

Strukturelle Charakterisierung von Hochleistungsfetten unter extremen Druck- und Temperaturbedingungen mittels Röntgenstreuung

Dissertation

vorgelegt von
Kevin Lehniger
geboren in Plauen

Lehrstuhl für Experimentelle Physik I
Fakultät Physik
Technische Universität Dortmund
2025

1. Gutachter: Prof. Dr. Metin Tolan

2. Gutachter: Prof. Dr. Jan Kierfeld

Datum des Einreichens der Arbeit: 23. Januar 2026

Kurzfassung

Hochleistungsfette sind unverzichtbare Funktionsmaterialien in zahlreichen industriellen Anwendungen, da sie unter hohen mechanischen Belastungen sowie erhöhten Temperaturen zuverlässig schmieren müssen. Insbesondere lithiumseifenbasierte Fette nehmen aufgrund ihrer hohen thermischen und mechanischen Stabilität eine dominierende Stellung ein. Gleichzeitig steigt der Bedarf an lithiumfreien Alternativen, da Lithium zunehmend als strategisch wichtiger Rohstoff für Batterietechnologien genutzt wird.

Ziel dieser Arbeit ist die systematische strukturelle Untersuchung lithiumhaltiger und lithiumfreier Hochleistungsfette unter variierenden Druck- und Temperaturbedingungen. Hierzu wurden neun Fette mit unterschiedlichen Verdickersystemen mittels Kleinwinkel- und Weitwinkelröntgenstreuung analysiert.

Im Rahmen der Arbeit wurden zwei neuartige Hochdruckzellen entwickelt und realisiert. Eine Zelle ist für WAXS-Experimente bis zu Drücken von 5 kbar ausgelegt, während eine zweite Zelle SAXS-Messungen bis 10 kbar ermöglicht.

Die Ergebnisse zeigen, dass lithiumhaltige Fette ausgeprägte kristalline Strukturen aufweisen. Lithiumfreie Alternativen weisen hingegen überwiegend amorphe oder nur schwach geordnete Mikrostrukturen auf; scharfe Reflexe lassen sich eindeutig kristallinen Additiven zuordnen. Temperaturinduzierte strukturelle Umorganisationen werden insbesondere bei Polyharnstoff- und Calciumkomplexfetten beobachtet, während druckinduzierte Phasenübergänge in keinem der untersuchten Systeme auftreten.

Die vorliegende Arbeit liefert damit einen strukturbasierten Vergleich lithiumhaltiger und lithiumfreier Hochleistungsfette unter extremen Bedingungen und stellt zugleich leistungsfähige Hochdruckwerkzeuge für zukünftige Untersuchungen bereit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der Röntgenstreuung	3
2.1	Kristallstrukturen und Röntgenbeugung	4
2.1.1	Die Kristallstruktur	4
2.1.2	Laue-Bedingung und reziprokes Gitter	5
2.1.3	Bragg-Gleichung	6
2.2	Grundlegende Streugeometrie	7
2.2.1	Die kinematische Näherung	8
2.2.2	Abschätzungen zur Längenskala	9
2.2.3	Strukturfunktion für Flüssigkeiten – Debye-Formel	9
2.2.4	Korrelationsfunktion und Fouriertransformation	10
3	Beschreibung des Probensystems	12
3.1	Hochleistungsfette	12
3.2	Klassifikation und Zusammensetzung	13
3.3	Chemische Struktur der Metallseifen	14
3.4	Rolle der Ölphase	17
3.5	Physikalisch-chemische Eigenschaften der untersuchten Fette	18
3.6	Zusammenfassung	20
4	Experimentelle Aufbauten	21
4.1	DELTA	21
4.1.1	WAXS-Setup - DELTA Strahllinie BL9	23
4.1.2	SAXS-Setup - BL2	24
4.2	Probenumgebung	24
4.2.1	Kalibrierung der Streugeometrie	24
4.2.2	Untergrundmessungen	25
4.2.3	Probenpräparation	25
4.2.4	Datenverarbeitung	25
4.2.5	Belichtungszeit	26
4.3	Messprotokoll	26
4.3.1	Druckerzeugung	26
4.3.2	Temperaturregelung mit Linkam-Temperatursystem	28

5	Ergebnisse und Diskussion	30
5.1	Statistische und systematische Fehlerquellen	30
5.2	Vorstellung der untersuchten Hochleistungsfette und Referenzspektren bei Umgebungsbedingungen	31
5.3	Analyse der lithiumhaltigen Fette mit Mineralöl	34
5.3.1	Strukturelles Verhalten von LiG und CLiG unter Temperatur- und Druckvariation	35
5.4	Analyse der lithiumhaltigen Fette mit Polyalphaolefin	38
5.4.1	WAXS: Strukturelles Verhalten von LiG PAO unter Druckvariation	38
5.4.2	WAXS: Strukturelles Verhalten von CLiG PAO unter Druckva- riation	40
5.4.3	WAXS: Strukturelles Verhalten von CLiG PAO unter Tempera- turvariation	42
5.4.4	WAXS: Strukturelles Verhalten von LiG PAO unter Tempera- turvariation	43
5.4.5	SAXS: Strukturelles Verhalten von CLiG PAO unter Druckva- riation	46
5.4.6	SAXS: Strukturelles Verhalten von LiG PAO unter Druckvariation	49
5.4.7	SAXS: Strukturelles Verhalten von CLiG PAO unter Tempera- turvariation	52
5.4.8	SAXS: Strukturelles Verhalten von CLiG PAO unter Kühlung .	54
5.4.9	SAXS: Strukturelles Verhalten von LiG PAO unter Temperatur- variation	56
5.4.10	SAXS: Strukturelles Verhalten von CLiG PAO unter Kühlung .	59
5.5	Analyse der lithiumfreien Fetten	61
5.5.1	WAXS: Druckabhängiges strukturelles Verhalten des Alumin- iumkomplexfetts mit Mineralöl	61
5.5.2	WAXS: Temperaturabhängiges strukturelles Verhalten des Alu- miniumkomplexfetts/ Mineralöl	62
5.5.3	SAXS: Druckabhängiges strukturelles Verhalten des Aluminium- komplexfetts mit Mineralöl	64
5.5.4	SAXS: Strukturelles Verhalten des Aluminiumkomplexfetts mit Mineralöl unter Temperaturvariation	67
5.5.5	WAXS: Strukturelles Verhalten des Aluminiumkomplexfetts mit PAO unter Druckvariation	69
5.5.6	WAXS: Strukturelles Verhalten des Aluminiumkomplexfetts mit PAO unter Temperaturvariation	71
5.5.7	SAXS: Strukturelles Verhalten des Aluminiumkomplexfetts mit PAO unter Druckvariation	74
5.5.8	SAXS: Strukturelles Verhalten des Aluminiumkomplexfetts mit PAO unter Temperaturvariation	76
5.5.9	WAXS: Druckabhängiges Verhalten des Polyharnstofffetts mit Mineralöl	78
5.5.10	WAXS: Temperaturabhängiges Verhalten des Polyharnstofffetts mit Mineralöl	79

5.5.11	SAXS: Druckabhängiges Verhalten des Polyharnstofffetts mit Mineralöl	80
5.5.12	SAXS: Temperaturabhängiges Verhalten des Polyharnstofffetts mit Mineralöl	82
5.5.13	WAXS: Druckabhängiges Verhalten des Polyharnstofffetts mit Polyalphaolefin	84
5.5.14	SAXS: Druckabhängiges Verhalten des Polyharnstofffetts mit Polyalphaolefin	85
5.5.15	SAXS: Temperaturabhängiges Verhalten des Polyharnstofffetts mit Polyalphaolefin (PAO)	88
5.5.16	WAXS: Druckabhängiges strukturelles Verhalten des Calciumkomplexfetts mit Polyalphaolefin	90
5.5.17	WAXS: Temperaturabhängiges strukturelles Verhalten des Calciumkomplexfetts mit Polyalphaolefin	92
5.5.18	SAXS: Druckabhängiges strukturelles Verhalten des Calciumkomplexfetts mit Polyalphaolefin (PAO)	94
5.5.19	SAXS: Temperaturabhängiges Verhalten des Calciumkomplexfetts mit Polyalphaolefin	95
6	Entwicklung und Kommissionierung von Hochdruckzellen	98
6.1	WAXS-Hochdruckzelle	101
6.2	SAXS-Hochdruckzelle	106
7	Zusammenfassung und Ausblick	109
A	Technische Zeichnungen	120
A.1	5kbar Zelle	120
A.2	10kbar Zelle	128
B	Datenblatt Inconel718	138
	Literaturverzeichnis	140
	Danksagungen	143

Kapitel 1

Einleitung

Hochleistungsfette sind unverzichtbare Funktionsmaterialien in zahlreichen industriellen Anwendungen, insbesondere dort, wo Bauteile unter hohen mechanischen Lasten, erhöhten Temperaturen und extremen Umgebungsbedingungen zuverlässig geschmiert werden müssen. Sie kommen unter anderem in Wälz- und Gleitlagern, Getrieben, Förderanlagen sowie in der Automobil-, Luftfahrt- und Energietechnik zum Einsatz. Ihre Leistungsfähigkeit bestimmt maßgeblich die Lebensdauer, Effizienz und Betriebssicherheit technischer Systeme. Vor diesem Hintergrund besteht ein kontinuierlicher Bedarf an der Entwicklung und Optimierung moderner Hochleistungsfette mit verbesserter thermischer, mechanischer und chemischer Stabilität.

Strukturell handelt es sich bei Schmierfetten um komplexe Mehrphasensysteme, die aus einem flüssigen Grundöl (Mineralöl oder synthetische Kohlenwasserstoffe) und einem festen Verdicker bestehen. Der Verdicker bildet ein strukturbildendes Netzwerk, das das Öl bindet und dem Fett seine charakteristischen rheologischen und tribologischen Eigenschaften verleiht. In industriell weit verbreiteten Hochleistungsfetten kommen häufig Metallseifen als Verdicker zum Einsatz, wobei lithiumbasierte Seifen und Lithiumkomplexseifen aufgrund ihrer hohen thermischen Stabilität und mechanischen Belastbarkeit eine dominante Rolle spielen.

Gleichzeitig ist Lithium ein zunehmend kritischer Rohstoff, dessen Nachfrage insbesondere durch den Ausbau von Energiespeichern und Elektromobilität stark ansteigt. Dies führt zu wirtschaftlichen und strategischen Herausforderungen sowie zu einem verstärkten Interesse an alternativen, lithiumfreien Verdickersystemen, wie etwa Aluminium- oder Calciumkomplexseifen. Um solche Alternativen gezielt entwickeln und bewerten zu können, ist ein tiefgehendes Verständnis der Struktur der Verdickersysteme und ihrer Reaktion auf äußere Belastungen erforderlich.

Die innere Struktur der Verdicker ist jedoch komplex. Lithium- und Lithiumkomplexseifen weisen kristalline Ordnungszustände mit anisotropen, asymmetrischen Einheitszellen auf, während andere Verdicker überwiegend ungeordnete oder nur lokal strukturierte Netzwerke bilden. Zur vollständigen strukturellen Charakterisierung dieser Systeme sind daher komplementäre experimentelle Methoden notwendig. Die Kleinkwinkelröntgenstreuung (SAXS) ermöglicht den Zugang zu nanostrukturellen Längenskalen und charakteristischen Korrelationslängen, während die Weitwinkelröntgenstreuung (WAXS) Informationen über kristalline Ordnung, Gitterabstände und Orientierungszustände liefert. Erst die kombinierte Betrachtung beider Methoden erlaubt eine

konsistente Beschreibung der Struktur der Fette über mehrere Längenskalen hinweg.

Unter realen Einsatzbedingungen sind Hochleistungsfette nicht nur erhöhten Temperaturen, sondern auch hohen hydrostatischen Drücken ausgesetzt, die die Mikro- und Kristallstruktur der Verdickersysteme signifikant beeinflussen können. Die experimentelle Untersuchung solcher Effekte stellt hohe Anforderungen an die Messtechnik, da SAXS- und WAXS-Experimente unter hohem Druck gleichzeitig mechanisch stabil, druckdicht und mit Röntgenstreuexperimenten kompatibel sein müssen. Kommerzielle Hochdruckzellen erfüllen diese Anforderungen häufig nur eingeschränkt oder sind auf einen begrenzten Druckbereich ausgelegt.

Vor diesem Hintergrund wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei speziell angepasste Hochdruckzellen entwickelt und realisiert: eine WAXS-Hochdruckzelle für Drücke bis 5 kbar sowie eine SAXS-Hochdruckzelle für Drücke bis 10 kbar. Beide Zellen wurden hinsichtlich mechanischer Auslegung, Materialwahl, Dichtkonzepten und Röntgentransparenz optimiert und für druckabhängige Streuexperimente gefertigt.

Ziel dieser Arbeit ist es, mithilfe von Hochdruckzellen die Struktur von Hochleistungsfette systematisch zu untersuchen. Im Fokus stehen dabei sowohl lithiumhaltige Verdickersysteme als auch lithiumfreie Alternativen. Durch kombinierte SAXS- und WAXS-Messungen unter variierenden Druck- und Temperaturbedingungen soll ein detailliertes Verständnis der strukturellen Ordnung, der Kompressibilität und der thermischen Stabilität dieser Systeme gewonnen werden. Die Arbeit verbindet damit die Entwicklung neuartiger experimenteller Hochdruckmethodik mit der strukturellen Aufklärung industriell relevanter Weichmaterialien und leistet einen Beitrag zur Weiterentwicklung leistungsfähiger und ressourcenschonender Schmierstoffe.

Kapitel 2

Grundlagen der Röntgenstreuung

Die folgenden elementaren Ausführungen zur Röntgenstreuung orientieren sich an etablierten Darstellungen der Streutheorie. Insbesondere wurden die grundlegenden Konzepte und mathematischen Beschreibungen in Anlehnung an Guinier und Fournet [16], Spieß [41], Als-Nielsen und McMorrow [1] und Schroer [37] erarbeitet. Die Zusammenstellung und Formulierung erfolgte mit dem Ziel, ein konsistentes und in sich geschlossenes theoretisches Fundament für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Röntgendiffraktionsexperimente darzustellen.

Die Untersuchung von Materialien mittels Streuverfahren erlaubt Rückschlüsse auf deren innere Struktur. Das dabei beobachtete Intensitätsmuster hängt maßgeblich von der dreidimensionalen Anordnung der streuenden Objekte sowie den Abständen zwischen ihnen ab. Im Rahmen dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Verwendung von Röntgenstrahlung, die an den Elektronen innerhalb einer durch Druck und Temperatur beeinflussten Probe gestreut wird.

Charakteristische Abstände zwischen Elektronenpositionen führen zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz gestreuter Wellen bei unterschiedlichen Streuwinkeln. Die Analyse der winkelabhängigen Intensitätsverteilung ermöglicht somit Aussagen über strukturelle Merkmale auf verschiedenen Längenskalen.

Sowohl die Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) als auch die Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) bieten komplementäre Einblicke in die Struktur kolloidaler und molekularer Systeme. SAXS eignet sich zur Untersuchung von Strukturen im Bereich von 1 bis etwa 100 nm und erlaubt Aussagen über Form, Größe, Größenverteilung und Aggregationszustände von Partikeln oder Makromolekülen. Dabei können sowohl ungeordnete Systeme – wie Proteine, Polymere und Nanopartikel in Lösung – als auch geordnete supramolekulare Strukturen, etwa metallseifenhaltige Fette oder lamellare Phasen, analysiert werden. Während ungeordnete Systeme in der Regel isotrope Streubilder erzeugen, zeigen geordnete Phasen anisotrope, richtungsabhängige Streusignale.

WAXS ermöglicht die Untersuchung atomarer und molekularer Ordnung auf der Längenskala von Ångström. Die Methode ist besonders geeignet zur Aufklärung von Kristallstrukturen, Gitterparametern und Phasenzuständen. Auch amorphe oder teilkristalline Systeme lassen sich durch Analyse der Streuung charakterisieren.

Durch die kombinierte Anwendung von SAXS und WAXS können strukturelle Merkmale eines Systems über mehrere Größenordnungen hinweg erfasst werden – von mesoskopischer Morphologie bis hin zur atomaren Ordnung. Beide Methoden ergänzen sich

daher ideal bei der Untersuchung komplexer Mehrkomponentensysteme, wie sie auch in dieser Arbeit vorliegen.

2.1 Kristallstrukturen und Röntgenbeugung

2.1.1 Die Kristallstruktur

Ein Kristall ist ein Festkörper mit periodischer Anordnung seiner Bausteine (Atome, Ionen oder Moleküle) im Raum. Diese Periodizität kann durch ein dreidimensionales Gitter beschrieben werden, das die räumliche Wiederholungseinheit des Kristalls definiert.

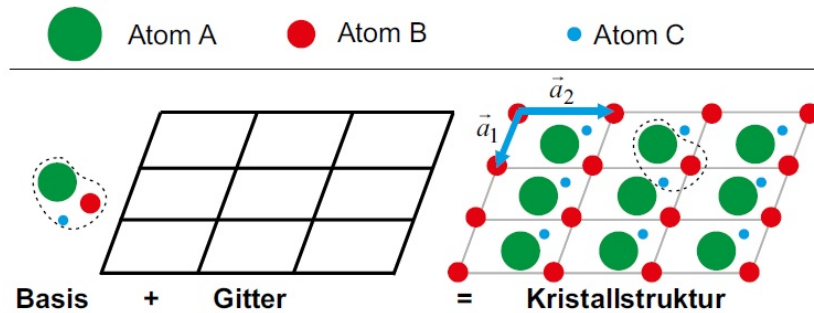


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung zur Bildung einer Kristallstruktur aus Basis und Gitter. Die Abbildung wurde adaptiert aus [41]Schroer [37].

Ein solches Gitter wird durch drei Basisvektoren $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ und $\vec{a}_3$ aufgespannt. Jeder Gitterpunkt $\vec{R}$ lässt sich als Linearkombination dieser Basisvektoren darstellen:

$$\vec{R}_{n_1 n_2 n_3} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad \text{mit } n_i \in \mathbb{Z} \quad (2.1)$$

Die kleinste sich im Raum wiederholende Einheit wird als *Elementarzelle* bezeichnet. Sie enthält alle strukturellen Informationen des Kristalls und kann durch Symmetrioperationen auf das gesamte Gitter ausgedehnt werden. Je nach Gittergeometrie ergeben sich unterschiedliche Kristallsysteme.

Die vollständige Struktur eines Kristalls wird durch das Gitter und der Basis beschrieben, wobei die Basis die Position(en) der Atome innerhalb der Elementarzelle angibt.

Darstellung der Kristallsysteme

Es existieren sieben Kristallsysteme, die sich durch die Längen der Basisvektoren a , b , c sowie durch die Winkel α , β , γ zwischen diesen Vektoren unterscheiden. Kombiniert man diese mit den möglichen Translationssymmetrien, ergeben sich die 14 möglichen *Bravais-Gitter*, siehe Tabelle 2.1.

Netzebenen und Netzebenenabstand

In der Kristallographie bezeichnet man mit *Netzebenen* eine Schar paralleler Ebenen, die durch Gitterpunkte verlaufen. Jede Netzebene wird durch ein Tripel ganzzahliger Indizes (hkl) charakterisiert, die sogenannten *Millerschen Indizes*. Diese geben den Kehrwert der Schnittpunkte der Ebene mit den Achsen des Koordinatensystems an.

Tabelle 2.1: Kristallsysteme und zugehörige Bravais-Gitter

Kristall-system	Gitter-parameter	Symmetrie-typ	Bravais-Gitter
Kubisch	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	höchstsymmetrisch	einfach, raumzentriert (bcc), flächenzentriert (fcc)
Tetragonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	rotationssymmetrisch	einfach, raumzentriert
Orthorhombisch	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	orthogonale Achsen	einfach, raumzentriert, flächenzentriert, basiszentriert
Hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	sechszählige Drehung	einfach
Trigonal	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	dreizählige Drehung	einfach
Monoklin	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	gekippte Achsen	einfach, basiszentriert
Triklin	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$	niedrigste Symmetrie	einfach

Der Abstand d_{hkl} zwischen zwei benachbarten (hkl)-Ebenen ist eine zentrale Größe in der Beugungstheorie. Er bestimmt die Bedingungen für konstruktive Interferenz gemäß der Bragg-Gleichung und hängt vom jeweiligen Kristallsystem sowie den Gitterparametern ab. Im allgemeinen Fall kann der Abstand über die reziproken Gittervektoren $\vec{G}_{hkl}$ berechnet werden. Es gilt:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{|\vec{G}_{hkl}|^2}{(2\pi)^2} \quad (2.2)$$

Für praktische Anwendungen existieren vereinfachte Ausdrücke für alle gängigen Kristallsysteme, die im Folgenden tabellarisch aufgeführt sind, siehe Tabelle 2.2.

2.1.2 Laue-Bedingung und reziprokes Gitter

Die Beugung von Röntgenstrahlen an einem Kristall lässt sich als Interferenz von Wellen beschreiben, die an regelmäßig angeordneten Zentren (Atomen) gestreut werden. Die konstruktive Interferenz – also das Auftreten eines Beugungsreflexes – tritt genau dann auf, wenn die sogenannte *Laue-Bedingung* erfüllt ist. Verallgemeinert auf drei Dimensionen lautet die Laue-Bedingung:

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{G} \quad (2.3)$$

Tabelle 2.2: Netzebenenabstand d_{hkl} in Abhängigkeit vom Kristallsystem

Kristallsystem	Formel für d_{hkl}
Kubisch	$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$
Tetragonal	$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$
Orthorhombisch	$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$
Hexagonal	$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$
Monoklin (mit β)	$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 \sin^2 \beta}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2 \sin^2 \beta}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac}}}$
Triklin	siehe Gleichung 2.2 (allgemeiner Fall über $\vec{a}_i^*$)

Dabei ist $\vec{q}$ der Wellenvektorübertrag und $\vec{G}$ ein Vektor des *reziproken Gitters*. Das reziproke Gitter wird durch die Basisvektoren $\vec{a}_1^*$, $\vec{a}_2^*$ und $\vec{a}_3^*$ aufgespannt, die sich aus den direkten Gittervektoren $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ wie folgt ergeben:

$$\vec{a}_1^* = 2\pi \cdot \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (2.4)$$

$$\vec{a}_2^* = 2\pi \cdot \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (2.5)$$

$$\vec{a}_3^* = 2\pi \cdot \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} \quad (2.6)$$

Die Vektoren $\vec{G}_{hkl}$ des reziproken Gitters sind gegeben durch:

$$\vec{G}_{hkl} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^* + l\vec{a}_3^* \quad (2.7)$$

Die Laue-Bedingung ist erfüllt, wenn der Wellenvektorübertrag $\vec{q}$ mit einem Gitterpunkt im reziproken Raum übereinstimmt. Damit ist die Beugung eng mit der Geometrie des reziproken Gitters verknüpft.

2.1.3 Bragg-Gleichung

Die *Bragg-Gleichung* beschreibt die Bedingung für konstruktive Interferenz von Röntgenstrahlen, die an parallelen Netzebenen eines Kristalls gestreut werden. Sie wurde 1912 von William Lawrence Bragg formuliert und lautet:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.8)$$

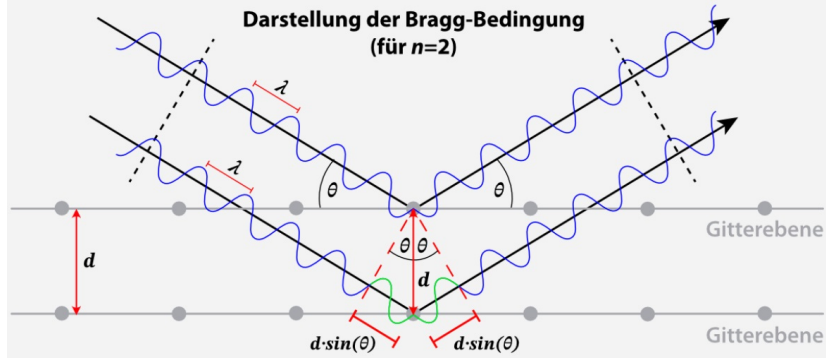


Abbildung 2.2: Bildliche Darstellung der Bragg-Bedingung einer zweischichtigen Kristallstruktur [35]

Dabei sind:

- n die Beugungsordnung (eine ganze Zahl),
- λ die Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung,
- d_{hkl} der Abstand zwischen den Netzebenen mit den Miller-Indizes (hkl) ,
- θ der Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und den Netzebenen (Bragg-Winkel).

2.2 Grundlegende Streugeometrie

Für die Analyse der Streuung wird zunächst die zugrundeliegende Streugeometrie betrachtet. Eine ebene, monochromatische elektromagnetische Welle mit Wellenlänge λ_i trifft auf die Probe und regt deren Elektronen zur Emission sekundärer Wellen an. Die überlagerte gestreute Welle mit Wellenlänge λ_f wird unter dem Winkel 2Θ detektiert.

Die einfallende und gestreute Welle lassen sich durch die Wellenvektoren $\vec{k}_i$ und $\vec{k}_f$ beschreiben, wobei gilt:

$$|\vec{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda_i}, \quad |\vec{k}_f| = \frac{2\pi}{\lambda_f} \text{ mit } \lambda_i = \lambda_f \quad (2.9)$$

Der Wellenvektorübertrag $\vec{q}$ ist definiert als:

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i \quad (2.10)$$

Die Streu-Intensitätsverteilung in Abhängigkeit von $\vec{q}$ liefert Informationen über die räumliche Elektronenverteilung innerhalb der Probe. Der Betrag $q = |\vec{q}|$ hängt im elastischen Fall ($\lambda_i = \lambda_f$) mit dem Streuwinkel Θ über

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \Theta \quad (2.11)$$

zusammen. Der untersuchte Längenskalenbereich d ergibt sich entsprechend über $d = \frac{2\pi}{q}$.

2.2.1 Die kinematische Näherung

Die kinematische Beugungstheorie beschreibt die Streuung von Röntgenstrahlung an einem Vielteilchensystem unter der Annahme, dass jedes Streuzentrum unabhängig zur Gesamtstreuamplitude beiträgt und keine Mehrfachstreuung existiert. Diese Näherung ist gültig für dünne, schwach streuende Proben.

Für perfekte, homogene Kristalle kann die kinematische Beugungstheorie nicht verwendet werden. Die beschriebenen Intensitäten sind im allgemeinen Fall stärker, als die tatsächlich getreuten Intensitäten. Für Systeme mit einer räumlich verteilten Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ lässt sich der Streuprozess in der kinematischen (bzw. Bornschen) Näherung beschreiben, sofern das gestreute Feld klein gegenüber dem einfallenden Feld bleibt.

Unter Annahme eines großen Detektorabstands (Fernfeldbedingung) ergibt sich für die elektrische Feldstärke $E_f(\vec{r}')$ am Ort $\vec{r}'$:

$$\vec{E}_f(\vec{r}') = \vec{E}_i \cdot e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}'} + \vec{E}_i \cdot \frac{e^{ik_i r'}}{r'} \cdot r_0 \int \rho(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3r \quad (2.12)$$

Der erste Term beschreibt die ungestreute Welle (Primärstrahl), der zweite den gestreuten Anteil als Kugelwelle.

Die Streuamplitude $A(\vec{q})$ ergibt sich als Fourier-Transformierte der Elektronendichte $\rho(\vec{r})$:

$$A(\vec{q}) = r_0 \int \rho(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3r. \quad (2.13)$$

An dieser Stelle wird der *differentielle Wirkungsquerschnitt* erwähnt, der die fundamentale Größe zur Quantifizierung der Streuprozesse darstellt. Er beschreibt die relative Anzahl der Photonen, die in ein Raumwinkelement $d\Omega$ gestreut werden, bezogen auf den einfallenden Strahlungsfluss, und ist über die Streuamplitude $A(\vec{q})$ gegeben durch:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = A(\vec{q}) \cdot A^*(\vec{q}) = |A(\vec{q})|^2 \quad (2.14)$$

Dabei bezeichnet $A^*(\vec{q})$ die komplex konjugierte Streuamplitude.

Die tatsächlich im Experiment erfasste Größe ist die *Streuintensität* $I(\vec{q})$, welche sich aus dem differentiellen Wirkungsquerschnitt unter Berücksichtigung des Detektorabstands L und der Intensität des einfallenden Strahls ergibt:

$$I(\vec{q}) = I_0 \cdot \frac{1}{L^2} \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) \quad (2.15)$$

Das gemessene Streusignal ist stets eine reelle Größe. Die Phaseninformation der gestreuten Wellen eliminiert sich im Rahmen der Intensitätsmessung. Dieses als *Phasenproblem* bekannte Phänomen stellt eine grundsätzliche Einschränkung dar: Es verhindert die direkte Rekonstruktion der Elektronendichteverteilung aus den experimentell aufgezeichneten Intensitätsprofilen. [1].

Für ideale Kristalle mit periodischer Struktur resultiert die klassische Interferenz mit scharfen Reflexen bei Erfüllung der Laue-Bedingung $\mathbf{q} = \mathbf{G}$, wobei $\mathbf{G}$ ein reziproker Gittervektor ist. Die Intensität jedes Reflexes wird durch den Strukturfaktor bestimmt:

$$F(\mathbf{G}) = \sum_j f_j e^{2\pi i \mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_j}, \quad I(\mathbf{G}) \propto |F(\mathbf{G})|^2. \quad (2.16)$$

Hierbei sind f_j die atomaren Formfaktoren und $\mathbf{r}_j$ die Positionen der Atome in der Einheitszelle [41].

2.2.2 Abschätzungen zur Längenskala

Da die Streuamplitude $A(\vec{q})$ durch eine Fourier-Transformation der Elektronendichte definiert ist, besteht eine Beziehung zwischen der realen Ausdehnung D eines Objekts und der Position des dominanten Streusignals im q -Raum.

Zur Abschätzung dieser Beziehung wird ein sphärisches Objekt mit homogener Elektronendichte in einen Würfel der Kantenlänge D eingebettet. Die eindimensionale Fourier-Transformation entlang einer Raumrichtung ergibt:

$$A(q) = r_0 \cdot \frac{\sin(qD/2)}{qD/2} \quad (2.17)$$

Die erste Nullstelle des zugehörigen Intensitätsprofils $I(q) = |A(q)|^2$ tritt bei $q_c = 2\pi/D$ auf:

$$q_c = \frac{2\pi}{D} \quad (2.18)$$

Diese einfache Beziehung verdeutlicht, dass größere Objekte bei kleineren Streuwinkeln detektiert werden.

2.2.3 Strukturfunktion für Flüssigkeiten – Debye-Formel

In Flüssigkeiten, Gelen oder teilgeordneten Materialien existieren keine Translations-symmetrien wie in Kristallen, wohl aber kurzreichweitige Korrelationen zwischen den Streuzentren. Die Debye-Formel beschreibt die Gesamtstreuintensität solcher Systeme, indem sie die Interferenzbeiträge aller Teilchenpaare berücksichtigt [7]:

$$I(q) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i f_j \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}}. \quad (2.19)$$

Für gleichartige Teilchen mit $f_i = f_j = f$ vereinfacht sich die Formel zu:

$$I(q) = N f^2 \left[1 + \frac{1}{N} \sum_{i \neq j} \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \right]. \quad (2.20)$$

Der zweite Term von 2.20 beschreibt die strukturelle Korrelation zwischen den Streuzentren. Nur wenn diese Korrelationen vorhanden sind – d.h. wenn bestimmte Abstände bevorzugt auftreten – ergeben sich in der Streukurve charakteristische Maxima oder Modulationen. Bei vollkommen unkorrelierten Systemen (z.B. ideale Gase) mittelt sich der Interferenzterm heraus und es bleibt lediglich der Formfaktor-Beitrag $N f^2$ [16].

2.2.4 Korrelationsfunktion und Fouriertransformation

Zur strukturellen Analyse ungeordneter oder nur lokal geordneter Systeme wird die experimentell gemessene Streuintensität häufig aus dem reziproken Raum in den Realraum transformiert. Dieser Zugang erlaubt die Beschreibung charakteristischer Längenskalen von Dichtefluktuationen, ohne das Vorliegen einer kristallinen Fernordnung vorauszusetzen. In der vorliegenden Arbeit erfolgt diese Auswertung mithilfe der **Corfunc**-Routine des Programms **SasView**, die auf einer Fouriertransformation der SAXS-Intensität basiert [13, 20].

Ausgangspunkt ist die gemessene, isotrope Streuintensität $I(q)$, die im Kleinwinkelbereich als Funktion des Streuvektors $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2)$ vorliegt. Für isotrope Systeme kann die zugehörige Realraumkorrelationsfunktion aus einer Fouriertransformation der Lorentz-korrigierten Intensität gewonnen werden. Formal ergibt sich für die radiale Korrelationsfunktion $\gamma(r)$:

$$\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty I(q) q^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dq. \quad (2.21)$$

Diese Beziehung folgt aus der dreidimensionalen Fouriertransformation unter Ausnutzung der Kugelsymmetrie isotroper Systeme. In der experimentellen Praxis ist die Integration jedoch nur über einen endlichen Streuvektorbereich $[q_{\min}, q_{\max}]$ möglich, sodass die kontinuierliche Transformation numerisch approximiert werden muss.

In der **Corfunc**-Auswertung erfolgt dies über eine diskrete Cosinus-Transformation der Lorentz-korrigierten Intensität $I(q) q^2$, da die Streudaten nur für positive Streuvektoren vorliegen:

$$\gamma(r) \approx \sum_i I(q_i) q_i^2 \cos(q_i r) \Delta q. \quad (2.22)$$

Die so erhaltene Funktion beschreibt eine effektive Korrelationsfunktion der Elektronendichte und stellt keine atomare Paarverteilungsfunktion dar. Vielmehr charakterisiert sie statistische Dichtekorrelationen auf mesoskopischen Längenskalen, wie sie durch Aggregate, Domänen oder Netzwerkstrukturen in Weichmaterialesystemen entstehen.

Die räumliche Auflösung der Realraumfunktion ist durch den maximal zugänglichen Streuvektor begrenzt und ergibt sich näherungsweise zu

$$\Delta r \approx \frac{\pi}{q_{\max}}. \quad (2.23)$$

Analog ist die maximal sinnvoll erfassbare Korrelationslänge durch den minimalen Streuvektor limitiert:

$$r_{\max} \lesssim \frac{2\pi}{q_{\min}}. \quad (2.24)$$

Aus der Korrelationsfunktion wird eine charakteristische Korrelationslänge d bestimmt, die eine repräsentative Längenskala der mesoskopischen Struktur beschreibt. In vielen ungeordneten Systemen zeigt die Korrelationsfunktion ein exponentielles Abklingen:

$$\gamma(r) \propto \exp\left(-\frac{r}{d}\right), \quad (2.25)$$

wobei d als effektive Korrelationslänge interpretiert wird. Die zugehörige Fouriertransformierte führt im reziproken Raum zu einer Lorentz-ähnlichen Intensitätsverteilung:

$$I(q) \propto \frac{1}{1 + (qd)^2}. \quad (2.26)$$

In der vorliegenden Arbeit wird die Korrelationslänge jedoch nicht über einen parametrischen Modellfit bestimmt, sondern operational aus charakteristischen Merkmalen der mit `Corfunc` berechneten Realraumfunktion gewonnen. Zur quantitativen Vergleichbarkeit der Messreihen wird die relative Änderung der Korrelationslänge

$$\frac{\Delta d}{d_0} \quad (2.27)$$

verwendet, wobei d_0 die bei Referenzbedingungen bestimmte Korrelationslänge bezeichnet.

Die aus SAXS-Daten abgeleitete Korrelationslänge ist stets als effektive, modellabhängige, mesoskopische Größe zu verstehen. Sie erlaubt eine konsistente Beschreibung struktureller Änderungen in amorphen oder heterogenen Systemen, ist jedoch nicht mit atomaren Abständen oder kristallinen Gitterparametern gleichzusetzen.

Kapitel 3

Beschreibung des Probensystems

3.1 Hochleistungsfette

Der folgende Abschnitt zur Klassifikation, chemischen Zusammensetzung und Mikrostruktur der Schmierfette stützt sich auf etablierte Fachliteratur aus der Schmierstoff- und Tribologieforschung. Die Darstellungen basieren insbesondere auf Standardwerken zu Schmierfetten und deren Verdickersystemen [22, 29, 19] sowie auf strukturanalytischen Studien zu Metallseifen und deren fibrillaren und lamellaren Morphologien [4, 8, 33].

Hochleistungsfette sind halbfeste Schmierstoffe, die aus einer flüssigen Phase (Grundöl) und einer verdickenden Komponente bestehen und häufig mit spezifischen Additiven zur Modifikation ihrer Eigenschaften versehen werden. Sie kommen bevorzugt in Anwendungen zum Einsatz, bei denen Schmierstoffe hohen mechanischen und thermischen Belastungen standhalten müssen – beispielsweise in Wälzlagern, Getrieben, Gleitführungen oder Tribokontakten unter Last. Besonders kritisch sind Einsatzbereiche, in denen sowohl hohe Drücke als auch stark schwankende Temperaturen auftreten, wie etwa in der Automobilindustrie, in Windkraftanlagen oder in Schwerlastmaschinen. Unter diesen Bedingungen müssen Schmierstoffe eine ausreichende thermische Stabilität, Oxidationsbeständigkeit sowie ein zuverlässiges Schmierverhalten gewährleisten.

Ein bedeutender Vertreter der Klasse technischer Schmierfette sind sogenannte metallseifenhaltige Fette, deren Verdicker auf Metallionen und langkettigen Fettsäuren basiert. Lithiumseifen – insbesondere Lithium-12-Hydroxystearat – gelten derzeit als Industriestandard für Mehrzweckschmierfette aufgrund ihres breiten Temperatureinsatzbereichs, ihrer ausgezeichneten mechanischen Stabilität sowie ihrer hohen Wasserresistenz und Reibungsminderungseigenschaften [36]. Ihre herausragenden tribologischen Eigenschaften haben zur weiten Verbreitung in der Industrie geführt.

Allerdings geraten Lithiumfette zunehmend in den Fokus kritischer Betrachtung. Einerseits steht Lithium als strategisch relevantes Element in Konkurrenz zur Batterieindustrie, insbesondere für Lithium-Ionen-Akkumulatoren, deren Nachfrage in den letzten Jahren massiv angestiegen ist. Andererseits bestehen ökologische und toxikologische Bedenken hinsichtlich der Lithiumgewinnung und -verarbeitung [11, 9]. Diese Aspekte verstärken das industrielle und wissenschaftliche Interesse an alternativen Verdickersystemen wie Aluminiumkomplex-, Calciumkomplex- und Polyharnstofffetten, die ebenfalls hohe thermomechanische Stabilität bieten und in einigen Formulierungen vergleichbare tribologische Eigenschaften erreichen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Probensysteme bestehend aus unterschiedlichen Fetten untersucht, um deren strukturelle Eigenschaften unter praxisrelevanten Bedingungen zu charakterisieren. Hierzu wurden temperatur- und druckabhängige Röntgenstreuexperimente (SAXS und WAXS) durchgeführt. Die untersuchten Proben umfassten sowohl klassische Lithiumseifen mit Mineralöl- oder Polyalphaolefinbasis als auch alternative Systeme: Aluminiumkomplexfette, Polyharnstofffette und Calciumkomplexfette – jeweils formuliert mit konventionellen Mineralölen oder synthetischen Polyalphaolefinen (PAO).

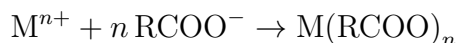
3.2 Klassifikation und Zusammensetzung

Metallseifenhaltige Schmierfette gehören zu den am weitesten verbreiteten Verdickersystemen technischer Schmierstoffe. Ihr charakteristisches Merkmal ist die Bildung von Metallcarboxylaten – sogenannten Metallseifen – durch die Reaktion von Metallionen mit langkettigen Fettsäuren. Diese Metallseifen dienen als Gerüststruktur innerhalb des Schmierfetts, indem sie die flüssige Ölphase in einer halbfesten Matrix immobilisieren. Durch Wahl geeigneter Metallionen und Fettsäuren lassen sich gezielt Eigenschaften wie Temperaturbeständigkeit, Wasserresistenz oder mechanische Stabilität variieren.

In der industriellen Praxis werden Metallseifen grob in zwei Kategorien eingeteilt:

- **Einfache Seifen:** Diese bestehen aus Metallionen wie Lithium, Natrium oder Calcium, die mit einer oder mehreren Fettsäuren (z. B. Stearinsäure oder 12-Hydroxystearinsäure) kristalline Verbindungen bilden. Das bekannteste Beispiel ist Lithium-12-Hydroxystearat.
- **Komplexseifen:** enthalten neben langkettigen Fettsäuren zusätzliche kurzkettige oder multifunktionelle organische Carbonsäuren (z. B. Acetat, Propionat oder Sebacat). Diese Liganden koordinieren gleichzeitig an das Metallkation und führen zu höherbasischen Metallseifen mit einem stärker vernetzten, teilweise dreidimensional ausgedehnten Metall–Carboxylat–Gerüst. Dadurch besitzen Komplexseifen im Vergleich zu einfachen Metallseifen eine erhöhte thermische und mechanische Stabilität.

Die grundlegende chemische Reaktion zur Bildung einer Metallseife kann durch die folgende Gleichung beschrieben werden:



Dabei steht M^{n+} für ein ein- oder mehrwertiges Metallion (z. B. Li^{+} , Ca^{2+} , Al^{3+}) und $RCOO^{-}$ für eine deprotonierte Fettsäure wie Stearat oder Hydroxystearat. Die entstehenden Metallseifen sind amphiphile Moleküle, die in der Ölphase aggregieren und supramolekulare Strukturen wie Fasern, Platten oder Netzwerke ausbilden. Diese strukturelle Organisation ist entscheidend für die rheologischen Eigenschaften des Schmierfetts.

Metallseifen sind im Gegensatz zu organischen Verdickern thermisch stabiler und weisen eine bessere Beständigkeit gegenüber Wasser und Chemikalien auf. Besonders Lithiumseifen zeigen exzellente Konsistenz- und Hochtemperatureigenschaften, weshalb

sie in über 70 % der weltweit produzierten Schmierfette eingesetzt werden [30]. Calciumseifen sind zwar kostengünstiger und wasserbeständiger, jedoch in ihrer thermischen Stabilität eingeschränkt. Aluminiumkomplexe wiederum besitzen eine hohe thermische und oxidative Beständigkeit und bilden häufig lamellare oder fasrige Mikrostrukturen mit hoher mechanischer Festigkeit [28].

Ein weiterer Vorteil von Komplexseifen liegt in der Möglichkeit, mehrere strukturbildende Einheiten gleichzeitig zu kombinieren. So können Aluminiumionen sowohl mit zwei- als auch mit dreiwertigen Liganden Netzwerke aufbauen, was zu einer feinporigen Matrix führt. Die chemische Zusammensetzung und Koordinationsgeometrie haben dabei direkten Einfluss auf die strukturelle Ordnung, die sich beispielsweise in Röntgenstreuversuchen durch charakteristische Reflexe nachweisen lässt.

Im nächsten Abschnitt wird die chemische und strukturelle Natur dieser Fette detaillierter beschrieben.

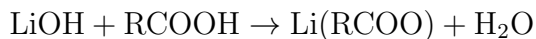
3.3 Chemische Struktur der Metallseifen

Metallseifen bilden das strukturelle Grundgerüst vieler technischer Schmierfette. Sie entstehen durch Neutralisationsreaktionen von langkettigen Fettsäuren mit anorganischen Metallverbindungen wie Hydroxiden, Oxiden oder Carbonaten. Die resultierenden Metallcarboxylate zeichnen sich durch amphiphile Eigenschaften aus: Die hydrophoben Alkylreste der Fettsäure interagieren mit der unpolaren Ölphase, während das metallisch koordinierte Zentrum polare Wechselwirkungen eingehen kann.

Die grundlegende Struktur einer Metallseife hängt dabei wesentlich von der Ladung und Koordinationsgeometrie des Metallions sowie von der Anzahl und Art der gebundenen Liganden ab.

Einfache Metallseifen

Einfache Metallseifen wie *Lithium-12-Hydroxystearat* oder *Calciumstearat* bestehen typischerweise aus einem Metallkation und zwei bis drei Carboxylatliganden. Die Carboxylgruppen können dabei mono-, bi- oder tridentat binden, je nach Geometrie und Größe des Metallzentrums. Für Lithiumseifen wird häufig eine faserförmige Morphologie beobachtet, die auf lineare Aggregation von Seifenmolekülen mit wasserstoffbrückenvermittelter Seitenvernetzung zurückzuführen ist [12].



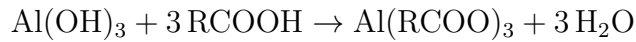
Lithiumionen bevorzugen eine tetraedrische bis oktaedrische Koordination mit Carboxylat- und Hydroxylgruppen. In Anwesenheit von 12-Hydroxystearinsäure kann zusätzlich eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen der OH-Gruppe und dem Carboxylat die supramolekulare Organisation stabilisieren.

Komplexseifen: Aluminium- und Calciumkomplexe

Aluminiumkomplexfette bestehen in der Regel aus dreifach positiv geladenen Al^{3+} -Ionen, die mit mehreren Liganden komplexiert sind. Die hohe Koordinationszahl von

Aluminium (bis zu 6) erlaubt eine dichte dreidimensionale Vernetzung. Dabei bilden sich oft lamellare oder plättchenartige Strukturen aus, die sich in Röntgenbeugungsmustern durch charakteristische Reflexe bemerkbar machen [3].

Ein Beispiel für die Formulierung eines Aluminiumkomplexfetts ist:



Solche Strukturen führen häufig zu einer geringen Ölabscheidung („bleeding“) und zu hoher mechanischer Stabilität, was sie insbesondere für Hochlast- und Hochtemperaturanwendungen qualifiziert.

Calciumkomplexseifen wiederum enthalten sowohl langkettige als auch kurzkettige Carbonsäuren (z.B. Acetat, Formiat) im Verhältnis von etwa 1:2. Die gleichzeitige Koordination unterschiedlicher Ligandentypen führt zu einer geordneten Mikrostruktur mit ausgeprägten kristallinen Bereichen. Solche Systeme zeigen typischerweise mehrere definierte Schmelz- bzw. Aufweichpunkte im Temperaturbereich zwischen 200 °C und 280 °C [29].

Kristallstruktur der Metallseifen-Verdicker

Die Kristallstruktur der Verdicker in Schmierfetten beeinflusst maßgeblich deren mechanische, thermische und tribologische Eigenschaften.

Lithium-12-Hydroxystearat

Lithium-12-Hydroxystearat ist der am weitesten verbreitete Verdicker in Mehrzweck-Schmierfetten. Kristallographische Untersuchungen zeigen, dass diese Substanz im triklinen Kristallsystem kristallisiert [12]. In diesem Kristallsystem besitzen alle drei Seiten unterschiedliche Längen und alle Winkel weichen von 90° ab. Die daraus resultierende asymmetrische, dicht gepackte Struktur begünstigt die Ausbildung lamellarer, faserförmiger Aggregate mit hoher mechanischer Stabilität. Diese Strukturmerkmale erklären die ausgezeichneten rheologischen Eigenschaften und die hohe Wasserbeständigkeit von Lithiumseifen.

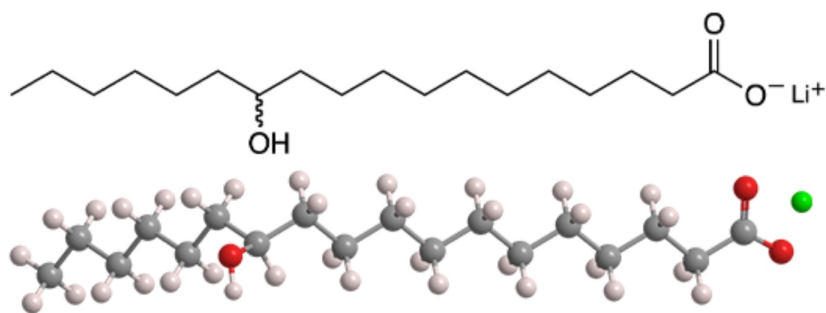


Abbildung 3.1: Das Bild zeigt die Struktur von Lithium-12-Hydroxystearat in schematischer Modellform. Auf der rechten Seite befindet sich das Lithium-Ion (Li^+), das an die Carboxylatgruppe ($-\text{COO}^-$) der 12-Hydroxystearinsäure gebunden ist. Von dort geht eine lange C_{17} -Kohlenwasserstoffkette aus, die insgesamt 18 Kohlenstoffatome (inklusive Carboxylgruppe) enthält. Adaptiert aus [26].

Calciumstearat

Die Kristallstruktur von Calciumstearat ist Gegenstand andauernder Untersuchungen. Verschiedene Studien deuten auf eine Einordnung in das monokline Kristallsystem hin, wobei auch Hinweise auf polymorphe Formen existieren. Insbesondere das Calciumsalz der Stearinsäure kann je nach Herstellungsbedingungen hydratisiert oder dehydriert vorliegen, was die Kristallstruktur verändert. Aufgrund der aktuell divergierenden Befunde kann keine abschließende strukturelle Zuordnung getroffen werden. Die beobachteten lamellaren Mikrostrukturen sprechen jedoch für ein zumindest teilgeordnetes kristallines System [27].

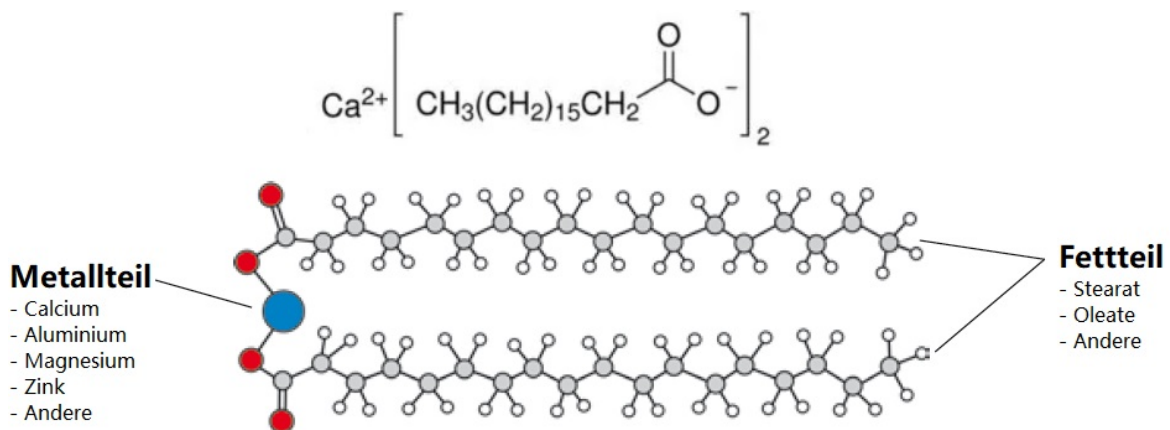


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Struktur von Metallseifen am Beispiel von Calciumstearat. Links ist das Metallzentrum dargestellt, während rechts der organische Fettsäureteil mit seiner langkettigen Kohlenwasserstoffstruktur gezeigt ist.

Aluminiumkomplexseifen

Aluminiumkomplexseifen zeichnen sich durch eine komplexe Koordination zwischen Al^{3+} -Ionen, langkettigen Carboxylaten und Hydroxidionen aus. Die resultierenden Netzwerkstrukturen sind häufig lamellar oder plättchenartig organisiert. Eine eindeutige Zuordnung zu einer Kristallstruktur ist jedoch auf Basis der derzeitigen Datenlage nicht möglich. Je nach Formulierung, pH-Wert und Herstellungsweg können unterschiedliche Koordinationsmuster und Kristallformen auftreten. Aluminiumkomplexseifen weisen aufgrund der Vielzahl möglicher Koordinationsmodi und Ligandenkombinationen strukturell hochkomplexe und heterogene Metall–Carboxylat–Hydroxido-Netzwerke auf. Eine eindeutige strukturelle Klassifikation ist daher in der Literatur bislang nicht etabliert [22, 29, 8].

Polyharnstoffverdicker

Polyharnstoffverdicker basieren auf polymeren Strukturen, die durch die Reaktion von Diisocyanaten mit Aminen entstehen. Aufgrund ihrer hochmolekularen, kettenartigen Natur bilden sie keine klassischen Kristallgitter, sondern amorphe oder teilkristalline Bereiche. Eine Zuordnung zu einem Bravais-Gitter ist daher nicht möglich[31, 39].

Zusammenfassung der Kristallsysteme:

Verdicker	Kristallsystem (Bravais-Gitter)
Lithium-12-Hydroxystearat	Triklin
Calciumstearat	Nicht abschließend geklärt (tendenziell monoklin)
Aluminiumkomplexeifen	Keine eindeutige Zuordnung
Polyharnstoffverdicker	Amorph / teilkristallin (nicht klassifizierbar)

Tabelle 3.1: Kristallstrukturelle Einordnung der untersuchten Verdicker gemäß den Bravais-Gittern

3.4 Rolle der Ölphase

Die Ölphase stellt mit einem Massenanteil von 70–90 % den Hauptbestandteil technischer Schmierfette dar und beeinflusst maßgeblich deren tribologische, thermische und mechanische Eigenschaften. In Fetten dient sie nicht nur als Träger für den Verdicker, sondern ist funktional in die Mikrostruktur eingebunden: Sie füllt die Zwischenräume der verdickenden Faser-, Lamellen- oder Netzwerkstrukturen und wirkt zugleich als Schmierfilmträger im tribologischen Kontakt.

In der Praxis werden hauptsächlich zwei Arten von Grundölen verwendet:

- **Mineralöle (MO):** Erdölbasierte, raffiniert aufbereitete Paraffin- oder Naphthenfraktionen.
- **Polyalphaolefine (PAO):** Synthetische, gesättigte Kohlenwasserstoffe auf Basis von α -Olefinpolymerisation, häufig isozentrisch verzweigt.

Eigenschaften von Mineralölen

Mineralöle sind kostengünstig, universell verfügbar und verfügen über eine breite Viskositätsspanne. Sie enthalten jedoch oft polare Komponenten wie Aromaten oder ungesättigte Moleküle, die mit dem Verdicker interagieren können. Diese Wechselwirkungen können sowohl stabilisierend als auch destabilisierend wirken, abhängig von der chemischen Kompatibilität mit der Metallseifenstruktur. So zeigen beispielsweise Lithiumseifen in Paraffinöl eine hohe strukturelle Integrität, während Aluminiumkomplexe empfindlicher auf die Ölzusammensetzung reagieren.

Mineralöle neigen zudem bei hohen Temperaturen zu thermischer Zersetzung und oxidativer Alterung, was ihre Eignung für Hochtemperaturanwendungen einschränkt [28].

Eigenschaften von Polyalphaolefinen

Polyalphaolefine (PAO) zeichnen sich durch eine hohe thermische und oxidative Stabilität, niedrige Flüchtigkeit und gute Tieftemperatureigenschaften aus. Sie sind chemisch inert, enthalten nahezu keine polaren Gruppen und haben eine definierte Molekülstruktur. Diese Eigenschaften führen zu einer geringen Neigung zur Additivbindung, aber auch zu einem geringeren Lösungsvermögen für polare Komponenten wie Metallseifen.

Die Verwendung von PAO als Ölphase führt typischerweise zu einer feineren, homogenen Mikrostruktur mit ausgeprägterer kristalliner Ordnung im Verdickergest. Studien zeigen, dass PAO-basierte Lithium- oder Aluminiumkomplexfette unter

Hochtemperaturbedingungen eine stabilere Struktur und geringere Ölabscheidung aufweisen als ihre mineralölbasierten Gegenstücke [17, 32]. Dies ist insbesondere in Anwendungen relevant, bei denen hohe thermische Lasten mit mechanischer Beanspruchung kombiniert sind – wie sie auch in dieser Arbeit durch temperatur- und druckabhängige Messungen simuliert wurden.

Die Wahl der Ölphase beeinflusst die Aggregation, Kristallinität und morphologische Organisation der Metallseifen signifikant. Sie bestimmt unter anderem:

- die Dicke der lamellaren oder faserförmigen Domänen,
- den Abstand zwischen den verdickenden Aggregaten (SAXS-Signaturen),
- die Wechselwirkung mit Additiven (z. B. EP-, AW- oder Oxidationsinhibitoren),
- sowie die mechanische Stabilität unter Last.

Insbesondere bei Hochdruck- und Temperaturzyklen, wie sie im Rahmen dieser Dissertation experimentell erzeugt wurden, ist die Wechselwirkung zwischen Ölphase und Verdickerstruktur von zentraler Bedeutung für das Verständnis des Strukturverhaltens unter realen Betriebsbedingungen.

3.5 Physikalisch-chemische Eigenschaften der untersuchten Fette

Die Leistungsfähigkeit eines Schmierfetts in tribologischen Anwendungen hängt maßgeblich von seinen physikalisch-chemischen Eigenschaften ab. Diese Eigenschaften resultieren nicht nur aus der molekularen Zusammensetzung, sondern auch aus der supramolekularen Struktur des Verdickers, der Ölphase und der Additive. Bei metallseifenhaltigen Fetten spielen insbesondere die Aggregationsform des Seifenverdickers und dessen Wechselwirkung mit dem Grundöl eine zentrale Rolle. Die wichtigsten charakterisierenden Parameter werden im Folgenden erläutert.

Tropfpunkt

Der Tropfpunkt (Drop Point) ist ein Maß für die thermische Stabilität eines Schmierfetts und definiert die Temperatur, bei der das Fett unter standardisierten Bedingungen beginnt, sich zu verflüssigen. Bei metallseifenhaltigen Fetten hängt der Tropfpunkt stark von der Art der Metallionen und der Komplexität der Seifenstruktur ab. Typische Tropfpunkte sind [44]:

- Lithiumseifen: 190–220 °C
- Aluminiumkomplexe: bis ca. 260 °C
- Calciumkomplexe: 180–230 °C
- Polyharnstofffette (zum Vergleich): > 250 °C

Ein hoher Tropfpunkt deutet auf eine robuste Netzwerkstruktur und gute Hochtemperaturreignung hin, was insbesondere für Hochlastlager und automotive Anwendungen relevant ist [10].

Konsistenz (NLGI-Klasse)

Die Konsistenz beschreibt die plastische Verformbarkeit des Fetts und wird gemäß DIN ISO 2137 als Eindringtiefe (Cone Penetration) klassifiziert. Das National Lubricating Grease Institute (NLGI) definiert Klassen von 000 (flüssig) bis 6 (hart). Die Mikrostruktur des Verdickers beeinflusst maßgeblich die NLGI-Klasse. Beispielsweise zeigen Lithiumfette aufgrund ihrer faserförmigen Morphologie eine höhere mechanische Konsistenz als viele Aluminium- oder Calciumseifen bei gleicher Konzentration.

Die Konsistenz bleibt ein entscheidender Faktor für die Förderbarkeit in automatischen Schmiersystemen und die Dichtwirkung des Fetts im Lager [2].

