

tensitäten beträgt ohne Absorptionseffekte bei LII-Bildern weniger als 10%, bei Rayleigh Bildern sogar weniger als 6%, was auf den verminderten Anteil von detektiertem Flammeneigenleuchten zurückzuführen ist. Rayleigh- und LII-Bilder wurden durch Kalibration (Kapitel 3.8) absoluten Messgrößen zugeordnet, alle LIF-Bilder wurden qualitativ betrachtet. Der Kalibrationsfehler der Rayleigh-Messungen liegt aufgrund des geringen Rayleigh-Streuquerschnitts von Luft bei etwa 15%. Der Kalibrationsfehler der LII-Messungen wurde in Kapitel 3.8 diskutiert. Unkorrigierte Absorptionseffekte bewirken beim Auftreten von Ruß einen zusätzlichen Signalverlust, der von 30% in LII-Bildern (1064 nm Anregung) bis zu 80% in Rayleigh-Bildern (532 nm Anregung) reichen kann.

Die in Kapitel 3.6 beschriebenen Spektrometermessungen wurden wie folgt bearbeitet: Die Wellenlängenchse der Spektrometerbilder wurde mithilfe der charakteristischen Spektrallinien einer Quecksilberdampfampe kalibriert. Die relativen Puls-zu-Puls-Schwankungen der Laserenergien wurden für jedes Einzelbild individuell kompensiert. Ebenso wurde die Empfindlichkeit des Bildverstärkers berücksichtigt. Wie oben wurden wesentliche Betriebsdaten der Messung als Attribute in den Einzelbildern gespeichert. Da sich der Hintergrundbeitrag auf elastisch gestreutes Laserlicht beschränkte, konnte auf eine Hintergrundsubtraktion verzichtet werden. Die Spektren des Flammeneigenleuchtens wurden im Rahmen dieses Experiments nicht zur Bildkorrektur verwendet, sondern als eigenständige Messergebnisse betrachtet. Spektrometer und Kamera besitzen unterschiedliche Empfindlichkeiten für verschiedenen Wellenlängen. Die detektierten Spektren wurden daher mit einer spektralen Resonanzfunktion multipliziert, welche die wellenlängenabhängige Detektionsempfindlichkeit des Spektrometers und der Kamera widerspiegelt (Herstellerangaben). Die spektrale Auflösung der Messungen betrug 6 nm (FWHM). Während alle anderen in dieser Arbeit verwendeten Messverfahren eine orts- und zeitaufgelöste Untersuchung des Dieselsprays ermöglichten, liegt bei den Spektren eine Zeit- und Wellenlängenauflösung vor. Die Spektren wurden über die vertikale Ortsachse der Spektrenbilder integriert. Bei der Interpretation der Spektren in Kapitel 5.2 musste daher berücksichtigt werden, dass sich der ausgeleuchtete Teil des Sprays von Beginn der Injektion bis zum Erreichen des quasi-stationären Zustandes veränderte. Das Spray wandert mit der Zeit von oben in den Beobachtungsraum, was zu einem sukzessiven Anstieg der detektierten Signalintensität führte.

Auf den naturgemäß intensitätsschwachen Bildern der an das Spektrometer gekoppelten ICCD-Kamera machte sich eine Netzstörung der Kameraelektronik bemerkbar. Diese konnte experimentell nicht abgeschirmt werden. Die periodische Störung entlang der Wellenlängenchse, welche der Ausleserichtung des Kamerachips entspricht, ließen sich durch einen Fourier-Frequenzfilter (Kurzpassfilter) dämpfen. Doch eine störungsfreie Darstellung der Spektren wurde erst durch Selektion phasengleicher Messpunkte entlang der Wellenlängenchse und eine auf diese Punkte beschränkte Darstellung der spektralen Kurven möglich. Da die beobachteten Emissionsspektren keine schmalbandigen Strukturen aufwiesen, trat dabei kein Informationsverlust auf.

Der beobachtete Wellenlängenbereich vieler Spektren ließ sich nicht durch eine einzige Spektrometereinstellung abdecken. Das Spektrometer wurde vielmehr sukzessive auf verschiedene Wellenlängen zentriert. Diese Teilspektren wurden anschließend zu einer Einheit zusammengefügt, am Überlapp der Teilspektren lässt sich die Reproduzierbarkeit der Messungen erkennen (siehe Spektren in Kapitel 5.2). Bei der Auswahl von phasengleichen Einzelpunkten wurden auf der Wellenlängenchse äquidistante Messpunkte selektiert. Im zweiten Teilspektrum musste dabei gegebenenfalls linear interpoliert werden.

Zur Bestimmung der UV-Absorptionsquerschnitte in den Stoßwellenexperimenten an der Stanford University (Abschnitt 3.10.1) wurden von den zeitaufgelösten Bildern des Spektrographen, welche die Tracer-Inertgas-Füllung des Stoßrohrs unmittelbar nach der zweiten Stoßwellenfrontfront abbilden, zunächst das Dunkelbild der Kamera (kameraelektronisches Untergrundrauschen) und ein am evakuierten Stoßrohr aufgenommenes Hintergrundbild subtrahiert. Anschließend wurden gemäß Abbildung 3.14 Schnitte entlang der Wellenlängenchse und der Zeitachse ausgewertet, welche die Absorptionscharakteristik des Tracers bzw. dessen Lebensdauer unter Hochtemperaturbedingungen repräsentieren. Zur Verminderung von Signalrauschen wurde der gleitende Durchschnitt dieser Kurven berechnet.

Aus den korrigierten Bildern ließen sich weitere Größen ableiten. Der Rußpartikelgrößenparameter D_{63} wurde nach Gleichung 4.10 punktweise aus den Rayleigh- und LII-Signalen errechnet:

$$D_{63}(x, y) = \sqrt[3]{\frac{I_{\text{Rayleigh}}(x, y)}{I_{\text{LII}}(x, y)}}. \quad (\text{Gleichung 4.10})$$

Aus den Bildern des flüssigen Spraykerns an Position 1 unmittelbar unter der Injektionsdüse (Mie-Streuung) ließen sich Spraywinkel α und Eindringtiefe S des Spraykerns bestimmen. Dazu wurde zunächst das Mie-Signal über einen Schwellwert vom Bildhintergrund getrennt. Der Spraywinkel wird durch zwei von der Injektionsdüse ausgehende Tangenten an die beiden Flanken der breitesten Stelle des flüssigen Spraykerns eingeschlossen. Die Eindringtiefe wurde als die Bildzeile definiert, mit der von der Düse aus gesehen 90% der Mie-Signalfäche abgedeckt werden [137].

Als Auswertungsplattform dienten die Softwarepakete *DaVis* von *LaVision* und *Heurisko* von *Aeon*, die sich durch C-ähnliche Makrosprachen steuern ließen. *DaVis* erlaubte sowohl die Einbindung von *Heurisko* Routinen, als auch die Ansteuerung von externen DLLs in C++. Dadurch ließ sich ein hoher Grad an Automatisierung bei der Auswertung der mehr als 110.000 Einzelbilder erreichen. Die einzelnen Auswertungsschritte wurden in Unterfunktionen gekapselt. Über eine grafische Benutzerschnittstelle wurden jeder Messserie die gewünschten Korrekturfunktionen mit den benötigten Korrekturparameter, wie beispielsweise Hintergrundbilder, Bildattribute und Laufbereich der Bildindizes zugeordnet (siehe Anhang A2). Es wurde für jede Messserie eine Metaskriptdatei erstellt, welche die Korrekturfunktionen aufruft und die sequenzielle Übergabe der zu korrigierenden Bilder von einer Funktion an die folgende regelt. Der selbst geschriebene Programmcode zur Bildnachbearbeitung wurde auf Laufzeit optimiert. Für jede Gesamtverarbeitung der LII- und Rayleigh-Bilder aus Kapitel 3.4 war eine Laufzeit von ca. 145 Stunden, zur Auswertung der LIF-Messungen aus Kapitel 3.5 waren 50 Stunden notwendig (1,8 GHz CPU).

5 Ergebnisse

5.1 Überblick

Die Ausbreitung, Verdampfung und Verbrennung eines Dieselsprays wurden experimentell an einer Hochdruck- und Hochtemperatur-Zelle unter motortypischen Bedingungen untersucht. Dabei kam eine Vielfalt laserdiagnostischer Techniken zum Einsatz, die eine örtlich und zeitlich aufgelöste Messung von Treibstoffdampfverteilung, Rußkonzentration, Rußpartikelgröße, NO-, PAH- und Formaldehyd-Konzentration in gezündeten und ungezündeten Dieselsprays ermöglichte. Bei diesen laseroptischen Verfahren handelte es sich um planare Rayleigh-Spektroskopie (Rayleigh-Streuung), planare laserinduzierte Inkandescenz (LII) und planare laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) an den Spezies NO, PAH und HCHO und an dem Tracer 5-Nonanon. Rußvolumenbruch, Treibstoffdichte via Rayleigh-Lichtstreuung, NO-Konzentration und die Rußpartikelgröße D_{63} wurden simultan gemessen. Ebenso wurden die Konzentrationen an HCHO, PAH und Treibstoff (via Tracer-LIF an 5-Nonanon) simultan abgebildet. Rayleigh- und LII-Messungen erfolgten quantitativ. Alle Messungen wurden an mehreren Messpositionen zeitaufgelöst unter Variation verschiedener experimenteller Parameter durchgeführt, wie Druck, Temperatur, Injektionsdruck, zeitlicher Steuerung der Injektion, Typ der Einspritzdüse und Sauerstoffkonzentration in der Verbrennungskammer.

Zunächst werden in Kapitel 5.2 grundlegende Befunde über die eingesetzten spektroskopischen Techniken zusammengefasst. Dazu gehören die spektralen Emissionscharakteristika des Dieselsprays bei verschiedenen Versuchsbedingungen, Treibstoffen und unterschiedlichen Anregungswellenlängen aus ergänzenden Spektrometerexperimenten und die Ergebnisse der Stoßwellenversuche. Kapitel 5.3 vergleicht zwei alternative Verfahren zur Bestimmung der Treibstoffdampfverteilung vor der Zündung. Die Treibstoffverteilung wurde statistisch ausgewertet. Die mit der heißen Verbrennung einhergehende Rußbildung wird in Kapitel 5.4 untersucht. Die Zündprozesse der kalten und heißen Verbrennung werden anschließend aufbauend auf den gewonnenen spektroskopischen Befunden in Kapitel 5.5 analysiert. Darin wird auch die durchgeführte Formaldehyd-Diagnostik behandelt. Ein gesondertes Kapitel ist dem Nachweis von NO gewidmet (5.6). Kapitel 5.7 analysiert Trends der Messgrößen bei Variation der experimentellen Parametern. Experimentelle Messergebnisse und physikalische

Modellrechnungen werden in 5.8 miteinander verglichen. Schließlich behandelt Kapitel 5.9 die datengetriebene Modellierung des Dieselsprays mittels Data Mining-Werkzeugen.

5.2 Spektrale Emissionscharakteristik des Dieselsprays

Um einen tieferen Einblick in die spektroskopischen Prozesse zu erhalten, die den in Kapitel 3.4 und 3.5 beschriebenen Messungen zugrunde liegen, wurden vorab ergänzend spektral aufgelöste Messungen durchgeführt, die in Kapitel 3.6 und Kapitel 4.6 beschrieben wurden. Diese Messungen dienten zum einen der Überprüfung der Anregungs- und Detektionsschemata, die in den simultanen Rayleigh-, LII- und NO-LIF-Experimenten (Kapitel 3.4) und in den simultanen HCHO-LIF- und Tracer-LIF-Experimenten (Kapitel 3.5) gewählt wurden, bezüglich Auffälligkeiten an Untergrund- und Interferenzeffekten. Mögliche vom Detektionszeitpunkt abhängige Untergrundsignale wurden aufgeklärt und charakterisiert. Zum anderen wurde durch die spektral aufgelösten Messungen eine Untersuchung der Fluoreszenzeigenschaften des neuen Kraftstoffmarkers 5-Nonanon unter motortypischen Bedingungen ermöglicht. Die spektralen Untersuchungen wurden folglich unter den gleichen Versuchsbedingungen wie die Experimente in Kapitel 3.4 und 3.5 durchgeführt. Die spektral aufgelöste Analyse der Rayleigh- und NO-LIF-Prozesse erfolgte wie in Kapitel 3.4 im Experiment mit reinem *n*-Decan-Kraftstoff nach Anregung durch 532 nm bzw. 248 nm (NO-resonant). Die spektral aufgelöste Analyse der 5-Nonanon-Fluoreszenz erfolgte wie in Kapitel 3.5 in Sprays aus dotiertem Kraftstoff (10 Vol% 5-Nonanon und 90 Vol% *n*-Decan) nach Anregung bei 276 nm. Während alle anderen in dieser Arbeit verwendeten Messverfahren eine orts- und zeitaufgelöste Untersuchung des Dieselsprays ermöglichten, liegt bei den Spektren eine Zeit- und Wellenlängenauflösung vor. Über die eindimensionale Ortskoordinate der Spektren wurde wegen geringer Signalstärken in den Einzelbildern integriert.

5.2.1 Spektrale Untersuchungen in Sprayflammen aus reinem *n*-Decan

Die spektral aufgelösten Messungen in Sprays aus reinem *n*-Decan dienten der Überprüfung der Anregungs- und Detektionsschemata, die in den simultanen Rayleigh-, LII- und NO-LIF-Experimenten (Kapitel 3.4) gewählt wurden. Wie in diesen Experimenten wurde durch NO-resonanten Laserpulsen bei 248 nm und bei 532 nm angeregt. Mögliche vom Detektionszeitpunkt abhängige Untergrundsignale wurden aufgeklärt und charakterisiert. Abbildung 5.1 verschafft einen ersten Überblick über die Emissionscharakteristika des brennenden Sprays.

Sie zeigt die Emissionsspektren unter Referenzbedingungen 4,5 ms nach der Injektion. Zu diesem Zeitpunkt ist die quasi-stationäre Diffusionsflamme (vgl. Kapitel 2.4) des Sprays voll ausgebildet. Links sind die Emissionsspektren des Flammeneigenleuchtens ohne Laseranregung und das Spektrum nach NO-resonanter Anregung bei 248 nm abgebildet. Das Flammeneigenleuchten bildete zwei Banden aus, eine kurzwellige, schwache um 325 nm (auf der gegebenen Skala nur schwach erkennbar) und eine langwellige, starke, bei Wellenlängen größer als 400–450 nm. Bei Anregung mit 248 nm trat ein zusätzliches kurzwelliges Signal zwischen 250–370 nm und ein zusätzliches langwelliges Signal jenseits 400–450 nm auf, die sich vom Lumineszenzhintergrund abhoben. Das Emissionsspektrum bei 532 nm Anregung zeigte erwartungsgemäß kein LIF-Signal und wurde allein durch das Flammeneigenleuchten bestimmt. Die hier beobachteten Emissionsbanden werden weiter unten an detaillierteren Messungen näher diskutiert. Die drei dargestellten Messungen unterschieden sich in der Gastemperatur innerhalb der Zelle. Diese technisch bedingten Temperaturdifferenzen (vgl. Kapitel 3.6) beeinflussten die Intensität des Flammeneigenleuchtens sichtbar stark. Dies beeinträchtigte jedoch nicht die qualitativen Zielsetzungen der Untersuchung. Aus diesem Befund ließ sich die Notwendigkeit einer genauen Temperaturkontrolle während der Messungen ableiten. In den folgenden Messungen der vorliegenden Arbeit (siehe ab Abschnitt 5.2.2) wurden zudem Lumineszenzmessungen nicht mehr separiert, sondern unmittelbar vor oder nach der zu vergleichenden Messreihe zeitnah ausgeführt, was den Einfluss von Temperaturschwankungen auf das detektierte Flammeneigenleuchten erfolgreich unterdrückte (vgl. Kapitel 4.6). Darüber hinaus wurden dieselben Belichtungszeiten wie in den korrespondierenden laserangeregten Messungen verwendet, um Vergleichbarkeit herzustellen. Abbildung 5.2 gibt zeitlich aufgelöste Emissionsspektren des brennenden *n*-Decan-Sprays wieder. Die obere Zeile zeigt Flammeneigenleuchten ohne Laseranregung, die untere Zeile NO-resonante Anregung bei 248 nm. Man erkennt die zeitliche Zunahme des Flammeneigenleuchtens in der kurzwelligen Bande von 250–370 nm und der langwelligen Bande über ca. 400 nm (obere Zeile). Kurz nach der Injektion war im Bereich 250–370 nm nur minimales Flammeneigenleuchten zu detektieren. Um 450 nm war jedoch auch zu frühen Zeitpunkten ein Signal feststellbar. Im langwelligen Bereich trat vor allem zu späten Zeitpunkten eine weitere, starke Emission auf. Ebenfalls im langwelligen Bereich war zu frühen Zeitpunkten zudem eine vergleichsweise kleine, aber signifikante Signalzunahme um 620 nm zu erkennen (Abbildung 5.2 oben rechts). Nach Laseranregung bei 248 nm (untere Zeile) fiel der verglichen mit dem Flammeneigen-

leuchten flachere Anstieg der langwelligen Emission auf. Bei 248 nm und bei 496 nm wurde elastisch gestreutes Laserlicht erster und zweiter Ordnung detektiert. Ein Großteil des elastischen Streulichts wurde jedoch durch einen 248 nm Reflektionsfilter unterdrückt. Nach Laseranregung zeigten sich zusätzliche Emissionen bei 230–290 nm und bei 320–420 nm.

