

Kernspinresonanz in Aufsatztechnik

Dr.-Ing. Bernd Wolter, Saarbrücken

Schwingende Atomkerne

Werden bestimmte Atomkerne in einem Magnetfeld mit elektromagnetischen Wellen bestrahlt, so geraten sie bei einer charakteristischen Frequenz in Resonanz. Dieses Phänomen wird als Kernspinresonanz bzw. im Englischen als Nuclear Magnetic Resonance oder kurz NMR bezeichnet. Bei welcher Frequenz die Kernspinresonanz auftritt, hängt von der Kernspezies und der Stärke des Magnetfeldes ab. Wasserstoffkerne, d.h. Protonen zeigen naturgegeben den größten Effekt. In einem Magnetfeld der Stärke 10^4 Gauß tritt die Protonenresonanz exakt bei 42,5759 MHz auf.

Im NMR-Experiment wird die resonante elektromagnetische Energie kurzzeitig in Form sogenannter Pulse eingestrahlt. Diese Energie wird von den Atomkernen absorbiert, was sie vorübergehend zu phasenkohärenten Schwingungen anregt. Anschließend kommt die Resonanz allmählich zum Erliegen. Verantwortlich hierfür ist die sogenannte Relaxation. Die Schwingungen der einzelnen Kerne geraten außer Tritt, d.h. die Phasenkohärenz geht verloren (transversale Relaxation). Schließlich geben die Kerne ihre Überschussenergie an die Umgebung ab (longitudinale Relaxation).

Das phasenkohärente Schwingen der Kerne wird mit Hilfe einer Antenne als induzierte Wechselspannung detektiert. Die Anfangsamplitude dieses Signals ist proportional zur Anzahl der Kerne im Messvolumen, also proportional zur Protonendichte im Fall der Wasserstoff- bzw. ^1H -NMR. Sind die Protonen in Wassermolekülen eingebunden, so kann der Feuchtegehalt aus der Protonendichte ermittelt werden. Der zeitliche Verlauf des Signals gibt Aufschluss über die Zeitkonstanten der Relaxation. Diese Relaxationszeiten sind hochempfindlich gegenüber der molekularen Beweglichkeit der Protonenumgebung (Protonenbeweglichkeit). Ist die Beweglichkeit der Wassermoleküle - z.B. durch Adsorption an einer festen Oberfläche - stark eingeschränkt, so weisen die Protonen Relaxationszeiten auf, die nur rund $1/10.000$ so groß sind wie die in ungebundenem Wasser.

Hilfsmittel der humanmedizinischen Diagnostik

Weitläufig bekannt sind Anwendungen der NMR im medizinischen Bereich. In der Humandiagnostik wird die NMR als nicht-invasives bildgebendes Verfahren eingesetzt, mit dem die Funktion sowie Krankheiten der inneren Organe visualisiert werden können.

Im Unterschied zur Röntgentomographie wird bei der Kernspintomographie keine ionisierende, also den Körper belas-

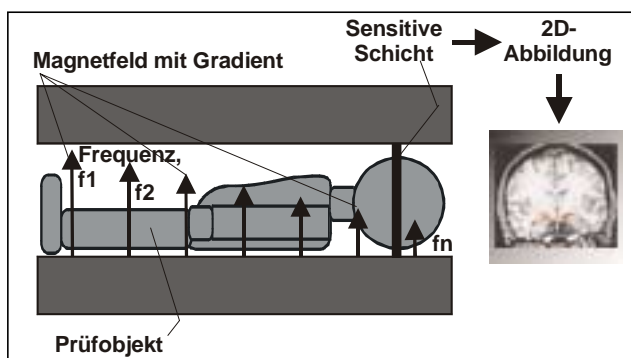


Bild 1: Funktionsweise der bildgebenden NMR (konventionelle Kernspintomographie)

tende Strahlung verwendet. Neben seiner Unschädlichkeit spricht die enorm hohe Aussagekraft der gewonnenen Bilder für dieses Verfahren.

Bildgebende, d.h. ortsaufgelöste NMR-Messungen machen sich die Abhängigkeit zwischen der Resonanzfrequenz und der magnetischen Feldstärke zu Nutze. Ist das Magnetfeld inhomogen (Magnetfeldgradient), so variiert auch die NMR-Resonanzfrequenz in charakteristischer Weise als Funktion des Ortes. Durch Frequenzanalyse des NMR-Signals kann die räumliche Verteilung der NMR-Messgrößen bestimmt werden. Im NMR-Bild zeigt sich tumoröses Gewebe dann beispielsweise als Bereich hoher Protonendichte bzw. -beweglichkeit (Bild 1).

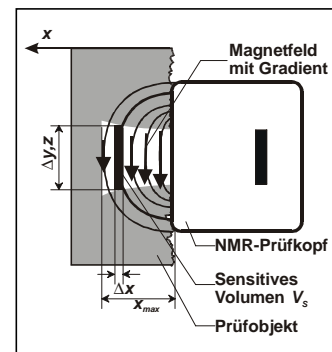


Bild 2: Funktionsweise der NMR-Aufsatztechnik

Bei der konventionellen NMR-Messtechnik werden das Magnetfeld, der Gradient und das elektromagnetische Feld im Innern einer umschließenden Messapparatur erzeugt, in die das Prüfobjekt eingeführt werden muss. In der Medizintechnik kommt meist die sogenannte Ganzkörper-Tomographie zum Einsatz. Zur Untersuchung begibt sich der Patient in die enge „Röhre“ des Kernspintomographen. Anschließend werden „sensitive Schichten“ seines Torsos oder seines Kopfes selektiert und davon Schnittbilder aufgenommen.

Konventionelle NMR - ein leistungsfähiges Labormessverfahren

NMR gehört zu den wenigen Messtechniken, die sich besonders gut zur Charakterisierung nicht-kristalliner Materie eignen. Dank ihres Potentials auch molekulardynamische Informationen ortsaufgelöst darzustellen, liefert diese Messtechnik eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten für die Werkstoffcharakterisierung.

Die ^1H -NMR ermöglicht eine präzise Bestimmung des Feuchtegehalts in Feststoffen. In netzwerkbildenden Kunststoffen können Aushärtungs- und Alterungszustände charakterisiert werden. Die Kohlenstoff- bzw. ^{13}C -NMR hat sich in der Polymerforschung als leistungsfähiges Hilfsmittel für die Strukturanalyse von makromolekularen Substanzen erwiesen. Im Gegensatz zu nasschemischen Verfahren ist die Anwendung der NMR nicht mit aufwendigen Probenvorbereitungen verbunden. Daher kommt diese Methode mittlerweile auch in der Nahrungsmittel-, Pharma- und Kunststoffindustrie zum Einsatz.

Bisher beschränkten sich industrielle NMR-Anwendungen jedoch auf Labormessungen, beispielsweise zur Sicherung der Basisqualität neuentwickelter Werkstoffe. Hauptursache hierfür ist der grundsätzliche Nachteil der konventionellen NMR-Messtechnik - die umschließende Apparatur. Dies gilt im besonderen, da Ganzkörper-Tomographen aus der Medizintechnik nicht für die Werkstoffcharakterisierung eingesetzt werden können. Denn aus physikalischen Gründen sind ortsaufgelöste NMR-Messungen an einem harten Werkstoff, wie Beton, Holz oder Kunststoff technisch noch

aufwendiger als bei weichem biologischem Gewebe. Bei Werkstoffuntersuchungen müssen sehr intensive elektromagnetische Felder bzw. extrem starke Magnetfeldgradienten im Innern der NMR-Apparatur erzeugt werden. Technisch machbar ist dies nur bei einem relativ kleinen „Röhrendurchmesser“, d.h. nur kleine Prüfobjekte können zerstörungsfrei untersucht werden. Bei stationären, großen oder nur einseitig zugänglichen Prüfobjekten macht die konventionelle NMR-Messtechnik eine Probenentnahme erforderlich. Will man auch in diesen Fällen zerstörungsfrei messen, so bedarf es eines alternativen gerätetechnischen Konzepts - der NMR-Aufsatztechnik.

NMR-Aufsatztechnik - ein zerstörungsfreies Prüfverfahren

Bei der Aufsatztechnik nutzt man die Streufelder einer offenen Magnetanordnung bzw. einer Flachspule, um Atomkerne im Außenraum der Apparatur zur Kernspinresonanz anzuregen. D.h. ein Prüfkopf erzeugt ein frei zugängliches sensitives Volumen V_s (Bild 2). Je nach Frequenz der elektromagnetischen Anregung kann die Position des V_s relativ zum Prüfkopf verändert werden. Wird der Prüfkopf auf das Prüfobjekt aufgesetzt, kann so eine bestimmte Messtiefe x im Prüfobjekt selektiert werden. Anders als bei einem Ultraschall-Wandler ist dabei keinerlei Ankopplung an die Prüfobjektoberfläche erforderlich.

Das V_s hat typischerweise die Form einer flachen Kreisscheibe mit der Dicke $\Delta x = 1$ mm. Durch das schrittweise Verschieben des VS können Tiefenprofile der Protonendichte und der Protonenbeweglichkeit bestimmt werden. Damit erlaubt es die Aufsatztechnik, orts aufgelöste NMR-Signale in Prüfobjekten beliebiger Größe zu messen.