Wasserbeständigkeit

Verdicker unterscheiden sich signifikant in ihrer Hydrophobie. Calcium- und Aluminiumseifen zeigen aufgrund ihrer ionischen Vernetzung mit polaren Gruppen eine höhere Affinität zu Wasser, wodurch es zu Quellung, Strukturzerfall und Verseifung kommen kann. Lithiumseifen hingegen zeigen eine vergleichsweise hohe Wasserbeständigkeit, da ihre kristallinen Netzwerke weniger zur Wasseraufnahme neigen [21].

Die Wasserbeständigkeit ist besonders relevant für Lager in Außenanwendungen oder feuchter Umgebung (z. B. Windkraftanlagen, Fördertechnik, Landmaschinen).

Reibungsverhalten und Verschleißschutz

Metallseifenfette zeigen gute Reibungsreduktion und hohe Lasttragfähigkeit – insbesondere Lithiumseifen weisen aufgrund ihrer dichten Netzwerkstruktur und der guten Haftung an Metalloberflächen niedrige Reibwerte auf. In Kombination mit EP-Additiven (Extreme Pressure) und AW-Additiven (Anti-Wear) lassen sich spezifische Leistungsanforderungen realisieren. Aluminiumkomplexfette zeichnen sich durch ihre lamellare Mikrostruktur aus, welche eine effiziente Verteilung mechanischer Lasten ermöglicht. Calciumkomplexfette hingegen zeigen aufgrund ihres vergleichsweise niedrigen Schmelz- und Tropfpunktes einen thermisch aktivierten tribologischen Wirkmechanismus: Beim partiellen Aufschmelzen werden polare Komponenten des Verdickers freigesetzt, die sich bevorzugt an die Metalloberflächen anlagern und dort eine reibungs- und verschleißmindernde Grenzschicht ausbilden [42].

Alterungsverhalten und Oxidationsstabilität

Die oxidative Stabilität eines Schmierfetts bestimmt dessen Lebensdauer. Polyalphaolefinbasierte Systeme mit Komplexseifen zeigen im Allgemeinen eine höhere Beständigkeit gegenüber thermischer und oxidativer Degradation als mineralölbasierte Lithiumfette. Die Anwesenheit von Additiven wie Phenolen, Aminen oder Zinkdialkyldithiophosphaten kann die Oxidationsstabilität weiter verbessern. Aluminiumkomplexfette gelten hierbei als besonders alterungsstabil, da ihre dichte Matrixstruktur den Zutritt von Sauerstoffmolekülen zur Ölphase einschränkt [45].

Langzeitstabilität ist insbesondere in wartungsarmen Anwendungen oder geschlossenen Systemen ein entscheidendes Kriterium.

3.6 Zusammenfassung

Hochleistungsfette stellen aufgrund ihrer strukturellen Vielseitigkeit und leistungsrelevanten Eigenschaften eine zentrale Klasse moderner Schmierstoffe dar. Die Kombination aus Metallionen und langkettigen Fettsäuren ermöglicht die Ausbildung thermisch stabiler, mechanisch belastbarer Netzwerkstrukturen, deren Morphologie und Funktionalität stark von der Wahl des Verdickers und der Ölphase abhängt.

Lithiumseifen gelten aktuell als Goldstandard in vielen industriellen Anwendungen, stehen jedoch durch Rohstoffverfügbarkeit und Umweltaspekte zunehmend unter Druck. Aluminiumkomplexe, Calciumkomplexe und Polyharnstoffsysteme bieten sich als leistungsfähige Alternativen an – insbesondere in Kombination mit synthetischen Grundölen wie Polyalphaolefinen, die durch ihre chemische Inertheit und thermische Beständigkeit Vorteile gegenüber Mineralölen bieten.

In den nachfolgenden Kapiteln werden diese Systeme unter praxisrelevanten Bedingungen – insbesondere unter variabler Temperatur und hohem hydrostatischem Druck – mit Hilfe SAXS/WAXS charakterisiert. Ziel ist es, die strukturelle Reorganisation, Stabilität und eventuelle Phasenübergänge der jeweiligen Fettformulierung zu analysieren und so belastbare Kriterien für den künftigen Einsatz alternativer Schmierfetttechnologien zu entwickeln.

Kapitel 4

Experimentelle Aufbauten

4.1 DELTA

Die Experimente wurden an der Synchrotronstrahlungsquelle DELTA (Dortmunder Elektronenspeicherring-Anlage) durchgeführt, die am Zentrum für Synchrotronstrahlung (ZfS) der Technischen Universität Dortmund betrieben wird.

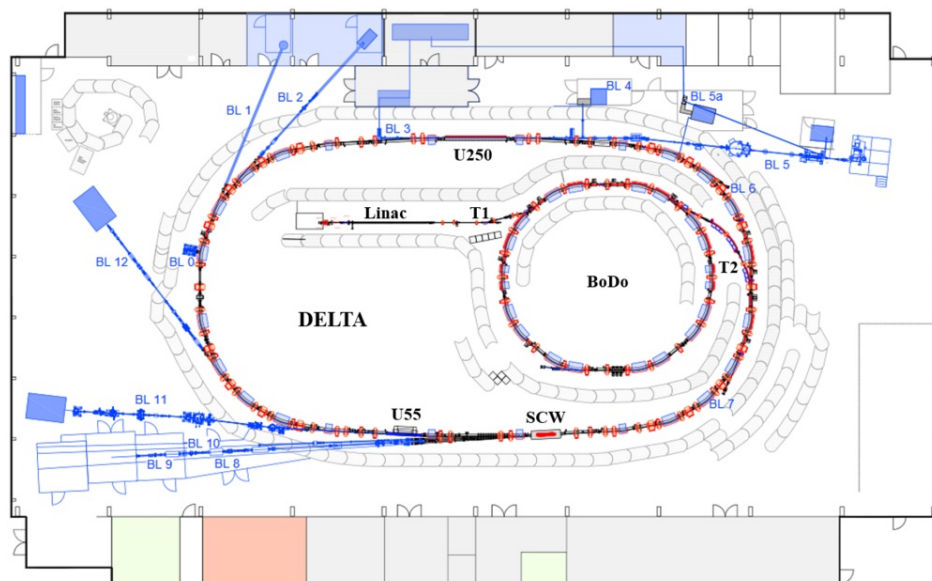


Abbildung 4.1: Schematischer Grundriss der Beschleunigeranlage DELTA an der Technischen Universität Dortmund. Dargestellt sind der Linearbeschleuniger (LINAC), die beiden Transferstrecken T1 und T2, der BoDo-Booster, der Speicherring sowie die angeschlossenen Beamlines.

Der Speicherring besitzt einen Umfang von rund 115 m und ermöglicht den Speicherbetrieb bei einer Elektronenenergie von bis zu 1,5 GeV. Die erzeugte Synchrotronstrahlung wird über dedizierte Strahllinien mit verschiedenen Fokussierungs- und Monochromatisierungseinrichtungen zu den jeweiligen Experimentierstationen geleitet.

Im Rahmen dieser Arbeit kamen zwei Beamlines zum Einsatz:

- **Strahllinie BL2 (SAXS):** Speziell für Kleinwinkelstreuexperimente optimiert. Diese Strahllinie erlaubt strukturelle Untersuchungen im q -Bereich von $0,2 \text{ nm}^{-1}$ bis 4 nm^{-1} und eignet sich besonders zur Analyse mesoskopischer Ordnungszustände in weicher Materie.
- **Strahllinie BL9 (WAXS):** Ausgelegt für Weitwinkelstreuexperimente. Diese Strahllinie liefert Informationen über molekulare und kristalline Ordnung auf atomarer Skala.

Für die Hochdruckexperimente dieser Arbeit wurden spezielle Anpassungen der Messplätze vorgenommen – darunter die Integration von Druckzellen und druckfesten Durchführungen.

4.1.1 WAXS-Setup - DELTA Strahllinie BL9

Die WAXS-Messungen wurden an der DELTA Strahllinie BL9 durchgeführt. Diese Strahllinie ist für Photonenenergien von 4–27 keV mit einer Energieauflösung von $\Delta E/E \approx 10^{-4}$ ausgelegt. Der Strahl wird mit einem Si(311)-Monochromator fokussiert und monochromatisiert. Typische Strahlquerschnittsmaße betragen horizontal 1,5–0,5 mm und vertikal 1,0–0,05 mm bei einem Photonenfluss von ca. $5 \cdot 10^9 \text{ Photonen s}^{-1} \text{ mm}^{-2}$ bei 100 mA Ringstrom [18].

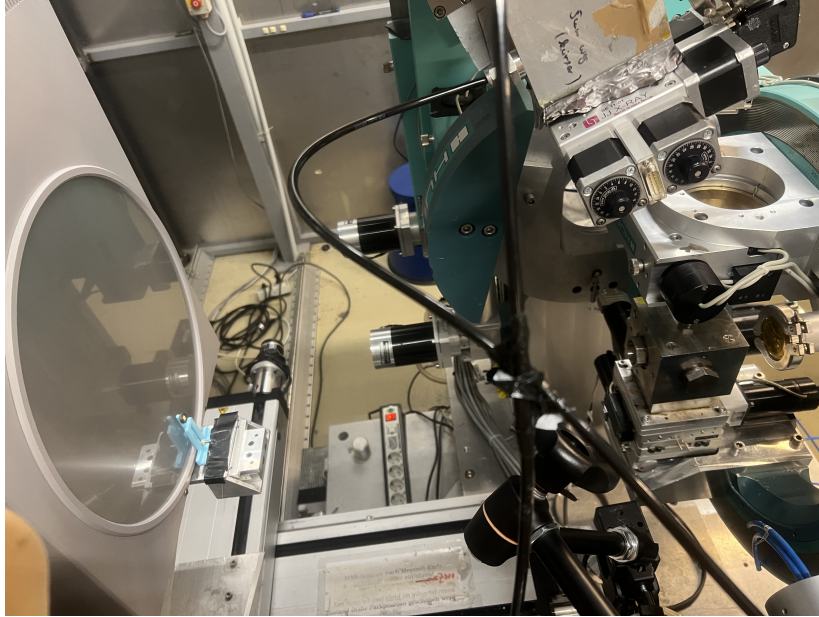


Abbildung 4.2: Messaufbau an der Strahllinie BL9 (WAXS). Abgebildet sind die Justiereinheit zur präzisen Positionierung der Hochdruckzelle im Strahl sowie der Flächen-detektor MAR345, mit dem die gestreute Intensität erfasst wird.

Zur Detektion kam ein MAR345-Imageplate-Detektor zum Einsatz. Der Messplatz ist ferner mit einem sechsachsigen Diffraktometer ausgestattet, das vielfältige Probenumgebungen aufnimmt - darunter Hochdruckzellen, Temperierzellen (-180°C bis $+1100^\circ\text{C}$) und Kryostat-Setups [18].

4.1.2 SAXS-Setup - BL2

Für die SAXS-Messungen wurde die Strahllinie BL2 verwendet, die primär auf Kleinwinkelstreuung fokussiert ist, aber auch WAXS und Fluoreszenzanalyse ermöglicht. Die Photonenenergie beträgt 12 keV bei $\Delta E/E \approx 1,5\%$. Die Strahlquerschnittsgrößen lagen bei etwa $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$, bei einem typischen Photonenfluss von $1 \cdot 10^{10} \text{ Photonen s}^{-1} \text{ mm}^{-2}$. Als Detektor diente der MAR345 und die Probenumgebung bot Platz für diverse Temperatur- und Druckzellen [18].



Abbildung 4.3: Messaufbau an der Strahllinie BL2 (SAXS). Zu erkennen sind der MAR345-Flächendetektor, die Justiereinheit zur exakten Ausrichtung der Hochdruckzelle im Strahl sowie die vakuuierte Röhre zur Minimierung von Streustrahlung auf dem Weg zwischen Probe und Detektor.

4.2 Probenumgebung

Die experimentelle Umgebung der SAXS- und WAXS-Messungen wurde so ausgelegt, dass sowohl Temperatur- als auch Druckabhängigkeiten der untersuchten Fette präzise und reproduzierbar erfasst werden konnten.

4.2.1 Kalibrierung der Streugeometrie

Zur geometrischen Kalibrierung des MAR345 Detektors wurden für alle WAXS-Messungen Ceroxid und für alle SAXS-Messungen Silberbehenat als Referenzmaterialien eingesetzt. Beide Materialien erzeugen wohldefinierte und tabellierte Bragg-Reflexe, die eine zuverlässige Bestimmung der Detektorposition, des Detektorabstands sowie möglicher kleiner Rotationen des Detektors senkrecht zur Strahlachse ermöglichen. Die Kalibrierung wurde mit `pyFAI-calib2` [23] durchgeführt; die ermittelten Parameter gingen anschließend direkt in die nachfolgende Integration des zweidimensionalen Detektors ein.

4.2.2 Untergrundmessungen

Zur Korrektur der gemessenen Streusignale wurden für alle Experimente separate Untergrundmessungen durchgeführt, die jeweils an die konkrete Messgeometrie angepasst waren.

Für temperaturabhängige WAXS-Messungen wurde das Untergrundsignal mit einer leeren Glaskapillare aufgenommen, bei temperaturabhängigen SAXS-Messungen wurde hingegen eine mit Wasser befüllte Glaskapillare als Untergrund verwendet. Auf diese Weise konnten zusätzliche Streubeiträge korrekt erfasst und bei der Auswertung berücksichtigt werden.

Für alle druckabhängigen Messungen wurde der jeweilige Probenhalter der Hochdruckzelle vollständig mit Wasser befüllt und als Untergrund gemessen. Dadurch konnten Streubeiträge der Hochdruckzelle, einschließlich der Fenstermaterialien sowie des hydrostatischen Druckmediums, zuverlässig bestimmt und von den Probenmessungen subtrahiert werden.

4.2.3 Probenpräparation

Für die temperaturabhängigen Messungen wurden die Fette mittels einer Spritze in Glaskapillaren gefüllt. Die Kapillaren gewährleisteten einen homogenen Strahlweg sowie eine definierte und reproduzierbare Probengeometrie. Für die druckabhängigen Messungen wurde ein metallischer Probenhalter mit einem zentralen Kaptonfenster zur Strahlübertragung eingesetzt. Der Probenhalter wurde mittels Schraubverschluss hermetisch abgedichtet, um sowohl ein Austreten des Fettes als auch eine Vermischung mit dem Druckmedium zu verhindern.

4.2.4 Datenverarbeitung

Die im Rahmen der SAXS- und WAXS-Experimente aufgenommenen zweidimensionalen Detektorbilder wurden im Anschluss an die Messungen rechnergestützt ausgewertet. Die Datenverarbeitung erfolgte überwiegend skriptbasiert unter Verwendung von Python, wobei das Softwarepaket `pyFAI` zur Integration der Rohdaten eingesetzt wurde [23].

Auf Grundlage der zuvor bestimmten experimentellen Kalibrierparameter (Detektorgeometrie, Proben-Detektor-Abstand, Wellenlänge) wurden die zweidimensionalen Streubilder mittels eines eigens angepassten `pyFAI`-Skripts azimuthal integriert und in eindimensionale Intensitätsprofile $I(q)$ überführt. Die für die Integration erforderlichen Masken zur Ausblendung defekter Pixel, Strahlstopps sowie nicht auswertbarer Detektorbereiche wurden mithilfe des Kalibrierwerkzeugs `pyFAI-calib2` erstellt und in die weitere Datenverarbeitung eingebunden.

Die so gewonnenen eindimensionalen Streukurven wurden anschließend einer Untergrundkorrektur unterzogen. In Fällen, in denen eine interaktive Kontrolle der Untergrundsubtraktion oder eine visuelle Überprüfung der Datenqualität erforderlich war, wurde ergänzend die Software *Dioplas* verwendet [34]. Diese diente insbesondere der qualitativen Bewertung einzelner Untergrundmessungen sowie der Plausibilitätskontrolle der integrierten Intensitätsprofile.

Die untergrundkorrigierten Streukurven bildeten die Grundlage für weiterführende strukturelle Analysen, darunter Peakfits sowie die Bestimmung charakteristischer Strukturgrößen. Für die Auswertung der SAXS-Daten amorpher Proben und die Bestimmung mesoskopischer Korrelationslängen wurde das Softwarepaket SasView eingesetzt [24]. Die Korrelationslängen wurden dabei modellbasiert aus der Form der Streukurven im Kleinwinkelbereich beziehungsweise aus der zugehörigen Realraum-Korrelationsfunktion bestimmt.

4.2.5 Belichtungszeit

Die typische Belichtungszeit pro Einzelaufnahme betrug 300 s. Dieser Wert stellte einen optimalen Kompromiss zwischen ausreichender Signalkontrastierung auch bei schwach streuenden Proben und der Minimierung möglicher Strahlenschäden dar. Für sämtliche Messreihen wurde diese Belichtungszeit konstant gehalten, um eine bestmögliche Vergleichbarkeit der Daten zu gewährleisten.

4.3 Messprotokoll

4.3.1 Druckerzeugung

Der hydrostatische Druck wurde mithilfe einer Handspindelpresse der Firma SITEC erzeugt, welche außerhalb der Strahlenschutzhütten der Strahllinien positioniert war. Der erzeugte Druck wurde über ein Hochdruckleitungssystem in die jeweilige Hochdruckzelle innerhalb der Messkammer übertragen. Die Verbindung erfolgte über druckfeste Edelstahlleitungen mit verschraubbaren Anschlussstücken, die für die verwendeten Drücke ausgelegt waren. Als Druckmedium kam Wasser zum Einsatz.

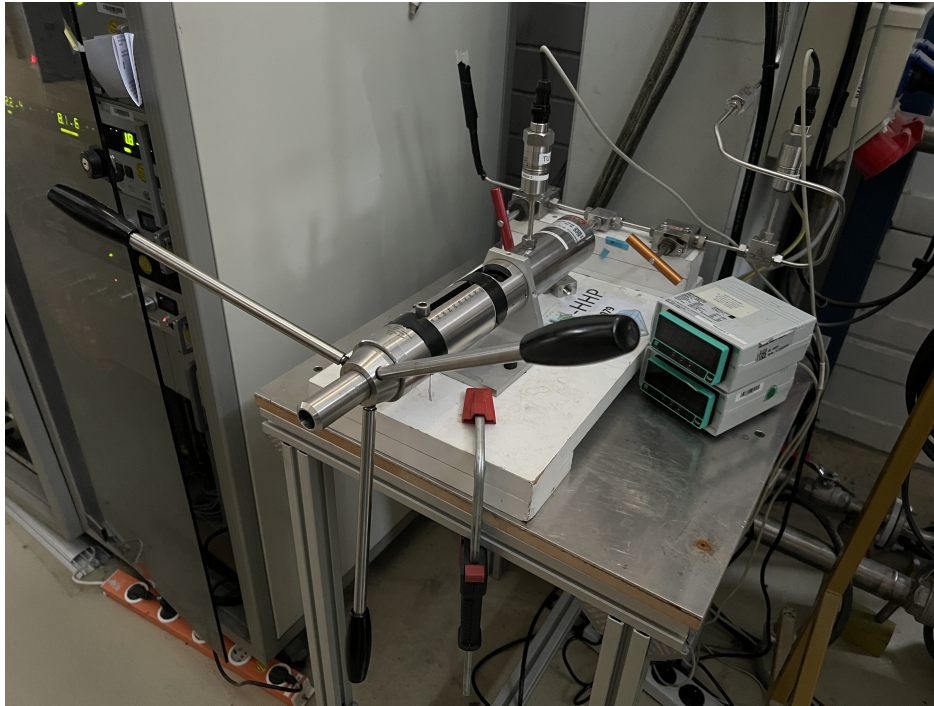


Abbildung 4.4: Handspindelpresse der Firma SITEC zur Erzeugung des hydrostatischen Drucks. Die Presse ermöglicht über ein Ventilsystem die präzise Druckapplikation mittels Wasser als Druckmedium und wurde zur Versorgung der Hochdruckzellen über ein externes Leitungssystem eingesetzt.

Die verwendete Spindelpresse verfügte über zwei manuell betätigte Ventile: ein Hochdruckventil zum Einpressen des Wassers in das Leitungssystem sowie ein Nachfüllventil, um die Presse mit frischem Wasser zu versorgen. Die Konfiguration gewährleistete eine hochreproduzierbare Druckerzeugung, wobei die Abweichung des eingestellten hydrostatischen Drucks über den gesamten Messbereich hinweg stets unter $\Delta p < 50$ bar lag.

Zur Überwachung des Druckverlaufs kamen zwei elektronische Drucksensoren zum Einsatz. Diese erfassten den Druck an zwei entscheidenden Positionen im System: zum einen direkt in der Hochdruckzelle, zum anderen zwischen Presse und Nachfüllsystem. Die kontinuierliche Erfassung beider Werte ermöglichte die Kontrolle potenzieller Leckagen und die Nachverfolgbarkeit der Druckstabilität.

4.3.2 Temperaturregelung mit Linkam-Temperatursystem

Für temperaturabhängige Messungen ohne Hochdruckeinwirkung wurde eine temperierbare Probenumgebung des Typs Linkam HFSX350-CAP eingesetzt. Das Linkam-System ermöglicht die präzise Einstellung und Stabilisierung von Temperaturen im Bereich von -155°C bis 350°C mit einer Regelgenauigkeit von unter $0,1^{\circ}\text{C}$. Die Kühlung erfolgt dabei über ein integriertes Flüssigstickstoff-System, bei dem ein kontrollierter Strom von LN_2 in den Kühlblock geleitet wird, sodass schnelle und stabile Temperaturänderungen über den gesamten Temperaturbereich möglich sind. Die Proben werden in einen thermisch gekoppelten Silberblock eingespannt, während ein interner Temperatursensor kontinuierlich die Ist-Temperatur misst und über den zugehörigen Linkam T96-Controller geregelt wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Fettproben sowohl für SAXS- als auch für WAXS-Experimente unter atmosphärischem Druck in einem maximalen Temperaturbereich von -105°C bis 260°C mit diesem Aufbau untersucht. Dabei wurden gezielt Temperaturen innerhalb und oberhalb des typischen Einsatzbereichs der Fette gewählt, um thermisch induzierte Strukturveränderungen, Reorganisationsprozesse sowie Übergänge zwischen verschiedenen Phasen zu analysieren.

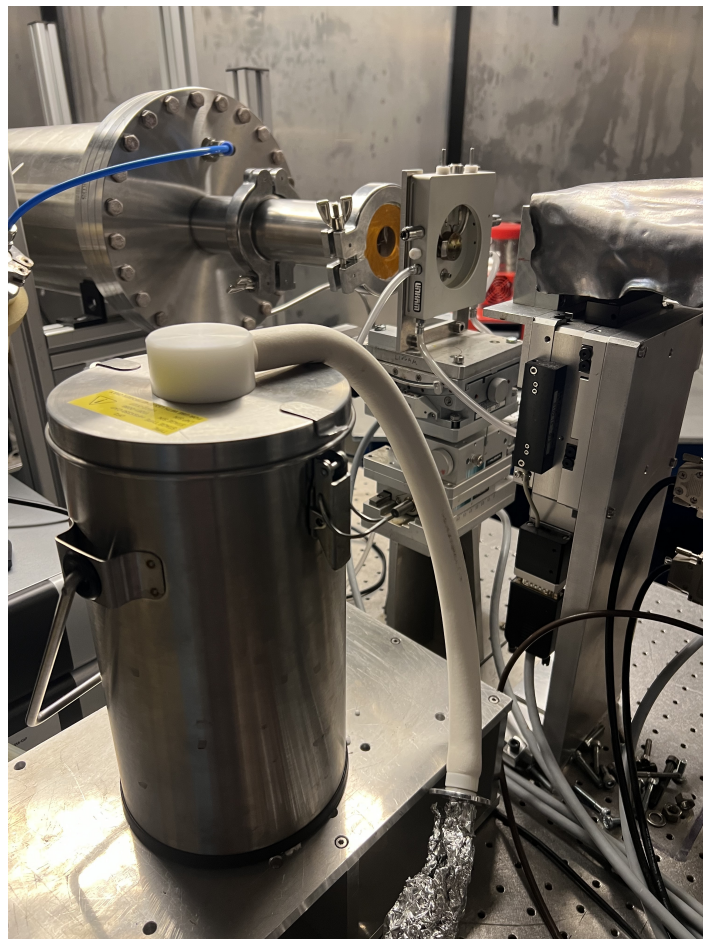


Abbildung 4.5: Fotografische Aufnahme der Temperaturzelle im Einsatz an der Strahl-
linie BL2 . Erkennbar ist der mit flüssigem Stickstoff befüllbare Kühlbehälter sowie die
Probenumgebung innerhalb des Aufbaus.

Durch die Echtzeitprotokollierung der Temperaturdaten war eine direkte Korrelation mit den gemessenen Streuintensitäten möglich. Dies ermöglichte die Identifikation von Phasenübergängen, Ordnungsverlusten sowie temperaturabhängigen Veränderungen der Struktur.

Kapitel 5

Ergebnisse und Diskussion

5.1 Statistische und systematische Fehlerquellen

Eine präzise Auswertung der im Folgenden dargestellten SAXS- und WAXS-Daten erfordert eine Betrachtung möglicher Unsicherheiten. Die aus der Anpassung der Bragg-Reflexe mit einer Pearson-VII-Funktion bestimmten statistischen Fehler liegen in allen Fällen deutlich unterhalb der dargestellten Punktgröße und sind grafisch nicht auflösbar. Sie sind daher im Vergleich zu den beobachteten strukturellen Änderungen vernachlässigbar und beeinflussen die Interpretation der Ergebnisse nicht.

Neben den statistischen Fehlern können jedoch systematische Unsicherheiten auftreten, die hauptsächlich aus den Eigenschaften der untersuchten Schmierfette und den Messbedingungen resultieren. Dazu zählen insbesondere geringe Variationen in der Probenzusammensetzung, etwa durch Unterschiede im Mischungsgrad, im relativen Anteil von Öl und Verdicker oder in der Verteilung von Additivpartikeln. Diese Effekte können Intensitäten und Untergründe leicht verändern, führen jedoch nicht zu systematischen Verschiebungen der Peakpositionen.

Bei den Hochdruckmessungen ist zudem die begrenzte Genauigkeit der hydrostatischen Druckeinstellung zu berücksichtigen. Die durch die eingesetzte Handspindelpresse erreichbare Druckstabilität beträgt $\Delta p \lesssim 50$ bar. Dieser Wert stellt die dominante systematische Unsicherheit im Hochdruckbetrieb dar. Aufgrund der geringen Kompressibilität der untersuchten Metallseifen führt dieser Druckfehler jedoch nur zu minimalen Abweichungen der extrahierten Gitterparameter.

Da alle Proben reproduzierbar präpariert und unter identischen geometrischen Bedingungen vermessen wurden, sind geometrische Fehlerquellen – wie Füllhöhe, Positionierung oder Orientierung – ausgeschlossen. Ebenso treten im eingesetzten Druckbereich keine signifikanten elastischen Verformungen der Probenumgebung auf.

Die anschließende Diskussion konzentriert sich auf relative Änderungen der Gitterparameter und strukturellen Merkmale als Funktion von Temperatur und Druck, da diese robust gegenüber den verbleibenden systematischen Einflüssen sind. Insgesamt erlauben die sehr kleinen statistischen Fehler sowie die kontrollierten Messbedingungen eine zuverlässige und reproduzierbare Analyse der strukturellen Entwicklung der untersuchten Fette.

5.2 Vorstellung der untersuchten Hochleistungsfette und Referenzspektren bei Umgebungsbedingungen

Schmierfette sind essenzielle Bestandteile moderner Maschinen- und Fahrzeugtechnik, da sie für eine dauerhafte Schmierung beweglicher Komponenten sorgen – etwa in Wälzlagern, Zahnrädern und Turbinen. Anders als Ölschmierstoffe besitzen Fette eine gelartige Konsistenz, bestehend aus Basisöl, Verdicker und Additiven; der Verdicker formt dabei eine strukturelle Matrix, die das Öl immobilisiert und verhindern kann, dass es unter vertikaler Lage ausläuft.

Tabelle 5.1: Untersuchtes Schmierfett-Spektrum: Verdickerchemie, Basisöl und typischer Anwendungstemperaturbereich.

Nr.	Bezeichnung	Verdicker	Temp.-Bereich [°C]
1	LiG-PAO	Lithiumseife (einfach), PAO	–40 - 140
2	LiG-MO	Lithiumseife (einfach), Mineralöl	–30 - 140
3	CLiG-PAO	Lithiumkomplexseife, PAO	–50 - 140
4	CLiG-MO	Lithiumkomplexseife, Mineralöl	–30 - 150
5	PU-PAO	Polyharnstoff, PAO	–40 - 160
6	PU-MO	Polyharnstoff, Mineralöl	–20 - 180
7	CaI-PAO	Aluminiumkomplexseife, PAO	–40 - 160
8	CaI-MO	Aluminiumkomplexseife, Mineralöl	–25 - 190
9	CCa-PAO	Calciumkomplexseife, PAO	–30 - 140

Lithiumseifen, insbesondere Lithium-12-Hydroxystearat (Li-12-HSA) und Lithium-Komplexseifen, zählen zu den meistgenutzten Verdickern. Sie vereinen ausgezeichnete Wasserbeständigkeit, hohe Temperaturstabilität und mechanische Belastbarkeit. Das macht sie seit Jahrzehnten zu Referenzsystemen – ökonomisch und technisch bewährt [25]. Ihre Dominanz wird jedoch durch den wirtschaftlichen Druck von Lithium in den Batteriemarkt infrage gestellt.

Obwohl die tribologischen Eigenschaften von Fetten durch standardisierte Prüfverfahren gut abgebildet werden, ist der Zusammenhang zwischen Verdickerstruktur (auf molekularer und mesoskopischer Ebene) und Schmierleistung bisher nur unzureichend aufgearbeitet. Lithiumseifen genießen jedoch aufgrund ihrer langjährigen Einsatzpraxis hohe industrielle Akzeptanz [25].

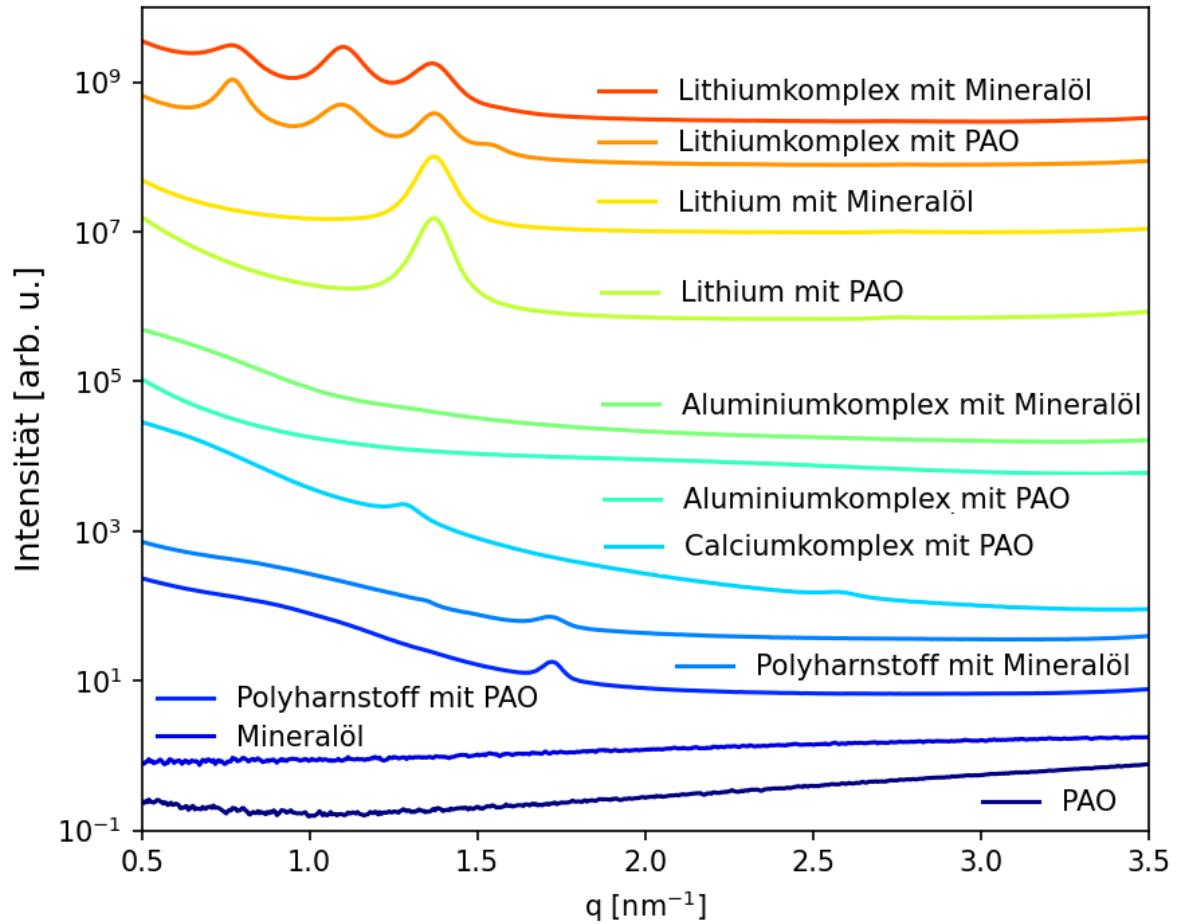


Abbildung 5.1: SAXS-Daten der neun untersuchten Hochleistungsfette bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck. Lithiumhaltige Fette zeigen ausgeprägte Bragg-Reflexe, die auf kristalline Ordnungen der Metallseifen im Nanometerbereich hinweisen. Lithiumfreie Fette weisen hingegen keine oder nur schwach ausgeprägte periodische Strukturen auf. Die dargestellten Intensitäten sind zur besseren Vergleichbarkeit vertikal versetzt.

Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit neun Hochleistungsfette untersucht: Vier lithiumhaltige Referenzsysteme sowie fünf lithiumfreie Alternativen. Die Auswahl basiert auf verschiedenen Verdickerarten und Basisölen (PAO vs. Mineralöl) und ist in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

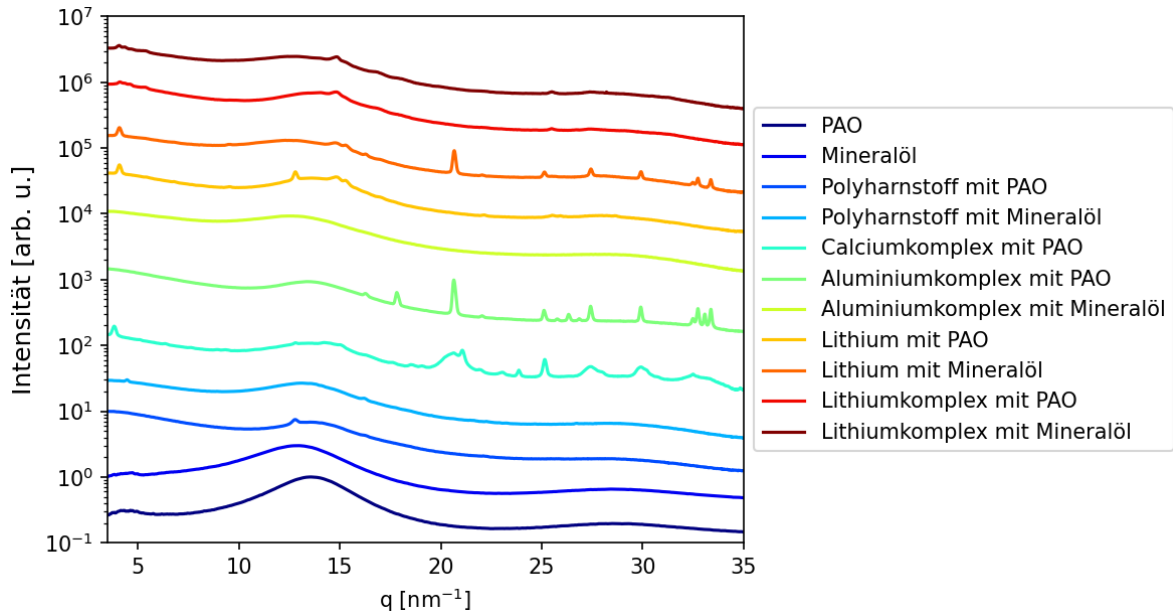


Abbildung 5.2: WAXS-Daten der neun untersuchten Hochleistungsfette bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck. Neben dem First Sharp Diffraction Peak (FSDP) der Basisöle und den breiteren Reflexen der Metallseifen treten bei hohen Streuvektoren zusätzliche scharfe Bragg-Reflexe auf, die auf kristalline Additive in den kommerziellen Fetten zurückzuführen sind. Diese Additiv-Reflexe werden in der vorliegenden Arbeit nicht zur strukturellen Analyse der Verdickersysteme herangezogen. Die Intensitäten sind zur besseren Übersicht vertikal versetzt.

SAXS- und WAXS-Messungen bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck (siehe Abbildung 5.1, Abbildung 5.2) zeigen klare strukturelle Unterschiede: Lithiumfette weisen im SAXS-Bereich deutliche Bragg-Reflexe auf – ein Indiz für Ordnungen der Verdickerstruktur. Lithiumfreie Fette zeigen hingegen kaum solche Reflexe, was auf eine geringere langreichweitige Ordnung schließen lässt. WAXS-Daten bestätigen das Bild: Lithiumfette zeigen scharfe Reflexionen, während lithiumfreie Alternativen breite, diffuse Streubereiche zeigen – typisch für teilkristalline oder amorphe Strukturen.

Darüber hinaus treten im Weitwinkelbereich bei mehreren der untersuchten Fette zusätzliche schmale und intensive Bragg-Reflexe bei hohen Streuvektoren auf. Diese Reflexe lassen sich nicht der Struktur des jeweiligen Metallseifen-Verdickers zuordnen, sondern sind auf feste, kristalline Additive zurückzuführen, die kommerziellen Hochleistungsfetten häufig zur gezielten Einstellung tribologischer und mechanischer Eigenschaften zugesetzt werden. Typische Vertreter solcher Additive sind unter anderem Calciumcarbonat (CaCO_3), Titandioxid (TiO_2), Polytetrafluorethylen (PTFE) oder Zinksulfid (ZnS), wobei insbesondere anorganische, hochkristalline Phasen wie CaCO_3 oder TiO_2 aufgrund ihres hohen Streukontrasts bereits bei geringen Konzentrationen ausgeprägte Beugungsmaxima im WAXS-Bereich verursachen können.

Die beobachteten Additiv-Reflexe zeichnen sich durch feste q -Positionen und eine hohe Druck- bzw. Temperaturstabilität aus und zeigen keine systematische Kopplung an die strukturellen Veränderungen der Verdickersysteme. Sie werden daher in der vorliegenden Arbeit konsequent von den strukturelevanten Streusignaturen der Me-

tallseifen getrennt betrachtet und nicht zur Interpretation der Verdicker-Mikrostruktur herangezogen.

5.3 Analyse der lithiumhaltigen Fette mit Mineralöl

Die Ergebnisse aus diesem Kapitel wurden in Lehninger et al. ([25]) veröffentlicht. Nachdem im vorherigen Abschnitt die Ausgangsstrukturen aller untersuchten Schmierfette anhand von SAXS- und WAXS-Daten bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck vorgestellt wurden, beginnt im Folgenden die detaillierte strukturelle Analyse. Den Ausgangspunkt bilden die lithiumhaltigen Fette, da diese sowohl in der industriellen Praxis als auch in der wissenschaftlichen Literatur eine zentrale Rolle spielen und als Referenzsystem für den Vergleich mit alternativen Verdickern dienen [5].

Fette auf Basis von Lithiumseifen, beispielsweise Lithium-12-hydroxystearat (12-HSA) als Verdickungsmittel, stellen mit einem Marktanteil von etwa 51 % den größten Anteil dar, während sogenannte Lithiumkomplexseifenfette, die einen erweiterten Temperaturbereich abdecken, einen Anteil von rund 20 % besitzen [5]. Lithiumkomplexseifen bestehen typischerweise aus einer Kombination von Fettsäure-Lithiumsalzen und einem Dicarbonsäure-Lithiumsalz, beispielsweise aus Dilithiumsebacat und Lithium-12-hydroxystearat. Aufgrund der langen Kohlenwasserstoffketten kristallisieren diese Seifen in stark asymmetrischen Einheitszellen, die häufig im Rahmen eines monoklinen Kristallsystems beschrieben werden. Charakteristisch sind dabei c-Achsen im Nanometerbereich, während die a- und b-Achsen nur wenige Ångström betragen [6].

Der Verdickungsmittelanteil liegt in kommerziellen Fetten in der Regel deutlich unter 30 Vol.-%, während das Basisöl den Hauptanteil ausmacht. In Gegenwart organischer Lösungsmittel bilden Metallseifen fibrillenartige Strukturen, die dem Fett seine gelartige Konsistenz verleihen [43]. Es wird angenommen, dass diese Fibrillen aus lamellaren Anordnungen bestehen, bei denen sich die Lithiumseifen mit ihrer c-Achse bevorzugt entlang der Fibrillenachse ausrichten [14].

In dieser Arbeit wurde die druck- und temperaturabhängige Struktur zweier lithiumhaltiger Fette untersucht: eines einfachen Lithiumfetts mit Lithium-12-hydroxystearat als einzigem Verdickungsmittel (LiG) sowie eines Lithiumkomplexfetts mit einer Mischung aus 12-HSA und Sebacinsäure im Verhältnis 2:1 (Mono- zu Dicarbonsäuren), bezeichnet als CLiG. Die Messungen wurden mittels SAXS und WAXS in Temperatur- und Druckbereichen durchgeführt, die den Bedingungen in industriellen Anwendungen wie Getrieben oder Lagern entsprechen. Typische Wälzlagerprüfungen (FE8 nach DIN 51819:2016-12 und FE9 nach DIN 51821-1:2016-07) umfassen Temperaturen von 100 °C bis 200 °C sowie Drücke von 1,2 kbar bis zu 10 kbar [38].

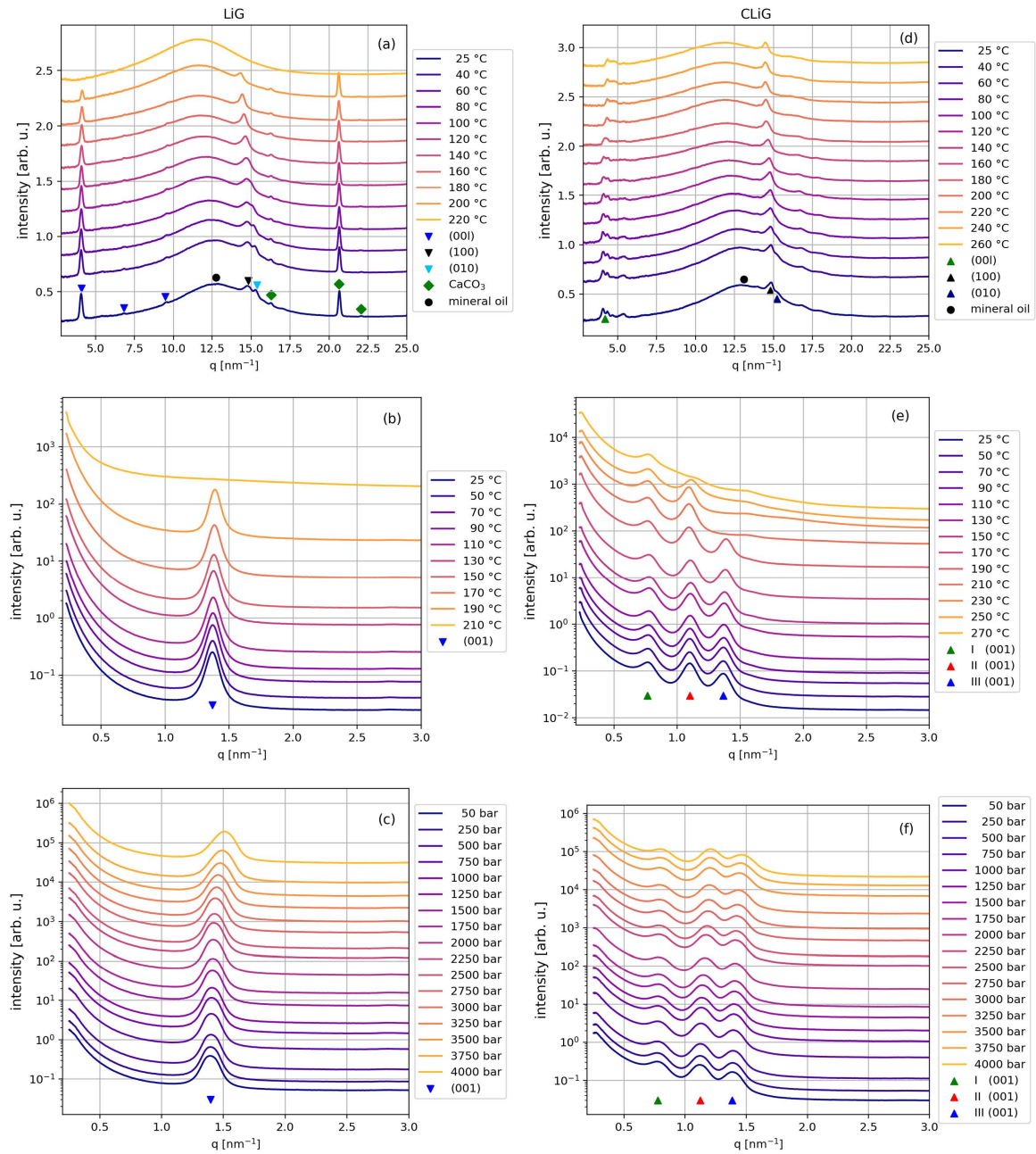


Abbildung 5.3: Temperaturabhängigkeit der im WAXS-Bereich gemessenen Beugungsmuster von LiG (a). Temperaturabhängigkeit (b) und Druckabhängigkeit (c) der SAXS-Muster von LiG. Die entsprechenden Ergebnisse für CLiG sind in (d), (e) bzw. (f) dargestellt. [25]

5.3.1 Strukturelles Verhalten von LiG und CLiG unter Temperatur- und Druckvariation

Abbildung 5.3 fasst die temperatur- und druckabhängigen SAXS- und WAXS-Messungen der beiden mineralölbasierten Lithium-Referenzfette LiG (links) und CLiG (rechts) zusammen [25]. Zur besseren Orientierung sind charakteristische Bragg-Reflexe durch

Marker hervorgehoben: Das nach unten gerichtete blaue Dreieck markiert den (001)-Reflex der lamellaren Struktur und entspricht damit unmittelbar dem periodischen Abstand entlang der c -Achse der Metallseifen. Im Fall von CLiG treten drei unterschiedliche (001)-Reflexe auf, die durch farblich unterschiedliche Marker (blau, rot und grün) gekennzeichnet sind und koexistierenden Phasen I, II und III zugeordnet werden.

In den temperatur- und druckabhängigen SAXS-Daten von LiG ist jeweils ein einzelner (001)-Reflex zu beobachten, dessen Position sich mit zunehmender Temperatur systematisch zu kleineren Streuvektoren und mit steigendem Druck zu größeren Streuvektoren verschiebt. Dieses Verhalten spiegelt die thermische Expansion bzw. die druckinduzierte Kompression der Einheitszelle entlang der c -Richtung wider und ist charakteristisch für ein Einkomponentensystem. Für CLiG zeigen die drei (001)-Reflexe ein phasenabhängiges Antwortverhalten, das sich in unterschiedlich starken Verschiebungen sowie in einem gestaffelten Verschwinden einzelner Phasen bei erhöhter Temperatur äußert.

Die temperaturabhängigen WAXS-Daten sind in Abbildung 5.3(a) und (d) dargestellt, während die temperatur- und druckabhängigen SAXS-Daten in Abbildung 5.3(b), (c) sowie (e), (f) gezeigt sind. Für die Indexierung der beobachteten Bragg-Reflexe wird – in Anlehnung an [25] – ein orthorhombisches Beschreibungsschema verwendet, da damit die Positionen der dominanten Reflexe mit minimaler Modellkomplexität konsistent erfasst werden können.

LiG zeigt ausgeprägte (001)- und (003)-Reflexionen des Lithiumhydroxystearat-Verdickers mit einer Gitterkonstante von $c = 4,58 \text{ nm}$ sowie (100)- und (010)-Reflexionen im WAXS-Bereich bei $q = 15,27 \text{ nm}^{-1}$ und $q = 14,81 \text{ nm}^{-1}$ (entsprechend $a = 0,411 \text{ nm}$ und $b = 0,425 \text{ nm}$). Zusätzlich ist der First Sharp Diffraction Peak (FSDP) des Basisöls bei $q \approx 12,5 \text{ nm}^{-1}$ sichtbar. Scharfe Bragg-Reflexe bei $q = 16,2 \text{ nm}^{-1}$, $q = 20,7 \text{ nm}^{-1}$ und $q = 22,1 \text{ nm}^{-1}$ werden kristallinen Additiven (hier: CaCO_3) zugeordnet [25]. Mit steigender Temperatur verschieben sich der FSDP und die (hk0)-Reflexionen – wie infolge der abnehmenden Dichte zu erwarten – zu kleineren q -Werten, während sich die (00l)-Reflexionen zu größeren q -Werten verschieben. Oberhalb von etwa 200°C verschwinden die (hk0)- und (00l)-Reflexionen, was auf das Schmelzen des Verdickers hinweist. Die CaCO_3 -Reflexe verschwinden ebenfalls bei hohen Temperaturen, was mit Sedimentation vereinbar ist [25]. Die bei niedrigen Temperaturen beobachtete Aufspaltung der (hk0)-Reflexe verschwindet ab etwa 120°C ; dies kann auf temperaturabhängige Orientierungs- bzw. Ordnungsänderungen der Kohlenwasserstoffketten des Verdickers zurückgeführt werden. Diese Änderungen verleihen der Elementarzelle durch eine zusätzlich OH-Gruppe in der Kette eine Asymmetrie, die durch thermische Bewegung aufgehoben wird.

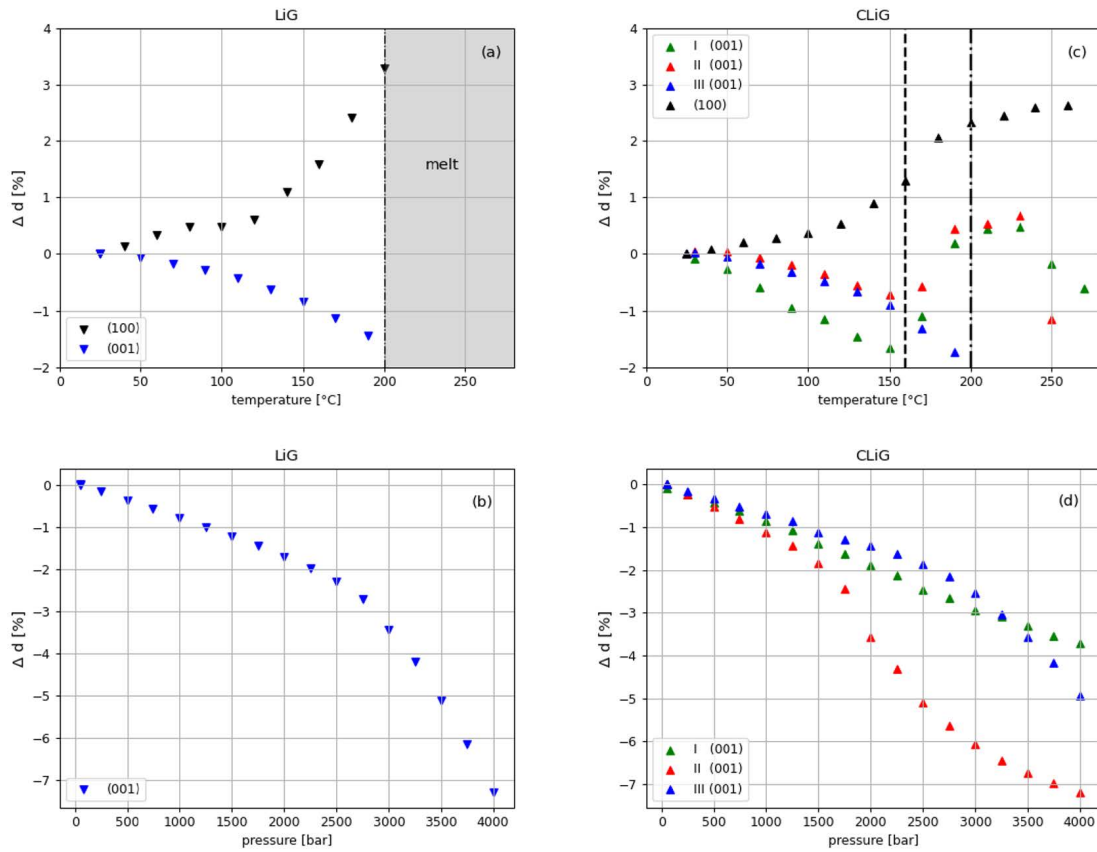


Abbildung 5.4: Relative Änderungen der Gitterebenen-Abstände von LiG (links) und CLiG (rechts) in Abhängigkeit von der Temperatur (oben) und dem Druck (unten). Die gestrichelten Linien und der schraffierte Bereich zeigen den Beginn des Schmelzprozesses und den Schmelzzustand von LiG sowie die Phase III von CLiG an. Die gestrichelte Linie in (c) zeigt den Beginn der Gitterausdehnung in c-Richtung an.[25]

CLiG zeigt keine Reflexionen kristalliner Additive, weist jedoch – neben dem FSDP des Basisöls – ein komplexeres Bragg-Peak-Muster als LiG auf. Eine detaillierte Betrachtung der temperaturabhängigen SAXS-Daten zeigt drei Periodizitäten mit $c_I = 8,17 \text{ nm}$, $c_{II} = 5,71 \text{ nm}$ und $c_{III} = 4,6 \text{ nm}$, die unterschiedliche Temperaturstabilitäten besitzen. Daraus folgt, dass die Lithiumsalze aus 12-HSA und Sebacinsäure in drei Phasen kristallisieren, wobei die Variation der Einheitszelle primär in c -Richtung erfolgt, während sich a und b nur geringfügig ändern. Letzteres wird durch die WAXS-Daten gestützt, die ein $(hk0)$ -Reflexionsmuster analog zu LiG zeigen (vgl. Tabelle 5.2). Phase III schmilzt zwischen 190°C und 210°C , Phase II zwischen 250°C und 270°C , während Phase I im untersuchten Temperaturbereich erhalten bleibt. Zusätzlich erscheint eine Reflexion bei $q \approx 1,6 \text{ nm}^{-1}$, die bei niedrigen Temperaturen durch die starke Intensität der Phase III überdeckt sein kann [25]. Phase III weist vergleichbare Gitterparameter und eine ähnliche Schmelztemperatur wie LiG auf, was die Zuordnung zu Lithiumhydroxystearat unterstützt.

Die in Abbildung 5.3(c) und (f) dargestellten SAXS-Messungen unter Druck zeigen eine Verschiebung der Bragg-Reflexe zu größeren q -Werten, entsprechend einer Kompression entlang der c -Achse. Das Kompressionsverhalten ist jedoch nichtlinear und

unterscheidet sich deutlich zwischen den drei Phasen von CLiG. Um die strukturellen Änderungen quantitativ auszuwerten, wurden die Bragg-Reflexe mit einer Pearson-VII-Funktion angepasst und die relative Änderung der d-Abstände gegenüber dem Wert bei Umgebungsbedingungen als Δd in Abbildung 5.4 dargestellt. Die bei Raumtemperatur bestimmten Gitterparameter sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Tabelle 5.2: Gitterabstände der Verdickungsmittel in beiden Fetten, bestimmt bei Raumtemperatur..

Grease	a (nm)	b (nm)	c_I (nm)	c_{II} (nm)	c_{III} (nm)
LiG	$0,425 \pm 0,003$	$0,411 \pm 0,003$	–	–	$4,58 \pm 0,03$
CLiG	$0,423 \pm 0,003$	$0,412 \pm 0,003$	$8,17 \pm 0,06$	$5,71 \pm 0,04$	$4,61 \pm 0,03$

5.4 Analyse der lithiumhaltigen Fette mit Polyalphaolefin

5.4.1 WAXS: Strukturelles Verhalten von LiG PAO unter Druckvariation

Abbildung 5.5 zeigt die druckabhängigen WAXS-Diffraktogramme des lithiumseifenbasierten Fetts LiG in Polyalphaolefin (PAO) im Druckbereich von Umgebungsdruck bis 4000 bar. Im untersuchten Streuvektorbereich treten mehrere scharfe Bragg-Reflexe auf, die der kristallinen Struktur des Lithium-12-hydroxystearat-Verdickers zuzuordnen sind.

Ein dominanter Bragg-Reflex ist bei $q \approx 4 \text{ nm}^{-1}$ sichtbar. Dieser Reflex verschiebt sich mit zunehmendem Druck kontinuierlich zu höheren Streuvektoren. Ab Drücken von etwa 3250 bar ist eine Aufspaltung dieses Reflexes erkennbar. Schwächere Reflexe bei höheren q -Werten lassen sich als höhere Ordnungen desselben Reflexsystems identifizieren. Da in dem betreffenden q -Bereich ebenfalls Reflexe aus der Probenumgebung beobachtet werden (Polyimidfenster der Probenhalter) können keine genaueren Aussagen über die Natur der Aufspaltung getroffen werden.

Im Bereich um $q \approx 15 \text{ nm}^{-1}$ treten zwei weitere Bragg-Reflexe auf, die ebenfalls mit steigendem Druck zu höheren q -Werten verschoben werden. Mit zunehmendem Druck vergrößert sich zudem der Abstand zwischen diesen beiden Reflexpositionen. Dieses Verhalten ist über den gesamten untersuchten Druckbereich reproduzierbar.

Zusätzlich ist im mittleren q -Bereich ein breites Streusignal des PAO-Grundöls erkennbar, dessen Maximum sich mit zunehmendem Druck ebenfalls zu höheren Streuvektoren verschiebt. Dieses Verhalten entspricht einer druckinduzierten Verkürzung der charakteristischen Abstände im Grundöl. Ein schmaler, positionsstabiler Reflex bei $q \approx 12,8 \text{ nm}^{-1}$ kann einem PTFE-haltigen Additiv zugeordnet werden (PTFE-(100)-Reflex, $d \approx 0,49 \text{ nm}$) [39]. Dieser Additivreflex zeigt im untersuchten Druckbereich keine messbare Positionsänderung.

Nach der Druckentlastung (50r) stimmen die Reflexpositionen weitgehend mit den Ausgangsmessungen überein, was auf eine überwiegend reversible strukturelle Antwort des Systems auf hydrostatischen Druck hinweist.