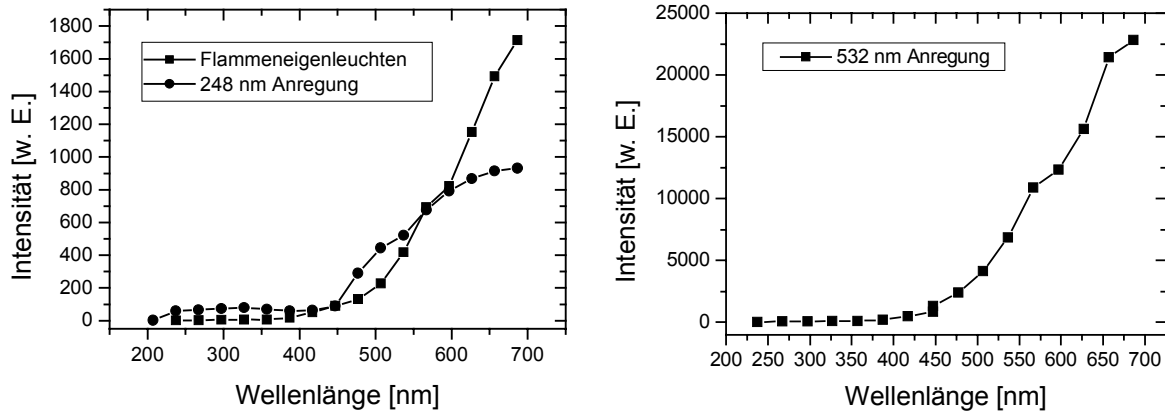


Abbildung 5.1: Emissionsspektren der *n*-Decan-Sprayflamme unter Referenzbedingungen 4,5 ms nach Injektion. Links: Ohne Laseranregung (Flammeneigenleuchten) und Anregung bei 248 nm, Unterdrückung von Streulicht bei 248 nm durch einen schmalbandigen dielektrischen Spiegel (0°). Rechts: Anregung bei 532 nm, Detektion durch einen 532 nm 45° -Reflektionsfilter. Kleine, technisch bedingte Temperaturschwankungen zwischen den drei dargestellten Messserien beeinflussten die Signalstärke des Flammeigenleuchtens sichtbar stark.

Sowohl die oben beschriebenen kurzwelligen Emissionen als auch die langwelligen Emissionen verhielten sich zeitlich dynamisch. Vier weitere Auftragungen bei konstanter Detektionswellenlänge verdeutlichen dies (Abbildung 5.3). In der oberen Zeile dieser Abbildung sind wieder natürliches Flammeneigenleuchten, in der unteren Zeile die NO-resonante Laseranregung um 248 nm dargestellt. Die natürlichen Emissionen der Flamme (obere Zeile) bei 327 nm und bei 357 nm nahmen mit der Zündung des Sprays nach etwa 2,5 ms sprunghaft zu und blieben bis zum Ende der Injektion auf diesem erhöhten Intensitätsniveau. Die langwellige Emission (hier aufgetragen bei 657 nm) gewann erst spät an Intensität und erreichte ihr Maximum erst zum Ende der quasi-stationären Phase der Sprayverbrennung. Bei UV-Anregung um 248 nm (untere Zeile) verhielt sich die langwellige Emission ähnlich, während

die kurzwellige Emissionen bei 230–370 nm schon sehr früh mit dem Beginn der Injektion steil anstiegen und nach Beginn der Zündung einen Teil ihrer Intensität wieder verloren (Abbildung links unten). In diesem Wellenlängenbereich lag zum einen eine Bande zwischen 230–290 nm vor mit Maximalintensität um 2,0 ms und einem lokalen Minimum bei 3,5 ms. Daneben traten eine Bande um 360 nm, die etwa 2,5 ms nach Injektionsbeginn Maximalintensität erreichte, und eine Bande um 4,0 ms bei 320 nm auf, welche sich gegenseitig überlappten.

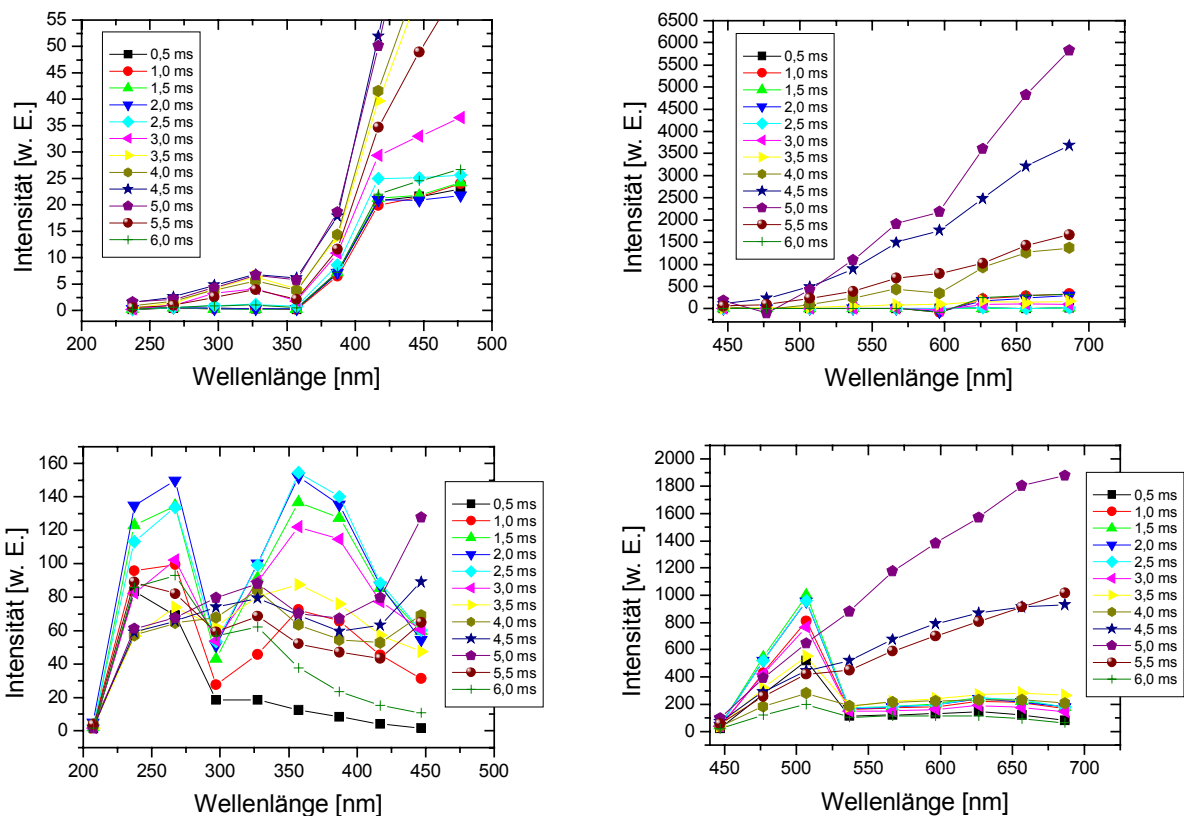


Abbildung 5.2: Zeitabhängigkeit der Emissionsspektren des brennenden *n*-Decan-Sprays unter Referenzbedingungen von 0,5 bis 6,0 ms nach Injektionsbeginn. Obere Zeile: Flammeneigenleuchten ohne Laseranregung für kurze (links) und für lange (rechts) Wellenlängen. Untere Zeile: NO-resonante Anregung bei 248 nm. Die Intensitätsskalen oben sind mit den Skalen unten nicht vergleichbar.

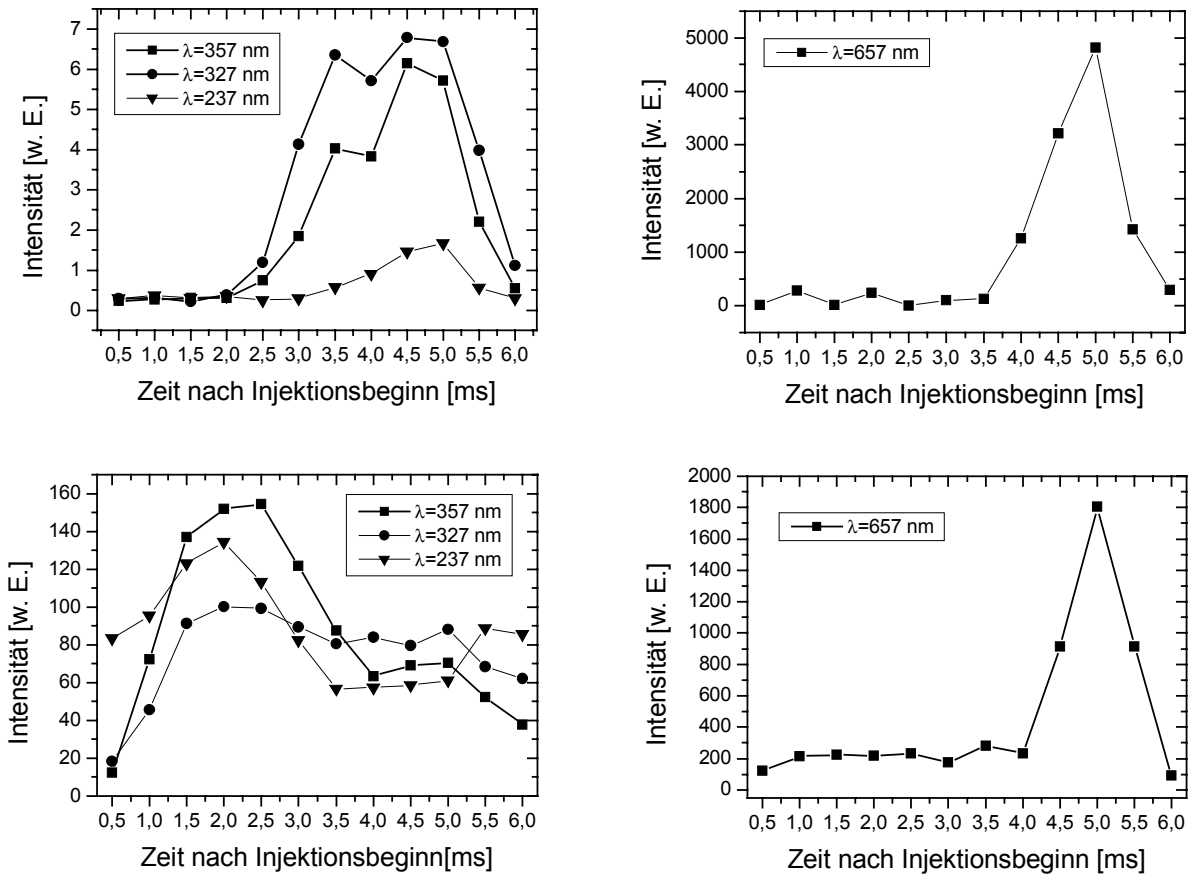


Abbildung 5.3: Auftragungen der Signalintensitäten aus Abbildung 5.2 bei konstanten Detektionswellenlängen gegen die Zeit nach Injektionsbeginn. Obere Zeile: Flammeneigenleuchten ohne Laseranregung für kurze (links) und für lange (rechts) Wellenlängen. Untere Zeile: NO-resonante Anregung bei 248 nm. Die Intensitätsskalen oben sind mit den Skalen unten nicht vergleichbar. Details siehe Text.

Die beobachteten Signalbanden lassen sich wie folgt interpretieren. Die späten, langwelligeren Emissionen im Flammeneigenleuchten können im wesentlichen auf von Ruß emittierte Schwarzkörperstrahlung zurückgeführt werden (sichtbares, orange-gelbes Flammenleuchten). Obwohl sich Ruß unter Referenzbedingungen in den durchgeführten LII-Experimenten bereits ab 2,5 ms beobachten ließ (vgl. Kapitel 5.4), erreicht die langwellige Emission erst nach 4,5 ms signifikante Stärke und erreicht zum Injektionsende hin ihr Maximum, wenn die Rußpartikel ihre Maximaltemperatur erreichen. Zur kurzwelligen Emissionsbande des Flammeneigenleuchtens von 290–360 nm bei späten Zeitpunkten trägt dagegen OH bei (stärkste

Emission bei 310 nm), das in der heißen Verbrennungsphase gebildet wird. Zu frühen Zeitpunkten leuchtet die Flamme um 450 nm. Diese Bande ist konsistent mit den Emissionscharakteristika von CH und Formaldehyd. Das stärkste Emissionsband von CH tritt bei 430 nm auf, ein zweites starkes Band bei 390 nm. CH besitzt eine Vielzahl schwächerer Emissionsbanden, die ebenfalls im Bereich des detektierten Signals liegen. Formaldehyd besitzt eine Reihe von Banden zwischen 340 nm und 520 nm, wobei die stärksten Emissionen zwischen 368 nm und 470 nm auftreten [27]. Möglicherweise emittiert hier auch C_2 , welches starke Emissionsbänder nahe 470, 516 und 560 nm besitzt, wobei das (0,0) Band bei 516 nm am stärksten ist [85]. Formaldehyd dient als Indikator für die erste, kalte Zündstufe. Kalte Verbrennung tritt unter Referenzbedingungen demnach schon früh nach Beginn der Injektion auf. Nach der heißen Zündung wird Formaldehyd schnell abgebaut. Dies ist in der gegebenen zeitlichen Auflösung allerdings nicht zu beobachten, da die Bande um 450 nm bald nach der zweiten Zündung vom Rußleuchten überdeckt wird. Im langwelligen Bereich ist zu frühen Zeitpunkten bereits vor der heißen Zündung eine vergleichsweise kleine, aber signifikante Signalzunahme um 620 nm zu erkennen. Eine wahrscheinliche Erklärung dafür ist eine HCO-Emission, welche Gaydon [138] als Ursache für die Chemilumineszenz von Kohlenwasserstoffen im Bereich von 520–650 nm vermutete. Es ist wahrscheinlich, dass auch bei späten Zeitpunkten CH- und C_2 -Emissionen auftreten. Ihre Intensität wäre aber vergleichbar niedrig wie die von OH und sie werden somit vom zu diesem Zeitpunkt dominierenden Rußleuchten überdeckt.

Zusätzlich zu den Banden der Lumineszenz tritt bei Laseranregung durch 248 nm eine frühe Bande um 360 nm und eine späte Bande um 320 nm auf, die sich gegenseitig überlappen. Bei der frühen Bande, die etwa bis 3,5 ms sichtbar ist, muss es sich entweder um UV-angeregte Produkte der kalten Verbrennung handeln, die bei der heißen Zündung ab etwa 2,5 ms abbrennen, und/oder aber um Verunreinigungen des Treibstoffsystems mit fluoreszierenden 5-Nonanon Rückständen. Zudem tritt ein weiteres Signal um 320 nm auf. Hier liegt vermutlich wieder ein schwacher Beitrag der OH-Lumineszenz vor, zumindest bei späten Zeiten. Doch aufgrund der relativ hohen Intensität ist zudem von einem LIF-Beitrag von UV-angeregten Verbrennungsprodukten auszugehen. Im Bereich 230–290 nm treten LIF-Emissionen von NO und möglicherweise auch von heißem CO_2 auf. Abbildung 5.4 zeigt einen Vergleich der LIF-Emissionsbande am brennenden Spray aus n-Decan zwischen 230 und 290 nm (NO-resonante

Anregung bei 248 nm) aus Abbildung 5.3 mit einem simulierten NO-Emissionsspektrum (vgl. [26]) und einem experimentellen CO₂-Emissionsspektrum (vgl. [139,140]). Die Simulation der NO-Emission und das an der *n*-Decan-Sprayflamme gemessenen Spektrum stimmen qualitativ gut überein.

