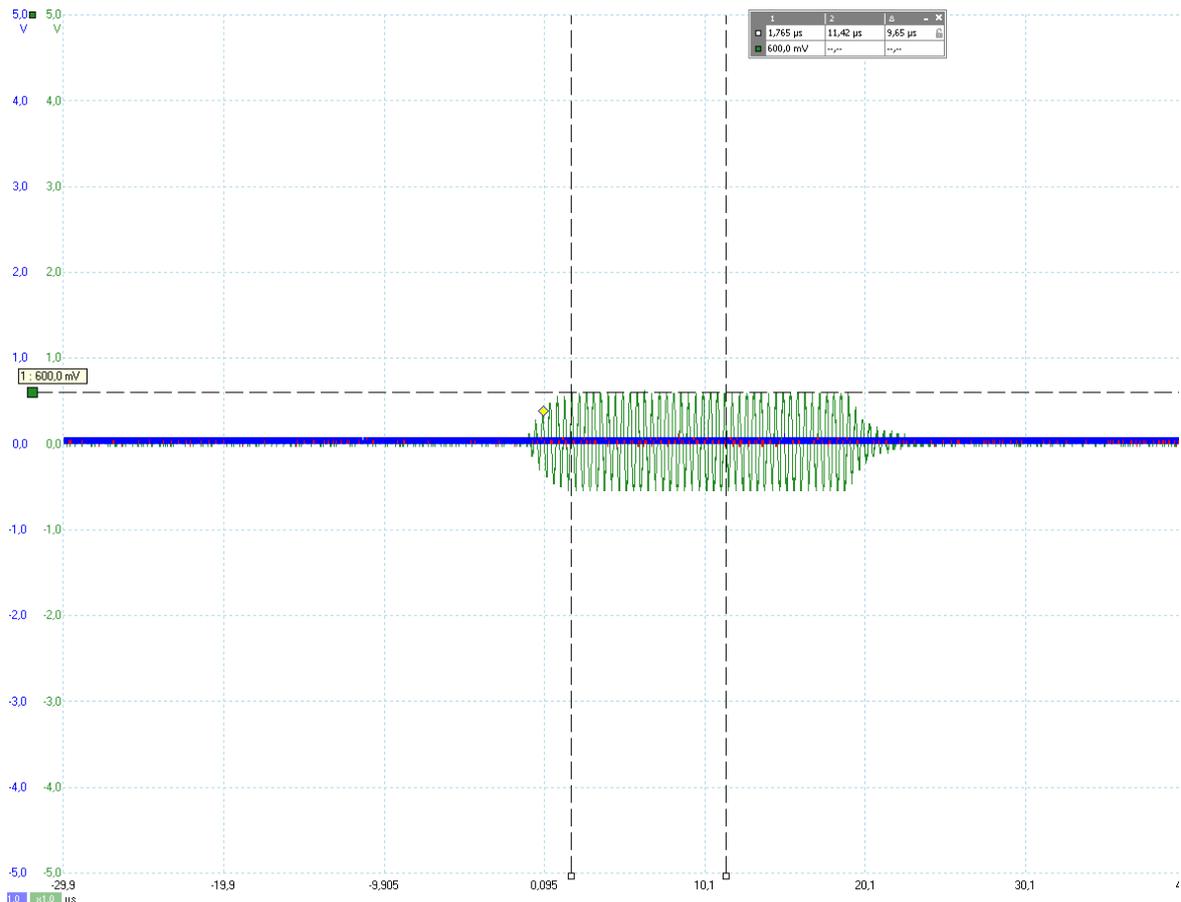


Abbildung 9-6: Signal der Wechselfeldsonde, gemessen hinter dämpfender CFK-Platte.

Deutlich zu erkennen ist die um 400 mV reduzierte Signalamplitude, des mit der Wechselfeldsonde aufgezeichneten Sendepulses des Prüfkopfes. Aus der so gewonnenen Spannungsdifferenz zwischen der Messung mit und ohne CFK-Platte kann mit Hilfe von Formel 9-1 die, durch die CFK-Platte verursachte Dämpfung in Dezibel ermittelt werden.

$$D_{CFK} = 20 * \log\left(\frac{U_{CFK}}{U_{Ref}}\right) \quad (9-1)$$

D_{CFK} : Dämpfung durch die CFK-Platte (1-Weg)

Durch das Einsetzen der beiden Spannungen in die oben genannte Formel ergibt sich somit eine, von der CFK-Platte erzeugte Dämpfung von -4,44 dB.

Um dies zu überprüfen, wurde im nächsten Schritt die Sendeleistung des Prüfkopfes um den Wert der Dämpfung erhöht. In Folge dessen, müsste nun das mit der Wechselfeldsonde aufgenommene Signal wieder die zuvor in der Referenzmessung aufgezeichnete Amplitude erreichen. Da jedoch eine so genaue Einstellung der Sendeleistung nicht möglich ist, wurde die nächst höhere Sendeleistung von 5 dB ausgewählt und eingestellt. Nach erneutem Vermessen ergab sich das in folgender Abbildung gezeigte Ergebnis.

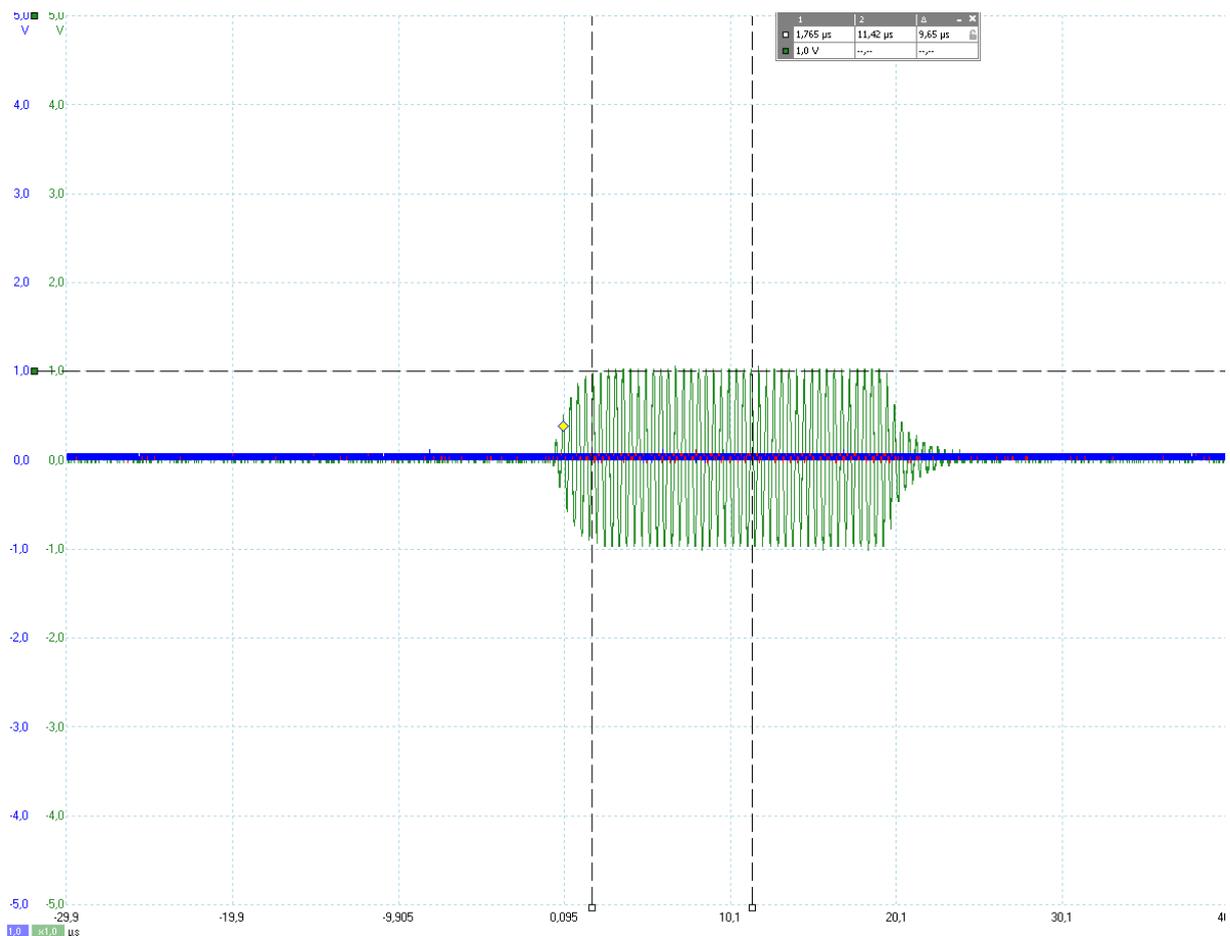


Abbildung 9-7: Kompensierter Sendepuls. Gemessen mit Wechselfeldsonde hinter CFK-Platte.

Die Messung zeigte, dass die nun aufgenommene Amplitude wieder der zuvor als Referenz gemessenen Spannung von 1 Vs entspricht. Erwartungsgemäß müsste das Signal aufgrund der überkompensierten Sendeleistung den Wert aus der Referenzmessung überschreiten. Dies war jedoch nicht der Fall. Grund hierfür könnte ein leicht unterschiedlich abgestimmter Prüfkopf oder eine geringe Abweichung zur Messung mit kompensierter Sendeleistung gewesen sein.

Die so ermittelte Dämpfung beschreibt nur den Signalverlust während der Anregung. Jedoch wird das von der Probe emittierte NMR-Signal im gleichen Maße durch die CFK-Platte gedämpft. Dies ist in folgender Skizze verdeutlicht.

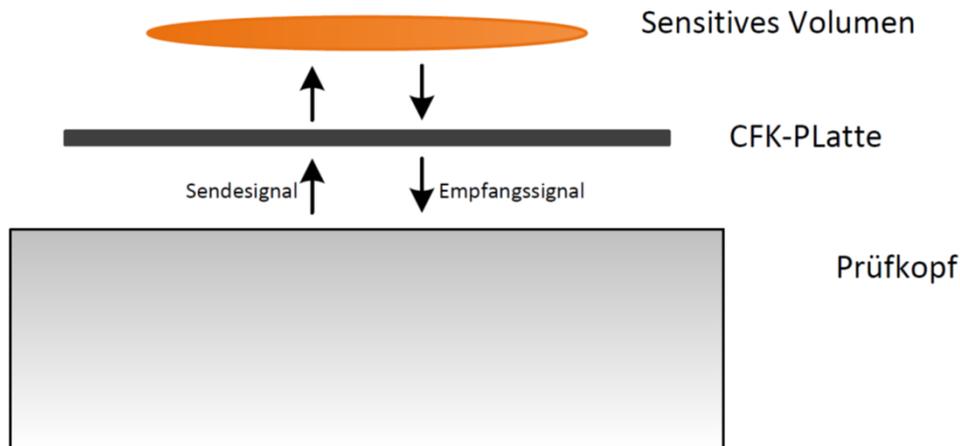


Abbildung 9-8: Skizze der Dämpfung durch CFK-Platte.

Aufgrund der Reziprozität von Antennen, die auch für die Sende- und Empfangsspule gilt, kann angenommen werden, dass im Empfangsfall die gleiche Dämpfung wie für den Sendefall vorliegt. Für die Gesamtdämpfung ergibt sich somit:

$$D_{Gesamt} = 2 * D_{CFK} \quad (9-2)$$

Hat man nun also die Dämpfung des Signals auf dem Weg vom Sender zum Medium bestimmt, lässt sich daraus rechnerisch auch auf die Dämpfung auf dem Rückweg schließen.

Während der Verlust im Sendefall durch Erhöhen der Sendeleistung kompensiert werden kann, ist dies bei dem Empfangssignal nicht möglich. Da bei richtiger Anregung bereits das maximal mögliche Signal emittiert wird lässt sich dies nicht durch Erhöhen der Anregung oder durch andere Maßnahmen maximieren. Eine weitere Erhöhung der Sendeleistung wäre eher kontraproduktiv, da dies eine falsche Anregung bzw. einen falschen Flip-Winkel verursachen würde.

Ob und in welchem Maß NMR-Messungen mit CFK-Platte möglich sind, soll mit folgendem Experiment untersucht werden.

Hierzu wurde der Prüfkopf erneut mit Beladung (CFK und Becher Rapsöl) auf Resonanz abgestimmt, und die Sendeleistung entsprechend der zuvor ermittelten Dämpfung um 5 dB erhöht.

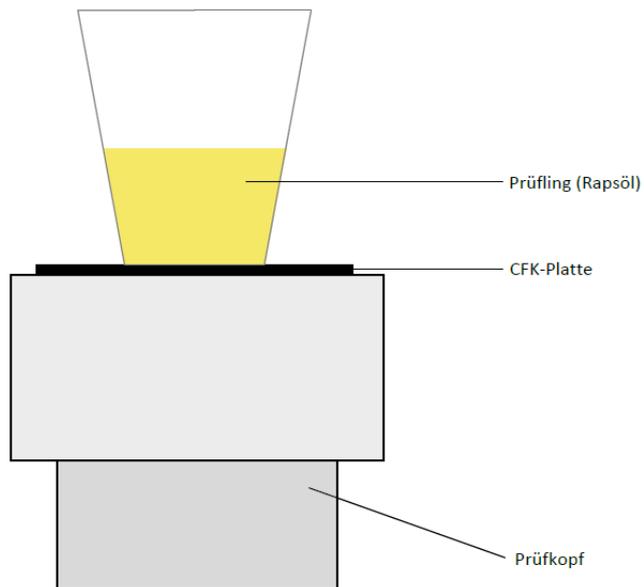


Abbildung 9-9: Prüfkopf mit CFK-Platte und großvolumiger Rapsölprobe.

Bei der anschließenden NMR-Messung ist aufgrund der Dämpfung mit einem, im vgl. zur Messung ohne CFK-Platte, kleinerem Empfangssignal zu rechnen. Folgende Abbildung zeigt das dabei aufgenommene NMR-Signal. Dieses wurde mit 256 Mittlungen sowie entsprechend der obigen Dämpfungsmessung erhöhten Sendeleistung aufgenommen. Die restlichen Einstellungen blieben im Vergleich zu den Messungen aus Kapitel 6 unverändert.

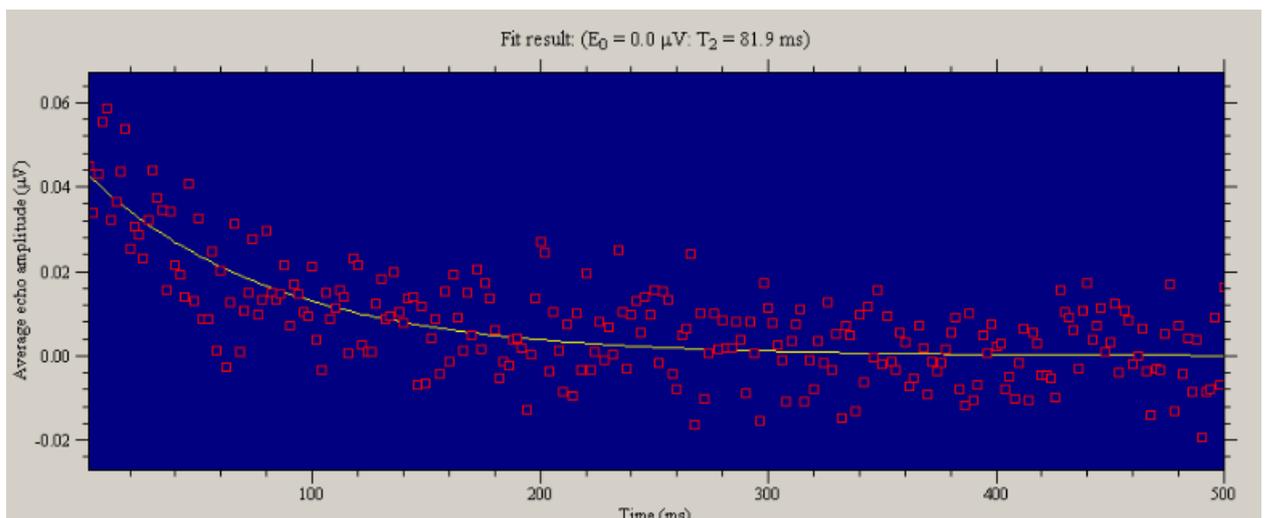


Abbildung 9-10: NMR-Signal aus einer Rapsölprobe, gemessen durch eine 1mm Starke CFK-Platte.

Wie die Messung zeigt, lässt sich ein NMR-Signal durch die CFK-Platte hindurch detektieren. Dieses ist jedoch entsprechend der Erwartung im Vergleich zu Messungen mit gleicher Probe ohne CFK-Platte, deutlich abgeschwächt (Vgl. Messung an „einfachen“ Proben).

Zusammenfassend ist zu sagen, dass sich die Dämpfung durch die CFK-Platte auf dem Hinweg durch die CFK-Platte durch Erhöhen der Sendeleistung kompensieren lässt. Auf dem Rückweg hingegen macht dieser Signalverlust deutlich mehr Probleme, da das Signal auf diesem Weg nicht kompensiert werden kann.