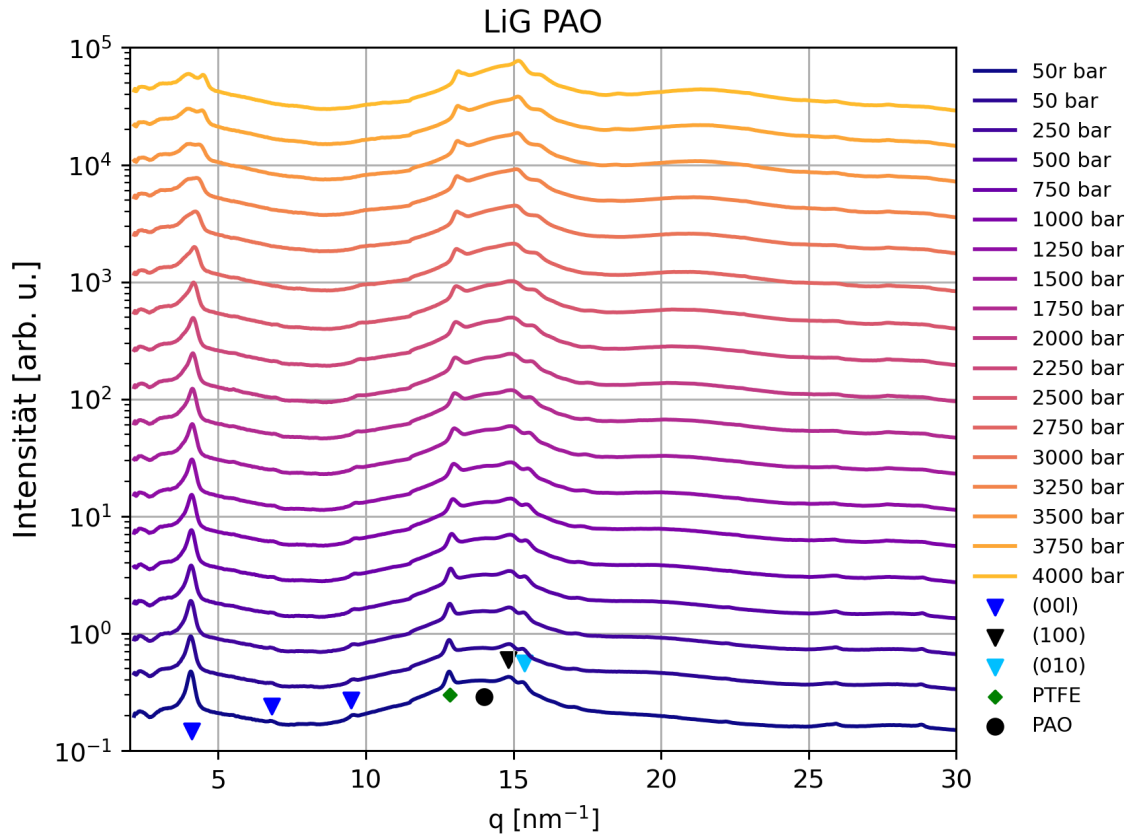


Abbildung 5.5: Druckabhängige WAXS-Daten des lithiumseifenbasierten Fetts LiG in Polyalphaolefin (PAO) im Bereich von Umgebungsdruck bis 4000 bar. Weitere Reflexe im Bereich um $q \approx 15 \text{ nm}^{-1}$ verschieben sich systematisch und driften auseinander. Das breite Streusignal des PAO-Grundöls verschiebt sich ebenfalls zu höheren q -Werten. Ein druckunabhängiger Reflex eines PTFE-haltigen Additivs bei $q \approx 12.8 \text{ nm}^{-1}$ ist gekennzeichnet.

Die beobachteten Reflexpositionen und deren Druckabhängigkeit stehen in guter Übereinstimmung mit WAXS-Untersuchungen an lithiumseifenbasierten Fetten, wie sie unter anderem von Lehninger et al. berichtet wurden. Dort wurde LiG in Mineralöl unter Temperaturvariation untersucht; trotz unterschiedlicher Randbedingungen zeigen sich vergleichbare kristalline Reflexpositionen und charakteristische strukturelle Signaturen des Lithiumseifen-Verdickers.

Zusammenfassend zeigen die WAXS-Daten, dass LiG in PAO unter hydrostatischem Druck bis 4000 bar eine klar ausgeprägte kristalline Struktur beibehält. Die druckinduzierte strukturelle Anpassung äußert sich in systematischen Verschiebungen und einer Aufspaltung einzelner Bragg-Reflexe, während keine Hinweise auf einen Verlust der kristallinen Ordnung oder auf irreversible strukturelle Veränderungen beobachtet werden.

5.4.2 WAXS: Strukturelles Verhalten von CLiG PAO unter Druckvariation

Abbildung 5.6 zeigt die druckabhängigen WAXS-Daten des Lithiumkomplexfetts CLiG in Polyalphaolefin (PAO) im Druckbereich von Umgebungsdruck bis 4000 bar. Im untersuchten Streuvektorbereich treten mehrere scharfe Bragg-Reflexe auf, die der kristallinen Struktur des Lithiumkomplex-Verdickers zuzuordnen sind. Die Lage der Reflexe entspricht in ihrer grundsätzlichen Charakteristik den für Lithiumkomplexseifen bekannten Beugungsmustern, wie sie unter anderem von Lehninger et al. beschrieben wurden.

Im Bereich um $q \approx 15 \text{ nm}^{-1}$ treten zwei weitere Bragg-Reflexe auf, die den (100)- und (010)-Reflexen der kristallinen Lithiumkomplexstruktur zugeordnet werden können. Auch diese Reflexe verschieben sich mit steigendem Druck systematisch zu höheren q -Werten. Gleichzeitig vergrößert sich der Abstand zwischen beiden Reflexpositionen.

Zusätzlich ist ein breites Streusignal des PAO-Grundöls erkennbar, dessen Maximum sich mit zunehmendem Druck ebenfalls zu höheren Streuvektoren verschiebt. Dieses Verhalten ist über den gesamten untersuchten Druckbereich reproduzierbar. Scharfe Bragg-Reflexe, die eindeutig kristallinen Additiven zugeordnet werden könnten, sind in den vorliegenden Diffraktogrammen nicht zu erkennen.

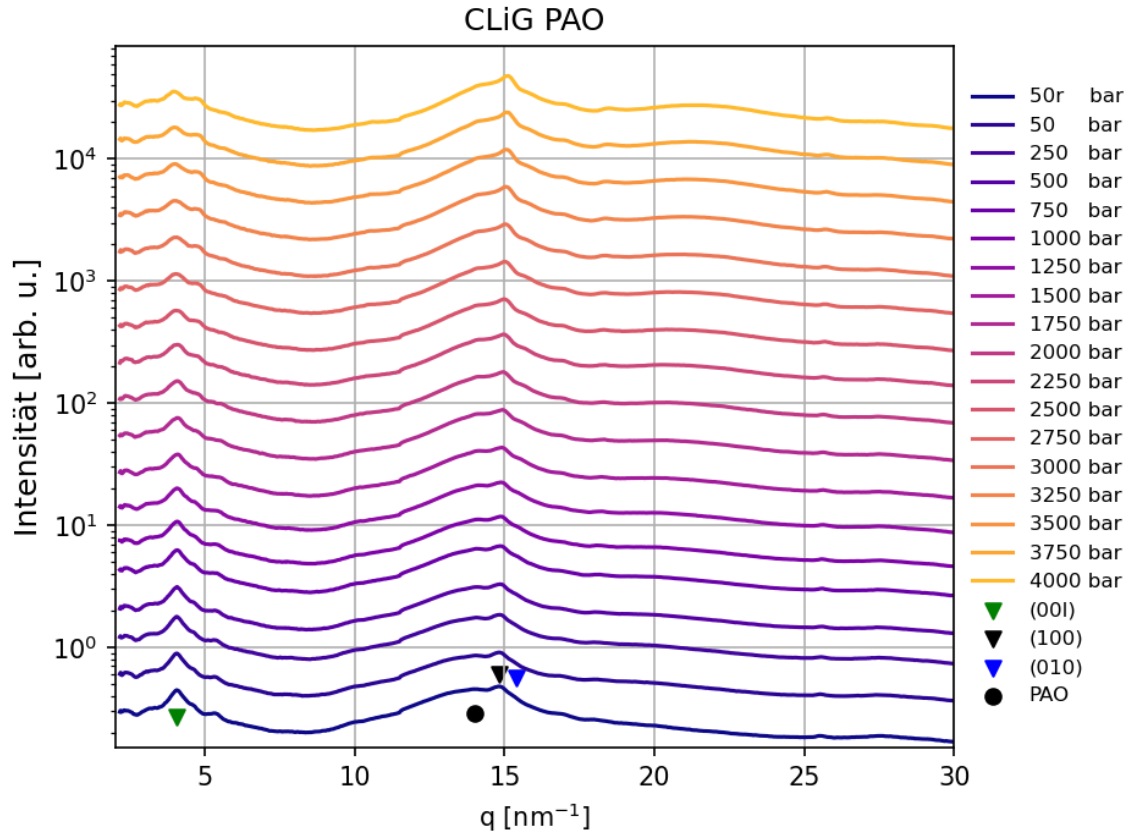


Abbildung 5.6: Druckabhängige WAXS-Diffraktogramme des Lithiumkomplexfetts CLiG in Polyalphaolefin (PAO) im Bereich von Umgebungsdruck bis 4000 bar. Der (00l)-Reflex bei $q \approx 4 \text{ nm}^{-1}$ verschiebt sich mit zunehmendem Druck zu höheren q -Werten. Weitere Bragg-Reflexe im Bereich um $q \approx 15 \text{ nm}^{-1}$ verschieben sich systematisch. Das breite Streusignal des PAO-Grundöls zeigt eine druckinduzierte Verschiebung zu höheren Streuvektoren.

Nach der Druckentlastung (50r) stimmen die beobachteten Reflexpositionen weitgehend mit den Ausgangsmessungen überein, was auf eine überwiegend reversible strukturelle Antwort des CLiG-Systems auf hydrostatischen Druck hinweist.

Die beobachteten Reflexpositionen und deren Druckabhängigkeit stehen in guter Übereinstimmung mit WAXS-Untersuchungen an CLiG-Systemen, wie sie von Lehninger et al. berichtet wurden. Dort wurde CLiG in Mineralöl unter Temperaturvariation untersucht; trotz der unterschiedlichen Randbedingungen zeigen sich vergleichbare kristalline Signaturen des Lithiumkomplex-Verdickers.

Zusammenfassend zeigen die WAXS-Daten, dass CLiG in PAO unter hydrostatischem Druck bis 4000 bar eine klar ausgeprägte kristalline Struktur beibehält. Die druckinduzierte strukturelle Anpassung äußert sich in systematischen Reflexverschiebungen und einer Aufspaltung einzelner Bragg-Reflexe, ohne dass Hinweise auf irreversible strukturelle Veränderungen beobachtet werden.

5.4.3 WAXS: Strukturelles Verhalten von CLiG PAO unter Temperaturvariation

Abbildung 5.7 zeigt die temperaturabhängigen WAXS-Diffraktogramme des Lithiumkomplexfetts CLiG in Polyalphaolefin (PAO) im Temperaturbereich von 25 °C bis 260 °C. Im untersuchten Streuvektorbereich treten mehrere scharfe Bragg-Reflexe auf, die der kristallinen Struktur des Lithiumkomplex-Verdickers zugeordnet werden können. Die beobachteten Reflexpositionen entsprechen in ihrer grundsätzlichen Lage den für Lithiumkomplexseifen bekannten Beugungsmustern.

Ein markanter Bragg-Reflex ist bei $q \approx 4 \text{ nm}^{-1}$ sichtbar und kann dem (00 l)-Reflexsystem zugeordnet werden. Mit steigender Temperatur verschiebt sich dieser Reflex systematisch zu höheren Streuvektoren. Im mittleren q -Bereich sind zwei weitere Bragg-Reflexe bei $q \approx 14\text{--}15 \text{ nm}^{-1}$ erkennbar, die den (100)- und (010)-Reflexen der kristallinen Lithiumkomplexstruktur zugeordnet werden können. Diese beiden Reflexe verschieben sich mit zunehmender Temperatur zu kleineren Streuvektoren.

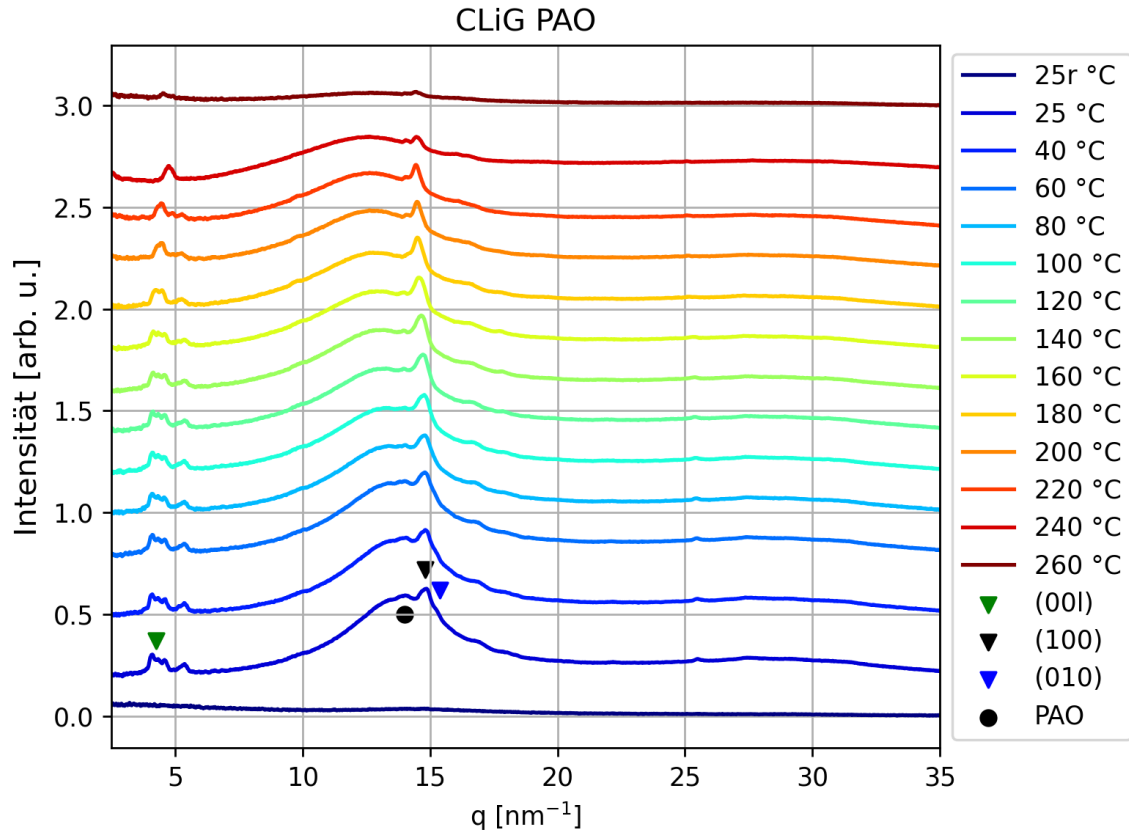


Abbildung 5.7: Temperaturabhängige WAXS-Diffraktogramme des Lithiumkomplexfetts CLiG in Polyalphaolefin (PAO) im Bereich von 25 °C bis 260 °C. Der (00 l)-Reflex bei $q \approx 4 \text{ nm}^{-1}$ verschiebt sich mit steigender Temperatur zu höheren Streuvektoren, während die (100)- und (010)-Reflexe im Bereich um $q \approx 14\text{--}15 \text{ nm}^{-1}$ sowie das breite PAO-Streusignal zu kleineren q -Werten wandern. Oberhalb von etwa 240 °C wird das ursprüngliche Streubild nach Abkühlung nicht wieder erreicht.

Zusätzlich ist ein breites Streusignal des PAO-Grundöls sichtbar, dessen Maximum sich mit steigender Temperatur ebenfalls zu kleineren q -Werten verschiebt. Scharfe Bragg-Reflexe, die eindeutig kristallinen Additiven zugeordnet werden könnten, sind im gesamten Temperaturbereich nicht zu erkennen.

Bei Temperaturen oberhalb von etwa 240 °C ist eine deutliche Veränderung des Streubildes zu beobachten. Die charakteristischen Bragg-Reflexe der Lithiumkomplexstruktur sind in diesem Temperaturbereich nicht mehr in vergleichbarer Form ausgeprägt. Nach dem anschließenden Abkühlen auf Raumtemperatur (25r) wird das ursprüngliche Streubild nicht wieder erreicht, was auf eine irreversible strukturelle Veränderung des Systems bei hohen Temperaturen hinweist.

Insgesamt zeigen die temperaturabhängigen WAXS-Daten, dass CLiG in PAO bei moderaten Temperaturen eine klar ausgeprägte kristalline Struktur aufweist. Mit steigender Temperatur verschieben sich die beobachteten Bragg-Reflexe richtungsabhängig. Oberhalb von etwa 240 °C tritt eine irreversible Veränderung des Systems auf.

5.4.4 WAXS: Strukturelles Verhalten von LiG PAO unter Temperaturvariation

Die temperaturabhängigen WAXS-Messungen von Lithium Grease (LiG) Polyalphaolefin (PAO) im Bereich von 25 °C bis 260 °C zeigen mehrere charakteristische Bragg-Reflexe im Bereich $q \approx 4\text{--}20\text{ nm}^{-1}$ (Abb. 5.8). Der niederwinklige Reflex bei $q \approx 4\text{ nm}^{-1}$ ist dem (00 l)-Reflexsystem zuzuordnen und steht mit der periodischen Stapelung der Lithiumseife entlang der c -Achse in Verbindung. Zusätzlich treten im Bereich $q \approx 15\text{ nm}^{-1}$ zwei nahe beieinanderliegende Reflexe auf, die der lateralen Kettenpackung in der orthorhombischen Zelle (hier als (100) und (010) bezeichnet) zugeordnet werden. Weiterhin ist ein schmaler Reflex bei $q \approx 12,8\text{ nm}^{-1}$ erkennbar, der einem PTFE-Additiv zugeordnet wird.

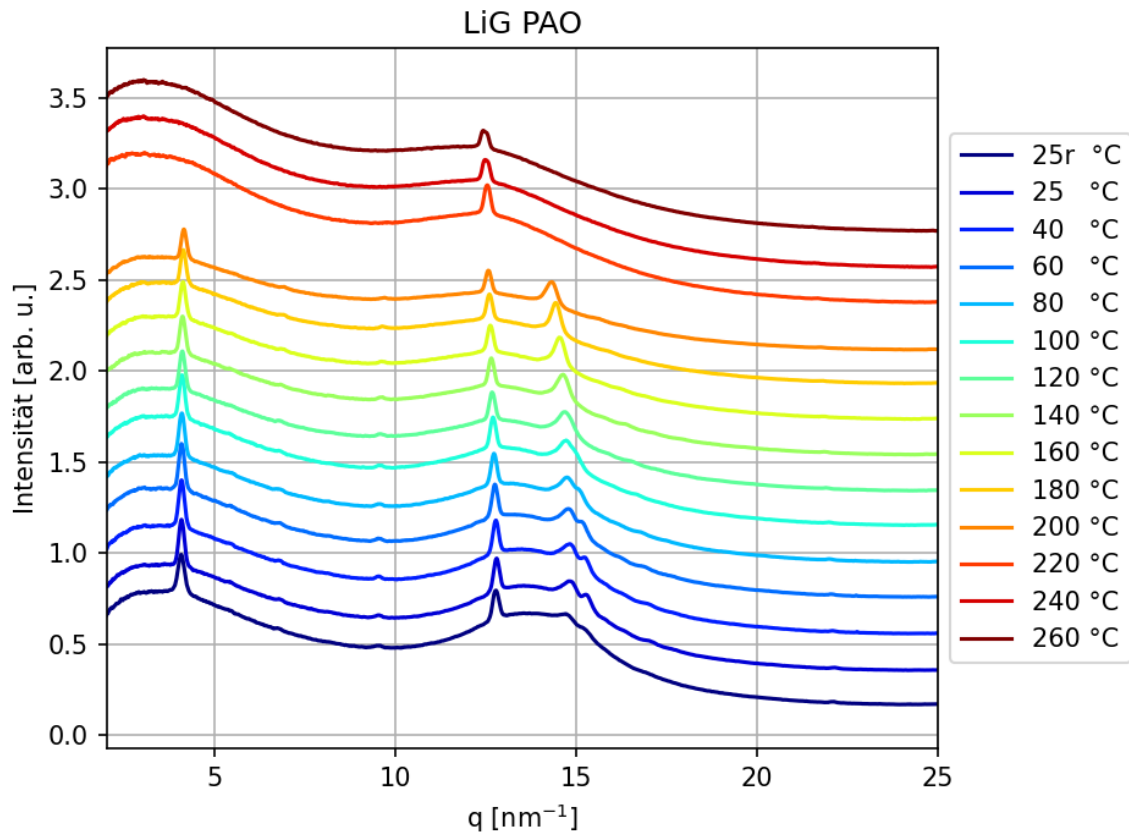


Abbildung 5.8: Temperaturabhängige WAXS-Daten von LiG PAO zwischen 25 °C und 260 °C. Sichtbar sind der (00*l*)-Reflex der Lithiumseife bei $q \approx 4 \text{ nm}^{-1}$, die lateralen Reflexe (100)/(010) bei $q \approx 15 \text{ nm}^{-1}$ sowie ein Additivreflex von PTFE bei $q \approx 12,8 \text{ nm}^{-1}$. Oberhalb von etwa 200 °C verlieren die (100)/(010)-Reflexe deutlich an Intensität.

Da das PAO im betrachteten Bereich einen ausgeprägten Streubeitrag liefert, wurde zur genaueren Bestimmung der Peakpositionen eine Untergrundkorrektur durchgeführt: Ein Polynom höherer Ordnung wurde an das Messsignal angepasst und anschließend von den Rohdaten subtrahiert. Die so extrahierten, überwiegend scharfen Reflexanteile sind in Abb. 5.9 dargestellt und erlauben eine eindeutigere Identifikation der LiG- und Additiv-Reflexe.

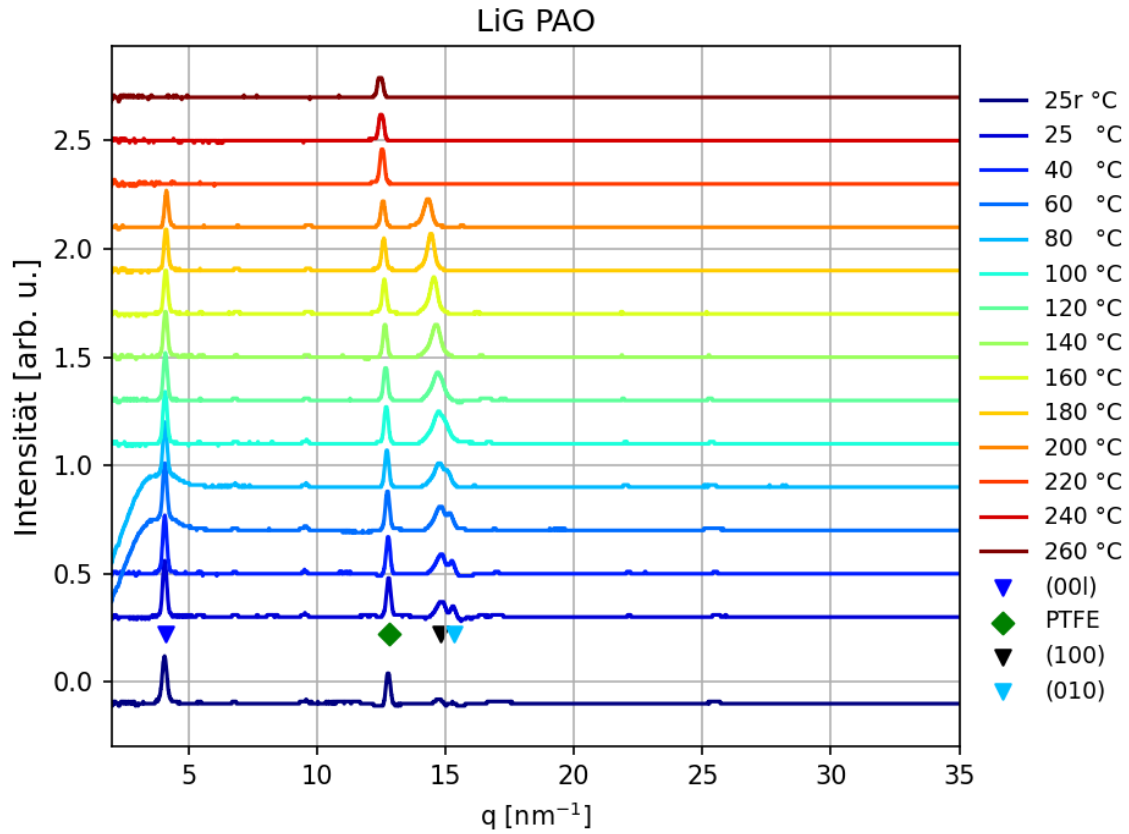


Abbildung 5.9: Untergrundkorrigierte Darstellung der temperaturabhängigen WAXS-Daten von LiG/PAO: Der Beitrag des PAO wurde durch Fit eines Polynoms höherer Ordnung an die Rohdaten und anschließende Subtraktion entfernt, sodass die scharfen Bragg-Reflexe (u. a. (00l), (100), (010) sowie PTFE bei $q \approx 12,8 \text{ nm}^{-1}$) zur präziseren Positionsbestimmung isoliert sichtbar sind.

Mit steigender Temperatur zeigen die Reflexe ein unterschiedliches Verhalten. Die (100)/(010)-Reflexe im Bereich um $q \approx 15 \text{ nm}^{-1}$ verschieben sich zu kleineren q -Werten, was einer thermischen Expansion der entsprechenden Gitterabstände entspricht. Im Gegensatz dazu verschiebt sich der (00l)-Reflex bei $q \approx 4 \text{ nm}^{-1}$ leicht zu höheren q -Werten, was auf eine geringe Kontraktion des zugehörigen Abstands entlang der c-Achse hinweist. Der PTFE-Reflex zeigt demgegenüber lediglich eine schwache Temperaturabhängigkeit.

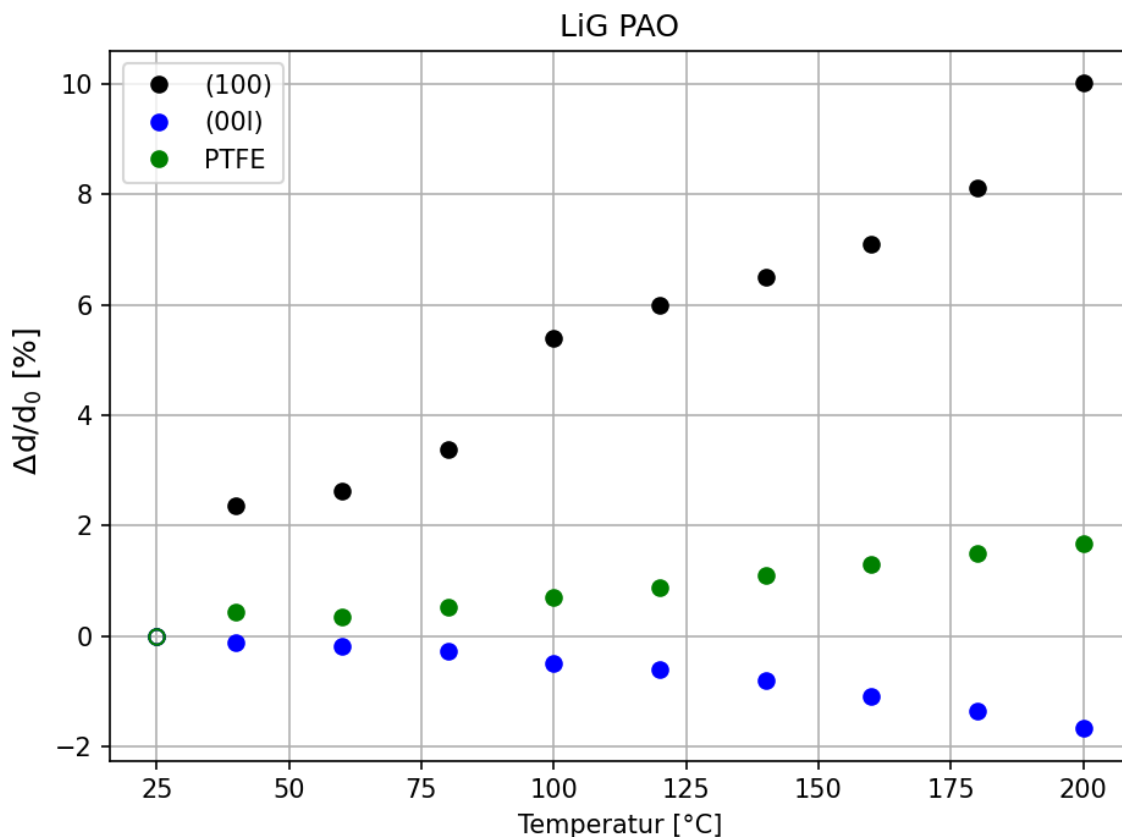


Abbildung 5.10: Relative Änderung der aus den WAXS-Peakpositionen berechneten Gitterabstände $\Delta d/d$ ausgewählter Reflexe von LiG in PAO. Der laterale (100)-Abstand nimmt mit steigender Temperatur bis zur Strukturauflösung um bis zu $\sim 10\%$ zu. Der (00l)-Abstand zeigt eine leichte Abnahme (bis $\sim 2\%$), was eine anisotrope thermische Antwort der Lithiumseifenstruktur widerspiegelt.

Oberhalb von etwa 200 °C verlieren die (100)/(010)-Reflexe deutlich an Intensität und sind bei höheren Temperaturen nicht mehr eindeutig nachweisbar, was auf eine thermische Destabilisierung bzw. Auflösung der lateralen Kettenpackung hinweist. Im Vergleich der Messungen vor und nach dem Heizzyklus (25 °C vs. 25r) ist zudem eine veränderte Intensitätsverteilung erkennbar, was auf eine nicht vollständig reversible strukturelle Änderung schließen lässt.

Die aus den Peakpositionen berechneten relativen Änderungen der Gitterabstände $\Delta d/d$ sind in Abb. 5.10 zusammengefasst. Dabei zeigt der (100)-Reflex bis zum Einsetzen der Auflösung eine Zunahme des zugehörigen Abstands um bis zu $\sim 10\%$. Der (00l)-Abstand nimmt dagegen geringfügig ab (bis etwa $\sim 2\%$), was die anisotrope thermische Antwort der Lithiumseifenstruktur in PAO unterstreicht.

5.4.5 SAXS: Strukturelles Verhalten von CLiG PAO unter Druckvariation

Die SAXS-Messungen des Lithiumkomplexfetts CLiG Polyalphaolefin (PAO) unter hydrostatischer Druckbelastung bis 4000 bar sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Im un-

tersuchten Streuvektorbereich von $q \approx 0.3$ bis 1.6 nm^{-1} treten drei klar ausgeprägte Bragg-Reflexe auf, die den (001)-Reflexen dreier koexistierender Phasen zuzuordnen sind. Dieses Mehrphasenverhalten stimmt qualitativ mit den SAXS-Ergebnissen der Referenzstudie von Lehninger *et al.* überein (vgl. Abb. 1(f) in [25]).

Bei Umgebungsdruck sind die drei (001)-Reflexe bei etwa $q \approx 0.72 \text{ nm}^{-1}$, 1.03 nm^{-1} und 1.30 nm^{-1} lokalisiert, was Gitterebenenabstände von $d \approx 8.7 \text{ nm}$, 6.1 nm und 4.8 nm entspricht. Die gleichzeitige Existenz mehrerer Abstände weist auf die Koexistenz strukturell unterschiedlicher Lithiumkomplexphasen hin, die auf verschiedene Koordinations- und Stapelungszustände innerhalb des Verdickers zurückgeführt werden können.

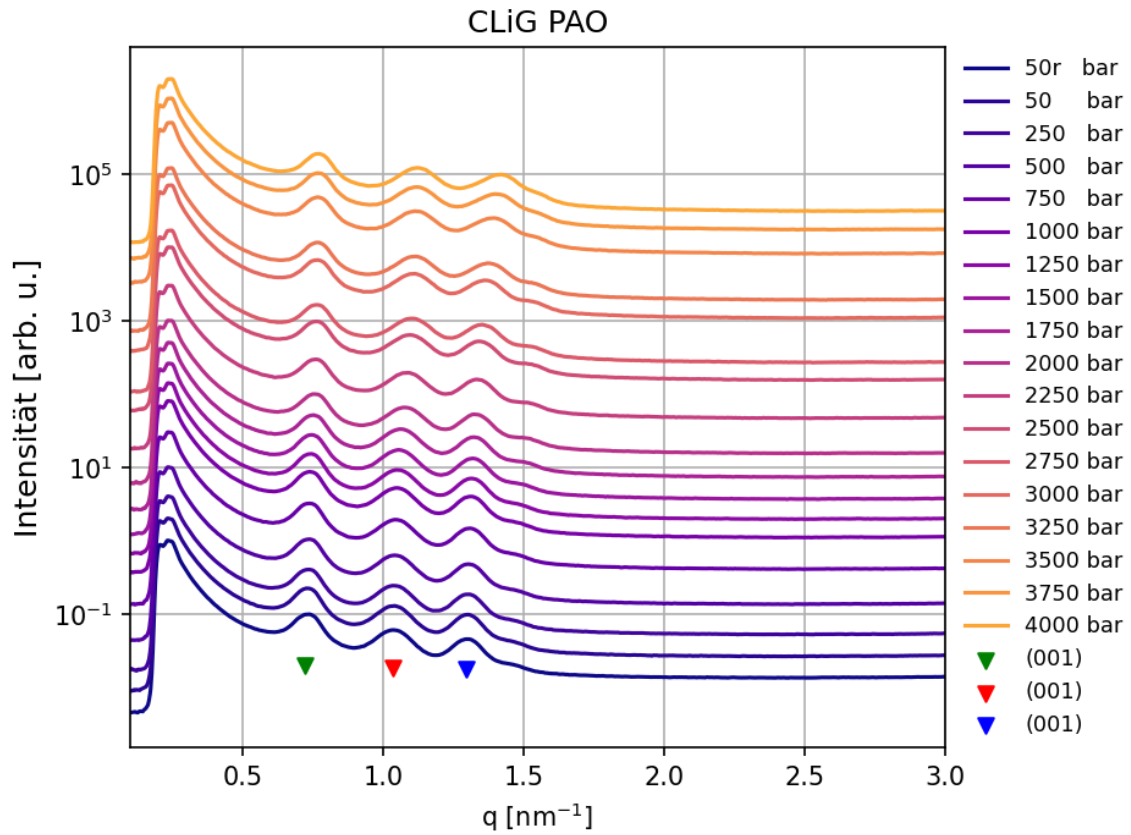


Abbildung 5.11: Druckabhängige SAXS-Daten des CLiG/PAO im Bereich von 1 bar bis 4000 bar. Es sind drei (001)-Bragg-Reflexe erkennbar, die koexistierenden kristallinen Phasen mit unterschiedlichen Schichtabständen entsprechen (grün: $q \approx 0.72 \text{ nm}^{-1}$, rot: $q \approx 1.03 \text{ nm}^{-1}$, blau: $q \approx 1.30 \text{ nm}^{-1}$). Alle drei Reflexe verschieben sich mit zunehmendem Druck zu höheren q -Werten, was auf eine druckinduzierte Kompression der Struktur hinweist. Nach der Druckentlastung (50r) zeigt sich eine weitgehend reversible Strukturantwort.

Mit zunehmendem Druck verschieben sich alle drei (001)-Reflexe systematisch zu höheren Streuvektoren, was einer kontinuierlichen Verringerung der zugehörigen Abstände entspricht. Dieses Verhalten belegt eine druckinduzierte Kompression der Einheitszellen, während die grundlegende Schichtstruktur über den gesamten untersuchten

Druckbereich erhalten bleibt. Nach der Druckentlastung (50r) kehren die Reflexpositionen weitgehend in ihre Ausgangslage zurück, was auf eine überwiegend reversible mechanische Antwort des Systems hinweist.

Die aus den Peakpositionen berechneten relativen Änderungen der periodischen Abstände $\Delta d/d_0$ sind in Abbildung 5.12 zusammengefasst. Bis zu Drücken von etwa 2000 bar zeigen alle drei Phasen ein ähnliches Kompressionsverhalten. Bei höheren Drücken differenziert sich die strukturelle Antwort deutlich: Die Phase mit dem (001)-Reflex bei $q \approx 1.03 \text{ nm}^{-1}$ zeigt die stärkste Kompression, während die Phase bei $q \approx 0.72 \text{ nm}^{-1}$ eine intermediäre Druckempfindlichkeit aufweist. Der (001)-Reflex bei $q \approx 1.30 \text{ nm}^{-1}$ bleibt bis etwa 2750 bar vergleichsweise stabil, erfährt jedoch bei höheren Drücken die stärkste relative Abnahme des Schichtabstands und erreicht bei 4000 bar eine Reduktion von nahezu 10 %.

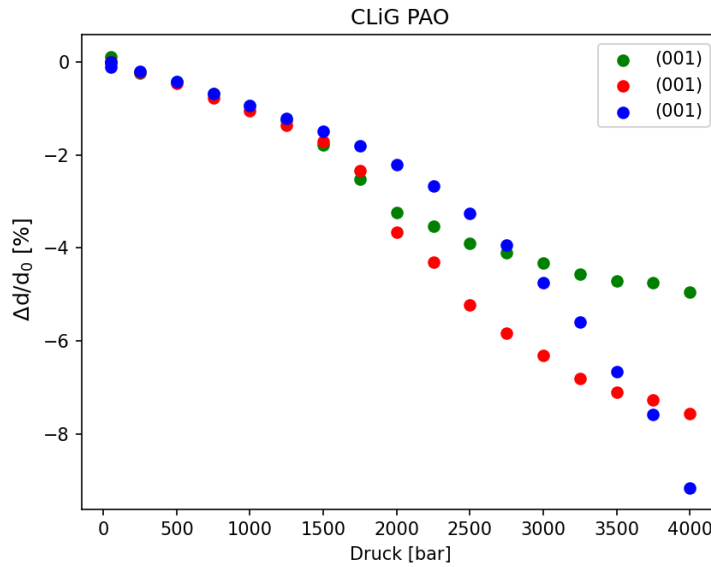


Abbildung 5.12: Relative Änderung der Abstände $\Delta d/d_0$ der drei (001)-Reflexe von CLiG in PAO in Abhängigkeit vom Druck. Die Farb- und Marker-Kodierung entspricht den in Abbildung 5.11 markierten Reflexen. Bis etwa 2000 bar zeigen alle Phasen ein vergleichbares Kompressionsverhalten, während sich bei höheren Drücken eine deutliche Differenzierung ergibt: Die Phase bei $q \approx 1.30 \text{ nm}^{-1}$ (blau) erfährt oberhalb von 2750 bar die stärkste relative Abstandsreduktion und erreicht bei 4000 bar eine Kompression von nahezu 10 %.

Die unterschiedliche Druckabhängigkeit der drei (001)-Reflexe unterstreicht die strukturelle Heterogenität des CLiG-Systems. Insgesamt zeigen die SAXS-Daten, dass das Lithiumkomplexfett in PAO eine hohe mechanische Stabilität besitzt, wobei die kristalline Grundstruktur des Verdickers auch unter extremen Drücken erhalten bleibt, jedoch mit phasenabhängiger Kompressibilität reagiert.

5.4.6 SAXS: Strukturelles Verhalten von LiG PAO unter Druckvariation

Die druckabhängigen SAXS-Messungen des Lithiumfett-Systems LiG/ Polyalphaolefin (PAO) sind in Abbildung 5.13 für Drücke zwischen 1 bar und 4000 bar dargestellt. Über den gesamten untersuchten Druckbereich ist ein ausgeprägter Bragg-Reflex bei $q \approx 1.45 \text{ nm}^{-1}$ zu beobachten, der dem (001)-Reflex der Struktur des Lithium-12-hydroxystearat-Verdickers zugeordnet werden kann. Dieser Reflex entspricht bei Umgebungsdruck einem mittleren Schichtabstand von etwa $d \approx 4.3 \text{ nm}$. Mit zunehmendem

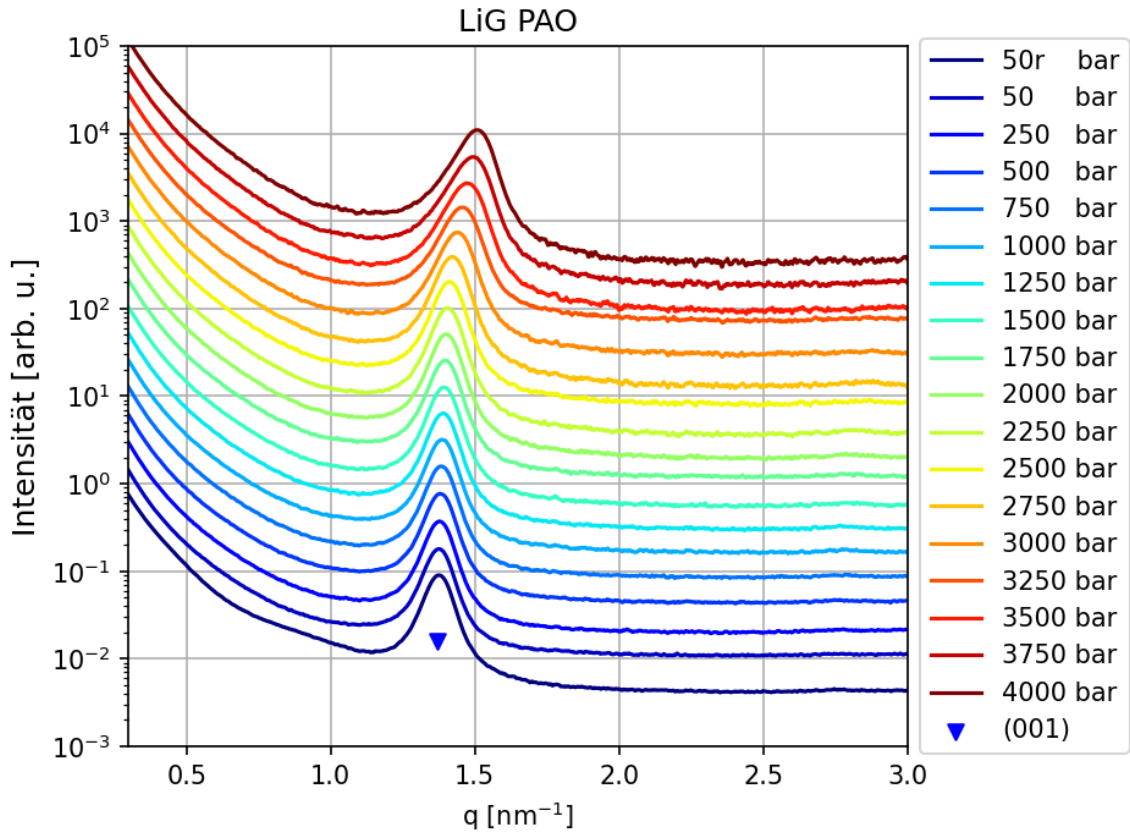


Abbildung 5.13: Druckabhängige SAXS-Daten von LiG/PAO bei Drücken zwischen 1 bar und 4000 bar. Der dominante (001)-Reflex der Struktur verschiebt sich mit steigendem Druck kontinuierlich zu höheren q -Werten, was auf eine reversible Kompression der Abstände hinweist.

Druck verschiebt sich der (001)-Reflex kontinuierlich und reversibel zu höheren Streuvektoren, was auf eine fortschreitende Kompression der Abstände hinweist. Die klare Ausprägung des Reflexes über den gesamten Druckbereich zeigt, dass die grundlegende Ordnung auch bei hohen hydrostatischen Drücken erhalten bleibt und keine druckinduzierten Phasenumwandlungen auftreten.

Die aus den Peakpositionen berechnete relative Änderung des Abstands $\Delta d/d_0$ ist in Abbildung 5.14 dargestellt. Bis etwa 1000 bar ist lediglich eine geringe Reduktion des Schichtabstands von unter 2 % zu beobachten. Oberhalb von etwa 2000 bar nimmt die

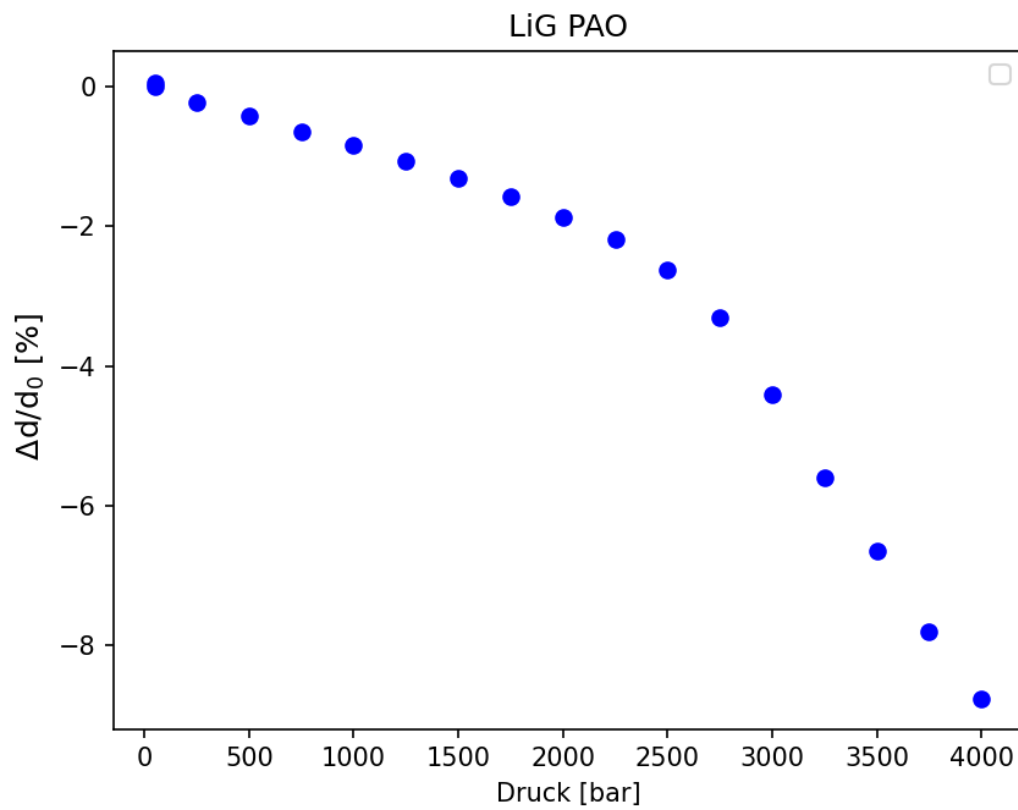


Abbildung 5.14: Relative Änderung des Schichtabstands $\Delta d/d_0$ von LiG/PAO in Abhängigkeit vom Druck, bestimmt aus der Position des (001)-Reflexes. Bei 4000 bar beträgt die Reduktion des Schichtabstands nahezu 10 % und liegt damit über den für LiG in Mineralöl berichteten Werten [25].

Kompression deutlich zu, sodass bei 4000 bar eine Gesamtreduktion des Abstands von nahezu 10 % erreicht wird. Damit zeigt LiG in PAO eine etwas höhere Kompressibilität als das im Literaturreferenzsystem von Lehninger *et al.* untersuchte LiG in Mineralöl, für das unter vergleichbaren Bedingungen eine Reduktion von etwa 7.3 % berichtet wurde [25].

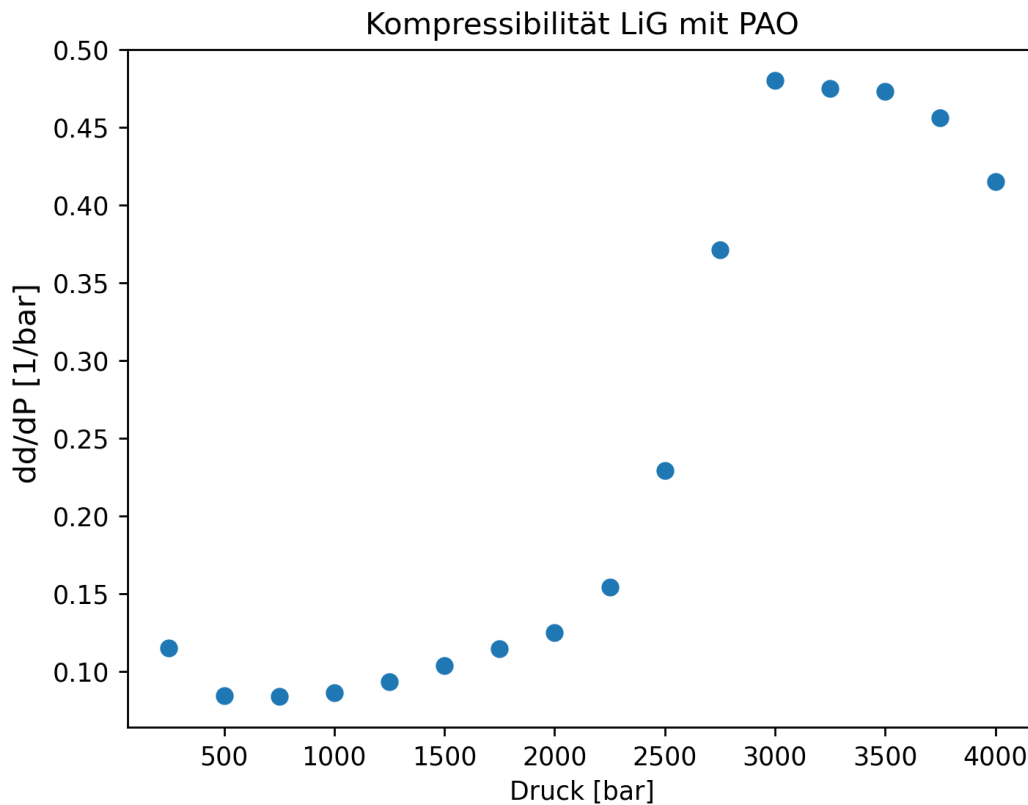


Abbildung 5.15: Kompressibilität dd/dp der Struktur von LiG/PAO als Funktion des Drucks. Das Modul zeigt bis etwa 2000 bar ein nahezu konstantes Verhalten, steigt im Bereich von 2200 bar bis 3200 bar deutlich an und nimmt bei höheren Drücken wieder leicht ab.

Zur weiteren Quantifizierung des Druckverhaltens wurde aus der Steigung der $d(p)$ -Kurve die Kompressibilität dd/dp bestimmt (Abbildung 5.15). Bei niedrigen Drücken bis etwa 2000 bar zeigt das System ein nahezu konstantes Kompressionsverhalten mit einem Wert von 0.1 nm/bar. Im Druckbereich zwischen etwa 2200 bar und 3200 bar steigt die Kompressibilität deutlich an und erreicht Maximalwerte von bis zu 0.45 nm/bar, was auf eine erhöhte strukturelle Nachgiebigkeit der Gitterebenen in diesem Druckregime hinweist. Bei noch höheren Drücken nimmt die Kompressibilität wieder leicht ab, was auf eine zunehmende Einschränkung der verbleibenden kompressiblen Freiheitsgrade innerhalb der Struktur der Verdicker schließen lässt.

Insgesamt zeigen die SAXS-Ergebnisse, dass die Gitterabstände von LiG PAO unter hydrostatischem Druck eine ausgeprägte, nichtlineare Kompression erfährt. Während die strukturelle Ordnung über den gesamten untersuchten Druckbereich stabil und re-

versibel erhalten bleibt, weist das Kompressionsverhalten einen klaren Übergang von einer schwach kompressiblen Phase bei niedrigen Drücken zu einer deutlich drucksensitiveren Phase oberhalb von etwa 2000 bar auf.

5.4.7 SAXS: Strukturelles Verhalten von CLiG PAO unter Temperaturvariation

Abbildung 5.16 zeigt die temperaturabhängigen SAXS-Daten des Lithiumkomplexfetts CLiG / Polyalphaolefin (PAO) im Temperaturbereich von 25 °C bis 230 °C. Im untersuchten Streuvektorbereich von $q \approx 0.35$ bis 1.6 nm^{-1} sind drei ausgeprägte Bragg-Reflexe erkennbar, die den (001)-Reflexen dreier koexistierender Phasen (Phase I–III) zugeordnet werden können. Dieses Reflexmuster stimmt qualitativ mit den SAXS-Ergebnissen für CLiG in Mineralöl aus der Referenzarbeit von Lehninger *et al.* überein [25].

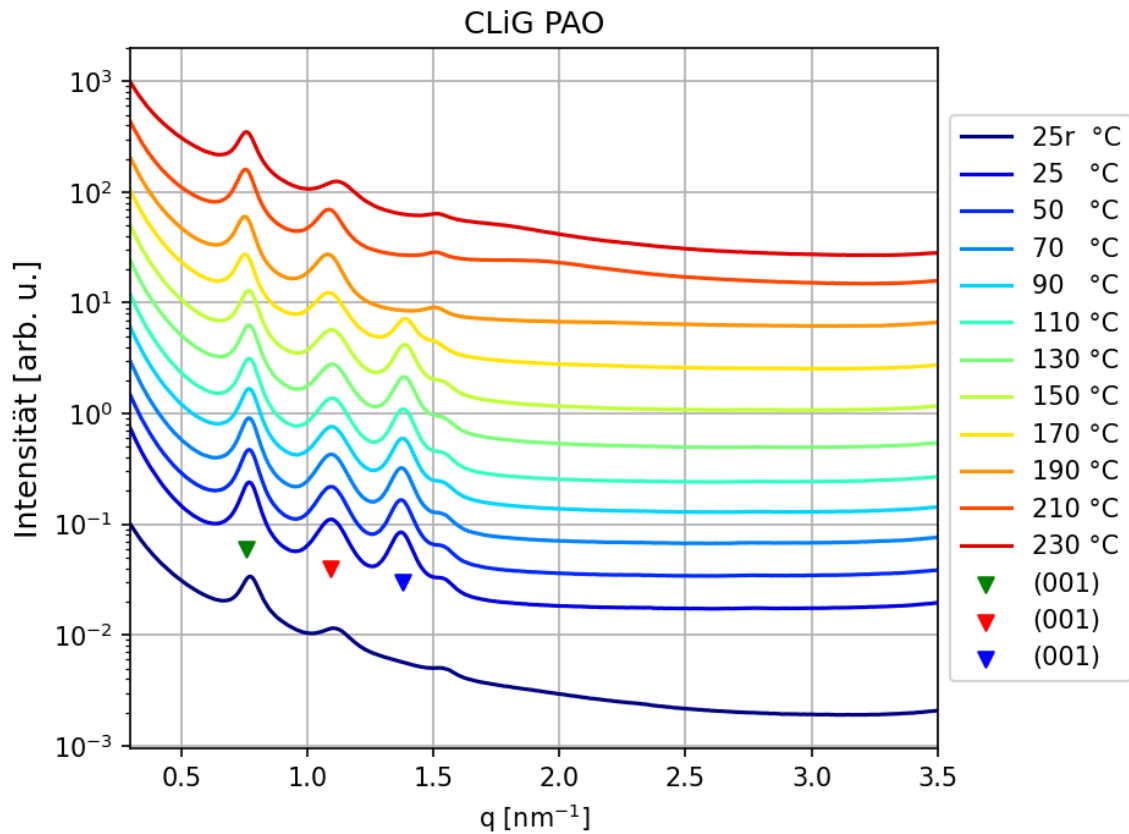


Abbildung 5.16: Temperaturabhängige SAXS-Daten von CLiG / Polyalphaolefin (PAO) zwischen 25 °C und 230 °C. Drei (001)-Reflexe koexistierender Phasen sind erkennbar. Mit steigender Temperatur kommt es zu einer schrittweisen Destabilisierung der Gitterordnung; eine Rekristallisation nach Abkühlung wird nicht beobachtet.

Mit steigender Temperatur verschieben sich alle drei (001)-Reflexe zunächst leicht zu kleineren Streuvektoren, was einer thermisch induzierten Zunahme der Schichtabstände entspricht. Bis etwa 150 °C bleiben alle drei Reflexe klar aufgelöst und weisen

nur geringe Änderungen der Peakpositionen und -intensitäten auf, was auf eine hohe thermische Stabilität der Struktur entlang der c-Achse hinweist.

Ab Temperaturen oberhalb von etwa 170 °C zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede im thermischen Verhalten der einzelnen kristallinen Phasen. Der zur Phase I gehörende (001)-Reflex (blau) verliert zunehmend an Intensität und ist oberhalb von etwa 200 °C nicht mehr eindeutig nachweisbar. Der (001)-Reflex der Phase II (rot) bleibt bis etwa 210 °C erhalten, verschwindet jedoch teilweise bei weiter steigender Temperatur. Im Gegensatz dazu bleibt der (001)-Reflex der Phase III (grün) über den gesamten untersuchten Temperaturbereich hinweg sichtbar, wenn auch mit reduzierter Intensität.

Nach Abkühlung der Probe auf Raumtemperatur zeigt sich keine erneute Ausbildung der ursprünglichen kristallinen Ordnung. Die SAXS-Daten belegen somit, dass die thermisch induzierte Destabilisierung der Struktur in CLiG in PAO irreversibel ist und nicht zu einer Rekristallisation führt. Dieses Verhalten entspricht den in [25] beschriebenen Ergebnissen für CLiG/ Mineralöl, wobei dort ebenfalls ein irreversibler Strukturverlust bei hohen Temperaturen beobachtet wurde.

Die aus den Peakpositionen bestimmten relativen Änderungen der Schichtabstände $\Delta d/d_0$ sind in Abbildung 5.17 dargestellt. Bis etwa 150 °C zeigen alle drei Phasen nur geringe Abstandsänderungen von weniger als 1 %, was die hohe thermische Stabilität der Struktur bestätigt. Dieses Verhalten stimmt quantitativ mit den Ergebnissen für CLiG/Mineralöl aus der Referenzarbeit überein, wo ebenfalls Abstandsänderungen von etwa 1,5 % bis 150 °C berichtet werden [25].