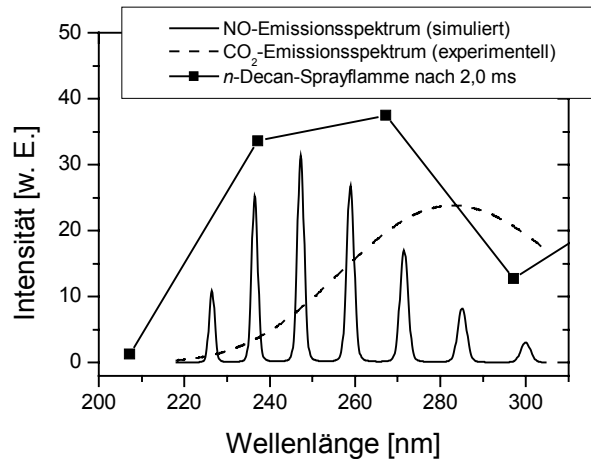


Abbildung 5.4: Vergleich der LIF-Emissionsbande an einer *n*-Decan-Sprayflamme zwischen 230 und 290 nm (NO-resonante Anregung bei 248 nm) aus Abbildung 5.3 unter Referenzbedingungen mit einem simulierten NO-Emissionsspektrum (vgl. [26]) und einem experimentellen CO₂-Emissionsspektrum (vgl. [139,140]) einer Methan/Luft-Flamme unter 60 bar. Für das Spektrum an der Sprayflamme gilt eine andere Skalierung.

In den zweidimensional abbildenden Rayleigh-Messungen (Anregung bei 532 nm, Detektion durch einen Bandpassfilter 532±5 nm) wurde nach der heißen Zündung ein zeitabhängiger Untergrund aus Flammeneigenleuchten von unter 5% der gesamten detektierten Signalintensität festgestellt. In den LII-Bildern (Anregung bei 1064 nm, Detektion durch einen Bandpassfilter 400±15 nm) waren es bis zu 10%. Diese Interferenzen konnten im Mittelwert durch Subtraktion von *zeitnah* aufgenommenen Bildern des Flammeneigenleuchtens unter identischen Detektionsbedingungen korrigiert werden (vgl. dazu Kapitel 4.6). Mit diesen Rayleigh- und LII-Messungen interferierende Fluoreszenzprozesse können nach obigen Befunden ausgeschlossen werden. Das blauverschobene NO-LIF-Signal zwischen 220 und 240 nm muss jedoch wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben sauber vom spektral nahe gelegenen elastischen Streulicht des 248 nm Lasers separiert werden. Thermisches NO wird vergleichsweise

langsam gebildet und wurde von Dec [79] erst spät in der Diffusionsflamme des Dieselsprays vermutet (vgl. Kapitel 2.4). Das stärkste NO-LIF-Signal wurde in der vorliegenden Arbeit jedoch schon früh um 2,0 ms detektiert. Die NO-LIF-Signalintensität zwischen 230–290 nm durchlief anschließend ein Zwischenminimum (Abbildung 5.2 und Abbildung 5.3) und stieg nach etwa 5,5 ms noch einmal an.

5.2.2 Spektrale Untersuchungen in Sprayflammen aus dotiertem Kraftstoff

Die spektral aufgelösten Messungen an dotiertem Kraftstoff (10 Vol% 5-Nonanon, 90 Vol% *n*-Decan) dienten zum einen der Überprüfung der Anregungs- und Detektionsschemata, die in den simultanen HCHO-LIF- und Tracer-LIF-Experimenten (Kapitel 3.5) gewählt wurden. Vom Detektionszeitpunkt abhängige Untergrundsignale wurden identifiziert (Sektion a). Zum anderen wurde durch die spektral aufgelösten Messungen eine Untersuchung der Fluoreszenzeigenschaften des neuen Kraftstoffmarkers 5-Nonanon unter motortypischen Bedingungen ermöglicht (Sektion b). Die spektral aufgelöste Analyse der 5-Nonanon-Fluoreszenz erfolgte unter den gleichen Versuchsbedingungen wie die Experimente in Kapitel 3.5 nach Anregung bei 276 nm.

a) Emissionscharakteristika

Abbildung 5.5 zeigt die Zeitabhängigkeit der Emissionsspektren der Sprayflamme aus einer Treibstoffmischung von 10 Vol% 5-Nonanon und 90 Vol% *n*-Decan. Die obere Zeile zeigt Flammeigenleuchten ohne Laseranregung, die untere Zeile eine Anregung bei 276 nm. Vier weitere Auftragungen bei konstanter Detektionswellenlänge verdeutlichen die zeitliche Dynamik verschiedener Emissionsbanden (Abbildung 5.6). In der oberen Zeile dieser Abbildung ist wieder Flammeneigenleuchten, in der unteren Zeile eine Anregung bei 276 nm dargestellt

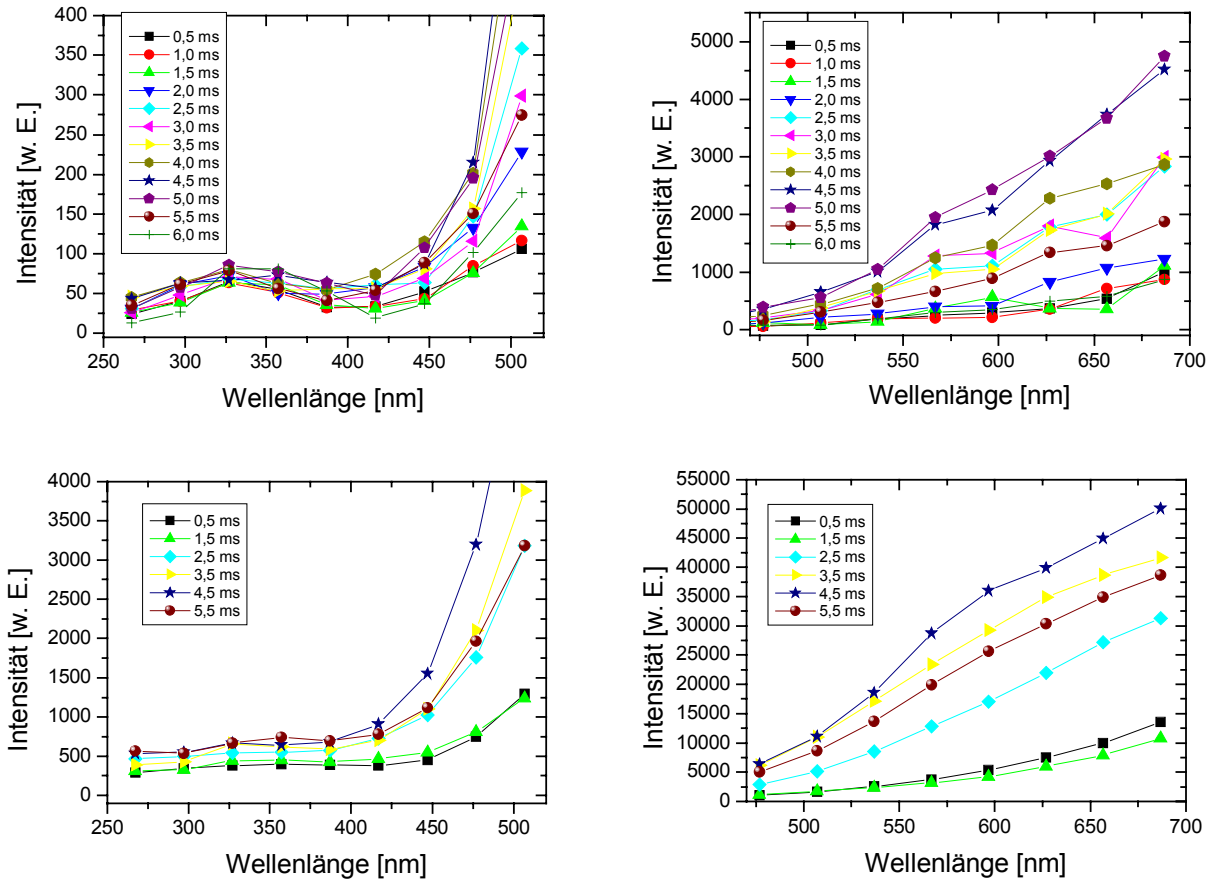


Abbildung 5.5: Zeitabhängigkeit der Emissionsspektren der Sprayflammen aus dotiertem Kraftstoff (10 Vol% in 90 Vol% *n*-Decan) bei 39 bar, 720 K von 0,5 bis 6,0 ms nach Injektionsbeginn. Obere Zeile: Flammeneigenleuchten ohne Laseranregung für kurze (links) und für lange (rechts) Wellenlängen. Untere Zeile: 276 nm Anregung. Alle Intensitätsskalen sind vergleichbar. Details siehe Text.

In den Spektren des Flammeneigenleuchtens war im Gegensatz zu den Messungen mit reinem *n*-Decan schon früh eine kurzwellige Bande um 325 nm zu beobachten (siehe beide Abbildungen links oben), welche mit der Zeit leicht anstieg. Abbildung 5.6 zeigt links oben diesen ansteigenden Trend trotz der hier vorherrschenden Signalintensitätsfluktuationen, die darauf zurückgeführt werden können, dass für diese Kurve nur 25 statt der sonst üblichen 50 Einzelmessungen zur Mittelung zur Verfügung standen. Zusätzlich zu OH-Emissionen (310 nm) trat in diesem Wellenlängenbereich wahrscheinlich eine HCO-Emission auf, wie sie in Spektren der kalten Verbrennungsphase zwischen 295 und 360 nm schon häufig beobachtet wurde

[138]. Genau wie bei den Sprayflammen aus reinem *n*-Decan trat um 450 nm ein frühes Signal auf, das von Formaldehyd- und CH-Emissionen stammt. Im langwelligen Bereich ließen sich nach der Zündung ebenso Rußleuchten und bereits vor der heißen Zündung ein Signalanstieg ab ca. 620 nm (HCO) nachweisen. C₂- und CH-Emissionen leisteten nach der Zündung vermutlich ebenfalls einen kleinen Beitrag zum Gesamtsignal.

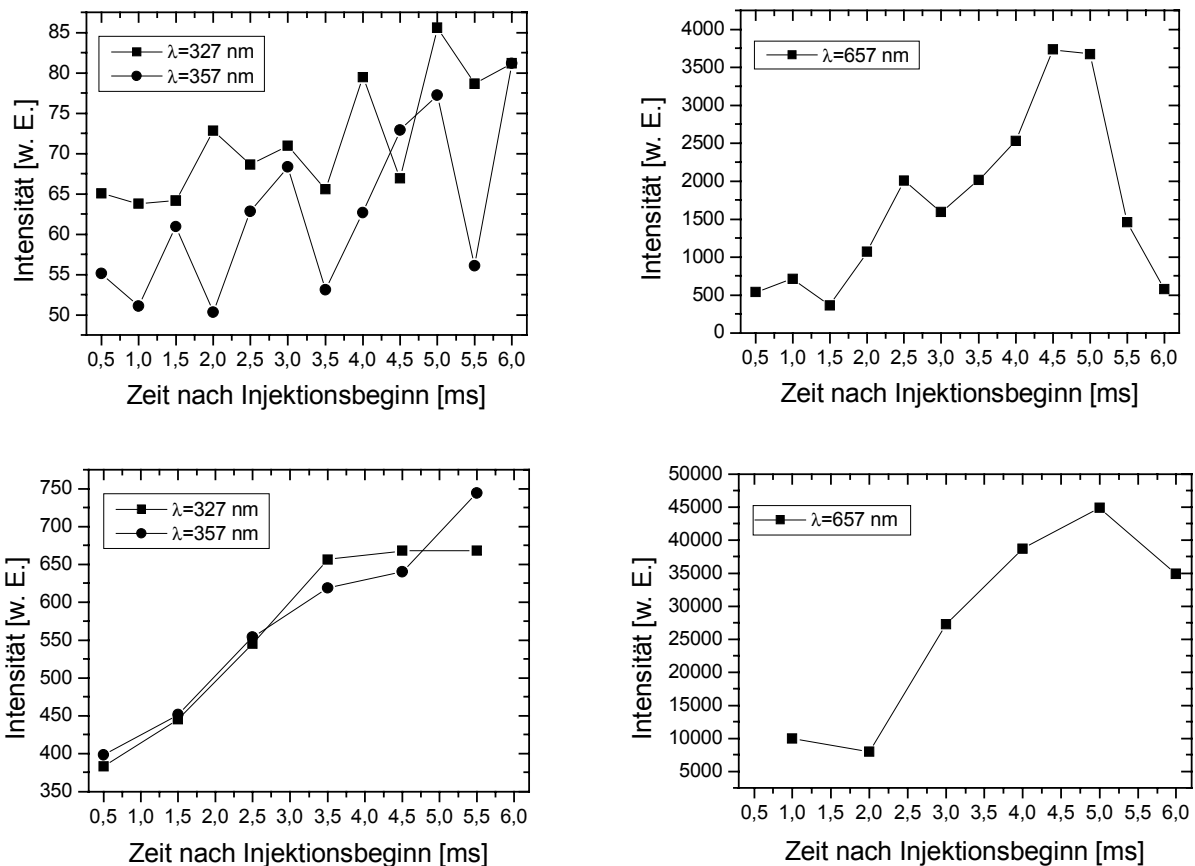


Abbildung 5.6: Auftragungen der Signalintensitäten aus Abbildung 5.5 bei konstanten Detektionswellenlängen gegen die Zeit nach Injektionsbeginn. Obere Zeile: Flammeneigenleuchten ohne Laseranregung für kurze (links) und für lange (rechts) Wellenlängen. Untere Zeile: Anregung bei 276 nm. Die Intensitätsskalen sind vergleichbar. Details siehe Text.

In den Spektren nach Anregung bei 276 nm war eine langwellige Emissionsbande zu beobachten, die nicht wie bei reinen *n*-Decan-Sprays erst zum Ende der quasi-statischen Diffusionsflamme nach ca. 4,5 ms auftrat, sondern bereits mit der heißen Zündung stark an Intensität gewann (beide Abbildungen rechts unten). Ca. 10% dieses langwelligen Signals im LIF-

Spektrum ist Rußleuchten (siehe beide Abbildungen rechts oben). Der Hauptteil des Signals ist jedoch laserinduziert. Dies zeigt sich an einem Intensitätsvergleich der laserangeregten Messungen (untere Zeilen) und der Lumineszenzmessungen ohne Laseranregung (obere Zeilen). Außerdem wird die langwellige Emission auch ohne heiße Zündung beobachtet (vgl. Niedertemperaturbedingungen von 648 K in Abbildung 5.7). Die Natur dieser starken LIF-Emissionsbande ist noch ungeklärt. Der Treibstoffmarker 5-Nonanon emittiert um 360 nm, doch nimmt die Emission um 360 nm nicht wie erwartet mit der heißen Zündung durch den Abbrand des Markers sprunghaft ab, sondern steigt wie auch die Emission um 327 nm zum Injektionsende hin kontinuierlich an (beide Abbildungen links unten). Wegen der unten näher beschriebenen thermischen Instabilität von 5-Nonanon kann vermutet werden, dass hier Zersetzungsprodukte des Tracers angeregt werden. Weder das vergleichsweise schwache Eigenleuchten des Treibstoffs (Abbildungen links oben) noch die laserangeregten Emissionen von reinem *n*-Decan (Abbildung 5.2 und Abbildung 5.3 links unten) können dieses Signal anders erklären.

In den zweidimensional abbildenden HCHO-LIF-Messungen (Anregung bei 355 nm, Detektion 400 ± 15 nm) und den Tracer-LIF-Messungen (Anregung bei 276 nm, Detektion zwischen 300 und 400 nm) wurde vor der heißen Zündung kein Signalbeitrag durch Flammenleuchten detektiert. Bei den Tracer-LIF-Messungen mit langwelliger Detektion (Anregung bei 276 nm, Detektion über 400 nm) wurde in Übereinstimmung mit den obigen Befunden bereits vor der heißen Zündung ein natürliches Flammenleuchten detektiert.

b) Thermische Stabilität von 5-Nonanon

Abbildung 5.7 stellt die LIF-Signalintensitäten in einem Temperaturbereich von 388 bis 733 K (links) und bei verschiedenen Umgebungsdrücken von 27 bis 73 bar (rechts) gegenüber. Eine starke Temperaturabhängigkeit des LIF-Signals ist zu beobachten und deutet auf einen thermischen Zerfall des 5-Nonanon Tracers hin, der sich auch in den mit 5-Nonanon durchgeführten Stoßwellenexperimenten (vgl. Abschnitt 3.10.1) beobachten ließ. Abbildung 5.8 zeigt Absorptionsspektren aus Stoßwellenexperimenten an 5-Nonanon. Bei 890 K (links) veränderte sich das Spektrum innerhalb des Beobachtungszeitraumes nicht. Bei 925 K trat jedoch ab ca. 1,2 ms unterhalb von 240 nm eine verstärkte Absorption auf, was auf Zerfallsprodukte einer 5-Nonanon-Pyrolyse hindeutet. In den Göteborger Sprayexperimenten trat dieser Zerfall 1,5 ms nach Beginn der Injektion schon bei niedrigeren Temperaturen auf

(Abbildung 5.7 links). Unter Referenzbedingungen ($T_{gas} = 720$ K) erfolgte die Zündung ab etwa 2,0 ms nach Injektionsbeginn. Mit zunehmender Temperatur sinkt die kurzwellige LIF-Emissionsstärke um 360 nm und die langwellige Emissionsbande über 400 nm gewinnt relativ an Stärke. Das Maximum der kurzwelligen LIF-Bande zeigt bei hohen Temperaturen eine Blauverschiebung von 370 nm nach 350 nm. Eine exakte Analyse dieser Verschiebung ist bei der gegebenen spektralen Auflösung schwierig. Ketonische Tracer sind zwar bekannt für temperaturabhängige Verschiebungen der Absorptions- und Emissionsbanden (vgl. Kapitel 2.1). Doch sind diese Verschiebungen wesentlich kleiner. Es ist wahrscheinlich, dass sich hier die Fluoreszenzemissionen thermischer Zersetzungsprodukte im Spektrum bemerkbar machen.