Die abschließende NMR-Messung mit CFK-Platte zwischen Prüfkopf und Probe hat jedoch gezeigt, dass trotz der, durch die CFK-Platte verursachte, Dämpfung eine Messung an signalfreundlichen, großvolumigen Probe möglich ist. Jedoch sind bei einer Verkleinerung des Prüfvolumens, oder sogar bei der Verwendung einer realen Klebstoffprobe hinter einer solchen Schicht brauchbare NMR-Signale nicht zu erwarten.

9.2 Messung an 2k-Epoxydklebstoff

Für das Messen an Klebstoff war es zunächst erforderlich zu prüfen, ob und mit welchen Signalen gerechnet werden kann. Um dies zu prüfen, wurde der 2k-Epoxydkleber „Endfest 300“ der Firma UHU verwendet. Dieser hat eine Verarbeitungszeit von ca. 90 Minuten und erreicht seine Endfestigkeit nach 12 Stunden. Diese lange Bearbeitungs- bzw. Aushärtezeit ermöglicht eine gute und lange Beobachtung des Klebstoffes mit Hilfe des NMR-Prüfkopfes.

Im ersten Schritt gilt es nun die Einzelkomponenten des Klebstoffs bezüglich ihres NMR-Signales zu untersuchen. Hierzu werden zunächst Binder und Härter des 2k-Klebstoffes getrennt untersucht, bevor anschließend der gemischte Klebstoff getestet werden kann.

Als Referenz, sowohl für die Untersuchung der Komponenten als auch des Klebstoffgemischs, wurde zunächst eine Messung an einem leicht zu detektierenden und bekannten Medium durchgeführt. Hierzu wurden ca. 10 ml Rapsöl in eine Petrischale gefüllt und, wie in Abbildung 9-11 gezeigt, auf dem Probentisch positioniert. Anschließend wurde die Probe durch Verstellen des Hubtisches in den sensitiven Bereich des Prüfkopfes gebracht und eine Vergleichsmessung durchgeführt.

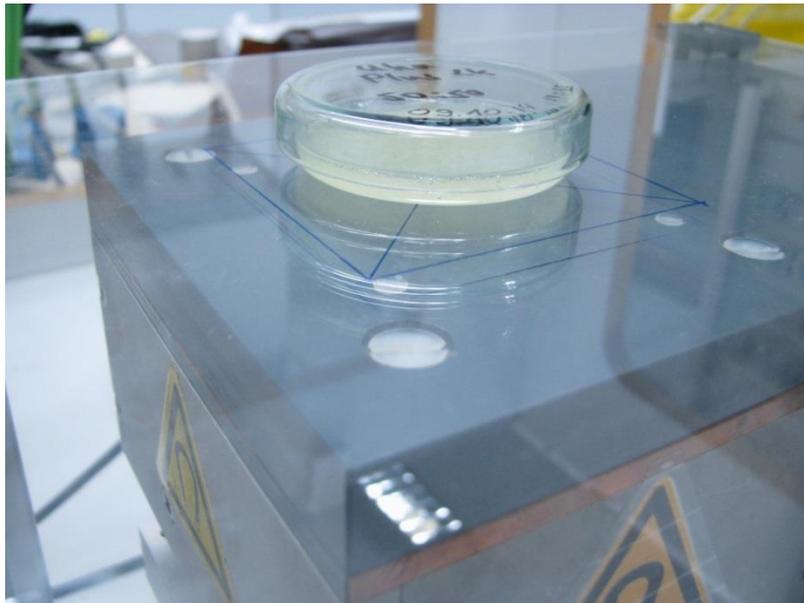


Abbildung 9-11: 10 ml Referenzprobe in einer Petrischale auf dem Probenstisch. In einem gewissen Abstand darunter der Prüfkopf.

Für die anschließenden Messungen an Klebstoff bzw. dessen Komponenten wurde jeweils eine vergleichbare Menge des Probenvolumens in gleich große Petrischalen gegeben, um die Proben an die Referenzprobe anzupassen. Folgende Abbildung zeigt diese drei Proben sowie die Referenzprobe in den jeweiligen Petrischalen.



Abbildung 9-12: Möglichst gleich große Klebstoffproben in Petrischalen.

9.2.1 Messung an Komponenten des 2K-Klebstoffs

Im ersten Schritt wurde nun die Referenzprobe durch eine Binder-Probe ersetzt, und erneut eine NMR-Messung mit gleicher Parametrierung durchgeführt. Dabei zeigte sich schnell ein potentielles NMR-Signal aus der Probe, jedoch mit deutlich kürzerer T_2 -Zeit. Um diese kürzere Relaxationszeit dennoch mit genügend Spin-Spin-Echos abzubilden, wurde daraufhin die Echozeit in der KEA²-Software entsprechend verkürzt und erneut eine Messung an der Binder-Probe durchgeführt. Anschließend wurde die Messung mit einer Probe aus Härter wiederholt.

Nach erfolgreicher Messung an Binder sowie Härter mussten anschließend die beiden NMR-Signale mit der Referenzmessung bzw. miteinander verglichen werden. Hierzu wurde die Referenzmessung in Abbildung 9-13 oben, gefolgt von der Messung an Härter und Binder in folgender Abbildung dargestellt.

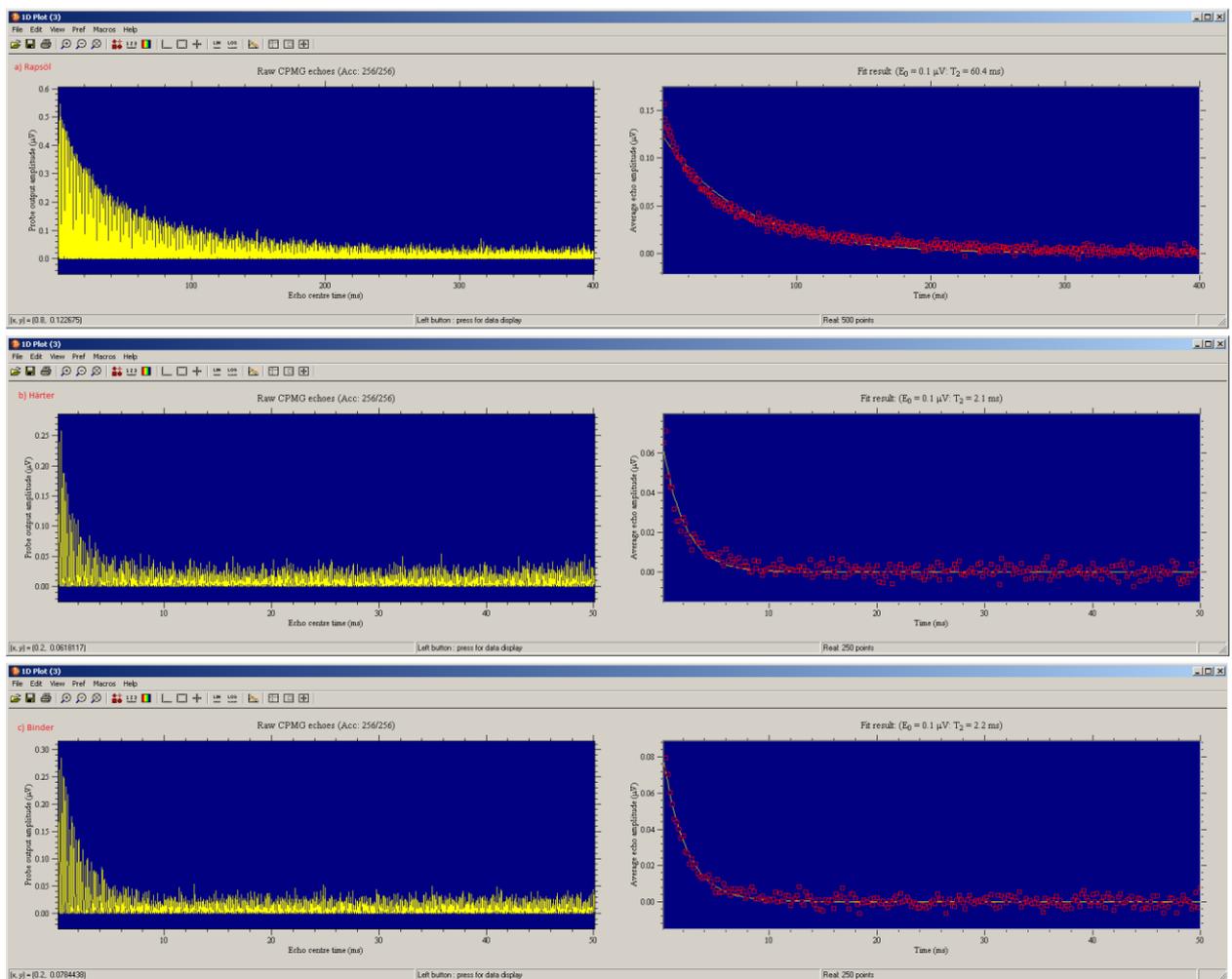


Abbildung 9-13: Messung an Klebstoffkomponenten. a) Referenzmessung mit Rapsöl. b) Signal aus Härter. c) Signal aus Binder.

Diese direkte Gegenüberstellung der beiden Proben und der Vergleich mit der Referenzprobe zeigen, dass sowohl aus Binder wie auch aus Härter ein deutliches NMR-Signal detektiert werden kann, dieses jedoch deutlich schwächer ist als bei der Referenzmessung. Auch hat sich gezeigt, dass beide Einzelkomponenten des Klebstoffes getrennt voneinander NMR-Signale liefern, sich jedoch bezüglich T_2 -Zeit fast nicht sowie hinsichtlich Anfangsamplitude nur leicht voneinander unterscheiden. Das Signal dieser beiden Messungen ähnelt aufgrund ihrer kurzen T_2 -Zeit eher der Probe am Feststoff Kautschuk und nicht der Referenzprobe aus Rapsöl. Für den weiteren Test an diesem Klebstoff bedeutet dies, dass aufgrund der erfolgreichen Messung an den Klebstoffkomponenten und deren Ähnlichkeit bei einer Messung am Gemisch ebenfalls mit einem vergleichbaren NMR-Signal zu rechnen ist.

Ein weiterer interessanter Punkt ist die Alterung der beiden Komponenten bei offener Lagerung an der Luft. Hierzu wurden die Proben über eine Zeit von mehreren Tagen offen stehen gelassen und immer wieder auf Änderungen im NMR-Signal untersucht. Dabei zeigte sich, dass der Binder nach einer Zeit von 14 Tagen noch immer ein mit der ersten Messung vergleichbares Ergebnis liefert, wohingegen bei der Härter-Probe bereits nach 2-3 Tagen deutliche Veränderungen in den NMR-Signalen festzustellen waren (Vgl. Abbildung 9-14).

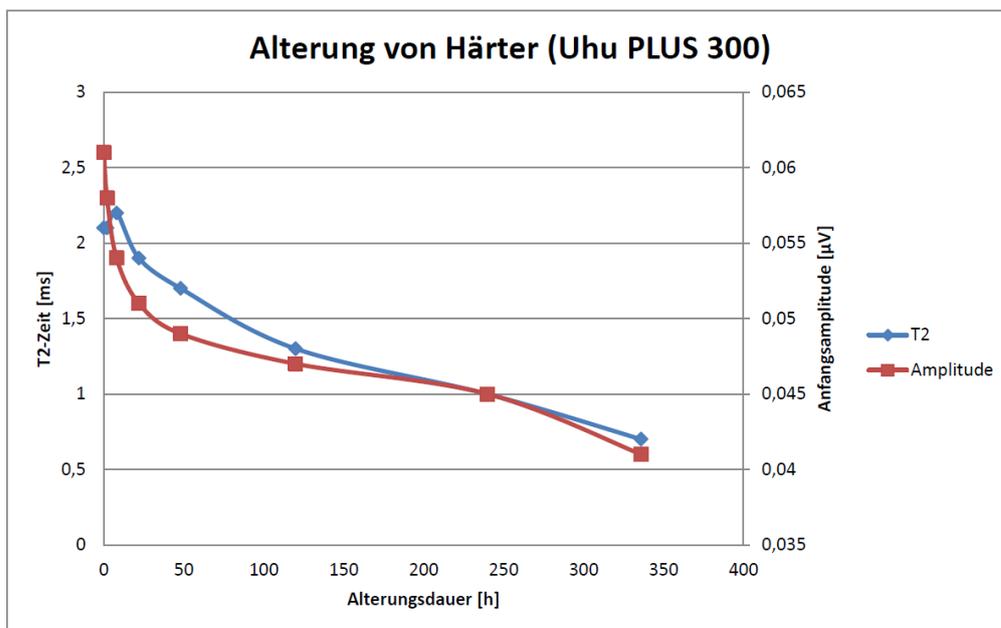


Abbildung 9-14: Alterung des Härters des 2k-Klebstoffes UHU Plus 300.

Während sich bei der Probe aus Härter eine deutliche Abnahme an T_2 -Zeit und ein Verlust an Anfangsamplitude abzeichnet, zeigt das Signal der Binder-Probe nach einer Zeit von 14 Tagen keine wesentliche Veränderung zur Messung an der frischen Probe (Vgl. Abbildung 9-15 und Abbildung 9-13 c)).

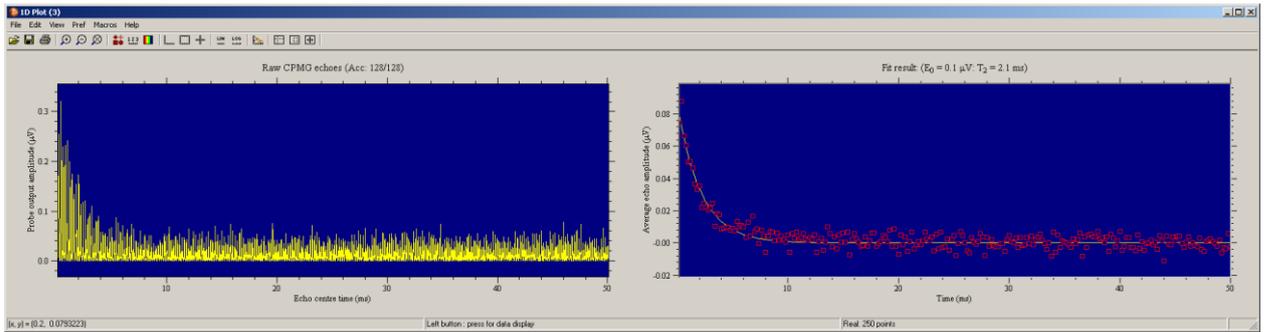


Abbildung 9-15: Signal aus Binder nach 14 tägiger, offener Lagerung.

Dieses ähnelt sowohl in Anfangsamplitude als auch in T_2 -Zeit der ersten Messung an der Binder-Probe. Das Ergebnis spiegelt sich auch in der Konsistenz der Proben wieder. Während der Binder nahezu seine Konsistenz beibehält, änderte sich die Konsistenz der Härter-Probe von flüssig bis hin zu einer honigartigen Konsistenz.

9.2.2 Aushärteverlauf von 2k-Epoxydharz

Nachdem nun die beiden Einzelkomponenten hinsichtlich ihrer NMR-Signale getestet wurden, gilt es nun das NMR-Signal des daraus gemischten Klebstoffes zu untersuchen. Aufgrund der ähnlichen NMR-Signale aus Binder und Härter wird angenommen, dass sich die Anfangsamplitude, sowie die T_2 -Zeit des daraus gemischten Klebstoffes zu Beginn nicht allzu stark von den zuvor ermittelten Werten unterscheiden.

Wie in der Literatur [13-14] beschrieben, verringert sich mit fortschreitender Zeit und der damit verbundenen Aushärtung des Klebstoffes die Beweglichkeit der Molekülketten aufgrund der fortschreitenden Vernetzung. Dadurch nimmt die Relaxationszeit T_2 merklich ab. Auch die Anzahl der frei beweglichen Protonen nimmt mit zunehmender Zeit ab und führt zu einer mit der Zeit kleiner werdenden Anfangsamplitude des CPMG-Echos. Diese beiden Aspekte der Aushärtung müssten somit bei folgenden Messungen am Klebstoffgemisch festgestellt werden können.

9.2.2.1 NMR-Messung an Klebstoffgemischen

Richtiges Mischungsverhältnis

Nachdem nun die beiden Einzelkomponenten des Klebstoffes mittels NMR-Prüfkopf erfolgreich analysiert wurden, wird im nächsten Schritt ein Gemisch im Verhältnis 50:50 der beiden Komponenten untersucht. Dieses Mischungsverhältnis wird vom Hersteller vorgegeben und sollte zu einer optimalen Aushärtung des Klebstoffes führen. Hierzu wurden 5g Binder mit 5g Härter zusammengegeben und gründlich miteinander vermengt. Anschließend wurde der Klebstoff in eine Petrischale gegeben und direkt mit der Messreihe begonnen. Dabei wurde die Klebstoff-Probe in möglichst kleinen Intervallen vermessen, und die dabei erzeugten Ergebnisse sowie der Zeitpunkt der jeweiligen Messung notiert. Der Abstand der Einzelintervalle wurde dabei maßgeblich durch die Dauer einer jeden Messung bestimmt. Zu Beginn der Messung wurde mit 128 Mittlungen gearbeitet, was ein Messintervall von ca. 4 Minuten mit sich brachte. Ab einer Messdauer von 105 Minuten wurde die Anzahl der Mittlungen von 128 auf 256 erhöht, was den Messzyklus auf ca. 8 Minuten verlängerte.