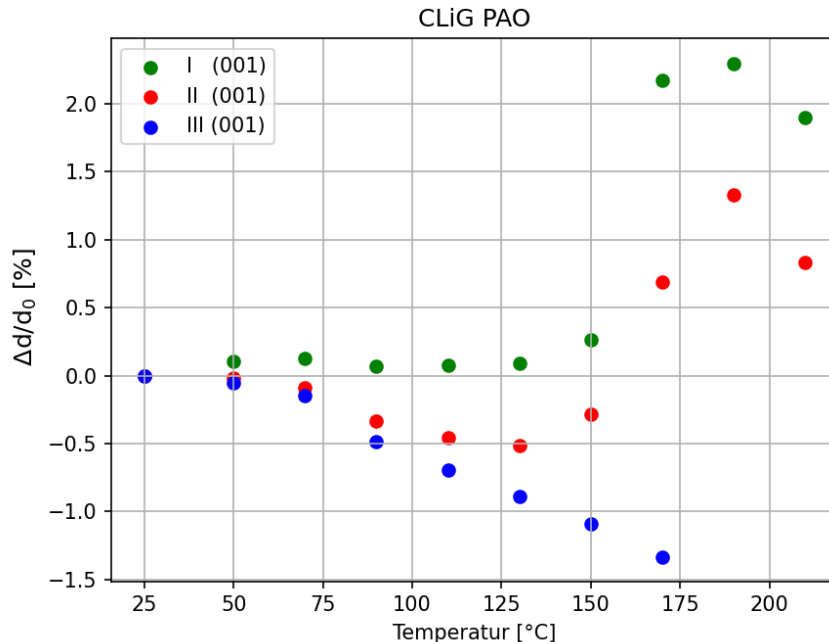


Abbildung 5.17: Relative Änderung der Gitterabstände $\Delta d/d_0$ der drei (001)-Reflexe von CLiG/PAO in Abhängigkeit von der Temperatur. Phase III (grün) zeigt bis etwa 150 °C eine außergewöhnlich hohe thermische Stabilität, während Phase I (blau) und Phase II (rot) oberhalb dieser Temperatur deutlich stärker reagieren.

Oberhalb von 150 °C differenziert sich das Verhalten der einzelnen Phasen deutlich. Die Phase III (grün) weist bis etwa 150 °C nahezu keine Abstandsänderung auf und kann somit als thermisch stabilste Struktur identifiziert werden. Erst im Temperaturintervall zwischen 150 °C und 170 °C nimmt der Schichtabstand dieser Phase innerhalb eines engen Temperaturfensters um etwa 2 % zu. Die Phase II (rot) zeigt hingegen ein thermisches Verhalten, das sehr gut mit dem in [25] für CLiG/Mineralöl beschriebenen Verlauf übereinstimmt. Die Phase I (blau) verhält sich in beiden Systemen ebenfalls vergleichbar und zeigt eine moderate thermische Expansion bis zum strukturellen Zerfall.

Zusammenfassend zeigen die SAXS-Ergebnisse, dass CLiG/PAO eine hohe thermische Stabilität der kristallinen Struktur bis etwa 150 °C aufweist. Die Koexistenz mehrerer geordneten Phasen führt zu einem differenzierten thermischen Verhalten, wobei insbesondere die Phase III eine außergewöhnlich hohe Temperaturstabilität besitzt. Im Vergleich zum Mineralölsystem zeigen sich keine fundamentalen Unterschiede, jedoch leichte Abweichungen in der Stabilität einzelner Abstände, die auf die unterschiedliche Wechselwirkung zwischen Verdickerstruktur und Grundöl zurückgeführt werden können.

5.4.8 SAXS: Strukturelles Verhalten von CLiG PAO unter Kühlung

Abbildung 5.18 zeigt die temperaturabhängigen SAXS-Diffraktogramme des Lithiumkomplexfetts CLiG Polyalphaolefin (PAO) im Temperaturbereich von 25 °C bis −105 °C. Im untersuchten Streuvektorbereich von $q \approx 0.4$ bis 1.6 nm^{-1} sind drei ausgeprägte (001)-Bragg-Reflexe erkennbar, die den Periodizitäten der drei koexistierenden strukturellen Phasen I, II und III zugeordnet werden können.

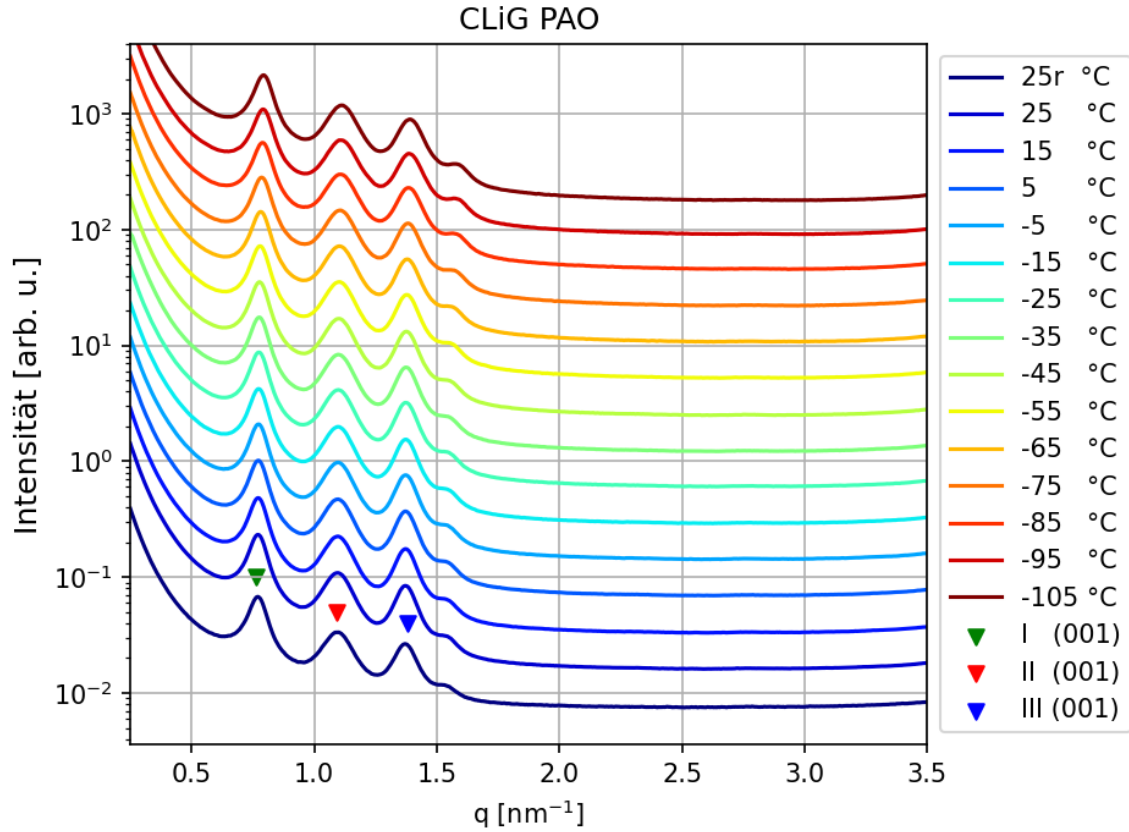


Abbildung 5.18: SAXS-Daten von Complex Lithium Grease (CLiG) / Polyalphaolefin (PAO) bei Temperaturen zwischen 25 °C und –105 °C. Die drei (001)-Reflexe der koexistierenden Phasen verschieben sich mit sinkender Temperatur systematisch zu höheren q -Werten, was auf eine thermisch induzierte Kontraktion der kristallinen Abstände hinweist. Die Struktur bleibt über den gesamten Temperaturbereich stabil und reversibel.

Mit abnehmender Temperatur verschieben sich alle drei (001)-Reflexe systematisch zu höheren Streuvektoren q , was einer kontinuierlichen Verringerung der zugehörigen Abstände entspricht. Dieses Verhalten ist konsistent mit einer thermisch induzierten Kontraktion der Kristallstruktur. Über den gesamten untersuchten Temperaturbereich bleiben die Reflexe klar identifizierbar; es treten weder zusätzliche Peaks noch abrupte Intensitätsverluste auf. Dies weist darauf hin, dass die Ordnung von CLiG in PAO auch bei sehr tiefen Temperaturen strukturell stabil bleibt.

Im Gegensatz zu den Hochtemperaturmessungen zeigt das System bei Kühlung keine Anzeichen irreversibler Strukturveränderungen. Die beim Abkühlen beobachteten Peakverschiebungen sind vollständig reversibel, was auf eine elastische thermische Anpassung der Struktur hinweist.

Zur quantitativen Analyse wurden die aus den drei (001)-Reflexen bestimmten Gitterabstände ausgewertet und deren relative Änderung $\Delta d/d_0$ in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt (Abbildung 5.19). Dabei zeigt sich ein differenziertes Kontraktionsverhalten der drei Phasen. Die zur Phase I gehörende Periodizität (grün) weist die stärkste Kontraktion auf und verkürzt sich bis –105 °C um etwa 3 %. Die Periodizität-

ten der Phasen II (rot) und III (blau) zeigen hingegen ein sehr ähnliches Verhalten mit einer moderateren Kontraktion von jeweils etwa 1.5 %.

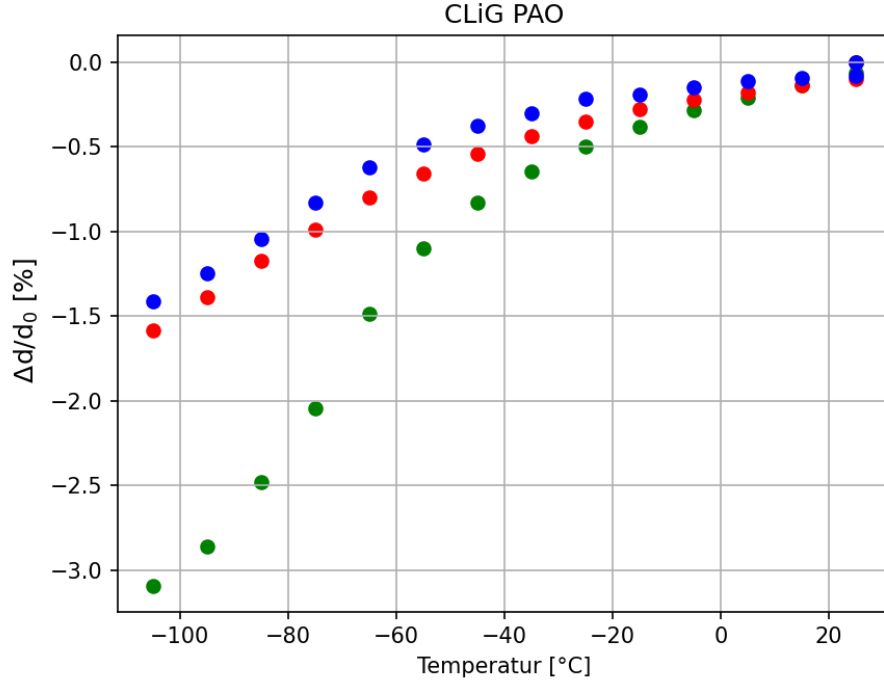


Abbildung 5.19: Relative Änderung der Abstände $\Delta d/d_0$ der drei (001)-Reflexe von CLiG in PAO in Abhängigkeit von der Temperatur. Phase I (grün) zeigt mit etwa 3 % die stärkste Kontraktion, während Phase II (rot) und Phase III (blau) jeweils nur um etwa 1.5 % kontrahieren.

Zusammenfassend belegen die Tieftemperatur-SAXS-Messungen, dass die Struktur von CLiG in PAO bis -105°C erhalten bleibt und sich ausschließlich elastisch an thermische Kontraktion anpasst. Die unterschiedliche Sensitivität der drei koexistierenden Phasen unterstreicht die strukturelle Vielfalt des Lithiumkomplexsystems und liefert einen weiteren Hinweis auf die hohe Tieftemperaturstabilität dieser Hochleistungsfette.

5.4.9 SAXS: Strukturelles Verhalten von LiG PAO unter Temperaturvariation

Die temperaturabhängigen SAXS-Messungen von LiG/PAO im Bereich von 25°C bis 210°C sind in Abbildung 5.20 dargestellt. Über den gesamten untersuchten Temperaturbereich ist ein dominanter Bragg-Reflex bei $q \approx 1,45 \text{ nm}^{-1}$ sichtbar, der dem (001)-Reflex der Gitterstruktur des Lithium-12-hydroxystearat-Verdickers zugeordnet werden kann. Der zugehörige Schichtabstand beträgt bei Raumtemperatur etwa $d \approx 4,6 \text{ nm}$. Ein schwächer ausgeprägter Reflex bei $q \approx 2,9 \text{ nm}^{-1}$ kann als zweite Ordnung dieser Periodizität interpretiert werden.

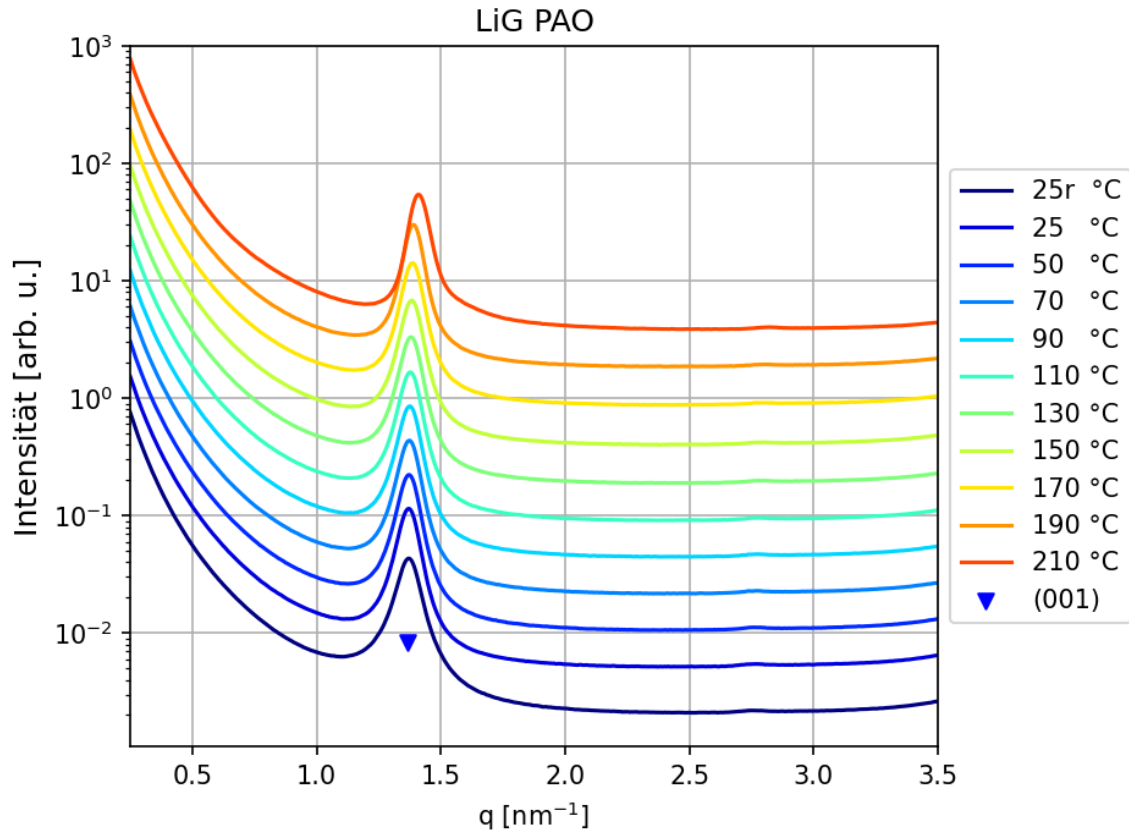


Abbildung 5.20: Temperaturabhängige SAXS-Daten von LiG/PAO im Bereich von 25 °C bis 210 °C. Der dominante (001)-Reflex der Gitterstruktur verschiebt sich mit steigender Temperatur systematisch zu höheren q -Werten, was auf eine thermisch induzierte Kontraktion des Schichtabstands hinweist.

Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich der (001)-Reflex systematisch zu höheren Streuvektoren q , was einer kontinuierlichen Verringerung des Gitterabstands entspricht. Dieses Verhalten weist auf eine thermisch induzierte Kontraktion der Struktur entlang der c -Richtung hin. Die Verschiebung verläuft bis etwa 180 °C moderat und nahezu linear, während oberhalb dieses Temperaturbereichs eine deutlich stärkere Reduktion des Schichtabstands beobachtet wird.

Die aus den Peakpositionen bestimmten relativen Änderungen des Gitterabstands $\Delta d/d_0$ sind in Abbildung 5.21 zusammengefasst. Bis etwa 180 °C beträgt die relative Kontraktion weniger als 1,5 %. Bei weiterer Erwärmung nimmt die Kontraktion deutlich zu und erreicht bei 210 °C einen Wert von rund 3 %. Dieses Verhalten deutet auf eine erhöhte strukturelle Sensitivität der Struktur im Hochtemperaturbereich hin.

Im gesamten untersuchten Temperaturbereich bleibt der (001)-Reflex klar nachweisbar, sodass keine vollständige Auflösung der Ordnung auftritt. Das strukturelle Verhalten ist dabei weitgehend reversibel, und es zeigen sich keine Hinweise auf eine irreversible Zerstörung der Struktur innerhalb des untersuchten Temperaturfensters.

Im Vergleich zu LiG in Mineralöl, wie im Referenzsystem nach [25] beschrieben, zeigt LiG in PAO eine erhöhte thermische Stabilität der Ordnung. Während im Mineralölsystem bereits bei niedrigeren Temperaturen eine stärkere Destabilisierung der

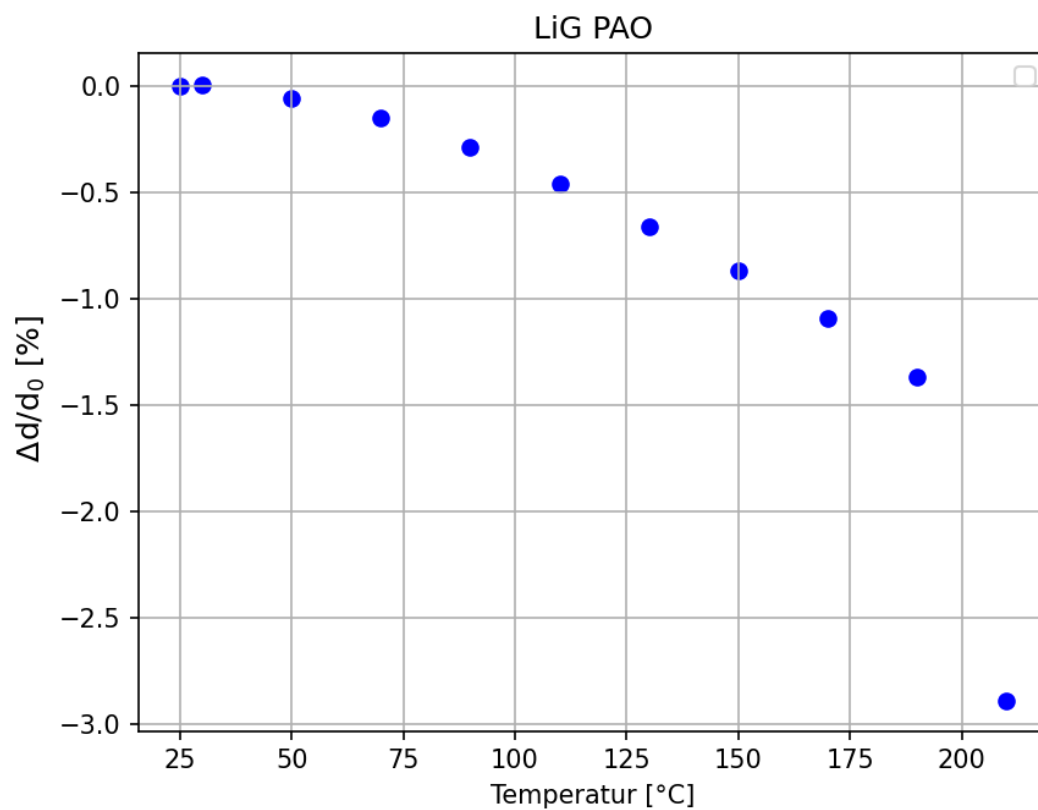


Abbildung 5.21: Relative Änderung des aus dem (001)-Reflex bestimmten Schichtabstands $\Delta d/d_0$ von Lithium Grease (LiG) / Polyalphaolefin (PAO) in Abhängigkeit von der Temperatur. Bis etwa 180 °C bleibt die Kontraktion unter 1,5 %, während bei höheren Temperaturen eine verstärkte Abnahme des Schichtabstands bis auf etwa 3 % bei 210 °C beobachtet wird.

Struktur beobachtet wird, bleibt die (001)-Periodizität in PAO auch bei Temperaturen oberhalb von 200 °C deutlich erhalten. Dies unterstreicht den stabilisierenden Einfluss des Polyalphaolefins auf die kristalline Struktur der Lithiumseife.

5.4.10 SAXS: Strukturelles Verhalten von CLiG PAO unter Kühlung

Die SAXS-Messungen von Lithium Grease (LiG) / Polyalphaolefin (PAO) unter Tieftemperaturbedingungen sind in Abbildung 5.22 dargestellt. Der Temperaturbereich erstreckt sich von 25 °C bis −105 °C. Über den gesamten untersuchten Bereich ist ein dominanter Bragg-Reflex bei $q \approx 1,45 \text{ nm}^{-1}$ zu beobachten, der dem (001)-Reflex der Kristalstruktur der Lithiumseife zugeordnet werden kann.

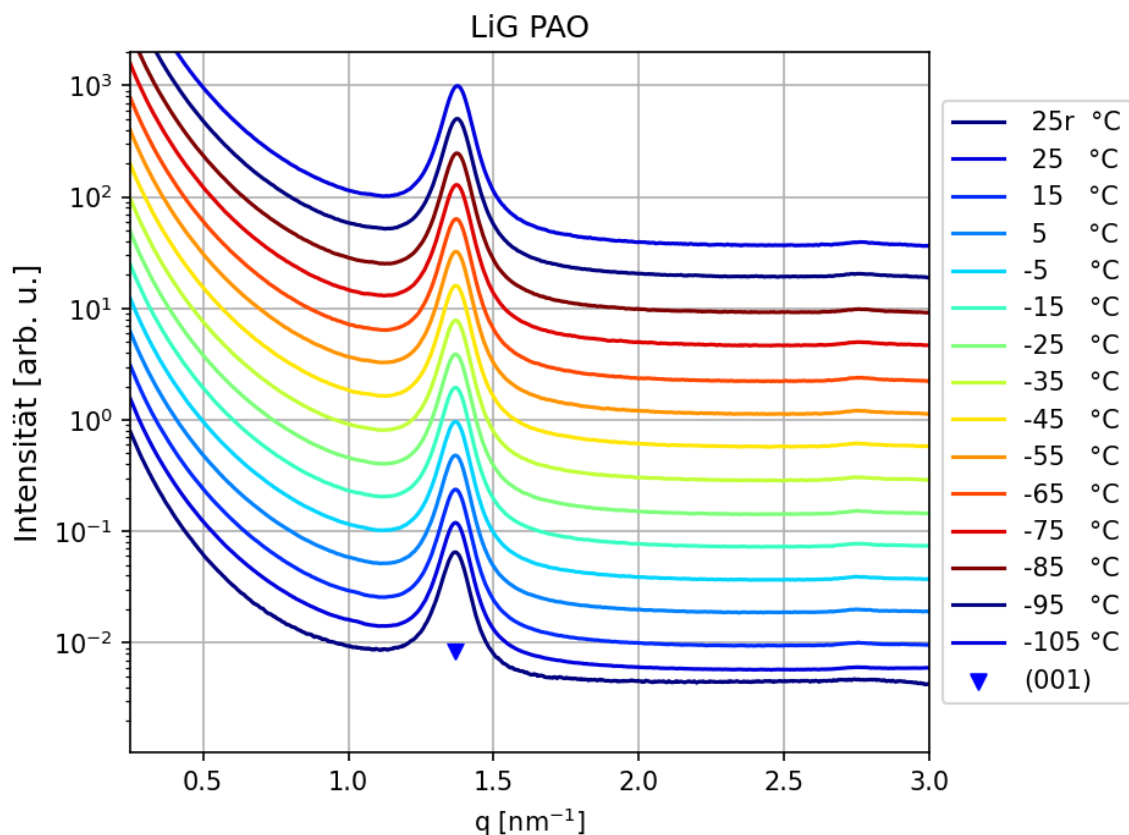


Abbildung 5.22: Temperaturabhängige SAXS-Daten von Lithium Grease (LiG) / Polyalphaolefin (PAO) im Bereich von 25 °C bis −105 °C. Der dominante (001)-Reflex bleibt über den gesamten Temperaturbereich erhalten und verschiebt sich nur geringfügig zu höheren q -Werten, was auf eine schwache, reversible Kontraktion der Struktur hinweist.

Mit abnehmender Temperatur verschiebt sich der (001)-Reflex geringfügig zu höheren Streuvektoren, was einer moderaten Kontraktion des Gitterabstands entspricht. Die Reflexform bleibt dabei scharf und gut aufgelöst; zusätzliche Reflexe oder strukturelle Umordnungen treten nicht auf. Auch nach erneutem Erwärmen zeigt sich keine

Veränderung der Streukurven, sodass das strukturelle Verhalten in diesem Temperaturbereich als vollständig reversibel einzustufen ist.

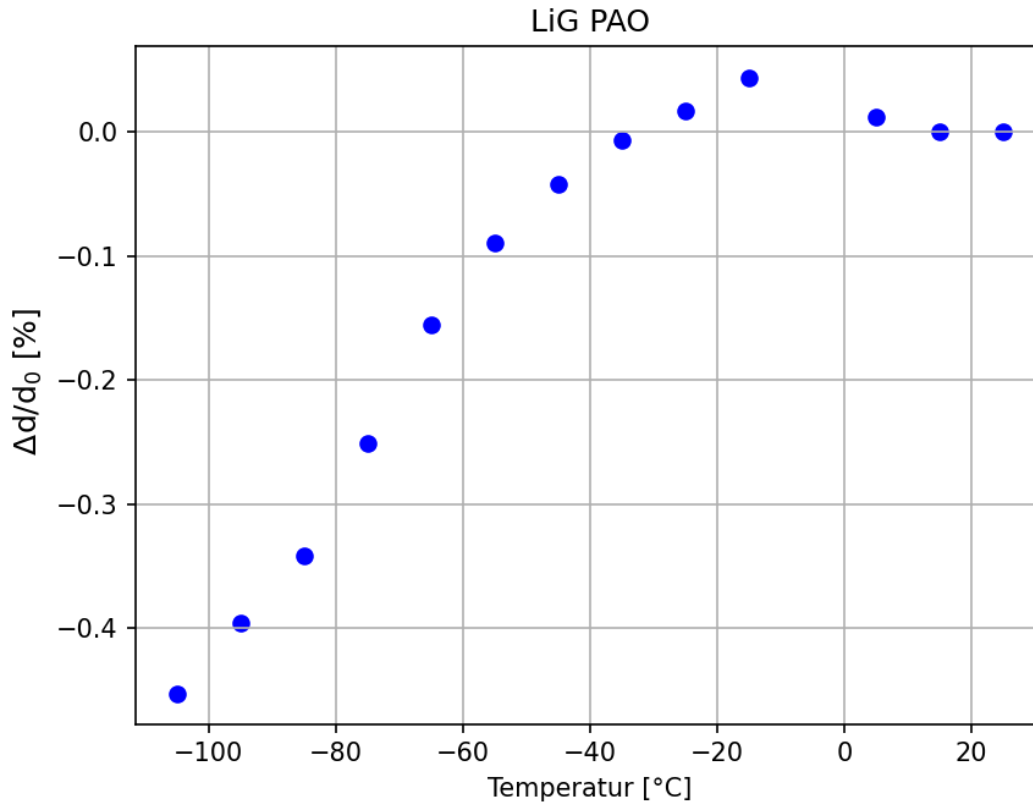


Abbildung 5.23: Relative Änderung des Schichtabstands $\Delta d/d_0$ des (001)-Reflexes von LiG/PAO in Abhängigkeit von der Temperatur. Bis etwa -30 °C bleibt der Abstand nahezu konstant; bei weiterem Abkühlen setzt eine lineare Kontraktion ein, die bei -105 °C etwa $-0,5$ % erreicht.

Die aus der Peakposition des (001)-Reflexes berechnete relative Änderung des Abstands $\Delta d/d_0$ ist in Abbildung 5.23 dargestellt. Bis etwa -30 °C bleibt der Schichtabstand nahezu konstant, mit Änderungen von unter $0,1$ %. Erst bei weiterem Abkühlen setzt eine annähernd lineare Kontraktion ein, die bei -105 °C eine maximale relative Änderung von etwa $-0,5$ % erreicht.

Im Vergleich zu CLiG/PAO zeigt LiG/PAO damit eine noch geringere temperaturinduzierte Längenänderung im Tieftemperaturbereich (vgl. Abbildung 5.19). Während CLiG bereits eine phasenspezifische Kontraktion von bis zu 3 % aufweist, bleibt die kristalline Struktur von LiG/PAO nahezu invariant. Dies unterstreicht die hohe Tieftemperaturstabilität der einfachen Lithiumseife und deutet auf eine vergleichsweise steife, homogen aufgebaute Gitterstruktur hin.

Zusammenfassend zeigen die SAXS-Ergebnisse, dass LiG in PAO unter Kühlung bis -105 °C eine außerordentlich hohe strukturelle Stabilität aufweist. Die kristalline Ordnung bleibt vollständig erhalten und reagiert lediglich mit einer schwachen, reversiblen Kontraktion auf die Temperaturabsenkung.

5.5 Analyse der lithiumfreien Fetten

5.5.1 WAXS: Druckabhängiges strukturelles Verhalten des Aluminiumkomplexfetts mit Mineralöl

Die WAXS-Messungen des Aluminiumkomplexfetts mit Mineralöl im Druckbereich von 50 bar bis 4000 bar sind in Abbildung 5.24 dargestellt. Über den gesamten untersuchten Streuvektorbereich von $q \approx 4$ bis 30 nm^{-1} zeigen die Diffraktogramme keine scharfen Bragg-Reflexe, sondern ausschließlich breite Streuintensitätsverteilungen.

Das beobachtete Streuprofil ist charakteristisch für eine weitgehend amorphe oder lediglich kurzreichweitig geordnete Struktur. Insbesondere lassen sich keine Reflexe identifizieren, die auf eine kristalline Ordnung der Aluminiumseifen-Verdicker analog zu lithiumbasierten Fettsystemen hindeuten würden. Auch hochintensive Streubeiträge kristalliner Additive sind im untersuchten q -Bereich nicht nachweisbar.

Mit zunehmendem Druck zeigen die Maxima der Intensitätsverteilung eine kontinuierliche Verschiebung zu größeren q -Werten, was vermutlich eine Kompression des Mineralöls zuzuschreiben ist.

Die nach Druckentlastung durchgeführte Referenzmessung (50r) stimmt innerhalb der experimentellen Streuung mit dem initialen Diffraktogramm bei niedrigem Druck überein. Dies belegt, dass im untersuchten Druckbereich keine irreversiblen strukturellen Veränderungen auftreten und das Aluminiumkomplexfett unter hydrostatischer Kompression ein vollständig reversibles Verhalten zeigt.

Insgesamt weisen die WAXS-Ergebnisse darauf hin, dass das Aluminiumkomplexfett mit Mineralöl auch bei hohen Drücken bis 4000 bar eine strukturell amorphe Charakteristik beibehält. Im Gegensatz zu lithiumbasierten Verdickersystemen zeigt dieses System keine ausgeprägte druckabhängige Modifikation seiner inneren Ordnung.

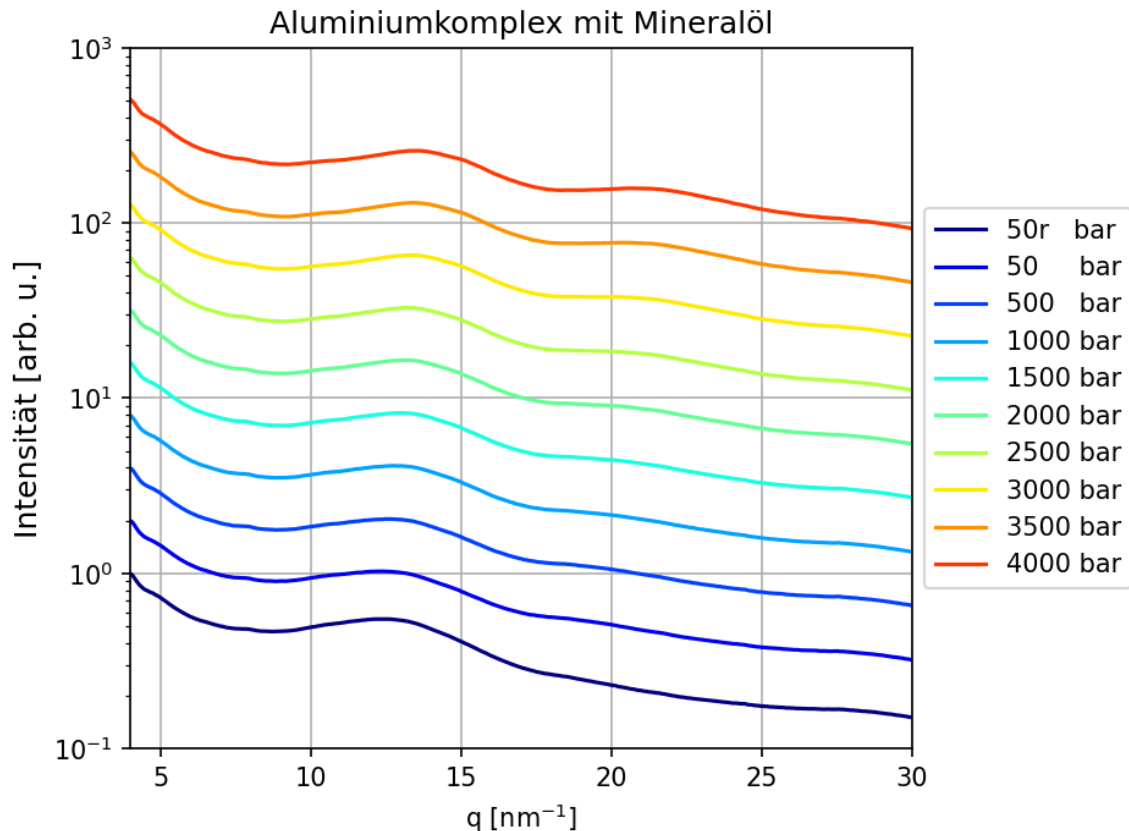


Abbildung 5.24: Druckabhängige WAXS-Daten des Aluminiumkomplexfetts aus Mineralöl im Bereich von 50 bar bis 4000 bar. Über den gesamten q -Bereich sind keine scharfen Bragg-Reflexe erkennbar; das Streusignal ist durch breite Intensitätsverteilungen geprägt, was auf eine überwiegend amorphe Struktur ohne ausgeprägte druckinduzierte Reorganisation hindeutet.

5.5.2 WAXS: Temperaturabhängiges strukturelles Verhalten des Aluminiumkomplexfetts/ Mineralöl

Abbildung 5.25 zeigt die temperaturabhängigen WAXS-Daten des Aluminiumkomplexfetts / Mineralöl im Temperaturbereich von 25 °C bis 200 °C. Über den gesamten untersuchten Streuvektorbereich treten keine scharfen Bragg-Reflexe auf. Stattdessen wird ein breites Streuprofil beobachtet, das für eine überwiegend amorphe Struktur des Systems charakteristisch ist.

Das dominierende Streumerkmal ist ein breites Intensitätsmaximum, das dem amorph strukturierten Mineralöl zugeordnet werden kann. Mit steigender Temperatur verschiebt sich dieses Maximum leicht zu kleineren Streuvektoren q , was einer Zunahme der mittleren intermolekularen Abstände entspricht und somit auf eine thermische Expansion der amorphen Ölmatrix hinweist. Eine Ausbildung kristalliner Ordnungsanteile des Aluminiumkomplex-Verdickers ist über den gesamten Temperaturbereich nicht nachweisbar.

Auch bei erhöhten Temperaturen treten keine zusätzlichen Reflexe auf, die auf eine

thermisch induzierte Kristallisation des Verdickers oder auf das Auftreten kristalliner Additive schließen lassen. Das Aluminiumkomplexfett verbleibt somit in einem strukturell amorphen Zustand.

Im Temperaturbereich zwischen etwa 160 °C und 180 °C zeigen sich leichte Änderungen in der Form und Intensitätsverteilung des Streusignals. Diese Effekte könnten auf die Entstehung von Luftblasen im System hindeuten, die sich innerhalb der Kapillare bilden können und so den realtiven Anteil der Luftstreuung ändern. Dies spiegelt sich häufig durch eine Zunahme der Streuintensitäten bei kleinen q -Werten ($3-4 \text{ nm}^{-1}$) wider. Bei 200 °C weist das Streuprofil erneut eine für das System typische Form auf, was gegen eine irreversible strukturelle Veränderung spricht.

Die nach Abkühlung auf Raumtemperatur durchgeführte Referenzmessung (25r) stimmt innerhalb der experimentellen Streuung mit der initialen Messung überein. Dies belegt, dass die beobachteten temperaturabhängigen Effekte reversibel sind und keine dauerhafte strukturelle Modifikation des Aluminiumkomplexfetts erfolgt.

Insgesamt bestätigen die WAXS-Daten, dass das Aluminiumkomplexfett mit Mineralöl auch unter Temperaturvariation bis 200 °C keine kristalline Fernordnung ausbildet und strukturell deutlich amorph bleibt.

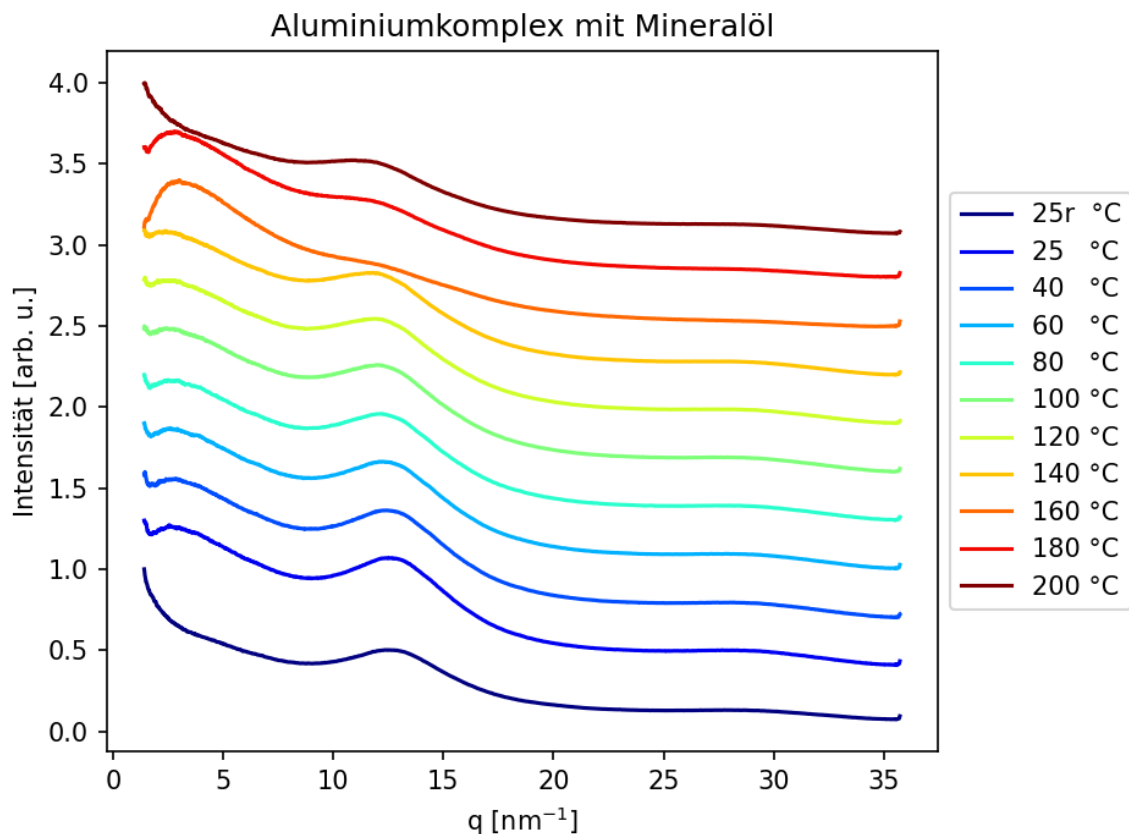


Abbildung 5.25: Temperaturabhängige WAXS-Diffraktogramme des Aluminiumkomplexfetts mit Mineralöl im Bereich von 25 °C bis 200 °C. Das Streusignal ist durch breite, diffuse Intensitätsverteilungen geprägt, die dem amorphen Mineralöl zugeordnet werden können. Eine leichte Verschiebung des breiten Maximums zu kleineren Streuvektoren mit steigender Temperatur weist auf eine thermische Expansion hin; kristalline Bragg-Reflexe des Verdickers oder von Additiven werden nicht beobachtet.

5.5.3 SAXS: Druckabhängiges strukturelles Verhalten des Aluminiumkomplexfetts mit Mineralöl

Abbildung 5.26 zeigt die druckabhängigen SAXS-Daten des Aluminiumkomplexfetts mit Mineralöl im Bereich von 1 bar bis 4000 bar. Über den gesamten untersuchten Streuvektorbereich treten keine ausgeprägten Bragg-Reflexe oder periodischen Streumaxima auf. Stattdessen sind die Streukurven durch breite, kontinuierliche Intensitätsverteilungen geprägt, wie sie für überwiegend amorphe oder mesoskopisch ungeordnete Strukturen charakteristisch sind.

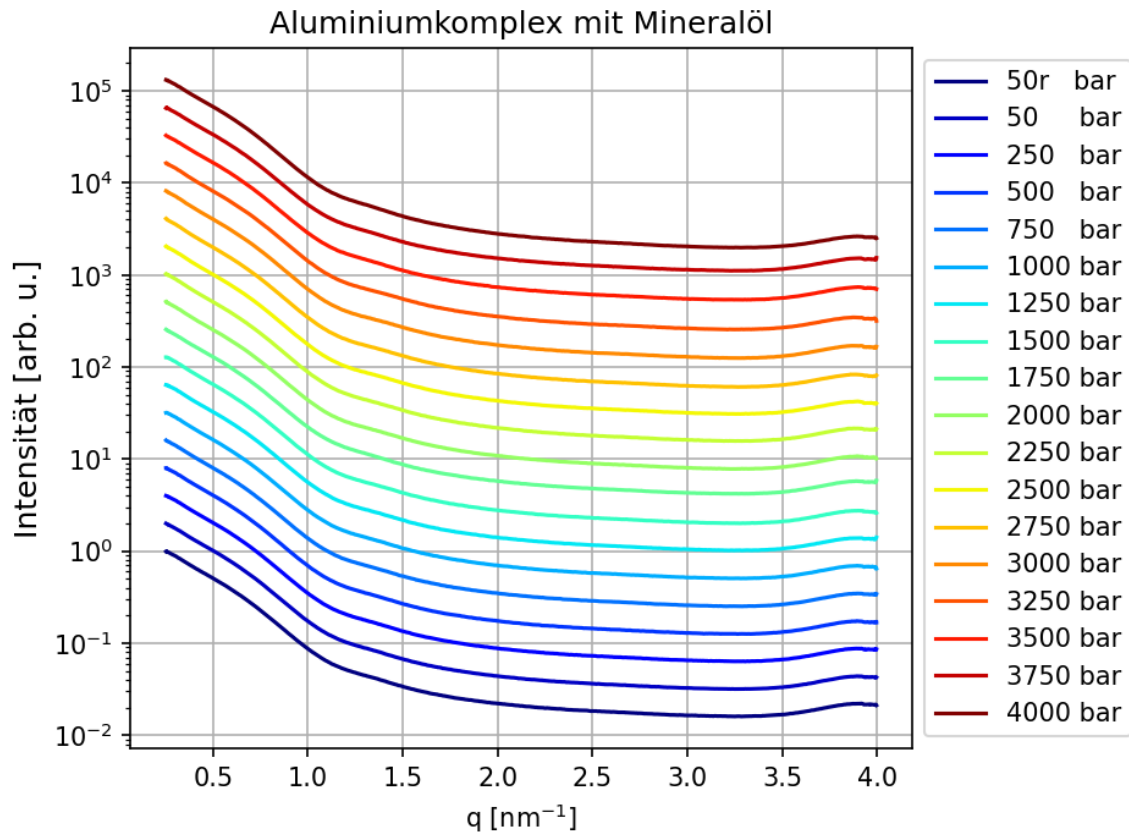


Abbildung 5.26: Druckabhängige SAXS-Daten des Aluminiumkomplexfetts mit Mineralöl bei Drücken bis 4000 bar. Über den gesamten Druckbereich treten keine Bragg-Reflexe oder periodischen Streumaxima auf, was auf das Fehlen langreichweitig geordneter lamellarer oder kristalliner Strukturen hinweist. Die Messung nach Druckentlastung (50r) zeigt ein mit der Ausgangsmessung vergleichbares Streubild und belegt das reversible Strukturverhalten.

Das Fehlen scharfer Reflexe belegt, dass im Aluminiumkomplexfett mit Mineralöl keine langreichweitig geordnete, lamellare oder kristalline Verdickerstruktur ausgebildet ist. Auch unter hydrostatischer Kompression bis 4000 bar lassen sich keine druckinduzierten Ordnungsprozesse, Phasenumwandlungen oder das Auftreten zusätzlicher struktureller Längenskalen erkennen. Die Messung nach Druckentlastung (50r) stimmt innerhalb der experimentellen Streuung mit der initialen Messung überein, was auf ein vollständig reversibles strukturelles Verhalten hinweist.

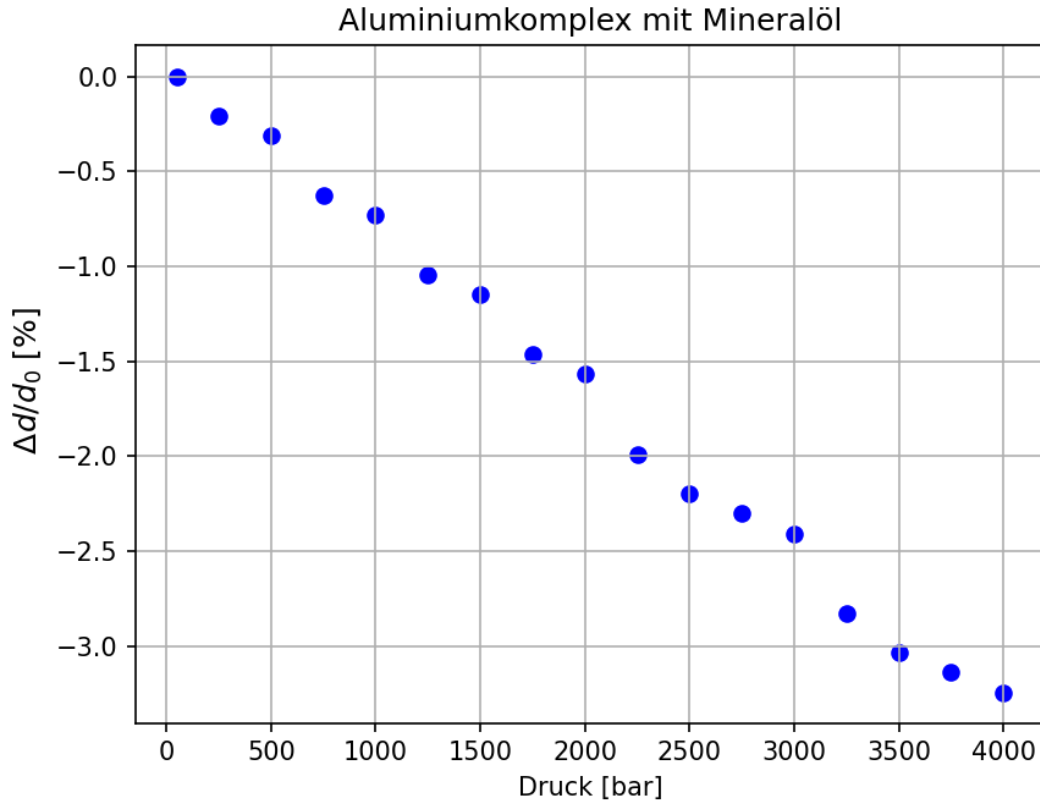


Abbildung 5.27: Relative Änderung der aus den SAXS-Daten mittels Fouriertransformation bestimmten charakteristischen Korrelationslänge $\Delta d/d_0$ des Aluminiumkomplexfetts mit Mineralöl in Abhängigkeit vom Druck. Die nahezu lineare Abnahme bis etwa 3,5 % bei 4000 bar weist auf eine gleichmäßige, elastische Kompression der mesoskopischen Mikrostruktur ohne strukturelle Phasenumwandlung hin. Mit $d_0 = 9,6$ nm.

Zur quantitativen Beschreibung der druckinduzierten Strukturänderungen wurde aus den SAXS-Daten mittels diskreter Cosinustransformation unter Verwendung des Programms SASVIEW [24] eine charakteristische Korrelationslänge d bestimmt (Abbildung 5.27), siehe 2.2.4. Die relative Änderung der normierten Korrelationslänge $\Delta d/d_0$ zeigt eine nahezu lineare Abnahme mit zunehmendem Druck. Bei einem Maximaldruck von 4000 bar ergibt sich eine Reduktion der Korrelationslänge um etwa 3,5 %.

Dieses Verhalten ist konsistent mit einer überwiegend elastischen, reversiblen Kompression eines mesoskopisch inhomogenen Mikrostrukturnetzwerks. Im Gegensatz zu lithiumseifenbasierten Fetten, bei denen Strukturen eine ausgeprägte, nichtlineare Druckantwort zeigen, bleibt das Aluminiumkomplexfett mit Mineralöl strukturell ungeordnet und reagiert auf hydrostatischen Druck ausschließlich durch eine gleichmäßige Verdichtung der bestehenden Struktur.

5.5.4 SAXS: Strukturelles Verhalten des Aluminiumkomplexfetts mit Mineralöl unter Temperaturvariation

Abbildung 5.28 zeigt die temperaturabhängigen SAXS-Messungen des Aluminiumkomplexfetts mit Mineralöl im Temperaturbereich von 25 °C bis 180 °C. Über den gesamten untersuchten Streuvektorbereich treten keine scharfen Bragg-Reflexe auf. Das Streusignal ist durch ein breites Intensitätsprofil gekennzeichnet, das auf eine überwiegend ungeordnete Mikrostruktur hinweist. Hinweise auf kristalline Strukturen des Verdickers oder auf kristalline Additive sind im SAXS-Signal nicht erkennbar.

Es zeigen sich schwache Oszillationen im q -Bereich von etwa 0,5 bis 1,5 nm⁻¹, die auf eine charakteristische Längenskala innerhalb der Probe hindeuten. Mit steigender Temperatur bleibt die grundsätzliche Form der Streukurven bis etwa 150 °C erhalten. Oberhalb von ungefähr 160 °C verändert sich das Streumuster sichtbar, was auf eine thermisch induzierte Umorganisation oder Auflösung der bestehenden Strukturelemente hinweist.

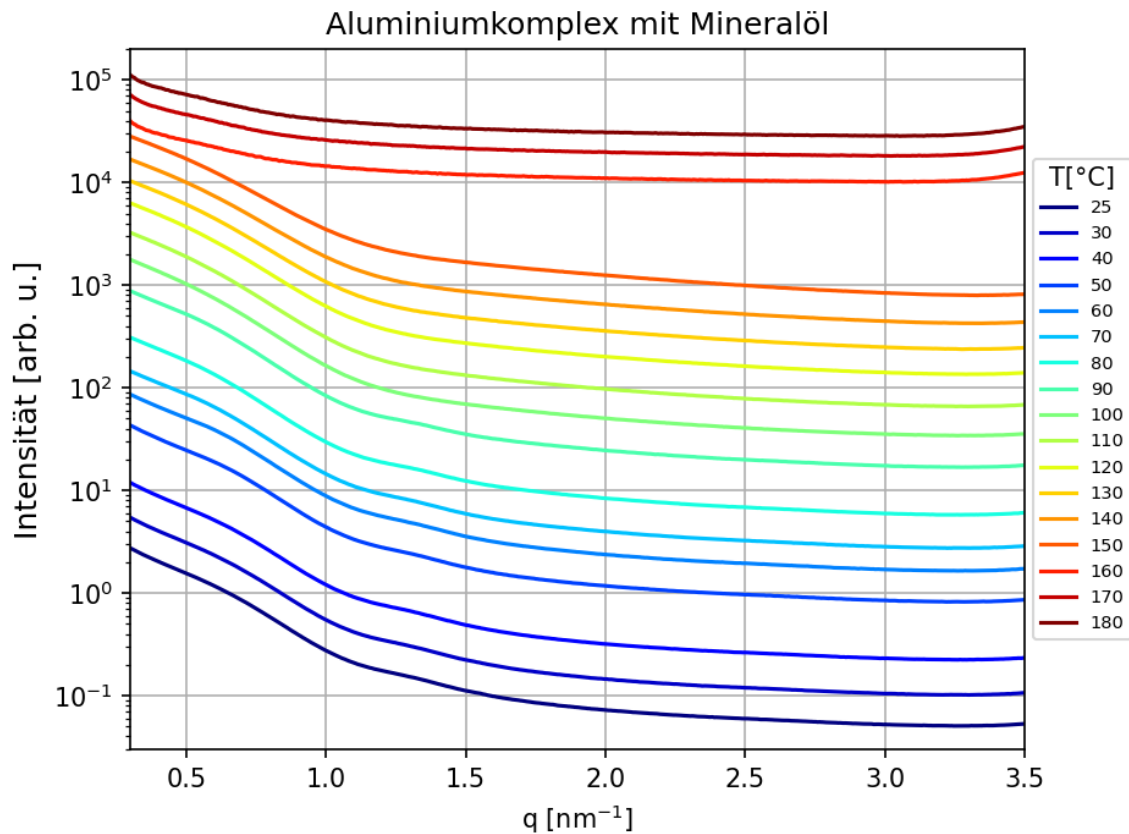


Abbildung 5.28: Temperaturabhängige SAXS-Daten des Aluminiumkomplexfetts mit Mineralöl im Bereich von 25 °C bis 180 °C. Es sind keine kristallinen Reflexe oder additivbedingten Streubeiträge erkennbar. Oberhalb von ca. 160 °C verändert sich das Streumuster deutlich.

Zur quantitativen Analyse der temperaturabhängigen Strukturänderungen wurde aus den SAXS-Daten mittels Fouriertransformation eine charakteristische Korrelati-

onslänge d bestimmt 2.2.4. Die relative Änderung $\Delta d/d_0$ ist in Abbildung 5.29 für zwei unabhängige Messreihen dargestellt. Die Referenzkorrelationslänge bei Raumtemperatur beträgt $d_0 = 9,6 \text{ nm}$.

Bis zu Temperaturen von etwa 50°C zeigt sich zunächst eine geringe Abnahme der Korrelationslänge, entsprechend einer moderaten strukturellen Verdichtung des Systems. Mit weiterer Temperaturerhöhung nimmt die Korrelationslänge anschließend annähernd linear zu und erreicht bei Temperaturen um 120°C eine relative Zunahme von bis zu etwa 15 %. Ab 160°C ist keine Korrelationslänge mehr bestimmbar, was mit der beobachteten Veränderung des SAXS-Streumusters konsistent ist und auf eine fortschreitende Auflösung der zugrunde liegenden Strukturelemente hinweist.

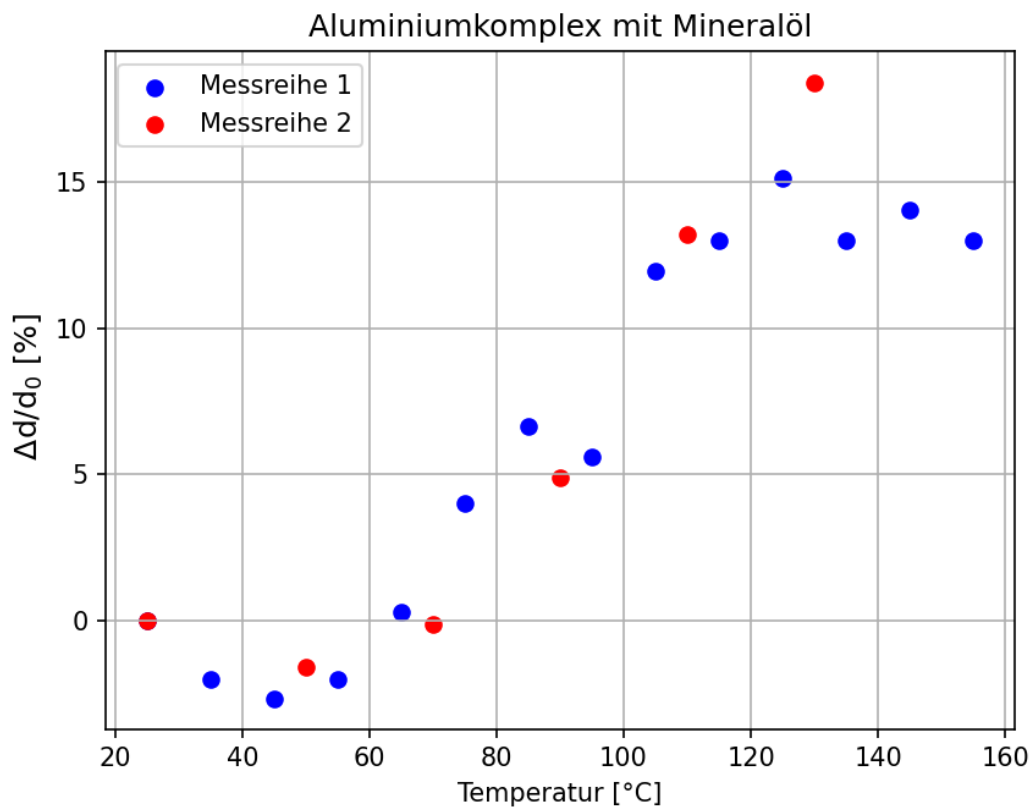


Abbildung 5.29: Relative Änderung der aus der Fouriertransformation bestimmten Korrelationslänge $\Delta d/d_0$ des Aluminiumkomplexfetts mit Mineralöl in Abhängigkeit von der Temperatur für zwei Messreihen. Die Korrelationslänge zeigt zunächst eine leichte Abnahme bis etwa 50°C und nimmt anschließend bis auf rund 15 % zu, bevor sich die Struktur bei höheren Temperaturen auflöst. Mit $d_0 = 9,6 \text{ nm}$.

Zusammenfassend zeigen die SAXS-Daten, dass das Aluminiumkomplexfett mit Mineralöl über den untersuchten Temperaturbereich keine geordnete oder kristalline Struktur ausbildet. Die temperaturabhängigen Veränderungen äußern sich in einer zunächst leichten strukturellen Verdichtung, gefolgt von einer ausgeprägten Expansion der charakteristischen Längenskala und einer strukturellen Auflösung bei hohen Temperaturen oberhalb von etwa 160°C .

5.5.5 WAXS: Strukturelles Verhalten des Aluminiumkomplexfetts mit PAO unter Druckvariation

Abbildung 5.30 zeigt die druckabhängigen WAXS-Daten des Aluminiumkomplexfetts mit Polyalphaolefin (PAO) im Druckbereich von 1 bar bis 4000 bar. Über den gesamten untersuchten Streuvektorbereich ist kein Beugungsmuster erkennbar, das auf eine kristalline oder lamellare Ordnung des Aluminiumkomplex-Verdickers selbst hinweisen würde. Das Signal des Fetts ist durch breite, strukturarme Intensitätsverteilungen gekennzeichnet und weist somit auf eine überwiegend amorphe beziehungsweise stark ungeordnete Verdickerstruktur hin.