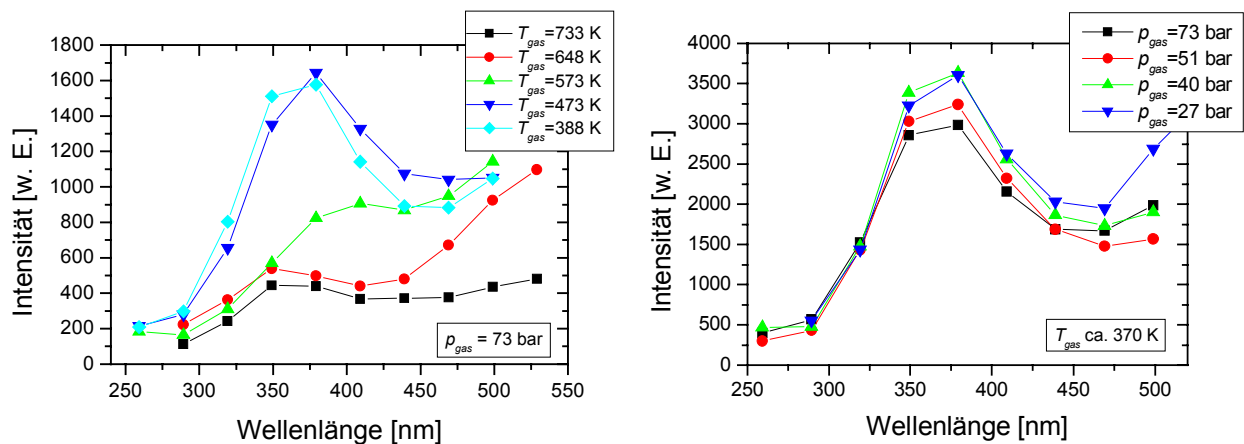


Abbildung 5.7: Temperatur- und Druckeinfluss des LIF-Signals an dotiertem Kraftstoff (10 Vol% 5-Nonanon, 90 Vol% *n*-Decan) nach Anregung bei 276 nm, 1,5 ms nach Injektionsbeginn. Der Beobachtungszeitpunkt liegt für alle dargestellten Bedingungen vor der heißen Zündung. Links: Variation der Gastemperatur bei konstantem Kammerdruck von 73 bar. Rechts: Variation des Kammerdrucks bei konstanter Gastemperatur von 357–393 K. Die druckabhängigen LIF-Kurven rechts wurden auf die Gasdichte bei 73 bar normiert. Intensitätsskalen vergleichbar mit Abbildung 5.5.

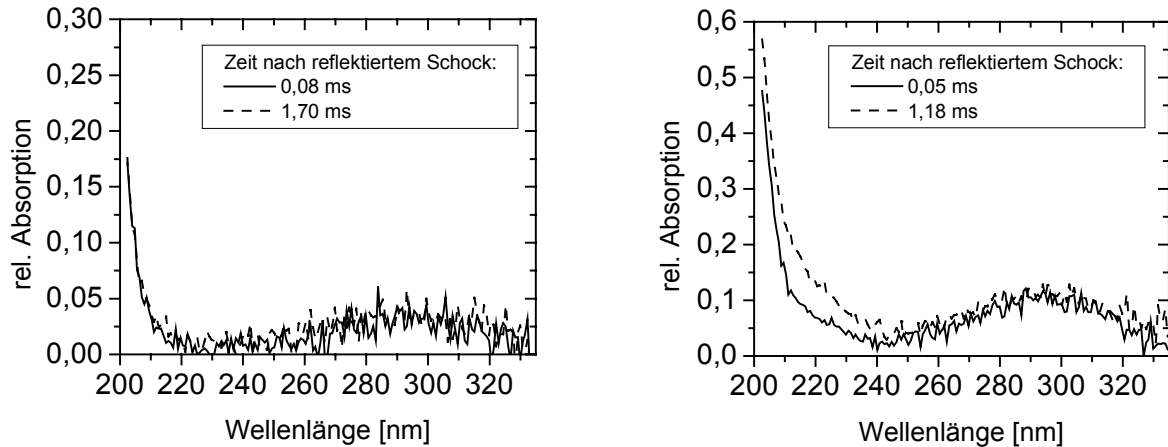


Abbildung 5.8: Lebensdauer 5-Nonanon in Stoßwellenexperimenten. Links bei 890 K, rechts bei 925 K.

Die LIF-Signalstärken bei verschiedenen Umgebungsdrücken (Abbildung 5.7 rechts) werden von mehreren druckabhängigen Faktoren beeinflusst, nämlich von lokaler Treibstoffdampfdichte, Stoßlöschprozessen und Spraygeometrie. Letztere beeinflusst die beobachtbare, Signal emittierende Sprayquerschnittsfläche. Durch simultan zu den Spektren aufgezeichnete zweidimensionale Rayleigh-Streubilder konnten die gemessenen LIF-Emissionen auf die Treibstoffdampfdichte und Sprayfläche der Messung bei 73 bar normiert werden. Es wurde bei niedriger Temperatur gemessen (357–393 K), um thermische Zersetzung des 5-Nonanon zu unterdrücken. Dennoch wurde im Beobachtungsvolumen vollständige Verdampfung erreicht, wie die simultan aufgenommenen Rayleigh-Streulichtmessungen belegen. Die LIF-Signalintensität nimmt tendenziell mit steigendem Druck leicht ab. Verglichen mit der Druckabhängigkeit der laserinduzierten Fluoreszenz anderer Ketone, wie Aceton oder 3-Pentanon ist diese Abnahme jedoch sehr gering (vgl. beispielsweise [141]). Die bei den vier dargestellten Messreihen leicht verschiedenen Zelltemperaturen (357–393 K) sind zufällig verteilt und können somit nicht für den beobachteten Intensitätsverlauf verantwortlich gemacht werden. Wie sich in Abbildung 5.7 links zeigte, ist 5-Nonanon in diesem Temperaturbereich zudem auch vergleichsweise stabil.

Unter Hochtemperaturbedingungen zeigte sich in den Stoßwellenexperimenten eine Verschiebung des Maximums der Absorptionsbande zu längeren Wellenlängen. Abbildung 5.9

vergleicht die Befunde am Stoßrohr mit den Heidelberger Zellmessungen aus Abbildung 3.4. Die für die Stoßwellenexperimente berechneten Absorptionsquerschnitte sind dabei etwa um Faktor 30 niedriger als in den Heidelberger Zellmessungen. Ursache ist die Annahme zu hoher Dampfkonzentrationen von 5-Nonanon (vgl. Abschnitt 3.10.1). Dennoch ist ein qualitativer Vergleich der beiden Absorptionsspektren in Abbildung 5.9 möglich. Bei Raumtemperatur liegt das Absorptionsmaximum von 5-Nonanon-Dampf um 280 nm. In den Heidelberger Zellexperimenten wurden bei ca. 470 K eine maximale Absorption um 265 nm gemessen. Für hohe, motortypische Temperaturen zeigte sich eine Verschiebung der Absorptionsbande in den längerwelligen Bereich nach ca. 295 nm.

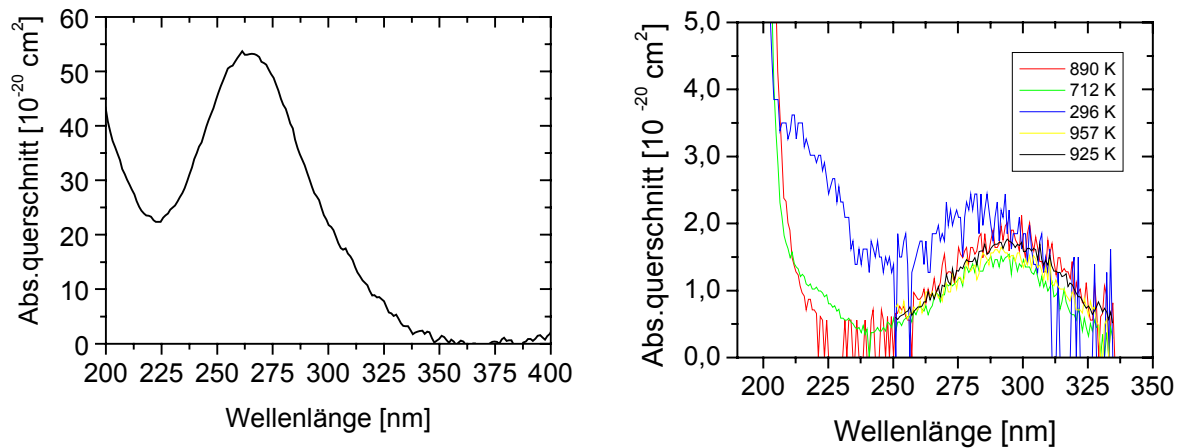


Abbildung 5.9: Absorptionsspektren 5-Nonanon bei 470 K aus Messungen an der Heidelberger Zelle (links, [109]) und unter motortypischen Temperaturen zwischen 800–950 K aus Stoßwellenexperimenten (rechts). Die blaue Kurve bei 296 K wurde nach Befüllung des Stoßrohres vor Auslösung der Stoßwelle aufgenommen.

In den Messungen an der Göteborger Sprayzelle lag das Maximum der LIF-Emissionen des Sprayprozesses mit dotiertem Kraftstoff um 360 nm (zumindest bei niedrigen Temperaturen), auch bei frühen Beobachtungszeiten. Abbildung 3.4 zeigte jedoch bei Voruntersuchungen an der Heidelberger Zelle ein Emissionsmaximum von 5-Nonanon um 320 nm ($p_{\text{gas}} = 1 \text{ bar}$, $T_{\text{gas}} = 473 \text{ K}$). Die oben beschriebene thermische Zersetzung des 5-Nonanon nach der Einspritzung legt die Vermutung nahe, dass sich der Kraftstoffmarker auch schon vor der Injektion chemisch verändert haben könnte. In einem ergänzenden Experiment wurde geprüft,

ob die kontinuierliche Zirkulation des Kraftstoffs vom Vorratstank zum heißen Common Rail-System und zurück in Göteborg zu einer Veränderung der spektralen Eigenschaften des Kraftstoffs führen konnte. Zur Simulation der Bedingungen im Göteborger Injektionssystem wurde eine 0,01% Mischung von 5-Nonanon in *n*-Decan 10 Stunden bei 150 °C in Gegenwart von Edelstahlspänen und Luft gerührt. Die Absorptions- und Emissionsspektren der so behandelten Mischung wurden mit denen einer frisch zubereiteten Mischung in der Flüssigphase verglichen. Abbildung 5.10 zeigt die nach der Behandlung beobachteten Veränderung des Kraftstoffs im Absorptions- (links) und Emissionsspektrum (rechts). Die Mischung nahm im Laufe dieser Behandlung eine leicht gelbliche Farbe an, wie sie auch in Göteborg beobachtet worden war. Das Experiment zeigt eine Verschiebung der Emissionsbande in den längerwelligeren Bereich, wie sie auch im Vergleich der Gasphasen-LIF-Emissionen von 5-Nonanon in der Heidelberger Zelle (Maximum bei 320 nm) und des dotierten Kraftstoffs in der Göteborger Zelle (Maximum bei 360 nm) beobachtet wurde. Diese Phänomene sind bei kürzerkettigen Ketonen, wie sie als Tracer in Benzintreibstoffen zum Einsatz kamen (vgl. Kapitel 2.1), nie beobachtet worden. Ob diese spektrale Verschiebung in der Flüssigphase allerdings auf Veränderungen des Tracers 5-Nonanon oder auf die ebenfalls sichtbaren Verunreinigungen des *n*-Decan-Lösungsmittels zurückgehen, muss noch abschließend geklärt werden. Nach diesen Befunden zum Alterungsverhalten und zur thermischen Stabilität von 5-Nonanon muss diskutiert werden, inwieweit Messungen mit diesem Fluoreszenzmarker quantifiziert werden können. Diese Diskussion wird zusammenfassend nach der Besprechung der zweidimensionalen 5-Nonanon-LIF-Messungen in Kapitel 5.3 durchgeführt.

In dem unter Abschnitt 3.10.2 beschriebenen Versuchsaufbau wurden weitere Untersuchungen zur thermischen Stabilität von 5-Nonanon an einem Motor der University of Michigan durchgeführt. Diese Experimente waren bei Fertigstellung dieser Arbeit noch im Gange, abschließende Befunde lagen noch nicht vor.

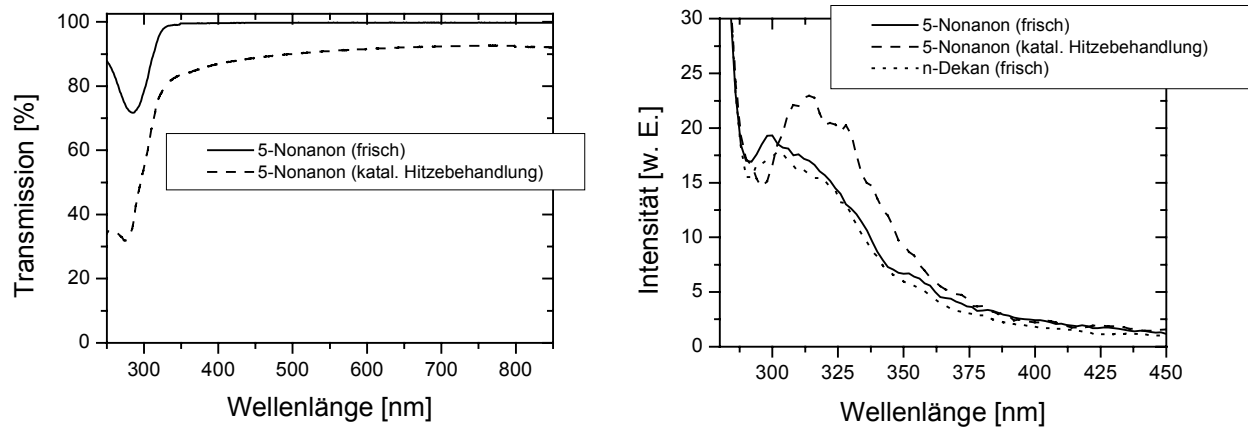


Abbildung 5.10: Alterungsprozess des in der Göteborger Zelle verwendeten Kraftstoffs (hier 0,01% 5-Nonanon in *n*-Decan) an heißem Edelmetallkatalysator. Links: Flüssigphasenabsorptionsspektrum. Rechts: Flüssigphasenfluoreszenzspektrum bei Anregung mit 276 nm, normiert auf Rayleigh-Signale.

5.3 Kraftstoffverteilung

Die Kraftstoffverteilung im Dieselspray wurde zeit- und orts aufgelöst durch zwei verschiedene Techniken untersucht. Zum einen wurde Rayleigh-Streuung von 532 nm Laserlicht eingesetzt. Diese Technik ist vergleichsweise einfach zu quantifizieren (vgl. Kapitel 3.8), eine Dotierung des Kraftstoffs ist überflüssig. Sie hat jedoch den Nachteil, dass das detektierte Signal durch elastisches Streulicht gestört wird, das nicht vom Treibstoff ausgeht. Dies macht zusätzliche Maßnahmen zur Unterdrückung von ungewolltem Streulicht im optischen Versuchsaufbau notwendig (vgl. Kapitel 3.4). Tracer-LIF-Techniken an dotierten Kraftstoffen sind dagegen durch ihre spektral verschobene Detektion unempfindlich gegenüber dieser Störung. Die Quantifizierung des detektierten LIF-Signals erfordert allerdings die Modellierung der photophysikalischen Eigenschaften des zugesetzten LIF-Markers (hier 10 Vol% 5-Nonanon) [127,141,142], was ergänzende Versuche nötig macht. Dagegen zeigte sich in früheren Arbeiten an Tracern für Benzinkraftstoffe das hohe diagnostische Potential der Tracer-LIF-Technik. So wurden mit ketonischen und aromatischen Treibstoffmarkern simultane Konzentrations- und Temperaturmessungen durchgeführt [35,143,144], Gas- und Flüssigphase simultan abgebildet [145] und lokale Treibstoff/Luft-Äquivalenzverhältnisse bestimmt [36,146].