Im Zuge dieser Messreihe entstanden so 43 Messpunkte über einen Zeitraum von 247 Minuten. Dabei wurden jeweils Anfangsamplitude, T_2 -Zeit sowie das Flächenintegral unter dem FIT als Messgröße aufgezeichnet. Parallel dazu wurde in regelmäßigen Abständen die Konsistenz der Probe geprüft.

Folgende Abbildung zeigt das erste NMR-Signal aus der Klebstoff-Probe zum Beginn der Messreihe ($t=0$) und die drei während der Messreihe aufgenommenen Messgrößen.

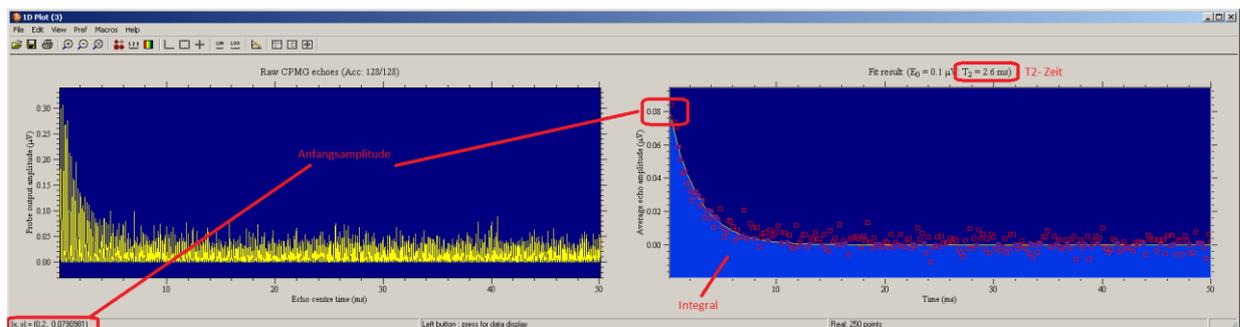


Abbildung 9-16: NMR-Messung am Klebstoffgemisch (50:50) zum Beginn der Messreihe.

Die in der Abbildung markierten Messgrößen (T_2 -Zeit, Anfangsamplitude und Flächenintegral) wurden nun für jede Messung der Reihe aufgezeichnet und anschließend über der Zeit aufgetragen. In folgender Abbildung ist der zeitliche Verlauf der Anfangsamplitude (rot), sowie den Verlauf der T_2 -Zeit (blau) dargestellt.

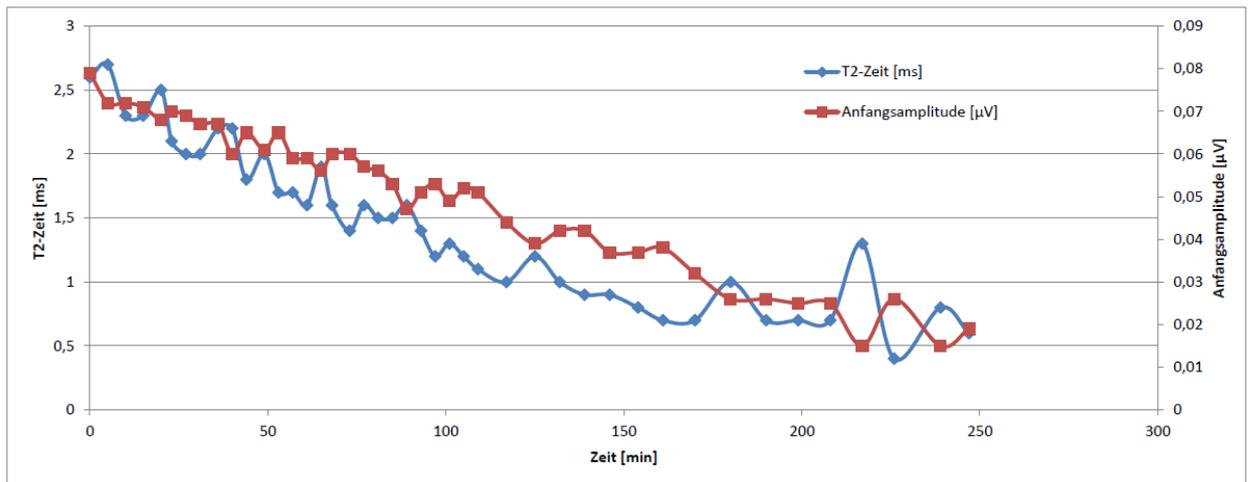


Abbildung 9-17: Abnahme der Anfangsamplitude sowie der T_2 -Zeit mit fortschreitender Klebstoffaushärtung.

Zu Beginn und unmittelbar nach der Vermischung der beiden Klebstoffkomponenten lag sowohl die Anfangsamplitude als auch die T_2 -Zeit im Bereich der Einzelkomponenten. Mit zunehmender Zeit sank zum einen die Anfangsamplitude fortwährend ab und die T_2 -Zeit verringert sich kontinuierlich.

Was sich neben den beiden direkt ablesbaren Messgrößen, Anfangsamplitude und T_2 -Zeit, wie auch schon bei der Messung der Schichtdicke als sehr guten Indikator darstellte, war das Flächenintegral unter dem FIT. Dieses vereint sowohl T_2 -Zeit als auch Anfangsamplitude und lässt sich in der KEA²-Software als dimensionslose Größe generieren. Folgende Abbildung zeigt den zeitlichen Abfall dieses Signals über der Messdauer.

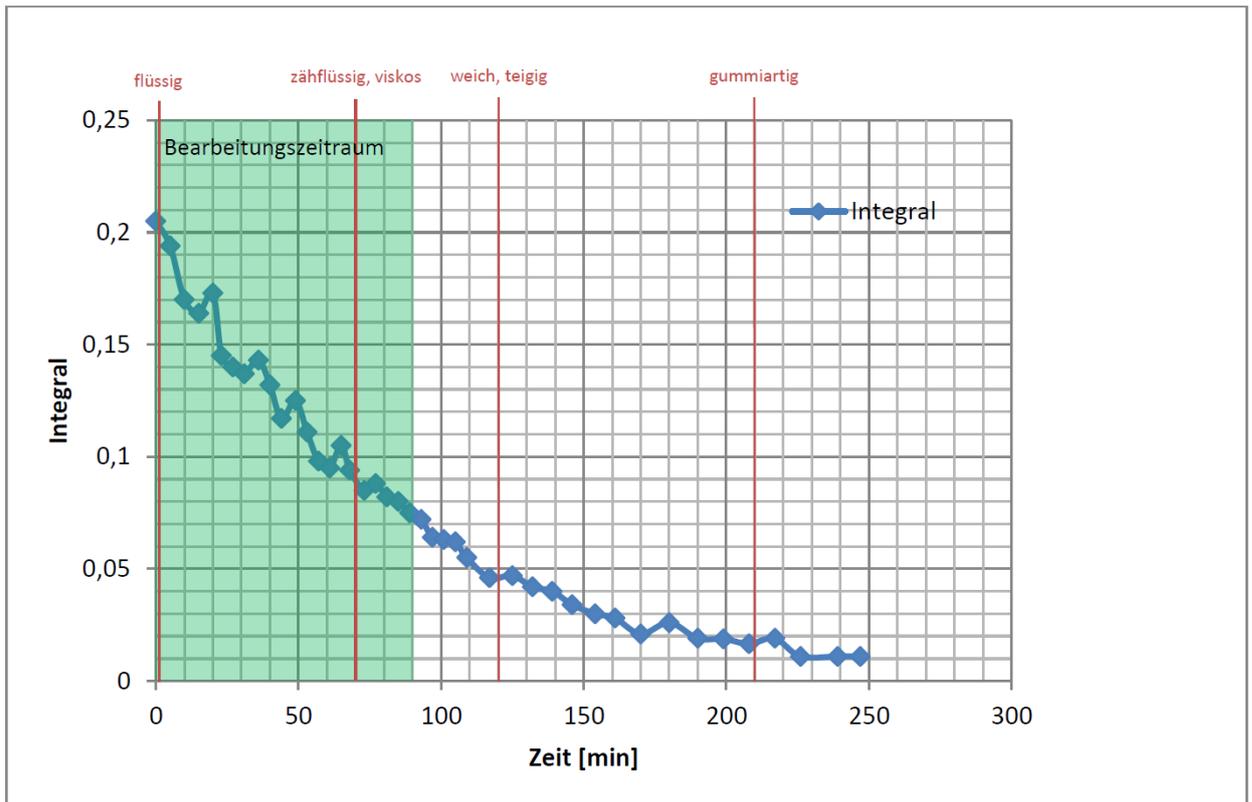


Abbildung 9-18: Flächenintegral unter FIT.

Zusätzlich zur zeitlichen Abnahme des Signals ist in Abbildung 9-18 die vom Hersteller angegebene Bearbeitungszeit grün unterlegt. In dieser Zeit ist der Klebstoff flüssig bis zähflüssig und lässt sich problemlos verarbeiten. Neben der Bearbeitungszeit sind weitere Zeitpunkte rot markiert, die den Härtegrad zum entsprechenden Zeitpunkt beschreiben. Diese wurden durch eindrücken des Klebstoffes mit einem spitzen Gegenstand ermittelt, und dienen als Anhaltspunkt für den Zusammenhang NMR-Signal und Aushärtung.

Sowohl der Verlust an Anfangsamplitude als auch die Abnahme der T_2 -Zeit sind Kennzeichen für den Verlust an molekularer Beweglichkeit in der Probe bzw. für den Rückgang der freien Spin-Dichte und somit für die Aushärtung des Klebstoffes.

Nach einer Zeit von ca. 220 Minuten ist jedoch das Signal –Rauschverhältnis so schlecht, dass das vom KEA interpretierte Messsignal und die daraus ermittelten Werte (Amplitude, T_2 -Zeit sowie Flächenintegral) nicht mehr aussagekräftig sind. Obwohl zum Zeitpunkt bereits doppelt so oft wie zum Beginn der Messreihe gemittelt wurde, erzeugt das System zu diesem Zeitpunkt kein glaubwürdiges NMR-Signal (FIT).

Da der Klebstoff jedoch nach dieser Zeit noch lange nicht seine Endfestigkeit erreicht hat, ist es also so nicht möglich eine Aussage über den fertig ausgehärteten Klebstoff zu ziehen. Zu diesem Zeitpunkt hat der Klebstoff maximal den Gelpunkt erreicht, an dem dieser vom hochviskosen in den festen Zustand übergeht [15].

Um einen längeren Zeitbereich messtechnisch aufzunehmen, ist eine Verbesserung des S/N erforderlich. Bestes Mittel wäre hierbei eine Vergrößerung des sensitiven Volumens, da dies eine direkte Erhöhung des Empfangssignals mit sich bringt.

Falsches Mischungsverhältnis

Obwohl im vorangegangenen Experiment der Aushärteverlauf des optimal gemischten Klebstoffs nur über einen Zeitraum von ca. 4 Stunden und nicht bis zum Schluss beobachtet werden konnte, kann es durchaus sein, dass bei einem falschen Mischungsverhältnis in dieser Zeit bereits eine Abweichung der Aushärtung festgestellt werden kann. Hierzu wurde im nächsten Schritt die oben durchgeführte Messreihe mit einer, in einem falschen Mischungsverhältnis gemischten Klebstoff-Probe wiederholt.

Dazu wurde wie auch bereits zuvor „UHU Plus Endfest 300“ 2k-Klebstoff verwendet. Hierbei wurde dieser in einem Verhältnis von 70:30 miteinander kombiniert und vermischt. Dabei wurden 7g Binder mit 3g Härter vermengt und ebenfalls in eine Petrischale gegeben. Durch den deutlich reduzierten Härter-Anteil wird nun ein vom idealen Gemisch abweichenden Aushärteverlauf erwartet.

Folgende Abbildung zeigt den zeitlichen Abfall des Flächenintegrals sowohl für die 50:50- als auch für die 70:30-Probe.

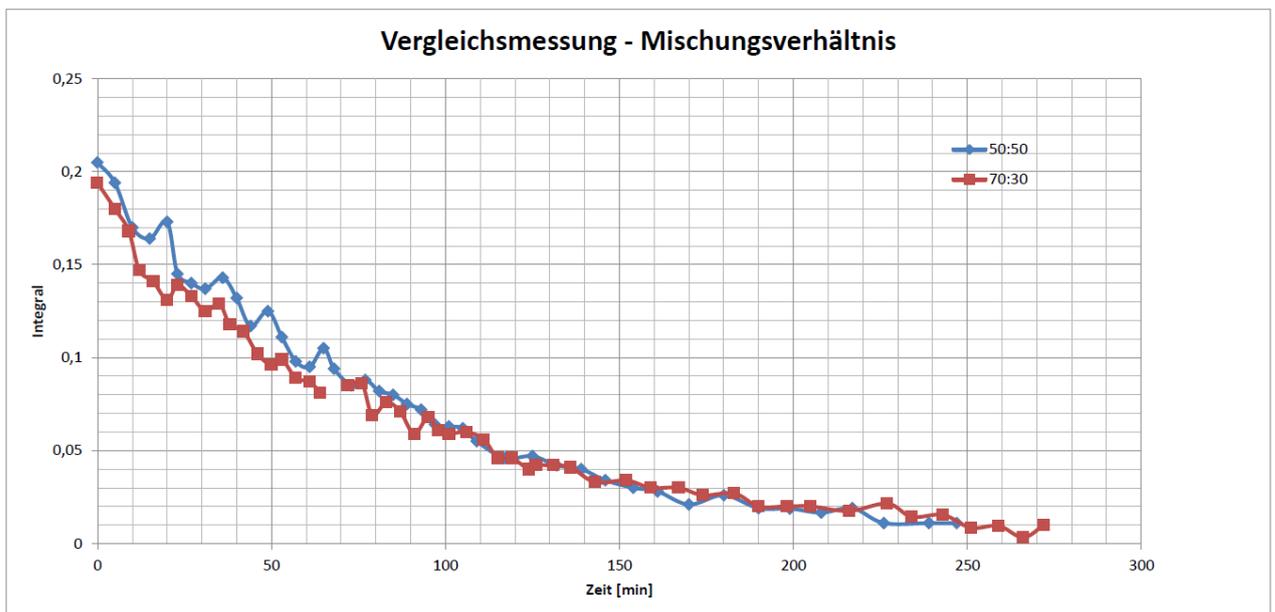


Abbildung 9-19: Vergleich der beiden Aushärteverläufe von Uhu Plus 2k-Klebstoff in den Mischungsverhältnissen 50:50 und 70:30.

Wie die Abbildung jedoch zeigt, unterscheiden sich die beiden Aushärteverläufe bezüglich ihrer Abnahme an Flächenintegral kaum voneinander. Auch die Betrachtung der Anfangsamplitude bzw. der T_2 -Zeit ließen auf den ersten Blick keinen wesentlichen Unterschied zu.

Betrachtet man den in Abbildung 9-19 gezeigten Aushärteverlauf jedoch etwas genauer, so stellt man dort dennoch ein kleiner Unterschied fest. Die Kurve der 70:30-Mischung hat einen geringfügig kleineren Startwert als die Kennlinie des 50:50-Gemisches, und schneidet diese Kennlinie nach einer Zeit von ca. 145 Minuten.

Während die geringe Abweichung beim Anfangswert auf Messtoleranzen zurückgeführt werden kann, deutet der, daraus resultierende Schnittpunkt jedoch auf einen etwas langsameren Abfall der 70:30-Messkurve hin. Ein sich so unterscheidender Verlauf der Messreihen wurde für die Messung auch erwartet, da die Aushärtung beim falschen Mischungsverhältnis aufgrund des Mangels an Härter langsamer und unvollständig ablaufen sollte. Jedoch ist dieser Unterschied zwischen den beiden aufgenommenen Messreihen nur sehr schwach ausgeprägt und aufgrund des schlechten S/N bei der Messung nur sehr schlecht zu erkennen. Der geringfügig unterschiedliche Verlauf in Kombination mit einem schlechten Signal-Rausch-Abstand lässt daher keine endgültige Schlussfolgerung zu.

Um diesen Verdacht zu überprüfen wurde, wie im folgenden Kapitel beschrieben, der Aushärteverlauf der beiden Gemische mit einem besseren S/N erneut untersucht und die Messreihen erneut durchgeführt.

9.2.2.2 Referenzmessung mit MOLE-Prüfkopf

Die vorangegangene Messungen am verwendeten 2k-Epoxydklebstoff hat gezeigt, dass sowohl der im richtigen Mischungsverhältnis sowie auch der im 70:30 Mischungsverhältnis gemischte Klebstoff mit dem schichtauflösenden Prüfkopf keine schlussendliche Unterscheidung der Proben zulässt. Nach einer Zeit von ca. 250 Minuten lieferte dieser außerdem Prüfkopf nicht mehr genügend Signal aus der Probe um dies vom darunterliegenden Rauschen unterscheiden zu können.