Zusätzlich treten für alle Drücke mehrere sehr scharfe, intensive Bragg-Reflexe bei festen q -Positionen auf. Diese Reflexe zeigen weder eine druckabhängige Verschiebung noch eine signifikante Linienverbreiterung und sind eindeutig kristallinen Additiven zuzuordnen. Eine Zuordnung der beobachteten Reflexe anhand ihrer q -Positionen und Netzebenenabstände ist in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Die dominierenden Reflexe bei $q \approx 20.6, 22.0, 25.1, 26.3, 27.4, 29.9$ sowie $32\text{--}33 \text{ nm}^{-1}$ stimmen sehr gut mit den charakteristischen Beugungsmaxima von Calciumcarbonat in der Calcit-Phase überein. Darüber hinaus ist ein ausgeprägter Reflex bei $q \approx 17.8 \text{ nm}^{-1}$ vorhanden, der eindeutig der (101)-Reflexion von Titandioxid in der Anatas-Phase zugeordnet werden kann. Die exakte Übereinstimmung der gemessenen Positionen mit Literaturdaten sowie die hohe Druckstabilität der Reflexe bestätigen diese Identifikation.

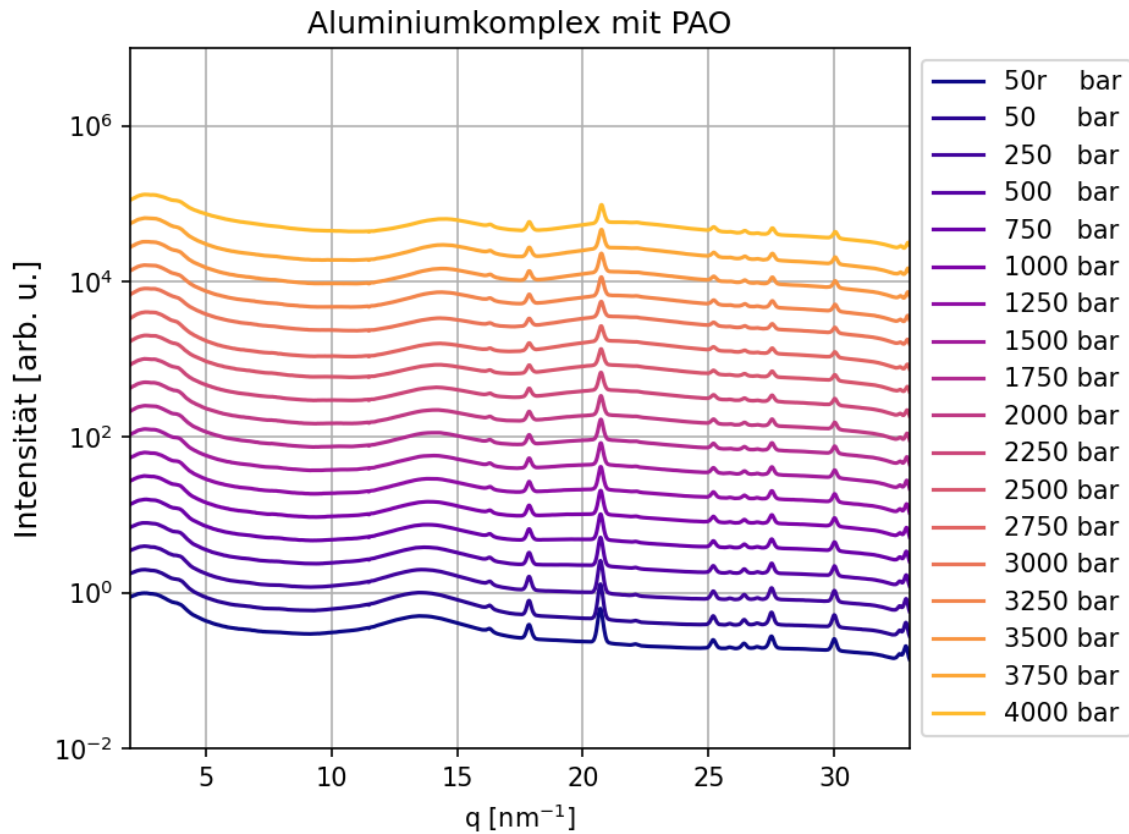


Abbildung 5.30: Druckabhängige WAXS-Daten des Aluminiumkomplexfetts in Poly-alphaolefin (PAO) bei Drücken zwischen 1 bar und 4000 bar. Das Verdickersystem zeigt keine kristalline Ordnung; scharfe Bragg-Reflexe stammen von kristallinen Additiven (u.a. CaCO_3 , TiO_2), deren Peakpositionen über den gesamten Druckbereich stabil bleiben.

Tabelle 5.3: Identifizierte Additive in Aluminiumkomplexseife mit PAO aus WAXS-Messungen bei Raumtemperatur. Angegeben sind die gemessenen Streuvektoren q , die resultierenden Netzebenenabstände $d = 2\pi/q$, die zugeordneten Miller-Indizes sowie die identifizierten Additivphasen.[15]

$q \text{ (nm}^{-1}\text{)}$	$d \text{ (nm)}$	(hkl)	Additiv (Phase)
17.82	0.353	(101)	TiO_2 (Anatas)
20.64	0.304	(104)	CaCO_3 (Calcit)
22.04	0.285	(110)	CaCO_3 (Calcit)
25.12	0.250	(113)	CaCO_3 (Calcit)
26.33	0.239	(202)	CaCO_3 (Calcit)
27.42	0.229	(018)	CaCO_3 (Calcit)
29.91	0.210	(116)	CaCO_3 (Calcit)
32.74	0.192	(214)	CaCO_3 (Calcit)
33.38	0.188	(300)	CaCO_3 (Calcit)

Die Additivreflexe bleiben über den gesamten untersuchten Druckbereich unverän-

dert in Position und Form erhalten, was auf eine hohe mechanische Stabilität dieser Phasen unter hydrostatischer Kompression hinweist. Eine strukturelle Kopplung zwischen den Additiven und dem Aluminiumkomplex- Verdicker ist nicht erkennbar.

Der breite amorphe Strukturbeitrag des PAO-Basisöls zeigt hingegen mit steigendem Druck eine leichte Verschiebung zu größeren Streuvektoren, was auf eine druckinduzierte Verdichtung der amorphen Ölstruktur hindeutet. Dieser Effekt verläuft kontinuierlich und ohne sprunghafte Änderungen und ist vollständig reversibel.

Zusammenfassend zeigen die WAXS-Ergebnisse, dass das Aluminiumkomplexfett in PAO unter hydrostatischem Druck bis 4000 bar keine kristalline Ordnung des Verdickers ausbildet. Die beobachteten scharfen Bragg-Reflexe sind eindeutig kristallinen Additiven (vorwiegend CaCO_3 , zusätzlich TiO_2 in der Anatas-Phase) zuzuordnen, deren Struktur über den gesamten Druckbereich stabil bleibt. Das Gesamtsystem zeigt ein druckstables und reversibles strukturelles Verhalten.

5.5.6 WAXS: Strukturelles Verhalten des Aluminiumkomplexfetts mit PAO unter Temperaturvariation

Abbildung 5.31 zeigt die temperaturabhängigen WAXS-Diffraktogramme des Aluminiumkomplexfetts in Polyalphaolefin (PAO) im Temperaturbereich von 25 °C bis 260 °C. Über den gesamten untersuchten q -Bereich treten keine zusätzlichen scharfen Bragg-Reflexe auf, die einer kristallinen Ordnung des Aluminiumkomplex-Verdickers zugeordnet werden könnten. Das Streubild ist vielmehr durch einen breiten Hintergrund geprägt, der charakteristisch für eine überwiegend amorphe Verdickerstruktur und der Ölphase ist.

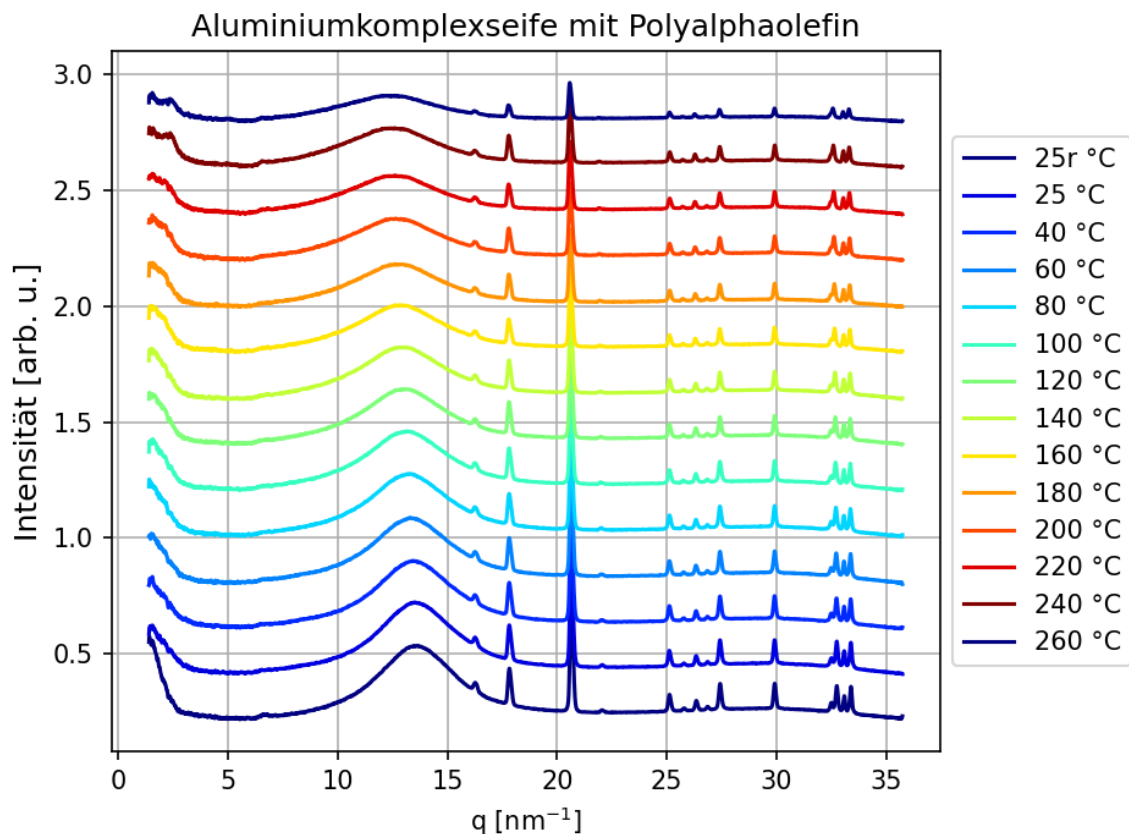


Abbildung 5.31: Temperaturabhängige WAXS-Daten des Aluminiumkomplexfetts mit Polyalphaolefin (PAO) im Bereich von 25 °C bis 260 °C. Das Streubild wird von einem breiten Hintergrund dominiert. Scharfe Reflexe sind kristallinen Additiven zuzuordnen (vgl. Tabelle 5.3) und zeigen keine temperaturabhängige Verschiebung.

Mit steigender Temperatur zeigt sich eine kontinuierliche Veränderung des breiten Strukturmaximums des PAO-Basisöls, das sich systematisch zu kleineren Streuvektoren verschiebt. Dieses Verhalten ist über den gesamten Temperaturbereich beobachtbar und deutet auf eine temperaturabhängige Änderung der mittleren Abstände innerhalb der amorphen PAO-Matrix hin. Darüber hinaus sind keine zusätzlichen strukturellen Merkmale erkennbar, die auf eine temperaturinduzierte Reorganisation oder Kristallisation des Aluminiumkomplex-Verdickers schließen lassen. Die nach Abkühlung auf Raumtemperatur aufgenommenen Messungen stimmen innerhalb der experimentellen Streuung mit den Ausgangsdaten überein, was auf ein reversibles Verhalten hinweist.

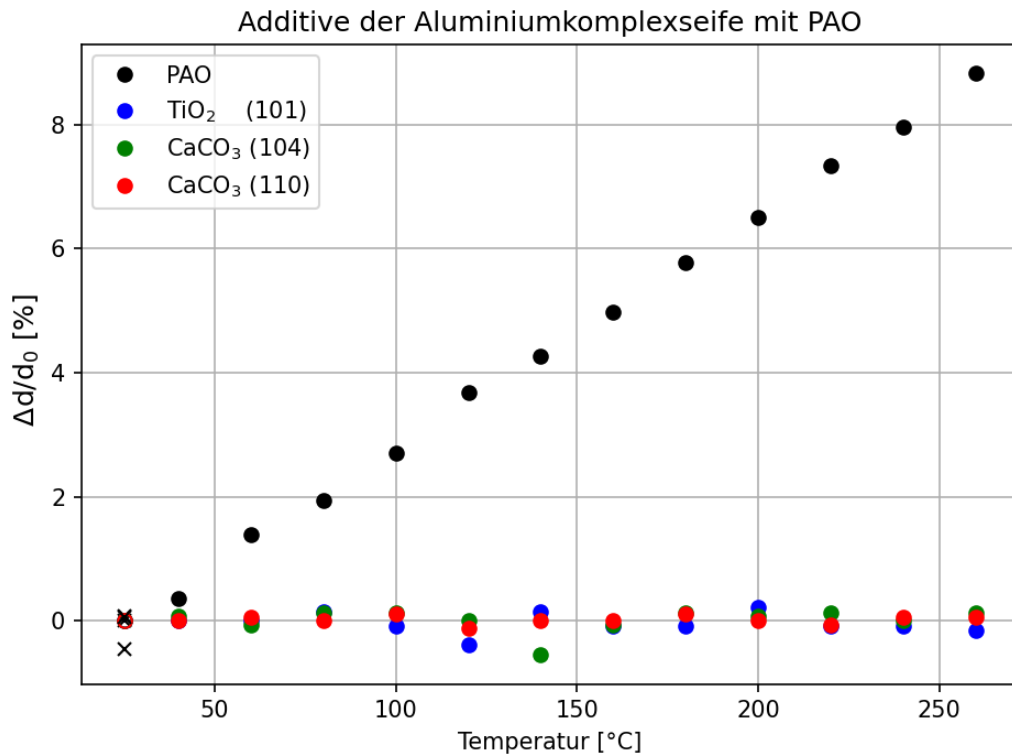


Abbildung 5.32: Relative Änderung der aus ausgewählten WAXS-Reflexen bestimmten Abstände in Abhängigkeit von der Temperatur. Die den Additiven zugeordneten Reflexe (TiO_2 , CaCO_3 ; siehe Tabelle 5.3) zeigen keine signifikante temperaturabhängige Längenänderung, während der charakteristische Abstand der PAO-Matrix mit steigender Temperatur zunimmt.

Die im Diffraktogramm sichtbaren scharfen Reflexe bei festen q -Positionen sind klar voneinander abgegrenzt und zeigen über den gesamten Temperaturbereich keine signifikante Verschiebung. Diese Reflexe sind kristallinen Additiven zuzuordnen, deren Identifikation anhand der charakteristischen q -Positionen und Netzebenenabstände erfolgt (vgl. Tabelle 5.3). Insbesondere Reflexe von Calciumcarbonat (CaCO_3 , Calcit) sowie Titandioxid (TiO_2 , Anatas) sind eindeutig nachweisbar.

Zur quantitativen Analyse der Temperaturabhängigkeit wurden die aus den identifizierten Reflexen resultierenden Abstände ausgewertet und relativ zur Ausgangslage bei Raumtemperatur dargestellt (Abbildung 5.32). Dabei zeigt sich, dass die den Additiven zugeordneten Reflexe innerhalb der Messgenauigkeit keine systematische temperaturabhängige Änderung der Gitterabstände aufweisen. Im Gegensatz dazu nimmt der aus dem breiten PAO-Strukturmaximum abgeleitete charakteristische Abstand mit steigender Temperatur kontinuierlich zu.

Zusammenfassend zeigen die WAXS-Ergebnisse, dass das Aluminiumkomplexfett in PAO auch unter Temperaturvariation bis 260 °C keine kristalline Ordnung des Verdickers ausbildet. Die beobachteten temperaturabhängigen Änderungen beschränken sich auf die amorphe PAO-Matrix, während die kristallinen Additive (Tabelle 5.3) strukturell stabil bleiben.

5.5.7 SAXS: Strukturelles Verhalten des Aluminiumkomplexfetts mit PAO unter Druckvariation

Abbildung 5.33 zeigt die druckabhängigen SAXS-Diffraktogramme des Aluminiumkomplexfetts in Polyalphaolefin (PAO) im Druckbereich von 50 bar bis 4000 bar. Über den gesamten untersuchten Streuvektorbereich von etwa $q = 0.5$ bis 3.5 nm^{-1} treten keine scharfen Bragg-Reflexe oder periodischen Streumerkmale auf. Stattdessen ist das Streusignal durch ein monoton abfallendes Intensitätsprofil gekennzeichnet, wie es für strukturell ungeordnete beziehungsweise amorphe Systeme typisch ist.

Mit steigendem Druck zeigen die SAXS-Kurven keine qualitativ neuen Merkmale. Insbesondere sind keine druckinduzierten Maxima, Peak-Verschiebungen oder Formänderungen zu erkennen. Die Intensitätsverläufe bleiben über den gesamten Druckbereich hinweg weitgehend parallel, was darauf hinweist, dass keine druckinduzierten strukturellen Umordnungen oder Phasenumwandlungen auftreten. Die Messung nach Druckentlastung (50r) stimmt innerhalb der experimentellen Streuung mit der Messung bei 50 bar überein, was auf ein reversibles Verhalten der Mikrostruktur schließen lässt.

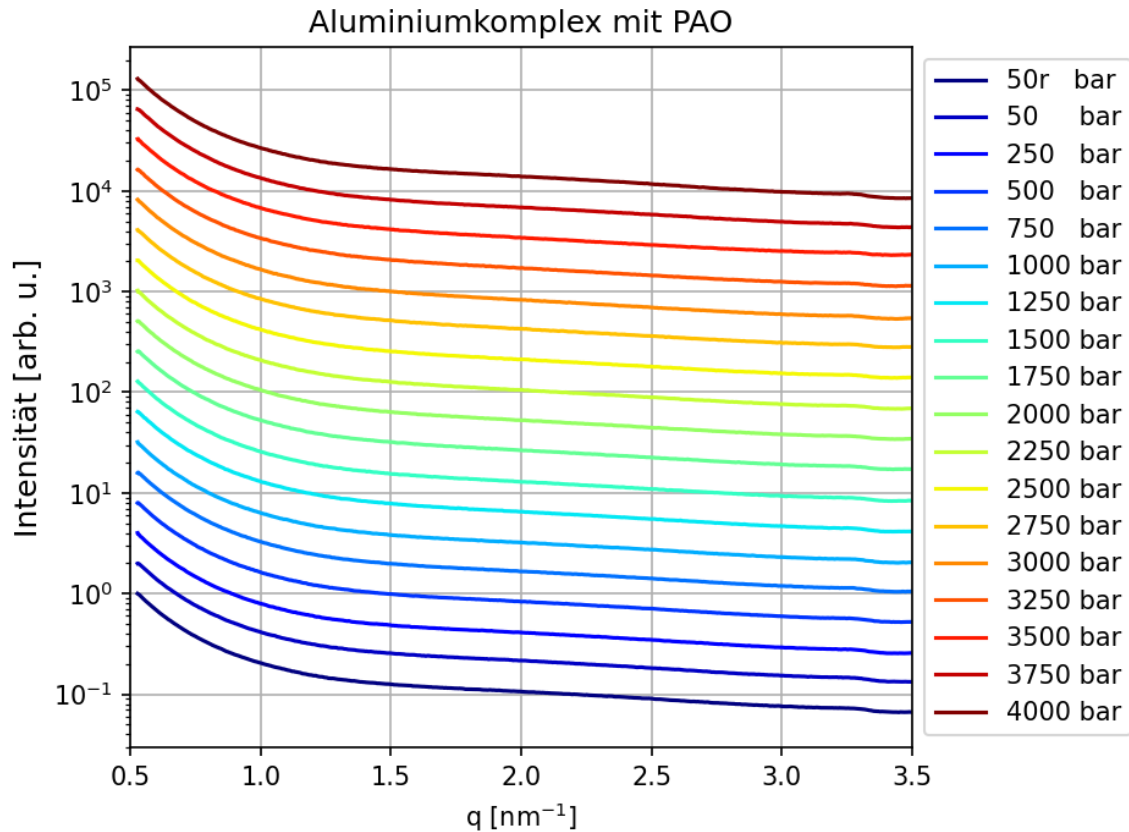


Abbildung 5.33: Druckabhängige SAXS-Daten des Aluminiumkomplexfetts mit Polyalphaolefin (PAO) bei Drücken zwischen 50 bar und 4000 bar. Über den gesamten Druckbereich sind keine kristallinen oder lamellaren Strukturen erkennbar.

Zur quantitativen Analyse wurde aus den SAXS-Daten mittels Fouriertransformation eine charakteristische Korrelationslänge bestimmt, siehe 2.2.4. Die relative Änderung

dieser Korrelationslänge $\Delta d/d_0$ in Abhängigkeit vom Druck ist in Abbildung 5.34 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen eine geringe, streuende Abnahme der Korrelationslänge im Bereich von etwa 1 bis 3 % über den gesamten untersuchten Druckbereich.

Ein klarer, streng monotoner Verlauf ist dabei nicht erkennbar; vielmehr streuen die Werte um eine mittlere Kompression von ungefähr 2 %. Diese Streuung ist mit der geringen strukturellen Signatur des SAXS-Signals sowie mit den Unsicherheiten der Fourierausswertung bei niedriger Intensität vereinbar. Insgesamt deuten die Daten auf eine schwache, überwiegend elastische und reversible Verdichtung der amorphen Mikrostruktur unter hydrostatischem Druck hin.

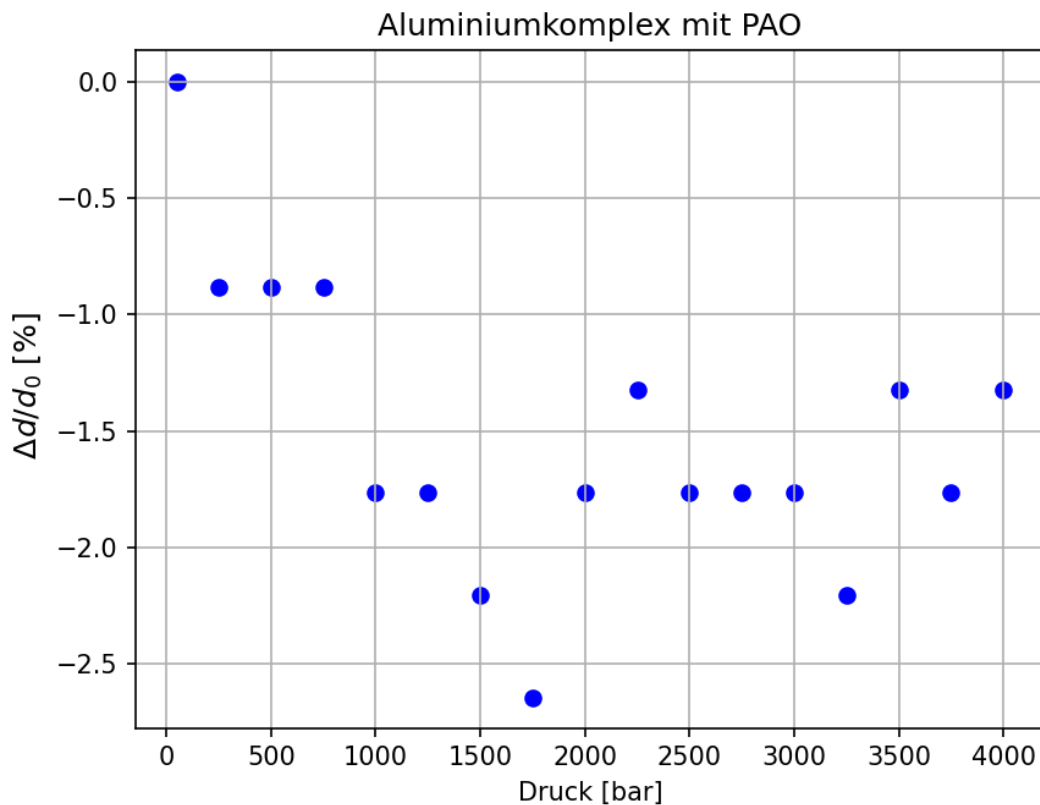


Abbildung 5.34: Relative Änderung der aus der Fouriertransformation bestimmten Korrelationslänge $\Delta d/d_0$ des Aluminiumkomplexfetts mit PAO in Abhängigkeit vom Druck. Die Werte zeigen eine geringe Kompression von etwa 1–3 % bis 4000 bar. Mit $d_0 = 2,7$ nm.

Auffällig ist im Vergleich zum Aluminiumkomplexfett mit Mineralöl ein deutlich stärkerer Intensitätsanstieg im Grenzbereich $q \rightarrow 0$. Dieses Verhalten ist konsistent mit zusätzlichen Streubeiträgen von Partikeln mit großen charakteristischen Längenskalen, wie sie durch dispergierte Additive verursacht werden können, die ein ausgeprägtes Kleinwinkelstreusignal erzeugen.

5.5.8 SAXS: Strukturelles Verhalten des Aluminiumkomplexfetts mit PAO unter Temperaturvariation

Abbildung 5.35 zeigt die temperaturabhängigen SAXS-Messungen des Aluminiumkomplexfetts in Polyalphaolefin (PAO) im Temperaturbereich von 25 °C bis 230 °C. Über den gesamten untersuchten Streuvektorbereich treten keine scharfen Bragg-Reflexe oder periodischen Streumaxima auf. Die Diffraktogramme sind durch ein monoton abfallendes Streusignal gekennzeichnet, wie es typisch für eine überwiegend amorphe beziehungsweise stark ungeordnete Mikrostruktur ist. Eine lamellare oder kristalline Ordnung des Aluminiumkomplex-Verdickers ist im gesamten Temperaturbereich nicht nachweisbar.

Mit zunehmender Temperatur verändert sich die absolute Streuintensität gleichmäßig über den gesamten q -Bereich, während die Form der Streukurven weitgehend erhalten bleibt. Es treten keine neuen Streumerkmale auf und es sind keine abrupten Änderungen zu beobachten. Die Messung nach Abkühlung auf Raumtemperatur (25r) stimmt innerhalb der experimentellen Streuung mit der Ausgangsmessung überein, was auf ein im untersuchten Temperaturbereich weitgehend reversibles strukturelles Verhalten hinweist.

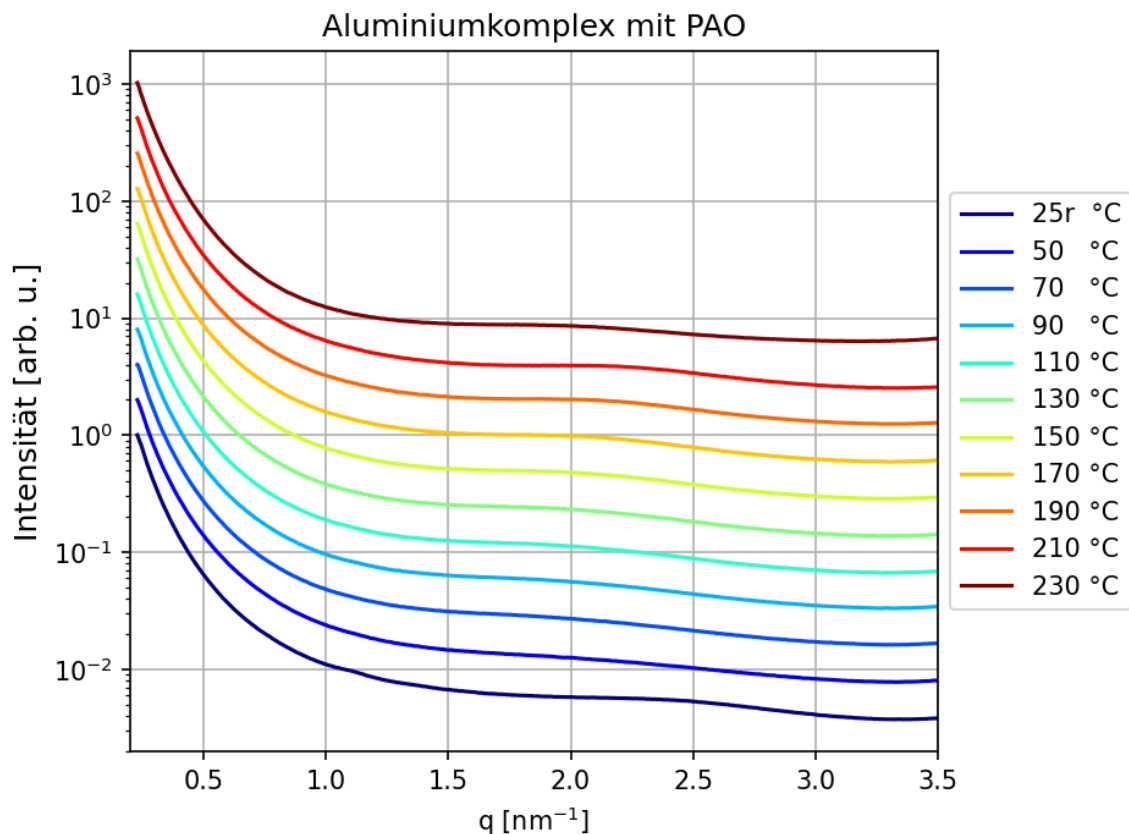


Abbildung 5.35: Temperaturabhängige SAXS-Daten des Aluminiumkomplexfetts mit Polyalphaolefin (PAO) im Bereich von 25 °C bis 230 °C. Über den gesamten Temperaturbereich treten keine scharfen Bragg-Reflexe auf.

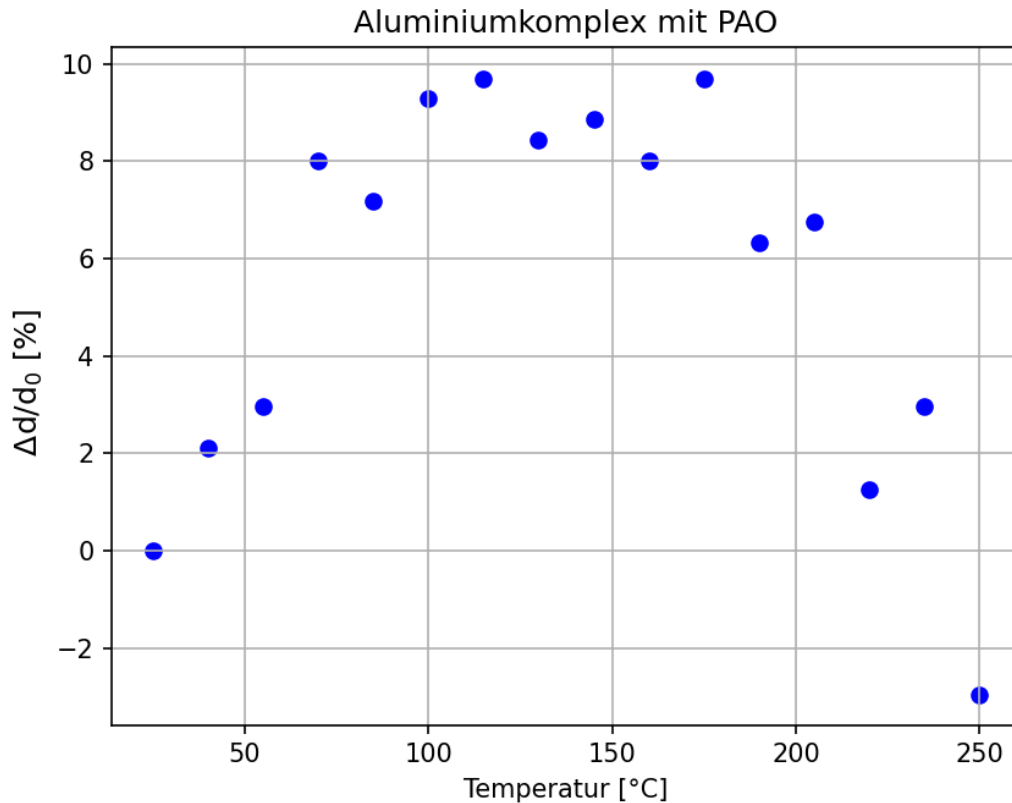


Abbildung 5.36: Relative Änderung der aus der Fouriertransformation bestimmten Korrelationslänge $\Delta d/d_0$ des Aluminiumkomplexfetts mit PAO in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Korrelationslänge zeigt eine maximale Zunahme von bis zu etwa 10 % im Bereich zwischen 100 °C und 200 °C und nimmt bei höheren Temperaturen wieder ab. Mit $d_0 = 2,4$ nm.

Zur quantitativen Beschreibung der temperaturabhängigen Strukturänderungen wurde aus den SAXS-Daten mittels Fouriertransformation eine charakteristische Korrelationslänge d bestimmt. Die relative Änderung dieser Korrelationslänge $\Delta d/d_0$ ist in Abbildung 5.36 dargestellt.

Die Korrelationslänge nimmt mit steigender Temperatur zunächst zu und erreicht im Temperaturbereich zwischen etwa 100 °C und 200 °C Maximalwerte von bis zu etwa 10 % gegenüber dem Ausgangszustand. Bei weiter steigender Temperatur zeigt sich eine erneute Abnahme der Korrelationslänge, sodass die Werte bei 250 °C wieder in die Nähe des Ausgangsniveaus zurückkehren. Innerhalb der experimentellen Unsicherheiten deutet dieses Verhalten auf eine temperaturabhängige, jedoch reversible Änderung der charakteristischen Längenskalen der amorphen Mikrostruktur hin.

Zusammenfassend zeigen die SAXS-Ergebnisse, dass das Aluminiumkomplexfett mit PAO im untersuchten Temperaturbereich keine geordnete Struktur ausbildet. Temperaturänderungen äußern sich ausschließlich in moderaten, reversiblen Anpassungen der Korrelationslängen einer amorphen Netzwerkstruktur.

5.5.9 WAXS: Druckabhängiges Verhalten des Polyharnstoffetts mit Mineralöl

Abbildung 5.37 zeigt die WAXS-Daten des Polyharnstoffetts mit Mineralöl im Druckbereich von 50 bis 4000 bar. Über den gesamten untersuchten Streuvektorbereich ($q = 3\text{--}35 \text{ nm}^{-1}$) dominieren breitbandige Streubeiträge, die auf eine überwiegend amorphe bzw. nur kurzreichweitig geordnete Mikrostruktur des Systems hinweisen.

Ein scharfer Reflex bei $q \approx 4 \text{ nm}^{-1}$ ist über den gesamten Druckbereich hinweg nahezu unverändert in Position und Form. Da dieser Reflex keine messbare druckinduzierte Verschiebung zeigt, kann er nicht eindeutig einer elastisch verformbaren Verdickerstruktur zugeordnet werden und ist daher vermutlich auf einen druckstabilen Fremdbeitrag eines nicht identifizierten Additivs, oder der Probenumgebung zurückzuführen.

Ein weiteres, breites Intensitätsmaximum bei $q \approx 13\text{--}15 \text{ nm}^{-1}$ ist typisch für die kurzreichweitige Ordnungen des Mineralöls.

Lediglich ein schwacher Reflex bei $q \approx 16 \text{ nm}^{-1}$ weist eine geringe, aber reproduzierbare Verschiebung zu höheren q -Werten mit zunehmendem Druck auf. Diese Verschiebung entspricht einer leichten Kompression lokaler struktureller Abstände innerhalb der Polyharnstoff-Domänen. Nach Entlastung auf 50 bar (Messung 50r) kehrt die Peakposition nahezu vollständig auf ihren Ausgangswert zurück, was auf ein elastisch-reversibles Verhalten hindeutet.

Insgesamt zeigen die WAXS-Daten, dass das Polyharnstoffett mit Mineralöl unter Druck keine ausgeprägte kristalline Ordnung ausbildet. Die beobachteten strukturellen Änderungen beschränken sich auf eine schwache und vollständig reversible Kompression, während die Gesamtstruktur überwiegend amorph bleibt.

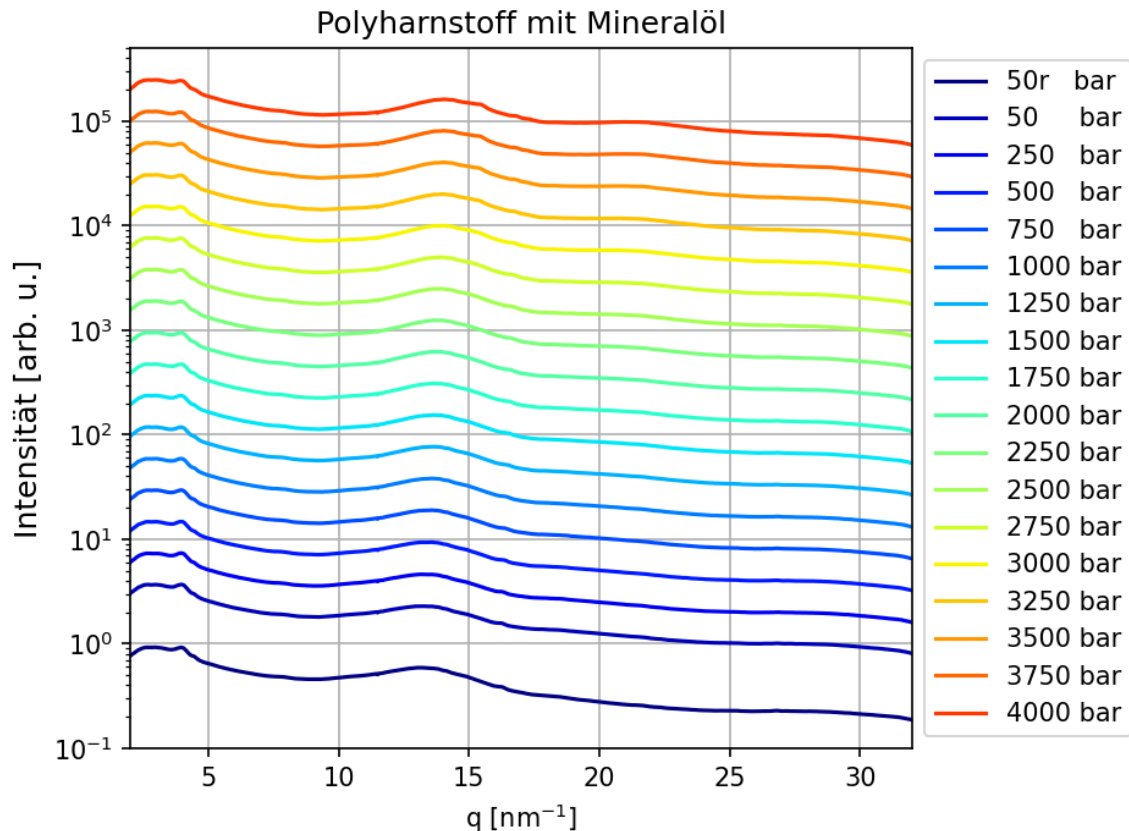


Abbildung 5.37: Druckabhängige WAXS-Daten des Polyharnstoffetts mit Mineralöl im Bereich von 50 bis 4000 bar.

5.5.10 WAXS: Temperaturabhängiges Verhalten des Polyharnstoffetts mit Mineralöl

Die temperaturabhängigen WAXS-Messungen des Polyharnstoffetts mit Mineralöl im Bereich von 25 °C bis 200 °C sind in Abbildung 5.38 dargestellt. Über den gesamten Temperaturbereich bleibt das Diffraktogramm qualitativ ähnlich, ohne dass ausgeprägte neue Reflexe entstehen oder bestehende Strukturen vollständig verschwinden.

Ein scharfer Reflex bei $q \approx 4 \text{ nm}^{-1}$ ist bei allen Temperaturen vorhanden und zeigt keine systematische Verschiebung der Peakposition. Ob dieser Reflex eindeutig dem Polyharnstoff-Verdicker zuzuordnen ist, bleibt jedoch offen, da auch unter Druck keine signifikante Positionsänderung beobachtet wird. Es könnte sich daher womöglich um ein nicht identifiziertes Additiv handeln.

Ein breitbandiger Intensitätsbeitrag bei $q \approx 14 \text{ nm}^{-1}$ ist dem Mineralöl zuzuordnen und zeigt eine temperaturinduzierte Verschiebung zu kleineren Streuwinkeln (Expansion der Ölphase). Zusätzlich ist ein schwacher struktureller Beitrag bei $q \approx 16 \text{ nm}^{-1}$ erkennbar, dessen Intensität mit steigender Temperatur kontinuierlich abnimmt und der bei hohen Temperaturen nahezu verschwindet. Dieses Verhalten weist auf eine thermisch bedingte Destabilisierung oder Auflösung dieser schwach geordneten Strukturkomponente hin.

Nach Abkühlung auf 25 °C (Messung 25r) unterscheidet sich die Intensitätsverteilung von der ursprünglichen Ausgangsmessung. Dies deutet auf teilweise irreversible oder hysteretische strukturelle Änderungen innerhalb des Polyharnstoff–Mineralöl-Systems hin. Eine vollständige Rückkehr in den Ausgangszustand kann daher nicht festgestellt werden.

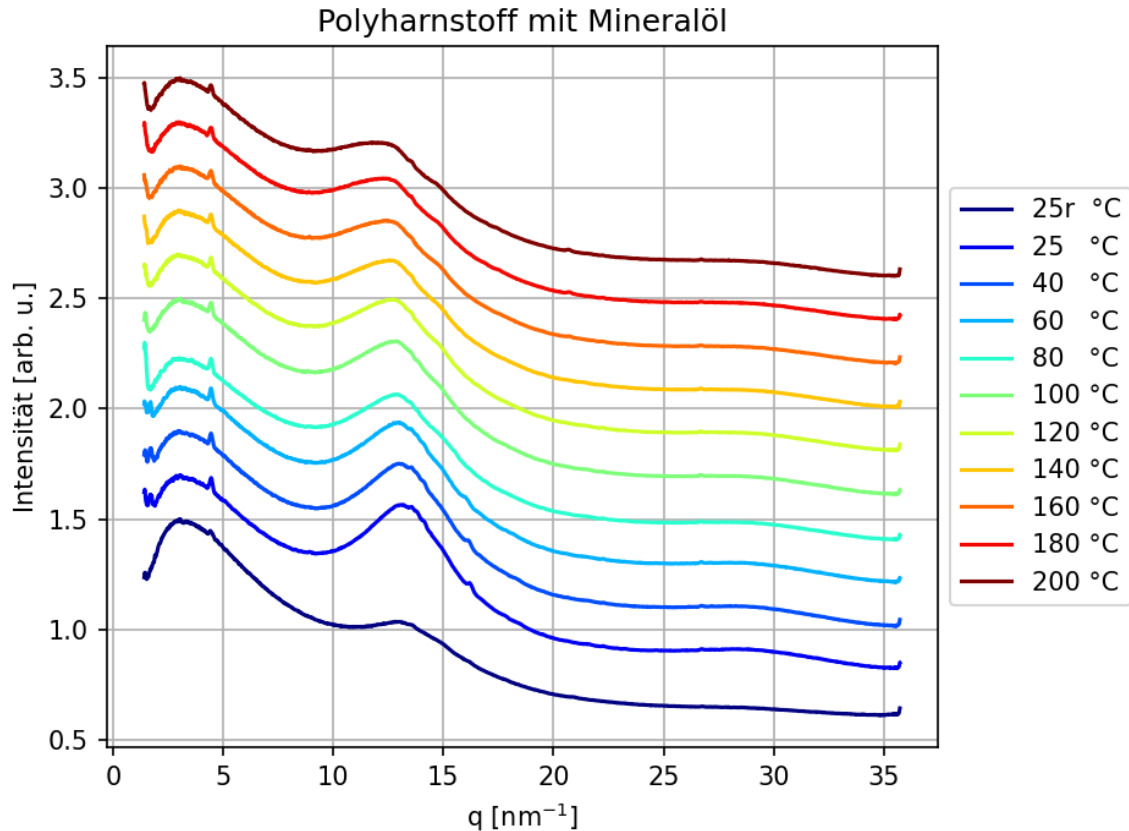


Abbildung 5.38: Temperaturabhängige WAXS-Daten des Polyharnstoffetts mit Mineralöl im Bereich von 25 bis 200 °C.

5.5.11 SAXS: Druckabhängiges Verhalten des Polyharnstoffetts mit Mineralöl

Abbildung 5.39 zeigt die druckabhängigen SAXS-Messungen des Polyharnstoffetts mit Mineralöl im Bereich von 50 bis 4000 bar. Über den gesamten untersuchten Druckbereich bleibt die Form der Streukurven nahezu unverändert. Das SAXS-Signal wird durch ein kontinuierlich abfallendes Intensitätsprofil dominiert, was auf eine überwiegend amorphe beziehungsweise ungeordnete Netzwerkstruktur des Polyharnstoff-Verdickers schließen lässt.

Ein schwacher Intensitätsbeitrag bei etwa $q \approx 1,75 \text{ nm}^{-1}$ ist im gesamten Druckbereich erkennbar, zeigt jedoch weder eine systematische Verschiebung der Peakposition könnte jedoch eine laminare Struktur innerhalb des Verdickersystems zuzuordnen sein (siehe temperaturabhängige Messung 5.5.12).

Mit zunehmendem Druck ist keine relevante Veränderung der Streukurvenform zu beobachten. Insbesondere fehlen Hinweise auf eine druckinduzierte Verdichtung, Reorganisation oder Phasenumwandlung der Mikrostruktur. Dies deutet auf eine hohe Druckstabilität des Polyharnstoffnetzwerks im Mineralöl hin.

Zur quantitativen Bewertung wurde aus den SAXS-Daten (im Bereich $q \leq 1,5 \text{ nm}^{-1}$) mittels Fouriertransformation eine charakteristische Korrelationslänge bestimmt (Abbildung 5.40). Die relative Änderung der Korrelationslänge Δd zeigt über den gesamten Druckbereich lediglich eine Streuung um den Nullwert. Die Abweichungen bleiben innerhalb von etwa $\pm 0,5 \%$ und liegen damit im Bereich der experimentellen Unsicherheit. Eine systematische druckabhängige Kompression der Mikrostruktur ist nicht erkennbar.

Insgesamt weisen die SAXS-Ergebnisse darauf hin, dass das Polyharnstofffett mit Mineralöl im untersuchten Druckbereich bis 4 kbar eine nahezu druckstabile, amorphe Mikrostruktur besitzt, deren charakteristische Längenskalen durch hydrostatische Belastung nicht messbar beeinflusst werden.

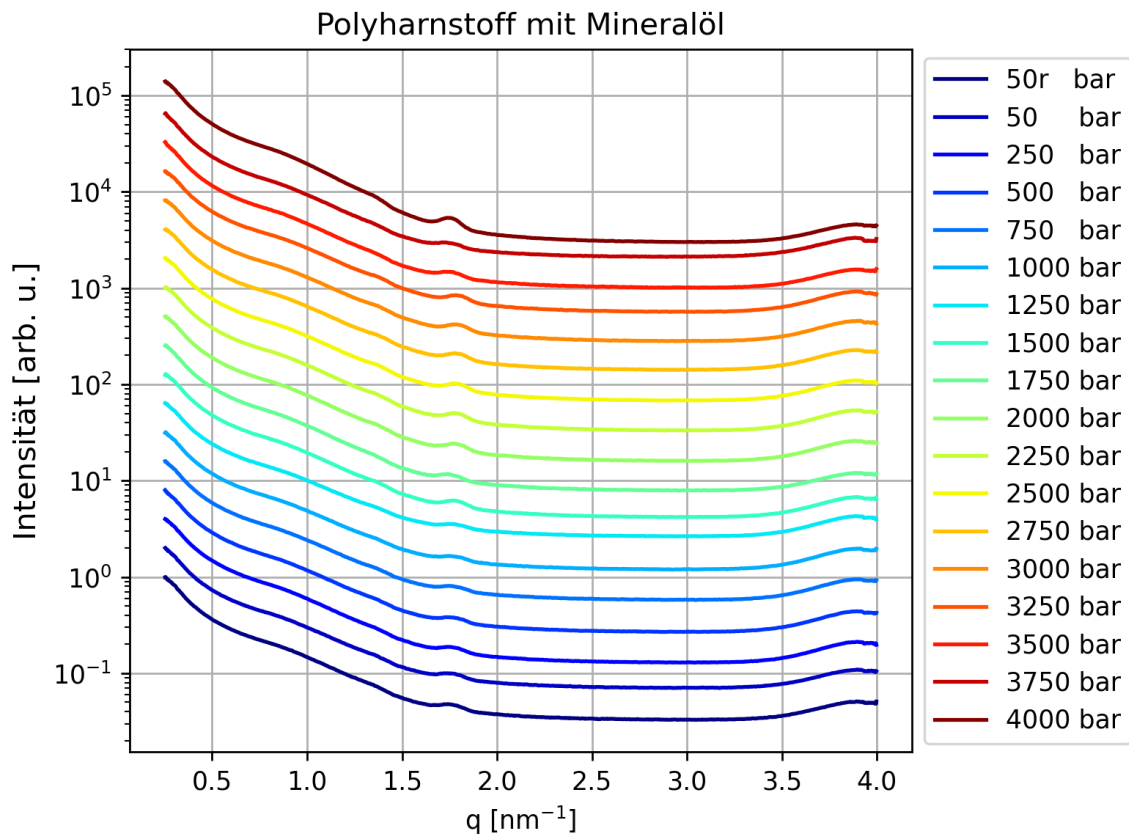


Abbildung 5.39: Druckabhängige SAXS-Messungen des Polyharnstofffetts mit Mineralöl im Bereich von 50 bis 4000 bar. Ein sehr schwacher Intensitätsbeitrag bei $q \approx 1,75 \text{ nm}^{-1}$ zeigt keine druckabhängige Veränderung, was auf eine druckstabile Mikrostruktur hinweist.

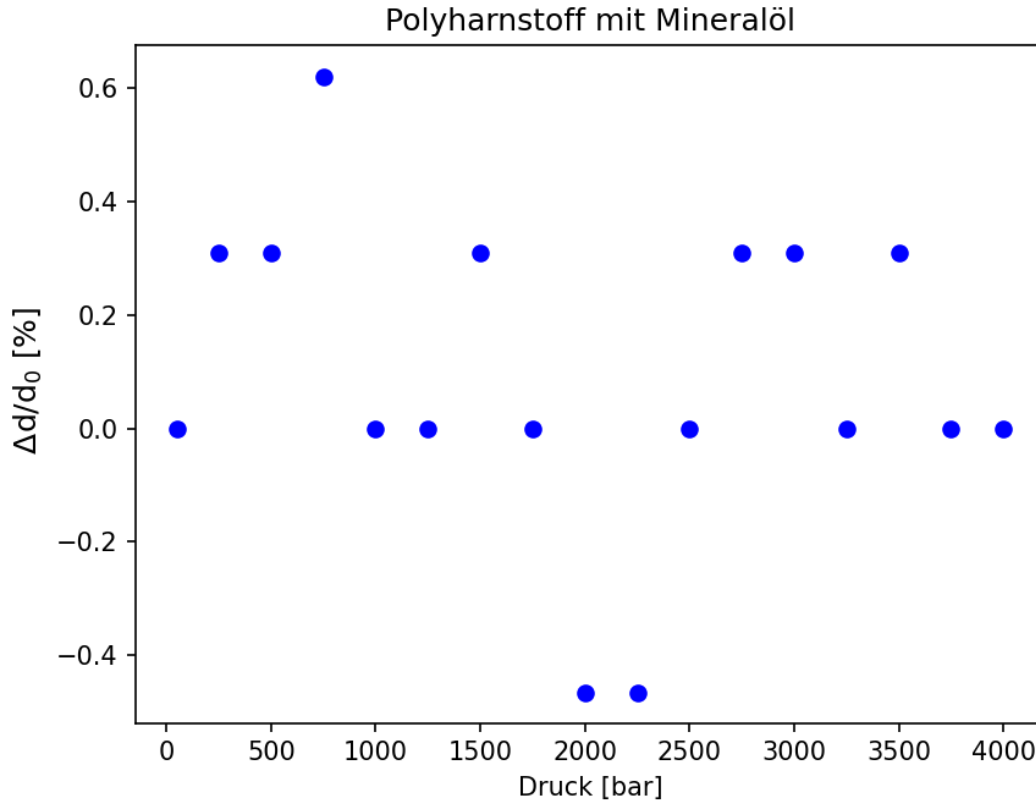


Abbildung 5.40: Relative Änderung der aus der Fouriertransformation der SAXS-Daten bestimmten Korrelationslänge $\Delta d/d_0$ des Polyharnstoffetts mit Mineralöl in Abhängigkeit vom Druck. Die Werte streuen über den gesamten Druckbereich um den Nullwert und bleiben innerhalb von etwa $\pm 0,5$ %, was auf eine vernachlässigbare Kompressibilität der Mikrostruktur bis 4 kbar hinweist. Mit $d_0 = 6,4$ nm.

5.5.12 SAXS: Temperaturabhängiges Verhalten des Polyharnstoffetts mit Mineralöl

Abbildung 5.41 zeigt die temperaturabhängigen SAXS-Messungen des Polyharnstoffetts mit Mineralöl im Bereich von 25 °C bis 250 °C. Ein schwacher Intensitätsbeitrag bei $q \approx 1,75 \text{ nm}^{-1}$ ist sichtbar, der jedoch nur gering ausgeprägt ist und mit steigender Temperatur ab etwa 60 °C zu kleineren q -Werten verschoben wird. Ab Temperaturen oberhalb von ungefähr 110 °C verschwindet dieser Beitrag nahezu vollständig. Aufgrund dieses Verhaltens könnte es sich um eine instabile, laminare Struktur innerhalb des Verdickersystems handeln. Nach dem Aufheizen bis 250 °C und anschließender Abkühlung auf Raumtemperatur (Messung 25r) unterscheidet sich das Streuprofil messbar von der Ausgangsmessung bei 25 °C. Insbesondere der schwache Beitrag bei $q \approx 1,75 \text{ nm}^{-1}$ ist in der Rückmessung stärker ausgeprägt, was auf teilweise irreversible oder hysteretische strukturelle Änderungen hinweist.

Zur quantitativen Analyse wurde aus den SAXS-Daten mittels Fouriertransformation eine charakteristische Korrelationslänge bestimmt (im Bereich $q \leq 14 \text{ nm}^{-1}$). Die

resultierende relative Änderung Δd ist in Abbildung 5.42 dargestellt. Zwei unabhängige Messreihen zeigen einen konsistenten Verlauf: Mit steigender Temperatur nimmt die Korrelationslänge kontinuierlich ab und erreicht bei etwa 170 °C bis 190 °C eine maximale Reduktion von rund 6 %. Bei höheren Temperaturen ist eine teilweise Erholung der Korrelationslänge zu beobachten.

Dieses Verhalten weist zusammen mit der temperaturabhängigen Entwicklung des Reflexes bei $q = 1,75 \text{ nm}^{-1}$ auf ein relativ komplexes Phasenverhalten dieser Probe hin.

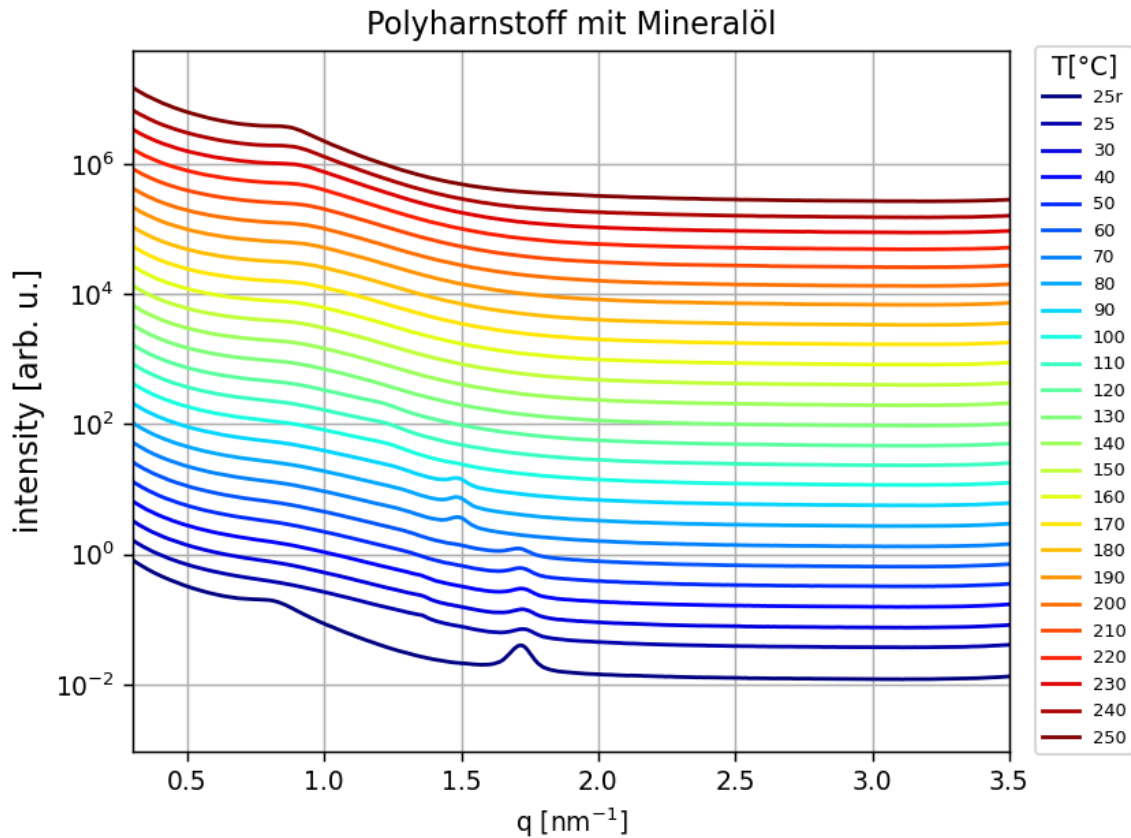


Abbildung 5.41: Temperaturabhängige SAXS-Messungen des Polyharnstoffetts mit Mineralöl im Bereich von 25 °C bis 250 °C. Nach Abkühlung (25r) zeigt sich eine veränderte Intensitätsverteilung im Vergleich zur Ausgangsmessung.