NMR-INSPECT (In depth Noting Single-sided Processing Easily Carryable Tool)

Eine Apparatur der NMR-Aufsatztechnik stellt den Geräteentwickler vor einige technische Herausforderungen. Im Außenraum des Prüfkopfs muss ein starkes Magnetfeld erzeugt werden, das lateral (y, z) einen möglichst flachen Verlauf aufweist. Gleichzeitig benötigt man elektromagnetische Felder von hoher Intensität, was Pulsleistungen von mehreren 10^4 Watt erforderlich macht.

Erste Prototypen der Aufsatztechnik, die Anfang der 80iger Jahre vorgestellt wurden, arbeiteten noch mit Elektromagneten, die bis zu 270 kg wogen. In der Folgezeit wurden mit Permanentmagneten leichtere Prüfköpfe entwickelt, die aber nur maximale Messtiefen, x_{max} von wenigen Millimetern ermöglichten. Bis vor kurzem war noch ein 170 cm hoher Geräteschrank notwendig, um allein die Prüfelektronik unterzubringen. Den größten Platzbedarf benötigte dabei die Verstärker-Endstufe mit einer 10 kV-Vakuumröhre.

Soll das Potential der Aufsatztechnik vollständig ausgeschöpft werden, so muss man auch vor Ort - etwa an einer Gebäudewand - und zumindest einige Zentimeter tief unter der Oberfläche messen können. Hierfür mussten Prüfkopf und Prüfelektronik miniaturisiert und gleichzeitig deren Leistungsfähigkeit verbessert werden. Ermöglicht wurde dies erst durch technische Entwicklungen der jüngsten Zeit. Hocheffiziente Magnetmaterialien und immer leistungsfähigere Transistoren für die Leistungselektronik erlauben es heute, diese Messtechnik wesentlich kompakter zu gestalten.

Am Fraunhofer-Insitut für Zerstörungsfreie Prüfverfahren, IZFP wurde NMR-INSPECT, das weltweit erste tragbare



Bild 3: Prüfsystem NMR-INSPECT

Messgerät der NMR-Aufsatztechnik entwickelt (Bild 3). Der Prüfkopf wiegt 7,5 kg und die gesamte Prüfelektronik findet in einem $43 \times 43 \times 20$ cm³ großen Gehäuse Platz. Optional kann das Gerät auch batteriebetrieben werden, so dass ein Höchstmaß an Mobilität gewährleistet ist. Dennoch sind maximale Messtiefen x_{max} von 2 - 3 cm möglich.



Bild 4: Messung an einem Betonfeiler

Eine wichtige Anwendung ist das tiefenaufgelöste Messen der Feuchte im Baustoff (Bild 4). Durch vergleichende Messungen vor und nach einer definierten Befeuchtung kann die Wasserdurchlässigkeit (Permeabilität) eines Baustoffs und ebenfalls seine Dichtigkeit gegenüber der Schadstoffaufnahme ermittelt werden. In hydraulisch abbindenden Baustoffen, wie Beton kann mit NMR-INSPECT der Erhärtungszustand prognostiziert werden. Während der Zement im Beton abbindet, wird die Beweglichkeit des Betonwassers immer weiter eingeschränkt, was sich deutlich in den NMR-Relaxationszeiten zeigt. Je weiter das Abbinden fortschreitet, desto höher wird auch die Festigkeit des Baustoffs. Bei aushärtendem Mörtel ergab sich eine gute Korrelation zwischen den Relaxationszeiten und der zerstörend getesteten (Biege-) Druckfestigkeit.

Auch in Kunststoffen kann die Aushärtung anhand von Veränderungen der Protonenbeweglichkeit beobachtet werden. Beispielsweise in Klebverbindungen, bei denen es die Aufsatztechnik erlaubt, die Klebstoff-Aushärtung direkt in der Klebefuge zu überwachen. Weitere Anwendungen ergeben sich bei Holzwerkstoffen. Hier findet man Protonen sowohl in der Feststoffmatrix wie auch in der Holzfeuchte. In Span- und Faserplatten können daher Tiefenprofile der Holzdicke und der Holzfeuchte bestimmt werden.



Der Autor: Geboren 1965. Studium der Werkstoffwissenschaften an der Universität des Saarlandes. Promotion zum Thema NMR-Verfahren in Aufsatztechnik. Zertifizierter Qualitätsmanager DGQ. Berthold-Preis 2001. Wissenschaftlicher Angestellter IZFP, Abt. Werkstoffcharakterisierung - Nichtmetalle. Arbeitsfeld: Entwicklung neuer ZfP-Verfahren auf Basis der NMR-Methode