5.3.1 Messung der Kraftstoffdichte durch Rayleigh-Streuung

Der experimentelle Aufbau zur Messung der Rayleigh-Streulichtbilder wurde in Kapitel 3.4, die Auswertung der Bilder wurde in Kapitel 4.6 beschrieben. Die Rayleigh Messungen erfolgten quantitativ (Kapitel 3.8). Abbildung 5.11 zeigt die unterschiedliche Spraypropagation für verschiedene Umgebungsdrücke. Bei ansonsten identischen Versuchsbedingungen ist die verschieden starke Ausbreitung des führenden Spraykopfes aus Treibstoffdampf 1,0 ms nach Beginn der Injektion zu erkennen. Mit steigendem (Gegen-)Druck nimmt die Propagationsgeschwindigkeit ab. Die langsamere Sprayausbreitung und Sprayverdampfung führt dann zum gleichen Beobachtungszeitpunkt zu höheren lokalen Treibstoffkonzentrationen im Zentrum der Treibstoffwolke.

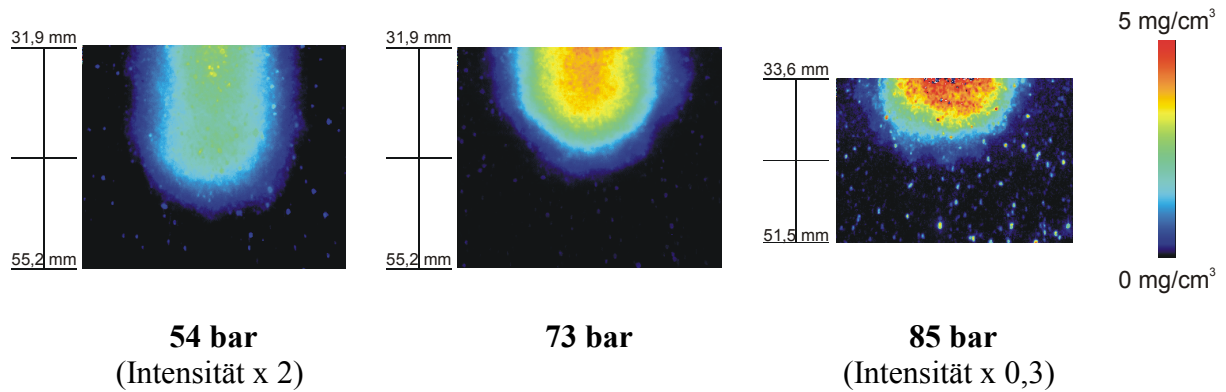


Abbildung 5.11: Spraypropagation beobachtet durch Rayleigh-Lichtstreuung in Abhängigkeit vom Umgebungsdruck. $T_{gas} = 720$ K, $p_{fuel} = 1200$ bar, $t = 1,0$ ms, Position 2. Gezeigt sind Mittelwerte aus je 50 Einzelbildern. Die Längenskala gibt den Abstand zur Injektionsdüse an. Die Messung der Treibstoffdampfdichte erfolgte quantitativ.

Die hohe Repetitionsrate der Sprayinjektionen an der Göteborger Zelle ermöglichte die Aufnahme von 50 Einzelbildern pro Versuchsparameter, Beobachtungszeitpunkt und Beobachtungsposition und machte eine statistische Auswertung der Messdaten möglich. Abbildung 5.12 zeigt Schnitte durch ein Mittelwertbild der Treibstoffdampfdichte unter Referenzbedingungen. Im Mittel verhält sich die Treibstoffdampfdichte annähernd symmetrisch zur vertikalen Sprayachse (horizontaler Schnitt links). Entlang der Sprayachse fällt die Treibstoffdampfdichte zum führenden Spraykopf zunächst flacher und dann steil ab (vertikaler Schnitt rechts). Diese Befunde stehen in Übereinstimmung mit Experimenten zur Bestimmung der Treibstoffkonzentration in nicht gezündeten Methan-Gas-Sprays unter dieselmotorischen Bedingungen, die im Rahmen des europäischen D-Level Projektes parallel zu den Messungen dieser Arbeit unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt wurden [147].

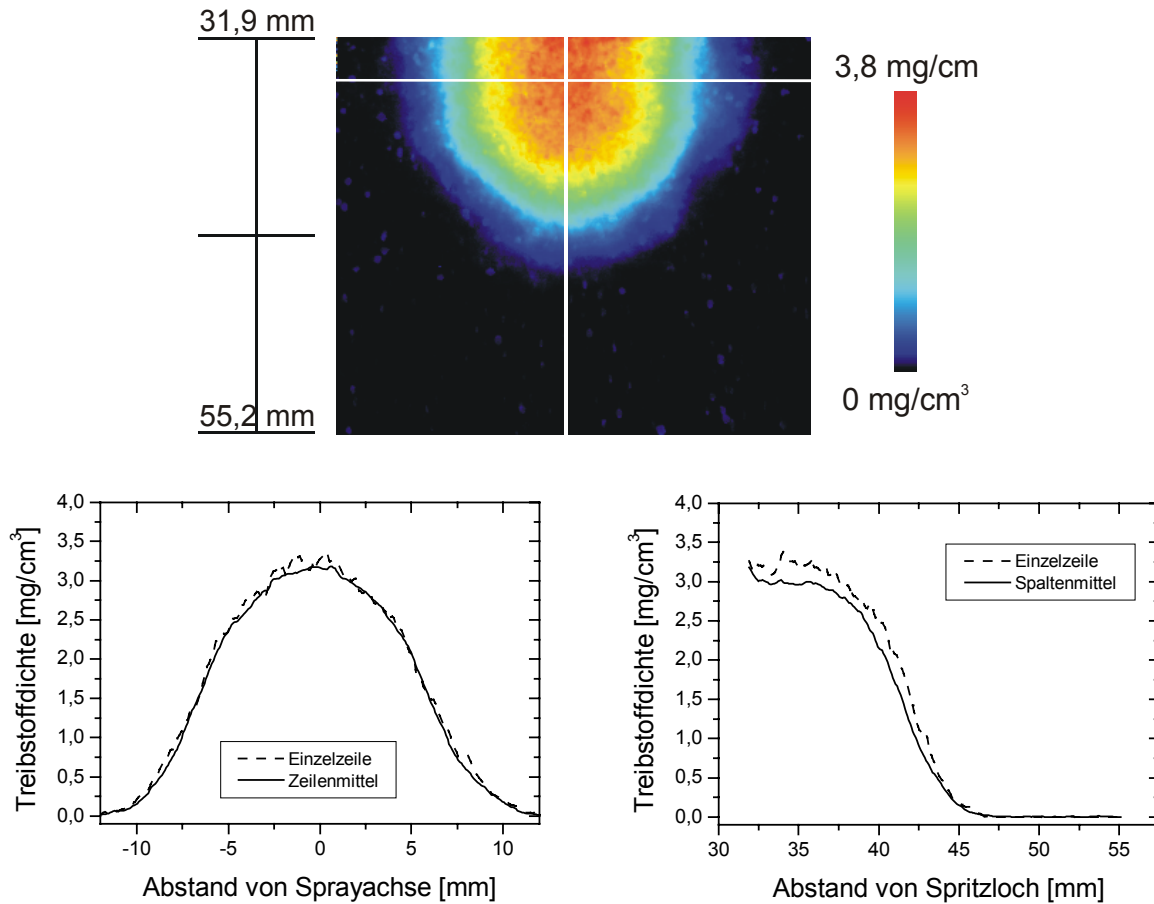


Abbildung 5.12: Schnitte durch Treibstoffdampfverteilung unter Referenzbedingungen ($T_{gas} = 720 \text{ K}$, $p_{gas} = 73 \text{ bar}$, $p_{fuel} = 1200 \text{ bar}$) 1,0 ms nach Injektionsbeginn, Position 2. Oben: Mittelwertbild Rayleigh-Lichtstreuung aus 50 Einzelbildern mit markierten Schnittachsen. Links: Horizontaler Schnitt. Rechts: Vertikaler Schnitt.

Abbildung 5.13 zeigt Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (PDF, *probability density function*) der Treibstoffdampfdichte für verschiedene Positionen im Dieselspray. Diese PDF-Funktionen wurden für ausgewählte Punkte (äquidistantes Auswertungsgitter) aller aufgenommenen Bilder erstellt. Dazu wurde das Bild zunächst durch einen Binomialfilter geglättet, um Rauscheffekte zu unterdrücken. Die Kantenlänge der zweidimensionalen Filtermatrix entsprach dabei dem Gitterabstand der selektierten Punkte. Aus jeder Bildserie aus 50 Einzelbildern wurde zunächst der maximale, auf einen Bildpunkt bezogene Mittelwert $M = \max_{x,y}(M_{x,y})$ und die maximale, bildpunktbezogene Standardabweichung $\sigma = \max_{x,y}(\sigma_{x,y})$

bestimmt. Auf dem Intervall $[0; M+5\sigma]$ wurden anschließend 100 gleich große PDF-Klassen eingeteilt. In diesem Intervall sind nahezu alle gemessenen Bildintensitäten enthalten. Die Bildintensität an jedem Gitterpunkt wurde einer dieser Klassen zugeordnet. Die gezählten Häufigkeiten in jeder Klasse wurden auf 100% normiert. Da die PDF-Verteilung basierend auf den zur Verfügung stehenden 50 Einzelbildern starke Fluktuationen aufwies, wurde der gleitende Durchschnitt aus fünf benachbarten Intensitätsklassen (insgesamt 100 Klassen) berechnet, ohne dass dadurch die beobachtbaren Trends verloren gingen. Die resultierenden PDF-Wahrscheinlichkeitsfunktionen sind in Abbildung 5.13 dargestellt. Entlang der Sprayachse in Ausbreitungsrichtung (PDF-Kurven links) verschiebt sich die wahrscheinlichste Dampfdichte (Maximum der Kurven) hin zu kleineren Treibstoffdichten. Dabei ist zu beobachten, dass die Ableitung der wahrscheinlichsten Dampfdichte nach dem Ort zum Spraykopf hin steiler wird. Abnahme und zunehmende Steilheit der Abnahme in Ausbreitungsrichtung wurden auch am Mittelwert der Dampfdichte beobachtet (siehe oben). Die Breite der PDF-Verteilung und damit die Fluktuation der gemessenen Dampfdichte nimmt in Ausbreitungsrichtung von oben nach unten zu. An allen drei gezeigten Auswertepositionen (oben, mittig, unten) liegt eine signifikante Wahrscheinlichkeit dafür vor, dass die Dampfdichte Null ist. Dies verdeutlicht die hohe Dynamik des turbulenten Dieselsprays. Am führenden Spraykopf ist diese Null-Dichte sogar die wahrscheinlichste Dampfdichte. Hier ist gleichzeitig auch die Fluktuation der Dichte am größten. Bewegt man sich entlang der horizontalen Schnittachse (Abbildung rechts) so zeigt sich in den PDF-Kurven die Symmetrie bzgl. der vertikalen Sprayachse. Die Breite der Hauptbanden der PDF-Kurven ist am Sprayrand größer als im Zentrum, die Dichtefluktuation also größer.

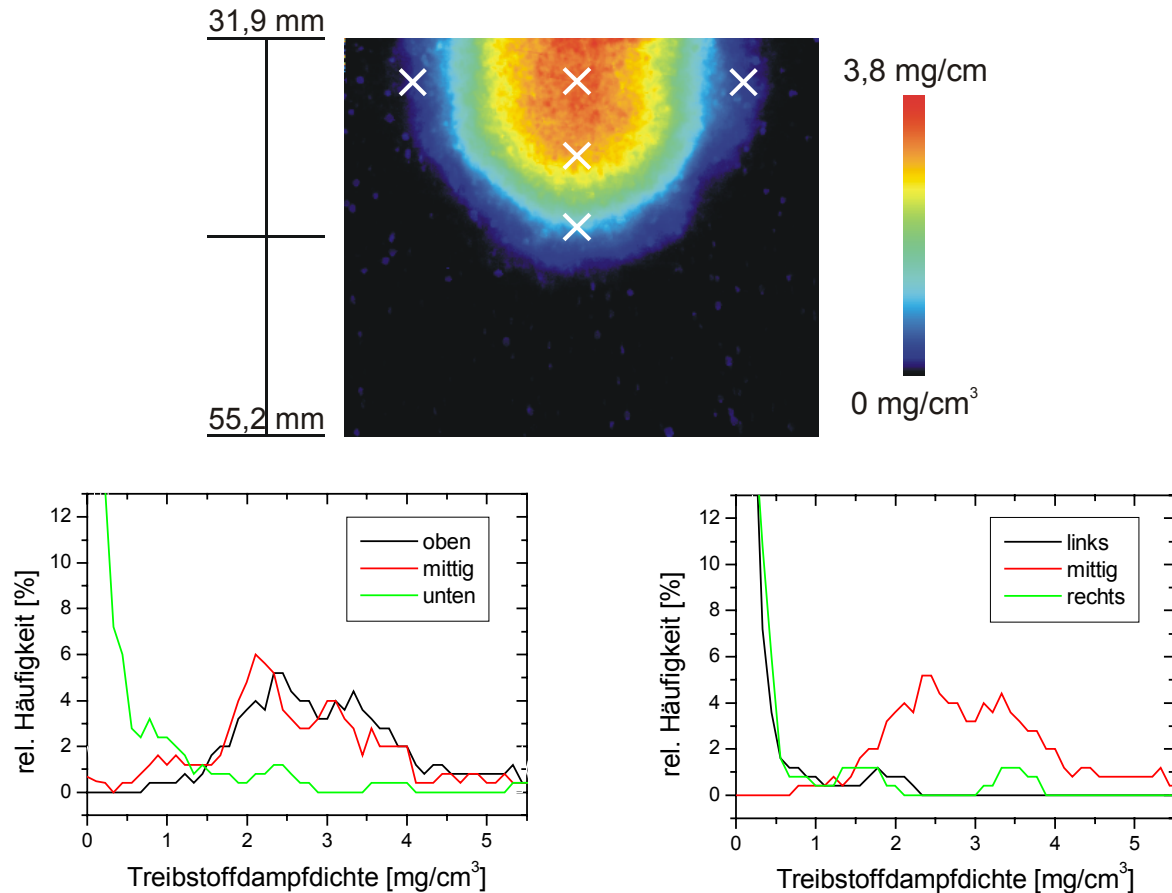


Abbildung 5.13: PDF-Funktionen unter Referenzbedingungen 1,0 ms nach Injektionsbeginn, Position 2 aus derselben Messserie wie in Abbildung 5.12. Oben: Mittelwertbild Rayleigh-Lichtstreuung aus 50 Einzelbildern mit 5 markierten Auswertekoordinaten. Unten: PDF-Histogramme an ausgewählten Bildpunkten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass im untersuchten Dieselspray eine hohe Treibstoffdampfdichte (sowohl mittlere Dampfdichte als auch wahrscheinlichste Dampfdichte) mit einer niedrigen Dichtefluktuation korreliert. Im Zentrum des Sprays ist die Dampfdichte hoch, die Dichteschwankungen von Einzelbild zu Einzelbild aber gering. An den Rändern des Sprays verhält es sich umgekehrt. Die an den Sprayrändern beobachteten Fluktuationen lassen sich durch die Aerodynamik des Dieselsprays erklären. Das hohe Injektionsmoment des Treibstoffstrahls erzeugt Scherkräfte an der Grenzfläche zwischen Spray und Umgebungsluft, die turbulente Mischungsprozesse hervorrufen. Durch diese wird Umgebungsluft in das Spray hineingezogen und mit dem Treibstoff vermischt. Abbildung 5.14 zeigt typische Rayleigh-

Einzelbilder unter Referenzbedingungen, in denen die Fluktuationen an den Sprayrändern deutlich erkennbar ist. In [147] wurde ebenfalls eine Fluktuation der Treibstoffkonzentration an den seitlichen Sprayrändern beobachtet, nicht jedoch am führenden Spraykopf.

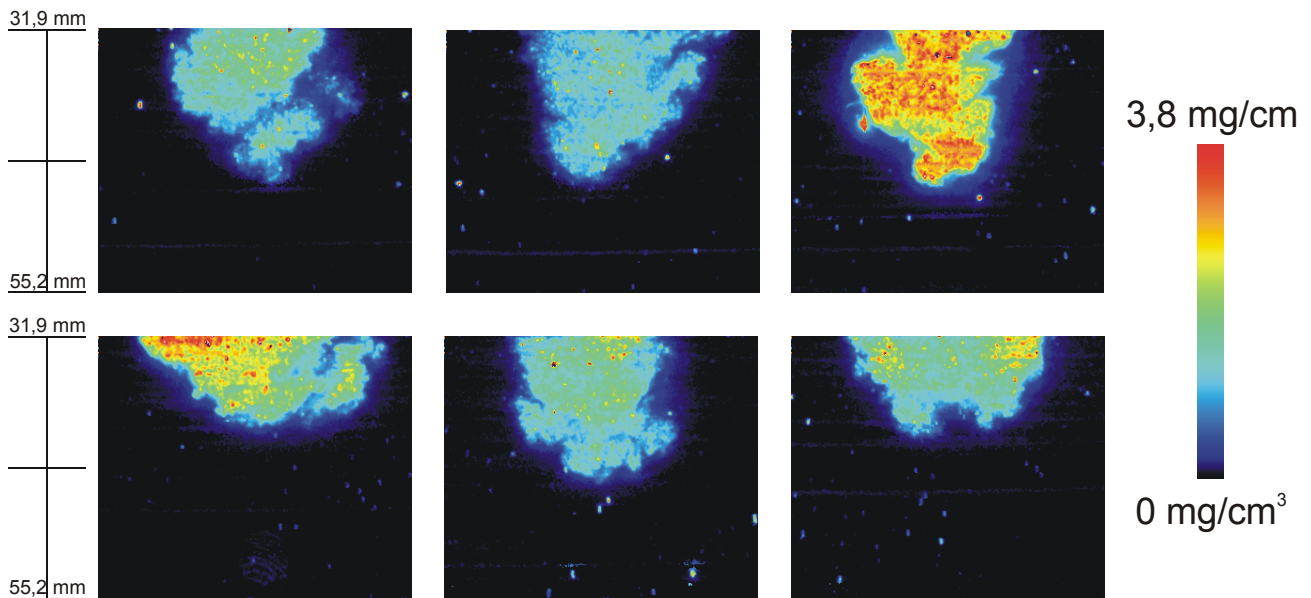


Abbildung 5.14: Einzelbilder Rayleigh-Lichtstreuung unter Referenzbedingungen 1,0 ms nach Injektionsbeginn, Position 2. Bei den singulären Intensitätszentren handelt es sich um Staubpartikel in der Kompressorluft, einer typischen Störquelle für Rayleigh-Aufnahmen.

Elastische, intensive Mie-Streuung am flüssigen Spraykern interferierte mit der Detektion von Treibstoffdampf nahe der Einspritzdüse. Die Kameraempfindlichkeit musste beim Auftreten von Mie-Streuung reduziert werden, um Sättigungsphänomene zu vermeiden. Die Abbildung des Spraykerns durch Mie-Streuung ermöglichte jedoch andererseits eine Bestimmung des Einspritzwinkels α und der flüssigen Eindringtiefe S (siehe Kapitel 5.7).

Nach Beginn der heißen Zündung dominierte elastisch an Rußpartikeln gestreutes Laserlicht die Detektion. Auch dabei musste die Kameraempfindlichkeit reduziert werden und eine Detektion des vergleichsweise schwachen, vom Kraftstoffdampf ausgehenden Rayleigh-Signals wurde unterbunden. Kraftstoffdampf ließ sich also durch Rayleigh-Lichtstreuung nicht auf Positionen nahe der Injektionsdüse und nicht zu Zeitpunkten nach der heißen Zündung beobachten.

5.3.2 Messung der Kraftstoffkonzentration durch Tracer-LIF

Der experimentelle Aufbau zur Messung der Treibstoffverteilung durch Dotierung des Kraftstoffs mit dem fluoreszierenden Marker 5-Nonanon wurde in Kapitel 3.5, die Auswertung der Bilder wurde in Kapitel 4.6 beschrieben.

Ein qualitativer Vergleich der Rayleigh-Technik aus obigem Abschnitt und der LIF-Technik zur Bestimmung der Treibstoffdampfverteilung kann gut anhand eines ungezündeten Sprays (bei geringer Temperatur von 640 K) ohne Störung durch Rußbildung durchgeführt werden. In diesem Temperaturbereich treten bei 5-Nonanon gemäß Abschnitt 5.2.2 thermische Zersetzungserscheinungen in ähnlicher Stärke auf wie unter der Referenztemperatur von 720 K (vgl. Abbildung 5.7). Abbildung 5.15 stellt Bilder beider Verfahren gegenüber. Beide Messungen lieferten qualitativ vergleichbare Ergebnisse, wie Abbildung 5.16 zeigt. Lediglich entlang der vertikalen Sprayachse nahm das LIF-Signal am oberen Ende vieler Bilder weniger stark zu als das Rayleigh-Signal (vgl. Abbildung rechts). Auch wiesen die Signalverläufe der Rayleigh-Streulichtexperimente eine stärkere statistische Variation auf. Dies wurde vor allem durch den Beitrag elastisch an Staubpartikeln gestreuten Laserlichts verursacht. Die LIF-Bilder waren frei von solchen Störungen.

Die Rayleigh-Streuung von 532 nm Laserlicht ist vergleichsweise einfach zu quantifizieren (Kapitel 3.8) und eine Dotierung des Kraftstoffs ist überflüssig. Sie hat jedoch den Nachteil, dass das detektierte Signal durch elastisches Streulicht gestört wird, das nicht vom Treibstoff erzeugt wird. In den Einzelbildern in Abbildung 5.14 sind punktförmige Streureflexe zu sehen, die von Staubpartikeln in der komprimierten Luft herrühren. Weitere Streureflexe konnten durch zusätzliche Maßnahmen im optischen Versuchsaufbau unterdrückt werden. Tracer-LIF-Techniken an dotierten Kraftstoffen sind durch ihre spektral verschobene Detektion unempfindlich gegenüber solch einer Interferenz. Ihre Quantifizierung erfordert jedoch ergänzende Experimente und die Modellierung der photophysikalischen Eigenschaften des zugesetzten LIF-Markers [127,141,142]. Dagegen zeigte sich in früheren Arbeiten an Tracern für Benzinkraftstoffe das hohe diagnostische Potential der Tracer-LIF-Technik (siehe oben).

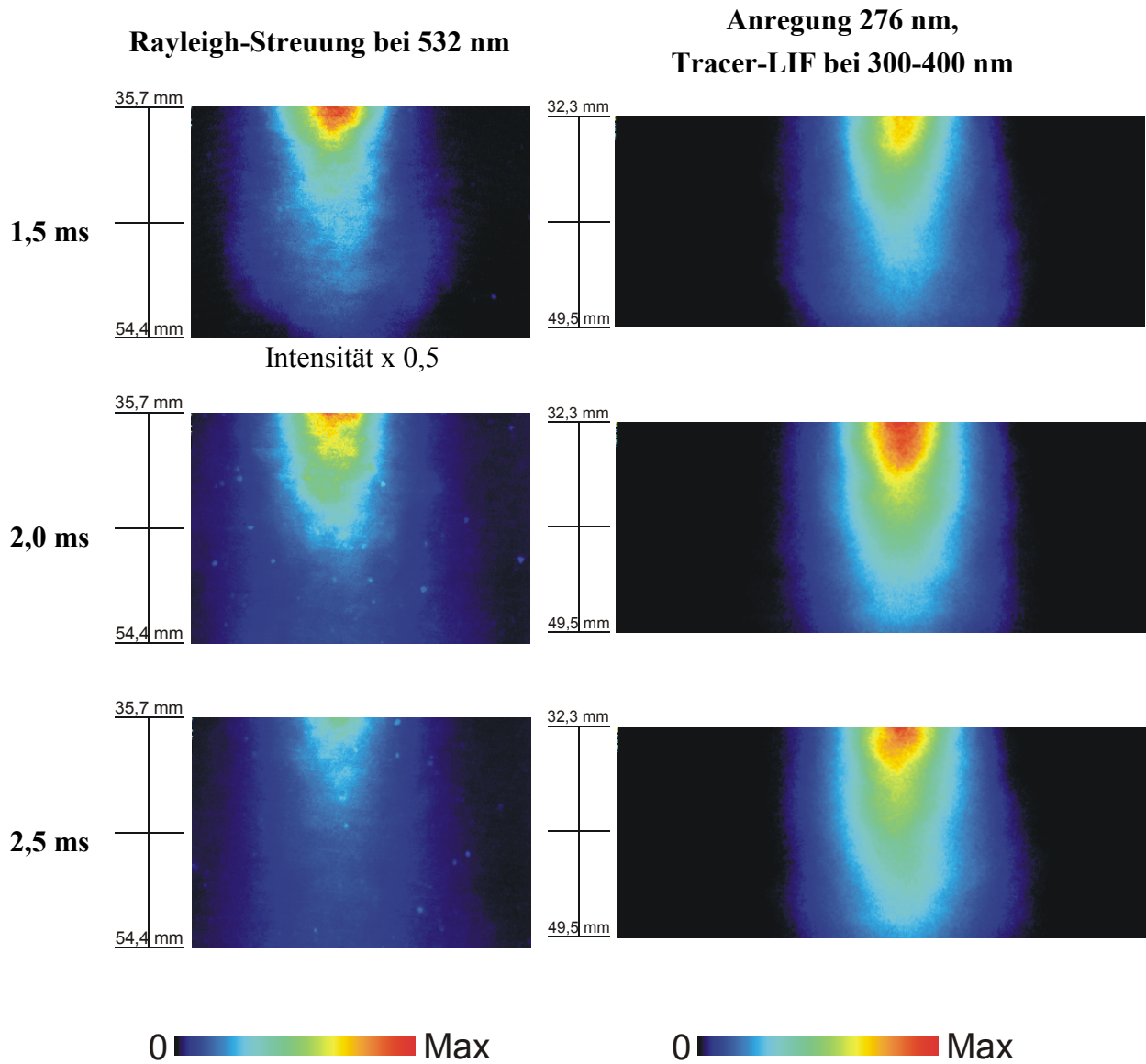


Abbildung 5.15: Bestimmung der Treibstoffdampfverteilung mittels Rayleigh-Lichtstreuung bei 532 nm Anregung (links) und Tracer-LIF nach 276 nm Anregung (rechts) für verschiedene Zeitschritte unter ungezündeten Niedertemperaturbedingungen ($T_{gas} = 640$ K, $p_{inj} = 1200$ bar, $p_{gas} = 73$ bar, Position 2). Gezeigt sind Mittelwerte aus je 50 Einzelbildern.

Das Tracer-LIF-Signal wurde simultan in zwei Wellenlängenbereichen aufgezeichnet. Ein Detektionskanal im Bereich 300–400 nm bildete hauptsächlich die Fluoreszenz des Markers ab. Der zweite Kanal detektierte Wellenlängen größer als 400 nm und bildete damit Flammeigenleuchten und LIF-Emissionen von Verbrennungsprodukte ab (vgl. Abschnitt 5.2.2), die hier zusammenfassend als PAH (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) bezeichnet werden sollen. Die ebenfalls simultan gemessenen 2D-Signalintensitätsverteilungen im Emissionsbereich von Formaldehyd werden weiter unten in Kapitel 5.5 separat vorgestellt. Abbildung 5.17 zeigt simultan aufgezeichnete Bilder beider Detektionskanäle für verschiedene Zeitschritte vor und nach der heißen Zündung. Die Propagation des Kraftstoffsprays lässt sich anhand der Tracer-LIF-Emission in der linken Spalte der Abbildung verfolgen. Nach etwa 3,0 ms erfolgte die heiße Zündung. Das brennende Spray emittiert wie in Abschnitt 5.2.2 festgestellt breitbandig. Das breitbandige LIF-Signal der laserangeregten Verbrennungsprodukte (PAH) wurde auf beiden Detektionskanälen synchron abgebildet.

Wie die Rayleigh-Technik kann auch das Tracer-LIF-Verfahren die Treibstoffdampfverteilung nur bis zum Einsetzen der heißen Zündstufe abbilden. Sobald leuchtende Rußpartikel bzw. LIF-angeregte Reaktionsfolgeprodukte auftreten, dominieren diese Signalquellen die jeweilige Detektion.

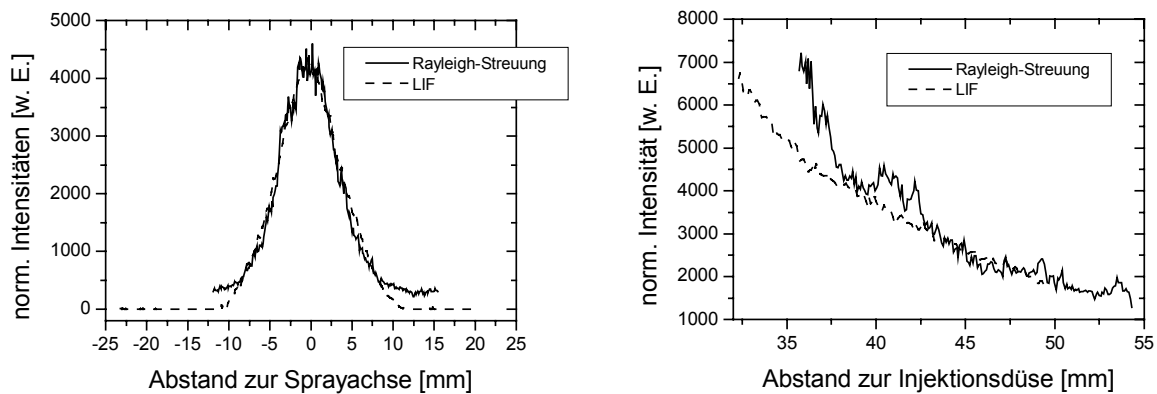


Abbildung 5.16: Auftragung der Signalintensitäten aus Abbildung 5.15 entlang einer horizontalen Schnittachse 39 mm unter der Einspritzdüse (links) und entlang der vertikalen Sprayachse (rechts) 2,5 ms nach Injektionsbeginn. Normierte Intensitäten.

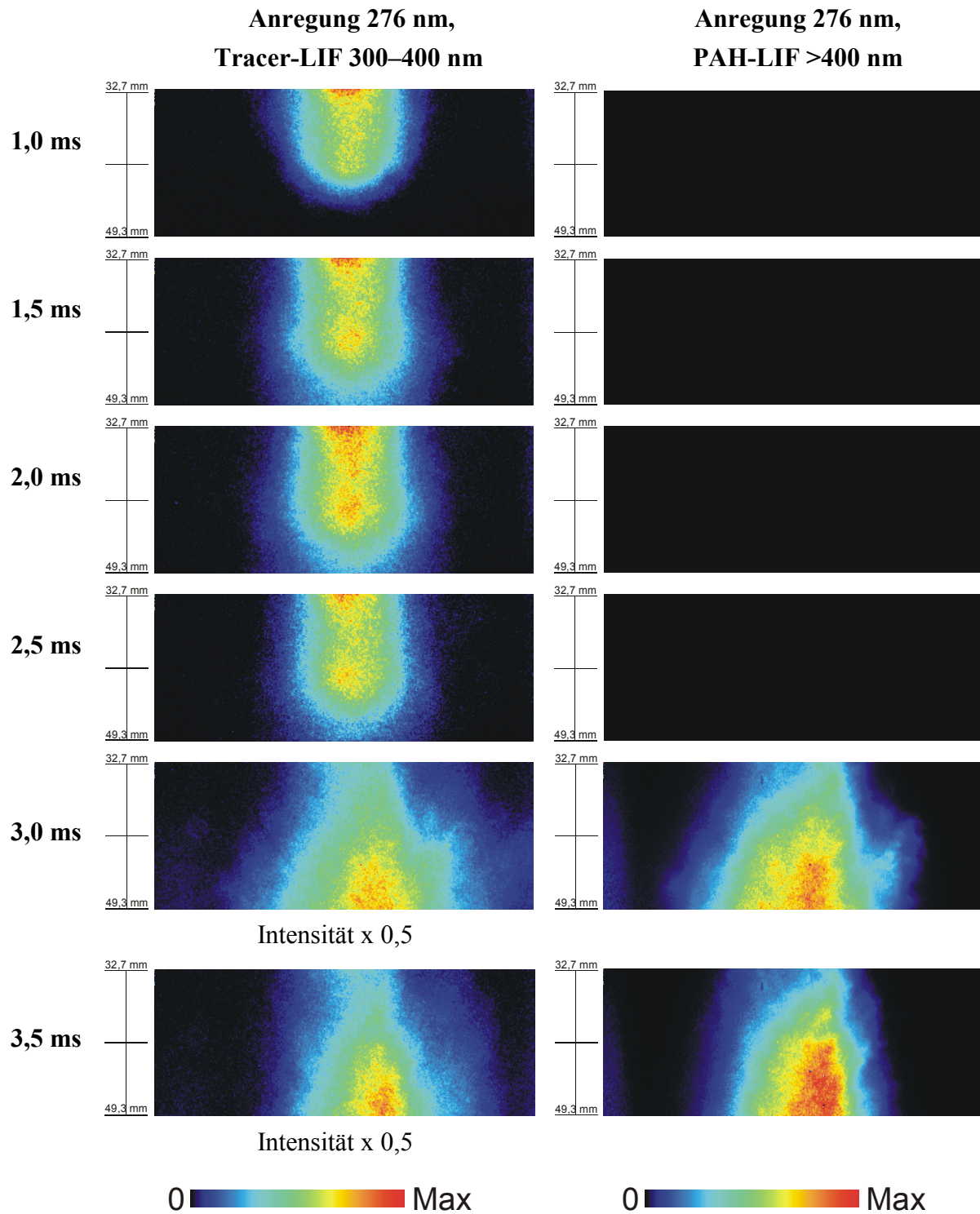


Abbildung 5.17: Simultane LIF-Aufnahmen beider Detektionskanäle nach 276 nm Anregung für verschiedene Zeitpunkte unter Referenzbedingungen. Mittelwerte aus je 50 Einzelbildern. Links: Detektion „Tracer-LIF“ 300–400 nm. Rechts: Detektion „PAH-LIF“ über 400 nm.

Über die Eignung von 5-Nonanon als Fluoreszenzmarker in Dieseldieselkraftstoff lässt sich nach den Befunden in Kapitel 5.2 und 5.3 folgendes zusammenfassen. Durch Zugabe von 5-Nonanon wurde es möglich, die zeitabhängige Treibstoffverteilung des injizierten Dieselsprays qualitativ zu verfolgen. Die in den LIF-Experimenten gemessenen Treibstoffdampfverteilungen stimmten qualitativ mit den Befunden aus den quantitativen Rayleigh-Streuexperimenten überein. Jedoch zeigte der dotierte Kraftstoff an heißen Edelstahloberflächen, wie sie auch im verwendeten Einspritzsystem vorlagen, ein Alterungsverhalten (Abbildung 5.10), welches die Lage der Fluoreszenzbande längerwellig verschob. Chemische Beschaffenheit und Konzentration der Alterungsprodukte sind nicht bekannt, was eine Quantifizierung des detektierten Tracer-LIF-Signals vorläufig verhindert. Zudem treten nach der Injektion des 5-Nonanon thermische Zersetzungsprozesse auf. Diese repräsentieren die der heißen Verbrennung vorgelagerte Phase der „kalten Flamme“, in der bereits eine Zersetzung der großen Kohlenwasserstoff-Moleküle einsetzt. Das detektierte Fluoreszenzsignal nimmt dadurch spätestens 1,2 ms nach Injektionsbeginn bei motortypischen Temperaturen drastisch ab (Abbildung 5.7 und Abbildung 5.8). Dies verhindert die quantitative Erfassung der Tracerkonzentration bis zum Zeitpunkt der heißen Zündung, die unter Referenzbedingungen erst nach etwa 2,0 ms erfolgte. Die Instabilität von 5-Nonanon ist vermutlich eine Folge der im Vergleich zu den in Benzinkraftstoff gebräuchlichen ketonischen LIF-Tracern längeren Kette aus Kohlenstoffatomen, die eine pyrolytische Zersetzung des Tracers durch Bildung stabiler, zyklischer Übergangszustände vereinfacht.

Trotz der vielen Indikatoren von Zersetzung repräsentiert das „Tracer-Signal“ gemäß Abbildung 5.16 die Kraftstoffverteilung erstaunlich gut. Auch eignet sich 5-Nonanon aufgrund seiner LIF-Emissionsstärke, der kommerziellen Verfügbarkeit im Litermaßstab und dem dieselähnlichen Siedepunkt besser als alle anderen getesteten Tracer-Kandidaten zum Einsatz im Dieselspray (Kapitel 3.2). Seine chemische Ähnlichkeit mit bekannten und bewährten, kürzerkettigen ketonischen Fluoreszenztracern im Siedebereich von Benzinkraftstoff gibt Anlass zu der Hoffnung, dass seine photophysikalischen Eigenschaften ähnlich gut modelliert werden können. Entscheidend bei zukünftigen Anwendungen von 5-Nonanon als Dieseltracer wird jedoch sicherlich sein, ob es gelingt, die chemischen Änderungen durch Alterung und thermische Zersetzung zu erklären und zu quantifizieren. Will man Zerset-

zungseffekte vermeiden, bleibt der Einsatz von 5-Nonanon als Kraftstoffmarker vorerst auf tiefe Temperaturen unter 500 K beschränkt.

5.4 Rußbildung im Dieselspray

Ruß wurde am brennenden Spray sowohl durch Rayleigh-Lichtstreuung bei 532 nm als auch durch laserinduzierte Inkandescenz (LII) nach Anregung bei 1064 nm abgebildet. Der experimentelle Aufbau zur simultanen Anwendung beider Verfahren wurde in Kapitel 3.5, die Auswertung der Bilder wurde in Kapitel 4.6 beschrieben.

Eine Gegenüberstellung simultaner LII- und Rayleigh-Aufnahmen (Mittelwerte) unter Referenzbedingungen zeigt Abbildung 5.18. Die Abbildung zeigt das vermessene Dieselspray an allen drei Beobachtungspositionen. Die Aufnahme erfolgte 3,0 ms nach Beginn der Injektion. Zu dieser Zeit lag eine quasi-stationäre Diffusionsflamme vor. Das elastische Streulicht (Abbildung rechts) wurde von Ruß dominiert. Die Laserstrahlen kommen von rechts. Am oberen Ende der Rußwolke ist eine keilförmige Struktur der vorgemischten Reaktionszone zu erkennen, in welcher Vorläuferspezies von Ruß gebildet werden, die im weiteren Sprayverlauf zu Rußagglomeraten aufgebaut werden (vgl. Kapitel 2.3). Die Struktur der Rußwolke in den Rayleigh-Abbildungen gleicht der durch LII abgebildeten Rußverteilung, doch besitzen Rayleigh-Streuung und LII eine unterschiedliche Abhängigkeiten von der Rußpartikelgröße. Rayleigh-Streuung gewichtet größere Rußpartikel stärker (vgl. Kapitel 2.1). Zu erkennen ist zudem die deutlich stärkere Abschwächung des 532 nm Laserlichtblattes in den Rayleigh-Aufnahmen. Die Abbildung verdeutlicht den Umfang des in den durchgeführten Experimenten gewonnenen Datensatzes. Alle in dieser Arbeit beschriebenen Messungen wurden durch jeweils 50 simultane Einzelmessungen auf drei Lichtschnittpositionen für alle Zeitschritte von 0,5 ms bis 6,0–9,0 ms und unter Variation einer Vielzahl experimenteller Parameter durchgeführt.

Die Kombination von Rayleigh-Streuung und LII ermöglichte eine zeitliche Studie der Sprayverdampfung, Zündung und Rußbildung (Abbildung 5.19 und Abbildung 5.20). Vor der Zündung lässt sich die Treibstoffdampfverteilung verfolgen, wie sie bereits in Abschnitt 5.3.1 beschrieben wurde. Das Einsetzen der Rußbildung bei 2,0 ms wird in den Rayleigh- und LII-Aufnahmen gleichzeitig detektiert. Beide Aufnahmen zeigen fortan ausschließlich Ruß an.

Die Empfindlichkeit der Rayleigh-Kamera musste mit Einsetzen der Rußbildung reduziert werden, um Sättigungseffekte zu vermeiden.

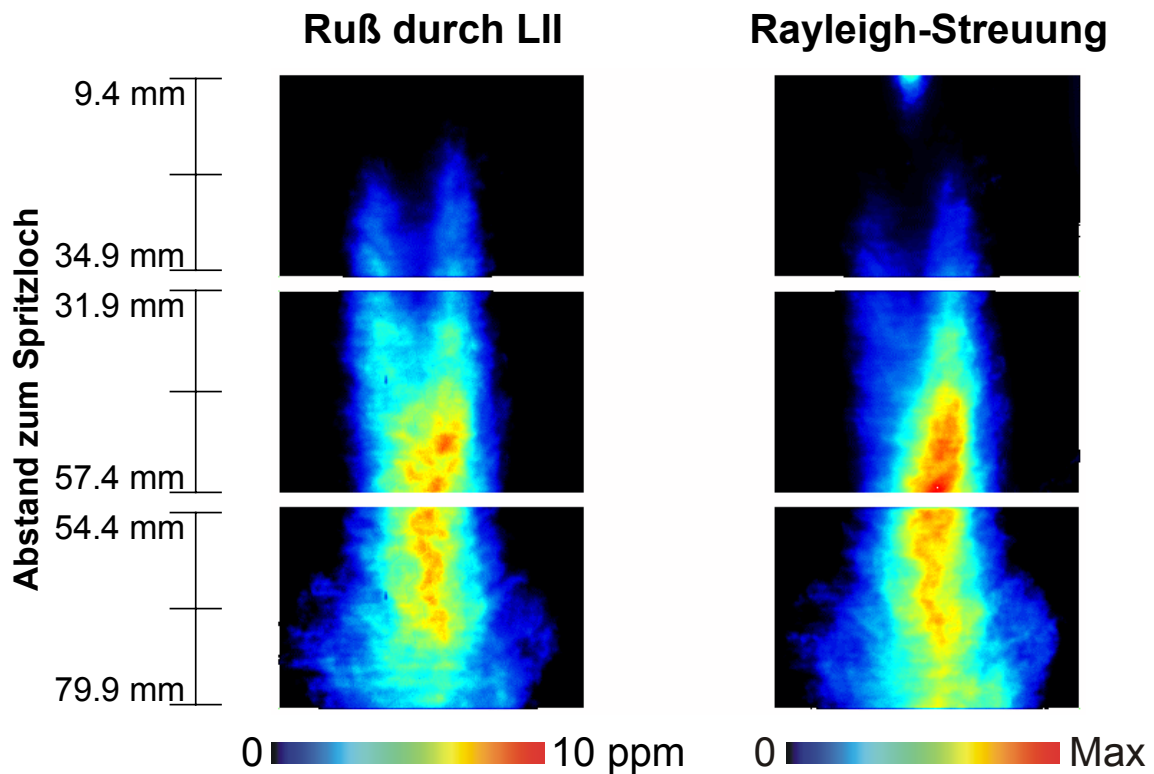


Abbildung 5.18: Quasi-stationäre Diffusionsflamme in simultaner Abbildung von Rußvolumenbruch (LII, links) und elastischer Rayleigh-Lichtstreuung an Ruß (rechts) unter Referenzbedingungen. Gezeigt sind alle drei Lichtschnittspositionen. $T_{gas} = 720$ K, $p_{inj} = 1200$ bar, $p_{gas} = 73$ bar, $t = 3,0$ ms nach Beginn der Injektion. Die Längenskala gibt den Abstand zur Einspritzdüse an. Der Rußvolumenbruch wurde quantitativ bestimmt. Die Laserstrahlen kommen von rechts.

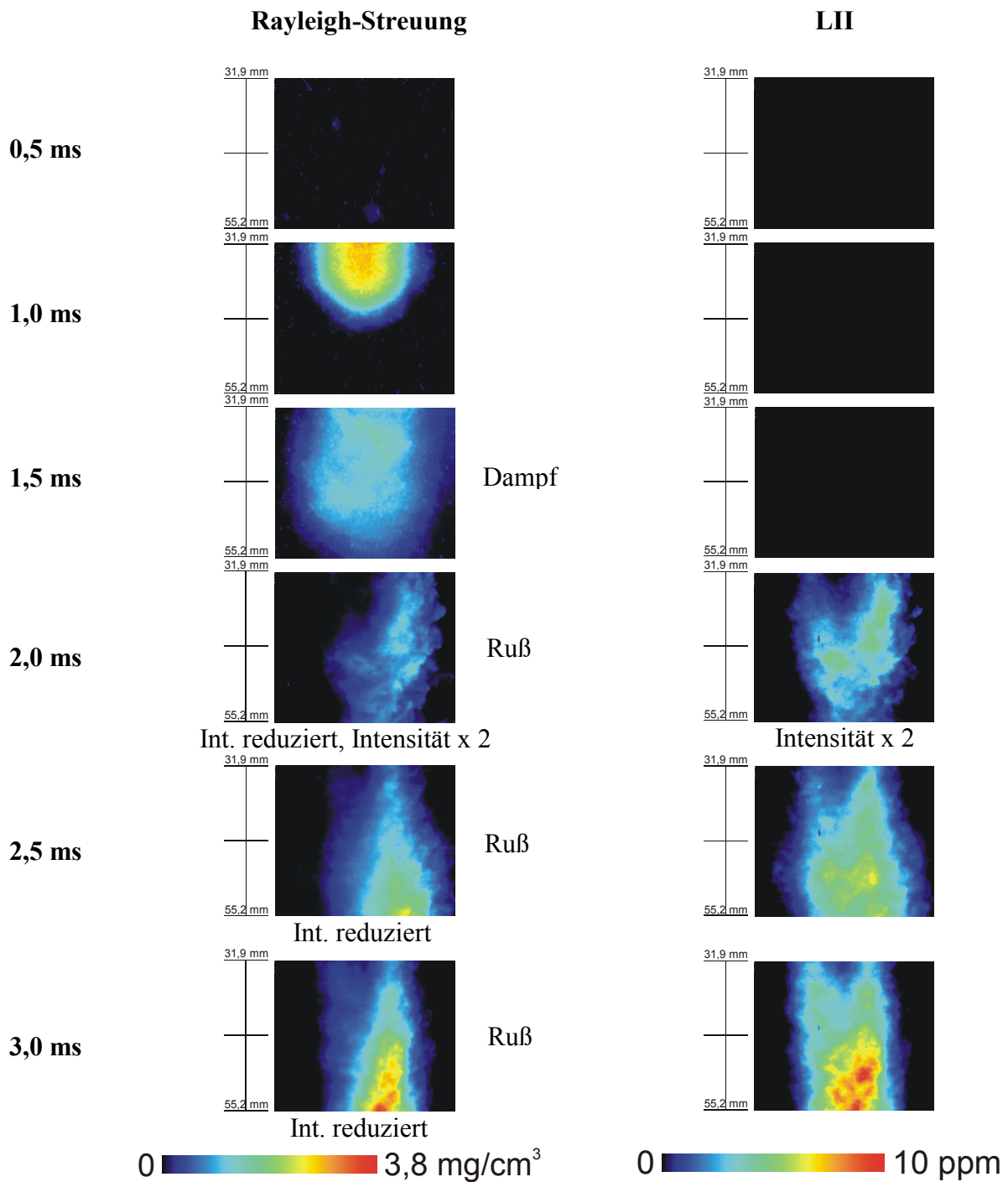


Abbildung 5.19: Zeitlicher Verlauf von Sprayverdampfung, Zündung und Rußbildung des Dieselsprays unter Referenzbedingungen (Teil 1). Dargestellt sind Zeitschritte von 0,5 ms bis 3,0 ms nach Beginn der Injektion. Die Rayleigh-Farbskala ist gültig für Treibstoffdampf vor der Zündung bis ca. 2,0 ms.

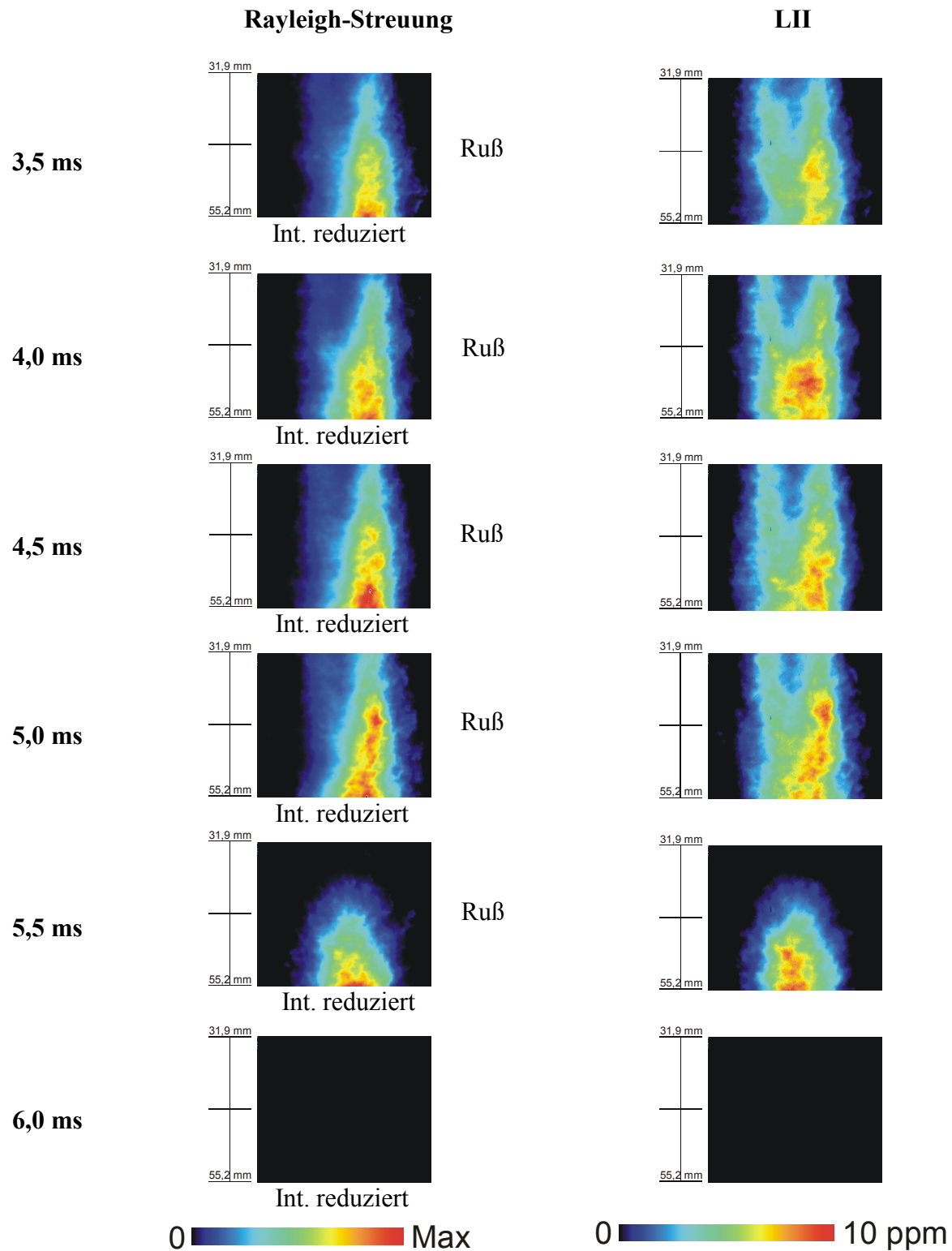


Abbildung 5.20: Zeitlicher Verlauf von Sprayverdampfung, Zündung und Rußbildung des Dieselsprays unter Referenzbedingungen (Teil 2). Dargestellt sind Zeitschritte von 3,5 ms bis 6,0 ms nach Beginn der Injektion.

Simultane Rayleigh- und LII-Bilder von Ruß können zur Berechnung des Rußpartikelgrößenparameters D_{63} gemäß Gleichung 4.10 herangezogen werden. Abbildung 5.21 zeigt eine Zunahme der Rußpartikelgröße und des Rußvolumenbruchs sowohl zum Rand des Sprays hin als auch in Ausbreitungsrichtung des Sprays nach unten. Dieser Befund steht im Einklang mit gängigen konzeptionellen Dieselspraymodellen (vgl. Kapitel 2.4). Nur eine Sprayhälfte konnte ausgewertet werden, da in den Rayleigh-Streubildern die lokale Laserenergie an der Austrittsseite des Lasers stark abgeschwächt war. Die in Rayleigh- und LII-Bildern in Ausbreitungsrichtung des Lasers unterschiedlich stark abfallende Laserenergie verursacht einen zusätzlichen, scheinbaren Abfall des Parameters D_{63} parallel zur Laserrichtung. Dieser Gradient wird jedoch durch den Exponenten in Gleichung 4.10 gedämpft und ist verglichen mit dem tatsächlichen Abfall der Rußpartikelgröße von untergeordneter Bedeutung. Die in Abbildung 5.21 gezeigten Mittelwertbilder sind soweit möglich gemäß Abschnitt 4.3.3 auf solche Absorptionseffekte korrigiert.

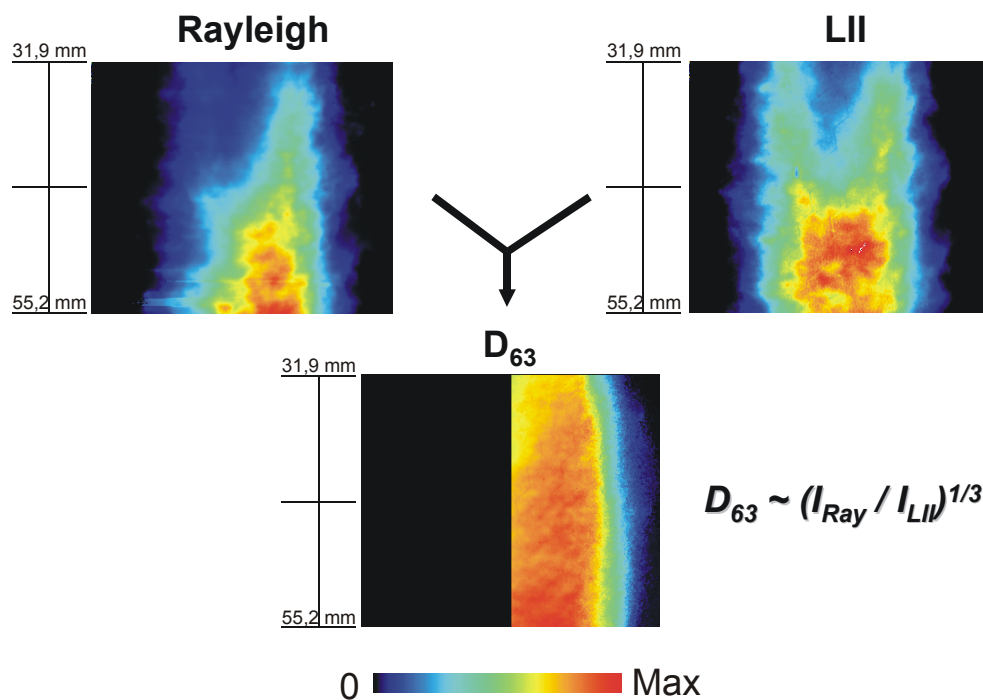


Abbildung 5.21: Generierung des Rußpartikelgrößenparameters D_{63} aus simultanen LII und Rayleigh-Signalen am Beispiel einer Messung unter Referenzbedingungen 4,0 ms nach Injektionsbeginn. Absorptionseffekte in den LII- und Rayleigh-Bildern wurden gemäß Abschnitt 4.3.3 korrigiert.

5.5 Zündprozesse

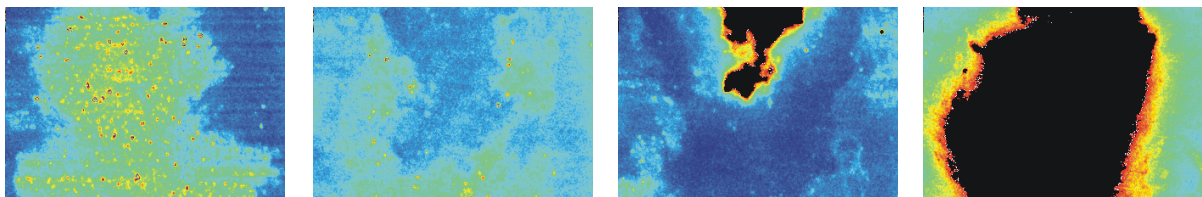
Die bisherigen Betrachtungen in den obigen Kapitel beschränkten sich vornehmlich auf die Auswertung von Mittelwertbildern. Um die erste, kalte und zweite, heiße Zündung des Dieselsprays zu beobachten, ist jedoch eine vertiefende Einzelbildanalyse erforderlich.

Die kalte Verbrennung setzte nach den Befunden aus der spektral aufgelösten Untersuchung des Dieselsprays (Kapitel 5.2) bereits kurz nach der Injektion ein. Es ließ sich in reinem und dotiertem *n*-Decan ein Flammeigenleuchten um 450 nm feststellen, das auf Formaldehyd und CH zurückgeführt werden kann. Die Umsetzung von Kraftstoff in der kalten Verbrennung führt zu einer Verringerung des Rayleigh-Streuquerschnitts des Kraftstoff-Luft-Gemisches. Zu frühen Zeiten unmittelbar nach der Injektion ist in den Rayleigh-Bildern keine kalte Verbrennung zu erkennen (vgl. Einzelbilder in Abbildung 5.14). Es treten lediglich kleinräumige Signalminima am Sprayrand auf, die durch Einmischung von Umgebungsluft entstehen (siehe oben). Kleinräumige Signalminima dieser Art sind auch noch bei späten Zeitpunkten nahe der Injektionsdüse zu beobachten. Angezeigt wird die kalte Verbrennung daher zunächst allein durch die spektralen Untersuchungen in Kapitel 5.2. Ist die Spraypropagation dagegen weiter fortgeschritten, konnten ausgeprägte, großflächige Signalminima im Zentrum des Sprays ausgemacht werden.

Abbildung 5.22 zeigt den Übergang von kalter zu heißer Verbrennung an simultan aufgenommenen Rayleigh- und LII-Bildern. Die Abbildung besteht aus Grenzbildern kurz vor und kurz nach Beginn der heißen Zündung. In dieser Messreihe finden sich Bilder ohne erkennbare chemische Reaktion (Bild A). Daneben traten unter identischen Bedingungen auch großflächige Signalminima im Zentrum des Sprays auf (Bild B). Zur Korrektur dieser Aufnahmen auf Interferenzen durch Flammeneigenleuchten wurden wie in allen anderen Experimenten dieser Arbeit Bilder ohne Laseranregung im selben Detektionskanal um 532 nm aufgenommen (vgl. Kapitel 3.5). Diese Korrekturbilder zeigten (wenn auch naturgemäß mit niedriger Intensität) an derselben Position und mit der gleichen Häufigkeit ein Flammeneigenleuchten, genau dort wo sich die Signalminima in den laserangeregten Rayleigh-Streulichtbildern zeigten. Durch seine Intensität ließ sich dieses Lumineszenzsignal vom Eigenleuchten von Ruß, wie es nach der heißen Zündung auftritt, abgrenzen. Kombiniert man die gewonnenen spektroskopischen Befunde, die zweidimensionalen Abbildungen des Flammeneigenleuchtens und die zeitliche Größenzunahme und Struktur der Streulichtminima, so lässt sich in Bild B

das Vorliegen einer kalten Verbrennungszone vermuten. Alternativ lässt sich das Signalminimum in Bild B jedoch auch durch das Einsetzen der heißen Verbrennung interpretieren. Dafür spricht, dass die Signalintensitätsgradienten steil sind und dass die heiße Zündung der Rußbildung zeitlich vorausgeht [148]. Abbildung 5.22 zeigt weiterhin die beginnende Rußbildung in der heißen Verbrennungsphase. Dabei fanden sich in dieser Messserie Bilder, in denen gleichzeitig Ruß und Treibstoffdampf erkennbar sind (Bild C). Ist die Verbrennung zeitlich weiter fortgeschritten, so dominiert allein Ruß das detektierte Streulichtsignal (Bild D). Simultan aufgezeichnete LII-Aufnahmen bildeten selektiv Ruß ab (Abbildung unten) und dokumentieren das Auftreten von Ruß im dritten und vierten Bild der Abbildung. Der Beginn der Rußbildung erfolgte an Zufallspositionen, er wurde jedoch immer nur im Bereich der vorausgehenden kalten Verbrennung beobachtet.

Elastische Streuung: Ruß und Treibstoffdampf



Laserinduzierte Inkandescenz: Ruß



A

B

C

D

Abbildung 5.22: Übergang von kalter zu heißer Verbrennung abgebildet durch simultan aufgenommene Rayleigh- und LII-Einzelbilder bei $T_{gas} = 755$ K, $p_{inj} = 800$ bar, $p_{gas} = 73$ bar, $t = 2,5$ ms, Position 2.

Die Formaldehydbildung (HCHO) ist ein guter Indikator für das Vorliegen eines kalten Verbrennungsprozesses. HCHO wird in der kalten Verbrennung in hoher Konzentration gebildet und mit Beginn der heißen Verbrennung rasch abgebaut. Frühere Abbildungen von Selbstzündungsprozessen in *n*-Heptan/*iso*-Octan-Kraftstoff [31] zeigten experimentell eine stetige Zunahme der Formaldehydkonzentration während der kalten Verbrennung bis zum Beginn der heißen Verbrennung unter gleichzeitiger Abnahme der Kraftstoffkonzentration. Modellrechnungen zur Formaldehydbildung in *n*-Decan Sprays unter den vorliegenden Versuchsbedingungen bestätigen diese Kinetik [149]. In der Simulation wird das Einsetzen der HCHO-Bildung unter den Versuchsbedingungen dieser Arbeit schon kurz nach der Einspritzung vorausgesagt. Zum Zeitpunkt der heißen Zündung unter Referenzbedingungen wurde eine HCHO-Konzentration von etwa einem Massenprozent berechnet. Eine Konzentration dieser Größenordnung lässt sich auch durch Anregung einer vergleichsweise schwachen Absorptionsbande von HCHO bei 355 nm abbilden [31]. Auch die spektral aufgelösten Messungen des Flammeneigenleuchtens in Kapitel 5.2 deuteten auf eine frühe Formaldehydbildung hin. Simultan zu den Tracer-LIF Experimenten wurde daher Formaldehyd-LIF bei 355 nm angeregt und zweidimensional abgebildet. Der experimentelle Aufbau dieses Experiments wurde in Kapitel 3.5, die Auswertung der Bilder in Kapitel 4.6 beschrieben.

Abbildung 5.23 zeigt simultane Aufnahmen unter 355 nm und 276 nm Anregung. Nicht nur Formaldehyd, sondern ebenfalls der dotierte Kraftstoff emittierte nach Anregung bei 355 nm ein LIF-Signal um 400 nm. Reines 5-Nonanon besitzt bei 355 nm nur einen sehr kleinen Absorptionsquerschnitt (vgl. Abbildung 5.9). Vermutlich wurden jedoch thermische Zersetzungsprodukte angeregt. Anhand von Abbildungen eines ungezündetes Kraftstoffspray unter reduzierter Temperatur von 646 K ließ sich der im brennenden Spray detektierte HCHO-LIF-Anteil abschätzen. Die HCHO-Bildung ist im Temperaturbereich von 620 bis 660 K nach [32] auf relativ niedrigem Niveau konstant und steigt bei einer Temperaturerhöhung auf 790 K um etwa eine Größenordnung an. Die Gesamtpopulation der Schwingungs- und Rotationszustände, aus denen die elektronische Anregung des HCHO erfolgt, und damit näherungsweise die detektierbare HCHO-LIF-Signalintensität nimmt dagegen beim Übergang von 646 K nach 720 K nach [150] um ca. 22% ab. Insgesamt ist also beim Übergang von 646 K auf 720 K mit einer starken Zunahme des HCHO-LIF-Signals zu rechnen. Die LIF-Emissionsstärke des Kraftstoffmarkers wird nach Abbildung 5.7 sowohl bei 646 K als auch bei 720 K im selben

Ausmaß durch thermische Zersetzung reduziert. Das Spray besitzt jedoch unterschiedliche Verdampfungseigenschaften bei den beiden betrachteten Temperaturen, was zu verschiedenen lokalen Treibstoffkonzentrationen führen kann. Näherungsweise können diese jedoch vernachlässigt werden. Man kann also annehmen, dass das bei 646 K detektierte Signal allein durch Tracer-LIF zustande kommt. Bei 720 K werden HCHO-LIF *und* Tracer-LIF detektiert. Vergleicht man die LIF-Signalintensitäten unter beiden Messbedingungen, so ergibt sich, dass die in Abbildung 5.23 links dargestellten LIF-Bilder nach 355 nm Anregung zu ca. 40% aus HCHO-LIF und zu ca. 60% aus Tracer-LIF bestehen. Auch weisen verschiedene Strukturen in den Bildern der Abbildung links und rechts auf einen Überlapp von LIF-Emissionen beider Spezies hin. Ein Experiment in reiner Stickstoffumgebung, das eine genauere Quantifizierung der Signalanteile erlauben würde, lag außerhalb der technischen Möglichkeiten der Göteborger Versuchszelle.

In der heißen Verbrennungsphase ab ca. 2,5 ms sind auf beiden Anregungs- und Detektionskanälen PAH-LIF-Emissionen zu beobachten. Auch ein Signalanteil von 355 nm angeregter LII-Emission ist nach einem Vergleich der hier angewandten Detektionsempfindlichkeit (Bildverstärkung), des wellenlängenabhängigen Absorptionsquerschnitts von Ruß und des Detektionsfilters mit den bei 1064 nm angeregten LII-Messungen denkbar.