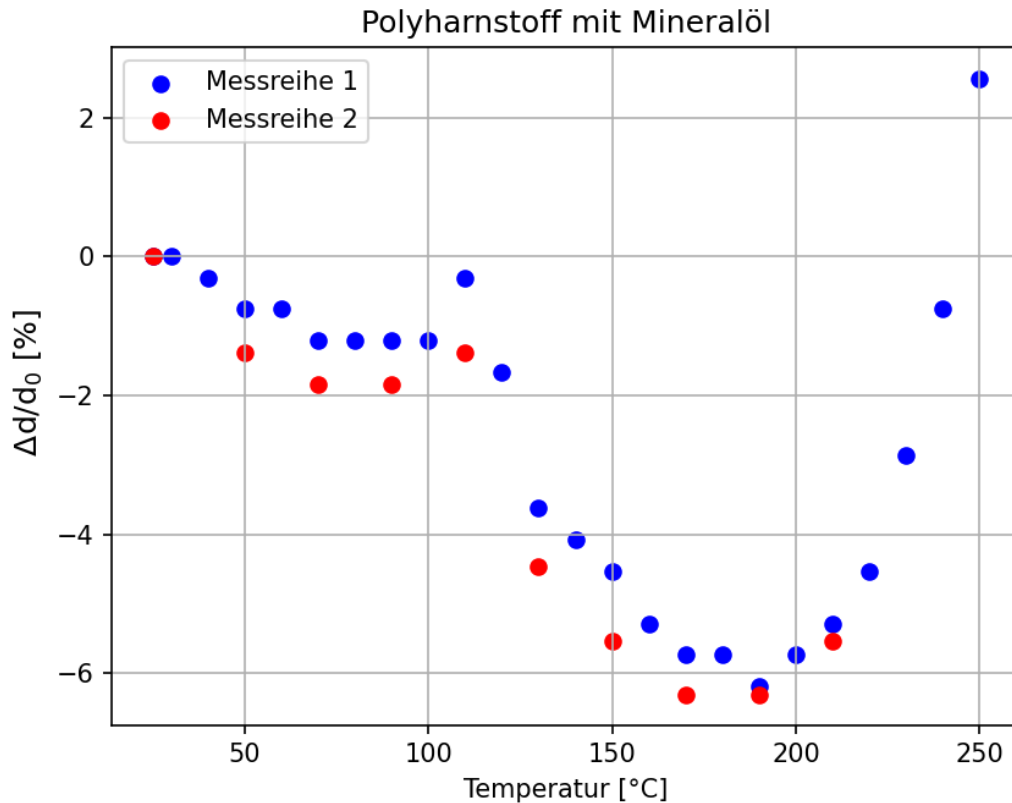


Abbildung 5.42: Relative Änderung der mittels Fouriertransformation bestimmten Korrelationslänge Δd des Polyharnstofffetts mit Mineralöl in Abhängigkeit von der Temperatur. Zwei unabhängige Messreihen zeigen eine konsistente Abnahme der Korrelationslänge um bis zu etwa 6 % bei Temperaturen um 180 °C, gefolgt von einer partiellen Erholung bei höheren Temperaturen. Mit $d_0 = 6,6 \text{ nm}$.

5.5.13 WAXS: Druckabhängiges Verhalten des Polyharnstofffetts mit Polyalphaolefin

Abbildung 5.43 zeigt die druckabhängigen WAXS-Daten des Polyharnstofffetts mit Polyalphaolefin (PAO) im Druckbereich von 50 bar bis 4000 bar. Über den gesamten untersuchten q -Bereich sind mehrere Reflexe erkennbar, deren Druckabhängigkeit unterschiedlich ausfällt.

Ein Reflex bei $q \approx 4 \text{ nm}^{-1}$ ist über den gesamten Druckbereich vorhanden, zeigt jedoch keine systematische Verschiebung der Peakposition. Es ist nicht klar, ob es sich hierbei um ein Reflex eines unidentifizierten Additivs oder der Probenumgebung handelt.

Im Bereich $q \approx 12,8 \text{ nm}^{-1}$ ist ein klarer Reflex zu erkennen, der sich mit zunehmendem Druck kontinuierlich zu höheren Streuvektoren verschiebt. Dies könnte durch die Verwendung von PTFE als Additiv in diesem Fett verursacht worden sein. Dieses Verhalten weist auf eine druckinduzierte Verringerung des zugehörigen intermolekularen Abstands hin. Ein ähnlicher Trend ist auch für den breiteren Streubeitrag des PAO-

Grundöls im selben q -Bereich zu beobachten, was auf eine gleichmäßige Kompression der organischen Matrix hindeutet.

Bei $q \approx 17 \text{ nm}^{-1}$ ist lediglich ein sehr schwacher struktureller Beitrag erkennbar, dessen Druckabhängigkeit aufgrund der geringen Intensität nicht eindeutig bewertet werden kann.

Nach Entlastung auf den Ausgangsdruck (Messung 50r) kehren die beobachteten Reflexe weitgehend auf ihre ursprünglichen Positionen zurück. Dies spricht für eine überwiegend elastische und reversible strukturelle Anpassung des Polyharnstoffetts mit PAO unter hydrostatischer Druckbelastung. Hinweise auf druckinduzierte irreversible Umstrukturierungen oder Phasenumwandlungen werden nicht beobachtet.

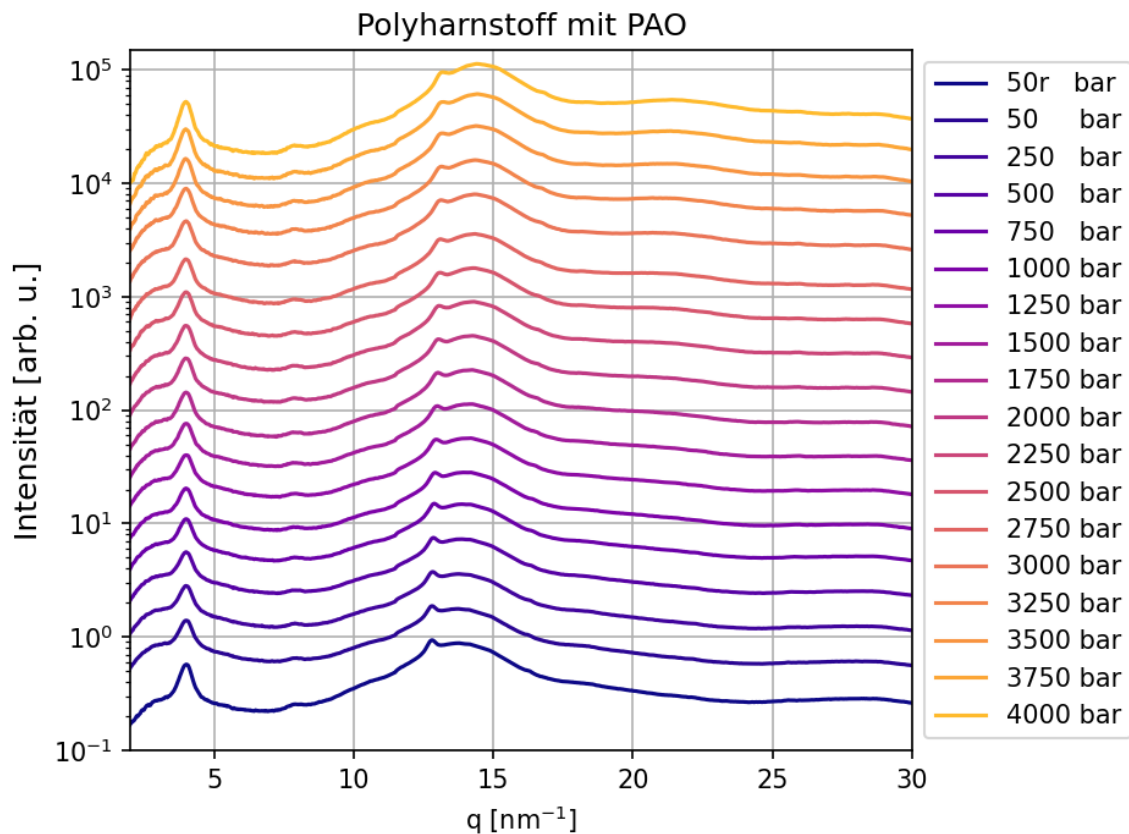


Abbildung 5.43: Druckabhängige WAXS-Daten des Polyharnstoffetts mit Polyalphaolefin (PAO) im Bereich von 50 bar bis 4000 bar. Ein Reflex bei $q \approx 4 \text{ nm}^{-1}$ bleibt positionsstabil, während ein Beitrag bei $q \approx 13 \text{ nm}^{-1}$ mit zunehmendem Druck zu höheren q -Werten verschoben wird. Der breite Streubeitrag des PAO zeigt ebenfalls eine druckinduzierte Verschiebung. Nach Druckentlastung (50r) ist die Struktur weitgehend reversibel.

5.5.14 SAXS: Druckabhängiges Verhalten des Polyharnstoffetts mit Polyalphaolefin

Abbildung 5.44 zeigt die druckabhängigen SAXS-Daten des Polyharnstoffetts mit Polyalphaolefin (PAO) im Druckbereich von 50 bar bis 4000 bar. Über den gesamten un-

tersuchten q -Bereich sind keine ausgeprägten Strukturreflexe erkennbar. Es ist ein sehr schwacher Reflex bei $1,75 \text{ nm}^{-1}$ zu erkennen, der jedoch weniger stark ausgeprägt ist, als bei dem Polyharnstoff fett mit Mineralöl. Die Streukurven weisen ein monoton abfallendes Intensitätsprofil auf, das typisch für eine überwiegend amorphe oder stark ungeordnete Mikrostruktur ist.

Mit zunehmendem Druck bleibt die Form der Streukurven weitgehend unverändert. Hinweise auf druckinduzierte Phasenumwandlungen oder die Ausbildung neuer struktureller Merkmale werden nicht beobachtet.

Zur quantitativen Beschreibung der druckabhängigen Strukturänderungen wurde aus den SAXS-Daten mittels Fouriertransformation eine charakteristische Korrelationslänge bestimmt. Die resultierenden relativen Änderungen der Korrelationslänge Δd sind in Abbildung 5.45 dargestellt. Mit steigendem Druck nimmt die Korrelationslänge kontinuierlich ab und erreicht bei 4000 bar eine Reduktion von etwa 3 %. Dieses Verhalten weist auf eine reproduzierbare, elastische Kompression der Mikrostruktur hin.

Insgesamt zeigt das Polyharnstoff fett mit PAO unter hydrostatischer Druckbelastung eine hohe strukturelle Stabilität. Die beobachtete moderate Abnahme der Korrelationslänge bei gleichzeitig fehlenden strukturellen Neubildungen spricht für eine gleichmäßige, reversible Verdichtung der Probe.

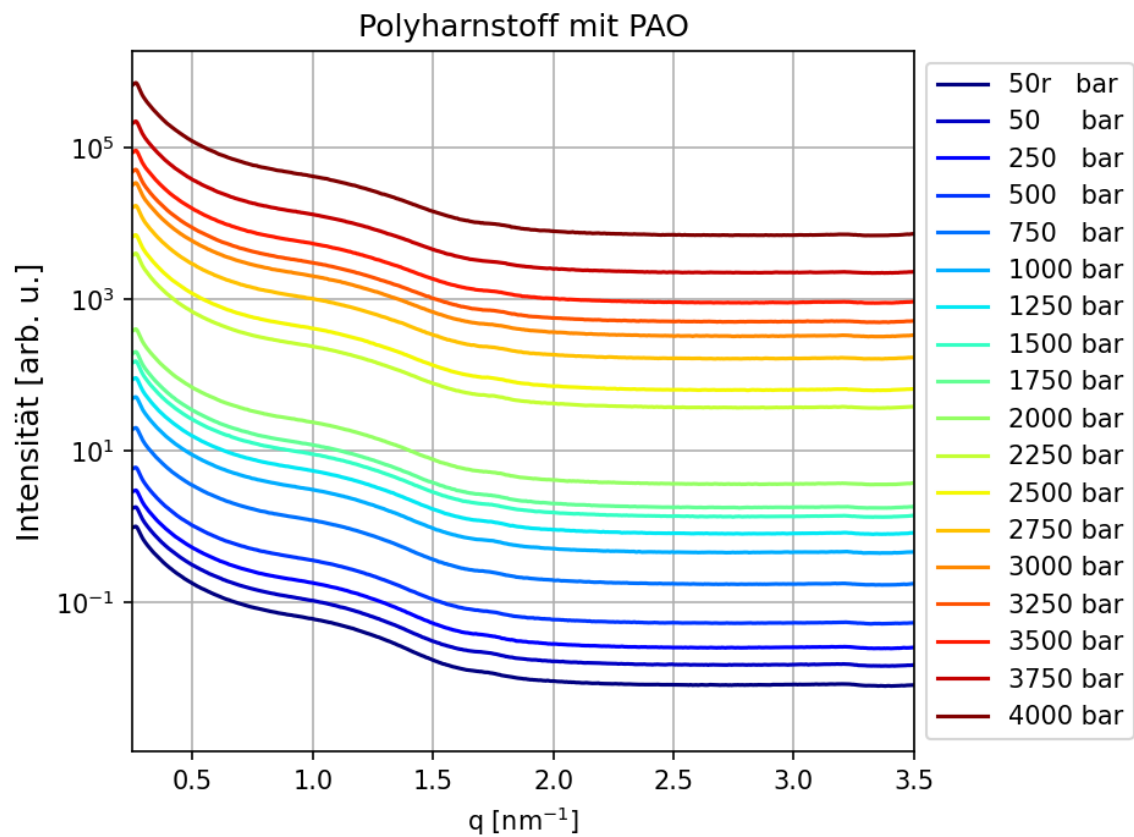


Abbildung 5.44: Druckabhängige SAXS-Daten des Polyharnstoffetts mit Polyalphaolefin (PAO) im Bereich von 50 bar bis 4000 bar. Über den gesamten Druckbereich sind keine ausgeprägten Strukturreflexe erkennbar. Die Streukurven behalten ihre Form weitgehend bei, während die Gesamtintensität mit steigendem Druck leicht abnimmt, was auf eine homogene Verdichtung der amorphen Mikrostruktur hinweist.

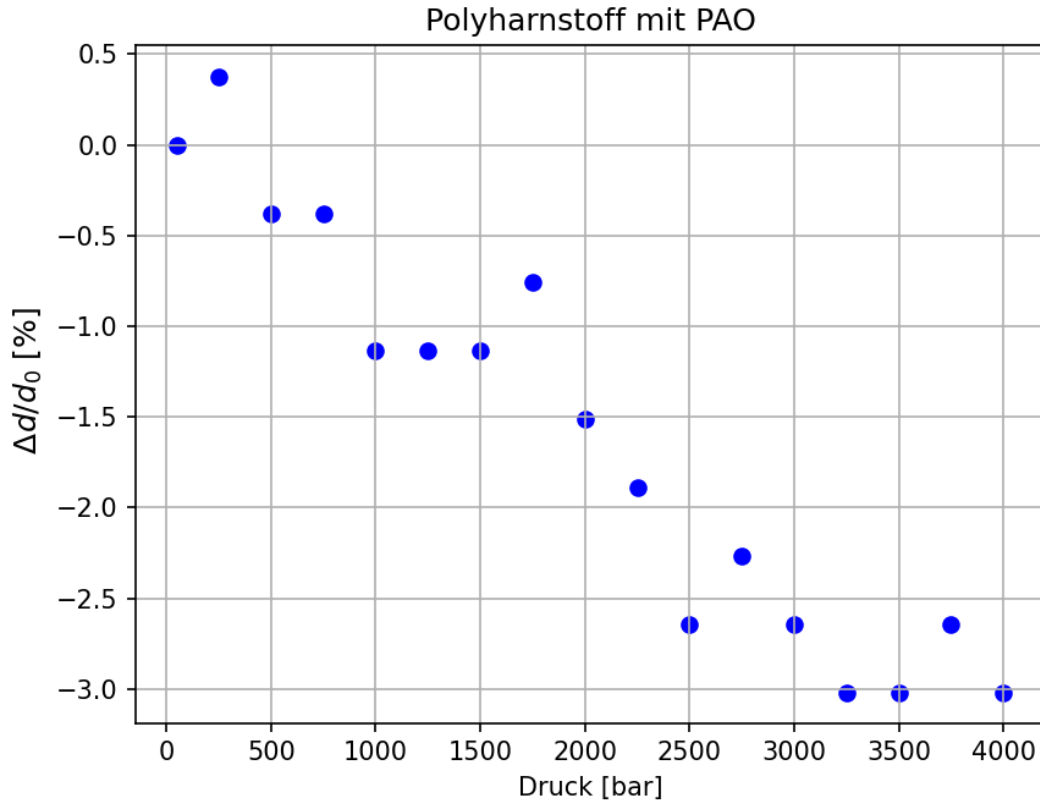


Abbildung 5.45: Relative Änderung der aus der Fouriertransformation bestimmten Korrelationslänge $\Delta d/d_0$ des Polyharnstoffetts mit PAO in Abhängigkeit vom Druck. Die Korrelationslänge nimmt bis 4000 bar um etwa 3 % ab, was auf eine moderate, elastische Kompression der Mikrostruktur hinweist. Mit $d_0 = 5,3 \text{ nm}$.

5.5.15 SAXS: Temperaturabhängiges Verhalten des Polyharnstoffetts mit Polyalphaolefin (PAO)

Abbildung 5.46 zeigt die temperaturabhängigen SAXS-Messungen des Polyharnstoffetts mit Polyalphaolefin (PAO) im Bereich von 25 °C bis 210 °C. Die Streukurven zeigen ein überwiegend monoton abfallendes Intensitätsprofil, was auf eine weitgehend amorphe beziehungsweise nur schwach korrelierte Mikrostruktur des Polyharnstoffsystems hinweist.

Ein sehr schwacher Intensitätsbeitrag bei $q \approx 1.7 \text{ nm}^{-1}$ ist bei niedrigen Temperaturen sichtbar. Dieser verschiebt sich mit steigender Temperatur leicht zu kleineren q -Werten und verschwindet oberhalb von etwa 70 °C. Aufgrund seiner geringen Intensität, fehlenden Stabilität und des Verschwindens bei moderaten Temperaturen kann dieser Beitrag nicht eindeutig einer stabilen strukturellen Ordnung des Verdickers zugeordnet werden. Ein vergleichbares Verhalten wurde bereits beim Polyharnstoffett mit Mineralöl beobachtet. Es könnte sich daher auch hieru m eine instabile laminare Struktur handeln, die sich im Fett ausbildet.

Jenseits von etwa 200 °C zeigt sich eine deutliche Veränderung des Streubildes, und

die nach dem Abkühlzyklus gemessene Kurve (25r) unterscheidet sich sichtbar von der Ausgangsmessung, was auf irreversible strukturelle Änderungen hinweist.

Zur quantitativen Beschreibung wurde aus den SAXS-Daten mittels Fouriertransformation eine charakteristische Korrelationslänge bestimmt (Abb. 5.47). Bis etwa 200 °C bleibt die Korrelationslänge nahezu konstant, was auf eine hohe thermische Stabilität der mesoskopischen Struktur hindeutet. Oberhalb dieser Temperatur steigt die Korrelationslänge jedoch stark an und erreicht bei 250 °C eine relative Zunahme von bis zu etwa 30 %. Dieses Verhalten weist auf eine ausgeprägte strukturelle Aufweitung hin.

Insgesamt zeigt das Polyharnstoff fett mit PAO bis etwa 200 °C eine hohe thermische Stabilität ohne Ausbildung stark geordneter Strukturen. Bei höheren Temperaturen treten jedoch deutliche, teilweise irreversible strukturelle Veränderungen auf, die auf eine geringere Hochtemperaturstabilität im Vergleich zum mineralölbasierten System hinweisen.

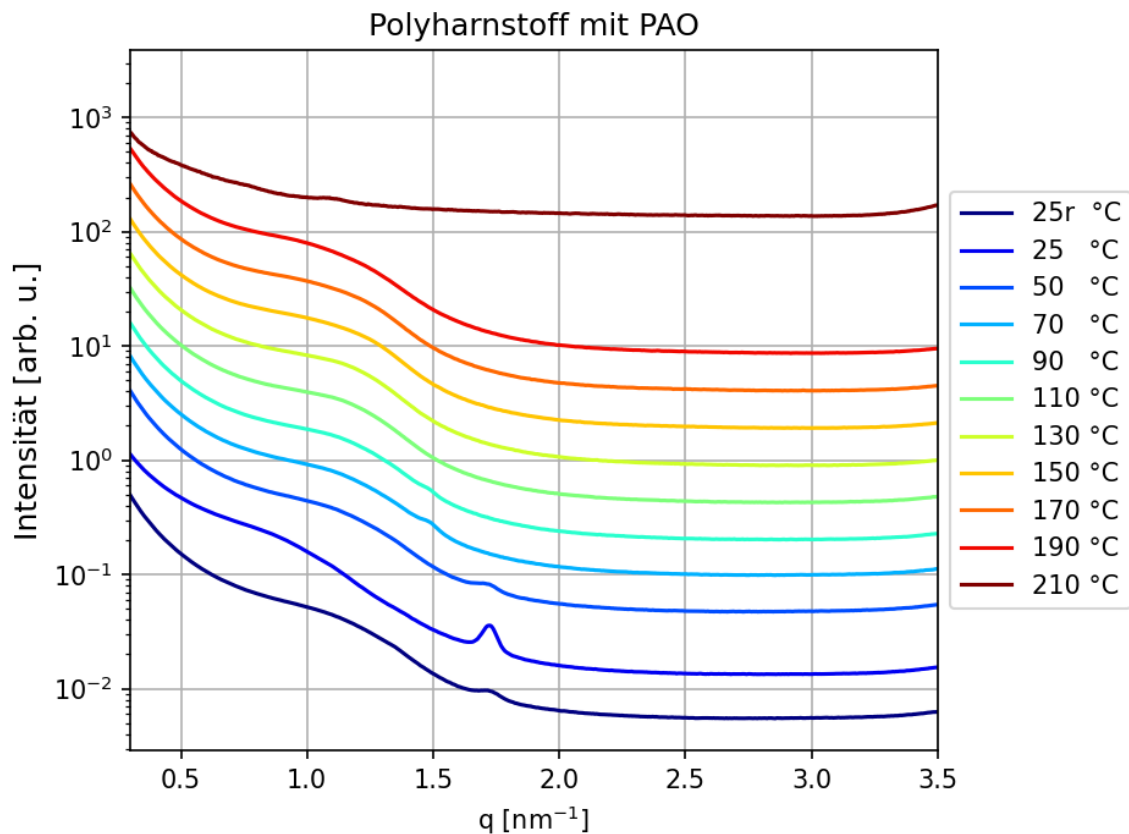


Abbildung 5.46: Temperaturabhängige SAXS-Messungen des Polyharnstofffetts mit Polyalphaolefin (PAO) im Bereich von 25 °C bis 210 °C. Ein sehr schwacher Intensitätsbeitrag bei $q \approx 1,7 \text{ nm}^{-1}$ verschwindet bereits bei moderaten Temperaturen. Nach dem Aufheiz- und Abkühlzyklus (25r) unterscheidet sich das Streubild von der Ausgangsmessung, was auf irreversible strukturelle Änderungen hinweist.

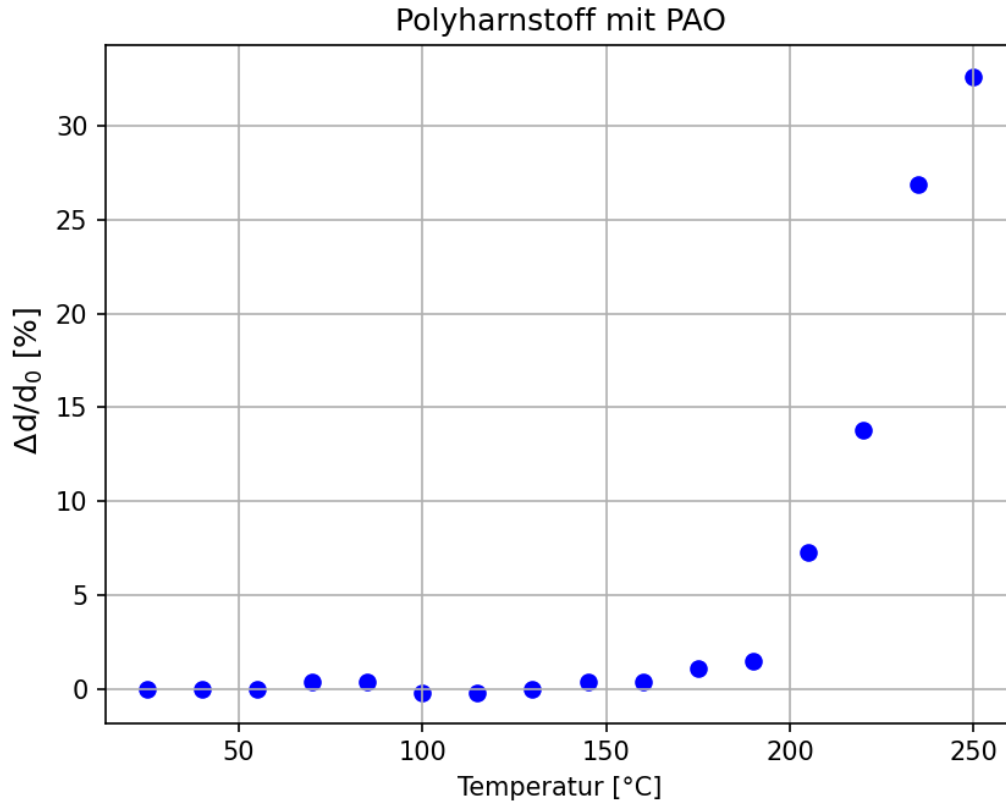


Abbildung 5.47: Relative Änderung der mittels Fouriertransformation bestimmten Korrelationslänge $\Delta d/d_0$ des Polyharnstofffetts mit PAO in Abhängigkeit von der Temperatur. Bis etwa 200 °C bleibt die Korrelationslänge nahezu konstant. Oberhalb dieser Temperatur steigt Δd stark an und erreicht bei 250 °C eine Zunahme von bis zu etwa 30 %, was auf eine ausgeprägte strukturelle Aufweitung der Mikrostruktur hinweist. Mit $d_0 = 5,3$ nm.

5.5.16 WAXS: Druckabhängiges strukturelles Verhalten des Calciumkomplexfetts mit Polyalphaolefin

Tabelle 5.4: Identifizierte Additivphasen in der Calciumkomplexseife mit PAO aus WAXS-Messungen bei Raumtemperatur. Angegeben sind die gemessenen Streuvektoren q , die resultierenden Netzebenenabstände $d = 2\pi/q$, die zugeordneten Miller-Indizes sowie die zugehörigen Referenzphasen.[15]

q (nm ⁻¹)	d (nm)	(hkl)	Phase
20.65	0.304	(104)	CaCO ₃ (Calcit)
25.15	0.250	(113)	CaCO ₃ (Calcit)
27.46	0.229	(018)	CaCO ₃ (Calcit)
29.92	0.210	(116)	CaCO ₃ (Calcit)
32.49	0.193	(214)	CaCO ₃ (Calcit)

Die druckabhängigen WAXS-Messungen des Calciumkomplexfetts mit Polyalphaolefin (PAO) im Bereich von 50 bar bis 4000 bar sind in Abbildung 5.48 dargestellt. Über den gesamten untersuchten Streuvektorbereich von $q \approx 3$ bis 35 nm^{-1} treten zahlreiche scharfe Bragg-Reflexe auf. Diese Reflexe bleiben hinsichtlich ihrer Position über den gesamten Druckbereich unverändert.

Die beobachteten scharfen Reflexe im Bereich $q \geq 5 \text{ nm}^{-1}$ sind nicht dem Calciumkomplex-Verdicker selbst zuzuordnen, sondern lassen sich eindeutig kristallin vorliegenden Additivphasen zuordnen. Insbesondere stimmen die experimentell bestimmten q -Positionen sehr gut mit den Referenzwerten von Calciumcarbonat in der Calcit-Modifikation überein (vgl. Tabelle 5.4). Ein Reflex bei $q \approx 4 \text{ nm}^{-1}$ könnte einer laminaren Struktur innerhalb des Verdickers zuzuordnen sein, das dieser sich bei den temperaturabhängigen Messungen, siehe Kapitel 5.5.17, verändert.

Der Verdicker selbst zeigt kein charakteristisches Beugungsmuster. Stattdessen ist der Beitrag des Calciumkomplexfetts im WAXS-Signal durch einen breiten, strukturalosen Hintergrund gekennzeichnet, der auf eine überwiegend amorphe oder nur kurzreichweitig geordnete Struktur hindeutet.

Mit steigendem Druck ist keine systematische Verschiebung der Additiv-Reflexe zu beobachten. Demgegenüber ist eine Verschiebung des breiten Strukturbeitrags des PAO-Grundöls zu höheren Streuvektoren erkennbar, was auf eine druckinduzierte Verdichtung der flüssigen Phase hinweist.

Nach Druckentlastung auf 50 bar (Messung 50r) stimmen sowohl die Lage der Additiv-Reflexe als auch die Form des Streuhintergrunds innerhalb der experimentellen Unsicherheit mit den Ausgangsdaten überein. Dies belegt, dass im untersuchten Druckbereich keine irreversiblen strukturellen Veränderungen auftreten und das System eine weitgehend reversible Druckantwort zeigt.

Zusammenfassend zeigen die WAXS-Ergebnisse, dass das Calciumkomplexfett mit PAO unter hydrostatischem Druck bis 4000 bar keine kristalline Ordnung des Verdickers ausbildet. Die im Diffraktogramm beobachteten scharfen Bragg-Reflexe sind ausschließlich auf kristallin vorliegende Additivphasen zurückzuführen, während der Calciumkomplex selbst eine amorphe Struktur beibehält. Die Druckabhängigkeit des Streusignals äußert sich primär in der Verdichtung des PAO-Grundöls, während die Additivphasen druckstabil bleiben.

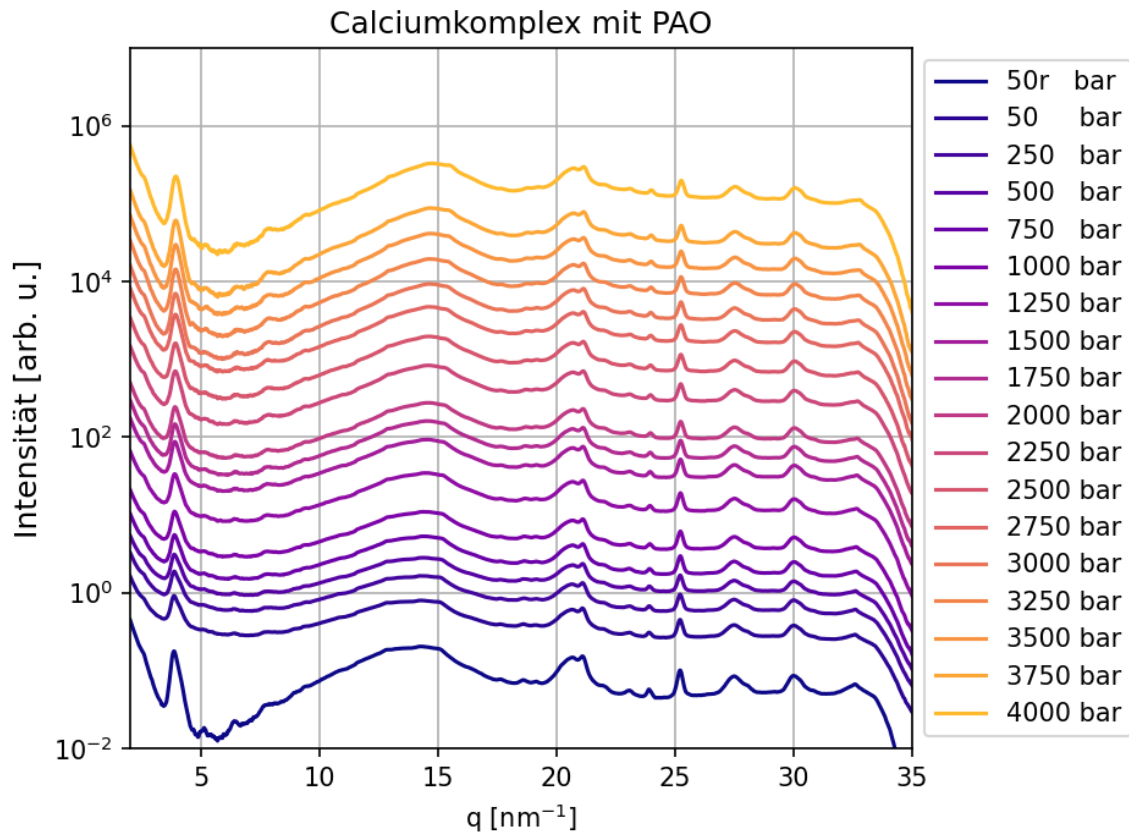


Abbildung 5.48: Druckabhängige WAXS-Daten des Calciumkomplexfetts mit Polyalphaolefin (PAO) im Bereich von 50 bar bis 4000 bar. Die scharfen Bragg-Reflexe sind kristallin vorliegenden Additivphasen (vgl. Tabelle 5.4) zuzuordnen, während der Calciumkomplex-Verdicker selbst keine kristalline Ordnung zeigt.

5.5.17 WAXS: Temperaturabhängiges strukturelles Verhalten des Calciumkomplexfetts mit Polyalphaolefin

Abbildung 5.49 zeigt die temperaturabhängigen WAXS-Daten des Calciumkomplexfetts mit Polyalphaolefin (PAO) im Temperaturbereich von 25 °C bis 240 °C. Über den gesamten untersuchten q -Bereich treten mehrere scharfe Bragg-Reflexe auf, deren Positionen mit den bereits identifizierten Additivphasen übereinstimmen (vgl. Tabelle 5.4). Insbesondere lassen sich die dominanten Reflexe eindeutig Calciumcarbonat (CaCO_3 , Calcit) zuordnen.

Ein Reflex bei $q \approx 4 \text{ nm}^{-1}$ zeigt jedoch ein temperaturabhängiges Verhalten. Seine Intensität fällt bei 140 °C deutlich ab. Es könnte sich daher um eine höhere Ordnung eines laminaren Reflexs des Verdickers handeln.

Demgegenüber verändert sich der breite Strukturbeitrag des PAO-Grundöls mit steigender Temperatur. Der zugehörige Strukturpeak verschiebt sich zu kleineren Streuvektoren, was mit einer thermisch bedingten Ausdehnung der flüssigen Phase konsistent ist. Ab Temperaturen von etwa 160 °C ist zudem eine Veränderung der Intensitätsverteilung des Streusignals erkennbar, ohne dass neue Reflexe auftreten oder bestehende

verschwinden.

Nach Abkühlung auf Raumtemperatur (25r) entspricht das Diffraktogramm innerhalb der experimentellen Streuung wieder dem Ausgangszustand. Dies weist darauf hin, dass im untersuchten Temperaturbereich keine irreversiblen strukturellen Veränderungen auftreten und das System eine weitgehend reversible thermische Antwort zeigt.

Zusammenfassend zeigen die temperaturabhängigen WAXS-Messungen, dass das Calciumkomplexfett mit PAO keine kristalline Ordnung des Verdickers ausbildet. Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass sich eine laminare Struktur ausbildet, die bei 140 °C verloren geht. Die im Diffraktogramm beobachteten scharfen Bragg-Reflexe sind auf kristallin vorliegende Additivphasen zurückzuführen. Die temperaturabhängigen Strukturänderungen äußern sich primär in der thermischen Ausdehnung des PAO-Grundöls und in moderaten Änderungen der Intensitätsverteilung, bei insgesamt reversibler Strukturentwicklung.

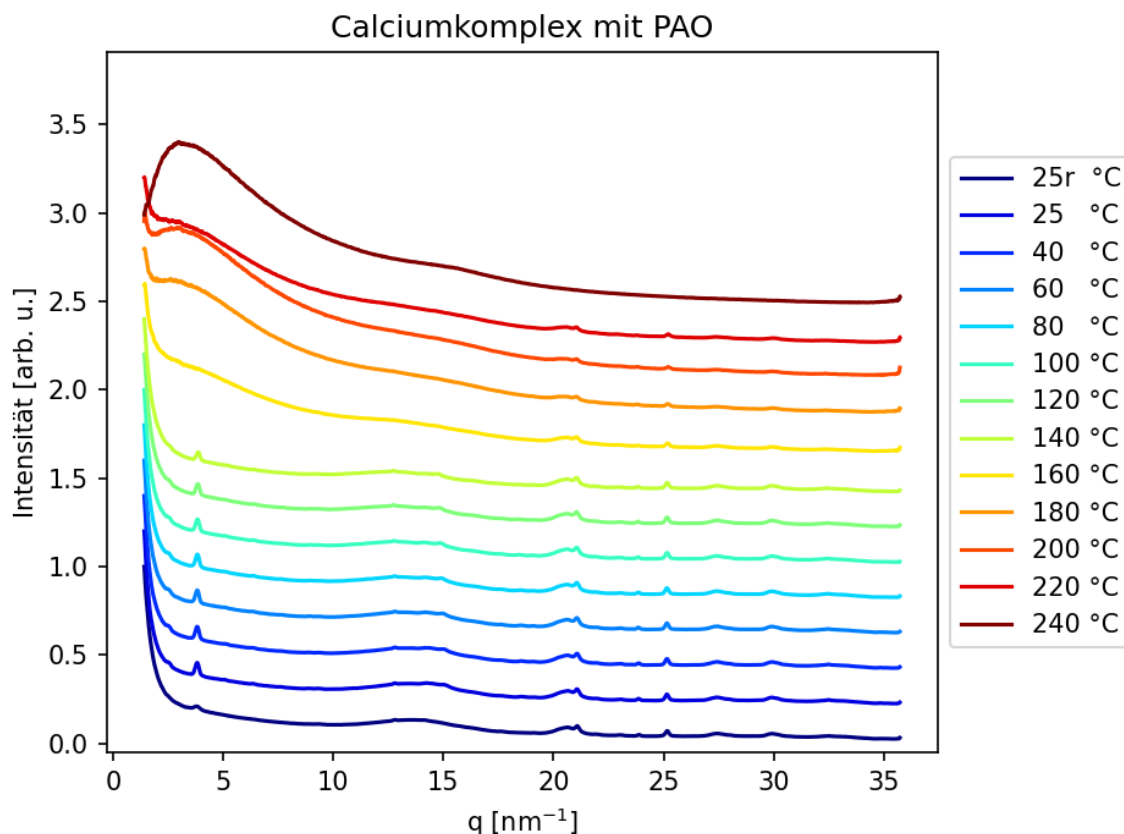


Abbildung 5.49: Temperaturabhängige WAXS-Daten des Calciumkomplexfetts mit Polyalphaolefin (PAO) im Bereich von 25 °C bis 240 °C.

5.5.18 SAXS: Druckabhängiges strukturelles Verhalten des Calciumkomplexfetts mit Polyalphaolefin (PAO)

Abbildung 5.50 zeigt die druckabhängigen SAXS-Messungen des Calciumkomplexfetts mit Polyalphaolefin (PAO) im Druckbereich von 50 bar bis 4000 bar. Es treten schwache Bragg-Reflexe bei $q = 1,3 \text{ nm}^{-1}$ und $q = 2,6 \text{ nm}^{-1}$ auf, was auf die Ausbildung einer laminaren Struktur hinweist. Die Reflexe zeigen eine schwache Verschiebung zu höheren q -Werten. Das Streusignal ist durch ein breitbandiges, monoton abfallendes Intensitätsprofil dominiert, wie es für strukturell ungeordnete beziehungsweise amorphe Mikrostrukturen typisch ist.

Dies weist darauf hin, dass im untersuchten Druckbereich keine strukturellen Phasenumwandlungen stattfinden, sondern lediglich eine kontinuierliche, weitgehend homogene Verdichtung der bestehenden Mikrostruktur erfolgt. Die Messung nach Druckentlastung (50r) zeigt ein Streuprofil, das innerhalb der experimentellen Streuung mit dem Ausgangszustand übereinstimmt, was auf ein reversibles strukturelles Verhalten hinweist.

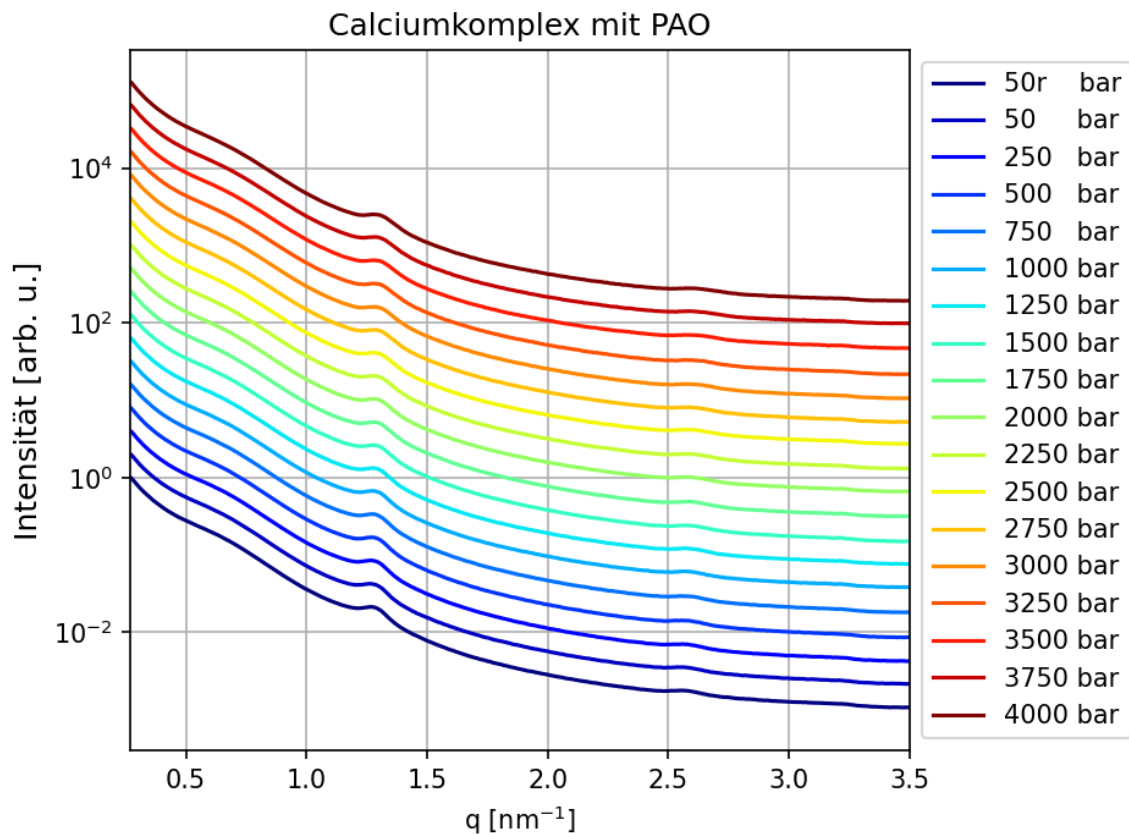


Abbildung 5.50: Druckabhängige SAXS-Messungen des Calciumkomplexfetts mit Polyalphaolefin (PAO) im Bereich von 50 bar bis 4 kbar. Mit steigendem Druck nimmt die Intensität leicht ab, während die Form der Kurven weitgehend erhalten bleibt, was auf eine reversible Kompression der Mikrostruktur hindeutet.

Zur quantitativen Beschreibung der druckabhängigen Strukturänderungen wurde

aus den SAXS-Daten mittels Fouriertransformation im Bereich $q \leq 1,2 \text{ nm}^{-1}$ eine charakteristische Korrelationslänge d bestimmt. Die relative Änderung dieser Korrelationslänge $\Delta d/d_0$ ist in Abbildung 5.51 dargestellt. Über den gesamten untersuchten Druckbereich zeigt sich eine moderate Abnahme der Korrelationslänge. Bei einem Maximaldruck von 4000 bar beträgt die relative Kompression etwa 2 %.

Die Messpunkte zeigen eine gewisse Streuung, insbesondere bei mittleren Drücken. Ein sprunghafter Verlauf oder ein Hinweis auf eine strukturelle Instabilität ist jedoch nicht erkennbar. Nach Druckentlastung liegen die bestimmten Korrelationslängen wieder nahe beim Ausgangswert, was die überwiegend reversible Natur der beobachteten Kompression unterstreicht.

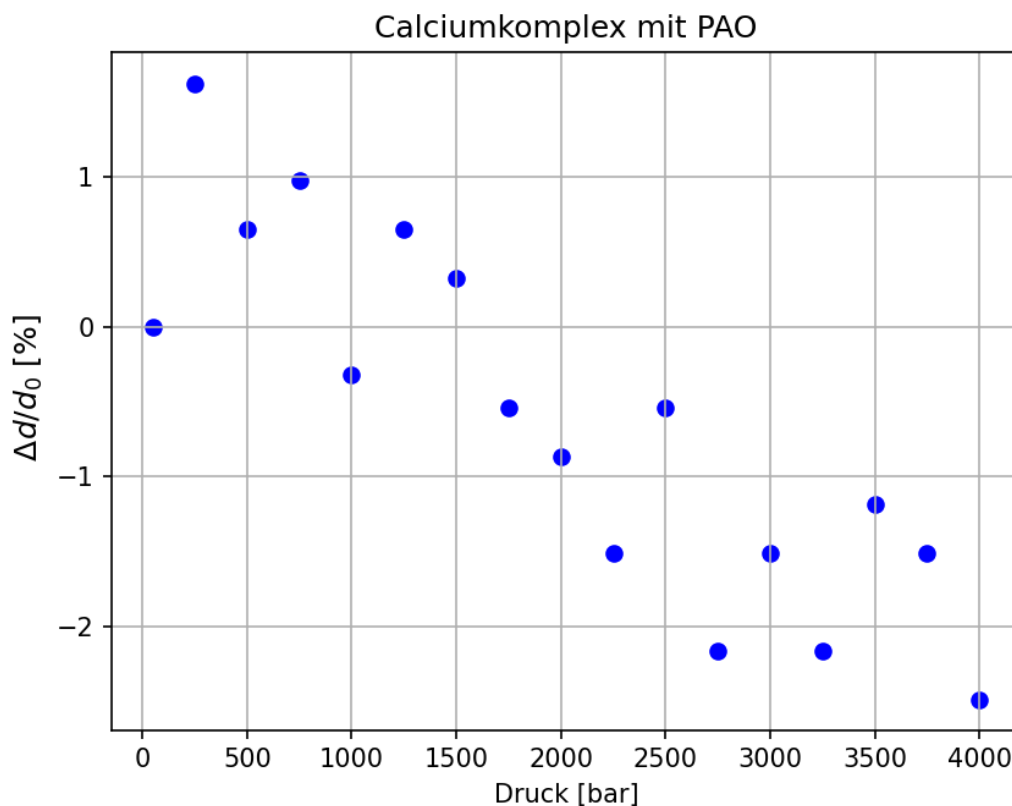


Abbildung 5.51: Relative Änderung der aus den SAXS-Daten bestimmten Korrelationslänge $\Delta d/d_0$ des Calciumkomplexfetts mit PAO in Abhängigkeit vom Druck. Es zeigt sich eine moderate, weitgehend reversible Kompression der Mikrostruktur um etwa 2 % bis 4000 bar. Mit $d_0 = 9,3 \text{ nm}$.

5.5.19 SAXS: Temperaturabhängiges Verhalten des Calciumkomplexfetts mit Polyalphaolefin

Abbildung 5.52 zeigt die temperaturabhängigen SAXS-Messungen des Calciumkomplexfetts mit Polyalphaolefin (PAO) im Temperaturbereich von 25 °C bis 250 °C.

Die Streukurven sind durch ein abfallendes Intensitätsprofil dominiert, wie es für

eine überwiegend amorphe beziehungsweise mesoskopisch ungeordnete Mikrostruktur typisch ist.

Es sind jedoch zwei Reflexe bei $q = 1,3 \text{ nm}^{-1}$ und $q = 2,6 \text{ nm}^{-1}$ zu beobachten, die bei 140°C an Intensität verlieren. Es könnte sich daher um eine instabile laminare Struktur handeln, weil sie auch unter Verwendung von Mineralöl beobachtet wurde.

Die Messung nach Abkühlung auf Raumtemperatur (25r) stimmt innerhalb der experimentellen Streuung mit der Ausgangsmessung überein, was auf ein weitgehend reversibles Strukturverhalten hinweist.

Zur quantitativen Beschreibung der temperaturabhängigen Strukturänderungen wurde aus den SAXS-Daten mittels Fouriertransformation eine charakteristische Korrelationslänge bestimmt. Die relative Änderung dieser Korrelationslänge $\Delta d/d_0$ ist in Abbildung 5.53 dargestellt. Mit steigender Temperatur nimmt die Korrelationslänge kontinuierlich zu und erreicht bei 250°C eine Zunahme von bis zu etwa 7 %. Dieser Anstieg beschreibt eine temperaturabhängige Vergrößerung der charakteristischen Längenskalen der inhomogenen Mikrostruktur, ohne dass dabei eine geordnete Struktur ausgebildet wird.

Insgesamt zeigen die SAXS-Ergebnisse, dass das Calciumkomplexfett mit PAO im untersuchten Temperaturbereich einen möglichen laminaren Aufbau verliert. Die beobachteten temperaturabhängigen Änderungen äußern sich in einer reversiblen Anpassung der Mikrostruktur.

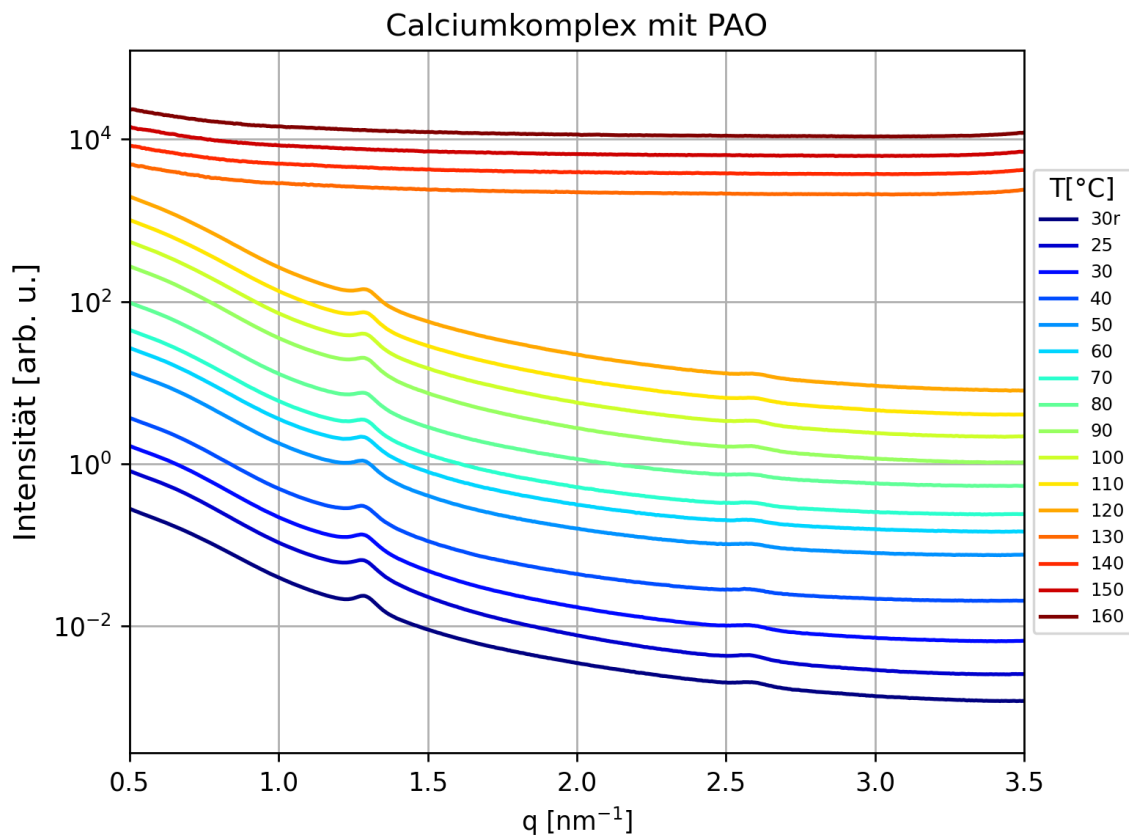


Abbildung 5.52: Temperaturabhängige SAXS-Messungen des Calciumkomplexfetts mit Polyalphaolefin (PAO) im Bereich von 25°C bis 250°C .

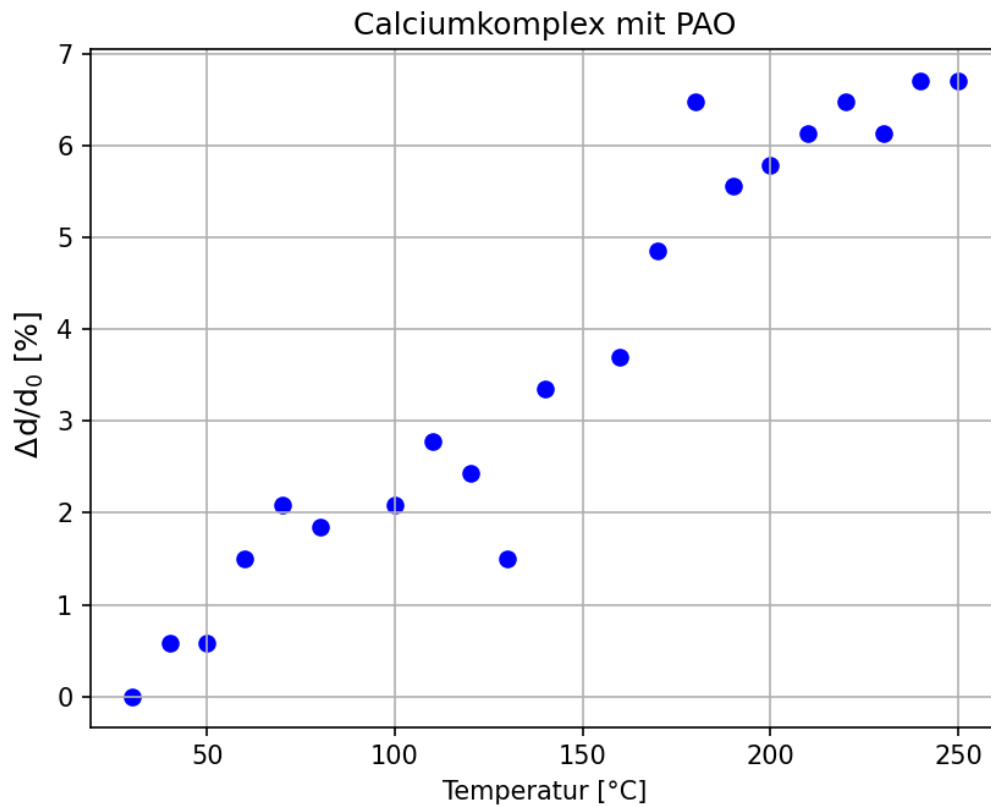


Abbildung 5.53: Relative Änderung der aus den SAXS-Daten bestimmten Korrelationslänge $\Delta d/d_0$ des Calciumkomplexfetts mit PAO in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Korrelationslänge nimmt mit steigender Temperatur kontinuierlich zu und erreicht bei 250 °C eine maximale Zunahme von etwa 7%. Mit $d_0 = 8,7$ nm.

Kapitel 6

Entwicklung und Kommissionierung von Hochdruckzellen

Die Entwicklung hochdrucktauglicher Probenzellen ist eine zentrale Voraussetzung für die Strukturauflösung mittels Röntgenstreuung unter realistischen thermodynamischen Bedingungen. In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Hochdruckzellen aus Inconel 718 konstruiert und gefertigt – jeweils für SAXS (Small-Angle X-ray Scattering) und WAXS (Wide-Angle X-ray Scattering).

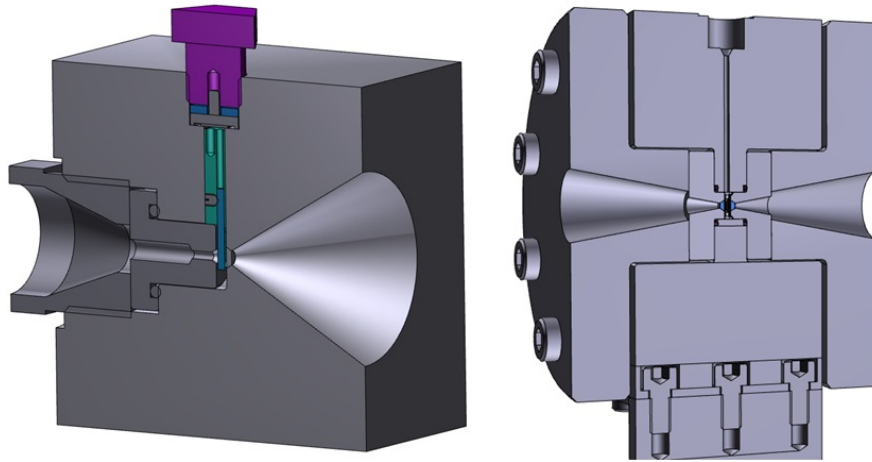


Abbildung 6.1: Schematische Querschnittsdarstellung der beiden entwickelten Hochdruckzellen: links die WAXS-Zelle mit 60°-Öffnungswinkel, rechts die bis 10 kbar druckstabile SAXS-Zelle. Die wesentlichen Komponenten wie Diamantfenster, Probenhalter und Druckführungen sind sichtbar.

Inconel 718 ist eine hochfeste Nickel-Chrom-Legierung mit einem typischen Legierungsanteil von ca. 50–55 % Nickel, 17–21 % Chrom, 4,75–5,5 % Niob (Nb) und etwa 2,8–3,32,8–3,3 % Molybdän (Mo), ergänzt durch geringe Mengen an Titan, Aluminium und Eisen, siehe Anhang B. Diese Zusammensetzung verleiht dem Werkstoff exzellente mechanische Festigkeit auch bei erhöhten Temperaturen sowie eine außergewöhnliche Korrosionsbeständigkeit gegenüber oxidierenden Medien, Säuren und Salzlösungen. Im Vergleich zu gängigen Edelstahlvarianten wie 1.4301 (V2A) oder 1.4404 (V4A) weist

Inconel 718 eine signifikant höhere Zugfestigkeit auf (typisch $> 1,2$ GPa bei Raumtemperatur) und bleibt auch bei Temperaturen bis über 600°C dimensionsstabil [40]. Aufgrund dieser Eigenschaften ist die Legierung besonders geeignet für Hochdruckanwendungen mit komplexen mechanischen Anforderungen, wie sie auch bei Probenzellen für Röntgenstreuexperimente auftreten. Eine besondere Herausforderung bei der Herstellung der Hochdruckzellen bestand in der Sicherstellung geeigneter Oberflächenrauigkeiten für die Abdichtung, insbesondere im Zusammenhang mit der Verwendung von so genannten Wills-Ringen in der 10 kbar-SAXS-Zelle. Da die geometrische Gestaltung der Zelle tiefe Bohrungen und schwer zugängliche Innenflächen erforderte, ergaben sich technisch anspruchsvolle Bearbeitungsbedingungen. Große Werkzeuglängen und daraus resultierende Hebelwirkungen führten bei konventionellen Fräs- und Bohrprozessen zu erhöhten Vibrationen, was die erreichbare Oberflächengüte negativ beeinflusste. Um den Anforderungen des Wills-Ring Dichtungskonzepts gerecht zu werden, mussten geeignete Fertigungsstrategien sowie optimale Schnittparameter entwickelt und systematisch getestet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in der mechanischen Werkstatt der TU Dortmund umfangreiche Versuchsreihen durchgeführt, um die erreichbaren Oberflächengüten bei unterschiedlichen Fräs- und Drehbearbeitungen zu erreichen. Zu diesem Zweck wurden am äußeren Rand des Inconel-Rohlings zunächst Teststrukturen angebracht, an denen verschiedene Fertigungsparameter wie Schnittgeschwindigkeit, Werkzeuggeometrie und Vorschub systematisch variiert wurden. Die resultierenden Oberflächen wurden anschließend messtechnisch erfasst und hinsichtlich Rauigkeit und Gleichmäßigkeit ausgewertet.