Da zu dieser Zeit jedoch die Aushärtung noch nicht abgeschlossen ist und der Klebstoff noch nicht seine Endfestigkeit erreicht hatte, wird nun mit einem anderen NMR-Prüfkopf versucht den Aushärteverlauf über einen längeren Zeitbereich aufzunehmen. Dieser weist aufgrund seines größeren sensitiven Volumens eine höhere Signalausbeute und einen damit verbundenen größeren Signal-Rausch-Abstand auf. Durch dieses verbesserte S/N ist es ggf. auch möglich den oben angesprochenen, unterschiedlich verlaufenden Aushärteprozess der beiden Klebstoffgemische besser aufzulösen und die dort getroffene Vermutung zu bestätigen.

Außerdem soll diese Messung dem schichtauflösenden Prüfkopf als Referenz dienen, um die damit aufgenommenen Aushärteverläufe mit einer davon unabhängigen Referenz zu vergleichen.

Hierzu wurde der sogenannte „MOLE-Prüfkopf“ der Firma Magritek eingesetzt welcher über ein großvolumiges sensitives Volumen verfügt und bei einer Arbeitsfrequenz von ca. 3,3 MHz betrieben wird. Die höhere Arbeitsfrequenz trägt ebenfalls zur Verbesserung des Signal-Rausch-Abstandes bei.

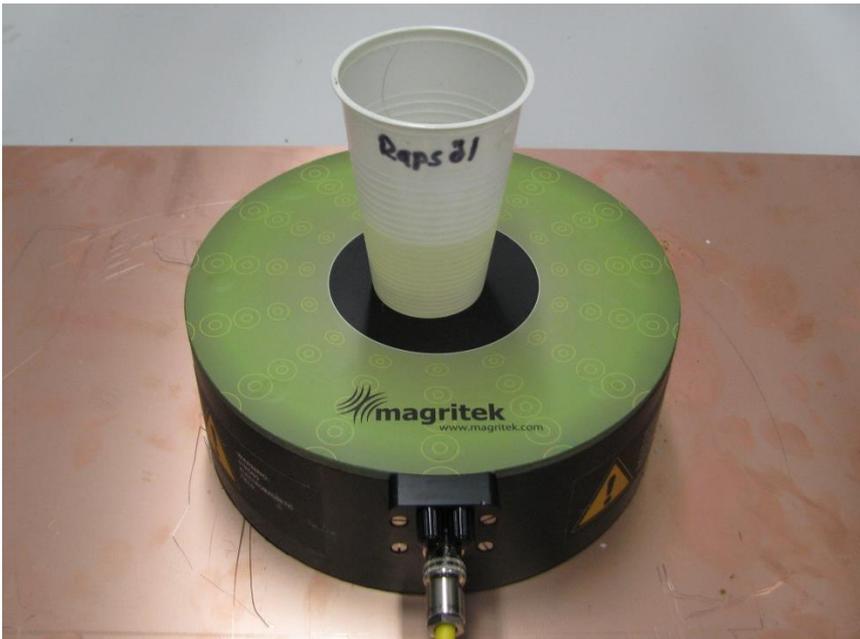


Abbildung 9-20: MOLE-Prüfkopf mit großvolumiger Rapsölprobe.

Vor der Messung muss jedoch zunächst das KEA²-System auf die Verwendung des MOLE-Prüfkopfes eingestellt werden. Hierzu muss die passende Arbeitsfrequenz, Sendeamplitude sowie Pulslänge für den MOLE-Prüfkopf gefunden und eingestellt werden. Gerade die Anpassung auf die richtige Arbeitsfrequenz ist bei diesem Prüfkopf von entscheidender Bedeutung, da dieser nicht wie der schichtauflösende Prüfkopf im Bereich des sensitiven Volumen seinen B_0 -Feldgradienten aufweist, sondern im Sattelpunkt seines B_0 -Feldes betrieben wird. Eine kleine Abweichung von der für diese B_0 -Feldstärke passenden Arbeitsfrequenz führt nicht, wie beim schichtauflösenden Prüfkopf, zur Verschiebung der sensitiven Schicht, sondern direkt zur drastischen Verkleinerung des sensitiven Bereiches.

Nach Beladen des Prüfkopfes mit der in Abbildung 9-20 gezeigten Rapsölprobe und anschließender Abstimmung und Anpassung des Systems, konnte die erste Messung an dieser Probe durchgeführt werden. Dabei zeigte sich bereits nach wenigen Mittlungen ein sehr gutes NMR Signal, welches im Vergleich zur schichtauflösenden NMR-Messung ein deutlich besseres S/N liefert. Hierfür gibt es verschiedene Gründe. Zum einen spielt das um ca. Faktor vier größere sensitive Volumen eine entscheidende Rolle, aber auch die höhere Arbeitsfrequenz trägt zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnis bei.

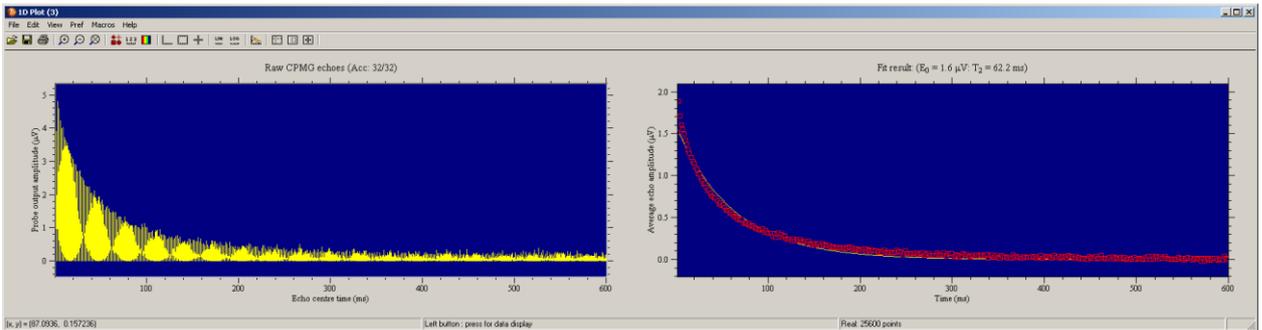


Abbildung 9-21: Mit MOLE-Prüfkopf aufgenommenes Messsignal aus einer großvolumigen Rapsölprobe.

Vergleicht man diesen Signalverlauf mit der Messung an Rapsöl aus Kapitel 6, so ist ein um Faktor 2 größere Anfangsamplitude sowie ein deutlich besseres S/N erkennbar. Dies spiegelt sich sowohl in den Rohdaten(links) als auch im FIT(rechts) wieder.

Für die anschließende Messreihe an 2k-Klebstoff bedeutet dies, dass ebenfalls mit einer deutlich verbesserten Signalausbeute gerechnet werden kann. Während bei der Messung an Klebstoff mit Hilfe des schichtauflösenden Prüfkopfes nach einer Zeit von ca. 250 Minuten aufgrund des schlechten S/N keine Messung mehr möglich gewesen ist, sollte mittels MOLE-Prüfkopf aufgrund des verbesserten Signal-Rausch-Abstandes eine längere Messung des Aushärteverlaufes möglich sein.

Folgende Abbildung zeigt das aus frisch gemischtem Klebstoff gewonnene NMR-Signal, welches gleichermaßen den Beginn der Messreihe widerspiegelt.

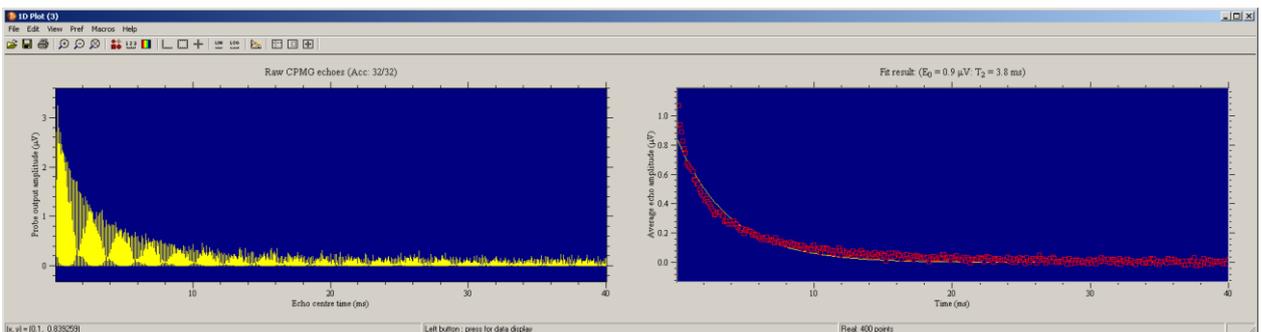


Abbildung 9-22: Mit MOLE-Prüfkopf aufgenommenes Messsignal aus einer großvolumigen Klebstoffprobe

Auch diese Messung am Klebstoffgemisch zeigt trotz deutlich weniger Mittlungen eine, im Vergleich zum schichtauflösenden Prüfkopf, deutlich höhere Signalausbeute sowie ein deutlich besseres S/N. Für die anschließende Messreihe betrachten wir nun wieder die Abnahme des Flächenintegrals unter dem FIT. Dieser ist in folgender Abbildung neben der Abnahme an Anfangsamplitude sowie dem Rückgang der T_2 -Zeit grafisch dargestellt.

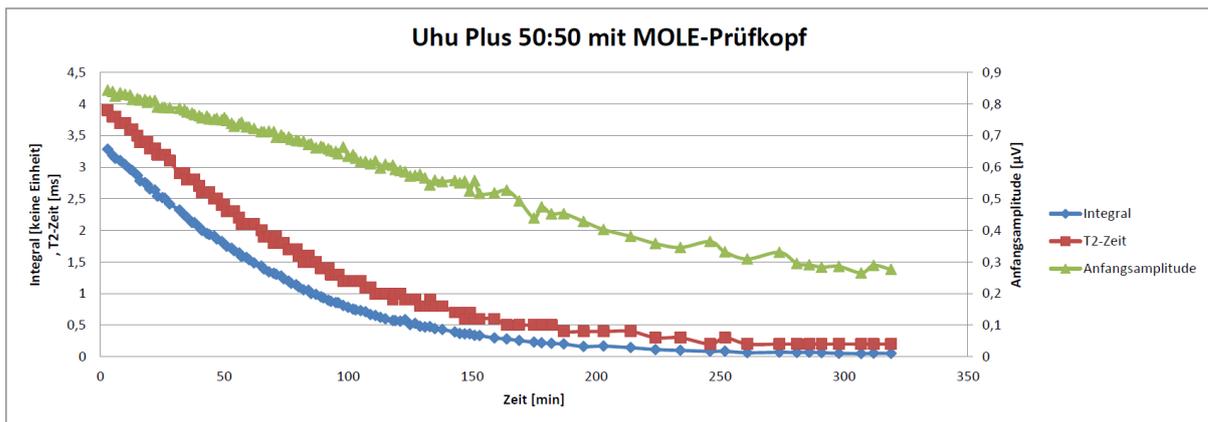


Abbildung 9-23: Vergleichsmessung an aushärtendem 2k-Epoxidharzklebstoff mit MOLE-Prüfkopf

Wie auch schon beim Schichtprüfkopf zeigt sich hier ein vergleichbarer Abfall der Messwerte. Neben dem exponentiellen Abfall des Integrals und der kürzer werdenden T₂-Zeit ist auch der Rückgang der Anfangsamplitude deutlich zu erkennen. Interessant ist hierbei der ebenfalls exponentiell verlaufende Rückgang der T₂-Zeit im Vergleich zur eher linear abnehmenden Anfangsamplitude.

Trotz deutlich besserem Signal-Rauschabstand und deutlich mehr Amplitude ist mit dem MOLE-Prüfkopf keine enorme Steigerung der Aufnahmezeit möglich. Beschränkender Faktor ist hierbei jedoch nicht das schlechte S/N, sondern die abnehmende T₂-Zeit. Diese wird zum Ende der Messreihe so kurz, dass diese nicht mit genügend Punkten dargestellt werden kann. Versucht man den besagten Bereich durch eine Verkleinerung der Echozeit besser abzudecken, gerät man mit dem Intervall der Signalaufzeichnung in den Bereich der sogenannten Totzeit des Prüfkopfes, in der dieser durch das Nachschwingen nach dem Sendepuls keine Messung zulässt.

Da aufgrund des um ca. Faktor 15 höheren Werts für das Flächenintegral eine direkter Vergleich mit dem Ergebnis des schichtauflösenden Prüfkopfes schwierig ist wurden für folgende, vergleichende Darstellung die Ergebnisse auf ihren Anfangswert normiert.

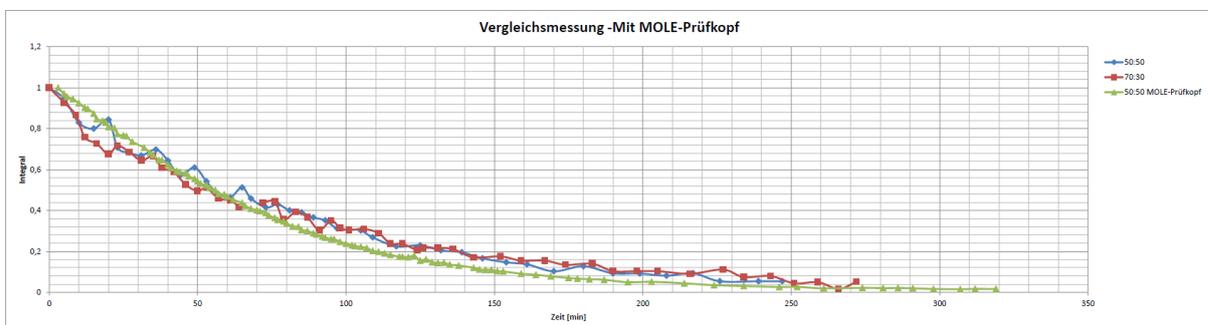


Abbildung 9-24: Vergleich der Aushärteverläufe aufgezeichnet mit dem schichtauflösenden Prüfkopf sowie dem MOLE-Prüfkopf.

Wie die normierte Darstellung der drei Messreihen zeigt, ist mit dem MOLE-Prüfkopf der gleiche exponentielle Abfall erkennbar. Die Messung mit dem MOLE-Prüfkopf lieferte jedoch zu jeder Zeit ein deutlich besseres S/N was sich auch in der geringeren Streuung der Punkte erkennbar macht.

Um nun den Verdacht der unterschiedlichen Aushärtung der 70:30- und der 50:50-Probe zu überprüfen muss neben der bereits durchgeführten Messung an einer 50:50-Mischung auch die Probe im falschen Mischungsverhältnis am MOLE-Prüfkopf vermessen werden. Hierzu wurde erneut 10g Klebstoff (7g Binder, 3g Härter) hergestellt und dessen Aushärtung vermessen.

Folgende Abbildung zeigt hierzu den mit dem MOLE-Prüfkopf aufgezeichneten Aushärteverlauf für beide Mischungsverhältnisse.

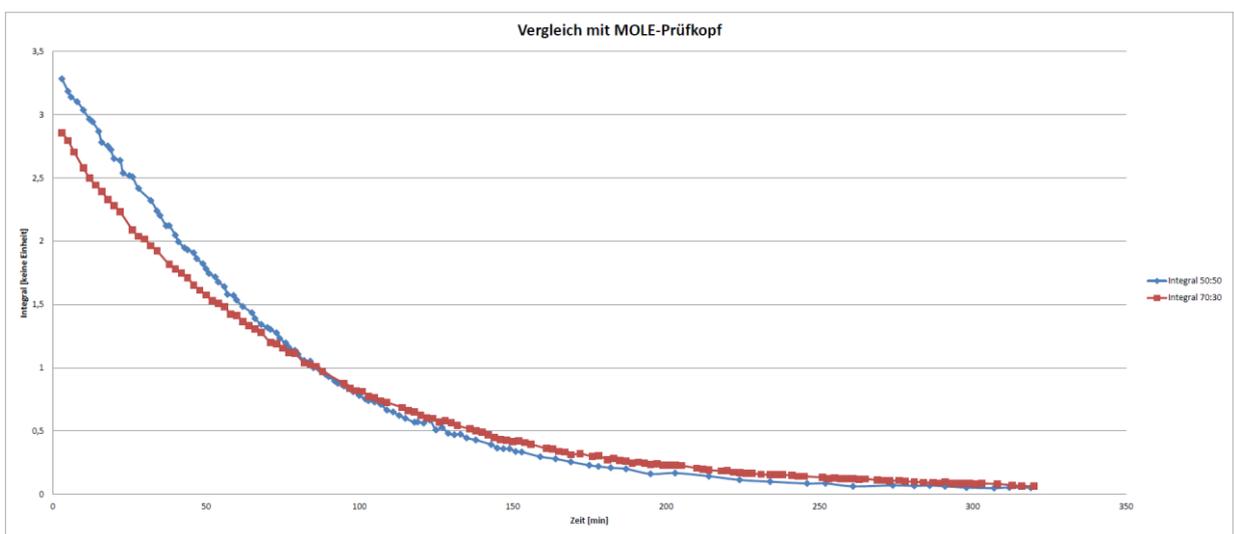


Abbildung 9-25: Vergleich der beiden Aushärteverläufe von Uhu Plus 2k-Klebstoff in den Mischungsverhältnissen 50:50 und 70:30 mit dem MOLE-Prüfkopf.

Diese Messung mit dem MOLE-Prüfkopf bestätigt die Vermutung aus der Messung mit dem schichtauflösenden Prüfkopf. Auch hier beginnt die Messung mit schlechterem Mischungsverhältnis unterhalb der 50:50-Mischung und schneidet diese ebenfalls im Verlaufe der Aushärtung.

Auch hier ist weniger das geringere Anfangssignal, sondern vielmehr der langsamer abfallende Signalverlauf entscheidend. Dieser unterschiedliche Verlauf lässt auf eine ungleiche Aushärtung der beiden Klebstoffgemische schließen. Während das Signal aus dem richtig gemischten Klebstoff schneller absinkt, dauert dies beim falschen Mischungsverhältnis länger.

Diese wiederholte Messung an unterschiedlichen Mischungsverhältnissen bestätigt somit die in Kapitel 9.2.2 getroffene Vermutung. Obwohl der Klebstoff nicht über die gesamte Aushärtedauer beobachtet werden konnte hat die Messung dennoch gezeigt, dass bereits zu Beginn der Aushärtung ein unterschied im Verlauf der NMR-Signale erkennbar ist.

10 Optimierung des Magnetkreises

Wie die vorangegangenen Kapitel gezeigt haben, weist das verwendete Magnetsystem einen starken Feldgradienten in Abhängigkeit zum Abstand zur Prüfkopfoberfläche, sowie eine starke Krümmung des Feldes auf. Der Feldgradient hat zur Folge, dass bei einer Messung, für jede Frequenz, immer nur eine dünne Schicht angeregt werden kann. Möchte man z.B. einen Trocknungsverlauf in einem Medium bestimmen oder generell eine Schichtaufgelöste NMR-Messung an einer Probe durchführen, ist ein solcher Feldgradient wünschenswert. Geht man jedoch davon aus, dass das zu prüfende Medium homogen verteilt ist und z.B. ein homogenes Aushärteverhalten aufweist, kann überlegt werden, ob ein solch starker Feldgradient und die damit verbundene sehr dünne Schichtdicke die richtige Wahl für die Prüfaufgabe ist. Kommt man zu dem Schluss, dass eine solch dünne Schichtauflösung nicht erforderlich ist, kann alternativ zum schichtauflösenden Magnetkonzept versucht werden, durch geschickte Veränderung des Magnetkreises das sensitive Volumen zu vergrößern und so die gesamte Dicke der gemessenen Stoffschicht zu nutzen. Eine Möglichkeit hierfür ist ein Magnetkonzept mit Sattelpunkt bei dem über einen gewissen Bereich hinweg eine annähernd homogene Feldstärke vorherrscht. Dieser Ansatz, in einem Sattelpunkt zu arbeiten, wird zum Beispiel beim oben verwendeten MOLE-Prüfkopf eingesetzt.

Eine Vergrößerung des sensitiven Bereiches in Kombination mit einem ausreichend großen Prüfling hätte eine Erhöhung der Signalausbeute zur Folge, was das Signal-Rausch-Verhältnis direkt erhöht und somit eine deutliche Verbesserung der Empfangsqualität mit sich bringt. Dies ist besonders dann interessant, wenn dämpfende Medien das vom Prüfling emittierte Signal abschwächen oder der Prüfling selbst nicht genügend NMR-Signal liefert. Ein Beispiel dafür bietet die Messung des Aushärteverlaufes mit dem schichtauflösenden Prüfkopf, bei dem das Signal während der Messreihe im Rauschband verschwand und mit dem NMR-Prüfkopf nicht mehr aufgenommen werden konnte. Entscheidet man sich dennoch für eine feine schichtaufgelöste Auslegung des Magnetkreises besteht bei der im Prüfkopf gegebenen Magnetanordnung ebenfalls Optimierungspotential. Durch die starke Krümmung des B_0 -Feldes beim gegebenen Magnetkreis liegt nicht immer der gesamte sensitive Bereich in der Probe und die Randbereiche werden verschliffen. Hier besteht der Ansatz das Magnetfeld im sensitiven Bereich planarer zu gestalten um eine ebenere Ausdehnung des sensitiven Volumens zu erzeugen.

Im Hinblick auf die Prüfaufgabe und das Messen an Klebungen sind beide angedeuteten Optimierungsversuche denkbar. Zum einen könnte es von Bedeutung sein, die Klebeschicht schichtaufgelöst zu vermessen um ggf. Fehler in der Aushärtung an den Klebstoff-Rändern zu entdecken. Zum anderen ist es denkbar möglichst viel Volumen und somit Klebstoff der Schicht auf einmal anzuregen um eine möglichst maximale Signalausbeute und ein gutes S/N zu erhalten. Dies ist dann interessant, wenn Informationen über die Vermischung von Zwei-Komponenten-Klebstoff und den Aushärtungsverlauf von Klebstoff gesammelt werden sollen und keine Auflösung in der Schicht erforderlich ist.

Da die Optimierung eines Magnetkreises und die anschließende Messung aufgrund verschiedener Faktoren, wie z.B. positionieren der Magnete und messen der Feldstärke, sehr aufwendig ist, wurde hier auf eine Simulation zurückgegriffen. Bei der verwendeten Software handelt es sich auch hier um das Simulationsprogramm FEMM, welches bereits in Kapitel 5 zur Auslegung der Sende-

/Empfangsspule eingesetzt wurde. In diesem Kapitel wird nun mittels Simulation geprüft, inwiefern sich ein Magnetsystem erzeugen und optimieren lässt, welches im Hinblick auf planarere Schichten oder größere Prüfvolumina ausgelegt wird. Um eine spätere Übertragung in ein reelles Magnetsystem zu gewährleisten, wurde bei der Simulation darauf geachtet, dass nur auf dem Markt erhältliche Magnete und Werkstoffe hierzu verwendet wurden.

Mit beiden Ansätzen werden unterschiedliche Ziele angestrebt. Wohingegen sich ein starker Feldgradient in Kombination mit planaren Schichten optimal zur Schichtauflösung aufweist, eignet sich das große Prüfvolumen eher zur Verbesserung der Signalausbeute. Die Wahl des Magnetkreises wird also durch die spätere Prüfaufgabe bestimmt.

10.1 Magnetkonzept zur Optimierung der Schichtauflösung

Im ersten Ansatz der Magnetkreisoptimierung wurde auf das bestehende Magnetkonzept aufgesetzt. Dieses besitzt einen starken Feldgradienten in Z-Richtung und eignet sich daher für eine feine Schichtauflösung. Nachteil des bestehenden Systems ist jedoch dessen starke Krümmung, die bereits in verschiedenen Kapiteln angesprochen wurde. Um dieser Krümmung entgegenzuwirken, wurde ein Ansatz gewählt, bei dem mit zusätzlichen Magneten das Feld im potentiellen Messbereich so abgelenkt wird, dass planare, parallel zur Oberfläche verlaufende Schichten mit gleicher Feldstärke entstehen. Folgende Abbildung zeigt das Simulationsergebnis eines einfachen Hufeisenmagneten ohne zusätzliche Shim-Magnete. Als Shim-Magnete werden Magnete zur Feldmodulation bezeichnet, mit denen der Verlauf des Magnetfeldes gezielt verändert werden kann.

Die bei der Simulation eingesetzten Neodym-Magnete wurden von ihren Abmessungen und von ihrem Material so gewählt, dass diese möglichst eine mit dem aktuell im Prüfkopf verbauten Magneten vergleichbare Feldstärke liefern.

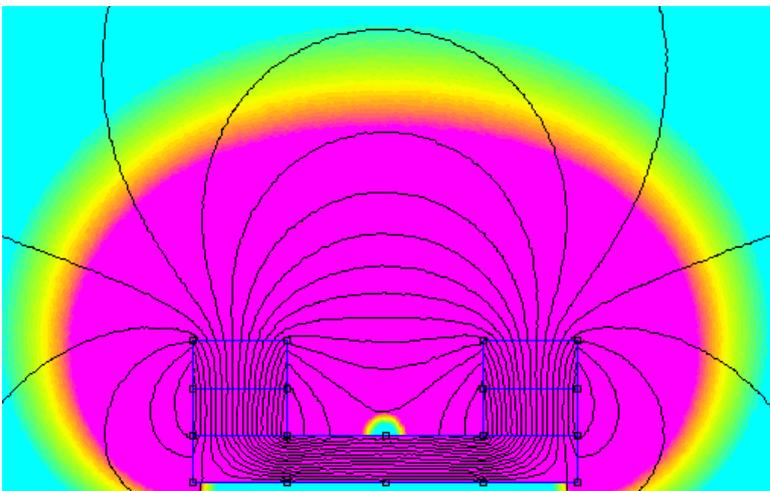


Abbildung 10-1: Simulation eines Hufeisenmagneten. Farbskala von 0,04T bis 0,06T.

Die gewählte Farbskala deckt den Bereich zwischen 1,7 und 2,6 MHz ab, was dem potentiellen Bereich des sensitiven Volumens für diesen Frequenzbereich entspricht. Für die Optimierung des Magnetkreises wurde dieser Frequenzbereich ausgewählt, da dieser im Bereich der aktuell verwendeten Konfiguration des Prüfkopfes liegt und sich mit üblichen Magneten realisieren lässt. Eine Optimierung für eine andere Arbeitsfrequenz wäre ebenso denkbar.

Es ist deutlich zu erkennen, dass im besagten Bereich sowohl die Feldstärke als auch die B_0 -Feldlinien eine starke Krümmung aufweisen.

An diesem einfachen Modell eines Hufeisenmagneten wird nun mit der Optimierung des Magnetkonzepts angesetzt, wobei es in erster Linie gilt die Feldintensität im gewünschten Bereich planarer zu gestalten.

Nach einigen ersten Versuchen entstand das in folgender Abbildung gezeigte Magnetkonzept. Dieses besteht aus dem etwas auseinandergezogenen Hufeisenmagneten, ergänzt um zwei Magnete zur Feldmodulation. Diese wurden zunächst frei positioniert und anschließend experimentell auf ihre, in der Simulation gezeigte Position gebracht. Diese beiden Shim-Magnete haben im Vergleich zu den äußeren Hufeisenmagneten eine umgekehrte Polarisierung und „saugen“ somit die Feldlinien oberhalb des Prüfkopfes an. Folgende Abbildung zeigt, den so entstandenen, modifizierten Hufeisenmagneten im FEMM CAD-Tool.

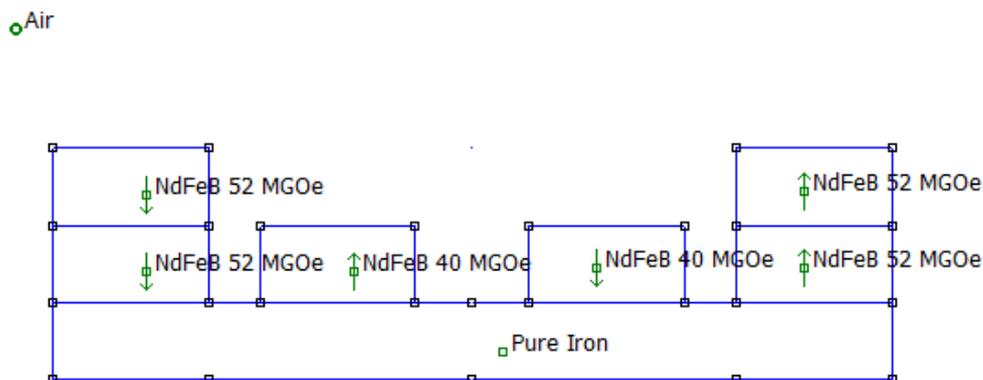


Abbildung 10-2: Erster Ansatz für einen modifizierten Hufeisenmagneten im FEMM CAD-Tool.

Da die Darstellung der in FEMM integrierten Ergebnisdarstellung ungenau und wenig flexibel gehalten ist, wurden zwei Skripte geschrieben, die zum einen den Export der FEMM-Daten sowie den Import der Daten in Matlab ermöglichen. Dort können die Simulationsdaten flexibler untersucht und besser dargestellt werden. Folgende Abbildung zeigt das in Matlab dargestellte Simulationsergebnis für den in Abbildung 10-2 dargestellten Magnetkreis.

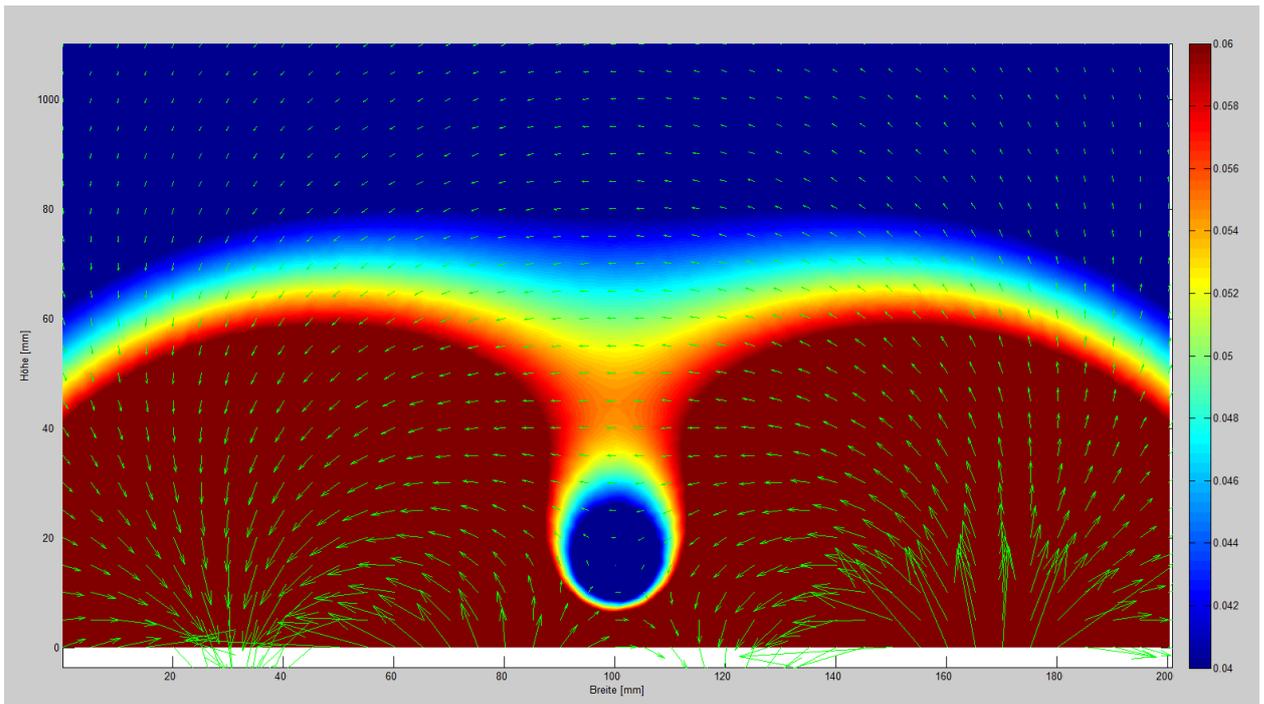


Abbildung 10-3: In Matlab dargestelltes Simulationsergebnis für den modifizierten Hufeisenmagneten.

Der in der Abbildung gezeigte Feldverlauf unterscheidet sich stark von dem zuvor simulierten einfachen Hufeisenmagneten. Es ist deutlich zu erkennen, dass die mittleren Magnete ihrer Aufgabe gerecht werden und das Feld mittig über dem Magnetkreis zum diesem hin abzulenken. Jedoch ist dieser Effekt in dieser Konfiguration zu stark ausgeprägt. Die Bereiche gleicher Feldstärke werden nicht wie gewünscht planarer und parallel zur Magnetoberkante ausgerichtet, sondern nach innen gewölbt. Dieser Effekt zeigt, dass die mittleren Magnete im Vergleich zu den außen liegenden zu stark sind.

Da bei der Magnetkreisoptimierung mit real verfügbaren Magneten gearbeitet wurde, konnte die Anzahl der Shim-Magnete in der Mitte nicht verringert werden. So wurde stattdessen die Anzahl der äußeren Magnete erhöht, um das Verhältnis zwischen äußeren zu inneren Magneten zu verändern. Das entsprechende Simulationsergebnis ist in Abbildung 10-4 gezeigt.

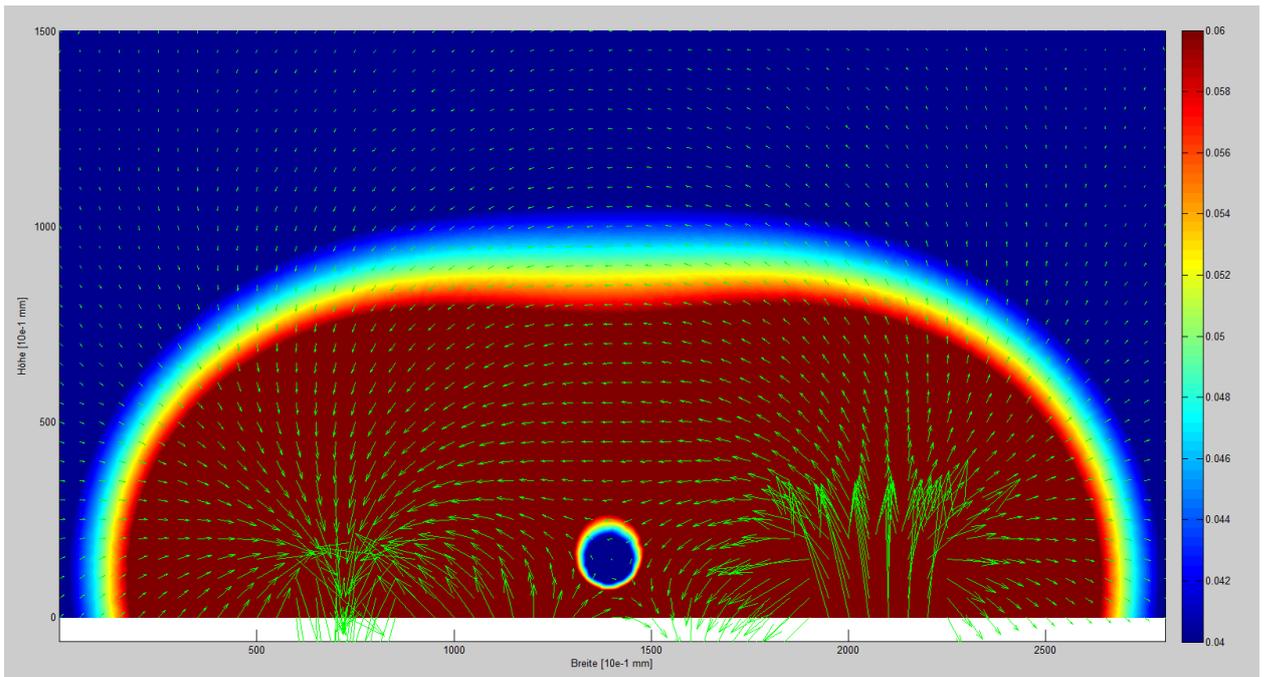


Abbildung 10-4: Optimiertes Shim-Konzept mit stärkerem Hufeisenmagneten.

Es ist gut zu erkennen, dass sich im besagten Bereich, welcher wie zuvor farblich aufgelöst ist, sich eine plane und parallel zum Prüfkopf verlaufende Schicht gebildet hat. Diese liegt ca 8 bis 9 mm oberhalb des Magneten und erfüllt die Erwartungen der Optimierung.

Dies ist jedoch nur einer von vielen möglichen Ansätzen zur Optimierung eines Magneten zur Schichtauflösung. Ein weiterer möglicher Ansatz ist in Referenz[16] angedeutet. Diese basiert ebenfalls auf einem Hufeisenmagneten, jedoch sind dort die Shim-Magnete nicht wie beim zuvor aufgezeigten Ansatz auf dem Eisenkern aufgesetzt, sondern in Raum zwischen den beiden Magneten positioniert. Dabei ist laut Referenz[16] neben der Lage vor allem die Geometrie der verwendeten Shim-Magnete von ausschlaggebender Bedeutung. Folgende Abbildung zeigt eine, auf den zuvor verwendeten Hufeisenmagneten und auf die angestrebte Feldstärke angepasste Variante des dort vorgestellten Optimierungsansatzes.

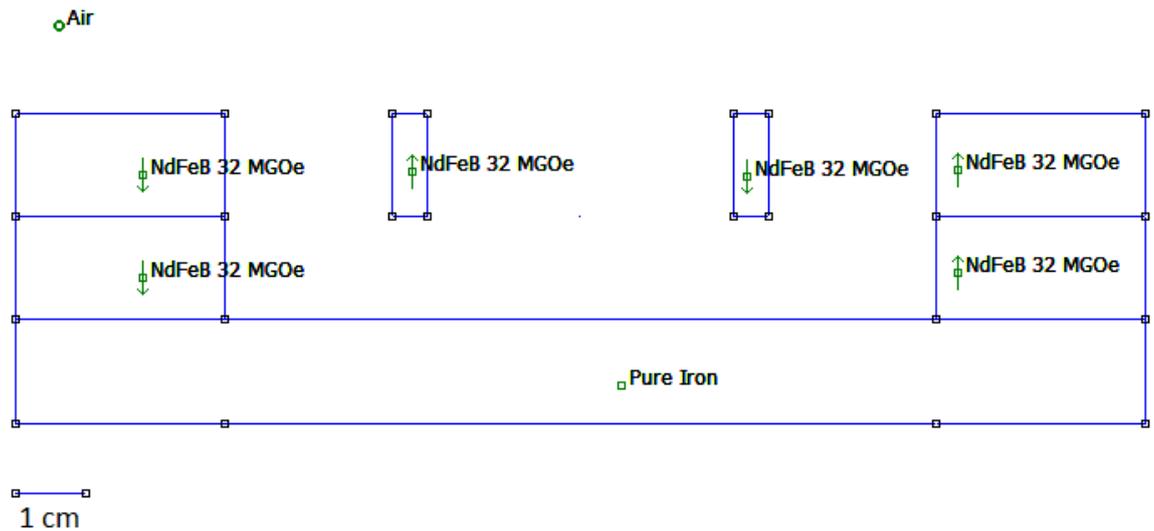
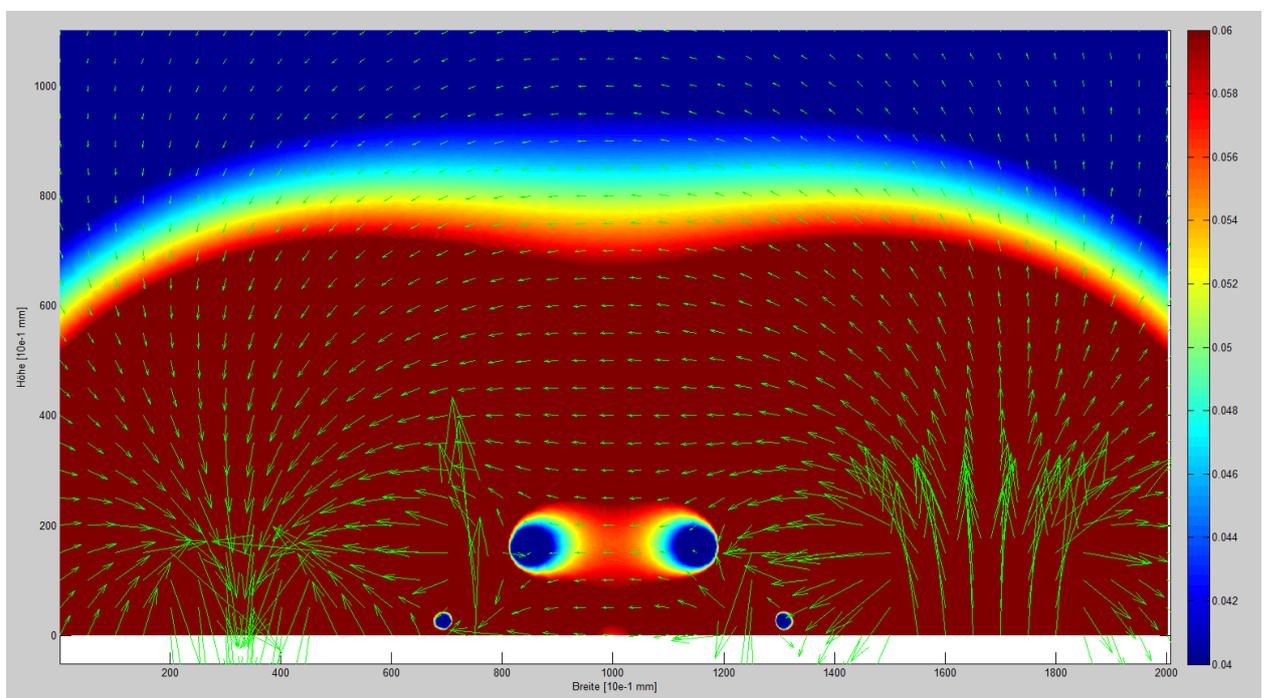


Abbildung 10-5: In FEMM umgesetzte und auf den Hufeisenmagneten angepasste CAD des oben beschriebenen Optimierungsansatzes.

Die anschließende Simulation des B_0 -Feldes ergab das in folgender Abbildung gezeigte Magnetfeld. Deutlich zu erkennen, ist die weniger stark ausgeprägte Krümmung des Magnetfeldes als Folge der Shim-Magnete.



In dieser Simulation ist ebenfalls die gute Ausrichtung der Feldvektoren im angestrebten Bereich zu sehen.

Neben diesen beiden aufgezeigten Ansätzen zur Magnetfeldoptimierung wurde in der Simulation mit vielen weiteren Anordnungen und möglichen Geometrien experimentiert. Jedoch stellte sich dabei kein anderer Ansatz als vielversprechend heraus.

10.2 Magnetkonzept zum Erzeugen großvolumigen sensitiven Volumens

Nachdem nun zwei verschiedene, aber dennoch recht ähnliche Ansätze zur Optimierung eines Magneten zur Schichtauflösung aufgezeigt wurden, wird im nächsten Schritt ein Magnetsystem mit großvolumigerem Bereich gleicher Feldstärke ermittelt.

Ein erster Anhaltspunkt bietet hierbei der in Kapitel 9.2.2 vorgestellte MOLE-Prüfkopf, welcher über einen großvolumigen sensitiven Bereich verfügt.

Die hierbei entstandene Idee ist, das sensitive Volumen des Prüfkopfes so auszulegen, dass möglichst viel des zu prüfenden Mediums innerhalb dieses Volumens liegt und angeregt werden kann. Idealerweise wäre hierfür ein homogenes Magnetfeld geeignet, wie es in der umschließenden NMR verwendet wird. Da ein solches Feld jedoch nur in umschließenden Techniken erzeugt werden kann, gilt es nun einen Magnetkreis zu konzipieren, welcher in einem gewissen Bereich außerhalb der Magnetanordnung ein homogenes Magnetfeld erzeugt.

Die einzige Möglichkeit dies umzusetzen, ist die Erzeugung eines Sattelpunktes. Dieser muss eine entsprechende Ausdehnung, sowie eine annehmbare Feldstärke in diesem Bereich aufweisen, um einen in allen Raumrichtungen ausgedehnten Messfleck zu erzeugen.

Erster Ansatzpunkt bot der in Abbildung 10-2 gezeigte Feldverlauf des modifizierten Hufeisenmagneten mit zu starken Shim-Magneten. Betrachtet man dessen Feldverlauf, so stellt man fest, dass dieser in einem Abstand von 5 cm mittig über der Magneto­berfläche einen Fleck mit annähernd gleicher Feldstärke ausbildet. Anhand des dort festgestellten Sattelpunktes kann nun im ersten Schritt versucht werden die Ausdehnung dieses Fleckes zu bestimmen. Hierzu wurde im besagten Fleck der horizontale sowie vertikale Verlauf der B_0 -Feldstärke aufgenommen und in folgender Abbildung dargestellt.

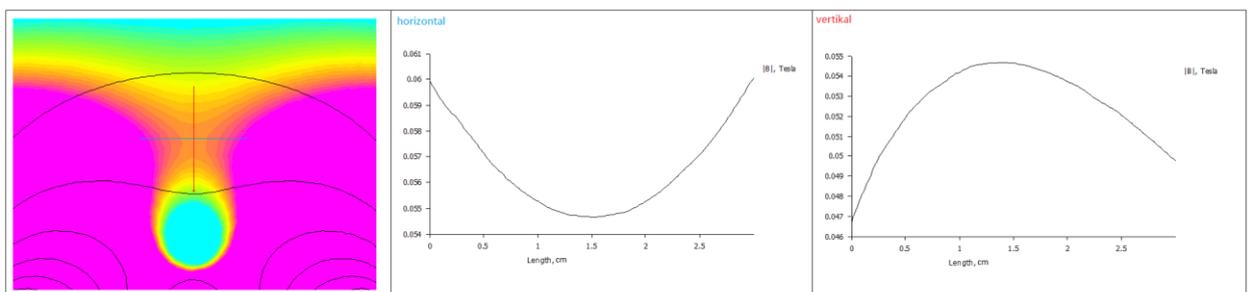


Abbildung 10-6: Horizontale sowie vertikale Ausdehnung des sensitiven Bereiches für den modifizierten Hufeisenmagneten.

Abbildung 10-6 zeigt neben dem Intensitätsplot des potentiellen sensitiven Bereiches einen horizontalen sowie vertikalen Intensitätsplot entlang der beiden dargestellten Linien. Der Schnittpunkt der beiden Messlinien liegt hierbei in einem Abstand von 4,5 mm mittig über dem Magneten, wo dieser seinen Sattelpunkt besitzt. An diesem Punkt beträgt die B_0 -Feldstärke in etwa 0.055 T, was einer Lamorfrequenz von etwa 2,3 MHz entspricht.

Wie die Abbildung außerdem zeigt, spielt auch hier die Bandbreite der Anregung eine entscheidende Rolle für die Größe des sensitiven Volumens. Da für dieses Magnetkonzept jedoch noch keinerlei Spule, geschweige denn ein Sende-/Empfangskreis ausgelegt wurde, wird hier eine Bandbreite von 60 kHz angenommen. Diese Annahme basiert auf der beim schichtauflösenden Prüfkopf ermittelten Bandbreite, die mit 66kHz noch etwas über der hier angenommenen Bandbreite liegt. Anhand dieser Bandbreite wurde anschließend die obere bzw. untere Grenzfrequenz ermittelt, aus der wiederum anhand des oben gezeigten Intensitätsplots die Grenzen des sensitiven Volumens bestimmt werden konnten. Dabei ergab sich in etwa eine vertikale Ausdehnung von ca. 9 mm, sowie eine horizontale Ausdehnung von 12 mm. Diese so ermittelte Ausdehnung des sensitiven Bereiches nimmt im Vergleich zum schichtauflösenden Prüfkopf großvolumigere Ausmaße an.

Der zweite Ansatz zum Erzeugen eines großvolumigen sensitiven Volumens ist in folgender Abbildung gezeigt. Dieser basiert nicht wie der vorrangegangene Ansatz auf einem Hufeisenmagneten mit parallel zur Oberfläche verlaufenden Feldlinien, sondern besitzt senkrecht zur dieser stehende Feldlinien. Folgende Abbildung zeigt das dafür in FEMM erstellte Modell des Magnetsystems.

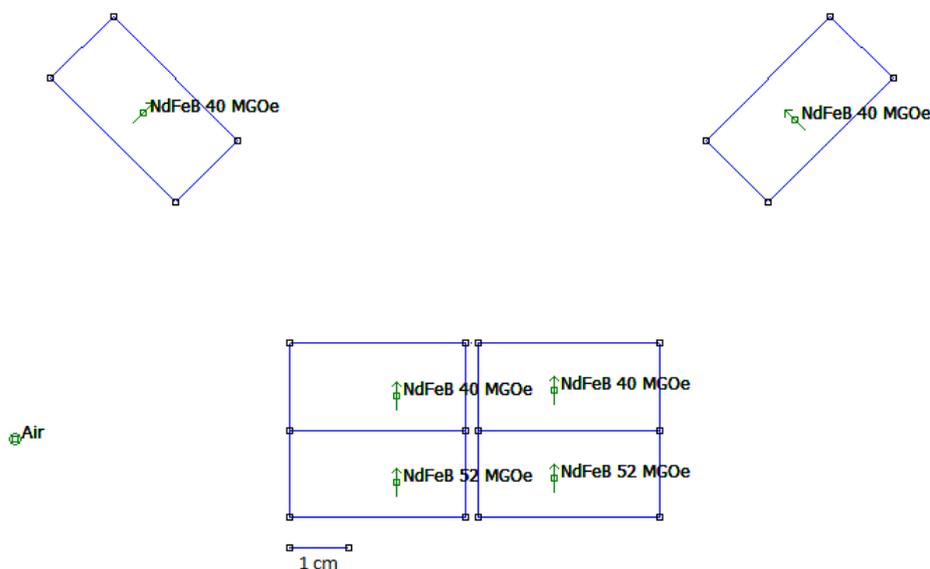


Abbildung 10-7: FEMM-CAD des zweiten Optimierungsansatzes für einen großvolumigen sensitiven Bereich.

Die anschließende Simulation ergab das in folgender Abbildung gezeigte Ergebnis.

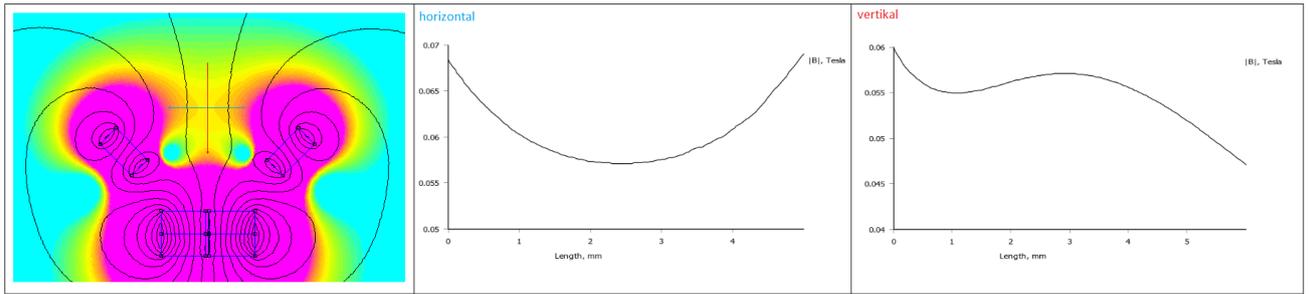


Abbildung 10-8: Simulationsergebnis des zweiten Ansatzes zur Optimierung des Magnetfeldes hinsichtlich eines großvolumigen sensitiven Bereiches.

Hierbei wurde, wie bereits zuvor, der Betrag des Magnetfeldes entlang der beiden gezeigten Linien aus dem Intensitätsplot herausgezogen. Anhand des Verlaufs wurden im nächsten Schritt die Ausdehnung des sensitiven Volumens sowie die dort vorherrschende Magnetfeldstärke bestimmt. Auch hierbei wurde eine Bandbreite von 60 kHz für die Abschätzung des sensitiven Bereiches angenommen.

Um diesen Bereich grafisch besser darzustellen, wurden die in FEMM erzeugten Simulationsdaten in Matlab überführt und dort weiter ausgewertet. Folgende Abbildung zeigt den potentiellen Bereich des Magnetfeldes in der Matlab-Darstellung.

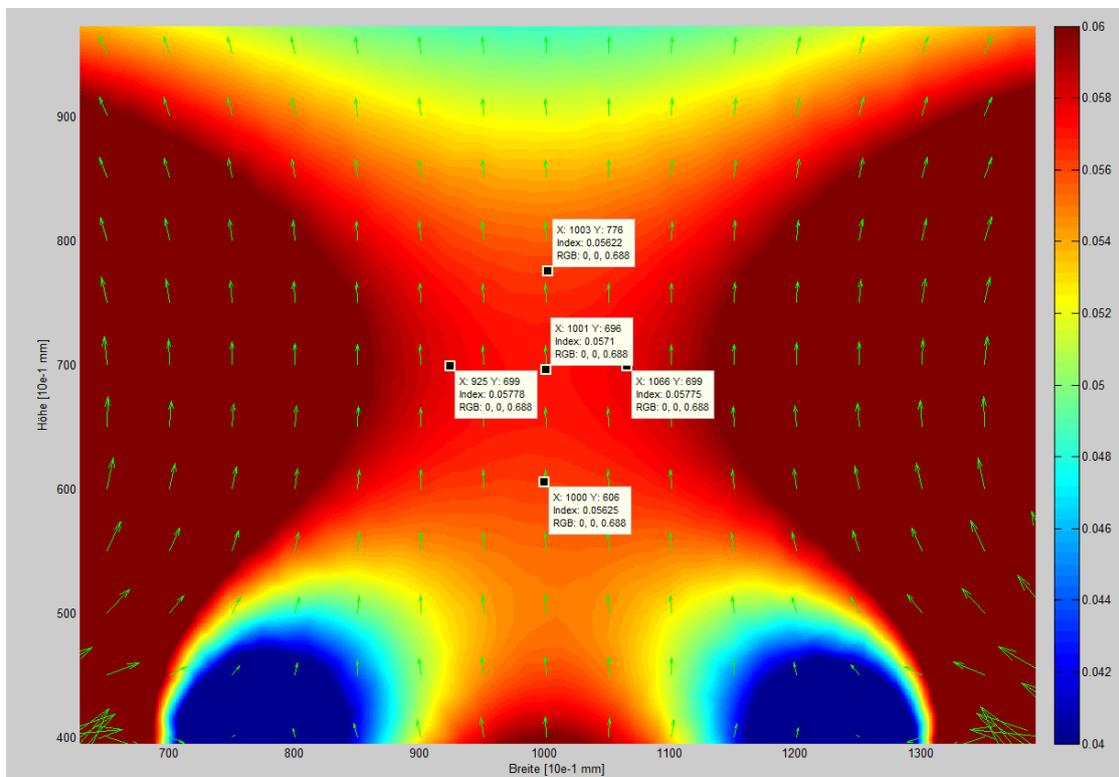


Abbildung 10-9: Nahaufnahme des sensitiven Bereiches mit Markern auf den Positionen der unteren, oberen und mittleren Feldstärke des potentiell sensitiven Bereiches.

Dabei sitzen die beiden Marker links und rechts auf der für die obere Grenzfrequenz spezifischen Feldstärke, sowie die Marker oben und unten auf der unteren Grenzfrequenz des potentiell sensitiven Bereiches. Diese wurden, wie bei der vorangegangenen Simulation, anhand der mittleren Feldstärke und der dafür spezifischen Frequenz in Kombination mit der angenommenen Bandbreite bestimmt.

Anhand dieser Cursorpositionen kann nun die Ausdehnung des aus der Bandbreite abgeleiteten potentiell sensitiven Bereiches ermittelt werden. Diese beträgt in der Breite in etwa 14 mm und 17 mm in ihrer Höhe und liegt nur knapp über der Oberkante der Magnetgeometrie. Diese ist somit etwas größer als das zuvor ermittelte sensitive Volumen des ersten Ansatzes und auch etwas größer als das angenommene sensitive Volumen des MOLE-Prüfkopfes.

Da dieses Magnetkonzept einen von den vorangegangenen Magnetkonzepten vollständig verschiedenen Feldverlauf aufweist, muss für den Fall, dass diese Magnetkonzept in die Realität umgesetzt werden soll, die Sende- und Empfangsspule ebenfalls neu ausgelegt werden. Da in dieser Magnetanordnung die B_0 -Feldlinien senkrecht zur Oberfläche stehen, muss ein B_1 -Feld mit parallel zur Oberfläche verlaufenden Feldlinien erzeugt werden. Hierzu bietet sich z.B. die Verwendung einer Spule in Form einer Acht an.

Die Simulation hat gezeigt, dass sich hinsichtlich der Magnetfeldoptimierung beide Ansätze simulativ testen lassen und erste Anhaltspunkte für die Umsetzung eines optimierten Magnetsystems bieten. Da es sich jedoch bei der Simulation nur um eine 2D-Simulation handelt, muss bei einer späteren Umsetzung oder eine 3D Simulation (z.B. COMSOL) geprüft werden inwieweit sich die zweidimensionale Simulationen die dritte Dimension oder in ein reales Magnetsystem übertragen lässt.

11 Zusammenfassung und Ausblick

Die Messungen an Klebstoff sowie die Experimente hinsichtlich Schichtauflösung haben gezeigt, dass die Möglichkeit besteht NMR-Signale aus 2k-Epoxydklebstoff zu erhalten und der Prüfkopf ein für dünne Schichten geeignetes sensitives Volumen aufweist.

Außerdem wurde gezeigt, dass der Aushärteverlauf von Klebstoff in einem gewissen Zeitbereich beobachtet werden kann. Diese Messung reicht leider nicht bis zur vollständigen Aushärtung des Klebstoffes, sondern endet beim verwendeten Klebstoff im hochviskosen Zustand. Um eine bessere Aussage über die Messbarkeit von Aushärteverläufen von Klebstoff treffen zu können, sind neben den durchgeführten Tests an 2k-Epoxydharz weitere Messungen an verschiedenen Polyurethan- und Epoxid-Klebstoffen notwendig. Erst dann ist es sinnvoll die Klebung auf eine reale Dicke im Bereich weniger Millimeter zu verkleinern und mit Messungen daran fortzufahren. Jedoch ist es aufgrund der gut verlaufenen Messungen an Schichtproben sehr wahrscheinlich, dass aus vergleichbar dicken Klebstoffschichten ein, mit den großvolumigen Messungen an Klebstoff vergleichbares Ergebnis erzielt werden kann.

Dennoch besteht hinsichtlich des Signal-Rausch-Abstandes vor allem bei der Verwendung der Leistungsendstufe in Kombination mit dem Eigenbau-Duplexer Optimierungsbedarf. Ist dieses Problem gelöst, so sind auch damit vergleichbar gute Messungen möglich. Dies ist vor allem dann interessant, wenn Klebungen an einseitig dämpfenden Medien untersucht werden sollen, aber wenn aufgrund anderer Einflüsse mehr als die vom KEA²-Sender bereitgestellte Leistung benötigt wird. Verläuft diese Optimierung des Sende- und Empfangskreis bei Verwendung der Leistungsendstufe soweit erfolgreich, können auch Messversuche an Klebstoff durch eine dämpften Schicht wie CFK in Angriff genommen werden.

Während der Arbeiten am und mit dem Prüfkopf hat sich das Magnetfeldkonzept ebenfalls als optimierungsbedürftig herausgestellt. Dieses eignet sich zwar prinzipiell für die schichtauflösende NMR-Messung kann jedoch bei neuen Prüfkopfkonzepten aufgrund der im Rahmen dieser Arbeit gesammelten Erfahrungen unter Zuhilfenahme der in Kapitel 10 erarbeiteten Magnetkonzepte verbessert werden.

Auch am vorhandenen Prüfkopf bzw. Probentisch bestehen noch Punkte an denen das Prüfkopfkonzept optimiert werden kann. Neben den Veränderungen am Magnetsystem ist so z.B. eine Automatisierung des Hubtisches mit einem Motor denkbar. In Verknüpfung mit einer Steuerungssoftware, die zum einen den Hub des Prüfkopfes und zum anderen das NMR-System bedient, wäre so eine vollautomatische schichtaufgelöste Messung möglich. Diese Messung sowie die Signalaufnahme geschehen zurzeit manuell und nehmen daher viel Zeit in Anspruch. Dieser Aufwand könnte durch diese Automatisierung deutlich verringert werden.

Aber auch die Abstimmprozedur des Prüfkopfes ist ein zeitaufwendiger und wiederkehrender Prozess. Auch hier wäre eine Automatisierung denkbar. Diese könnte unter Umständen im Prozess immer wieder die Abstimmung des Prüfkopfes kontrolliert und diese ggf. nachregeln. Hierzu müsste jedoch ein Algorithmus für die Erkennung der PrüfkopfAbstimmung sowie für die Regelung der Abstimmprozedur entwickelt werden.

Abbildungsverzeichnis:

Abbildung 2-1: a) zeigt einen Atomkern mit angedeuteter bewegter Ladung. b) zeigt eine vergleichbare stromdurchflossene Leiterschleife. c) Vereinfachte Darstellung eines Atomkerns als mag. Dipol (Stabmagnet)	3
Abbildung 2-2: Vereinfacht dargestellte Wasserstoffatome, links ohne und rechts mit angelegtem äußerem Magnetfeld. a) Statistische Verteilung der Kerne. b) Ausrichtung der Kerne am äußeren Magnetfeld.....	5
Abbildung 2-3: Doppelpräzisionskegel. Mögliche Zustände eines ^1H -Kerns im äußeren Magnetfeld mit α parallel und β antiparallel zum B-Feld ausgerichtet.	6
Abbildung 2-4: Zerlegung des Magnetisierungsvektors in seine Längs- sowie Querkomponente für einen parallel zum B_0 -Feld ausgerichteten Spinvektor.	6
Abbildung 2-5: Verteilung von N Kernen auf Doppelrotationskegel. Makroskopische Magnetisierung in Feldrichtung da $N_\alpha > N_\beta$	7
Abbildung 2-6: Umklappen des makroskopischen Magnetisierungsvektors mittels HF-Puls.....	8
Abbildung 2-7: Winkel des Magnetisierungsvektors nach: a) beliebiger Anregung; b) 90° -Anregung; c) 180° -Anregung. Die Wellenlinie symbolisiert die Richtung des eingestrahlten B_1 -Feldes [1].	9
Abbildung 2-8: Schematische Darstellung des longitudinalen Relaxationsprozess. Exponentieller Anstieg der Längsmagnetisierung M_z	11
Abbildung 2-9: Free Induction Decay (FID). Zeitliche Abnahme der Quermagnetisierung nach einer T_{90} Anregung.	12
Abbildung 2-10: Hahn-Echo- bzw. Spin-Echo-Sequenz.	13
Abbildung 2-11: Dephasieren und Refokussierung der Spins zum Spin-Echo während einer Hahn-Echo-Sequenz [3].	14
Abbildung 2-12: Aufbau einer CPMG Sequenz und die dabei erwarteten Echosignale.	15
Abbildung 2-13: MAGNETOM 7T; Magnetresonanztomograph der Firma Siemens mit einer B_0 -Feldstärke von 7 Tesla[9].	16
Abbildung 2-14: Bruker Avance 600 MHz NMR-Spektrometer [11].	16
Abbildung 2-15: Vergleich umschließende NMR und Aufsatz-NMR [3]	18
Abbildung 3-1: Darstellung des Feldlinienverlaufes ohne a) und mit Eisenkern auf der Rückseite b). In c) sind die jeweiligen simulierten Feldstärken von a) und b) aufgezeigt. [6].....	20
Abbildung 3-2: Foto des U-Magneten. in dessen Aluminiumgehäuse.....	21
Abbildung 3-3: Skizze des Magnetkreises mit angedeutetem Feldverlauf.	22
Abbildung 3-4: Gemessene B_0 -Feld-Intensität des vorhandenen und eingesetzten Hufeisenmagneten.	23
Abbildung 3-5: Aus der Messung extrahierte Flussdichte des verwendeten Hufeisenmagneten mittig über dessen Oberfläche.	23
Abbildung 3-6: Ortsabhängige Larmorfrequenz für ^1H -Wasserstoff in Abhängigkeit zum Abstand in Z-Richtung.	24
Abbildung 4-1: Vollständig montierter Prüfkopf. Links im Bild der Magnet, der über die Deckelplatte mit dem Kondensatorgehäuse verbunden ist.....	25
Abbildung 4-2: Bodenplatte mit Spulenfenster sowie den Aussparungen zur Kontaktierung der Spule in der Kondensatorbox.....	26
Abbildung 4-3: Bodenplatte mit aufgeschraubter Zylinderspule.....	27

Abbildung 4-4: Links die normale Kunststoffabdeckung; rechts ein Prototyp eines Schirmgitters.....	27
Abbildung 4-5: Manipulator-System des Magnetfeld-Messplatz.	29
Abbildung 4-6: Probentisch mit installiertem NMR-Prüfkopf.....	30
Abbildung 4-7: Skizze des Probentisch mit Angaben zum Messbereich.....	31
Abbildung 5-1: Schematischer Aufbau des Sende-/Empfangskreises.....	33
Abbildung 5-2: Konsolenapplikation zur Berechnung der Prüfkopfimpedanz.....	34
Abbildung 5-3: Impedanz und Phase des auf 2,0 MHz abgestimmten Prüfkopfes.....	35
Abbildung 5-4: LT Spice Modell des Prüfkopfs mit den Parametern aus Kapitel 5.....	36
Abbildung 5-5: Für die AC-Analyse notwendige Beschaltung sowie die erforderliche Parametrierung	37
Abbildung 5-6: Betrag und Phase der Prüfkopfimpedanz im Messbereich von 0,5 – 3 MHz. Prüfkopf auf 50 Ohm-reell angepasst.	38
Abbildung 5-7: Simulationsergebnis der Impedanzanpassung inkl. Cursor beim Minimum.....	39
Abbildung 5-8: Spannung am Parallelschwingkreis (blau) sowie Quellenspannung (rot).	39
Abbildung 5-9: Skizze des Prüfkopfes mit B_0 -Feld und einem dazu möglichst senkrechten B_1 -Feld einer Zylinderspule.....	41
Abbildung 5-10: Einstellmöglichkeiten zur Problemdefinition in FEMM.....	43
Abbildung 5-11: Ausschnitt aus dem FEMM Zeichentool für die Konstruktion einer Zylinderspule....	43
Abbildung 5-12: Ausschnitt aus dem FEMM Simulationsergebnis. Mit farblich dargestellter Intensitätsverteilung sowie der Darstellung einiger Feldlinien.	44
Abbildung 5-13: Wechselfeldsonde des Magnet-Messplatz beim Abfahren des Messbereiches oberhalb des Prüfkopf-Spulenfensters.	45
Abbildung 5-14: FEMM Simulation für eine klassische Zylinderspule.	46
Abbildung 5-15: Zweilagige Zylinderspule mit 12 Windungen auf rundem Spulenträger.....	47
Abbildung 5-16: Induktivität der beschriebenen Spule mit dem Marker auf 2 MHz.....	48
Abbildung 5-17: Widerstand der beschriebenen Spule mit dem Marker auf 2 MHz	48
Abbildung 5-18: Güte der beschriebenen Spule mit dem Marker auf 2 MHz	49
Abbildung 5-19: Drei klassische Zylinderspulen (Solenoid-Spulen) mit von links nach rechts zunehmender Isolation.	50
Abbildung 5-20: Drei, im Rahmen der Spulenoptimierung entstandene rechteckige Zylinderspulen mit unterschiedlichem Innendurchmesser und unterschiedlicher Windungszahl.....	50
Abbildung 5-21: Zylinderspule aus 2,0 mm dickem Silberdraht bestehend aus 3 Lagen mit je 4 Windungen.....	51
Abbildung 5-22: Güte der Silberdrahtspule mit 12 Windungen	52
Abbildung 5-23: Sende-/Empfangsspulen ausgelegt als Pancake-Spulen	53
Abbildung 5-24: Feldsimulation der oben gezeigten Pancake-Spule hergestellt aus 2 mm dickem Silberdraht.....	54
Abbildung 5-25: Eigenresonanzstelle der Pancake-Spule aus Kupferlackdraht.....	55
Abbildung 5-26: Finale Sende-/ Empfangsspule, bestehend aus 12 Windungen 2,0 mm dickem versilbertem Kupferdraht.....	56
Abbildung 5-27: Induktivität der finalen Sende-/ Empfangsspule.....	57
Abbildung 5-28: B_1 -Feldmessung mit der finalen Spulenkonfiguration.....	58
Abbildung 5-29: Idealer Sendepuls; Der Energiegehalt eines Sendepulses wird bestimmt durch das Produkt aus Pulsbreite und Amplitude (Fläche).	59
Abbildung 5-30: Breitbandige Messspule auf dem Prüfkopf zum Einkoppeln der Anregung während der Netzwerkanalyse.....	61

Abbildung 5-31: Versuchsaufbau zum Ermitteln der Prüfkopfbandbreite mittels Netzwerkanalysator	61
Abbildung 5-32: Mittels Netzwerkanalysator und Zusatzspule ermittelte Bandbreite des NMR-Prüfkopfes	62
Abbildung 5-33: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Prüfkopfbandbreite mittels unterschiedlicher Sendepulse	63
Abbildung 5-34: Vergleich zwischen Anrege-Puls (blau) und tatsächlichem Sendepuls gemessen über Prüfkopf (grün) bei einer Pulslänge von 10µs. Die Amplituden der beiden Signale sind dabei nicht Maßstabsgerecht.	64
Abbildung 5-35: Spektrum des 10 µs aus der Referenzmessung (blau) und des aufgezeichneten Sendepulses (grün).	65
Abbildung 5-36: Bandbreite in Abhängigkeit von der Pulslänge.....	66
Abbildung 5-37: Feldgradient mittig über dem Prüfkopf bei einer Arbeitsfrequenz von 2,2 MHz.	67
Abbildung 6-1: Prüfkopf und Probe in vollständig umschließender Schirmbox aus Kupfer.	68
Abbildung 6-2: Versuchsaufbau eines einfachen NMR-Experimentes an einer großvolumigen Probe (Rapsöl).....	69
Abbildung 6-3: Wobbel-Signal zur Anpassung des Prüfkopfes auf eine Frequenz von 2,25 MHz (ggf. neu bei 2,2 MHz)	69
Abbildung 6-4: Amplitudensweep für großvolumige Probe Rapsöl. Arbeitsfrequenz 2,2 MHz, Pulsbreite 16 µs, KEA-Sender.	70
Abbildung 6-5: KEA ² Software Parametereinstellung für Messungen an einfachen Proben.....	71
Abbildung 6-6: NMR-Messung mit 256 Mittlungen an großvolumiger Rapsöl-Probe	71
Abbildung 6-7: Verschiedene, großvolumige Flüssigkeitsproben	73
Abbildung 6-8: T ₂ -Zeit über der Anfangsamplitude für unterschiedliche großvolumige Proben.	74
Abbildung 6-9: Anfangsamplitude und T ₂ -Zeit einer Glycerin-Probe bei zunehmender Überdeckung.	75
Abbildung 6-10: Erhöhung der Repetition-Time bei der Messung an freiem Wasser. Glycerin als Vergleichswert aus vorrangegangener Messung. (Einheit der Repetition Time)	76
Abbildung 7-1: TOMCO 2kW RF Power Amplifier der Firma Tomco mit dazugehöriger Spannungsversorgung	77
Abbildung 7-2: Verstärkungskennlinie der verwendeten TOMCO 2kW Linearendstufe[12].....	78
Abbildung 7-3: Skizze des Versuchsaufbau zur Erstinbetriebnahme der Tomco Leistungsendstufe am KEA ² -System.	79
Abbildung 7-4: Vergleich der beiden Endstufen. Finden einer passenden Ansteuerung für eine möglichst gleiche Ausgangsleistung. a) Versuchsaufbau mit Standard Endstufe. b) Modifizierter Aufbau mit Tomco Leistungsendstufe.	80
Abbildung 7-5: Vergleich der Rauschsituation des Versuchsaufbaus mit und ohne optimierter Diodenstrecke. a) Rauschsignal des Aufbaus ohne Modifikation an der Diodenstrecke. b) Mit verbesserter Diodenstrecke.	81
Abbildung 7-6: NMR-Pulssequenz sowie das für die Ansteuerung des Endstufe benötigte Gate-Signal.	82
Abbildung 7-7: Direkter Vergleich zweier NMR-Messungen. a) Verwendung des Original KEA ² Verstärkers und Duplexer. b) Verwendung der Leistungsendstufe und eines eigenen Duplexers.	83
Abbildung 8-1: B ₀ -Feldgradient mittig über dem Prüfkopf mit einem Marker bei 2,2 MHz.....	85
Abbildung 8-2: Seitliche Abnahme an Feldstärke und somit an Larmorfrequenz in der Ebene mit einer Mittenfrequenz von 2,2 MHz.	86

Abbildung 8-3: Drei Schnittebenen aus der B_0 -Feld Messung über dem Prüfkopf. a) X/Y-Ebene mittig über dem Prüfkopf. b) Y/Z-Ebene mittig über dem Prüfkopf. c) X/Y-Ebene in einem Abstand von 10 mm über der Prüfkopfoberfläche.	87
Abbildung 8-4: Messungen mit höhenverstellbarer Schichtprobe am Manipulator des Magnetmessplatzes. Zum Zeitpunkt der Aufnahme befand sich die Probe in der Ausgangsposition (0,5 mm über Prüfkopfoberkante) für die Messreihe.....	88
Abbildung 8-5: Aufbau der Schichtprobe sowie die Ausgangsposition über dem Prüfkopf.....	89
Abbildung 8-6: Messreihe mit beweglicher Probe über dem Prüfkopf.	90
Abbildung 8-7: Auf großvolumige Probe normierte Messung beim Eindringen des sensitiven Volumens in eine NMR-empfindliche Schicht.....	91
Abbildung 8-8: Experiment zur Bestimmung der sensitiven Schichtdicke.....	93
Abbildung 8-9: Skizze zur Verdeutlichung des Unterschiedes zwischen gemessener und rechnerisch ermittelter sensitiver Schichtdicke.	93
Abbildung 8-10: Mehrschichtige NMR-Probe mit unterschiedlich dicken Schichten Rapsöl.	94
Abbildung 8-11: Ergebnis der schichtauflösenden Messung an der oben gezeigten Probe.	94
Abbildung 8-12: Schichtprobe bestehend aus in Öl versenkten Kunststoffplatten. a) Aufbau der Schichten aus Kunststoffplatten und Unterlagsscheiben. b) Fertige Schichtprobe in, mit Öl gefüllter Petrischale. c) Dicke und Anordnung der einzelnen Schichten.....	95
Abbildung 8-13: Verlauf des Flächenintegrals bei der Messung an mehrschichtiger Probe in Petrischale.....	96
Abbildung 8-14: Verlauf der Anfangsamplitude sowie der T_2 -Zeit.	96
Abbildung 9-1: Vergleich der Schwingkreisgüte mit (rechts) und ohne (links) Beladung mit einer CFK-Platte.	99
Abbildung 9-2: Versuchsaufbau Dämpfungsmessung. Prüfkopf mit aufgelegter CFK-Platte und Wechselfeldsonde ca. 5 cm über der Prüfkopfoberfläche.....	100
Abbildung 9-3: Ausrichtvorgang der Wechselfeldsonde über dem Prüfkopf. Zum Zeitpunkt der Aufnahme mit Komponenten in Z-(grün) sowie X-Richtung(blau). Die Y-Komponente(rot) ist Null..	101
Abbildung 9-4: Referenzmessung mit der Wechselfeldsonde nach Justieren und Ausrichten über dem Prüfkopf.....	102
Abbildung 9-5: Versuchsaufbau zur Bestimmung der durch eine CFK-Platte verursachten Dämpfung.	103
Abbildung 9-6: Signal der Wechselfeldsonde, gemessen hinter dämpfender CFK-Platte.	104
Abbildung 9-7: Kompensierter Sendepuls. Gemessen mit Wechselfeldsonde hinter CFK-Platte.	105
Abbildung 9-8: Skizze der Dämpfung durch CFK-Platte.	106
Abbildung 9-9: Prüfkopf mit CFK-Platte und großvolumiger Rapsölprobe.	107
Abbildung 9-10: NMR-Signal aus einer Rapsölprobe, gemessen durch eine 1mm Starke CFK-Platte.	107
Abbildung 9-11: 10 ml Referenzprobe in einer Petrischale auf dem Probenstisch. In einem gewissen Abstand darunter der Prüfkopf.....	109
Abbildung 9-12: Möglichst gleich große Klebstoffproben in Petrischalen.....	109
Abbildung 9-13: Messung an Klebstoffkomponenten. a) Referenzmessung mit Rapsöl. b) Signal aus Härter. c) Signal aus Binder.	110
Abbildung 9-14: Alterung des Härters des 2k-Klebstoffes UHU Plus 300.	111
Abbildung 9-15: Signal aus Binder nach 14 tägiger, offener Lagerung.	112
Abbildung 9-16: NMR-Messung am Klebstoffgemisch (50:50) zum Beginn der Messreihe.	113
Abbildung 9-17: Abnahme der Anfangsamplitude sowie der T_2 -Zeit mit fortschreitender Klebstoffaushärtung.....	114

Abbildung 9-18: Flächenintegral unter FIT.....	115
Abbildung 9-19: Vergleich der beiden Aushärteverläufe von Uhu Plus 2k-Klebstoff in den Mischungsverhältnissen 50:50 und 70:30.	116
Abbildung 9-20: MOLE-Prüfkopf mit großvolumiger Rapsölprobe.....	118
Abbildung 9-21: Mit MOLE-Prüfkopf aufgenommenes Messsignal aus einer großvolumigen Rapsölprobe.	119
Abbildung 9-22: Mit MOLE-Prüfkopf aufgenommenes Messsignal aus einer großvolumigen Klebstoffprobe.....	119
Abbildung 9-23: Vergleichsmessung an aushärtendem 2k-Epoxydharzklebstoff mit MOLE-Prüfkopf	120
Abbildung 9-24: Vergleich der Aushärteverläufe aufgezeichnet mit dem schichtauflösenden Prüfkopf sowie dem MOLE-Prüfkopf.	120
Abbildung 9-25: Vergleich der beiden Aushärteverläufe von Uhu Plus 2k-Klebstoff in den Mischungsverhältnissen 50:50 und 70:30 mit dem MOLE-Prüfkopf.	121
Abbildung 10-1: Simulation eines Hufeisenmagneten. Farbskala von 0,04T bis 0,06T.	123
Abbildung 10-2: Erster Ansatz für einen modifizierten Hufeisenmagneten im FEMM CAD-Tool.	124
Abbildung 10-3: In Matlab dargestelltes Simulationsergebnis für den modifizierten Hufeisenmagneten.....	125
Abbildung 10-4: Optimiertes Shim-Konzept mit stärkerem Hufeisenmagneten.....	126
Abbildung 10-5: In FEMM umgesetzte und auf den Hufeisenmagneten angepasste CAD des oben beschriebenen Optimierungsansatzes.....	127
Abbildung 10-6: Horizontale sowie vertikale Ausdehnung des sensitiven Bereiches für den modifizierten Hufeisenmagneten.	128
Abbildung 10-7: FEMM-CAD des zweiten Optimierungsansatzes für einen großvolumigen sensitiven Bereich.	129
Abbildung 10-8: Simulationsergebnis des zweiten Ansatzes zur Optimierung des Magnetfeldes hinsichtlich eines großvolumigen sensitiven Bereiches.....	130
Abbildung 10-9: Nahaufnahme des sensitiven Bereiches mit Markern auf den Positionen der unteren, oberen und mittleren Feldstärke des potentiell sensitiven Bereiches.	130

Tabellenverzeichnis:

Tabelle 2-1: NMR-spezifische Stoffeigenschaften für verschiedene Kern-Isotope.[2].....	4
Tabelle 6-1: Mittelwerte aus Vergleichsmessung an unterschiedlichen Proben.....	73

Literatur-/Quellenverzeichnis:

- [1] Dr. Thomas Lehmann: ^1H -NMR-Spektroskopie, Institut für Chemie und Biologie, Freie Universität Berlin.
- [2] Horst Friebolin: Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie. Eine Einführung. 5.Aufl., Weinheim: Wiley-VCH 2013. S. 1-13.
- [3] Prof. Dr.-Ing. Bernd Valeske (2012): Skript zur Vorlesung Zerstörungsfreie Prüfverfahren 2, Hochschule für Technik und Wirtschaft des Saarlandes.
- [4] Wolter, B. (2010): ^1H -NMR-Verfahren in Aufsatztechnik zur zerstörungsfreien Charakterisierung zementgebundener und organischer poröser Werkstoffe, Kapitel 2: Grundlagen der Kernresonanz. Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken.
- [5] Klaus Zangger. Institute of Chemistry / Organic and Bioorganic Chemistry. KARL-FRANZENS-UNIVERSITÄT GRAZ. Online verfügbar: www.uni-graz.at/klaus.zangger/1D+2DNMR.pdf. Zuletzt geöffnet: 01.12.2014.
- [6] Casanova F., Perlo J., Blümich B. (2011): Single-Sided NMR. Kapitel 1 „Single-Sided NMR“. RWTH Aachen. Springer Verlag Berlin-Heidelberg.
- [7] Beckert S. (2009): ^1H -NMR-Untersuchungen zur Mobilität von fluiden in Acrylat-Monolithen sowie in MCM-41-Materialien für die Anwendung in Brennstoffzellenmembranen, Institut für Geowissenschaften, Universität Leipzig.
- [8] OWIS GmbH, Produktinformation, Höhenverstellisch HV 100-30-FGS 08.07.2013; Staufen. Online verfügbar: <http://www.owis.eu>. Zuletzt geöffnet: 18.10.2014.
- [9] Siemens Healthcare: Produktbroschüre MAGNETOM 7T; Online verfügbar: www.siemens.com/helthcare; Zuletzt geöffnet 24.07.2014.
- [10] Wolter B., 2004: NMR in Aufsatztechnik; Buchkapitel; Bauphysik-Kalender 2004, S. 409-414; Fraunhofer IZFP, Saarbrücken.
- [11] Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Magnetische Resonanzspektroskopie an der Universität Freiburg; Online Verfügbar: <http://portal.uni-freiburg.de/magres>; Startseite-> Apparative Ausstattung-> NMR-Spektrometer-> Bruker Avance 600 MHz; Zuletzt geöffnet 25.07.2014.
- [12] TOMCO Technologies, BT2000alphaS, RF Amplifier Factory Performance Certificate, 2012.
- [13] Éva Kató Peregi, Dissertation, Thermisch-oxidative Alterungsvorgänge bei Dienkautschuken. Naturwissenschaftlichen Fakultät der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, 2008.
- [14] Wolter, B. (2010): ^1H -NMR-Verfahren in Aufsatztechnik zur zerstörungsfreien Charakterisierung zementgebundener und organischer poröser Werkstoffe, Kapitel 3: NMR in Aufsatztechnik. Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken.
- [15] Kummer Semiconductor Technology, Aushärtung von Epoxidharzen und Glasübergangstemperatur (Tg). Epoxy Technology, Billerica, Massachusetts USA.
- [16] Casanova F., Perlo J., Blümich B. (2011): Single-Sided NMR. Kapitel 2 „NMR in Inhomogeneous Fields“. RWTH Aachen. Springer Verlag Berlin-Heidelberg.

- [17] H.E. Hoster(2008): Versuchsskript Physikalisch-Chemisches Praktikum für Fortgeschrittene. V 10 Puls-NMR, Version 2.7.1 Universität Ulm.

Anlage:

A1: CD-ROM

- Technische Zeichnungen des Prüfkopfes
 - NMR Prüfkopf - Deckel für Spulenfenster (oben).pdf
 - NMR Prüfkopf - Deckel für Spulenfenster (unten).pdf
 - NMR Prüfkopf - Hauptplatte Schnittansicht.pdf
 - NMR Prüfkopf - Hauptplatte Sicht auf Oberseite.pdf
 - NMR Prüfkopf - Hauptplatte Sicht auf Unterseite.pdf
 - NMR Prüfkopf - Kondensatorhalterung_1.pdf
 - NMR Prüfkopf - Kondensatorhalterung_2.pdf
 - NMR Prüfkopf - Neue Magnetabdeckung mit Befestigungsbohrungen.pdf

- Technische Zeichnungen Probentisch
 - Adapterplatte zwischen Prüfkopf und Hubtisch.pdf
 - Ecken für Glasplatte.pdf
 - Grundplatte.pdf

- Lua-Skript zum Export der Simulationsdaten aus FEMM
 - Export_FEMM.lua.pdf

- MATLAB-Skript zum Import Simulationsdaten aus FEMM
 - Import_FEMM_in_Matlab.m.pdf
 - Darstellung_FEMM_Daten_in_Matlab.m.pdf

- Matlab Skript für die FFT an den Sendepulsen
 - Einzelne_Signale_aus_Container_plotten.m.pdf
 - FFT_der_Signale_plotten.m.pdf
 - Messdatenverarbeitung.m.pdf