Erst nach dieser iterativen Optimierungsphase wurden die finalen Bearbeitungsparameter auf die innenliegenden Dichtflächen übertragen. Durch die Kombination aus präziser simulationsgestützter Planung, experimenteller Parameterevaluierung und feinabgestimmter Fertigung konnte im Inneren der Zelle eine Oberflächenqualität realisiert werden, die den Anforderungen des Wills-Ring-Konzepts entspricht und damit die Druckdichtigkeit der Hochdruckzelle zuverlässig gewährleistet.

Ziel war es, stabile Messbedingungen bis zu 10 kbar hydrostatischem Druck zu ermöglichen.

Die Realisierung dieser Zellen stellte einen Kompromiss zwischen optimalen geometrischen Anforderungen und den fertigungstechnischen Möglichkeiten der universitären Werkstatt dar.

Zentrale Anforderungen an beide Zelltypen waren:

- Druckstabilität über den gesamten Druckbereich,
- präzise Einstellung des hydrostatischen Drucks,
- vollständige Trennung von Druckmedium und Probe,
- möglichst großer Öffnungswinkel für die Streuung (insbesondere für WAXS),
- minimale Intensitätsverluste entlang des Strahlengangs,
- eine anwenderfreundliche und reproduzierbare Handhabung im Experiment.

Die technischen und konstruktiven Prioritäten unterschieden sich jedoch abhängig vom Einsatzzweck:

- Für WAXS-Messungen war ein möglichst großer effektiver Streuwinkel (60°) entscheidend, um einen großen q -Bereich abdecken zu können. Diese Anforderung bedingte eine Öffnung des Zellenkörpers in einem Bereich, in dem gleichzeitig die diamantbasierten Fenster mechanisch gehalten werden müssen. Daraus ergab sich ein Zielkonflikt zwischen minimaler Materialdicke (für größtmögliche Öffnung) und maximaler struktureller Stabilität (zur Vermeidung von Brüchen).
- Bei der SAXS-Zelle hingegen lag der Schwerpunkt auf der Realisierung eines druckstabilen Designs bis zu 10 kbar – bei gleichzeitigem Erhalt eines für SAXS vergleichsweise großen Öffnungswinkels von etwa 20° . Die Herausforderung bestand darin, sowohl eine verlustarme Führung des Primärstrahls als auch eine hohe Druckstabilität an der Probenposition zu gewährleisten, ohne kritische Schwächungen in der Zellenstruktur zu erzeugen.

Zur Druckerzeugung wurde in beiden Zellen Wasser als hydrostatisches Medium verwendet, das über eine Handspindelpresse der Firma SITEC in das System eingebracht wird. Ein zentrales Element beider Zellen ist der Einsatz von synthetischen Diamantfenstern. Aufgrund ihrer extremen Druckfestigkeit, chemischen Inertheit und geringen Röntgenabsorption stellen Diamantscheiben das bevorzugte Material zur Realisierung druckstabiler und gleichzeitig transparenter Fenster dar. Die konstruktive Integration dieser Komponenten erwies sich als besonders anspruchsvoll. Ursprünglich eingesetzte, plan aufliegende Sockelfassungen führten zu erhöhten Spannungskonzentrationen und Ausfallraten. Das waren Erfahrungsberichte aus vergangenen Experimenten. Daher wurde ein überarbeitetes Konzept mit konischer Fensterfassung entwickelt. Diese Geometrie erlaubt eine gleichmäßigere Verteilung der Kräfte im Fensterbereich und senkt das Bruchrisiko signifikant. Die FEM-gestützte mechanische Auslegung zielte darauf ab, die elastische Durchbiegung des diamantbasierten Strahlfensters zu begrenzen. Für die freie Öffnung von 3,5 mm ergab sich eine maximal zulässige Verformung von 0,02 mm bei 5 kbar. Dieser Grenzwert definiert die obere Belastungsgrenze, bei der die mechanische Integrität des Fensters gewährleistet bleibt.

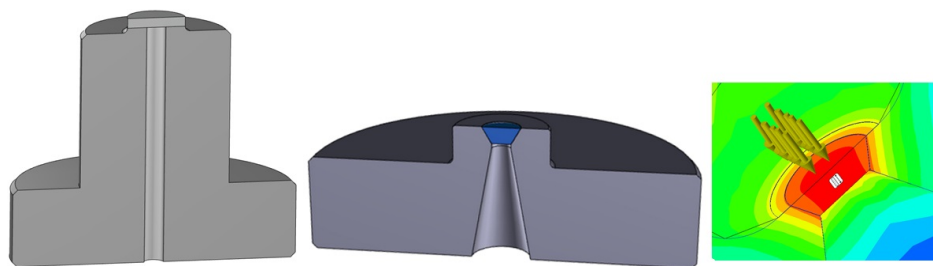


Abbildung 6.2: Diamantfenster-Fassung: Links die ursprüngliche Sockelfassung, bei der die Diamantscheibe flächig auf einem ringförmigen Träger aufliegt, um Spannungen an scharfen Kanten zu vermeiden. In der Mitte die optimierte konusförmige Fassung, welche eine gleichmäßigere Kraftübertragung über die Mantelfläche des Diamanten in das umgebende Zellenmaterial erlaubt. Rechts die FEM-Simulation zur Abschätzung der mechanischen Belastung und maximalen Biegung des Diamantfensters unter Druckbelastung. Dabei beschreibt der Farbverlauf die Verformung von blau 0 μm über grün 10 μm und gelb 15 μm bis rot 20 μm .

Die Fertigung sowie professionelle Verklebung der Diamantfenster erfolgt in Zusammenarbeit mit der Firma ALMAX EASYLAB (Niederlande), die sowohl die synthetischen Diamanten als auch die konischen Fassungselemente liefert und diese mit hoher Präzision montiert. Die Einbindung dieser Fenstereinheiten stellt eine wesentliche Voraussetzung für reproduzierbare Hochdruckmessungen dar.

Mit der erfolgreichen Entwicklung beider Hochdruckzellen wurde die Grundlage für strukturaufgelöste Untersuchungen an komplexen Materialspezies unter kontrollierten Druckbedingungen geschaffen. Die konstruktiven Lösungen hinsichtlich Werkstoffwahl, Dichtungstechnik und optischer Zugänglichkeit bilden eine belastbare Basis für künftige In-situ- oder In-operando-Messungen bei hohen Drücken.

6.1 WAXS-Hochdruckzelle

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Hochdruckzelle für WAXS-Messungen wurde für Drücke bis 5 kbar konzipiert.

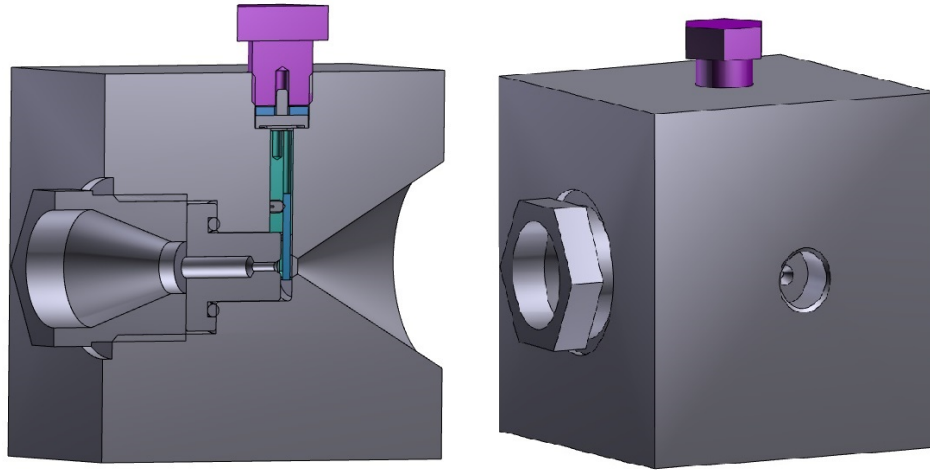


Abbildung 6.3: Aufgeschnittene Darstellung der WAXS-Hochdruckzelle mit sichtbaren Einzelkomponenten: Inconel-Zellenkörper, diamanttragender Einsatz mit konischer Fensterfassung, Stahlstopfen mit Konusausräumung, zentral positionierter Probenraum im Polyamidröhrchen sowie axialer Zugang zur Druckeinleitung.

Der Grundkörper der Zelle besteht aus einem Inconel-718-Würfel mit einer Kantenlänge von 90 mm. Die Wahl dieser hochfesten, korrosionsbeständigen Nickelbasislegierung erfolgte aufgrund ihrer hervorragenden mechanischen Eigenschaften unter Hochdruckbedingungen sowie ihrer thermischen und chemischen Stabilität.

Das Röntgenfenster der Zelle weist einen Öffnungswinkel von 60° bezüglich der Probenposition auf. Aufgrund dieser weiten Öffnung musste das Materialvolumen um die Fensterbereiche reduziert werden, was zu erhöhten mechanischen Anforderungen an die Fensterfassung führte. Die Zellgeometrie beinhaltet zwei Diamantfenster, die konisch in den Strahlengang eingelassen sind. Eines der Diamantfenster ist direkt in den Inconel-Körper auf der Austrittsseite eingelassen, das andere befindet sich auf der gegenüberliegenden Seite innerhalb eines speziell konstruierten Einsatzes. Dieser Fensterträger wird über einen sechskantförmigen Stempel mit M4-Gewinde aus gehärtetem Stahl in die Zelle eingebracht.

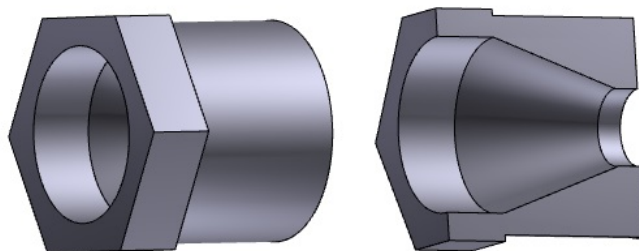


Abbildung 6.4: Darstellung des sechskantigen Stahlstempels der WAXS-Zelle mit konischer Ausfräsung.

Das Gewinde des Stahlstempels ist bewusst weicher als das Inconel-Gewinde, um Beschädigungen am Zellkörper beim Einschrauben zu vermeiden. Der Träger selbst besitzt eine abgestufte Geometrie aus zwei übereinanderliegenden Zylindern.

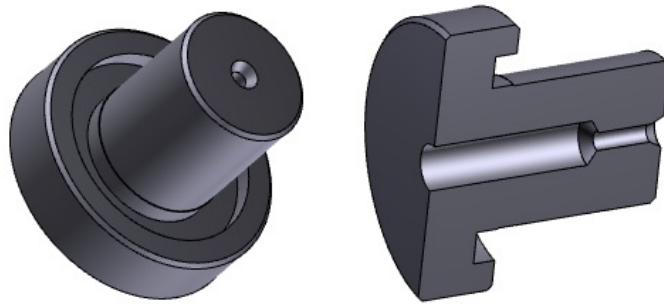


Abbildung 6.5: Stempelförmiger Diamantfensterträger der WAXS-Zelle. Die konische Einfassung dient der Aufnahme eines Diamantfensters. Eine umlaufende Nut an der Übergangsstelle nimmt einen NBR-O-Ring auf, der durch das Anpressen des äußeren Stopfens zur Zellenwand abdichtet.

Die Abdichtung erfolgt über einen O-Ring aus NBR (Nitrilkautschuk), der in einer ringförmigen Nut des Fensterträgers eingebettet ist, siehe Abbildung 6.5. Durch das Festschrauben des äußeren Stempels wird der Dichtring gegen die Innenwand des Zellenkörpers gepresst und gewährleistet so eine sichere Abdichtung des Probenraums. Um mögliche Torsionskräfte beim Einschrauben zu minimieren, sind Stahlstempel und Fensterträger als separate Elemente konstruiert worden.

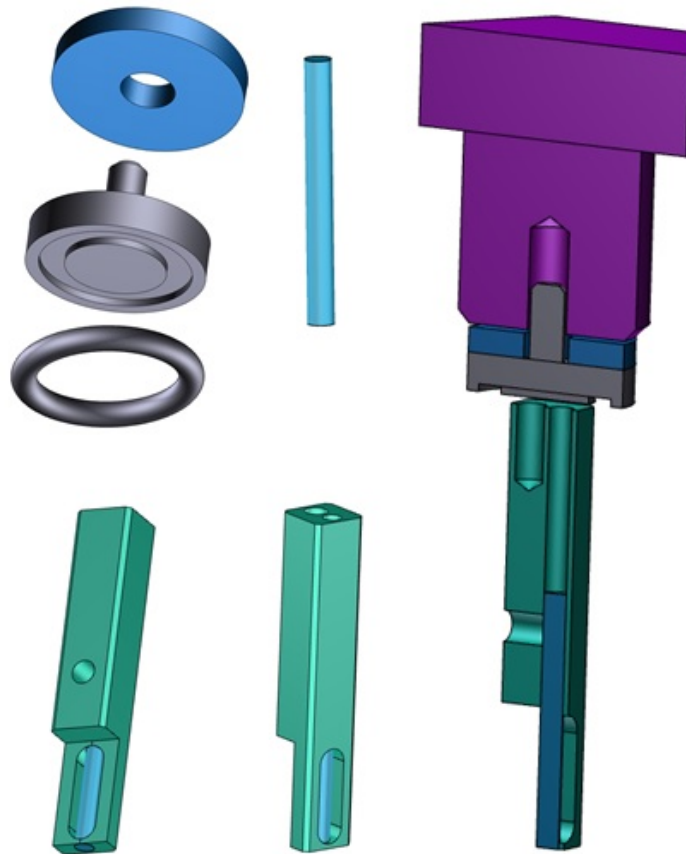


Abbildung 6.6: Explosionsdarstellung des Probenhaltersystems der WAXS-Zelle: Zu sehen sind der quaderförmige Probenhalter zur präzisen Positionierung in der zentralen Aufnahme, das darin geführte Polyimidröhrchen zur Aufnahme der Probe sowie die mehrteilige Dichtstruktur mit NBR-O-Ring und rotationshemmender Halterung.

Die Probe selbst wird über eine senkrechte Öffnung an der Oberseite der Zelle eingebracht. Hierzu wurde ein rechteckiger Querschnitt (Vierkant) 50 mm tief in den Zellenkörper erodiert, um den Probenhalter präzise und verdrehsicher positionieren zu können. Das Probensystem selbst befindet sich in einem dünnwandigen Polyimidröhrchen, das exakt zwischen den beiden Diamantfenstern liegt und in einem Rahmen am Probenhalter befestigt ist. Der Probenraum wird durch einen weiteren NBR-Dichtring sowie eine mehrteilige Haltestruktur gegen die Umgebung abgedichtet.

Der hydrostatische Druck wird über eine seitliche Bohrung im unteren Teil der Zelle eingebracht. Über eine hydraulische Handspindelpresse (Fa. SITEC) kann der Druck präzise eingestellt und kontrolliert bis 5 kbar auf das Probensystem übertragen werden.

Ein zentrales Entwicklungsziel bestand in der Absicherung der mechanischen Belastbarkeit der Diamantfenster. Da die maximal zulässige Biegung von Diamantscheiben unter Druck im Vorfeld nicht exakt bekannt war, wurden zunächst bestehende Zellen und deren Fenstergeometrien mittels Finite-Elemente-Methode (FEM) simuliert. Daraus konnte die maximal tolerierbare elastische Verformung der Diamantfenster unter Druckbelastung ermittelt werden. Diese Simulationen lieferten wichtige Richtwerte für die finale Konstruktion – bei der realisierten Zelle liegt die erwartete Fensterverformung

unter 0,02 mm bei 5 kbar.

6.2 SAXS-Hochdruckzelle

Die für SAXS-Messungen entwickelte Hochdruckzelle wurde zur Untersuchung von Strukturen im Nanometerbereich unter kontrolliertem Druck bis 10 kbar konstruiert. Dabei lag der Fokus auf einer druckstabilen und strahloptimierten Bauweise, die dennoch einen ausreichend großen effektiven Öffnungswinkel für Kleinwinkelstreuung erlaubt.

Der Grundkörper der Zelle wurde aus einem zylindrischen Rohling aus Inconel-718 gefertigt. Die Wahl des zylindrischen Profils basierte auf Verfügbarkeits- und Wirtschaftlichkeitsgründen, wobei die Unterseite zur Erhöhung der Standfestigkeit abgeflacht wurde. Der Inconel-Körper besitzt einen Außendurchmesser von 140 mm bei einer axialen Länge von 75 mm.

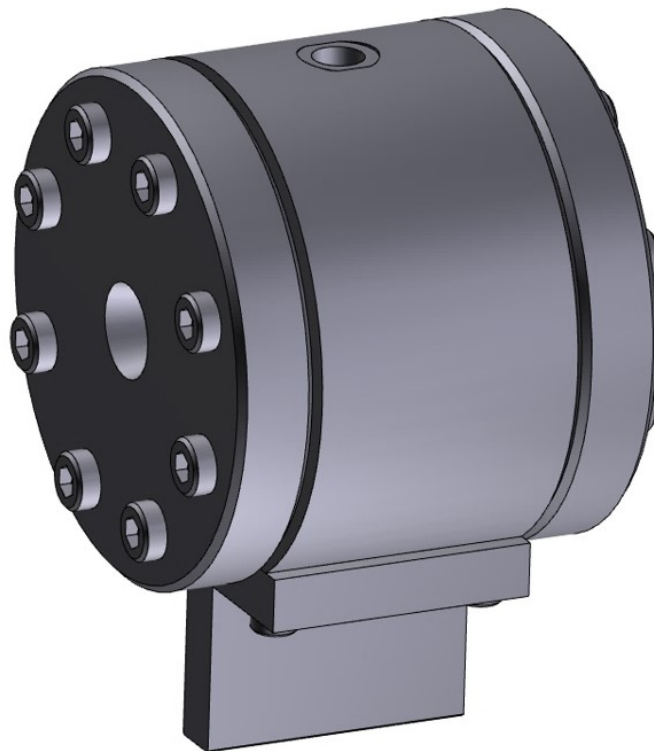


Abbildung 6.7: Schematische Darstellung der SAXS-Hochdruckzelle. Die Zelle besteht aus einem massiven Inconel-Körper und ist beidseitig mit verschraubten Stahlstempeln sowie diamanttragenden Einsätzen versehen. Der hydrostatische Druck wird axial von oben durch eine lange Bohrung eingebracht; die Abdichtung erfolgt mittels Wills-Ring-System.

Die Zelle wird beidseitig durch massive Deckel aus gehärtetem Werkzeugstahl verschlossen, die jeweils mit acht M10-Schrauben der Festigkeitsklasse 10.9 kraftschlüssig mit dem Zellenkörper verbunden sind. Jeder Deckel ist stempelförmig aufgebaut – bestehend aus zwei konzentrisch übereinander angeordneten Zylindern, wobei der untere Zylinder den Außendurchmesser (140 mm) des Zellenkörpers besitzt und der obere einen Durchmesser von 40 mm aufweist. Diese Form gewährleistet eine gleichmäßige

Kraftverteilung auf die Schraubverbindung und minimiert damit deren mechanische Belastung.

Hinter jedem Deckel befindet sich ein weiterer Stempel – der Träger für die diamantbasierten Fenster. Diese diamanttragenden Einsätze bestehen ebenfalls aus zwei zylindrischen Abschnitten ($\varnothing$ 40 mm unten, $\varnothing$ 75 mm oben). In den konischen Fassungen dieser Einsätze wurden diamantene Fenster (Fa. Almax easyLab) eingeklebt, analog zur WAXS-Zelle. Die präzise Fertigung und Klebung der Fenster erfolgt in Kooperation mit der Firma Almax in den Niederlanden.

Zentral zwischen den beiden Diamantfenstern befindet sich das Probensystem. Die Probe wird in einem speziell gefertigten Sechskantträger positioniert – einer 1 mm dicken, hohlen Metallscheibe, die beidseitig mit Polyamidfolie versiegelt ist und das Probenvolumen kapselt. Diese Geometrie ermöglicht eine zentrierte, rotations sichere Positionierung im Strahlengang und gewährleistet die Durchdringbarkeit des Materials durch den Primärstrahl mit minimalen Verlusten.

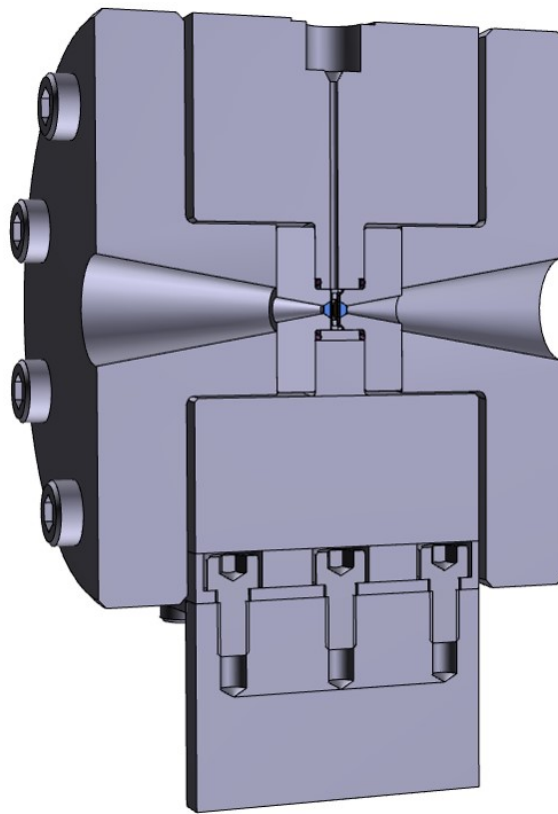


Abbildung 6.8: Schematischer Querschnitt der 10 kbar SAXS-Hochdruckzelle. Die Zelle besteht aus einem zylindrischen Inconel-Grundkörper, der über zwei verschraubte Deckel aus Werkzeugstahl verschlossen wird. In der Mitte befindet sich das sechskantförmige Probenhaltersystem, das über beidseitig eingeklebte diamantfenstertragende Stempel optisch zugänglich ist. Der hydrostatische Druck wird über eine 2 mm-Bohrung von oben in die Probenkammer geleitet und mit einem Wills-Ring-Dichtungssystem abgedichtet.

Der Druck wird hydrostatisch von oben durch den Zellenkörper zur Probenposi-

tion eingebracht. Hierzu wurde eine 70 mm lange, 2 mm breite Bohrung radial durch den Inconel-Körper gesetzt – eine bedeutende fertigungstechnische Herausforderung aufgrund der Härte und Zähigkeit des Materials. Die Druckerzeugung erfolgt mittels einer Handspindelpresse der Firma SITEC, die eine präzise Einstellung bis zu einem Maximaldruck von 10 kbar erlaubt.

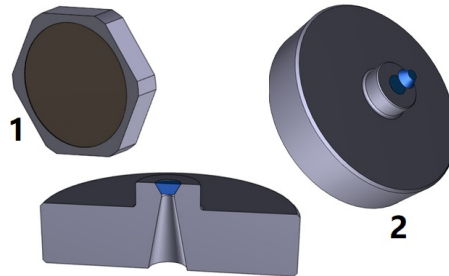


Abbildung 6.9: Darstellung zentraler Komponenten der SAXS-Hochdruckzelle. Die markierte Position **(1)** zeigt den sechskantförmigen Probenhalter, der mit beidseitig aufgeklebter Polyamidfolie die Probe fixiert und abdichtet. Position **(2)** zeigt den diamantfenstertragenden Stempel, der optischen Zugang zur Probenkammer ermöglicht und gleichzeitig den Innendruck mechanisch aufnimmt.

Die Abdichtung der Zelle erfolgt über ein System von sogenannten Wills-Ringen – metallischen Dichtelementen aus Silber und Inconel, die speziell für den Einsatz bei sehr hohen Drücken entwickelt wurden. Für eine effektive Abdichtung mit Wills-Ringen sind hohe Anforderungen an die Oberflächengüte der Kontaktflächen erforderlich. Die Dichtflächen müssen typischerweise eine Oberflächengüte von $R_z < 1 \mu\text{m}$ aufweisen, um plastische Verformung und metallische Abdichtung der Ringstruktur zu gewährleisten. Da in der vorliegenden Zelle die Dichtflächen an zwei rechtwinklig zueinander liegenden Innenflächen des Inconel-Körpers eingebracht wurden, war deren Fertigung besonders anspruchsvoll. Im Vorfeld wurden daher systematische Messreihen durchgeführt, um die erreichbare Oberflächenqualität in Abhängigkeit von Fertigungsparametern wie Schnittgeschwindigkeit, Werkzeugwahl und Kühlung zu evaluieren.

Die resultierende SAXS-Zelle stellt damit eine neuartige Kombination aus hoher Druckfestigkeit, funktionaler Probenintegration und SAXS-tauglicher Streugeometrie dar. Der maximal mögliche Öffnungswinkel der Zelle beträgt 15° . Durch das Dichtungskonzept wird das druckübertragende Wasser vollständig von den Verschraubungselementen isoliert, wodurch potenzielle Korrosionsschäden an den Gewinden effektiv verhindert werden.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden neun Hochleistungsfette mit unterschiedlichen Verdickersystemen mittels temperatur- und druckabhängiger Klein- und Weitwinkelröntgenstreuung (SAXS/WAXS) untersucht. Ziel war es, die strukturellen Eigenschaften lithiumhaltiger und lithiumfreier Fette unter praxisrelevanten Bedingungen systematisch zu vergleichen und dabei sowohl das Strukturverhalten der Metallseifen als auch die Eignung alternativer Verdickersysteme zu bewerten. Parallel dazu wurden zwei neue Hochdruckzellen für SAXS- und WAXS-Experimente entwickelt, konstruiert und erfolgreich eingesetzt.

Lithiumhaltige Fette

Die untersuchten Lithiumseifen- und Lithiumkomplexfette zeigen in SAXS- und WAXS-Messungen klar ausgeprägte, reproduzierbare Bragg-Reflexe. Diese Reflexe belegen eine geordnete, kristalline Struktur der Lithiumseifenverdicker über den gesamten untersuchten Druck- und Temperaturbereich. Weder für LiG noch für CLiG wurden innerhalb der Messfenster strukturelle Phasenübergänge beobachtet.

Im direkten Vergleich zeigt das Lithiumkomplexfett CLiG eine höhere strukturelle Stabilität gegenüber Temperatur- und Druckbelastung als das einfache Lithiumseifenfett LiG. Dieser Unterschied äußert sich experimentell in einer erweiterten Stabilität der beobachteten Bragg-Reflexe über größere Temperatur- und Druckbereiche. Druckinduzierte Änderungen äußern sich bei beiden Systemen ausschließlich in kontinuierlichen Verschiebungen der Reflexpositionen; sprunghafte Strukturänderungen oder druckinduzierte Phasenübergänge wurden nicht detektiert.

Lithiumfreie Alternativen

Die untersuchten lithiumfreien Verdickersysteme (Aluminiumkomplex-, Calciumkomplex- und Polyharnstofffette) zeigen im SAXS- und WAXS-Bereich überwiegend breite Streusignale. Dies weist auf eine amorphe oder nur schwach geordnete Mikrostruktur der jeweiligen Verdicker hin. Schmale, intensive Bragg-Reflexe, die in einzelnen Proben auftreten, lassen sich eindeutig kristallinen Additiven (z. B. CaCO_3 , TiO_2 , PTFE oder ZnS) zuordnen und sind nicht Bestandteil der Verdickerstruktur.

Unter Druck zeigen alle untersuchten lithiumfreien Systeme eine kontinuierliche,

reversible strukturelle Anpassung ohne Hinweise auf druckinduzierte Phasenübergänge. Auch bei Aluminiumkomplexfetten werden bis zu den maximal untersuchten Drücken keine strukturellen Umordnungen beobachtet.

Im Temperaturbereich zeigen Polyharnstoff- und Calciumkomplexfette dagegen strukturelle Veränderungen im SAXS-Signal, die auf eine temperaturinduzierte Umstrukturierung hindeuten. Diese Änderungen sind experimentell klar von den rein elastischen Anpassungen der Lithiumsysteme zu unterscheiden und können als thermisch ausgelöste Phasenübergänge interpretiert werden. Aluminiumkomplexfette zeigen hingegen auch unter Temperaturvariation kein solches Übergangsverhalten.

Einordnung der Ergebnisse

Die Ergebnisse zeigen, dass lithiumhaltige Fette im untersuchten Anwendungsbereich durch eine hohe strukturelle Ordnung und das Fehlen von Phasenübergängen gekennzeichnet sind. Lithiumfreie Alternativen besitzen dagegen eine überwiegend amorphe Mikrostruktur, können jedoch im gleichen Druck- und Temperaturbereich eine hohe strukturelle Stabilität aufweisen. Trotz der unterschiedlichen inneren Organisation funktionieren diese Alternativen in praxisrelevanten Einsatzbereichen zuverlässig und stellen technisch nutzbare Ersatzsysteme dar, auch wenn sie strukturell nicht den Lithiumseifen entsprechen.

Entwicklung der Hochdruckzellen

Ein zentrales Ergebnis dieser Arbeit ist die Entwicklung zweier speziell für Röntgenstreuexperimente ausgelegter Hochdruckzellen. Eine Zelle ermöglicht WAXS-Messungen bis 5 kbar mit erweitertem Streuwinkel, während die zweite Zelle für SAXS-Experimente bis 10 kbar ausgelegt ist. Beide Konstruktionen basieren auf Erfahrungen aus vorherigen Messkampagnen und wurden iterativ optimiert. Sie zeichnen sich durch hohe mechanische Stabilität, gute Druckkontrolle und eine hohe experimentelle Flexibilität aus und stehen für zukünftige Anwendungen zur Verfügung.

Ausblick

Aufbauend auf den vorliegenden Ergebnissen ergeben sich mehrere weiterführende Fragestellungen. Insbesondere ist zu prüfen, inwieweit die tribologischen Eigenschaften lithiumfreier Fette nach temperaturinduzierten Umstrukturierungen oder Phasenübergängen erhalten bleiben. Darüber hinaus bieten die entwickelten Hochdruckzellen die Möglichkeit, weitere komplexe Weichmaterialien unter realistischen Druck- und Temperaturbedingungen mittels SAXS und WAXS zu untersuchen und die hier etablierte Methodik auf andere Materialsysteme zu übertragen.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung zur Bildung einer Kristallstruktur aus Basis und Gitter. Die Abbildung wurde adaptiert aus [41]Schroer [37].	4
2.2	Bildliche Darstellung der Bragg-Bedingung einer zweischichtigen Kristallstruktur [35]	7
3.1	Das Bild zeigt die Struktur von Lithium-12-Hydroxystearat in schematischer Modellform. Auf der rechten Seite befindet sich das Lithium-Ion (Li^+), das an die Carboxylatgruppe ($-\text{COO}^-$) der 12-Hydroxystearinsäure gebunden ist. Von dort geht eine lange C_{17} -Kohlenwasserstoffkette aus, die insgesamt 18 Kohlenstoffatome (inklusive Carboxylgruppe) enthält. Adaptiert aus [26].	15
3.2	Schematische Darstellung der Struktur von Metallseifen am Beispiel von Calciumstearat. Links ist das Metallzentrum dargestellt, während rechts der organische Fettsäureteil mit seiner langkettigen Kohlenwasserstoffstruktur gezeigt ist.	16
4.1	Schematischer Grundriss der Beschleunigeranlage DELTA an der Technischen Universität Dortmund. Dargestellt sind der Linearbeschleuniger (LINAC), die beiden Transferstrecken T1 und T2, der BoDo-Booster, der Speicherring sowie die angeschlossenen Beamlines.	21
4.2	Messaufbau an der Strahllinie BL9 (WAXS). Abgebildet sind die Justiereinheit zur präzisen Positionierung der Hochdruckzelle im Strahl sowie der Flächendetektor MAR345, mit dem die gestreute Intensität erfasst wird.	23
4.3	Messaufbau an der Strahllinie BL2 (SAXS). Zu erkennen sind der MAR345-Flächendetektor, die Justiereinheit zur exakten Ausrichtung der Hochdruckzelle im Strahl sowie die vakuumierte Röhre zur Minimierung von Streustrahlung auf dem Weg zwischen Probe und Detektor.	24
4.4	Handspindelpresse der Firma SITEC zur Erzeugung des hydrostatischen Drucks. Die Presse ermöglicht über ein Ventilsystem die präzise Druckapplikation mittels Wasser als Druckmedium und wurde zur Versorgung der Hochdruckzellen über ein externes Leitungssystem eingesetzt. . . .	27
4.5	Fotografische Aufnahme der Temperaturzelle im Einsatz an der Strahllinie BL2 . Erkennbar ist der mit flüssigem Stickstoff befüllbare Kühlbehälter sowie die Probenumgebung innerhalb des Aufbaus.	28

5.1	SAXS-Daten der neun untersuchten Hochleistungsfette bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck. Lithiumhaltige Fette zeigen ausgeprägte Bragg-Reflexe, die auf kristalline Ordnungen der Metallseifen im Nanometerbereich hinweisen. Lithiumfreie Fette weisen hingegen keine oder nur schwach ausgeprägte periodische Strukturen auf. Die dargestellten Intensitäten sind zur besseren Vergleichbarkeit vertikal versetzt.	32
5.2	WAXS-Daten der neun untersuchten Hochleistungsfette bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck. Neben dem First Sharp Diffraction Peak (FSDP) der Basisöle und den breiteren Reflexen der Metallseifen treten bei hohen Streuvektoren zusätzliche scharfe Bragg-Reflexe auf, die auf kristalline Additive in den kommerziellen Fetten zurückzuführen sind. Diese Additiv-Reflexe werden in der vorliegenden Arbeit nicht zur strukturellen Analyse der Verdickersysteme herangezogen. Die Intensitäten sind zur besseren Übersicht vertikal versetzt.	33
5.3	Temperaturabhängigkeit der im WAXS-Bereich gemessenen Beugungsmuster von LiG (a). Temperaturabhängigkeit (b) und Druckabhängigkeit (c) der SAXS-Muster von LiG. Die entsprechenden Ergebnisse für CLiG sind in (d), (e) bzw. (f) dargestellt. [25]	35
5.4	Relative Änderungen der Gitterebenen-Abstände von LiG (links) und CLiG (rechts) in Abhängigkeit von der Temperatur (oben) und dem Druck (unten). Die gestrichelten Linien und der schraffierte Bereich zeigen den Beginn des Schmelzprozesses und den Schmelzzustand von LiG sowie die Phase III von CLiG an. Die gestrichelte Linie in (c) zeigt den Beginn der Gitterausdehnung in c-Richtung an.[25]	37
5.5	Druckabhängige WAXS-Daten des lithiumseifenbasierten Fetts LiG in Polyalphaolefin (PAO) im Bereich von Umgebungsdruck bis 4000 bar. Weitere Reflexe im Bereich um $q \approx 15 \text{ nm}^{-1}$ verschieben sich systematisch und driften auseinander. Das breite Streusignal des PAO-Grundöls verschiebt sich ebenfalls zu höheren q -Werten. Ein druckunabhängiger Reflex eines PTFE-haltigen Additivs bei $q \approx 12.8 \text{ nm}^{-1}$ ist gekennzeichnet.	39
5.6	Druckabhängige WAXS-Diffraktogramme des Lithiumkomplexfetts CLiG in Polyalphaolefin (PAO) im Bereich von Umgebungsdruck bis 4000 bar. Der (00 <i>l</i>)-Reflex bei $q \approx 4 \text{ nm}^{-1}$ verschiebt sich mit zunehmendem Druck zu höheren q -Werten. Weitere Bragg-Reflexe im Bereich um $q \approx 15 \text{ nm}^{-1}$ verschieben sich systematisch. Das breite Streusignal des PAO-Grundöls zeigt eine druckinduzierte Verschiebung zu höheren Streuvektoren.	41
5.7	Temperaturabhängige WAXS-Diffraktogramme des Lithiumkomplexfetts CLiG in Polyalphaolefin (PAO) im Bereich von 25 °C bis 260 °C. Der (00 <i>l</i>)-Reflex bei $q \approx 4 \text{ nm}^{-1}$ verschiebt sich mit steigender Temperatur zu höheren Streuvektoren, während die (100)- und (010)-Reflexe im Bereich um $q \approx 14\text{--}15 \text{ nm}^{-1}$ sowie das breite PAO-Streusignal zu kleineren q -Werten wandern. Oberhalb von etwa 240 °C wird das ursprüngliche Streubild nach Abkühlung nicht wieder erreicht.	42

5.8	Temperaturabhängige WAXS-Daten von LiG PAO zwischen 25 °C und 260 °C. Sichtbar sind der (00 <i>l</i>)-Reflex der Lithiumseife bei $q \approx 4 \text{ nm}^{-1}$, die lateralen Reflexe (100)/(010) bei $q \approx 15 \text{ nm}^{-1}$ sowie ein Additivreflex von PTFE bei $q \approx 12,8 \text{ nm}^{-1}$. Oberhalb von etwa 200 °C verlieren die (100)/(010)-Reflexe deutlich an Intensität.	44
5.9	Untergrundkorrigierte Darstellung der temperaturabhängigen WAXS-Daten von LiG/PAO: Der Beitrag des PAO wurde durch Fit eines Polynoms höherer Ordnung an die Rohdaten und anschließende Subtraktion entfernt, sodass die scharfen Bragg-Reflexe (u. a. (00 <i>l</i>), (100), (010) sowie PTFE bei $q \approx 12,8 \text{ nm}^{-1}$) zur präziseren Positionsbestimmung isoliert sichtbar sind.	45
5.10	Relative Änderung der aus den WAXS-Peakpositionen berechneten Gitterabstände $\Delta d/d$ ausgewählter Reflexe von LiG in PAO. Der laterale (100)-Abstand nimmt mit steigender Temperatur bis zur Strukturauflösung um bis zu $\sim 10 \%$ zu. Der (00 <i>l</i>)-Abstand zeigt eine leichte Abnahme (bis $\sim 2 \%$), was eine anisotrope thermische Antwort der Lithiumseifenstruktur widerspiegelt.	46
5.11	Druckabhängige SAXS-Daten des CLiG/PAO im Bereich von 1 bar bis 4000 bar. Es sind drei (001)-Bragg-Reflexe erkennbar, die koexistierenden kristallinen Phasen mit unterschiedlichen Schichtabständen entsprechen (grün: $q \approx 0.72 \text{ nm}^{-1}$, rot: $q \approx 1.03 \text{ nm}^{-1}$, blau: $q \approx 1.30 \text{ nm}^{-1}$). Alle drei Reflexe verschieben sich mit zunehmendem Druck zu höheren q -Werten, was auf eine druckinduzierte Kompression der Struktur hinweist. Nach der Druckentlastung (50r) zeigt sich eine weitgehend reversible Strukturantwort.	47
5.12	Relative Änderung der Abstände $\Delta d/d_0$ der drei (001)-Reflexe von CLiG in PAO in Abhängigkeit vom Druck. Die Farb- und Marker-Kodierung entspricht den in Abbildung 5.11 markierten Reflexen. Bis etwa 2000 bar zeigen alle Phasen ein vergleichbares Kompressionsverhalten, während sich bei höheren Drücken eine deutliche Differenzierung ergibt: Die Phase bei $q \approx 1.30 \text{ nm}^{-1}$ (blau) erfährt oberhalb von 2750 bar die stärkste relative Abstandsreduktion und erreicht bei 4000 bar eine Kompression von nahezu 10 %.	48
5.13	Druckabhängige SAXS-Daten von LiG/PAO bei Drücken zwischen 1 bar und 4000 bar. Der dominante (001)-Reflex der Struktur verschiebt sich mit steigendem Druck kontinuierlich zu höheren q -Werten, was auf eine reversible Kompression der Abstände hinweist.	49
5.14	Relative Änderung des Schichtabstands $\Delta d/d_0$ von LiG/PAO in Abhängigkeit vom Druck, bestimmt aus der Position des (001)-Reflexes. Bei 4000 bar beträgt die Reduktion des Schichtabstands nahezu 10 % und liegt damit über den für LiG in Mineralöl berichteten Werten [25]. . . .	50
5.15	Kompressibilität dd/dp der Struktur von LiG/PAO als Funktion des Drucks. Das Modul zeigt bis etwa 2000 bar ein nahezu konstantes Verhalten, steigt im Bereich von 2200 bar bis 3200 bar deutlich an und nimmt bei höheren Drücken wieder leicht ab.	51

5.16	Temperaturabhängige SAXS-Daten von CLiG / Polyalphaolefin (PAO) zwischen 25 °C und 230 °C. Drei (001)-Reflexe koexistierender Phasen sind erkennbar. Mit steigender Temperatur kommt es zu einer schrittweisen Destabilisierung der Gitterordnung; eine Rekristallisation nach Abkühlung wird nicht beobachtet.	52
5.17	Relative Änderung der Gitterabstände $\Delta d/d_0$ der drei (001)-Reflexe von CLiG/PAO in Abhängigkeit von der Temperatur. Phase III (grün) zeigt bis etwa 150 °C eine außergewöhnlich hohe thermische Stabilität, während Phase I (blau) und Phase II (rot) oberhalb dieser Temperatur deutlich stärker reagieren.	53
5.18	SAXS-Daten von Complex Lithium Grease (CLiG) / Polyalphaolefin (PAO) bei Temperaturen zwischen 25 °C und –105 °C. Die drei (001)-Reflexe der koexistierenden Phasen verschieben sich mit sinkender Temperatur systematisch zu höheren q -Werten, was auf eine thermisch induzierte Kontraktion der kristallinen Abstände hinweist. Die Struktur bleibt über den gesamten Temperaturbereich stabil und reversibel. . . .	55
5.19	Relative Änderung der Abstände $\Delta d/d_0$ der drei (001)-Reflexe von CLiG in PAO in Abhängigkeit von der Temperatur. Phase I (grün) zeigt mit etwa 3 % die stärkste Kontraktion, während Phase II (rot) und Phase III (blau) jeweils nur um etwa 1.5 % kontrahieren.	56
5.20	Temperaturabhängige SAXS-Daten von LiG/PAO im Bereich von 25 °C bis 210 °C. Der dominante (001)-Reflex der Gitterstruktur verschiebt sich mit steigender Temperatur systematisch zu höheren q -Werten, was auf eine thermisch induzierte Kontraktion des Schichtabstands hinweist.	57
5.21	Relative Änderung des aus dem (001)-Reflex bestimmten Schichtabstands $\Delta d/d_0$ von Lithium Grease (LiG) / Polyalphaolefin (PAO) in Abhängigkeit von der Temperatur. Bis etwa 180 °C bleibt die Kontraktion unter 1,5 %, während bei höheren Temperaturen eine verstärkte Abnahme des Schichtabstands bis auf etwa 3 % bei 210 °C beobachtet wird.	58
5.22	Temperaturabhängige SAXS-Daten von Lithium Grease (LiG) / Polyalphaolefin (PAO) im Bereich von 25 °C bis –105 °C. Der dominante (001)-Reflex bleibt über den gesamten Temperaturbereich erhalten und verschiebt sich nur geringfügig zu höheren q -Werten, was auf eine schwache, reversible Kontraktion der Struktur hinweist.	59
5.23	Relative Änderung des Schichtabstands $\Delta d/d_0$ des (001)-Reflexes von LiG/PAO in Abhängigkeit von der Temperatur. Bis etwa –30 °C bleibt der Abstand nahezu konstant; bei weiterem Abkühlen setzt eine lineare Kontraktion ein, die bei –105 °C etwa –0,5 % erreicht.	60
5.24	Druckabhängige WAXS-Daten des Aluminiumkomplexfetts aus Mineralöl im Bereich von 50 bar bis 4000 bar. Über den gesamten q -Bereich sind keine scharfen Bragg-Reflexe erkennbar; das Streusignal ist durch breite Intensitätsverteilungen geprägt, was auf eine überwiegend amorphe Struktur ohne ausgeprägte druckinduzierte Reorganisation hindeutet. . .	62

5.25	Temperaturabhängige WAXS-Diffraktogramme des Aluminiumkomplexfetts mit Mineralöl im Bereich von 25 °C bis 200 °C. Das Streusignal ist durch breite, diffuse Intensitätsverteilungen geprägt, die dem amorphen Mineralöl zugeordnet werden können. Eine leichte Verschiebung des breiten Maximums zu kleineren Streuvektoren mit steigender Temperatur weist auf eine thermische Expansion hin; kristalline Bragg-Reflexe des Verdickers oder von Additiven werden nicht beobachtet.	64
5.26	Druckabhängige SAXS-Daten des Aluminiumkomplexfetts mit Mineralöl bei Drücken bis 4000 bar. Über den gesamten Druckbereich treten keine Bragg-Reflexe oder periodischen Streumaxima auf, was auf das Fehlen langreichweitig geordneter lamellarer oder kristalliner Strukturen hinweist. Die Messung nach Druckentlastung (50r) zeigt ein mit der Ausgangsmessung vergleichbares Streubild und belegt das reversible Strukturverhalten.	65
5.27	Relative Änderung der aus den SAXS-Daten mittels Fouriertransformation bestimmten charakteristischen Korrelationslänge $\Delta d/d_0$ des Aluminiumkomplexfetts mit Mineralöl in Abhängigkeit vom Druck. Die nahezu lineare Abnahme bis etwa 3,5 % bei 4000 bar weist auf eine gleichmäßige, elastische Kompression der mesoskopischen Mikrostruktur ohne strukturelle Phasenumwandlung hin. Mit $d_0 = 9,6$ nm.	66
5.28	Temperaturabhängige SAXS-Daten des Aluminiumkomplexfetts mit Mineralöl im Bereich von 25 °C bis 180 °C. Es sind keine kristallinen Reflexe oder additivbedingten Streubeiträge erkennbar. Oberhalb von ca. 160 °C verändert sich das Streumuster deutlich.	67
5.29	Relative Änderung der aus der Fouriertransformation bestimmten Korrelationslänge $\Delta d/d_0$ des Aluminiumkomplexfetts mit Mineralöl in Abhängigkeit von der Temperatur für zwei Messreihen. Die Korrelationslänge zeigt zunächst eine leichte Abnahme bis etwa 50 °C und nimmt anschließend bis auf rund 15 % zu, bevor sich die Struktur bei höheren Temperaturen auflöst. Mit $d_0 = 9,6$ nm.	68
5.30	Druckabhängige WAXS-Daten des Aluminiumkomplexfetts in Polyalphaolefin (PAO) bei Drücken zwischen 1 bar und 4000 bar. Das Verdickersystem zeigt keine kristalline Ordnung; scharfe Bragg-Reflexe stammen von kristallinen Additiven (u. a. CaCO_3 , TiO_2), deren Peakpositionen über den gesamten Druckbereich stabil bleiben.	70
5.31	Temperaturabhängige WAXS-Daten des Aluminiumkomplexfetts mit Polyalphaolefin (PAO) im Bereich von 25 °C bis 260 °C. Das Streubild wird von einem breiten Hintergrund dominiert. Scharfe Reflexe sind kristallinen Additiven zuzuordnen (vgl. Tabelle 5.3) und zeigen keine temperaturabhängige Verschiebung.	72
5.32	Relative Änderung der aus ausgewählten WAXS-Reflexen bestimmten Abstände in Abhängigkeit von der Temperatur. Die den Additiven zugeordneten Reflexe (TiO_2 , CaCO_3 ; siehe Tabelle 5.3) zeigen keine signifikante temperaturabhängige Längenänderung, während der charakteristische Abstand der PAO-Matrix mit steigender Temperatur zunimmt. .	73

5.33	Druckabhängige SAXS-Daten des Aluminiumkomplexfetts mit Polyalphaolefin (PAO) bei Drücken zwischen 50 bar und 4000 bar. Über den gesamten Druckbereich sind keine kristallinen oder lamellaren Strukturen erkennbar.	74
5.34	Relative Änderung der aus der Fouriertransformation bestimmten Korrelationslänge $\Delta d/d_0$ des Aluminiumkomplexfetts mit PAO in Abhängigkeit vom Druck. Die Werte zeigen eine geringe Kompression von etwa 1–3 % bis 4000 bar. Mit $d_0 = 2,7$ nm.	75
5.35	Temperaturabhängige SAXS-Daten des Aluminiumkomplexfetts mit Polyalphaolefin (PAO) im Bereich von 25 °C bis 230 °C. Über den gesamten Temperaturbereich treten keine scharfen Bragg-Reflexe auf.	76
5.36	Relative Änderung der aus der Fouriertransformation bestimmten Korrelationslänge $\Delta d/d_0$ des Aluminiumkomplexfetts mit PAO in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Korrelationslänge zeigt eine maximale Zunahme von bis zu etwa 10 % im Bereich zwischen 100 °C und 200 °C und nimmt bei höheren Temperaturen wieder ab. Mit $d_0 = 2,4$ nm. . . .	77
5.37	Druckabhängige WAXS-Daten des Polyharnstofffetts mit Mineralöl im Bereich von 50 bis 4000 bar.	79
5.38	Temperaturabhängige WAXS-Daten des Polyharnstofffetts mit Mineralöl im Bereich von 25 bis 200 °C.	80
5.39	Druckabhängige SAXS-Messungen des Polyharnstofffetts mit Mineralöl im Bereich von 50 bis 4000 bar. Ein sehr schwacher Intensitätsbeitrag bei $q \approx 1,75 \text{ nm}^{-1}$ zeigt keine druckabhängige Veränderung, was auf eine druckstabile Mikrostruktur hinweist.	81
5.40	Relative Änderung der aus der Fouriertransformation der SAXS-Daten bestimmten Korrelationslänge $\Delta d/d_0$ des Polyharnstofffetts mit Mineralöl in Abhängigkeit vom Druck. Die Werte streuen über den gesamten Druckbereich um den Nullwert und bleiben innerhalb von etwa $\pm 0,5$ %, was auf eine vernachlässigbare Kompressibilität der Mikrostruktur bis 4 kbar hinweist. Mit $d_0 = 6,4$ nm.	82
5.41	Temperaturabhängige SAXS-Messungen des Polyharnstofffetts mit Mineralöl im Bereich von 25 °C bis 250 °C. Nach Abkühlung (25r) zeigt sich eine veränderte Intensitätsverteilung im Vergleich zur Ausgangsmessung.	83
5.42	Relative Änderung der mittels Fouriertransformation bestimmten Korrelationslänge Δd des Polyharnstofffetts mit Mineralöl in Abhängigkeit von der Temperatur. Zwei unabhängige Messreihen zeigen eine konsistente Abnahme der Korrelationslänge um bis zu etwa 6 % bei Temperaturen um 180 °C, gefolgt von einer partiellen Erholung bei höheren Temperaturen. Mit $d_0 = 6,6$ nm.	84
5.43	Druckabhängige WAXS-Daten des Polyharnstofffetts mit Polyalphaolefin (PAO) im Bereich von 50 bar bis 4000 bar. Ein Reflex bei $q \approx 4 \text{ nm}^{-1}$ bleibt positionsstabil, während ein Beitrag bei $q \approx 13 \text{ nm}^{-1}$ mit zunehmendem Druck zu höheren q -Werten verschoben wird. Der breite Streubeitrag des PAO zeigt ebenfalls eine druckinduzierte Verschiebung. Nach Druckentlastung (50r) ist die Struktur weitgehend reversibel.	85

5.44	Druckabhängige SAXS-Daten des Polyharnstoffetts mit Polyalphaolefin (PAO) im Bereich von 50 bar bis 4000 bar. Über den gesamten Druckbereich sind keine ausgeprägten Strukturreflexe erkennbar. Die Streukurven behalten ihre Form weitgehend bei, während die Gesamtintensität mit steigendem Druck leicht abnimmt, was auf eine homogene Verdichtung der amorphen Mikrostruktur hinweist.	87
5.45	Relative Änderung der aus der Fouriertransformation bestimmten Korrelationslänge $\Delta d/d_0$ des Polyharnstoffetts mit PAO in Abhängigkeit vom Druck. Die Korrelationslänge nimmt bis 4000 bar um etwa 3 % ab, was auf eine moderate, elastische Kompression der Mikrostruktur hinweist. Mit $d_0 = 5,3$ nm.	88
5.46	Temperaturabhängige SAXS-Messungen des Polyharnstoffetts mit Polyalphaolefin (PAO) im Bereich von 25 °C bis 210 °C. Ein sehr schwacher Intensitätsbeitrag bei $q \approx 1.7 \text{ nm}^{-1}$ verschwindet bereits bei moderaten Temperaturen. Nach dem Aufheiz- und Abkühlzyklus (25r) unterscheidet sich das Streubild von der Ausgangsmessung, was auf irreversible strukturelle Änderungen hinweist.	89
5.47	Relative Änderung der mittels Fouriertransformation bestimmten Korrelationslänge $\Delta d/d_0$ des Polyharnstoffetts mit PAO in Abhängigkeit von der Temperatur. Bis etwa 200 °C bleibt die Korrelationslänge nahezu konstant. Oberhalb dieser Temperatur steigt Δd stark an und erreicht bei 250 °C eine Zunahme von bis zu etwa 30 %, was auf eine ausgeprägte strukturelle Aufweitung der Mikrostruktur hinweist. Mit $d_0 = 5,3$ nm.	90
5.48	Druckabhängige WAXS-Daten des Calciumkomplexetts mit Polyalphaolefin (PAO) im Bereich von 50 bar bis 4000 bar. Die scharfen Bragg-Reflexe sind kristallin vorliegenden Additivphasen (vgl. Tabelle 5.4) zuzuordnen, während der Calciumkomplex-Verdicker selbst keine kristalline Ordnung zeigt.	92
5.49	Temperaturabhängige WAXS-Daten des Calciumkomplexetts mit Polyalphaolefin (PAO) im Bereich von 25 °C bis 240 °C.	93
5.50	Druckabhängige SAXS-Messungen des Calciumkomplexetts mit Polyalphaolefin (PAO) im Bereich von 50 bar bis 4 kbar. Mit steigendem Druck nimmt die Intensität leicht ab, während die Form der Kurven weitgehend erhalten bleibt, was auf eine reversible Kompression der Mikrostruktur hindeutet.	94
5.51	Relative Änderung der aus den SAXS-Daten bestimmten Korrelationslänge $\Delta d/d_0$ des Calciumkomplexetts mit PAO in Abhängigkeit vom Druck. Es zeigt sich eine moderate, weitgehend reversible Kompression der Mikrostruktur um etwa 2 % bis 4000 bar. Mit $d_0 = 9,3$ nm.	95
5.52	Temperaturabhängige SAXS-Messungen des Calciumkomplexetts mit Polyalphaolefin (PAO) im Bereich von 25 °C bis 250 °C.	96
5.53	Relative Änderung der aus den SAXS-Daten bestimmten Korrelationslänge $\Delta d/d_0$ des Calciumkomplexetts mit PAO in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Korrelationslänge nimmt mit steigender Temperatur kontinuierlich zu und erreicht bei 250 °C eine maximale Zunahme von etwa 7 %. Mit $d_0 = 8,7$ nm.	97

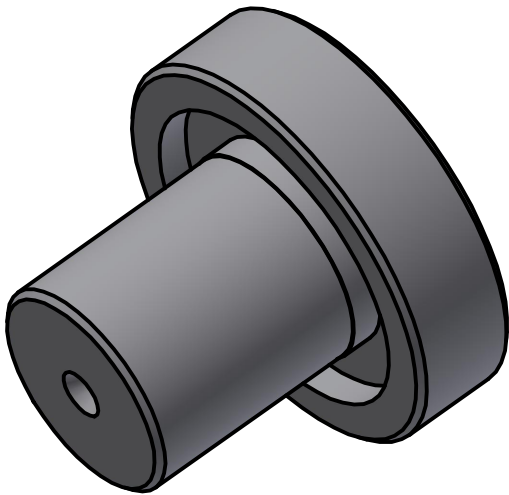
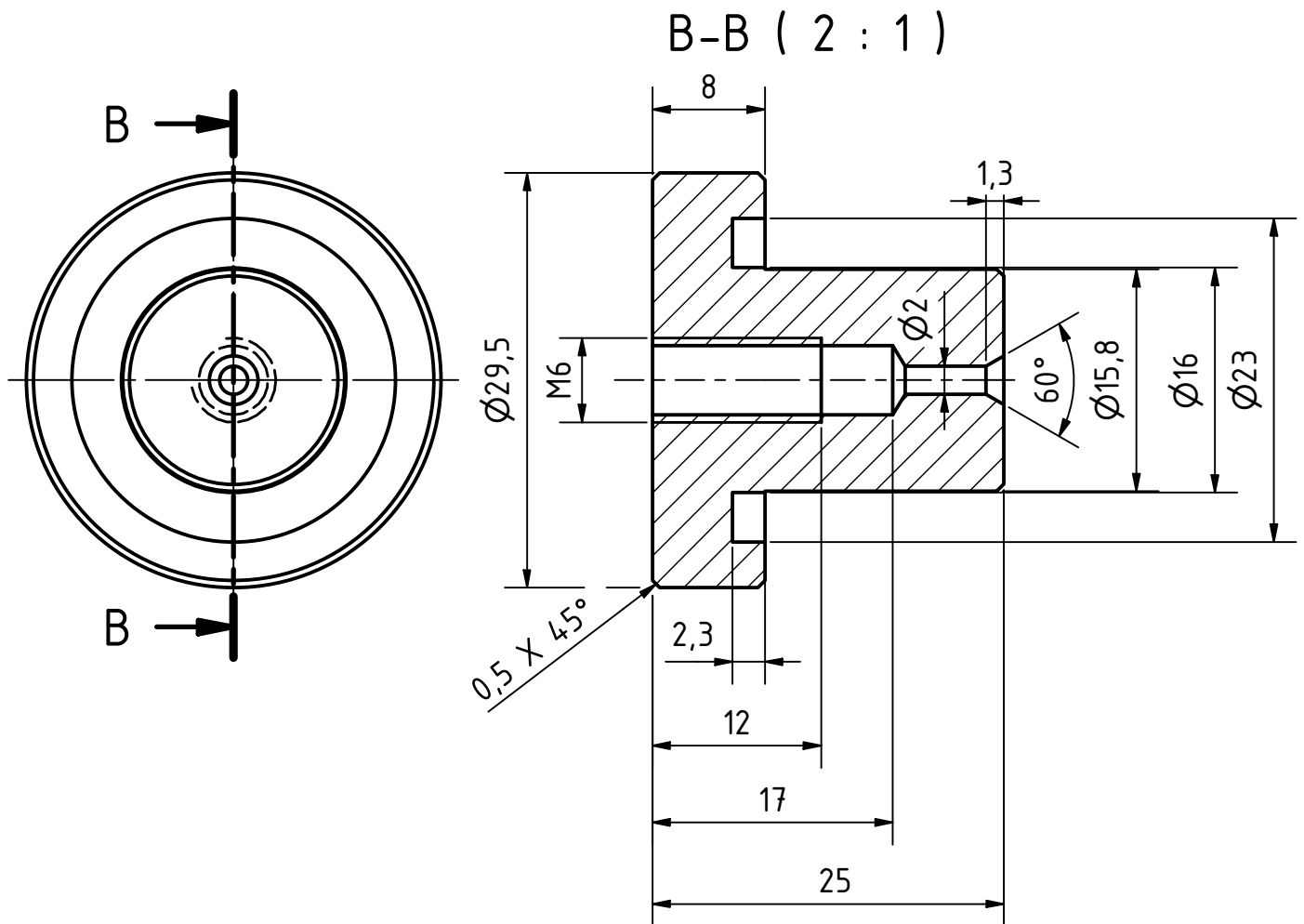
6.1	Schematische Querschnittsdarstellung der beiden entwickelten Hochdruckzellen: links die WAXS-Zelle mit 60°-Öffnungswinkel, rechts die bis 10 kbar druckstabile SAXS-Zelle. Die wesentlichen Komponenten wie Diamantfenster, Probenhalter und Druckführungen sind sichtbar.	98
6.2	Diamantfenster-Fassung: Links die ursprüngliche Sockelfassung, bei der die Diamantscheibe flächig auf einem ringförmigen Träger aufliegt, um Spannungen an scharfen Kanten zu vermeiden. In der Mitte die optimierte konusförmige Fassung, welche eine gleichmäßigere Kraftübertragung über die Mantelfläche des Diamanten in das umgebende Zellenmaterial erlaubt. Rechts die FEM-Simulation zur Abschätzung der mechanischen Belastung und maximalen Biegung des Diamantfensters unter Druckbelastung. Dabei beschreibt der Farbverlauf die Verformung von blau 0 µm über grün 10 µm und gelb 15 µm bis rot 20 µm.	101
6.3	Aufgeschnittene Darstellung der WAXS-Hochdruckzelle mit sichtbaren Einzelkomponenten: Inconel-Zellenkörper, diamanttragender Einsatz mit konischer Fensterfassung, Stahlstopfen mit Konusausfräsung, zentral positionierter Probenraum im Polyamidröhrchen sowie axialer Zugang zur Druckeinleitung.	102
6.4	Darstellung des sechskantigen Stahlstempels der WAXS-Zelle mit konischer Ausfräsung.	102
6.5	Stempelförmiger Diamantfensterträger der WAXS-Zelle. Die konische Einfassung dient der Aufnahme eines Diamantfensters. Eine umlaufende Nut an der Übergangsstelle nimmt einen NBR-O-Ring auf, der durch das Anpressen des äußeren Stopfens zur Zellenwand abdichtet.	103
6.6	Explosionsdarstellung des Probenhaltersystems der WAXS-Zelle: Zu sehen sind der quaderförmige Probenhalter zur präzisen Positionierung in der zentralen Aufnahme, das darin geführte Polyimidröhrchen zur Aufnahme der Probe sowie die mehrteilige Dichtstruktur mit NBR-O-Ring und rotationshemmender Halterung.	104
6.7	Schematische Darstellung der SAXS-Hochdruckzelle. Die Zelle besteht aus einem massiven Inconel-Körper und ist beidseitig mit verschraubten Stahlstempeln sowie diamanttragenden Einsätzen versehen. Der hydrostatische Druck wird axial von oben durch eine lange Bohrung eingebracht; die Abdichtung erfolgt mittels Wills-Ring-System.	106
6.8	Schematischer Querschnitt der 10 kbar SAXS-Hochdruckzelle. Die Zelle besteht aus einem zylindrischen Inconel-Grundkörper, der über zwei verschraubte Deckel aus Werkzeugstahl verschlossen wird. In der Mitte befindet sich das sechskantförmige Probenhaltersystem, das über beidseitig eingeklebte diamantfenstertragende Stempel optisch zugänglich ist. Der hydrostatische Druck wird über eine 2 mm-Bohrung von oben in die Probenkammer geleitet und mit einem Wills-Ring-Dichtungssystem abgedichtet.	107

6.9	Darstellung zentraler Komponenten der SAXS-Hochdruckzelle. Die markierte Position (1) zeigt den sechskantförmigen Probenhalter, der mit beidseitig aufgeklebter Polyamidfolie die Probe fixiert und abdichtet. Position (2) zeigt den diamantfenstertragenden Stempel, der optischen Zugang zur Probenkammer ermöglicht und gleichzeitig den Innendruck mechanisch aufnimmt.	108
-----	--	-----

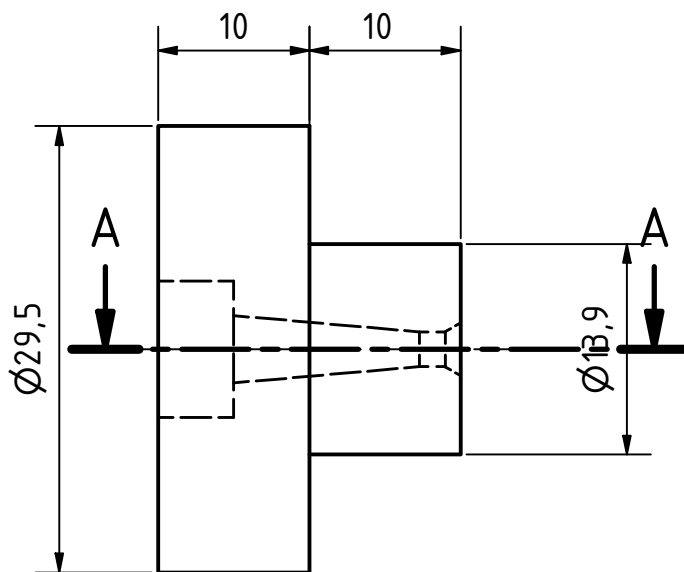
Anhang A

Technische Zeichnungen

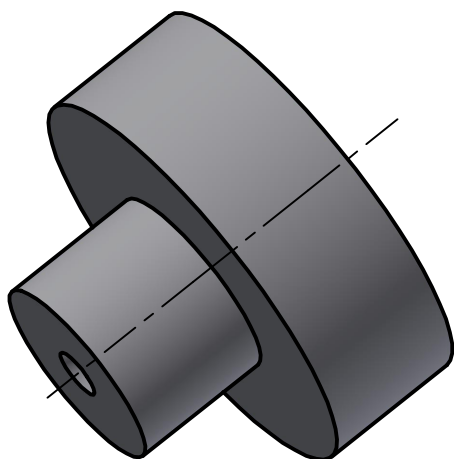
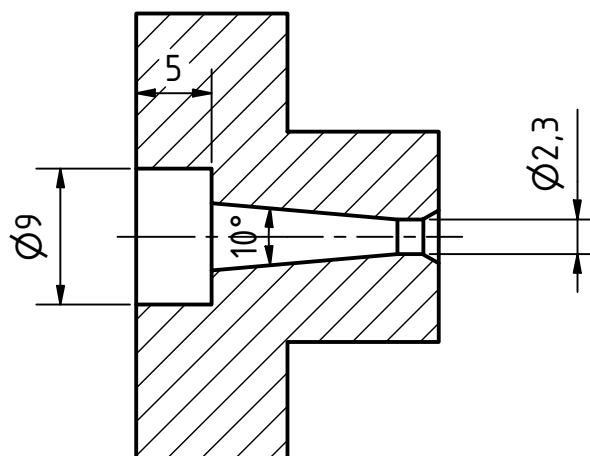
A.1 5kbar Zelle



Weitergabe sowie Vervielfältigung dieses Dokuments, Verwertung und Mitteilung seines Inhalts sind verboten, soweit nicht ausdrücklich gestattet. Zuwiderhandlungen verpflichten zu Schadenersatz. Alle Rechte vorbehalten.						Maßstab 2:1	Werkstoff 2.4668		Oberflächenbehandlung	
							Oberflächenangaben DIN EN ISO 1302	$\sqrt{z} = \sqrt{Rz10} = N7$	$\sqrt{y} = \sqrt{Rz2,5} = N5$	
				Datum		Name		Benennung Fensterträger-5Kb-Zellen neues Fenster		
				Gezeichnet 31.05.2023		L. Feldmann				
				Kontrolliert				3D Modellname Stopfen-Konusfenster.ipt		
				Freimaßtoleranzen ISO 2768-mK						
				Kanten gebrochen/ entgratet				Fehlende Maße sind dem 3D Datensatz zu entnehmen.		
				tu technische universität dortmund f(p) fakultät physik		Projekt Nr. b.1616.08.20		Pos.: A4		
Index	Änderungen	Datum	Name	Bei werkstattseitigen Änderungen bitten wir um Rückmeldung an die Konstruktion.				Autodesk Inventor		



A-A (2 : 1)



2:1

2.4668

$$\sqrt{y} = \sqrt{Rz2,5} = \sqrt{N5}$$
$$\sqrt{z} = \sqrt{Rz10} = \sqrt{N7}$$

Fensterträger-Alte-Zellen neues Fenster

Kontrolliert

3D Modellname Fensterträger-Alte-Zellen neues Fenster.ipt

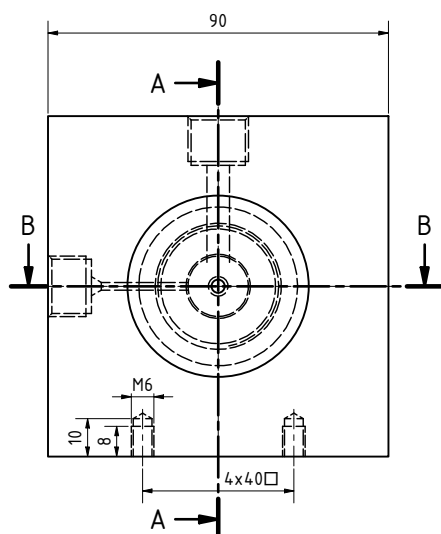
Fehlende Maße sind dem 3D Datensatz zu entnehmen.

A4

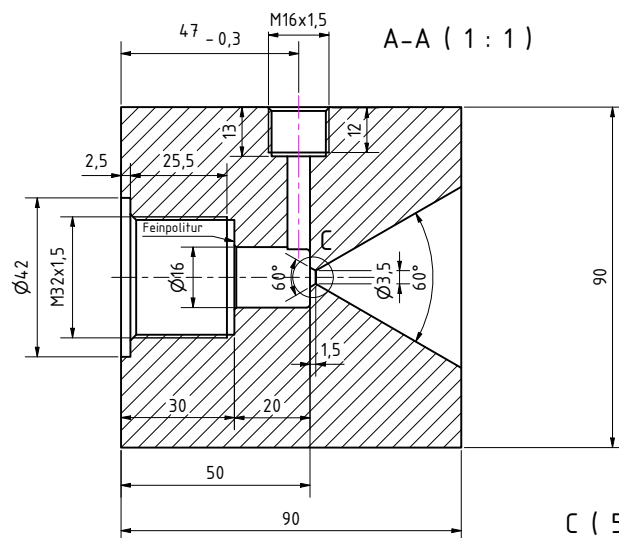
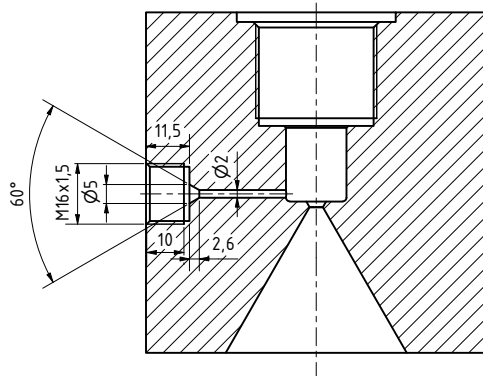
tu technische universität
dortmund **f(p)** fakultät
physik

b.1616.08.20

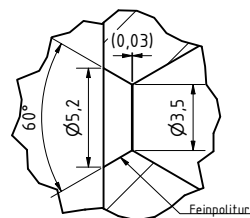
Autodesk Inventor



B-B (1 : 1)

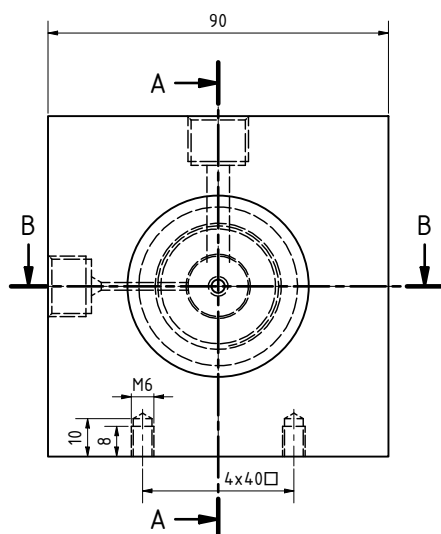


A-A (1 : 1)

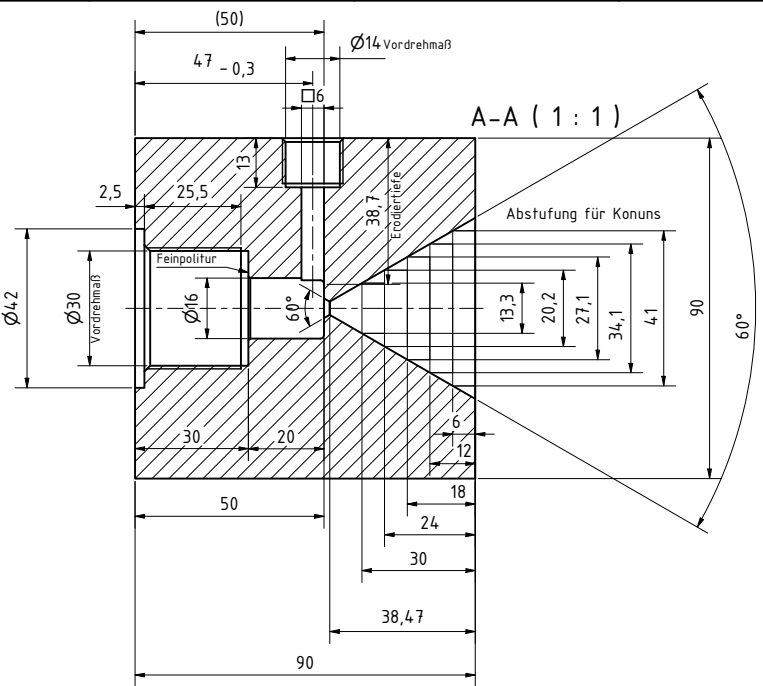
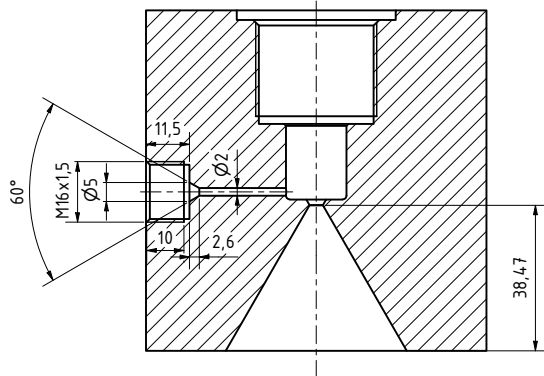


C (5 : 1)

Weitergabe sowie Vervielfältigung dieses Dokuments, Verwertung und Mitteilung seines Inhalts sind verboten, soweit nicht ausdrücklich gestattet. Zuwiderhandlungen verpflichten zu Schadenersatz. Alle Rechte vorbehalten.					MethalleInconel 718 2.4668	Werkstoff Oberflächenbehandlung DIN EN ISO 1902 $\sqrt{z} = \sqrt{Rz10} = N/$ $\sqrt{y} = \sqrt{Rz2,5} = N/$	Oberflächenbehandlung
Gezeichnet08.12.2020L. Feldmann							
Kontrolliert				Bemerkung			
Freigegeben/abgegeben ISO 2768-MS				3D Modellname Gehäuse.ipf			
Kein freigegeben/abgegeben				Fehlende Maße sind dem 3D Datensatz zu entnehmen.			
tu technische universität dortmund fakultät physik				Projekt Nr. b.1616.08.2020			
Index	Änderungen	Datum	Name	Bei werkstattseitigen Änderungen bitten wir um Rückmeldung an die Konstruktion.			Autodesk Inventor

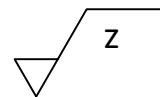
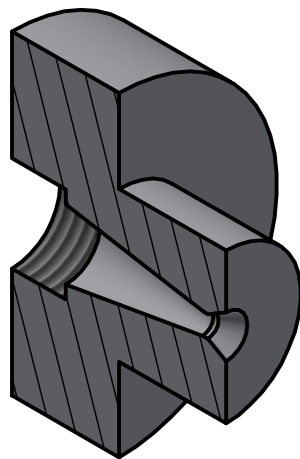
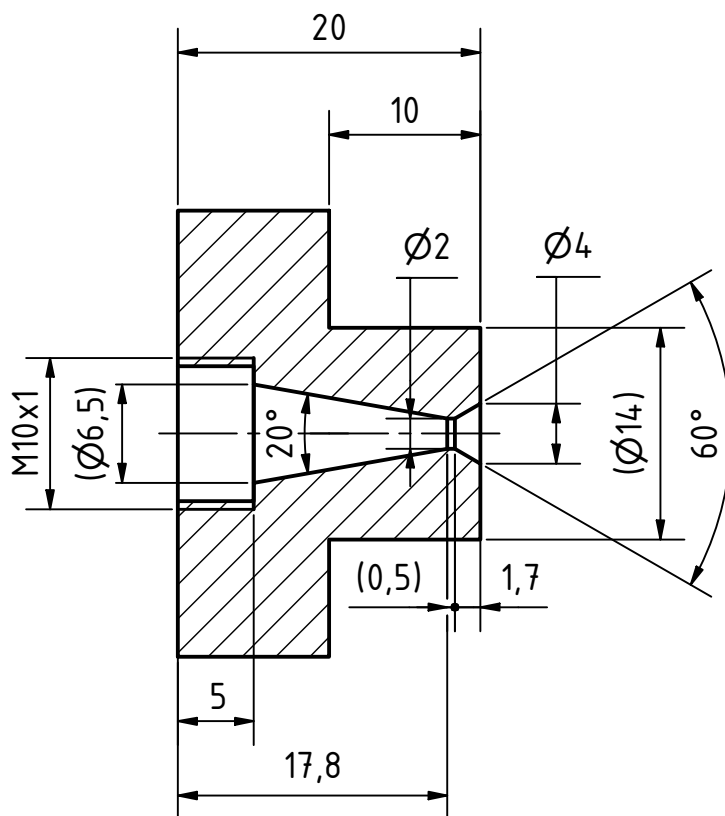
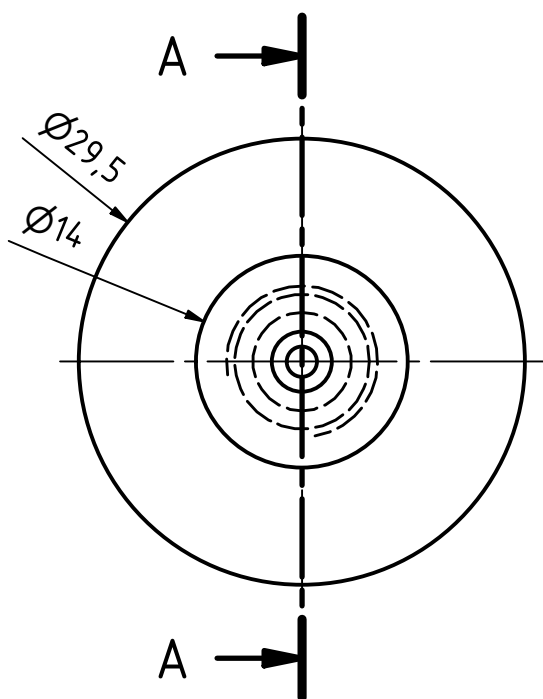


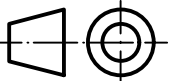
B-B (1 : 1)



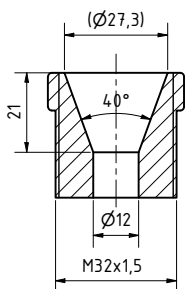
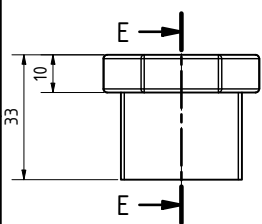
Weitergabe sowie Vervielfältigung dieses Dokuments, Verwertung und Mitteilung seines Inhalts sind verboten, soweit nicht ausdrücklich gestattet. Zuwiderhandlungen verpflichten zu Schadenersatz. Alle Rechte vorbehalten.					Material Inconel 718 2.4668	Werkstoff Oberflächenbehandlung DIN EN ISO 1902 $\sqrt{z} = \sqrt{Rz10} = N/\sqrt{}$ $\sqrt{y} = \sqrt{Rz2.5} = N/\sqrt{}$
Gezeichnet	Datum	Name	Bemerkung			
Konstruiert	08.12.2020	L. Feldmann				
Freihaft-Einstellung: ISO 2768-rt				3D Modellname: Gehäuse.ipf		
Kaufen gebrauchte: eingetrag.				Fehlende Maße sind dem 3D Datensatz zu entnehmen.		
tu technische universität dortmund fakultät physik				Projekt Nr.: b.1616.08.2020		
Index	Änderungen	Datum	Name	Bei werkstoffseitigen Änderungen bitten wir um Rückmeldung an die Konstruktion.		
	3			2	Autodesk Inventor	

A-A (2 : 1)

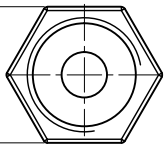


Weitergabe sowie Vervielfältigung dieses Dokuments, Verwertung und Mitteilung seines Inhalts sind verboten, soweit nicht ausdrücklich gestattet. Zuwiderhandlungen verpflichten zu Schadenersatz. Alle Rechte vorbehalten.						Maßstab 2:1		Werkstoff Inconell 718 (2.4668)		Oberflächenbehandlung	
								Oberflächenangaben DIN EN ISO 1302		$\sqrt{z} = \sqrt{Rz10} = N7/$	
					Datum	Name		Benennung Stempel Hochdruck m. konischem Fenster (24668) 3D Modellname Stempel Hochdruck m. konischem Fenster (24668).ipt			
				Gezeichnet	31.05.2023	L.Lange					
				Kontrolliert							
				Freimaßtoleranzen ISO 2768-mK				Fehlende Maße sind dem 3D Datensatz zu entnehmen.			
				Kanten gebrochen/ entgratet							
				 technische universität dortmund f(p) fakultät physik				Projekt Nr. b.1616.08.20		Pos.: A4	
Index	Änderungen	Datum	Name	Bei werkstattseitigen Änderungen bitten wir um Rückmeldung an die Konstruktion.				Autodesk Inventor			

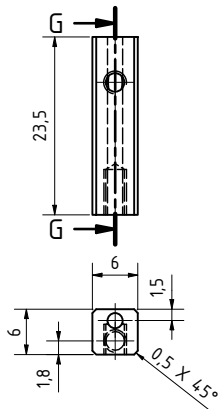
HPC-V3 Stempel



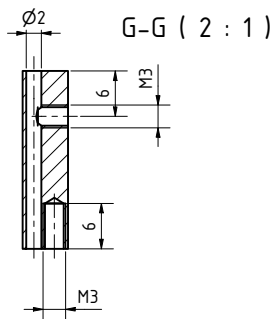
Material: 1.6580



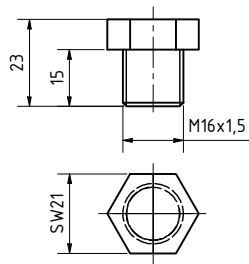
Probenhalter



Material: 1.4301

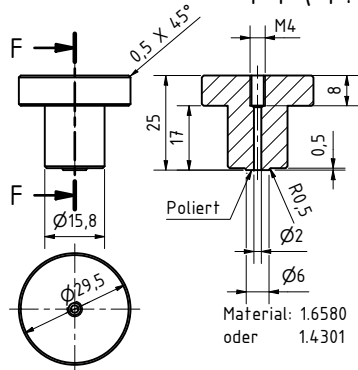


Stopfen-Probenhalter



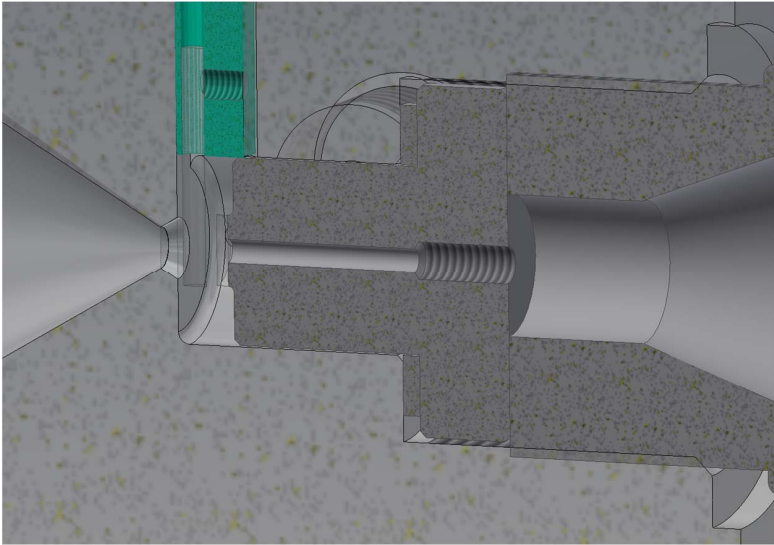
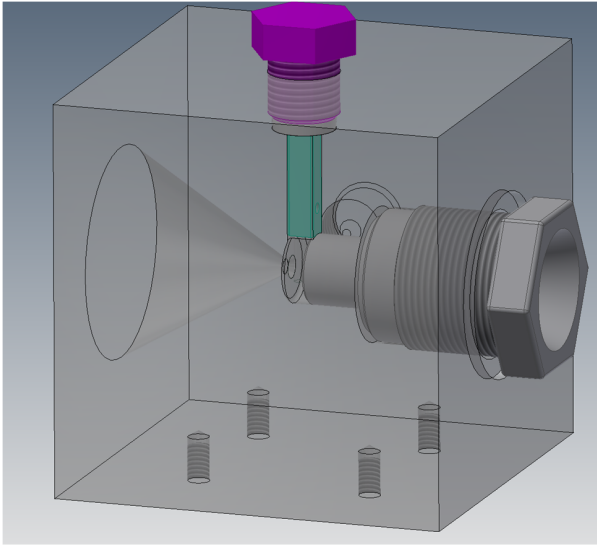
Material: 1.6580

Stopfen Fenster

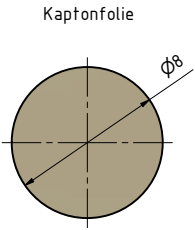
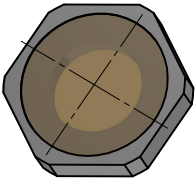
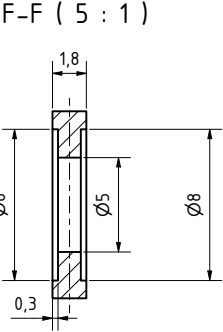
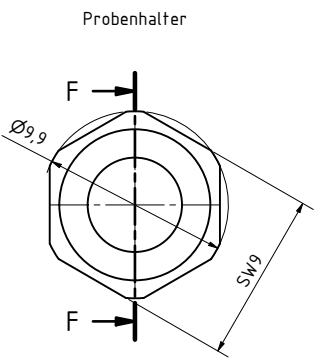


Material: 1.6580
oder 1.4301

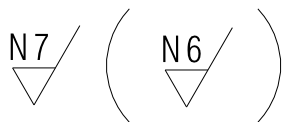
Weitergabe sowie Vervielfältigung dieses Dokuments, Verwertung und Mitteilung seines Inhalts sind verboten, soweit nicht ausdrücklich gestattet. Zuwiderhandlungen verpflichten zu Schadensersatz. Alle Rechte vorbehalten.			Maßstab 1:1 2:1	Werkstatt: --- Überfächern DIN EN ISO 1902	$\sqrt{z} = \sqrt{Rz10} = \sqrt{N/}$ $\sqrt{y} = \sqrt{Rz2,5} = \sqrt{N/}$	Startknotenbezeichnung
		Datum 08.12.2020	Name L. Feldmann	Bezeichnung Stropfen		
		Gezeichnet Konstruiert	3D Modellname --- Freilaufstärken (ISO 2768- Keihen gänzlich/eingetragt Fallende Maße sind den 3D-Skizzen zu entnehmen.			
					Projekt Nr. b.1616.08.2020	Pos. A3
Index	Änderungen	Datum	Name	Bei werksstattlichen Änderungen bitten wir um Rückmeldung an die Konstruktion.		Autodesk Inventor



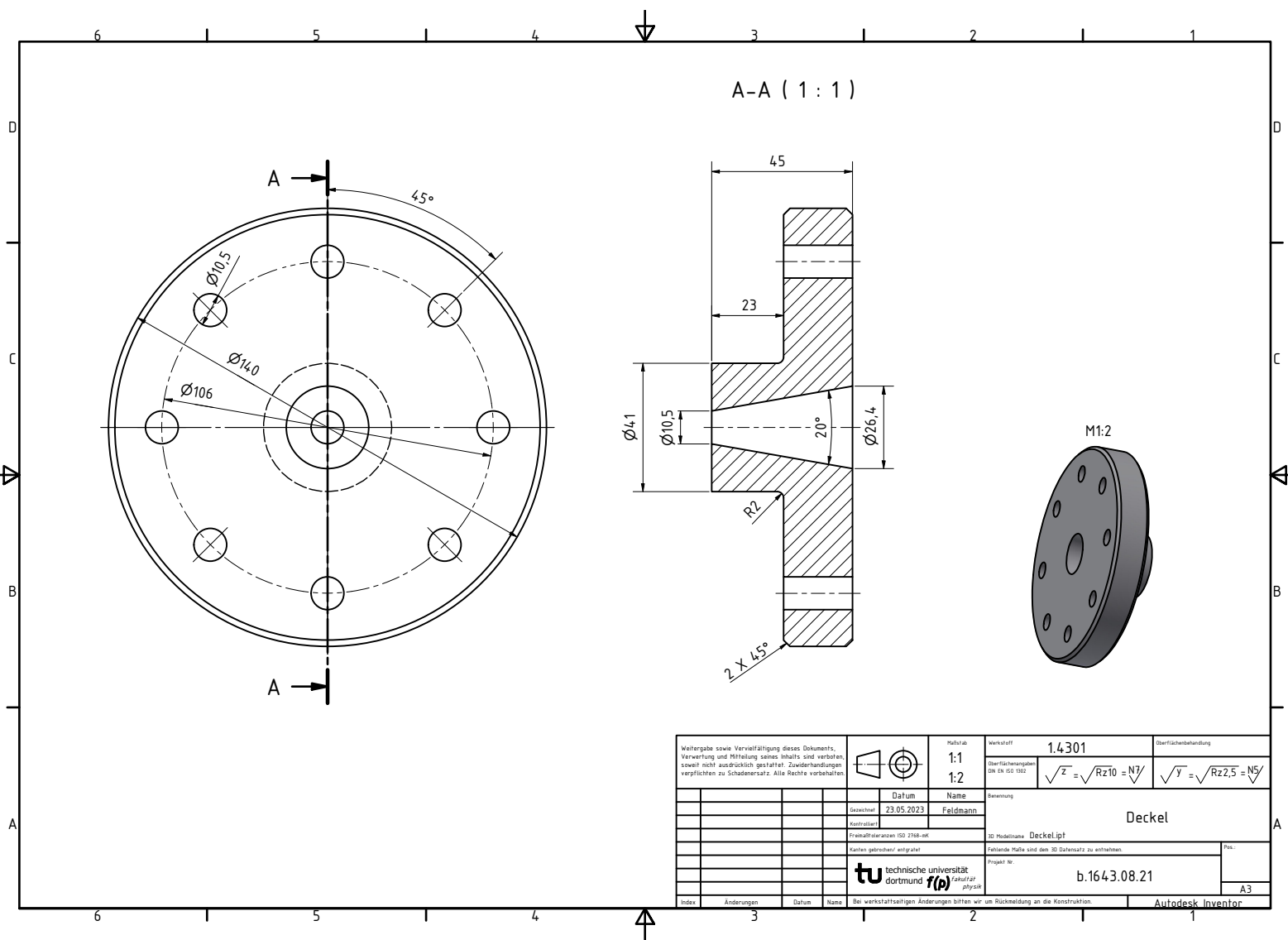
A.2 10kbar Zelle



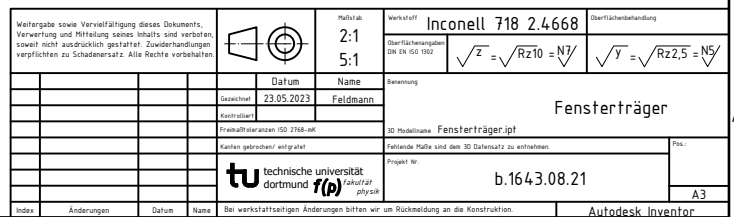
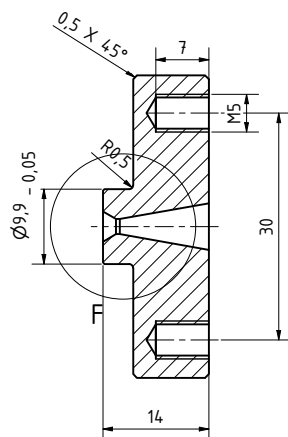
Stückliste					
Pos.	Bezeichnung u. Maße	Stck.	Werkst.	Zchngs.Nr. o. Beschreibung	
1	Probenhalter	1	AL		
2	KaptonFolie	2	Kapton		
Weitergabe sowie Vervielfältigung dieses Dokuments, Verwertung und Mitteilung seines Inhalts sind verboten, soweit nicht ausdrücklich gestattet. Zuwiderhandlungen verpflichten zu Schadenersatz. Alle Rechte vorbehalten.			Maßstab 5:1	Werkstoff	Oberflächenbehandlung
				Oberflächenangaben DIN EN ISO 1902	
				$\sqrt{z} = \sqrt{Rz10} = N\sqrt{\quad}$	$\sqrt{y} = \sqrt{Rz2,5} = N\sqrt{\quad}$
		Datum	Name	Benennung BG-Probenhalter	
		Gezeichnet	L. Feldmann		
		Kontrolliert			
		Freihafterklärung ISO 2768-xt	3D Modellname BG-Probenhalter.iam		
		Kapton gefertigt in England			Fehlende Maße sind dem 3D Datensatz zu entnehmen.
		 technische universität dortmund fakultät physik			Projekt Nr. b.1643.08.21
					Pos. A3
Index	Änderungen	Datum	Name	Bei werkstattseitigen Änderungen bitten wir um Rückmeldung an die Konstruktion	
Autodesk Inventor					



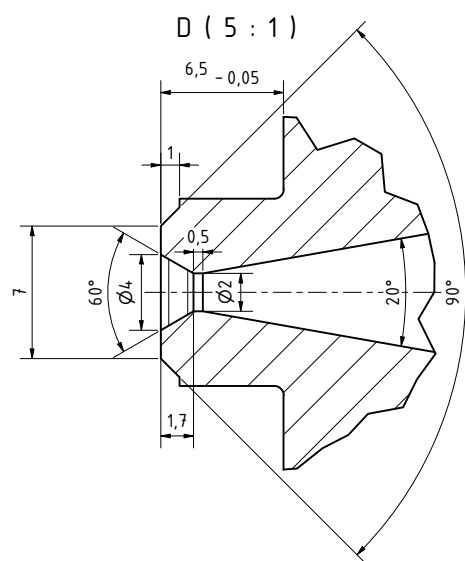
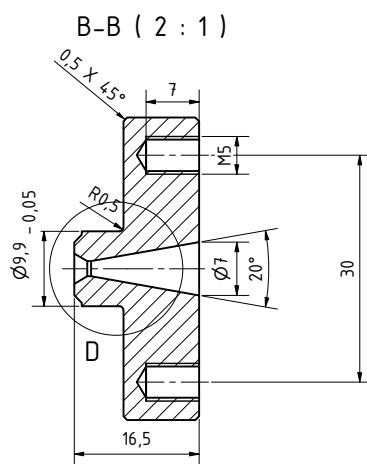
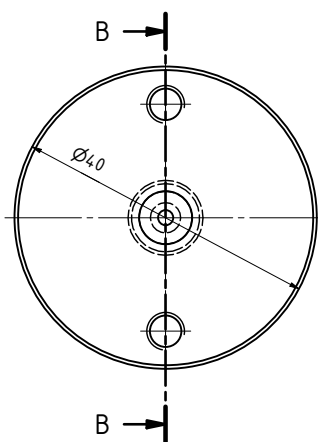
Änd.	a	08.11.16 JS		
	-	-		
	-	-		
Gezeichnet		23.02.05	S.Keller	 
Geprüft		08.11.16	J.Suter	
Massstab 2:1		Anzahl Blatt 1	Blatt - Nr. 1	Blatt - Format A4
Zeichnungsnummer Awe.UHP3/8-DN1.6				Änderungsindex a



Weitergabe sowie Vervielfältigung dieses Dokuments, Verwertung und Mitteilung seines Inhalts sind verboten, soweit nicht ausdrücklich gestattet. Zuwiderhandlungen verpflichten zu Schadenersatz. Alle Rechte vorbehalten.					Multisub 1:1 1:2	Werkstoff 1.4301 Oberflächenzustand DIN EN ISO 1982	Oberflächenbehandlung $\sqrt{z} = \sqrt{Rz10} = N7$ $\sqrt{y} = \sqrt{Rz2.5} = N5$
					Datum 23.05.2023 Gezeichnet Feldmann Kontrolliert Freigegeben ISO 2768-MS Kanten geschliffen/ eingetupft	Name Feldmann 3D Modellname Deckel.ipt Fertigung Deckel	Benennung Deckel
					tu technische universität dortmund fakultät für physik	Projekt Nr. b.1643.08.21	Pos. A3
Index	Änderungen	Datum	Name	Bei verkehrsseitigen Änderungen bitten wir um Rückmeldung an die Konstruktion			
				Autodesk Inventor			

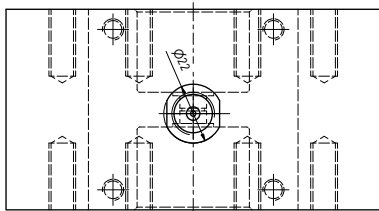


6 5 4 3 2 1

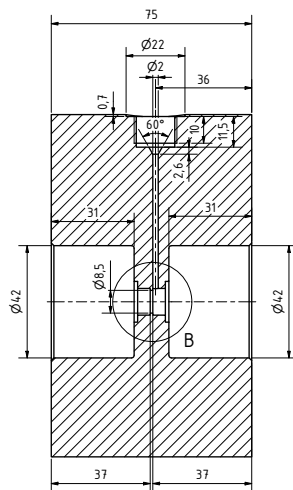


Weitergabe sowie Vervielfältigung dieses Dokuments, Verwertung und Mitteilung seines Inhalts sind verboten, soweit nicht ausdrücklich gestattet. Zuwiderhandlungen verpflichten zu Schadenersatz. Alle Rechte vorbehalten.					Maßstab 2:1 5:1	Werkstoff Inconell 718 2.4668	Oberflächenbehandlung	
						DN EN ISO 1902	$\sqrt{x} = \sqrt{Rz10 = N/}$	$\sqrt{y} = \sqrt{Rz2,5 = N/}$
						Datum 23.05.2023	Name Feldmann	Benennung Fensterträger2
						Gezeichnet	Kontrolliert	
						Freihafterklärung ISO 2768-MS		3D Modellname Fensterträger2.ipt
						Kanten geschliffen/ eingekantet		Fertigende Maße sind den 3D Datensatz zu entnehmen.
						 technische universität dortmund tu <i>physik</i>		
						Index		A3
						Änderungen		
						Datum		
				Name		Bei werkstatfseitigen Änderungen bitten wir um Rückmeldung an die Konstruktion.		
						Autodesk Inventor		

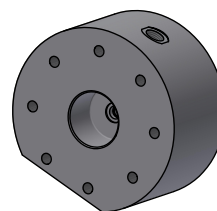
6 5 4 3 2 1



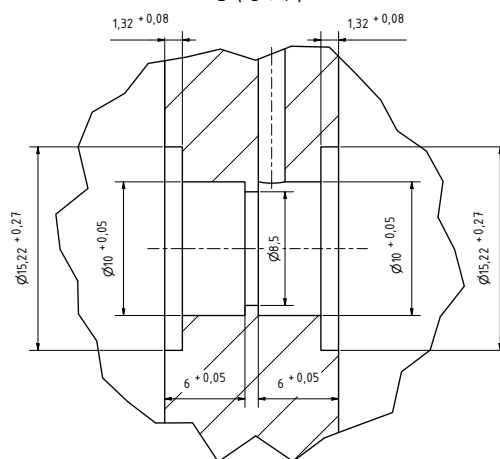
A-A (1 : 1)



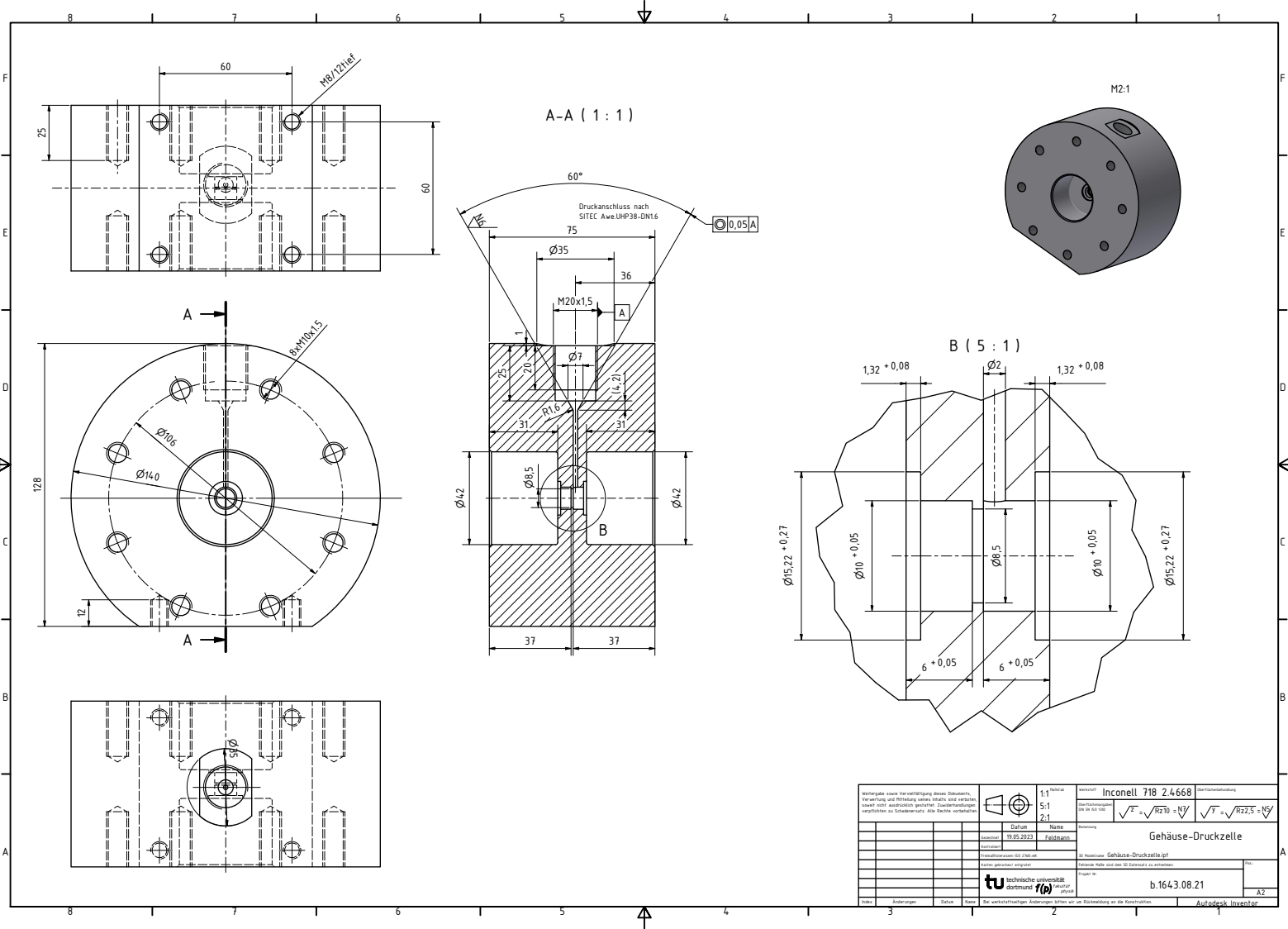
M2:1



B (5 : 1)



Wichtige sowie verfallende Daten, Zeichnungen, Verordnungen und Prüfungen sowie Anlagen sind vorzulegen, sind nicht ausreichend vorhanden, Zuerstverordnungen anzufordern so Schneider, um Rechte vorzubehalten						1:1 5:1 2:1		Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Seriennummernbereich	
								$\sqrt{E} = \sqrt{Rz10} = N/9$		$\sqrt{T} = \sqrt{Rz2,5} = N/5$	
				Datum 19.05.2023		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name Feldmann		Prüfung		Gehäuse-Druckzelle 12	
				Anzeigertyp Inconell 718 2.4668		Name					



Anhang B

Datenblatt Inconel718

Geschützte
Hersteller-
bezeichnung

INCONEL® Alloy 718, Nicrofer® 5219Nb

Handelsname

Alloy 718

Normen

Werkstoff-Nr.	EN Werkstoffbezeichnung	UNS	Alloy
2.4668	NiCr19NbMo	N07718	718

Beschreibung

2.4668 / Alloy 718 ist eine Nickel-Chrom-Eisen Legierung mit Niob und Molybdän sowie niedrigen Anteilen von Aluminium und Titan.

Besondere Eigenschaften

Sehr gute mechanische Eigenschaften bei niedrigen bis tiefen Temperaturen. Ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit bei hohen und tiefen Temperaturen.

Chemische
Zusammensetzung

C %	Si ≤ %	Mn ≤ %	P ≤ %	S ≤ %
0,02-0,08	0,35	0,35	0,015	0,015
Cr %	Mo %	Ni %	Ti ≤ %	Cu %
17,0-21,0	2,80-3,30	50,0-55,0	0,60-1,20	≤ 0,30
Al %	Co %	B %	Fe %	Nb %
0,30-0,70	≤ 1,00	0,002-0,006	Rest	4,70-5,50

Mechanische
Eigenschaften 20°C

0,2% Streckgrenze R _p ≥ N/mm ²	Zugfestigkeit R _m N/mm ²	Dehnung A ₅ ≥ %	Elastizitätsmodul kN/mm ²
1030	≥ 1230	12	205

Physikalische
Eigenschaften 20°C

Dichte g/cm ³	Spezifische Wärme J/kg K	Wärmeleitfähigkeit W/m K	Elektr. Widerstand Ω mm ² /m
8,2	440	13	1,23

Schweiß-
zusatzwerkstoffe

2.4667

Anwendungsgebiete

Off-Shore und meerestechnischen Anlagen

Lieferbare Produktformen
für 2.4668 / ALLOY 718

Bleche	Stangen	Drähte	Rohre	Fittings	Schmiede-/ Gussstücke	Fertigteile (Zeichnung)
						

Literaturverzeichnis

- [1] Jens Als-Nielsen und Des McMorrow, *Elements of Modern X-ray Physics*, 2nd, Wiley, 2011.
- [2] ASTM International, *ASTM D217-21: Standard Test Method for Cone Penetration of Lubricating Grease*, West Conshohocken, PA, 2021.
- [3] Gebre Biresaw und Jack Saleh, „Aluminum complex grease thickener structure and lubrication behavior“, in: *Tribology Transactions* 57.2 (2014), S. 308–317, DOI: 10.1080/10402004.2013.865644.
- [4] J.A. Bouwstra, G.S. Gooris u. a., „Structure of dry lithium soap fibres“, in: *Chemistry and Physics of Lipids* 44.2 (1987), S. 123–142.
- [5] Harting G L Campbell I D, *Lithium Complex Greases*, 2019, URL: [Industrial%20Lubrication%20and%20Tribology%2028%20160-164](#) (besucht am 1976).
- [6] Vold R D, Hrsg., *A comparative study of the X-ray diffraction patterns and thermal transitions of metal soaps*, 26, 520–525, J. Am. Oil. Chem. Soc., 1949.
- [7] Peter Debye, „Zerstreuung von Röntgenstrahlen“, in: *Annalen der Physik* 351.6 (1915), S. 809–823.
- [8] S.Z. Erhan und B.K. Sharma, „Green lubricants: Vegetable oils as base oils“, in: *Lubrication Science* 18 (2006), S. 293–304.
- [9] Verónica Flexer, Cecilia F. Baspineiro und Claudia I. Galli, „Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with a potential environmental impact“, in: *Science of The Total Environment* 639 (2018), S. 1188–1204.
- [10] Nigel J. Fox und Gwidon W. Stachowiak, „Vegetable oil-based lubricants—A review of oxidation“, in: *Tribology International* 40.7 (2007), S. 1035–1046.
- [11] Linda Gaines, „The future of automotive lithium-ion battery recycling: Charting a sustainable course“, in: *Sustainable Materials and Technologies* 1–2 (2014), S. 2–7.
- [12] Vincent J. Gatto und Robert W. McCabe, „Structure and Morphology of Lithium Greases“, in: *Journal of Tribology* 123.3 (2001), S. 624–630, DOI: 10.1115/1.1371775.
- [13] Otto Glatter und O. Kratky, *Small Angle X-ray Scattering*, Academic Press, 1982.
- [14] Abrams C Gordon R Stober S T, „Aggregation of 12-Hydroxystearic Acid and Its Lithium Salt in Hexane: Molecular Dynamics Simulations“, in: (2016), J. Phys. Chem. B 120 7164–7173.
- [15] Saulius Gražulis u. a., „Crystallography Open Database – an open-access collection of crystal structures“, in: *Journal of Applied Crystallography* 42 (2009), S. 726–729, DOI: 10.1107/S0021889809016690.
- [16] André Guinier und Gérard Fournet, *Small-Angle Scattering of X-rays*, Wiley, 1955.

- [17] Andrew Gunawan, Hiroshi Hirayama und Takashi Kumagai, „The effect of base oil polarity on the structural properties of lithium grease“, in: *Tribology International* 94 (2016), S. 157–165.
- [18] Prof. Dr. Wolfram Helml, „Zentrum für Synchrotronstrahlung“, in: (2021), <https://delta.tu-dortmund.de/forschung/strahllinien/>.
- [19] B.-R. Höhn und M. Scherge, *Reibungs- und Verschleißkunde*, Berlin: Springer, 2013.
- [20] Martin J. Hollamby u. a., „SASView User Documentation: Correlation Function Perspective“, in: (2021), <https://www.sasview.org/docs/user/qtgui/Perspectives/Corfunc/corfunc-theory.html>.
- [21] Kenneth Holmberg und Ali Erdemir, „Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions“, in: *Friction* 5.3 (2017), S. 263–284.
- [22] R.K. Jones und M.D. Savage, *Lubricating Greases*, Chichester: Wiley, 2000.
- [23] Jérôme Kieffer und Dimitrios Karkoulis, „PyFAI, a versatile library for azimuthal integration of diffraction images“, in: *Journal of Physics: Conference Series* 425.20 (2013), S. 202012, DOI: 10.1088/1742-6596/425/20/202012.
- [24] P. R. Kline u. a., „SasView for Small-Angle Scattering Analysis“, in: *Journal of Applied Crystallography* 50.2 (2017), S. 571–575, DOI: 10.1107/S1600576717001533.
- [25] Kevin Lehninger u. a., „Structural complexity improves stability: The pressure and temperature-dependent behaviour of lithium greases“, in: *Journal of Physics: Conference Series* (2025).
- [26] ACS Chemistry for Life, *Molecule of the Week Archive*, 2019, URL: <https://www.acs.org/molecule-of-the-week/archive/1/lithium-12-hydroxystearate.html> (besucht am 23.08.2025).
- [27] E. S. Lutton, „The crystal structure of calcium stearate“, in: *Acta Crystallographica* 4 (1951), S. 125–129, DOI: 10.1107/S0365110X51000471.
- [28] Theo Mang und Wilfried Dresel, Hrsg., *Lubricants and Lubrication*, 2. Aufl., Wiley-VCH, 2007.
- [29] Theo Mang und Wilfried Dresel, *Lubricants and Lubrication*, 2. Aufl., Weinheim: Wiley-VCH, 2017.
- [30] R. M. Mortier, M. F. Fox und S. T. Orszulik, Hrsg., *Chemistry and Technology of Lubricants*, 4. Aufl., Springer, 2010.
- [31] R. M. Mortier, M. F. Fox und S. T. Orszulik, *Chemistry and Technology of Lubricants*, 3. Aufl., Dordrecht: Springer, 2010.
- [32] Yusuke Nishikawa und Satoshi Tanaka, „Structure of aluminum complex grease with different base oils studied by small-angle X-ray scattering“, in: *Journal of the Japan Petroleum Institute* 53.1 (2010), S. 42–48.
- [33] J. Patterson, „Metal soaps: their structure and function in greases“, in: *Journal of the American Oil Chemists’ Society* 46 (1969), S. 400–407.

- [34] C. Prescher und V. B. Prakapenka, „Dioptas: a program for reduction of two-dimensional X-ray diffraction data and data exploration“, in: *High Pressure Research* 35.3 (2015), S. 223–230, DOI: 10.1080/08957959.2015.1059835.
- [35] Stefan Richtberg, *Bewegung von Elektronen im E- und B-Feld*, CC BY-NC-SA 3.0 DE, 2021, URL: <https://virtuelle-experimente.de/elektronenbeugung/einfuehrung/bragg-bedingung.php> (besucht am 23.06.2025).
- [36] Leslie R. Rudnick, Hrsg., *Lubricant Additives: Chemistry and Applications*, 2. Aufl., Boca Raton: CRC Press, 2009.
- [37] Martin A. Schroer, *Small angle X-ray scattering studies on protein under extreme conditions*, 1nd, TU Dortmund, 2011.
- [38] *see e.g. DIN standards*, 2024, URL: <https://www.dinmedia.de/de/norm/din-51819-1/262168002%20and%20https://www.dinmedia.de/en/standard/din-51821-1/25444453321> (besucht am 12/2024).
- [39] B. K. Sharma und A. J. Stipanovic, „Polyurea grease: chemistry, structure, and properties“, in: *Tribology International* 65 (2013), S. 50–61, DOI: 10.1016/j.triboint.2013.03.019.
- [40] *Special Metals INCONEL® Alloy 718*, 2025, URL: <https://asm.matweb.com/search/specificmaterial.asp?bassnum=ninc34&utml> (besucht am 12/2020).
- [41] Lothar Spieß, *Moderne Röntgenbeugung – Eine Einführung*, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2007.
- [42] H. A. Spikes, „The Structure and Rheology of Grease“, in: *Lubricants and Lubrication*, hrsg. von Theo Mang und Wilfried Dresel, 2. Aufl., Weinheim: Wiley-VCH, 2007, S. 265–280.
- [43] Kambara H Tachibana T, „Zentrum für Synchrotronstrahlung“, in: (1965), Enantiomorphism in the Helical Aggregate of Lithium 12- Hydroxystearate, J. Am. Chem. Soc. 87 3015.
- [44] Bechem Lubrication Technology, 2021, URL: https://www.bechem.de/de_en/lubricants/lubricating-greases.html (besucht am 09.12.2025).
- [45] Martín Vignolo u. a., „Tribological and rheological characterization of lubricating greases under high pressure“, in: *Tribology International* 131 (2019), S. 351–360.

Danksagung

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Metin Tolan herzlich danken. Er hat mir die Möglichkeit gegeben, zunächst mein Masterstudium und anschließend meine Promotion in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen, und mich während dieser Zeit kontinuierlich fachlich unterstützt und gefördert.

Mein besonderer Dank gilt meinen Betreuern Dr. Paulus und Dr. Sternemann für ihre Geduld, ihr großes Verständnis sowie ihre fachliche Kompetenz und Hilfsbereitschaft. Durch ihre kontinuierliche Unterstützung, konstruktiven Diskussionen und wertvollen Anregungen haben sie maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ebenso danke ich der gesamten Arbeitsgruppe E1a für das entgegengebrachte Vertrauen, die Rücksichtnahme sowie das offene, hilfsbereite und familiäre Arbeitsklima, das meine wissenschaftliche Entwicklung nachhaltig geprägt hat.

Ein besonderer Dank gilt der mechanischen Werkstatt der TU Dortmund für die enge und konstruktive Zusammenarbeit bei der Fertigung der Hochdruckzellen. Ohne die fachliche Kompetenz, die praktische Erfahrung und die Bereitschaft, komplexe konstruktive Herausforderungen gemeinsam zu lösen, wäre die Umsetzung dieser Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen. In diesem Zusammenhang danke ich insbesondere Herrn Feldmann, dem Leiter des Konstruktionsbüros der TU Dortmund, für die wertvolle Unterstützung und die stets lösungsorientierte Zusammenarbeit.

Mein herzlicher Dank gilt meinem Freund, Arbeitskollegen und Büronachbarn Eric Schneider, mit dem ich nahezu meinen gesamten akademischen Bildungsweg Schulter an Schulter absolviert habe. Die fachlichen Diskussionen, die gegenseitige Motivation und die persönliche Unterstützung haben diese Zeit nicht nur produktiver, sondern auch menschlich besonders wertvoll gemacht.

Darüber hinaus möchte ich meinen Freunden danken, die mich während der gesamten Zeit begleitet und jederzeit unterstützt haben. Ihre Geduld, ihr Verständnis und ihre Zuversicht waren für mich eine große Hilfe – insbesondere in intensiven Arbeitsphasen.

Zu Letzt möchte ich meiner Freundin danken. Ihre Rücksichtnahme, Geduld und uneingeschränkte Unterstützung während der Entstehung dieser Arbeit haben mir den notwendigen Rückhalt gegeben, um dieses Projekt erfolgreich abzuschließen. Ohne ihren Beistand wäre diese Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen.