

**Untersuchung  
der zeitlichen Entwicklung von Klopffzentren  
im Endgas eines Zweitakt – Ottomotors  
mittels zweidimensionaler laserinduzierter  
Fluoreszenz von Formaldehyd**

Von der Fakultät Energietechnik der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines  
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)  
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Bernhard Bäuerle

geb. in Stuttgart

Tag der Einreichung: 20.10.1999  
Tag der mündlichen Prüfung: 21.07.2000

Hauptberichter: Prof. Dr. Dr. h.c. J. Warnatz  
Mitberichter: Prof. Dr.-Ing. D. Brüggemann  
Prof. Dr. rer. nat. habil. U. Maas

Institut für Technische Verbrennung  
Universität Stuttgart  
2001



# Danksagung

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. J. Warnatz danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Institut durchzuführen, sein Interesse, das er der Arbeit entgegengebracht hat und nicht zuletzt für seine große Geduld.

Herrn Prof. Dr. U. Maas danke ich für die kritische Durchsicht der Arbeit, seine Anregungen und die fruchtbaren Diskussionen sowie für seine Bereitschaft zur Übernahme des Mitberichts.

Weiterer Dank gebührt Prof. Dr. D. Brüggemann für seine spontane Bereitschaft den Mitbericht zu übernehmen.

Besonderen Dank möchte ich Herrn Dr. A. Dreizler für seine engagierte Durchsicht des Manuskripts, seine vielen hilfreichen Hinweise und seine stete Diskussionsbereitschaft aussprechen.

Herrn Dr.-Ing. F. Hoffmann danke ich zunächst für die Möglichkeit, über meine Diplomarbeit den Einstieg in dieses spannende Thema der Verbrennungsforschung bekommen zu haben. Seine Begeisterungsfähigkeit, Geduld und stete Diskussionsbereitschaft haben das Arbeitsklima und die Fortschritte der Arbeit insbesondere in der schwierigen Anfangsphase positiv beeinflusst und auf diese Weise entscheidend zum Erfolg beigetragen.

Die hohe Einsatzbereitschaft und Kompetenz von Herrn E. Kull brachten der Arbeit im Rahmen seiner Diplomarbeit neue Impulse. Ihm sei an dieser Stelle nochmals für sein außergewöhnliches Engagement gedankt.

Ebenso möchte ich mich an dieser Stelle für die Beiträge der zahlreichen Studien- und Diplomarbeiter bedanken, die insbesondere in der Aufbauphase wertvolle Hilfe leisteten.

Dem Werkstattmeister Herrn H. Buck und seinen Hilfskräften Herrn L. Jülicher und Herrn A. Merz sei für ihre wertvollen Ratschläge bei der Realisierung der Versuchsaufbauten gedankt.

Meinen Eltern danke ich dafür, daß sie mir durch ihre großzügige Unterstützung während meines Studiums diesen Weg ermöglicht haben.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Familie insbesondere für ihre Geduld bei der Fertigstellung der Arbeit sowie ihre motivierende Unterstützung während der gesamten Zeit recht herzlich bedanken.



# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen im Text	iii
Abkürzungen im Literaturverzeichnis	iv
Symbolverzeichnis	v
Abbildungsverzeichnis	xi
Tabellenverzeichnis	xii
Zusammenfassung	xiii
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Motorklopfen</b>	<b>5</b>
2.1 Selbstzündung von Kohlenwasserstoff-Luft-Gemischen . . . . .	6
2.2 Exotherme Zentren . . . . .	18
2.2.1 Charakter Exothermer Zentren . . . . .	19
2.2.2 Flammenausbreitung nach einer Selbstzündung . . . . .	22
2.2.3 Detonationswellen und Rückwirkung von Druck- und Stoßwellen auf Flammenfronten . . . . .	27
2.2.4 Kraftstoffeinfluß auf die Selbstzündung und den sich anschließenden Verbrennungsvorgang . . . . .	30
2.3 Motorschäden . . . . .	35
<b>3 Physikalische Grundlagen für Spektroskopie und Laser</b>	<b>40</b>

<b>4</b>	<b>Der Formaldehyd</b>	<b>53</b>
4.1	Formaldehyd als Zwischenprodukt der Verbrennung . . . . .	54
4.2	Eigenschaften des Formaldehyds . . . . .	58
4.3	Spektroskopische Eigenschaften . . . . .	60
<b>5</b>	<b>Versuchsaufbau</b>	<b>67</b>
5.1	Doppelschußexperimente . . . . .	67
5.2	Fluoreszenz-Spektrum aus dem Motor . . . . .	79
<b>6</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>82</b>
6.1	Voruntersuchungen . . . . .	82
6.2	Doppelschußuntersuchungen am klopfenden Motor . . . . .	88
6.3	Diskussion . . . . .	114
<b>7</b>	<b>Ausblick</b>	<b>119</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>121</b>
	<b>Anhang</b>	<b>133</b>
	Anhang 1 . . . . .	133
	Anhang 2 . . . . .	143
	Anhang 3 . . . . .	144
	Anhang 4 . . . . .	146
	Anhang 5 . . . . .	147

## Abkürzungen im Text

CARS	Coherent Anti-Stokes Raman Scattering
CCD	Charge Coupled Device
CCIR	Comité Consultatif International des Radiodiffusion
CSTR	Continuous-Flow Stirred Tank Reactor
DDT	Deflagration-to-Detonation Transition
ETC	Exothermic Centre
HT	Hochtemperatur
ICCD	Intensified Charge Coupled Device
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
i. a.	im allgemeinen
i. d. R.	in der Regel
IR	Infrarot
JSR	Jet Stirred Reactor
KW	Kurbelwinkel, Kohlenwasserstoff
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenz
MCP	Micro Channel Plate
MO	Molekülorbital
NACA	National Advisory Committee for Aeronautics
NT	Niedertemperatur
NTC	Negative Temperature Coefficient (of Rate of Reaction)
ÖPNV	Öffentlicher Personen-Nahverkehr
OT	oberer Totpunkt
OZ	Oktanzahl
p. a.	per annum
PRF	Primary Reference Fuel
RCM	Rapid Compression Machine
REM	Rasterelektronenmikroskop
ROZ	Research Oktanzahl
t	Tonne
UV	Ultraviolett
VUV	Vakuumultraviolett
z. T.	zum Teil
ZZP	Zündzeitpunkt
°KW <sub>n</sub> OT	Grad Kurbelwinkel nach oberem Totpunkt
°KW <sub>v</sub> OT	Grad Kurbelwinkel vor oberem Totpunkt

## Abkürzungen im Literaturverzeichnis

Appl. Spectr.	Applied Spectroscopy
ATZ	Automobiltechnische Zeitschrift
Auto. Eng.	Automobile Engineering
Ber. Bunsenges. Phys. Chem.	Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie
Chem. Phys. Letters	Chemical Physics Letters
Chem. Rev.	Chemical Reviews
Combust. and Flame	Combustion and Flame
Combust. Sci. and Techn.	Combustion Science and Technology
FVV	Forschungsvereinigung Verbrennungskraftmaschinen
Ind. (and) Eng. Chem.	Industrial and Engineering Chemistry
Ind. Eng. Chem.	Industrial Engineering Chemistry
Inst. f. Techn. Verbr.	Institut für Technische Verbrennung
Jou. Appl. Phys.	Journal of Applied Physics
Jou. Chem. Phys.	Journal of Chemical Physics
Jou. Molec. Spectr.	Journal of Molecular Spectroscopy
Jou. Phys. Chem.	Journal of Physical Chemistry
Jou. Soc. Auto. Eng.	Journal of the Society of Automotive Engineering
MTZ	Motortechnische Zeitschrift
Phil. Trans. R. Soc. Lond.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London
Phys. Rev.	Physics Reviews
Prog. Energy Combust. Sci.	Progress in Energy and Combustion Sciences
Progr. in Astronautics and Aeronautics	Progress in Astronautics and Aeronautics
SAE	Society of Automotive Engineering
SFB	Sonderforschungsbereich
(n <sup>th</sup> ) Symp. (Int.) Combust.	(n <sup>th</sup> ) Symposium (International) on Combustion
Trans. Faraday Soc.	Transactions of the Faraday Society
Zeitsch. f. Phys.	Zeitschrift für Physik
Zeitschr. f. Physikal. Chemie	Zeitschrift für Physikalische Chemie

# Symbolverzeichnis

## Lateinische Buchstaben

$a$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Schallgeschwindigkeit (lokal)
$a_0$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Schallgeschwindigkeit (temperaturabhängig)
$A$	$\text{s}^{-1}$	präexponentieller Kollisionsfaktor
$A$	1	Absorption
$c$	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	Konzentration
$\hat{c}_p$	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	spezifische Wärmekapazität
$c_0$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Vakuumlichtgeschwindigkeit
$d$	m	Atom/Moleküldurchmesser
$d$	m	Schichtdicke
$D$	mm	Durchmesser
$D_a$	mm	Außendurchmesser
$D_{cl}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	„klassische“ Detonationsgeschwindigkeit
$D_i$	mm	Innendurchmesser
$E$	J	Photonen- oder Quantenenergie
$\vec{E}$	$\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$	elektrische Feldstärke
$E_a$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Aktivierungsenergie (in der exothermen Phase einer Selbstzündung)
$E_\delta$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	Aktivierungsenergie (in der Zündverzugsphase)
$\Delta E$	J	Energiedifferenz
$\Delta E_{Elektr}$	J	Energie zur elektronischen Anregung eines Moleküls
$\Delta E_{ges}$	J	Gesamtenergie zur Anregung eines Moleküls
$\Delta E_{Rot}$	J	Energie zur Rotationsanregung eines Moleküls
$\Delta E_{Vibr}$	J	Energie zur Schwingungsanregung eines Moleküls
$f$	1	Oszillatorstärke
$f_0$	$\text{s}^{-1}$	Eigenfrequenz
$F$	1	Korrekturfaktor
$F$	1	Linienformfunktion
$F_n$	1	Linienformfunktion für natürliche Linienverbreiterung
$F_d$	1	Linienformfunktion für Dopplerverbreiterung
$g$	$\text{m}^{-1}$	Verstärkungskoeffizient
$G$	1	Verstärkungsfaktor
$Gw$	1	Grauwert
$h$	$\text{J}\cdot\text{s}$	Plancksches Wirkungsquantum
$\tilde{h}_i$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	spezifische Enthalpie der Spezies $i$
$\vec{H}$	$\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$	magnetische Feldstärke
$I$	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$	Intensität des Lichts
$I$	$\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$	Energiestromdichte des Lichts
$I_A$	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$	absorbierte Intensität
$I_E$	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$	emittierte Intensität
$I_0$	$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$	Ausgangsintensität eines Lichtstrahls

$k$	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	Boltzmann-Konstante
$k$	$\text{s}^{-1}$	Geschwindigkeitskoeffizient einer Reaktion 1. Ordnung
$k_A$	$\text{s}^{-1}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Absorption
$k_D$	$\text{s}^{-1}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Desaktivierung
$k_E$	$\text{s}^{-1}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Emission
$k_Q$	$\text{s}^{-1}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Löschung
$\bar{l}$	m	mittlere freie Weglänge
$\dot{L}$	$\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$	Wärmeverlustleistung
$m$	kg	Atom/Molekülmasse
$[M]$	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	Konzentration eines Moleküls im Grundzustand
$[M^*]$	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	Konzentration eines Moleküls im angeregten Zustand
$N_1$	$\text{m}^{-3}$	Atom/Moleküldichte im Grundzustand
$N_2$	$\text{m}^{-3}$	Atom/Moleküldichte im angeregten Zustand
$p$	bar, $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$	Druck
$p_{CJ}$	bar, $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$	Enddruck einer „klassischen“ Detonation
$p_v$	bar, $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$	Enddruck einer Verbrennung bei konstantem Volumen
$\dot{P}$	$\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$	Kompressionsgeschwindigkeit
$q_{amb}$	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$	spezifischer Energieverlust an die Umgebung
$q_{ex}$	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$	spezifische exotherme Energie
$q_{ex,h}$	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$	spezifische exotherme Enthalpie
$q_E$	1	relative Fluoreszenzquantenausbeute (mit Löscher)
$q_E^0$	1	relative Fluoreszenzquantenausbeute (ohne Löscher)
$\dot{Q}$	$\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$	Energiefreisetzungsgeschwindigkeit
$[Q]$	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	Konzentration eines Löschers
$r$	m	Abstand zweier Atome/Moleküle
$R$	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	universelle Gaskonstante
$t$	s	Zeit
$T$	K	absolute Temperatur
$u$	$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$	spezifische innere Energie
$u_{CJ}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Chapman-Jouguet-Geschwindigkeit
$u_{fl}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Flammenfrontgeschwindigkeit
$u_{sp}$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	spontane Brenngeschwindigkeit
$v$	$\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1}$	spezifisches Volumen
$v_c$	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	Geschwindigkeit einer Selbstzündungswelle
$x$	m	Schichtdicke
$X_i$	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	Konzentration der Spezies i
$Z$	$\text{s}^{-1}$	Stoßzahl

## Griechische Buchstaben

$\alpha$	$\text{m}^{-1}$	Absorptionskoeffizient
$\delta$	s	Pulsdauer
$\varepsilon$	$\text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$	Absorptionskoeffizient
$\varepsilon$	1	relative Dielektrizitätszahl
$\varepsilon_0$	$\text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	Influenzkonstante
$\kappa$	1	Adiabatexponent
$\lambda$	1	Luftverhältnis
$\lambda$	m, nm	Lichtwellenlänge
$\mu$	1	relative Permeabilität
$\mu_0$	$\text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	Induktionskonstante
$\nu$	$\text{s}^{-1}$	Frequenz des Lichts
$\nu_{12}$	$\text{s}^{-1}$	Frequenz einer Einphotonen-Resonanz
$\delta\nu$	$\text{s}^{-1}$	Bandbreite einer Spektrallinie
$\delta\nu_{\text{D}}$	$\text{s}^{-1}$	Dopplerverbreiterung
$\delta\nu_{\text{S}}$	$\text{s}^{-1}$	Stoßverbreiterung
$\rho$	$\text{J} \cdot \text{m}^{-3}$	Energie-, Strahlungsdichte
$\sigma$	$\text{m}^2$	Wirkungsquerschnitt (allgemein)
$\sigma_0$	$\text{m}^2$	Wirkungsquerschnitt bei der Resonanzfrequenz
$\sigma_{12}$	$\text{m}^2$	Wirkungsquerschnitt für Absorption
$\sigma_{21}$	$\text{m}^2$	Wirkungsquerschnitt für Emission
$\tau$	s	mittlere Lebensdauer eines angeregten Zustands
$\tau$	s	stoßfreie Zeit
$\tau_{\text{DDT}}$	s	Zeit, die vergeht, bis sich der DDT-Übergang ankündigt
$\tau_{\text{E}}$	s	experimentell ermittelte Lebensdauer
$\tau_{\text{i}}$	s	Zündverzugszeit
$\tau_{\text{S}}$	s	Stoßzeit
$\tau_{\text{S}}$	s	Dauer eines Wellenzuges, der bei einem Stoß entsteht
$\tau_1$	s	Lebensdauer eines unteren Niveaus
$\tau_1$	s	Zeitintervall bis zum Auftreten eines leichten Druckanstiegs sowie eines ersten kurzen Emissionspeaks in der CH-Bande
$\tau_2$	s	Lebensdauer eines oberen Niveaus
$\tau_{1st\text{Kernel}}$	s	Zeit, die vergeht, bis ein erster (heißer) Flammenkern sichtbar wird
$\Delta\tau$	s	Zeitintervall
$\varphi$	$\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	Photonenstromdichte
$\Phi$	$\text{m}^{-3}$	Photonendichte
$\omega_0$	$\text{s}^{-1}$	Eigenfrequenz ( $2\pi \cdot f_0$ )

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Zukünftige Entwicklung der Emissionen im Pkw-Bereich (aus [3]) . . .	2
2.1	Explosionsdiagramm für Kohlenwasserstoffe (schematisch; aus [22]) . .	9
2.2	Zündverzugszeit einer stöchiometrischen n-Heptan-Luft-Mischung bei unterschiedlichen Drücken (3 bar oben, 13,6 bar mitte, 40 bar unten) in Abhängigkeit der inversen Temperatur (aus [33]) . . . . .	10
2.3	Schematischer Druckverlauf bei 2-Stufen-Zündung in einer RCM (aus [24]) . . . . .	11
2.4	Schematische Darstellung eines geschleppten Zyklus' ohne Zündung und eines Zyklus mit Kompressionszündung (aus [24]) . . . . .	11
2.5	Hierarchische Struktur der globalen Wechselbeziehungen zwischen Oxidationsmechanismen einfacher Kohlenwasserstoff-Kraftstoffe (aus [21])	12
2.6	Für Ottomotoren typische Umschlagpunkte von Temperatur- und Druckverläufen, die zum Klopfen führen (aus [17]) . . . . .	14
2.7	Iso-Oktan- über n-Heptan-Oxidation in einem Jet-Stirred Reactor (JSR) bei Stöchiometrie und einem Druck von 10 atm (aus [32]) . . . .	17
2.8	Zusammenhänge zwischen ROZ und maximalen CO- und CO <sub>2</sub> -Molenanteilen gemessen in einem JSR unterhalb 750 K bei 10 atm (aus [32]) . .	18
2.9	Zeitliche Entwicklung eines exothermen Zentrums (aus [43]) . . . . .	19
2.10	Druck - spezif. Volumen und Temperatur - Entropie - Diagramme der beiden Seiten der Grenze eines expandierenden ETCs; K = Kern, S = Umgebung (aus [43]) . . . . .	21
2.11	Druck-, Temperatur- und Dichteprofile für eine typische eindimensionale Detonationswelle mit stoßwellenfixiertem Bezugssystem. Die Stoßwelle ist als mathematische Diskontinuität abgebildet (ohne Maßstab; aus [54]) . . . . .	27
2.12	Reaktionszonendicke $D_3$ als Funktion des Anfangsdruckes $P_1$ für ein H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> -System bei unterschiedlichen Anfangstemperaturen berechnet mit der Redlich-Kwong-Zustandsgleichung (aus [54]) . . . . .	28

2.13	Zündverzugszeiten über der inversen Temperatur für iso-Oktan-n-Heptan-Gemische; $\lambda = 1$ , $p = 40 \pm 2$ bar (aus [59]) . . . . .	32
2.14	Zeitdifferenz zwischen DDT-Zündverzug und Bildung eines ersten Zündkerns ( $\tau_i = \Delta\tau = \tau_{DDT} - \tau_{1stKernel}$ ) über der inversen Temperatur für PRF-Kraftstoffe und deren Gemische; $\lambda = 1$ , $p = 40 \pm 2$ bar (aus [59]) .	33
2.15	Sensitivität $(d\tau_i/dT)_p$ , ermittelt aus gemessenen Werten von $\tau_{DDT}$ (aus [59]) . . . . .	34
2.16	Kolben eines 2-Takt-Motors mit erosionsartigem Schaden (aus [66]) . .	36
2.17	Kolben mit Klopfschaden; demontiert nach starken Blow-By-Verlusten (aus [66]) . . . . .	37
2.18	Metallographische Schliffe aus geschädigtem Kolben (aus [70]) . . . . .	38
2.19	Elektronenmikroskopische Aufnahme von Mikrorißbildung in erodierter Zone (aus [70]) . . . . .	38
3.1	Energietermschema absorbierender und desaktivierender Übergänge mit Geschwindigkeitskoeffizienten; Spinzustand durch Pfeile symbolisiert (aus [79]) . . . . .	43
4.1	Strukturformel des Formaldehyd mit eingezeichneten Atomabständen und Bindungswinkeln für den Grundzustand . . . . .	59
4.2	Schematische Darstellung der Lage der Absorptionsbanden von Formaldehyd (aus [95]) . . . . .	61
4.3	Absorptionsspektrum des Formaldehyds mit einigen eingezeichneten Bandenursprüngen (aus [101]) . . . . .	62
4.4	Molekülorbital-Diagramm von Formaldehyd (aus [104]) . . . . .	63
4.5	Die sechs Schwingungsformen des Formaldehyds im $\tilde{X}^1A_2$ Zustand (aus [94]) . . . . .	63
4.6	Lage von Absorptions- und Emissionsspektrum eines Moleküls mit zugehörigen Energieniveaus (schematisch; aus [154]) . . . . .	64
4.7	Fluoreszenzspektrum von Formaldehyd in Luft bei atmosphärischem Druck; $\lambda_{ex} = 354,7$ nm, $c = 2$ mg $H_2CO \cdot l^{-1}$ (aus [107]) . . . . .	65
5.1	Schematischer Versuchsaufbau für 2D-LIF Doppelschuß am klopfenden Motor . . . . .	68
5.2	Abhängigkeit der Verzögerung zwischen Triggersignal und Laserpuls der angelegten Hochspannung . . . . .	69
5.3	Schematische Darstellung des Strahlengangs im Farbstofflaser . . . . .	70

5.4	Skizze des Versuchsmotors mit Anbauteilen; (1) Motor, (2) Zylinder, (3) Schwungrad, (4) starre Kupplung, (5) 4-Quadrantenmaschine, (6) Drehwinkelgeber, (7) flexible Kupplung . . . . .	73
5.5	Schnitt des modifizierten Zylinders und Zylinderkopfes; (1) Zylinderabschlußring, (2) Ringkanal für Wärmeträgeröl, (3) Absolutdruckaufnehmer, (4) Relativdruckaufnehmer, (5) Zündelektrode, (6) Quarzring, (7) Quarzfenster, (8) Spannring . . . . .	74
5.6	Triggerfolge (schematisch); es fehlt die Belegung $T_{01} + 200$ ms zur Unterdrückung dreier Zündfunken . . . . .	79
5.7	Versuchsaufbau zur Aufnahme der Fluoreszenz-Emissionsspektren von Formaldehyd . . . . .	80
5.8	Draufsicht des Monochromators (Typ 2035, McPherson) mit Strahlverlauf	81
6.1	Aufbau der Meßzelle (Halbschnitt); Gleichteile: (1) Stehbolzen, (2) Spannring, (3) Quarzfenster, (4) Quarzring, Neuteile: (5) Sockel, (6) Widerlager; vgl. Abb. 5.5 . . . . .	83
6.2	Druckabhängigkeit der Formaldehydfluoreszenz in sythetischer Luft mit angepaßter Stern-Volmer-Gleichung . . . . .	84
6.3	Berechnete Druck- und Temperaturabhängigkeit der maximalen Rotationslinienbreite von Formaldehyd bei Anregung mit 353,2 nm . . . . .	85
6.4	Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzintensität bei 1 und 10 bar in synthetischer Luft . . . . .	86
6.5	Vergleich von Formaldehydspektren aus [107] (unten) und der Testzelle bei 1 bar (mitte) und bei 11 bar (oben) . . . . .	88
6.6	Emissionsspektren von Formaldehyd im Vergleich: aus dem klopfenden Motor mit $\lambda_{ex} = 353,2$ nm und bei Umgebungsdruck mit $\lambda_{ex} = 354,7$ nm (aus [107]) . . . . .	89
6.7	Falschfarbencodierung für LIF-Aufnahmen . . . . .	89
6.8	2D-Doppelpuls-LIF von Formaldehyd; oberes Bild: 12,0° KW n OT; unteres Bild: 400 $\mu$ s später (14,4° KW n OT) . . . . .	98
6.9	Druckverlauf zu Abb. 6.8 . . . . .	99
6.10	2D-Doppelpuls-LIF von Formaldehyd; oberes Bild: 9,6° KW n OT; unteres Bild: 25 $\mu$ s später (9,75° KW n OT) . . . . .	100
6.11	Druckverlauf zu Abb. 6.10 . . . . .	101
6.12	2D-Doppelpuls-LIF von Formaldehyd; oberes Bild: 9,6° KW n OT; unteres Bild: 50 $\mu$ s später (9,9° KW n OT) . . . . .	102
6.13	Druckverlauf zu Abb. 6.12 . . . . .	103

6.14	2D–Doppelpuls–LIF von Formaldehyd; oberes Bild: 9,6° KW n OT; unteres Bild: 50 $\mu$ s später (9,9° KW n OT) . . . . .	104
6.15	Druckverlauf zu Abb. 6.14 . . . . .	105
6.16	2D–Doppelpuls–LIF von Formaldehyd; oberes Bild: 9,6° KW n OT; unteres Bild: 25 $\mu$ s später (9,75° KW n OT) . . . . .	106
6.17	Druckverlauf zu Abb. 6.16 . . . . .	107
6.18	2D–Doppelpuls–LIF von Formaldehyd; oberes Bild: 9,6° KW n OT; unteres Bild: 25 $\mu$ s später (9,75° KW n OT) . . . . .	108
6.19	Druckverlauf zu Abb. 6.18 . . . . .	109
6.20	2D–Doppelpuls–LIF von Formaldehyd; oberes Bild: 6,0° KW n OT; unteres Bild: 10 $\mu$ s später (6,06° KW n OT) . . . . .	110
6.21	Druckverlauf zu Abb. 6.20 . . . . .	111
6.22	2D–Doppelpuls–LIF von Formaldehyd; oberes Bild: 6,6° KW n OT; unteres Bild: 10 $\mu$ s später (6,66° KW n OT) . . . . .	112
6.23	Druckverlauf zu Abb. 6.22 . . . . .	113
7.1	Schematische Darstellung einer Detonation mit mehreren Stoßfronten .	143
7.2	Spuren von Tripelpunkten in Graphit (aus [72]) . . . . .	143
7.3	Potentialkurven für den Grundzustand und den niedrigsten angeregten Zustand eines zweiatomigen Moleküls mit gleichen Gleichgewichtsabständen in beiden Zuständen (oben li.); zugehöriges typisches Absorptionsspektrum (oben re.); Potentialkurven für den Grundzustand und den niedrigsten angeregten Zustand eines zweiatomigen Moleküls mit größeren Gleichgewichtsabständen im angeregten Zustand (unten li.); zugehöriges typisches Absorptionsspektrum (unten re.) (aus [79]) . . . .	144
7.4	Einbauverhältnisse des Absolutdruckaufnehmers Kistler 4045 A20 . . .	147

# Tabellenverzeichnis

2.1	Lage der Nieder-, Übergangs- und Hochtemperaturbereiche verschiedener Autoren . . . . .	7
2.2	Verbrennungsregime mit zugehöriger Flammengeschwindigkeit und jeweils dominanten Phänomenen (nach [48]) . . . . .	23
3.1	Nomenklaturen der Elektronenübergänge (Absorption); [81] . . . . .	44
3.2	Optische Übergänge und elektronisch angeregte Zustände (aus [79]) . .	44
4.1	Hauptspeziesklassen, die während der Selbstzündungsphase von n-Heptan gebildet werden (aus [39]) . . . . .	55
4.2	Hauptspeziesklassen, die während der Selbstzündungsphase von iso-Oktan gebildet werden (aus [39]) . . . . .	57
4.3	Einige Daten von Formaldehyd (aus [92]) . . . . .	59
4.4	Wirkungen von Formaldehyd beim Menschen nach kurzzeitiger Exposition (aus [92]) . . . . .	60
4.5	Geometrische Daten des Formaldehydmoleküls . . . . .	64

## Zusammenfassung

Das Auftreten klopfender Verbrennung begrenzt bei Otto-Motoren nach wie vor das maximal fahrbare Verdichtungsverhältnis. Auch die Applikation sogenannter Klopfensensoren, die heute zur Standardausrüstung fremdgezündeter Motoren zählen, ändert an diesem Umstand nichts. Da der genaue Ablauf einer klopfenden Verbrennung und die damit zusammenhängenden Phänomene selbst heute noch als nicht restlos geklärt gelten, wird in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe eines zeitlich und örtlich hochauflösenden laserspektroskopischen Verfahrens die zeitliche Entwicklung exothermer Zentren im Endgas näher untersucht. Dazu wird an einem Einzylindermotor, der einen optisch komplett zugänglichen Brennraum besitzt, das Verfahren der zweidimensionalen laserinduzierten Fluoreszenz appliziert. Zur Unterscheidung verbrannter Bereiche von unverbrannten dient Formaldehyd als Nachweisstoff. Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen wird er als Zwischenprodukt während der Niedertemperaturphase im Unverbrannten in starkem Maße gebildet. Bei der anschließenden heißen Verbrennung wird er in der Hochtemperaturphase praktisch schlagartig verbraucht und bildet sich auch im Verbrannten nicht wieder.

In Voruntersuchungen wird mit Hilfe einer Testzelle die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Formaldehydfluoreszenz in synthetischer Luft untersucht. Dabei können Drücke bis 14 bar und Temperaturen bis 410 K realisiert werden. Für die Druckabhängigkeit läßt sich eine Stern-Volmer-Kurve rekursiv sehr gut anpassen. Bei der Temperaturabhängigkeit werden Besetzungsänderungen, Linienverbreiterung und Stoßzahl betrachtet. Insgesamt läßt sich hier eine exponentielle Abhängigkeit der Form  $\exp(a/T)$  angeben. Mit Hilfe dieser Abhängigkeiten wird auf Motorbedingungen (47 bar, 773 K) extrapoliert. Man erhält für gemittelte Messungen eine Formaldehydkonzentration von ca. 6.200 ppm, für Einzelschüsse bis zu 18.400 ppm. Dabei ist allerdings die unter Kalibrierbedingungen nicht nachweisbare Eigenlöschung sowie die eventuelle Löschung durch Kraftstoff nicht berücksichtigt, so daß die tatsächlichen Konzentrationen noch höher liegen dürften.

Aus dem klopfenden Motor wird ein Emissionsspektrum von Formaldehyd aufgenommen, das aus 255 Einzelspektren gemittelt wird. Dieses gemittelte Spektrum wird einem bei 10 bar und 300 K und einem bei 1 bar und 300 K aufgenommenen Spektrum aus der Testzelle sowie einem weiteren aus der Literatur entnommenen gegenübergestellt. Dabei zeigt sich, daß die aus dem Motor aufgenommene Fluoreszenz von Formaldehyd stammt.

Mit Hilfe der Doppelschußuntersuchungen werden unterschiedlich stark klopfende Zyklen aufgenommen und analysiert. Für leicht bis mittel stark klopfende Zyklen werden Spitzendrücke von 48 bis 56 bar ermittelt. Dabei treten Druckgradienten von 39 bis 48 bar/ms auf. Für die exothermen Zentren werden Expansionsgeschwindigkeiten von 30 bis 180 m·s<sup>-1</sup> ermittelt. Es zeigt sich, daß durch die Expansion der reagierenden exothermen Zentren die reguläre von der Zündkerze stammende Flammenfront mit Geschwindigkeiten von 90 bis 130 m·s<sup>-1</sup> zurückgedrängt wird. Für etwas heftiger klopfende Zyklen werden Spitzendrücke im Bereich von 57 bar erreicht, wobei Druckgradienten von 49 bis 72 bar/ms auftreten. Für die Ausdehnungsgeschwindigkeiten

der exothermen Zentren im Endgas werden zwischen  $40$  und  $160\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  ermittelt. Die Geschwindigkeiten der zurückweichenden regulären Flammenfronten liegen hier im Bereich von  $70$  bis  $115\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Der zeitliche Abstand zwischen den beiden Aufnahmen beträgt dabei  $50$  und  $25\ \mu\text{s}$ . Bei den sehr stark klopfenden Zyklen werden Spitzendrücke von  $66$  bis  $69\text{ bar}$  erreicht. Die zugehörigen Druckgradienten liegen zwischen  $76$  und  $99\text{ bar/ms}$ . Für diese Zyklen wird der Bildabstand auf  $10\ \mu\text{s}$  reduziert, um in der späteren Aufnahme überhaupt noch Fluoreszenzsignal zu detektieren. Die Expansionsgeschwindigkeiten der exothermen Zentren liegen im Bereich von  $340$  bis  $940\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Die reguläre Flammenfront wird dabei mit Geschwindigkeiten von  $100$  bis  $260\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  zurückgedrängt.

Die Mehrzahl der Aufnahmen von Zyklen mit mittlerem Klopfen zeigt begradigte reguläre Flammenfronten. Der auf turbulente Ausbreitung zurückzuführende gefaltete Flammencharakter fehlt dann in weiten Bereichen. Dabei wird vermutlich die Reaktionszone von den Druckwellen und dem Strömungsfeld der expandierenden exothermen Zentren beeinflusst, so daß die Brenngeschwindigkeit sinkt.

# Kapitel 1

## Einleitung

Mobilität als treibende Kraft unserer Wirtschaft stellt ein ganz individuelles Grundbedürfnis unserer Gesellschaft dar. Erst die technischen Entwicklungen des letzten Jahrhunderts und deren entscheidende Verbesserungen in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts ermöglichten nach und nach die individuelle Mobilisierung der Bevölkerungsmehrheit in den Industriestaaten. Dem Automobil fällt dabei eine besondere Rolle zu, da es sowohl den kommerziellen als auch den privaten Bereich abzudecken vermag. Heute verursacht der durch diese Mobilität produzierte Verkehr zunehmend eine starke Beeinträchtigung unserer Umwelt und Lebensqualität durch Luftbelastung, Lärm und hohen Flächenbedarf. Die Gesellschaft wünscht aber trotz aller Probleme den Erhalt ihrer Mobilität bei gleichzeitiger Entlastung der Umwelt.

Einerseits verbrauchen die weltweit ca. 635 Mio. Kraftfahrzeuge (Stand 1994) [1] mittlerweile etwa die Hälfte des auf der Welt geförderten Öls und andererseits benötigen sie den Großteil der insgesamt für Transport und Verkehr aufgewandten Energie [2]. Seit 1970 stieg die Anzahl der Pkw weltweit um durchschnittlich 4,7 %, die der Lkw und Busse um durchschnittlich 5,1 %. Bleibt diese Entwicklung auch in Zukunft erhalten, werden im Jahre 2020 ca. 1 Mrd. Kraftfahrzeuge [2] weltweit im Einsatz sein. Dies bedeutet aber auch, daß langfristig der Ölverbrauch schneller steigen wird als die Fördermengen, die ohnehin schon durch die knapper werdenden erschließbaren Reserven beschränkt sind.

Die drei wichtigsten mit dem Autoverkehr zusammenhängenden Schadstoffkomponenten Stickoxide  $\text{NO}_x$  (bilden u. a. mit Wasser Salpetersäure), Kohlenmonoxid  $\text{CO}$  (verdrängt Sauerstoff im Blut) und Kohlenwasserstoffe KW (reagieren mit dem UV-Anteil der Sonnenstrahlung und den  $\text{NO}_x$  u. a. zu Ozon  $\text{O}_3$  und wirken kanzerogen) werden in den westlichen Industrieländern und Japan zu jeweils ca. 50 %, ca. 66 % und ca. 50 % von Kraftfahrzeugen emittiert [2]. Im Rahmen einer Studie werden von *Shell* [3] in Zusammenarbeit mit der *BMW AG* zwei Szenarien simuliert: ein optimistisches „Neue Horizonte“ und ein pessimistisches „Barrieren“. Sie kommen zu dem Schluß, daß in der BRD bis zum Jahr 2020 in beiden Fällen mit stark sinkenden Emissionen gerechnet werden kann und dies trotz steigenden Pkw-Bestands (Abb. 1.1). Dies liegt zum einen im weiteren technologischen Fortschritt begründet, zum anderen

gehören heutige Neuwagen mit ihren hohen Emissionsstandards dann zu den Altfahrzeugen und „belasten“ die Statistik nicht in dem Maß wie es heutige Altfahrzeuge tun. Ein weiteres Problem stellt das anthropogene Kohlendioxid  $\text{CO}_2$  dar, das für

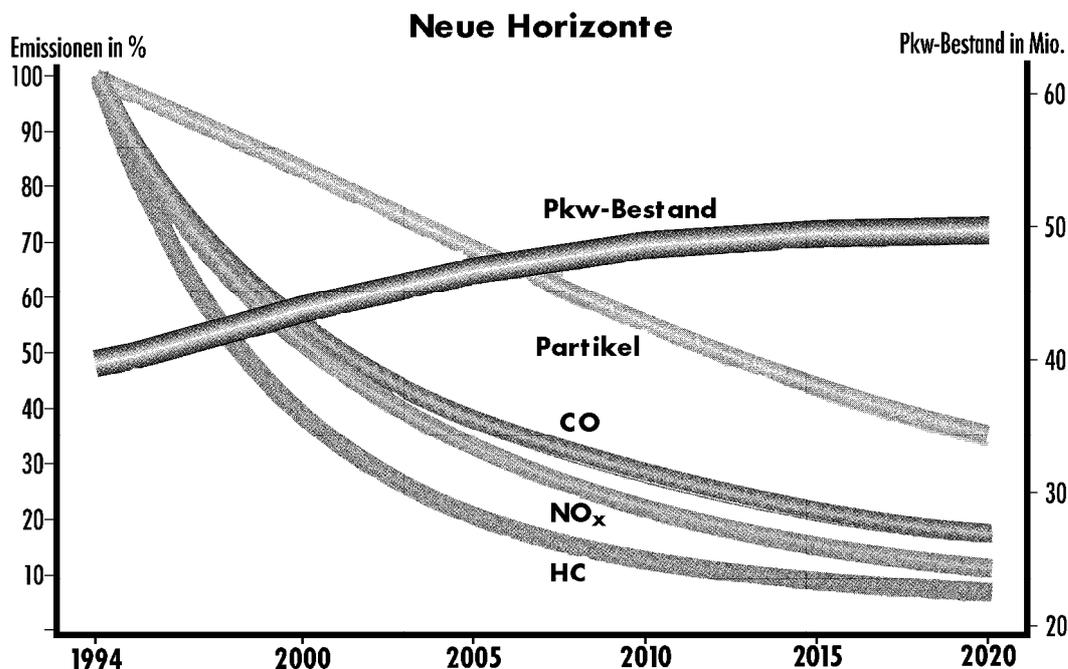


Abbildung 1.1: Zukünftige Entwicklung der Emissionen im Pkw-Bereich (aus [3])

die globale Erwärmung der Erdatmosphäre (Treibhauseffekt) verantwortlich gemacht wird, da es die Wärmeabstrahlung der Erde ins Weltall verringert. Dabei tritt die überwiegend als kurzwellige ultraviolette Strahlung von der Sonne emittierte Energie im wesentlichen ungehindert durch die Atmosphäre, trifft auf die Erdoberfläche und wird zu einem großen Teil absorbiert. Die langwelligere Strahlung der Erde wird durch die sogenannten Spurengase (im wesentlichen  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  und Wasserdampf), die in der Atmosphäre enthalten sind, zum Teil absorbiert und zur Erdoberfläche zurückgestrahlt. Dadurch steigt die Temperatur an der Erdoberfläche und in den unteren Schichten der Atmosphäre. Die  $\text{CO}_2$ -Konzentration ist seit Beginn der Industrialisierung vor ca. 150 Jahren von damals 280 ppm auf heute 350 ppm gestiegen [4]. Der Anteil des  $\text{CO}_2$  am Treibhauseffekt wird mit ca. 50 bis 55 % [4] angegeben. Autoabgase sind zwar weltweit nur zu ca. 14 % [2] (nach [4] mit maximal 10 %) an der anthropogenen  $\text{CO}_2$ -Emission beteiligt, aber in den Industrieländern liegt dieser Wert höher. Insbesondere in den USA, wo weltweit die größte Pkw-Dichte (Anzahl Pkw pro Kopf der Bevölkerung) herrscht, beträgt der Anteil rund 24 % [2].

Zur Verminderung dieser Problematik ist es am günstigsten, Kraftstoff einzusparen. Dies läßt sich durch unpopuläre Treibstoffrationierung oder -verteuerung und Verkehrsbeschränkungen erzielen oder attraktiver durch ein geändertes Straßennetz, gefördernten öffentlichen Personen-Nahverkehr (ÖPNV) und nicht zuletzt durch umweltfreundlichere Treibstoffe und die Erhöhung des Wirkungsgrades der Kraftfahrzeuge. Hier

bieten sich Reduzierungspotentiale durch weitere Verminderung des Fahrzeuggewichts von 6 % und der Fahrwiderstände von 25 %. Durch verbesserte Nebenaggregate lassen sich 3 % und durch eine Steigerung des Antriebswirkungsgrades bis zu 32 % erzielen [5]. Damit ergibt sich in der BRD nach *Helling* [5] ein CO<sub>2</sub>-Reduktionspotential für Pkw von bis zu 52 %. Rechnet man aber eine weiter steigende Gesamtfahrleistung ein und berücksichtigt, daß im Jahr 2005 noch Fahrzeuge der 90-er Jahre auf der Straße sind, bleibt maximal ein Einsparungspotential von ca. 4 % [5]. Die Shell-Studie [3] kommt dagegen je nach Szenario auf 15 bis 40 % bis zum Jahr 2020. Dies ist vor dem Hintergrund einer prognostizierten leichten Steigerung der Fahrzeugdichte von 600 auf 660 bis 700 Fahrzeuge pro 1.000 Erwachsene in der Bundesrepublik zu sehen [3]. Die Fahrleistung pro Fahrzeug sinkt dabei von heute knapp 13.000 km p.a. auf ca. 12.800 bis 10.600 km p.a. im Jahr 2020 je nach Szenario [3]. Die Gesamtfahrleistung beträgt dabei 491 Mrd. km p.a. in 1994 und soll je nach Szenario 596 oder 431 Mrd. km p.a. in 2020 betragen [3]. Die CO<sub>2</sub>-Emissionen, so Shell optimistischer, werden dabei von 111 Mio. t p.a. in 1994 auf 96 bzw. 67 Mio. t p.a. in 2020 sinken, was einer Abnahme um 13,6 bzw. 39,6 % entspräche. Entsprechend günstiger fällt hier die Entwicklung der Schadstoffe (CO -80 %, NO<sub>x</sub> -85 %, KW -90 % und Partikel -60 %, siehe auch Abb. 1.1) aus.

Die Wirkungsgradsteigerung eines Motors läßt sich am einfachsten durch eine Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses realisieren. Bei Ottomotoren verbessert sich dabei insbesondere der Teillastwirkungsgrad. Es muß jedoch aufgrund der höheren Verdichtungsendtemperatur damit gerechnet werden, daß es bei hohen Lasten zu klopfender Verbrennung kommt. Diese unerwünschte Erscheinung wird dadurch ausgelöst, daß sich unverbranntes Gemisch spontan selbst entzündet, bevor die von der Zündkerze eingeleitete Verbrennung abgeschlossen ist. Die dabei entstehende Verbrennung verläuft wegen des hohen Temperaturniveaus sehr schnell und heftig ab. Dies führt dann häufig in kürzester Zeit zu schweren Schäden am Motor und damit zu dessen Totalausfall. Die physikalischen und chemischen Vorgänge bei klopfender Verbrennung gelten auch heute noch als nicht restlos geklärt. Als gesichert gilt, daß die Selbstzündung in einem (oder mehreren) lokal eng begrenzten exothermen Zentrum (engl.: exothermic centre, ETC) ihren Ursprung hat [6]. Sie tritt dort auf, wo kleine Temperatur- oder Speziesinhomogenitäten im Endgas in ansonsten homogener Umgebung auftreten. Dabei genügen Temperaturdifferenzen von weniger als 20 K. Mit heutigen Meßmethoden lassen sich solch geringe Differenzen im Temperaturbereich einer Kohlenwasserstoffverbrennung nicht direkt nachweisen. Deshalb wird in [6], die dieser Arbeit vorangeht, eine indirekte Nachweismethode an einem optisch zugänglichen Einzylinder-Zweitakt-Motor appliziert. Dabei kann mit Hilfe der zweidimensionalen laserinduzierten Fluoreszenz (2D-LIF) von Formaldehyd in Einzelschußuntersuchungen die Existenz exothermer Zentren nachgewiesen werden. Die Indikatorsubstanz Formaldehyd entsteht beim Abbau großer Kraftstoffmoleküle unmittelbar vor Einsetzen der heißen Verbrennung. Bei der Verbrennung wird der Formaldehyd dann praktisch schlagartig vollständig verbraucht und bildet sich im Verbrannten im Brennraum nicht wieder. Mit diesem Effekt lassen sich verbrannte und unverbrannte Bereiche mit hoher örtlicher Auflösung trennen.

Ziel dieser Arbeit ist es nun, zusätzlich zu der örtlichen Auflösung noch eine zeitliche zu bekommen. Auf diese Weise läßt sich die Entwicklung exothermer Zentren im Verlaufe eines Zyklus' untersuchen. Die zeitliche Auflösung wird mit Hilfe eines Doppelpulses realisiert. Aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeiten werden Zeitintervalle von 50 bis 10  $\mu$ s zwischen den Aufnahmen erforderlich. Hierzu müssen zwei Laser und zwei Kameras verwendet werden, da die Laser (Excimer-Laser) nicht über entsprechend hohe Wiederholraten verfügen und keine Kameras mit solch schnellen Bildtransfergeschwindigkeiten zur Verfügung stehen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird zunächst auf das Motorklopfen (Kap.2) eingegangen, wobei die Selbstzündung von Kohlenwasserstoff-Luft-Gemischen und die zeitliche sowie örtliche Entwicklung exothermer Zentren Schwerpunkte bilden. Ein Überblick mit historischem Rückblick zum Motorklopfen befindet sich im Anhang 1. In Kapitel 3 wird auf die physikalischen Grundlagen, die Spektroskopie und Laser betreffen, eingegangen. Dem Formaldehyd ist das 4. Kapitel gewidmet. Dabei wird auf seine Eigenschaften als Verbrennungszwischenprodukt, seine spektroskopischen sowie physikalischen, chemischen und physiologischen Eigenschaften eingegangen. Die Versuchsaufbauten für die Doppelschußexperimente und die Voruntersuchungen werden in Kap. 5 besprochen. In Kap. 6 werden die Ergebnisse dieser Arbeit dargestellt und diskutiert. Im Rahmen der Voruntersuchungen wird dabei u. a. ein Emissionsspektrum von Formaldehyd aus dem klopfenden Motor aufgenommen. An Hand von acht ausgewählten Doppelschußaufnahmen wird gezeigt, wie sich exotherme Zentren in unterschiedlich heftig klopfenden Zyklen ausbreiten. Ein kurzer Ausblick, der Verbesserungsmöglichkeiten des Versuchsaufbaus und Anregungen für weitere Forschung enthält, bildet den Abschluß.

# Kapitel 2

## Motorklopfen

Motorklopfen ist das hörbare Phänomen anormaler Verbrennung in Ottomotoren. Tritt es in sehr heftiger Form auf, führt es nach kurzer Zeit zu schweren Schäden am Motor (siehe Kap. 2.3) und eventuell sogar zu seiner Zerstörung. Tritt es in weniger heftiger Form auf, wird es im allgemeinen als unangenehmer, inakzeptabler Lärm beim Fahren empfunden. Sein Name rührt von dem hellen metallischen, klopfenden Geräusch her, das dadurch verursacht wird, daß sich unverbranntes Gemisch, welches zu diesem Zeitpunkt noch vor der regulären Flammenfront liegt, spontan entzündet. Dabei kommt es zu sehr schnellem Energieumsatz mit sehr hohen lokalen Drücken. Daraus resultieren Druckwellen, die an den Brennraumwänden mehrfach reflektiert werden, beträchtliche Amplituden aufweisen und die Brennraumresonanzen besitzen. Sie regen den Motorblock zu Schwingungen im kHz-Bereich (i. d. R. 5 bis 11 kHz) an, was dann zur Abstrahlung des eingangs beschriebenen Lärms führt. Normalerweise wird das komplette Gemisch von der turbulenten Flamme, die von der Zündkerze ausgeht, erfaßt, bevor es zu Selbstzündungen kommt. Unter extremen Bedingungen wie Vollast (Berganfahrt, Anhängerziehen, Beschleunigungsvorgang) kann es allerdings zu unerwünschten Selbstzündungen kommen. Das Auftreten von Motorklopfen läßt sich in erster Linie auf die Betriebsbedingungen wie Endgastemperatur, Brennraumdruck und den zeitlichen Verlauf dieser beiden Parameter zurückführen. Insbesondere die Dauer, die das Endgas unter bestimmten eventuell kritischen Druck- und Temperaturbedingungen vor Ankunft der regulären Flammenfront verbringt, entscheidet darüber, ob es zur Selbstzündung kommt oder nicht. Mitentscheidend sind auch die Art des Kraftstoffes und die lokale Stöchiometrie des Gemisches.

Von den in Kap. 1 beschriebenen 32 % Verbesserungspotential für den Antriebsstrang entfallen, geschätzt, ca. 20 bis 25 % auf den Motorwirkungsgrad. Ein Teil davon wird mit weiter erhöhtem Verdichtungsverhältnis erzielt, was für Ottomotoren zur Folge hat, daß sie näher an der Klopfgrenze betrieben werden müssen. Der Zielkonflikt „verbesserter Wirkungsgrad durch höheres Verdichtungsverhältnis – auftretende klopfende Verbrennung“ ist allerdings so alt wie der Ottomotor selbst und beschäftigt bereits die Motoringenieure der ersten Generation.

Nach dem ersten Weltkrieg werden in einigen sehr produktiven Jahren die phänome-

nologischen Ursachen des Klopfens entdeckt [7]. Maßgeblich daran beteiligt sind die Forschungsgruppen bei Ricardo in England und General Motors in den USA. Dagegen macht das grundlegende Verständnis des Klopfens nur sehr langsam Fortschritte. Experimentelle Studien zur Chemie des Klopfens werden u. a. in England an der Universität Leeds, im Forschungszentrum Thornton, bei Shell und bei Ricardo etwa in den Jahren 1920 bis 1950 durchgeführt und sind in [8] zusammengefaßt. Diese Gruppen sind bis heute an der Erforschung des Klopfphänomens maßgeblich beteiligt.

Ein Überblick in Form eines historischen Rückblicks auf die Erforschung des Motorklopfens bis hin zur Simulation mit Hilfe detaillierter Reaktionsmechanismen ist im Anhang 1 zu finden.

## 2.1 Selbstzündung von Kohlenwasserstoff-Luft-Gemischen

Klopfende Verbrennung in Ottomotoren wird allgemein der Selbstzündung unverbrannten Kraftstoff–Luft–Gemisches, das sich zu dieser Zeit vor der regulären Flammenfront befindet, zugeschrieben. Dieses Gemisch (Endgas) entzündet sich dann, wenn es thermisch den dazu notwendigen „Zustand innerer Spannung“ erreicht [17,16]. Die Zündung führt dann zu starkem lokalen Temperatur– und Druckanstieg. Der Ausdruck Selbstzündung steht für eine sehr schnell ablaufende Verbrennungsreaktion, die nicht durch eine externe Zündquelle in Gang gesetzt wird. In der Umgangssprache wird dieser Vorgang als Explosion bezeichnet und findet sich unter dieser Bezeichnung auch häufig in der Basisliteratur zur Verbrennung wieder. Im Detail laufen dabei aber sehr komplexe, voneinander abhängige und sich gegenseitig beeinflussende physikalisch–chemische Vorgänge ab. Sie hängen von so unterschiedlichen Faktoren wie Kraftstoff, Mischungsverhältnis, Behältervolumen, –form und –material, Druck und Temperatur sowie Strömungsverhältnissen ab. Für den Zeitpunkt des Einsetzens der Selbstzündung spielt die chemische Kinetik eine entscheidende Rolle. Sie ist für Kohlenwasserstoff–Luft–Gemische stark temperatur- und in etwas geringerem Maße druckabhängig. Es werden drei Bereiche unterschieden: Niedertemperatur–, Übergangstemperatur– und Hochtemperaturbereich. Die Grenzen zwischen den Bereichen sind fließend und werden deshalb häufig leicht unterschiedlich gelegt (Tab. 2.1). Dies resultiert häufig auch aus der Tatsache, daß unterschiedliche Druckbedingungen oder Molekülstrukturen der Kohlenwasserstoffe (KW) zugrunde liegen. Wichtig für die Betrachtung des Motorklopfens sind die Nieder– und Übergangstemperaturbereiche, da hier die für eine erfolgreiche Zündung entscheidenden Reaktionen ablaufen.

Zur Entstehung und zum Charakter klopfender Verbrennung in einem Ottomotor existieren im wesentlichen zwei unterschiedliche Theorien und eine dritte, die durch „Mischen“ der beiden ersten entsteht. Zunächst sei hier die sogenannte Selbstzündungstheorie vorgestellt. Sie geht von der Vorstellung aus, daß im Endgas, das durch Kolbenbewegung und verbranntes Gemisch komprimiert wird, eine sogenannte Vorflammenoxidation stattfindet. Diese geht dann in eine schnelle, heiße Verbrennung mit

Bereich/Autor	Benson [29]	Callahan et al. [40]	Chevalier et al. [34]
Niedertemp.	$\leq 430$ K	$< 560$ K	$\leq 900$ K
Übergangstemp.	470 – 670 K	$< 800$ K	900 – 1.100 K
Hochtemp.	$\geq 1.800$ K	$> 800 - 1.000$ K	$> 1.100$ K
Bereich/Autor	Griffiths [31]	Li et al. [27]	Westbrook et al. [15]
Niedertemp.	$< 700$ K	$< 650$ K	450 – 800 K
Übergangstemp.	750 – 950 K	650 – 1.000 K	800/850 – 1.100/1.200 K
Hochtemp.	$> 1.000$ K	$> 1.000$ K	$> 1.100 - 1.200$ K

Tabelle 2.1: Lage der Nieder-, Übergangs- und Hochtemperaturbereiche verschiedener Autoren

heftigem Energieumsatz über und beendet so den Vorgang. Dieses Phänomen tritt spontan in Teilen oder dem gesamten Endgasbereich auf [18, 11, 10, 9]. Die zweite Theorie, die sogenannte Detonationstheorie, geht davon aus, daß die sich ausbreitende (von der Zündkerze stammende) reguläre Flammenfront auf Schallgeschwindigkeit beschleunigt und das vor ihr liegende Endgas mit viel höherer Geschwindigkeit als bei „normaler“ Flammengeschwindigkeit umsetzt [12]. Diese Theorie besitzt nur wenige Vertreter, da die bei Ottomotoren üblichen Brennraumdurchmesser im Bereich von etwa 80 bis 90 mm (in Ausnahmefällen bis zu 100 mm) liegen, was als „Anlaufstecke“ zur Ausbildung einer Detonation i. d. R. nicht genügt.

*Miller* [13] schlägt eine kombinierte Theorie vor (siehe auch Anhang 1), die durch seine Untersuchungen mittels Hochgeschwindigkeits-Schlierenaufnahmen gestützt wird. Seine Aufnahmen zeigen, daß die Flammen des Endgases, das sich in Teilbereichen entzündet (Hot Spots), auf bis zu Schallgeschwindigkeit beschleunigen können und auf diese Weise den heftigen Energieumsatz herbeiführen. Dabei entstehen Stoßwellen, die unter günstigen Umständen zusammen mit dem hohen Temperaturniveau für die stark beschleunigte Reaktion sorgen. Diese Theorie wird durch neuere Untersuchungen [19, 20] und die vorliegende Arbeit gestützt.

Bei der Selbstzündung eines Kohlenwasserstoff–Luft–Gemisches in einem Ottomotor kommt es zu einer Überlagerung von thermischer Explosion und sogenannter Kettenverzweigungs- oder Radikalkettenexplosion [18]. Für letztere ist typisch, daß sie in Abhängigkeit von Kraftstoffsorte sowie Druck- und Temperaturniveau, eine sogenannte Zündverzugszeit (Induktionszeit) besitzt. In deren Verlauf bildet sich die kritische Radikalkonzentration, die zur heißen Zündung benötigt wird, und es stellt sich eine vom Kohlenwasserstofftyp abhängige Temperaturerhöhung ein [23–27, 149]. Die thermische Zündung, deren Einfluß auf die Selbstzündung im Motor allerdings gering ist, weist keine solche Induktionszeit auf. Aufgrund dieses geringen Einflusses verkürzt sich die Induktionszeit beim gemeinsamen Auftreten mit der Radikalkettenexplosion nur unwesentlich.

Für die thermische Explosion gilt: Selbstzündung tritt dann in einem System auf,

wenn die durch Reaktion freigesetzte Energie größer ist als die an die Umgebung abgeführte Energie. Dadurch steigt die Systemtemperatur und in der Folge nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit stark zu, da diese exponentiell von der Temperatur abhängt (Gl. 2.1). Nach Arrhenius läßt sich diese Abhängigkeit folgendermaßen beschreiben:

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT) . \quad (2.1)$$

Dabei ist  $k$  der Geschwindigkeitskoeffizient einer Reaktion 1. Ordnung [ $\text{s}^{-1}$ ],  $A$  der sogenannte präexponentielle Frequenzfaktor [ $\text{s}^{-1}$ ], der auch noch temperaturabhängig ist ( $A = A'T^n$ ), und  $E_a$  die sogenannte Aktivierungsenergie [ $\text{J/mol}$ ], die benötigt wird, um die Reaktion in Gang zu setzen.  $R$  und  $T$  sind die universelle Gaskonstante [ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ] und die absolute Temperatur [ $\text{K}$ ]. Da die meisten bimolekularen Elementarreaktionen klassisches Arrheniusverhalten in genügend großen Temperaturbereichen zeigen, ist  $n$  dann näherungsweise Null [21].

Um nun eine Zündung herbeizuführen, muß zunächst ein Pool an Radikalen gebildet werden. Dies geschieht während der Induktionszeit wobei eine große Anzahl voneinander abhängiger Reaktionen gleichzeitig abläuft. In sogenannten Ketteneinleitungsreaktionen reagieren Moleküle in Elementarreaktionen so, daß dabei erste Radikale entstehen. Diese können nun ihrerseits in Kettenfortpflanzungsreaktionen mit weiteren Molekülen so reagieren, daß sich ihre Anzahl nicht ändert, wohl aber ihre Art. Da hierbei keine Vermehrung stattfindet, führt dies nicht zur Zündung. Erst die sogenannten Kettenverzweigungsreaktionen führen zu einer Vermehrung der Radikale, die zunächst im Niedertemperaturbereich ( $\leq 900 \text{ K}$ ) über andere Kettenverzweigungen gebildet werden, als später im Hochtemperaturbereich ( $> 1.100 \text{ K}$ ) bei und nach der Zündung. Findet unter entsprechenden Bedingungen eine genügend schnelle Vermehrung der Radikale über diese Kettenverzweigungen statt, so spricht man dann von der bereits erwähnten Kettenverzweigungs- oder Radikalkettenexplosion [22]. Das in diesem Moment der Zündung vorliegende Temperaturniveau wird „Selbstzündungstemperatur“ genannt.

Der Vollständigkeit halber seien hier noch die Kettenabbruchreaktionen genannt, die zum Reaktionsende und damit zur Flammenverlöschung führen. Dies geschieht einerseits durch die Verlagerung des Reaktionsgleichgewichts bestimmter Kettenverzweigungsreaktionen und andererseits durch die Reaktion zweier Radikale zu einer stabilen Spezies. Dabei nimmt ein an der Reaktion selbst nicht beteiligter Stoßpartner  $M$  die überschüssige Energie auf.

Wie oben bereits angedeutet, ist die Kinetik chemischer Reaktionen sehr stark von Druck und Temperatur abhängig. Zur Charakterisierung von Zündvorgängen läßt sich ein sogenanntes Explosionsdiagramm (Abb. 2.1) erstellen, in dem i. d. R. der Druck über der Temperatur aufgetragen wird. Eine Grenzlinie trennt die Bereiche, in denen Zündung auftritt von Bereichen, in denen nur langsame Reaktionen stattfinden. Dort treten in der Gasphase die Kettenverzweigungs- und Kettenabbruchreaktionen in Konkurrenz zueinander. Langsame Reaktionen treten bei niedrigen Drücken und niedrigen Temperaturen ( $200^\circ \text{ C}$ ) auf. Diese Bedingungen kommen in Motoren üblicherweise nicht vor [18]. Der für das Motorklopfen interessante Bereich liegt an

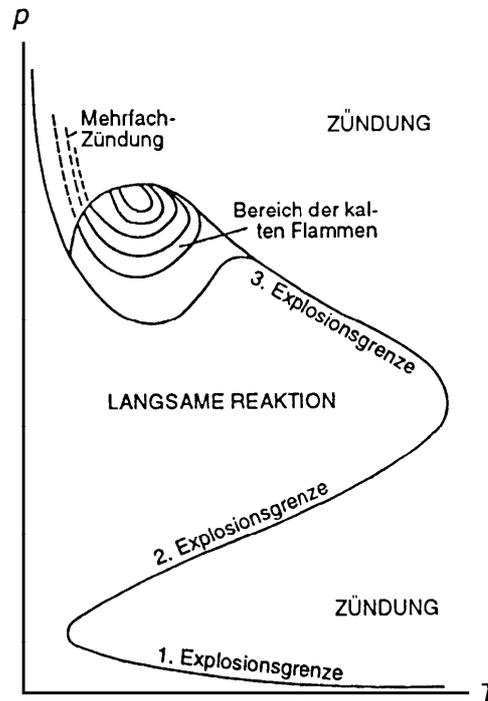


Abbildung 2.1: Explosionsdiagramm für Kohlenwasserstoffe (schematisch; aus [22])

der sogenannten dritten Explosionsgrenze. Wird diese überschritten, so kommt es zu spontaner Zündung, deren Zündverzugszeit von der Art des Kraftstoffs abhängt. Die Ausbildung einer oder mehrerer kalter Flammen (engl.: cool flames) mit anschließender heißer Zündung (engl.: hot ignition; multi-stage ignition) oder sogenannter Mehrfach-Zündungen (engl.: multiple ignition) tritt unter motorischen Bedingungen aufgrund der zu kurzen zur Verfügung stehenden Zeit nicht auf. Die unter Laborbedingungen z. B. in einer Verbrennungsbombe oder einer sogenannten Rapid Compression Machine (RCM) nach einigen Millisekunden auftretenden kalten Flammen zeichnen sich durch mehr oder weniger schwaches bläuliches Leuchten aus, das von elektronisch angeregtem Formaldehyd stammt [8, 14], während bei der Mehrfachzündung eine Folge heller Lichtblitze [22] auftritt. Bei den zuletzt genannten Phänomenen der kalten Flammen und Mehrfachzündungen wird der Fortschritt der chemischen Reaktion immer wieder stark gehemmt bzw. sogar abgebrochen. Die Ursache für dieses Verhalten ist in der sogenannten entarteten Kettenverzweigung (engl.: degenerate branching) zu suchen. Sie wird durch Kettenverzweigungsreaktionen verursacht, die zunächst bei niedriger Temperatur auftreten. Deren freigesetzte Energie führt zu einer Temperaturerhöhung oder zu einer zusätzlichen Druckerhöhung. Dies verschiebt das Reaktionsgleichgewicht dann so, daß instabile aber relativ langlebige Zwischenprodukte entstehen (siehe R 2.3), die eine Weiterreaktion stark verzögern oder im Falle der Mehrfachzündungen ganz unterbinden. Die entartete Kettenverzweigung hängt auch mit einem weiteren Phänomen, dem sogenannten negativen Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit (engl.: negative temperature coefficient of rate of reaction, NTC) zusammen. Hierbei wird die Zündverzugszeit trotz steigender Temperatur

in einem bestimmten Bereich wieder größer, bevor sie bei weiter steigender Temperatur wieder abnimmt (Abb. 2.2).

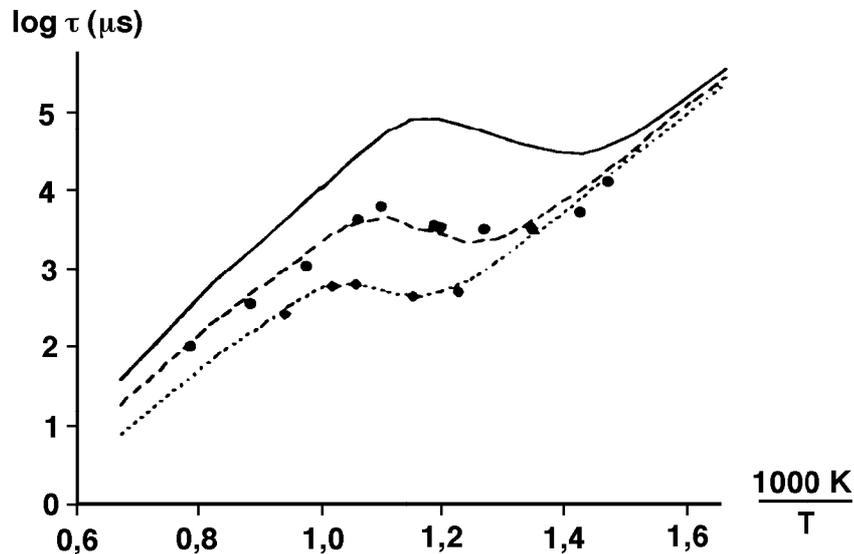


Abbildung 2.2: Zündverzugszeit einer stöchiometrischen n-Heptan-Luft-Mischung bei unterschiedlichen Drücken (3 bar oben, 13,6 bar mitte, 40 bar unten) in Abhängigkeit der inversen Temperatur (aus [33])

Die Terminologie NTC leitet sich von Niedertemperatur-Selbstzündungsstudien ab, die in sogenannten statischen Reaktoren durchgeführt werden [28]. Dabei werden Kraftstoff und Oxidator in einem beheizten Reaktionsbehälter gemischt und die dann auftretende Zündverzugszeit in Abhängigkeit von Anfangsdruck und -temperatur gemessen. (Dies läßt sich dann, wie Abb. 2.2 zeigt, auch berechnen.) Derselbe Effekt läßt sich unter Bedingungen, die den motorischen schon weitgehend entsprechen, in RCMs ebenfalls nachweisen. Hierbei wird ein Kraftstoff-Luft-Gemisch schnell komprimiert und auf dem so erreichten Druck- und Temperaturniveau gehalten. Tritt Selbstzündung ein, so sieht ein klassischerweise aufgezeichnetes Druckdiagramm so aus, wie in Abb. 2.3 schematisch dargestellt [28, 24]. *Leppard* zeigt in [28], daß sich die 2-Stufen-Zündung sogar mit Hilfe der Kohlenmonoxidkonzentration, die über dem Kompressionsverhältnis aufgetragen wird, nachweisen läßt. Die Kurve sieht der aus Abb. 2.3 sehr ähnlich und wird aus Schlepptversuchen mit iso-Oktan ermittelt. Gleichwertige, aber vom Aussehen her andersartige Diagramme (hier wird statt der Zeit i. d. R. die Stellung der Kurbelwelle in °KW angegeben) erhält man, wenn man Versuche mit einem geschleppten Motor unternimmt und dabei die Bedingungen so wählt, daß die Selbstzündung durch die Kompression des Gemisches herbeigeführt wird. Die Interpretation eines solchen kompressionsgezündeten Zyklus (Abb. 2.4) ist allerdings nicht ganz einfach und erfordert eine sehr genaue Aufzeichnung des Brennraumdrucks in genügend kurzen Zeitintervallen. Sind diese Voraussetzungen erfüllt, so läßt sich die erste Stufe einer Zündung an einem leichten Ansteigen des Druckgradienten erkennen, was i. d. R. kurz vor Erreichen des oberen Totpunkts (OT) auftritt.

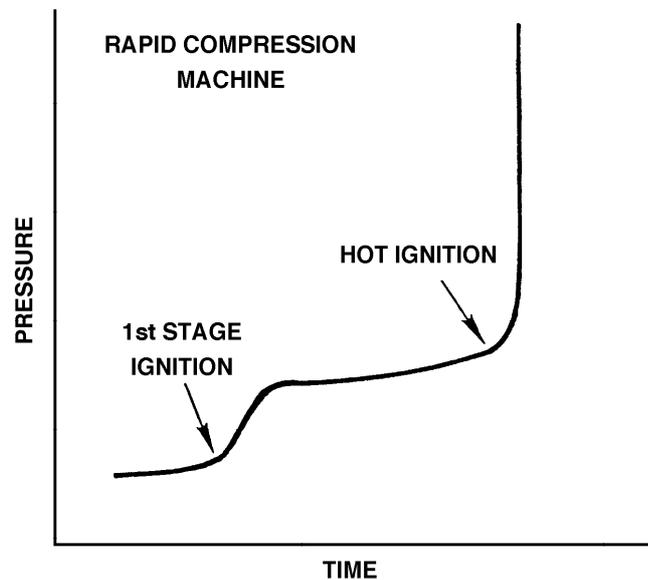


Abbildung 2.3: Schematischer Druckverlauf bei 2-Stufen-Zündung in einer RCM (aus [24])

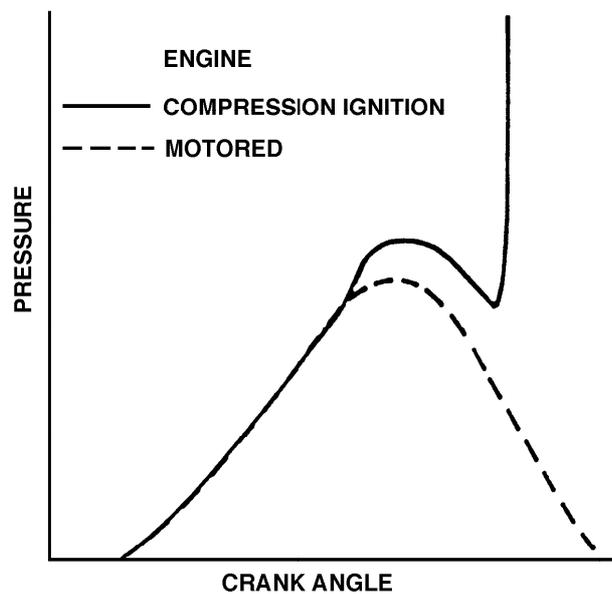


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines geschleppten Zyklus' ohne Zündung und eines Zyklus mit Kompressionszündung (aus [24])

Die nächste Phase, der kraftstoffabhängige NTC-Bereich, läßt sich erst nach Auftreten der heißen Zündung (2. Stufe) eingrenzen, da der Druck aufgrund des abwärts gehenden Kolbens und kaum vorhandener Energiefreisetzung sowie Wärmeabfuhr an die Brennraumwände wieder sinkt. Das Auftreten der heißen Zündung zeigt der steil ansteigende Druckverlauf jedoch wieder sicher an.

Wie oben bereits erwähnt, entstehen im NTC-Bereich instabile aber langlebige Zwischenprodukte, die entweder zu stabilen Molekülen weiterreagieren oder reaktive Radikale bilden. Welcher der beiden Reaktionspfade dann dominiert, hängt von der aktuellen Temperatur ab. Aufgrund der hierarchischen Struktur der Oxidations-Chemie von Kohlenwasserstoffen (KW), läßt sich ein allgemeiner grundlegender Oxidationsablauf aufstellen [18, 21, 15]. Abbildung 2.5 aus [21] zeigt die Gesamtzusammenhänge, die zwischen Oxidationsmechanismen einfacher KW-Kraftstoffe bestehen. Aufbauend

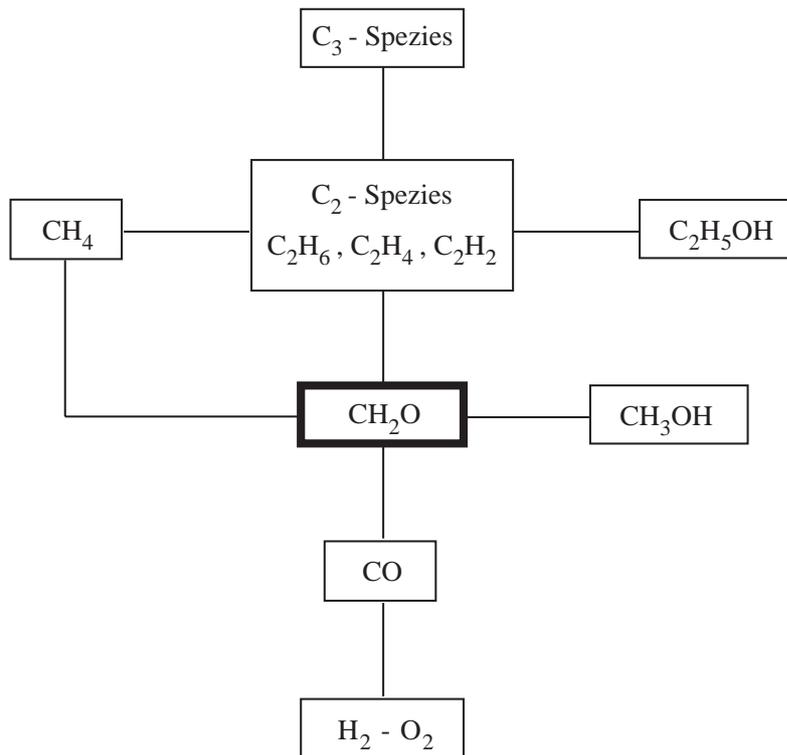


Abbildung 2.5: Hierarchische Struktur der globalen Wechselbeziehungen zwischen Oxidationsmechanismen einfacher Kohlenwasserstoff-Kraftstoffe (aus [21])

auf dem Wasserstoff-Sauerstoff-Basismechanismus folgen der Kohlenmonoxid-, Formaldehyd- und Methanolmechanismus, bevor mit Methan-, C<sub>2</sub>- und Äthanolmechanismen ein relativ umfangreiches Grundgerüst für noch höhere KW entsteht. Die jeweiligen (vollständigen) Submechanismen können [21] entnommen werden.

Für das Verständnis der Selbstzündung sind nun in erster Linie die Oxidationsschritte am „Kopf“ eines Gesamtmechanismus von Bedeutung, denn dort finden die Reaktionen statt, die über den weiteren Ablauf der Verbrennung entscheiden. Der Ausgangskohlenwasserstoff ist im folgenden mit RH bezeichnet, ein aktives Radikal wird durch einen Punkt (·) gekennzeichnet und jedes (') steht für eine durch interne Abstraktion freige-wordene Bindung im organischen Radikal R.

Aus motorischer Sicht ist die Niedertemperaturoxidation bei entsprechend hohen Drücken interessant. Diese tritt an der dritten Zündgrenze (Abb. 2.1) auf, wo der Bereich

kalter Flammen liegt. Unter diesen Bedingungen reagiert der Kraftstoff  $RH$  u. a. mit molekularem Sauerstoff:

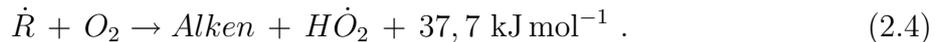


Diese Ketteneinleitungsreaktion zeichnet sich durch eine relativ hohe Aktivierungsenergie  $E_a$  ( $> 167,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) [14] aus. Als Folge davon ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigen Temperaturen gering, was lange Induktionszeiten mit sich bringt.

Da das Alkylradikal  $\dot{R}$  erst bei Temperaturen oberhalb ca. 1.000 K im Bereich heißer Flammen schnell in kleinere KW zerfällt, steht es im Niedertemperaturbereich bis 900 K am Anfang einer Kettenreaktion, die zu einer Selbstzündung führt [30]. Die schnellere Reaktion



dieser Kettenreaktion, läuft genauso mit molekularem Sauerstoff ab, wie die langsamere



Insbesondere die R 2.3 ist als exotherm bekannt und besitzt eine äußerst geringe Aktivierungsenergie (praktisch Null [18],  $\approx 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Die der R 2.3 folgenden Reaktionen der  $RO_2$ -Radikale sind für die meisten beobachtbaren Veränderungen der Klopfneigung, die auf Molekülstruktur und -größe zurückgehen, verantwortlich [30] (R 2.3, R 2.5, Abb. 2.6). Für höhere Kohlenwasserstoffe ( $C_3$  und höher) ist im Bereich niedriger Temperaturen die Isomerisierung (interne Abstraktion) entscheidend für deren Zündverzugszeit; für  $C_6$ - und höhere KW wird sie bestimmend. Deshalb führen die Rn 2.5, 2.6 und 2.8 mit externer Abstraktion und Kettenverzweigung zu steigender Radikalkonzentration, die in der Folge eine so schnelle Temperaturerhöhung nach sich zieht, daß die daraus resultierende Gleichgewichtsverschiebung von R 2.3 nach links zum Kettenabbruch führt [33, 34]. Auf diese Weise wird die sofortige heiße Zündung verhindert. Reaktion 2.4 dagegen ist praktisch irreversibel, benötigt eine beträchtliche Aktivierungsenergie und produziert bei steigender Temperatur beträchtliche Mengen Alkene. Reaktion 2.3 stellt somit einen „Schalter“ zwischen Niedertemperatur- und Hochtemperaturchemie [31, 33] dar.

Die mit steigender Temperatur einhergehende Verlagerung des Reaktionsgleichgewichts auf die linke Seite von R 2.3 stellt die sogenannte entartetete Kettenverzweigung dar. Dies ist der kinetische Ursprung des NTC. Er ist abhängig von KW-Typ und Druckniveau unterschiedlich stark ausgeprägt, d. h. mit steigendem Druck wird das Temperaturfenster, in dem der NTC auftritt, kleiner und verlagert sich zu höheren Temperaturen. Dabei wird die Zunahme der Induktionszeit auf Grund des höheren Temperaturniveaus geringer (Abb. 2.2). Die Peroxide, die durch die Rn 2.3 und 2.4 gebildet werden, reagieren mit Wasserstoffdonatoren, die i. d. R. Kraftstoffmoleküle sind (R 2.5, R 2.7). Jedoch kommen andere Spezies wie z. B. Formaldehyd (R 2.6, [31]) oder Acetaldehyd [31], die ebenfalls im Verlauf der globalen Reaktion gebildet werden, ebenso

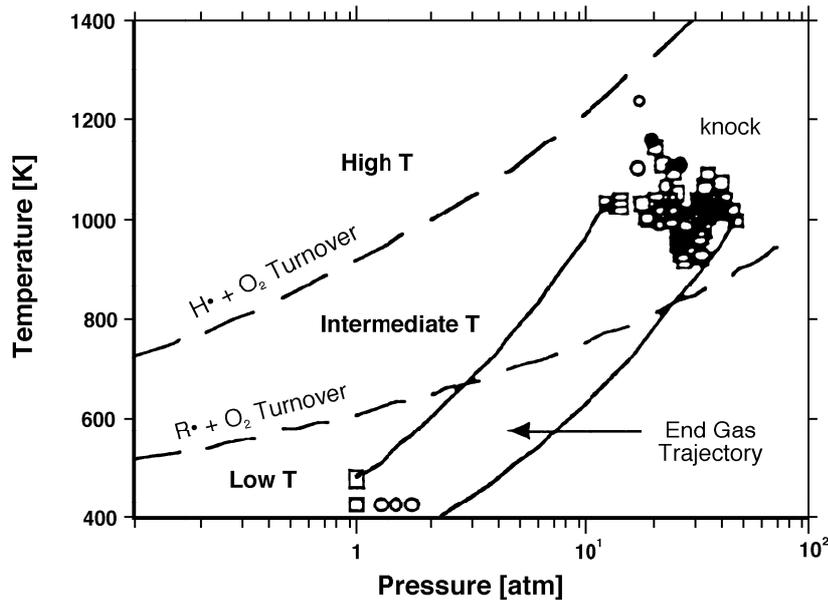
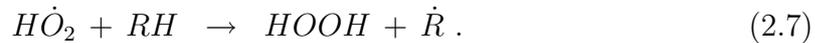
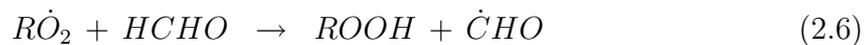
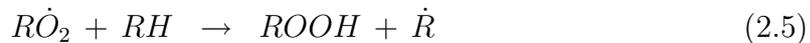


Abbildung 2.6: Für Ottomotoren typische Umschlagpunkte von Temperatur- und Druckverläufen, die zum Klopfen führen (aus [17])

in Frage:



Die so gebildeten Hydroperoxide unterliegen einer homolytischen Spaltung der peroxidischen Bindung:



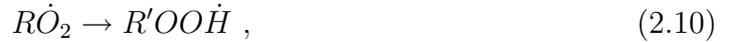
Dies sind die für die Autokatalyse<sup>1</sup> verantwortlichen Kettenverzweigungsreaktionen [30,8,24,15]. Da aber mit steigender Temperatur die Produktion von  $ROOH$ -Radikalen (R.2.3 gefolgt von R.2.5) abnimmt, wird R.2.8 mit steigender Temperatur weniger wichtig. Stattdessen wird mehr Wasserstoffperoxid gebildet (R.2.4 gefolgt von R.2.7 und R.2.9). Die Zersetzung von  $HOOH$  läuft im Bereich kalter Flammen langsam ab und wird erst ab 900 K [31, 30] wirksam (R.2.9). Dies ist die obere Grenze des Bereichs kalter Flammen. Die Hauptursachen des NTC sind somit die mit steigender Temperatur zurückgehende  $ROOH$ -Konzentration und der „späte Beginn“ von R.2.9.

Grundsätzlich liegen dem NTC-Verhalten folgende drei Merkmale zugrunde, die eine Reaktion beschleunigen oder verzögern [31]:

<sup>1</sup>Der Chemiker versteht unter dem Begriff Autokatalyse die Bildung einer chemischen Spezies, die die Reaktion beschleunigt [29].

1. Die Vermehrung von Reaktionsketten wird wie oben beschrieben durch die Verlagerung von verzweigenden auf nicht–verzweigende Pfade herabgesetzt.
2. Das  $OH$ –Radikal ist bedeutend reaktiver (R 2.11) als das  $HO_2$ –Radikal (R 2.12), und deshalb hat dieser Übergang eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge.
3. An die  $OH$ –Bildung ist eine beachtliche Wärmefreisetzung gekoppelt, wogegen die  $HO_2$ –Bildung im Grunde genommen thermisch neutral abläuft. Deshalb kommt noch eine Verminderung der Wärmefreisetzung hinzu.

Es kann aber statt R 2.5 auch ebenso die schnellere interne  $H$ –Atom–Abstraktion ablaufen [33, 32]:



deren gebildetes Hydroperoxiradikal dann zerfällt [33, 34, 15] und durch interne Absättigung oxygenierte Spezies bildet [32, 35, 17]. Die benötigte Gesamtaktivierungsenergie von R 2.11 ist die Summe aus Ringspannungsenergie und benötigter Energie zur internen  $H$ –Atom–Abstraktion von dessen speziellem Platz. Das heißt, sie hängt davon ab, ob das zu abstrahierende  $H$ –Atom eine Primär–, Sekundär– oder Tertiärbindung besitzt:



oder

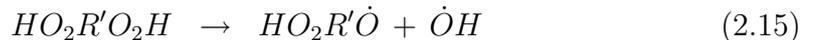
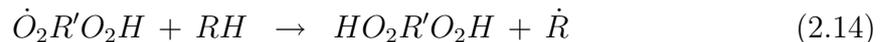


Die  $OH$ –Radikalproduktion (R 2.11) über die  $RO_2$ –Isomerisierung (R 2.10) stellt einen zentralen Punkt dar, der die Klopfneigung beeinflusst. Kraftstoffe, für die R 2.11 hohe Ringspannungsenergien und große Anteile primärer  $CH$ –Bindungsenergien mit sich bringt, bilden wenig  $OH$  und zünden deshalb schlecht. Sie besitzen hohe Oktanzahlen (OZ) [30].

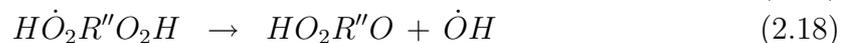
Die Rn 2.11 und 2.12 sind nur Kettenfortpflanzungsschritte, die so zu keiner Zündung führen. Deshalb folgt eine zweite Sauerstoffaddition als Basis für eine weitere Verzweigung [15, 34, 33, 32]:



Die so gebildeten Dihydroperoxide zerfallen im Anschluß an eine externe  $H$ –Abstraktion [34, 28, 33]:



oder eine interne  $H$ –Abstraktion [34, 33, 32]:



In [15,27,36] wird auch vorgeschlagen, daß die durch R.2.13 gebildeten Dihydroperoxide folgendermaßen zerfallen:



In allen Fällen tritt die Bildung von  $OH$ -Radikalen auf, die ein Schlüsselmerkmal der Niedertemperatur-Chemie darstellt. Die  $OH$ -Radikale reagieren vorzugsweise mit den Kraftstoffmolekülen  $RH$  unter Freisetzung einer beträchtlichen Energiemenge zu Wasser und einem Alkylradikal [15]. Die dabei auftretende Wärmefreisetzung führt zu einer Temperaturerhöhung im Endgas (auch lokal begrenzt möglich) und schließlich zur Selbstzündung (siehe auch Abb. 2.6) bevor die reguläre Flammenfront diesen Ort erreicht hat.

Die größere Klopfempfindlichkeit langkettiger KW (normal-Alkane) im Vergleich zu kleinen oder verzweigten Molekülen (z. B. Äthan, iso-Alkane) korreliert gut mit ihrer einfachen Oxidation, die ohne Zweifel ein Ergebnis der eben beschriebenen internen „Isomerisierungs-Verzweigung“ ist [29, 24]. Die „kompakteren“ iso-Alkane reagieren dafür am empfindlichsten auf R.2.7, die bei höheren Temperaturen bestimmend wird [24].

Das Klopfverhalten von Mischungen aus den Referenzkraftstoffen (engl.: primary reference fuel, PRF) haben nur einige Autoren untersucht [32, 27, 37, 17, 28]. Hier wird i. d. R. das Gesamtverhalten im Vergleich zu den Referenzkraftstoffen n-Heptan und iso-Oktan untersucht, und es wird festgestellt, daß es mehr oder weniger „linear“ zwischen den reinen Referenzkraftstoffen liegt. Dies entspricht den Erwartungen, da es sich in beiden Fällen um denselben KW-Typ, nämlich Alkane, handelt [38].

Was chemisch während der Selbstzündung passiert, wird lediglich in [37, 27, 32] untersucht. Eine Mischung mit OZ 87 zeigt, daß die molaren Anteile gebildeter Oxidationsspezies nahezu denen entsprechen, die bei der Oxidation derselben Mengen reiner PRFs entstehen. Dies zeigt, daß es nahezu keine Abhängigkeit von der Anwesenheit des jeweils anderen reinen PRFs gibt und weist darauf hin, daß die Oxidationspfade jeder einzelnen Komponente in der Mischung grundsätzlich denen der jeweils reinen Substanz entsprechen [27]. Die Wechselwirkung zwischen den Komponenten findet in erster Linie über den „Pool“ reaktiver Radikale statt. So reagiert in der 87 OZ-Mischung etwas mehr iso-Oktan als bei der Reaktion reinen iso-Oktans. Die Menge vieler Spezies wie  $C_8$ -Ether und  $C_8$ -Alkene steigt jedoch nicht direkt proportional zu dieser Mehrmenge. Dies wird durch Untersuchungen von *Dagaut et al.* in [32] bestätigt. Hier wird die Reaktivität von iso-Oktan in PRF-Mischungen der Oktanzahlen 10, 50 und 90 der Reaktivität von n-Heptan gegenübergestellt (Abb. 2.7). Der Verlauf der gestrichelten Linien ergäbe sich bei gleicher Reaktivität beider Komponenten. Die tatsächlichen Verläufe (durchgezogene Linien) bei 10 und 50 OZ zeigen für iso-Oktan stark erhöhte, bei 90 OZ minimal erhöhte Reaktivität im Vergleich zu reinem iso-Oktan. Für n-Heptan gilt entsprechendes für geringere Reaktivität. Um den Einfluß des n-Heptans in PRF-Mischungen auf die Reaktivität der Mischung darzustellen, werden die Stoffmengen der Reaktionsprodukte CO und  $CO_2$  für den Niedertemperaturbereich über der „Research Oktanzahl“ (ROZ) aufgetragen

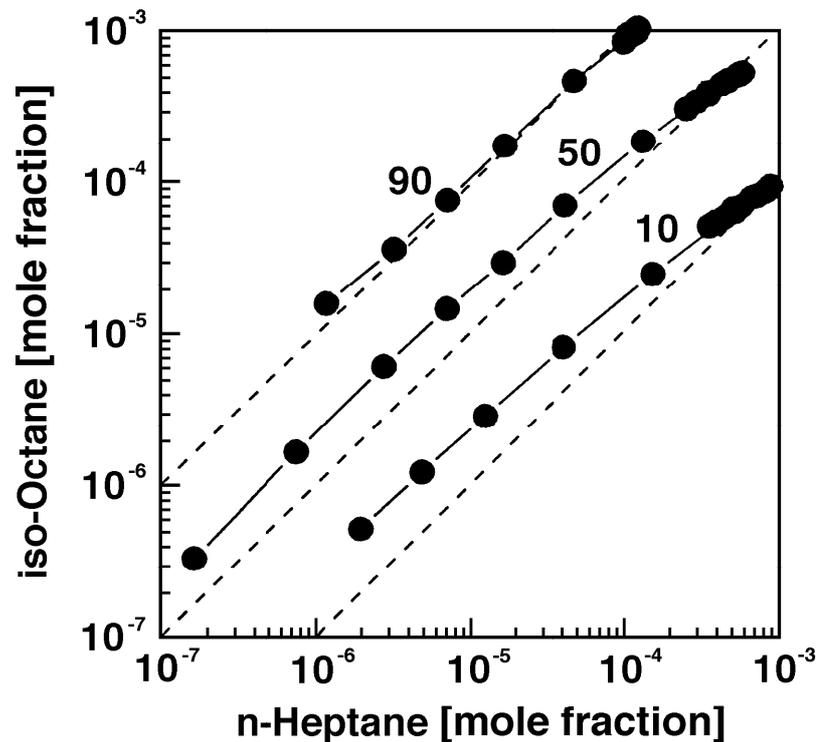


Abbildung 2.7: Iso–Oktan– über n–Heptan–Oxidation in einem Jet–Stirred Reactor (JSR) bei Stöchiometrie und einem Druck von 10 atm (aus [32])

(Abb. 2.8). Unterhalb  $ROZ \simeq 70$  zeigt sich eine leichte, oberhalb  $ROZ \simeq 70$  eine andere, stärkere Abhängigkeit der  $CO$ - und  $CO_2$ -Konzentrationen von der Oktanzahl. Es wird ergänzend erwähnt, daß andere Autoren Parameter wie Zündverzugszeit, Mindestkompressionsverhältnis (für Klopfen [39], berechnet von [40]) und Wärmefreisetzung vor der Verbrennung über der  $ROZ$  aufgetragen haben und ebenfalls eine Diskontinuität im Bereich  $ROZ \simeq 70$  bis 80 gefunden haben. Dabei zeigt sich lediglich, wie bereits erwähnt, daß die vom n–Heptan gebildeten Radikale „katalytisch“ auf die Reaktivität des iso–Oktans wirken, wobei offensichtlich für PRFs mit  $OZ \geq 70$  ihr Einfluß mit zunehmender  $OZ$  stark abnimmt (Abb. 2.8). In [30, 33] wird jeweils die berechnete Zündverzugszeit über der  $ROZ$  aufgetragen. Insbesondere bei [33] stimmen die Rechnungen sehr gut mit experimentellen Daten überein. Der Verlauf der Zündverzugszeit zeigt hier mit steigender Oktanzahl zunehmende Gradienten, wobei ebenfalls  $OZ 70$  als eine Grenze angegeben wird. Unterhalb  $OZ 70$  liegen flache Gradienten mit geringen Änderungen der Zündverzugszeit vor, oberhalb steile mit großen Änderungen. Diese sichtbare Änderung des Reaktionsverhaltens von PRF–Mischungen im Bereich von  $OZ = 70$  wird in allen erwähnten Quellen lediglich festgestellt; eine Erklärung dafür findet sich nicht.

In einer Studie in einem sogenannten „Continuous–Flow Stirred Tank Reactor“ (CSTR) wird unter fetten Bedingungen und atmosphärischem Druck die Kinetik von n–Heptan, iso–Oktan und ihren Mischungen untersucht [37]. Dabei stellen die Autoren fest,

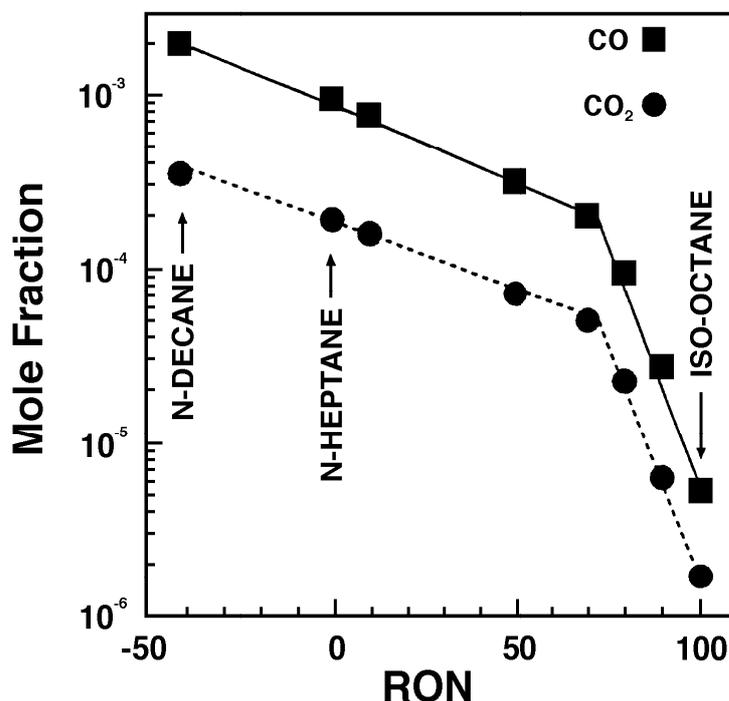


Abbildung 2.8: Zusammenhänge zwischen ROZ und maximalen CO- und CO<sub>2</sub>-Molenteilen gemessen in einem JSR unterhalb 750 K bei 10 atm (aus [32])

daß mit steigender OZ die Menge an freigesetzter Wärme sinkt und sich gleichzeitig der Prozeß mit steigender OZ zu niedrigeren Temperaturen verlagert. Zu demselben Schluß gelangen prinzipiell auch *Gluckstein und Walcutt* [41]. Sie untersuchen den Einfluß von Druck- und Temperaturverlauf auf das Klopfen, wobei das Kompressionsverhältnis des Versuchsmotors jeweils so eingestellt ist, daß gerade klopfende Verbrennung auftritt. Dabei kann gezeigt werden, daß bei jeweils identischen Betriebsbedingungen und entsprechendem Kompressionsverhältnis immer dieselben Temperaturen bei Einsetzen des Klopfens herrschen, sie jedoch kurbelwinkelbezogen für hohe Oktanzahlen früher (10° KW n OT) und niedere Oktanzahlen später (20° KW n OT) auftreten. Dieser Unterschied wird den unterschiedlich langen Zündverzugszeit zugeschrieben.

## 2.2 Exotherme Zentren

Im Anschluß an die chemischen Vorgänge bei einer Selbstzündung, sollen nun die thermochemischen und die gasdynamischen Vorgänge in und unmittelbar um exotherme Zentren betrachtet werden. Die globalen Auswirkungen auf den gesamten Brennraum und deren Rückwirkung auf den Selbstzündungsherd werden dabei stets im Auge behalten. Zunächst wird nun das Wesen (der Charakter) eines ETCs (exothermic centre) an Hand eines Modells näher erläutert. Dabei zeigt sich, daß es wichtig ist, zu verstehen, was in einer Detonationsfront oder einer detonationsähnlichen Front passiert,

welche Auswirkungen dies auf die Umgebung (Brennraum) hat. Welche Rückwirkungen des Brennraums in welcher Weise auf die Front einwirken wird im zweiten Unterkapitel erläutert. Abschließend wird der Einfluß der Kraftstoffzusammensetzung (PRF-Mischungen) auf die Ausbildung von Detonationen und detonationsähnlichen Zuständen unter motorrelevanten Bedingungen betrachtet.

### 2.2.1 Charakter Exothermer Zentren

Bei der Betrachtung von Evolutionsvorgängen exothermer Zentren ist es wichtig, generell im Gedächtnis zu behalten, daß die Zeitskalen von Chemie und Gasdynamik etwa von gleicher Größenordnung sind [42]. Die Ausgangslage ist dabei folgende: Die reguläre, von der Zündkerze ausgelöste Flammenfront hat einen Großteil des Gemisches umgesetzt, und die hinter der Flammenfront befindlichen heißen Brenngase haben den Brennraumdruck ansteigen lassen. Diesem hohen Druck ist auch das unverbrannte Endgas ausgesetzt, das zu diesem Zeitpunkt noch vor der Flammenfront liegt. Durch statistisch vorhandene Inhomogenitäten (Temperatur und Konzentration) kommt es lokal zu beschleunigtem Umsatz des Gemisches. Die zeitlich-räumliche Entwicklung eines solchen ETCs ist in Abb. 2.9 [43, 44] dargestellt. Im linken Diagramm sieht man

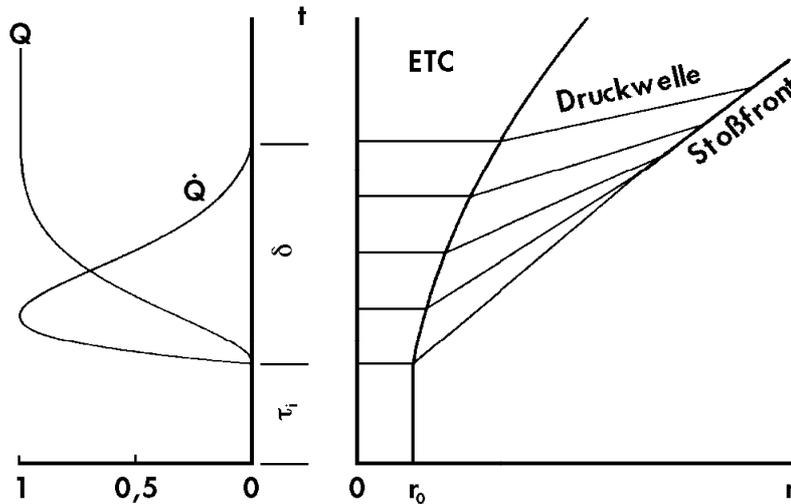


Abbildung 2.9: Zeitliche Entwicklung eines exothermen Zentrums (aus [43])

die Verläufe von freigesetzter Energie und Energiefreisetzungsgeschwindigkeit. Beide sind jeweils auf ihre Maximalwerte bezogen und über der Zeit aufgetragen. Das Zeitintervall  $\tau_i$  gibt dabei die Zündverzugszeit und das Zeitintervall  $\delta$  die Energiepulsdauer an. Im rechten Diagramm sieht man die räumliche Entwicklung des ETCs und die von ihm ausgehenden Druck- oder Stoßwellen, die sich in das umgebende Endgas hinein ausbreiten und zusätzlich Wärme vom Zentrum wegtransportieren. Die Anfangsgröße eines ETCs liegt im Bereich von unter einem bis zu einigen Millimetern [45] (siehe auch Kap. 6.2). Im weiteren läßt sich folgende zur Modellierung von Selbstzündungsvorgängen benutzte Betrachtung [45, 43, 44, 46] zur Klärung der Vorgänge verwenden. Das

ETC befinde sich in einer unendlich ausgedehnten Umgebung, die zum Zeitpunkt  $t = 0$  dieselbe Zusammensetzung und denselben Zustand wie das ETC besitze. Aufgrund seiner geringen Größe können Temperatur- und Konzentrationsgradienten innerhalb des ETCs vernachlässigt werden, und die im ETC ablaufenden Vorgänge werden als räumlich homogen betrachtet. Diffusionsprozesse werden vernachlässigt, da die chemischen Zeitskalen die Vorgänge dominieren. Lediglich ein Impulsaustausch mit der Umgebung sei zugelassen. Dies bedeutet, daß der Kern einen adiabaten Prozeß bei konstanter Masse durchläuft. Diese Annahmen beschränken das Modell allerdings in seiner maximal möglichen und seiner minimal notwendigen Kerngröße. Diese ist durch die Mindestanzahl an Molekülstößen gegeben, die für eine selbsterhaltende Kettenreaktion notwendig ist. Stellt man die Energiebilanz eines solchen ETCs auf, so erhält man folgende Erhaltungsgleichungen:

$$dq_{ex} = du + pdv + dq_{amb} \quad (2.21)$$

bzw.

$$dq_{ex,h} = dh - vdp + dq_{amb} , \quad (2.22)$$

mit  $dq_{ex}$  als exothermer Energie, die im Zeitintervall  $dt$  freigesetzt wird,  $du$  als innere Energie,  $p \cdot dv$  als Volumenarbeit bei konstantem Druck,  $dq_{amb}$  als Energieverlust an das umgebende Gas,  $dq_{ex,h}$  als äquivalenter exothermer Enthalpie und  $v \cdot dp$  als Druckänderung bei konstantem Volumen. Die thermische Aktivität eines ETCs läßt sich nach [44] auch in folgender Form beschreiben:

$$\frac{dT}{dt} = \dot{Q} + \dot{P} - \dot{L} . \quad (2.23)$$

Hierbei gibt der erste Term

$$\dot{Q} \equiv \frac{1}{\hat{c}_p} \sum_{i=1}^I \left[ -\tilde{h}_i(T) \cdot \frac{d(X_i)}{dt} \right] \quad (2.24)$$

die Energiefreisetzungsgeschwindigkeit, der zweite Term

$$\dot{P} \equiv \frac{v}{\hat{c}_p} \cdot \frac{dp}{dt} \quad (2.25)$$

die Kompressionsgeschwindigkeit und der dritte Term

$$\dot{L} \equiv \frac{1}{\hat{c}_p} \cdot \frac{dq_{amb}}{dt} \quad (2.26)$$

die Wärmeverlustleistung an. Das Formelzeichen  $\hat{c}_p$  steht dabei für die spezifische Wärmekapazität eines Bestandteiles,  $\tilde{h}_i(T)$  für die Enthalpie der Spezies  $i$  pro mol und  $(X_i)$  für die Konzentration der Spezies  $i$  in mol pro Masseneinheit, wobei  $X$  das chemische Symbol der Spezies  $i$  ist.

Aus Gl. 2.23 geht hervor, daß die Temperaturänderung pro Zeiteinheit nicht nur von der Geschwindigkeit der Energiefreisetzung abhängt, sondern auch von der Drucksteigerung pro Zeiteinheit, welche wiederum von der Expansionsgeschwindigkeit des ETC-Randes abhängt.

Hier zeigt sich nun, daß sich ETCs dort bilden, wo aufgrund kleinster Temperaturinhomogenitäten in der Mischung lokale Maxima vorhanden sind. Diese bilden als Folge leicht erhöhter Reaktivität zunächst einen Radikalpool und dehnen sich dann bei der heißen Zündung aus. In Abhängigkeit der Ausdehnungsgeschwindigkeit werden dann Druck- und Stoßwellen induziert, die in das umgebende Gas laufen. Dadurch wird die Temperatur zusätzlich erhöht. Dies wirkt sich wiederum beschleunigend auf die weitere chemische Umsetzung aus, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit steigt weiter. Auf diese Weise wird ein lawinenartiger Prozeß in Gang gesetzt, den man als Explosion bezeichnen kann. Besonders bemerkenswert daran ist, daß Energieverluste an das umgebende Gas zur Eskalation des in Gang kommenden Zündprozesses führen. Ein weiteres Kennzeichen des expandierenden heißen Kerns ist das mit dem Druck gleichzeitig steigende spezifische Volumen, wogegen sich das umgebende Gas in gewohnter Weise verhält und sich dabei kaum von einem Vorgang unterscheidet, der bei konstanter Entropie abläuft. Dies läßt sich sowohl in einem  $p-v$  Diagramm als auch einem  $T-S$  Diagramm darstellen (Abb. 2.10, [43]). Die im  $p-v$  Diagramm eingezeichneten Isothermen sowie die „Entwicklungslinien“ des ETCs (K) und des umgebenden Gases (S) zeigen klar,

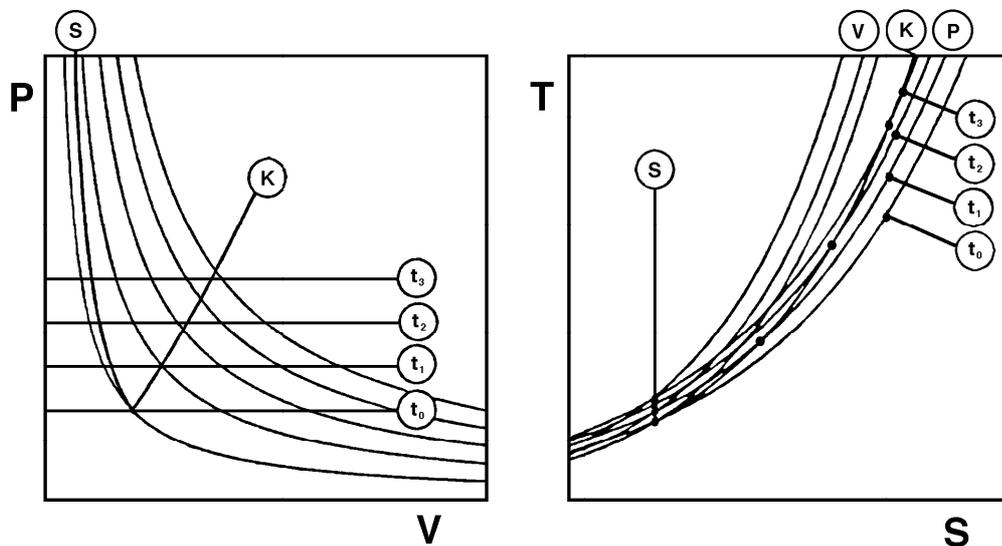


Abbildung 2.10: Druck-spezif. Volumen und Temperatur-Entropie-Diagramme der beiden Seiten der Grenze eines expandierenden ETCs; K = Kern, S = Umgebung (aus [43])

daß an der Grenzlinie zwischen ETC und umgebendem Gas

$$\left(\frac{dT}{dt}\right)_{ETC} > \left(\frac{dT}{dt}\right)_{amb}$$

ist. Skizziert man denselben Vorgang im  $T$ - $S$  Diagramm, so zeigt sich zunächst, daß die Isobaren gleichzeitig Linien gleicher Zeit darstellen (siehe  $p$ - $v$  Diagramm). Die Entwicklungslinie des umgebenden Gases (S) zeigt den isentropen Vorgang mit leichter Erhöhung von Temperatur und spezifischem Volumen. Zu denselben Zeitpunkten  $t_0$  bis  $t_3$  zeigt das ETC (K) die bereits erwähnte starke Temperaturerhöhung und steigendes spezifisches Volumen.

Für eine Wärmequelle  $\dot{Q}$  nach Gl. 2.23 existieren zwei Grenzfälle:

1.  $\dot{P} = 0$  während  $\dot{L} > 0$  ist und
2.  $\dot{L} = 0$  während  $\dot{P} > 0$  ist.

Im ersten Fall bleibt der Druck konstant ( $\frac{dp}{dt} = 0$ ), und es folgt eine schwache Zündung (engl.: mild ignition) oder thermische Relaxation [44]. Im zweiten Fall werden die Verluste zu Null ( $\dot{L} = 0$ ), was zu einer enormen Drucksteigerung führt und als starke Zündung (engl.: strong ignition) bezeichnet wird. Dabei hängt die Wärmefreisetzungsgeschwindigkeit zum einen von der Größe des ETCs ab, und zum anderen entscheidet die zeitliche Kohärenz von Zündbeginn und Brenndauer mehrerer zufällig verteilter ETCs darüber, ob (global) eine starke oder schwache Zündung auftritt. In [43] wird für eine stöchiometrische Wasserstoff-Sauerstoff-Mischung mit einer Zündverzugszeit von 2 ms gezeigt, daß für eine Standardabweichung der Temperaturverteilung von 4 K bei einem Niveau von 1.000 K die Energiefreisetzungsgeschwindigkeit auf 10 % der Energiefreisetzungsgeschwindigkeit fällt, die bei ideal homogener Temperaturverteilung vorliegt. Dies ist für Kohlenwasserstoffe sehr ähnlich [47]. Jedoch wird hier die Grenze zwischen schwacher und starker Zündung durch die konstant bleibende partielle Ableitung des Logarithmus der Zündverzugszeit nach der Temperatur bei konstantem Druck ( $\frac{\partial \ln \tau_i}{\partial T}|_p = \text{const.}$ ) beschrieben, für Wasserstoff-Sauerstoff gilt dagegen  $\frac{\partial \tau_i}{\partial T}|_p = \text{const.}$  *Oppenheim* geht in [43] davon aus, daß die starke Zündung und das Klopfphänomen in Ottomotoren physikalisch identisch sind. Die Grenze zwischen schwacher und starker Zündung läßt sich nach [45] auch durch die extrapolierte zweite Zündgrenze beschreiben. Das heißt, im Bereich oberhalb dieser extrapolierten Linie tritt schwache Zündung auf, unterhalb starke Zündung (Abb. 2.1).

### 2.2.2 Flammenausbreitung nach einer Selbstzündung

In der Diskussion über das Motorklopfen wird sehr häufig die Frage gestellt, ob Detonationen bzw. detonationsähnliche Zustände die Ursache sind. Deshalb soll im folgenden erläutert werden, welche Umstände zu einer Detonation führen und welche Mechanismen dabei ablaufen. Aus naheliegenden Gründen liegen dieser Betrachtung überwiegend theoretische Arbeiten zugrunde, was aber keinerlei Einschränkungen mit sich bringt. Ob nun also eine Schädigung des Motorbrennraums eintritt oder nicht, hängt in hohem Maße davon ab, wie die weitere Verbrennung nach der Selbstzündung abläuft. Prinzipiell sind zwei grundverschiedene Abläufe möglich: ein deflagrativer, d. h. „normale“ Verbrennung oder ein detonativer, d. h. ein sehr schneller, i. d. R. mit

hohen Drücken einhergehender Ablauf. Da aber sowohl die Brennraumgeometrie als auch die Druck-, Temperatur-, und Gemischverteilung entscheidenden Einfluß auf den Ablauf haben, treten i. d. R. Übergangsformen zwischen den beiden Hauptformen auf. Insbesondere der kleine Durchmesser der Motorbrennräume ist in den meisten Fällen dafür verantwortlich, daß sich keine voll ausgebildete Detonation entwickeln kann. Dies ist allerdings von großem Vorteil für die Motoren, da i. d. R. bereits die Übergangsformen für das Material der Brennraumwände gefährlich werden.

Im großen Ganzen werden vier sogenannte Verbrennungsregime unterschieden: eine „normale“ Detonation, eine „schwache“ Detonation, eine spontane (nahezu homogene) Zündung, die auch häufig als „Volumen-“ oder „thermische“ Explosion bezeichnet wird und die „normale“ Verbrennung oder Deflagration (Tab. 2.2). Zur Unterscheidung

Regime	Verbrennungsgeschwindigkeit	Bemerkung / dominante Phänomene
normale Detonation	$u_{sp} \leq u_{CJ}$	die Reaktion kleiner Bereiche erzeugt eine Stoßwelle / Gasdynamik → überadiabate Gaserwärmung in der Stoßwelle (vor der chem. Reaktion); Detonation entwickelt sich
schwache Detonation	$u_{sp} > D_{cl} \equiv u_{CJ}$	Detonationsgeschwindigkeit, die die CJ-Bedingung erfüllt, aber keine Stoßwelle; $p_v < p < p_{CJ}$ / dadurch keine Erwärmung des Unverbrannten durch eine Stoßwelle
spontane Zündung (nahezu homogen)	$u_{fl} < u_{sp} \ll a < u_{CJ}$	$a$ = Schallgeschw. im Unverbrannten; die Reaktion breitet sich schneller aus als eine normale Flamme, ist aber langsam genug für einen Druckausgleich und ist unabhängig von der Wärmeleitung
normale Verbrennung, Deflagration	$u_{sp} < u_{fl}$	die spontane Reaktion ist hier durch die normale Flammenausbreitung überlagert und existiert nicht / Wärmeleitung und Diffusion

Tabelle 2.2: Verbrennungsregime mit zugehöriger Flammengeschwindigkeit und jeweils dominanten Phänomenen (nach [48])

der Regime dienen von Autor zu Autor unterschiedliche Parameter wie Flammengeschwindigkeit, das Verhältnis aus lokaler Schallgeschwindigkeit  $a$  und Geschwindigkeit der Reaktionsfront  $v_c$ , der örtliche Temperaturgradient ( $\frac{\partial T}{\partial x}$ ) oder die Aktivierungsenergien in der Zündverzugsphase  $E_\delta$  und in der exothermen Phase  $E_a$ . Doch trotz dieser

unterschiedlichen Ansätze ergeben sich nahezu dieselben Regime wie die aus Tab. 2.2. Die dort gemachte Unterteilung wird den weiteren Betrachtungen zugrunde gelegt.

Grundlage der Charakterisierung der Verbrennungsregime in [48] ist zum einen eine nicht homogene Anfangstemperaturverteilung, zum anderen die Einführung einer sogenannten spontanen Brenngeschwindigkeit  $u_{sp}$ . Diese hängt insbesondere von der Anfangstemperatur ab. Sie ist darüberhinaus weder von der Wärmeleitfähigkeit des Gases noch von der Schallgeschwindigkeit abhängig. Mit Hilfe dieser spontanen Brenngeschwindigkeit lassen sich die Beziehungen zwischen spontaner Reaktion, normaler Detonation und normaler Flammenausbreitung klären, womit weiteres Licht ins „Dunkel“ der motorischen Klopfphänomene kommt.

Für den Fall der schwachen Detonation (Tab. 2.2) liegt  $u_{sp}$  über der normalen (klassischen) Detonationsgeschwindigkeit. Der Druck  $p$  hinter der Welle liegt jedoch nur zwischen dem Enddruck  $p_v$  einer isochoren Reaktion und dem Enddruck  $p_{CJ}$  einer normalen Detonation ( $p_v < p < p_{CJ}$ ). Hier fehlt also die Stoßwelle zur Vorkonditionierung des Unverbrannten.

Für den Fall  $u_{sp} \leq u_{CJ}$  resultiert die Verbrennung kleiner Anfangsbereiche (ETCs) in einer Stoßwelle. Diese breitet sich ins Unverbrannte hinein aus und nach einer kurzen Übergangsphase bildet sich eine normale Detonation mit vorauseilender Stoßwelle. Dieser Fall wird ausführlich in [50] beschrieben.

Im nächsten Fall liegt  $u_{sp}$  über der normalen Flammengeschwindigkeit  $u_{fl}$  aber gleichzeitig deutlich unter dem Wert der Schallgeschwindigkeit  $a$  im Unverbrannten. Die Schallgeschwindigkeit  $a$  wiederum liegt unterhalb der Detonationsgeschwindigkeit  $u_{CJ}$ . Es gilt damit:  $u_{fl} < u_{sp} \ll a < u_{CJ}$ . Hier ist  $u_{sp}$  so klein, daß damit genügend Zeit für einen Druckausgleich zur Verfügung steht. Es zeigen sich Gasbewegungen im Unterschallbereich, die den Druckausgleich begleiten. Die Druckunterschiede in den Schall- und Stoßwellen, die diese Bewegung begleiten, sind klein. Die Rückwirkungen dieser Wellen auf die Induktionszeit und die Flammengeschwindigkeit sind unbedeutend. Diese Bedingungen entsprechen der einer spontanen Zündung bzw. Volumen- oder thermische Explosion.

Im letzten Fall,  $u_{sp} < u_{fl}$ , ergibt sich eine normale Flammenausbreitung. Sie wird durch Wärmeleitung und Diffusion bestimmt. Die Bedingung  $u_{sp} < u_{fl}$  ist rein theoretischer Natur und physikalisch nicht sinnvoll. Sie wird in der Realität von der Flammengeschwindigkeit  $u_{fl}$  „überlagert“, d. h. in diesem Fall liegt normale Verbrennung vor.

Weber *et al.* [49] stellen drei Hauptregime vor, wobei das dritte in zwei Nebenregime unterteilt ist, so daß es streng genommen auch vier sind. Zur Klassifizierung wird der Quotient aus lokaler Schallgeschwindigkeit  $a$ , die die Ausbreitungsgeschwindigkeit schwacher Druckwellen beschreibt, und der Geschwindigkeit einer Selbstzündungswelle  $v_c$  herangezogen.

Im ersten Regime gilt  $a/v_c \ll 1$ , d. h. die Reaktionsfront ist sehr viel schneller als die Druckwelle, so daß die Drucksteigerung in der Zündregion nur eine Auswirkung der lokalen Selbstzündung ist. Die Reaktionsfront wird langsamer und relaxiert schließlich

auf CJ-Geschwindigkeit, d. h.  $v_c \approx v_{CJ}$ . Dieser Umstand ermöglicht die Interaktion von Reaktionsfront und Druckwelle, was einen sehr starken Druckanstieg zur Folge hat. Dies entspricht dann in der Endphase dem Regime „normale Detonation“ aus Tab. 2.2. Für den Fall verschwindender Temperaturgradienten geht  $v_c \rightarrow \infty$ . Dies entspricht einer sogenannten Volumenexplosion, da die gesamte Mischung nahezu gleichzeitig reagiert („spontane Zündung“, Tab. 2.2).

Im nächsten Regime gilt  $a/v_c \approx 1$ , d. h. Reaktionsfront und Druckwelle treten von Anfang an in Wechselwirkung und verstärken sich gegenseitig. Steht eine genügend große Anlaufstrecke zur Verfügung, so bildet sich eine Detonation. Dies entspricht dem Grenzfall für normale Detonation aus Tab. 2.2 ( $u_{sp} \approx u_{CJ}$ ).

Im dritten Regime gilt  $a/v_c \gg 1$ , d. h. die Druckwelle läuft der Reaktionsfront davon. Hier soll nun im Fall des ersten Unterregimes die Temperatur der Brennstoffmischung niedrig sein. Dann genügt die Vorkonditionierung der Mischung nicht, um zu einer Detonation zu führen. Es wird sich eine Deflagration ausbilden, wobei die Intensität der Druckwelle stetig abnimmt und damit deren Wirkung auf die vor der Reaktionsfront liegende Mischung. Liegt aber ein ausreichendes Temperaturniveau im Unverbrannten vor (zweites Unterregime), dann führt die Vorkonditionierung der Mischung durch die Druckwelle dazu, daß die Reaktionsfront, die zunächst hinter dieser Druckwelle herläuft, stark beschleunigt und die Druckwelle schließlich einholt. Nun bildet sich eine (normale) Detonation aus, da eine Wechselwirkung von Reaktionsfront und Druckwelle stattfindet. In [49] werden noch weitere, feiner differenzierte Anfangsszenarien dargestellt, die aber alle schließlich in eines der in Tab. 2.2 dargestellten Verbrennungsregime münden.

Eine weitere Klassifizierung an Hand des örtlichen Temperaturgradienten  $\frac{\partial T}{\partial x}$  wird in [50] vorgestellt. Dabei werden drei Regime unterschieden. Das erste besitzt sehr geringe oder keine Temperaturgradienten, die zusätzlich konstant sind. In diesem Fall tritt, wie man leicht einsieht, eine nahezu gleichmäßige Zündung des betroffenen Gemisches auf, da alle Bereiche auch nahezu gleichzeitig dasselbe Temperaturniveau aufweisen. Der Reaktionsverlauf ist dem einer thermischen Explosion ähnlich. Der Druck steigt zwar, aber es bilden sich keine Druck- oder Stoßwellen aus. Das zweite Regime besitzt äußerst steile Temperaturgradienten ( $\frac{\partial T}{\partial x}$  sehr groß), was dazu führt, daß sich sofort nach der Zündung eine Stoßwelle vom Zentrum („ETC-Kern“) wegbewegt. In diesem Fall bildet sich eine schwache Detonation aus, da Druckwelle und Reaktionsfront getrennt laufen. Das dritte Regime besitzt mittlere Gradienten, die zwischen denen des ersten und zweiten liegen. Hier wird bei der Zündung eine Stoßwelle induziert, die sich ins unverbrannte Gemisch hinein ausbreitet. Die Flammenfront folgt der Stoßwelle und beschleunigt dabei aufgrund des vor ihr liegenden von der Stoßwelle ausreichend vorkonditionierten Gemisches stark. Die Flammenfront holt die Stoßwelle schließlich nach kurzer Zeit ein und überholt sie evtl. sogar. Ihre Geschwindigkeit liegt in diesem Moment dann über der CJ-Geschwindigkeit, auf deren Wert sie schließlich wieder relaxiert.

Eine weitere Möglichkeit der Klassifizierung besteht darin, die Aktivierungsenergie zu benutzen. In [51] werden dazu die Aktivierungsenergien in der Zündverzugsphase  $E_\delta$

und in der exothermen Phase  $E_a$  herangezogen. Diese Idee basiert auf der Anwendung eines 2-Stufen-Reaktionsmechanismus. Hier werden ebenfalls drei Hauptregime unterschieden. Sie weisen prinzipiell dieselben Verbrennungsformen auf wie die bereits beschriebenen. Ein viertes, das sehr großen bzw. unendlichen Zündverzug aufweist, ist für die aktuelle Anwendung nicht von Interesse. Im dritten Regime, bei dem die führende Stoßwelle nach kurzer Zeit von der Flammenfront eingeholt wird, werden für eine Detonation zwei Entstehungsmöglichkeiten genannt. Einerseits ist es möglich, daß die Detonation auf einer sogenannten Kontaktfläche (Unstetigkeitsstelle im Temperaturverlauf und damit auch im Dichteverlauf [52]), die sich zwischen führender Stoßwelle und Flammenfront bildet, entsteht, andererseits wird der bei der Temperaturgradientenmethode beschriebene Prozeß erwähnt. Bildet sich die Detonation im vorkonditionierten Bereich zwischen Stoßwelle und Flammenfront an einer Kontaktfläche aus, so entstehen zwei Detonationswellen. Die eine läuft zunächst hinter der ersten Stoßwelle her, überholt sie dann und relaxiert schließlich wie im anderen Fall auf CJ-Geschwindigkeit. Die zweite Detonationswelle läuft ins Verbrannte und relaxiert dort auf eine Geschwindigkeit, deren Wert unter dem der Schallgeschwindigkeit liegt. Dies geschieht noch schneller als die Relaxation der anderen Detonationswelle auf CJ-Geschwindigkeit. In [51] wird mit Hilfe der beiden Aktivierungsenergien und der Temperatur in der entzündeten Zone des brennbaren Gemisches ein Raum aufgespannt. Die Temperatur ist dabei auf die Anfangstemperatur bezogen. Der aufgespannte Raum veranschaulicht Größe und Lage der oben beschriebenen Regime. Hier zeigt sich, daß für sehr reaktive Gemische und kleine Temperaturen in der entzündeten Zone nur noch eine homogene Zündung möglich ist. Mit zunehmender Temperatur und leicht steigenden Aktivierungsenergien zeigt sich zunächst das Übergangsgebiet von Deflagration zu Detonation und schließlich das Deflagrationsgebiet. Das Übergangsgebiet ändert trotz steigender Werte seine Größe nicht. Das bedeutet, daß dieser Bereich unabhängig von den drei genannten Parametern ist. Dies gilt, solange bestimmte Mindestwerte eingehalten werden.

Betrachtet man die beiden zuletzt beschriebenen Methoden, Regime zu klassifizieren, so erkennt man, daß die Methode mittels des Temperaturgradienten  $\frac{\partial T}{\partial x}$  letztendlich in der Methode mittels der Aktivierungsenergien enthalten ist. In beiden Fällen wird nämlich das Temperaturniveau, das auf Anfangsbedingungen bezogen ist, als Parameter benutzt.

Die Phänomene bzw. Selbstzündungsmechanismen, die einen Übergang von Deflagration zu Detonation (engl.: deflagration–detonation–transition, DDT) zeigen, sind mit den drei Hauptregimen von oben beschrieben. Sie sind mit Hilfe der Hochgeschwindigkeitsschlierenmeßtechnik in gasförmigen KW–Luft–Gemischen fotografiert und in [52] dargestellt. Die aus den Aufnahmen ermittelten Geschwindigkeiten und Abmessungen stimmen sehr gut mit denen der oben erwähnten, überwiegend theoretischen Arbeiten überein. In [52] wird auch festgestellt, daß die meisten DDT–Mechanismen für Wasserstoff, die von Oppenheim und seinen Mitarbeitern beschrieben werden, auch bei KW auftreten und ihre Gültigkeit behalten.

### 2.2.3 Detonationswellen und Rückwirkung von Druck- und Stoßwellen auf Flammenfronten

Um nun einen Eindruck einer Detonationswelle zu vermitteln, sei hier kurz auf ihre Struktur und ihre Eigenschaften eingegangen. Eine Detonationswelle ist dadurch charakterisiert, daß eine Druck- bzw. Stoßwelle und eine Reaktionsfront in Wechselwirkung treten und sich (idealerweise) zusammen mit „Überschallgeschwindigkeit“ durch eine zündfähige Brennstoff-Oxidator-Mischung bewegen. Die sogenannte thermodynamische Struktur einer Detonationswelle ist durch die räumliche Druck-, Temperatur-, Dichte-, Spezieskonzentrations- und Geschwindigkeitsverteilung innerhalb der Detonationswelle gegeben. Abbildung 2.11 [54] zeigt einen schematischen Schnitt durch eine Detonationswelle. In der Darstellung ist die Detonationswelle räumlich fixiert und die

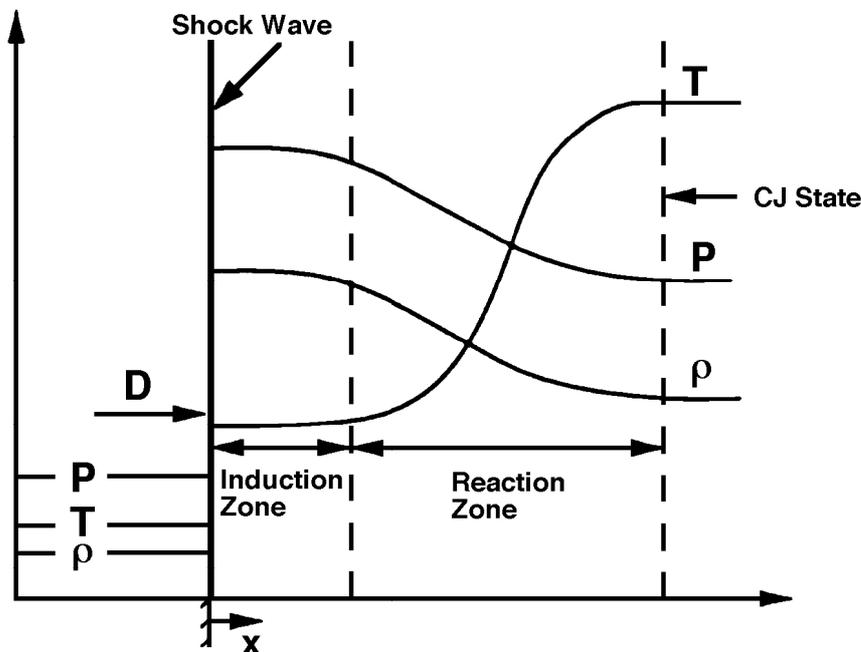


Abbildung 2.11: Druck-, Temperatur- und Dichteprofile für eine typische eindimensionale Detonationswelle mit stoßwellenfixiertem Bezugssystem. Die Stoßwelle ist als mathematische Diskontinuität abgebildet (ohne Maßstab; aus [54])

unverbrannte Mischung strömt von links mit CJ-Geschwindigkeit  $u_{CJ}$  auf die Stoßwelle zu. Der Zustand der Mischung ist durch Druck, Temperatur und Dichte gegeben. Die Stoßwelle stellt eine Unstetigkeitsstelle für die zuletzt genannten Größen dar. In der als unendlich dünn angenommenen Stoßwelle machen sie einen Sprung, der durch die Kompressionsarbeit verursacht wird. Die Höhe der Änderung dieser Größen in der Stoßwelle hängt direkt von der Stärke der Stoßwelle ab, die wiederum der Detonationsgeschwindigkeit proportional ist [54]. Stromabwärts schließt sich direkt die sogenannte Induktionszone an, in der die chemische Reaktion in Gang kommt. In dieser Zone bleibt die Wärmefreisetzung vernachlässigbar, was durch die nahezu konstant bleibenden Werte dokumentiert ist. In der räumlich etwas kleineren Reaktionszone findet der

eigentliche chemische Umsatz statt. Dabei steigt die Temperatur stark an, gleichzeitig sinken Druck und Dichte. Die Reaktionszone endet dort, wo der chemische Gleichgewichtszustand erreicht ist, hier als CJ-Zustand bezeichnet. Um die Größenverhältnisse von Induktions- und Reaktionszone an Hand eines Wasserstoff-Sauerstoff-Systems zu zeigen, wird deren Gesamtlänge über dem Anfangsdruck (1 bis 100 bar) bei unterschiedlichen Anfangstemperaturen (300 K bis 1.000 K) aufgetragen (Abb. 2.12). Für motorrelevante Drücke von ca. 30 bis 40 bar zu Beginn einer Selbstzündung bzw. ca.

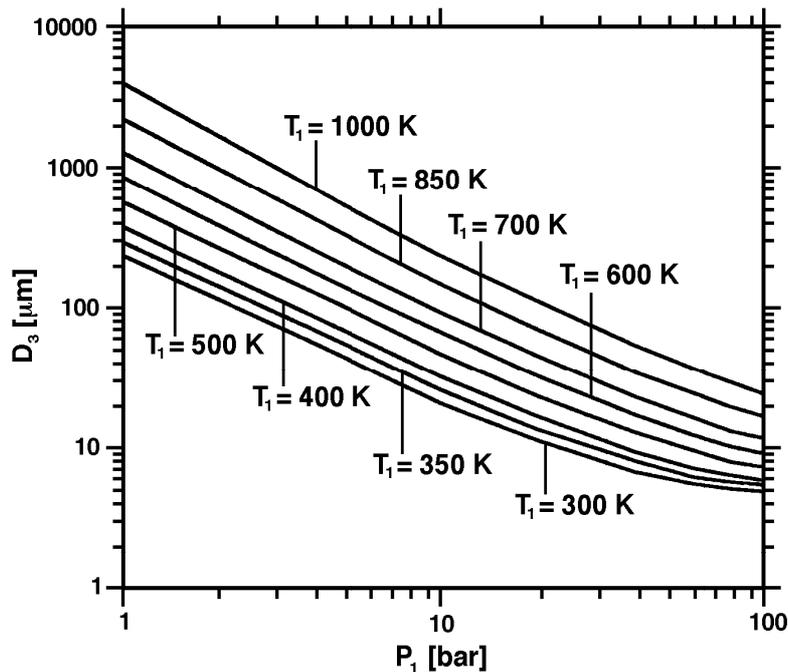


Abbildung 2.12: Reaktionszonendicke  $D_3$  als Funktion des Anfangsdruckes  $P_1$  für ein  $H_2$ - $O_2$ -System bei unterschiedlichen Anfangstemperaturen berechnet mit der Redlich-Kwong-Zustandsgleichung (aus [54])

40 bis 50 bar bei eventuell einsetzender Detonation und Temperaturen im Bereich von 800 bis 1.000 K ergeben sich Dicken zwischen  $25 \mu\text{m}$  (50 bar, 800 K) und  $70 \mu\text{m}$  (30 bar, 1.000 K). Für den Fall mit einem Anfangsdruck von 20 bar und einer Anfangstemperatur von 300 K ergibt sich bei einer Gesamtlänge von  $14,4 \mu\text{m}$  der Längenanteil der Induktionszone zu  $9 \mu\text{m}$  [54]. Diese Größenverhältnisse lassen sich auf Bedingungen mit Inertgasanteil (Stickstoff) und anderem Kraftstoff (KW) übertragen. Der Inertgasanteil wird eine Temperaturabsenkung hinter der Reaktionszone bewirken, was insgesamt auch das Druck und Dichteniveau sinken läßt. Dies resultiert aus der Tatsache, daß die für den Erhalt der Detonationswelle verfügbare Energiemenge durch die Erwärmung des Inertgases geringer wird und dadurch zunächst die Detonationsgeschwindigkeit sinkt [53]. In der Folge sinkt auch das Druck- und Dichteniveau hinter der Stoßwelle mit den bereits bekannten Folgen. Es steht hier nicht zu erwarten, daß sich große Änderungen der Dicke der Induktions- und Reaktionszone ergeben. Zu den unter mo-

torischen Bedingungen relativ wichtigen Eigenschaften von Detonationswellen zählt deren Verhalten in Abhängigkeit von Druck und Temperatur zum Zeitpunkt ihres Entstehens. In [53] durchgeführte numerische Untersuchungen u. a. für Wasserstoff, Methan, Ethan, Propan und Butan für Anfangstemperaturen von 300 K zeigen, daß die Detonationsgeschwindigkeit  $u_{CJ}$  mit steigendem Druck zunimmt (ab ca. 20 bis 30 bar nahezu linear). Ähnliches ist für reale Systeme auch zu erwarten. Für motorrelevante Drücke von 30 bis 40 bar liegen die Detonationsgeschwindigkeiten für die oben genannten Systeme im Bereich von 2.000 bis 2.200  $\text{ms}^{-1}$ . Eine weitere Untersuchung bzgl. der Abhängigkeit von der Anfangstemperatur zeigt jedoch, daß die Detonationsgeschwindigkeit mit zunehmender Anfangstemperatur abnimmt. Dies wird damit erklärt, daß mit steigender Anfangstemperatur die Wärmemenge, die aus der exothermen Reaktion für die Aufrechterhaltung der Detonationswelle zur Verfügung steht, abnimmt. Dieser Temperatureinfluß beträgt bei einem Ansteigen der Anfangstemperatur von 300 K auf 700 K -5 % bzgl. der Detonationsgeschwindigkeit von 3.200  $\text{ms}^{-1}$  bei 300 K. Bis 1.000 K besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Detonationsgeschwindigkeit und Anfangstemperatur – die Abnahme der Detonationsgeschwindigkeit beträgt bei 1.000 K 7,5 %. Überträgt man diesen Zusammenhang in erster Näherung auf die anfangs betrachteten Systeme, so erhält man Detonationsgeschwindigkeiten von 1.850 bis 2.035  $\text{ms}^{-1}$  für 1.000 K und 1.900 bis 2.090  $\text{ms}^{-1}$  bei 700 K Anfangstemperatur.

Nun soll noch die Wechselwirkung von Druck- bzw. Stoßwellen sowie Verdünnungswellen mit Flammenfronten betrachtet werden. Dies hat einen bedeutenden Einfluß auf das Geschehen, das der Interaktion folgt. Zum einen betrifft dies die Einwirkung der Flammenfront auf die Druckwelle, zum anderen auch die bleibende Rückwirkung der Druckwelle auf die Flammenstruktur. Es gilt als allgemein bekannt, daß diese Wechselwirkung Auswirkungen auf die Gesamtmassen-Brenngeschwindigkeit der Reaktionsfront hat. Obwohl in realen Situationen zwei- und dreidimensionale Effekte unzweifelhaft den Hauptbeitrag zur Beschleunigung einer Flamme leisten, gibt es wichtige eindimensionale Mechanismen, die ebenso bedeutende Änderungen der Massenbrenngeschwindigkeit hervorrufen [55].

Zum Zeitpunkt einer Selbstzündung im Endgas breiten sich eine oder mehrere Druckwellen von den Flammenfronten der ETCs her aus. Diese laufen zum einen durch die reguläre Flammenfront, das dahinterliegende Verbrannte und werden an den Zylinderwänden reflektiert. Zum anderen laufen sie auch durch das vor dem betreffenden ETC liegende unverbrannte Endgas und werden ebenfalls reflektiert. Die reflektierten Druckwellen interagieren dabei. Für eine Flammenfront im Brennraum bedeutet dies, daß die Druckwellen entweder von der „verbrannten Seite“ hinter der Front kommen oder von der „unverbrannten Seite“ vor der Flammenfront. Dabei treten in Abhängigkeit der Laufrichtung unterschiedliche Effekte auf. Dies gilt unabhängig davon, ob es sich um die reguläre Flammenfront oder die eines ETCs handelt.

Läuft eine Druckwelle vom Verbrannten kommend durch die Reaktionszone (negativer Temperatursprung), so wird sie beim Durchgang verstärkt, d. h. die Druckamplitude wird größer. Außerdem läuft eine reflektierte Druckwelle mit sehr kleiner Amplitude zurück ins Verbrannte. Die Form der zurücklaufenden Welle ist dabei von der „Pulsbreite“ der ankommenden Druckwelle [56] und der Steilheit des Temperatur-

sprungs [57] abhängig. Je breiter der Puls ist und je flacher der Temperatursprung, desto breiter und flacher wird die reflektierte Welle. Für die verstärkte Welle hat dies einen weniger prägenden Einfluß. Ihre Form bleibt weitestgehend erhalten. Für die Verstärkung der Amplitude ist die zweite Ableitung des Druckes nach der Zeit ( $\frac{\partial^2 p}{\partial t^2}$ ) maßgebend [58]. Dies bedeutet, daß zum einen die Pulsbreite (bei gegebener Amplitude) einen gewissen Einfluß hat, zum anderen aber auch die Geschwindigkeit, mit der die Welle durch die Reaktionsfront läuft.

Läuft eine Stoßwelle vom Verbrannten ins Unverbrannte durch eine Reaktionszone, so wird auch ihr Druckniveau erwartungsgemäß erhöht. Dabei wird der ursprüngliche Gradient des Drucksprungs kaum flacher. Die reflektierte Welle, die ins Verbrannte zurückläuft, besitzt zwar nur ein etwas geringeres Druckniveau als das der verstärkten Welle, ihr Druckgradient ist aber wesentlich flacher [56].

Kommt eine Druckwelle aus dem Unverbrannten und läuft ins Verbrannte, so verringert sich ihre Amplitude beim Durchgang der Reaktionszone (positiver Temperatursprung). Eine Verdünnungswelle, die wesentlich breiter ist als die ankommende Druckwelle sowie nur ca. 10 % der ursprünglichen Amplitude und einen sehr flachen Gradienten besitzt, wird ins Unverbrannte reflektiert.

Läuft eine Stoßwelle in dieser Richtung, so wird auch hier das Druckniveau der weiterlaufenden Front beim Durchgang der Reaktionsfront verringert. Die reflektierte Verdünnungswelle besitzt dasselbe Druckniveau wie die weiterlaufende Front. Ihr Gradient ist aber ebenfalls wesentlich geringer [56].

Die Rückwirkung des transienten Druckes auf die Flammenfront (Reaktionszone) erhöht kurzzeitig die Massenbrenngeschwindigkeit um unmittelbar im Anschluß auf einen neuen etwas höheren Gleichgewichtszustand zu relaxieren. Dies hat eine Erhöhung der globalen Brenngeschwindigkeit zur Folge. Die Relaxationszeit ist dabei nicht von der Höhe der Druckamplitude abhängig [57]. Die Änderung der Brenngeschwindigkeit hängt in erster Linie von der Größe des Drucksprungs, der Aktivierungsenergie und der Lewis-Zahl  $Le$  ab [55].

Durch die transienten Druckwellen und/oder Stoßwellen werden die Flammenfronten gestaucht und gedehnt, wodurch sich die Massenbrenngeschwindigkeit in kurzen Intervallen ändert. Dies führt zu Schwingungen im System, die typischerweise im Bereich 10 bis 100 kHz liegen. Für die auftretenden Frequenzen ist wieder die zeitliche Änderung der Drucksteigerungsrate ( $\frac{\partial^2 p}{\partial t^2}$ ) verantwortlich [58]. In Motoren spielt an dieser Stelle die Brennraumgeometrie eine große Rolle, da sie die Ausbreitung und Reflexion der Druck- bzw. Stoßwellen entscheidend beeinflusst.

#### 2.2.4 Kraftstoffeinfluß auf die Selbstzündung und den sich anschließenden Verbrennungsvorgang

Nun soll noch der Einfluß des Kraftstoffes auf die unter gegebenen Bedingungen erfolgende Selbstzündung und die sich daran anschließenden Verbrennungsvorgänge be-

trachtet werden. Für Ottomotoren sind dabei iso-Oktan, n-Heptan und deren PRF-Mischungen von Interesse. Dazu wird von *Fieweger et al.* [59] das Verhalten der Basiskomponenten sowie der Mischungen mit 90, 80 und 60 OZ untersucht. Die verschiedenen Selbstzündungsarten, die in Ottomotoren auftreten und zu klopfender Verbrennung führen, sind im Stoßwellenrohr beobachtbar und klar zu identifizieren. Hierzu werden Untersuchungen zur Selbstzündung von KW-Luft-Gemischen unter motorrelevanten Bedingungen bei Drücken von ca. 40 bar und Temperaturen von 800 bis 1.000 K durchgeführt. Zur Dokumentation dienen Hochgeschwindigkeits-Schlieraufnahmen, Druckmessungen und Emissionsmessungen der C-H-Bande bei 431 nm zur Bestimmung des Reaktionsbeginns. Es werden drei unterschiedliche Zündverzugszeiten gemessen. Die erste,  $\tau_1$ , ist die sogenannte „cool flame“-Stufe. Ihr Ende wird durch einen kleinen kurzen Emissionspeak der C-H-Bande und einen leichten Druckanstieg angekündigt. Die zweite,  $\tau_{1stKernel}$ , ist die Zeit, die vergeht, bis der erste (heiße) Flammenkern sichtbar wird. Dies kündigt sich durch einen starken, steilen Anstieg der C-H-Emission an. Die dritte,  $\tau_{DDT}$ , kündigt sich durch einen steilen Druckanstieg an und markiert den Beginn des DDT-Übergangs. Diese Zündverzugszeit ist die wichtigste für das Motorklopfen und soll nun weiterverfolgt werden.

Für stöchiometrische iso-Oktanmischungen erfolgt der Übergang zur NT-Chemie und damit zur 2-Stufen-Zündung bei einem Druck von 40 bar und einer Temperatur von 850 K. Dies ist im Gegensatz zu n-Heptan mit keiner deutlichen Verkürzung der Zündverzugszeit verbunden. Für fette Mischungen ( $\lambda=0,5$ ) ändert sich dies. Bis etwa 850 K besitzen fette Mischungen die kürzeren Induktionszeiten und einen deutlich schnelleren DDT-Umschlag. Im Bereich 850 bis 950 K sind die Zündverzugszeiten stöchiometrischer Mischungen wieder etwas kürzer als die der fetten, aber der DDT-Übergang erfolgt für die fette Mischung stets schneller. In diesem Temperaturbereich zeigt die fette Mischung auch wesentlich heftigere Druckoszillationen.

Insgesamt ergibt sich für die Zündverzüge bis zum Auftreten des ersten heißen Flammenkerns  $\tau_{1stKernel}$  folgendes: Im Hochtemperaturbereich ( $>1.000$  K) gibt es praktisch keinen Unterschied, im Bereich unterhalb 1.000 K zeigt sich, daß lediglich n-Heptan deutlich kürzere Zeiten aufweist, während die PRF-Mischungen und das iso-Oktan in etwa gleiche Zündverzüge zeigen (Abb. 2.13 oben).

Dieses Bild ändert sich für die Zündverzüge bis zum DDT-Umschlag  $\tau_{DDT}$  (Abb. 2.13 unten). Hier zeigt sich im HT-Bereich ( $>1.000$  K) für alle Kraftstoffe außer n-Heptan zunächst wieder praktisch identischer Zündverzug; der von n-Heptan liegt etwas niedriger. Für Temperaturen  $<1.000$  bis 900 K zeigt sich aber, daß mit sinkender Oktanzahl (steigendem n-Heptan-Anteil) die Zündverzugszeit sichtbar abnimmt. Gleichzeitig zeigt sich das NTC-Verhalten immer deutlicher und verschiebt sich zu niedrigeren Temperaturen. Eine übersichtlichere Darstellung der Zunahme der Detonationswilligkeit mit steigendem n-Heptananteil zeigt Abb. 2.14. Hier ist die Zeitdifferenz  $\Delta\tau = \tau_{DDT} - \tau_{1stKernel}$  über der inversen Temperatur dargestellt. Besonders deutlich zeigt sich die gravierende Verkürzung durch die Zugabe von lediglich 10% n-Heptan. Für die Art der Ausbreitung von Reaktionsfronten ist zunächst die Art der Zündung, stark oder schwach, maßgeblich. Im Stoßwellenrohr lassen sich drei grundlegende Ausbreitungstypen beobachten [59]: ein deflagrativer, einer vom Typ thermische Explosion und

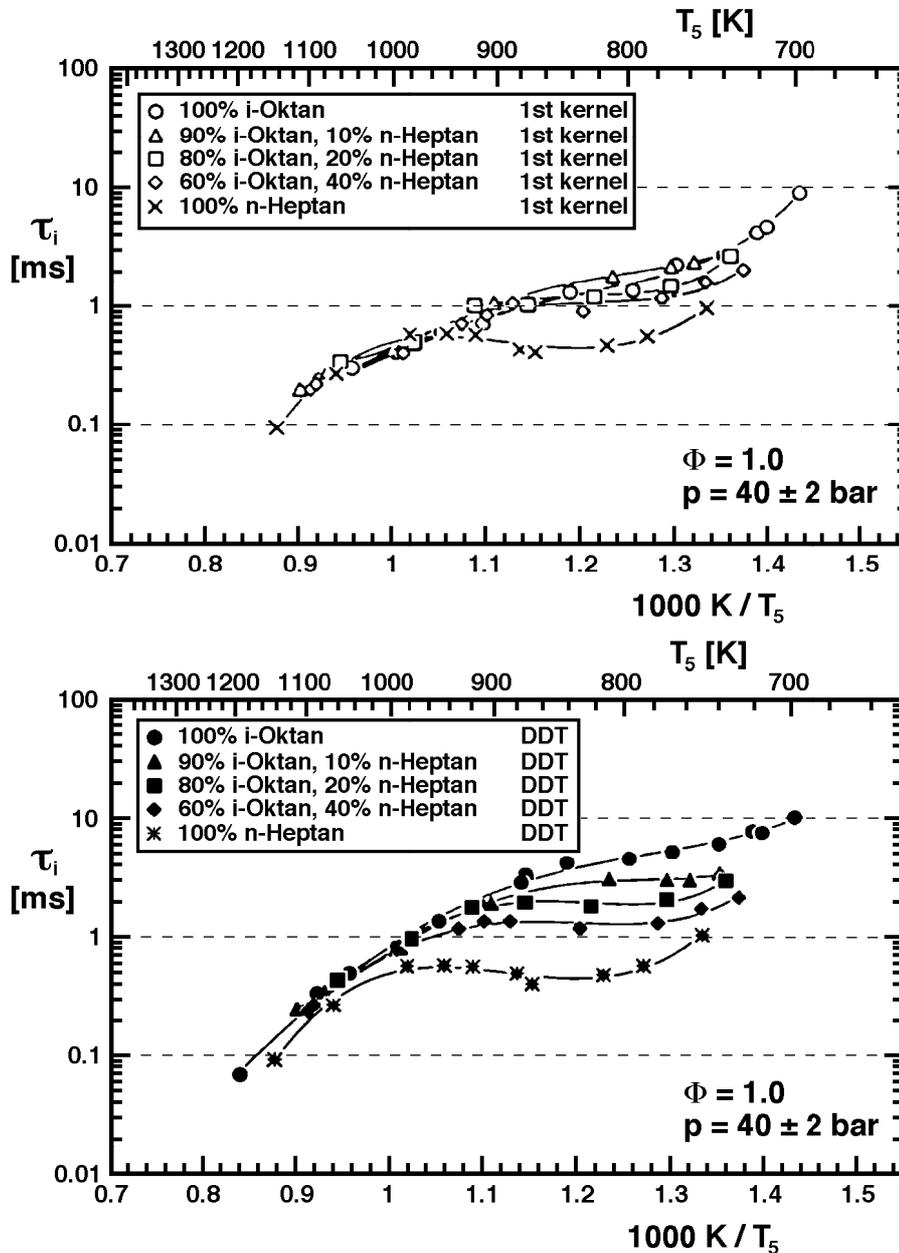


Abbildung 2.13: Zündverzugszeiten über der inversen Temperatur für iso-Oktan – n-Heptan-Gemische;  $\lambda = 1$ ,  $p = 40 \pm 2 \text{ bar}$  (aus [59])

ein detonativer. Diese werden bereits in theoretischen Arbeiten von *Zel'dovich* [48,50] diskutiert und durch die räumliche Verteilung der Zündverzugszeit  $\frac{\partial \tau_i}{\partial x}$  [50] im unverbrannten Gemisch erklärt (siehe Kap. 2.2.2). *Oppenheim* [44] diskutiert ebenfalls diese drei grundsätzlichen Moden mit Hilfe der Sensitivität  $|(\partial \tau_i / \partial T)_p|$  des chemischen Systems. Eine ausführliche Darstellung dieser Arbeiten findet sich in Kap. 2.2.1. Die Sensitivität ist durch die partielle Ableitung der globalen Zündverzugszeit  $\tau_i$  nach der Temperatur  $\partial T$  bei konstantem Druck  $p$   $(\partial \tau_i / \partial T)_p$ , definiert. Der Betrag dieser

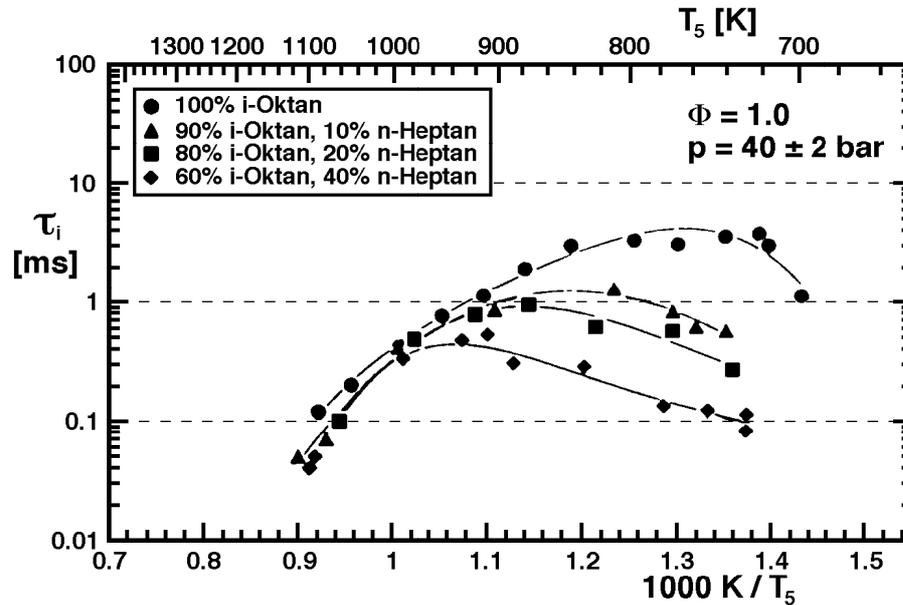


Abbildung 2.14: Zeitdifferenz zwischen DDT-Zündverzögerung und Bildung eines ersten Zündkerns ( $\tau_i = \Delta\tau = \tau_{DDT} - \tau_{1stKernel}$ ) über der inversen Temperatur für PRF-Kraftstoffe und deren Gemische;  $\lambda = 1$ ,  $p = 40 \pm 2 \text{ bar}$  (aus [59])

Größe steht in direktem Zusammenhang mit der Art der Zündung.

Im folgenden soll nun das Verhalten der reinen PRF-Kraftstoffe iso-Oktan und n-Heptan sowie stellvertretend das der PRF-Mischung mit 90 OZ (10 % n-Heptan) betrachtet werden.

Für eine stöchiometrische iso-Oktan-Mischung kann man aus Abb. 2.13 entnehmen, daß sich deren Zündverzögerungen  $\tau_{DDT}$  für Temperaturen von 800 bis 1.000 K bei Drücken von 40 bar im Bereich 5 bis 0,9 ms und  $\tau_{1stKernel}$  im Bereich 1,5 bis 0,4 ms bewegen. Für denselben Temperaturbereich läßt sich die aus gemessenen Werten von  $\tau_{DDT}$  ermittelte Sensitivität aus Abb. 2.15 ablesen. Sie liegt zwischen  $-25$  (800 K) und  $-10 \mu\text{s}/\text{K}$  (1.000 K). Dies sind hohe Werte, die jedoch bei steigender Temperatur abnehmen. Dies bedeutet, daß nach immer deflagrativ erfolgender Zündung, die unter diesen Bedingungen in Form einzelner Flammenkerne auftritt, ein Übergang zu detonativer Verbrennung möglich ist. Dazu muß ein hinreichend großer Bereich unverbrannten Gemisches so vorkonditioniert sein, daß er quasi-homogen zünden kann (thermische Explosion). In [60] wird dieses Verhalten in einem optisch zugänglichen Motor per Nachweis der Flammenlumineszenz ebenfalls beobachtet.

Das n-Heptan als zweiter Referenzkraftstoff zeigt ganz andere Eigenschaften. Wie sich Abb. 2.13 entnehmen läßt, beträgt die Zündverzögerungszeit  $\tau_{DDT}$  etwa 0,5 ms und  $\tau_{1stKernel}$  ebenfalls etwa 0,5 ms. Der vom NTC-Verhalten herrührende S-Schlag der Kurven im betrachteten Bereich von 800 bis 1.000 K fällt hier sehr flach aus, so daß die Zündverzögerungszeiten über dem Temperaturintervall nahezu unverändert bleiben. Für die Sensitivität werden sehr kleine negative und positive Werte aus Abb. 2.15 abgelesen. Der Kurvenverlauf hat im relevanten Temperaturbereich zwei Nulldurchgänge.

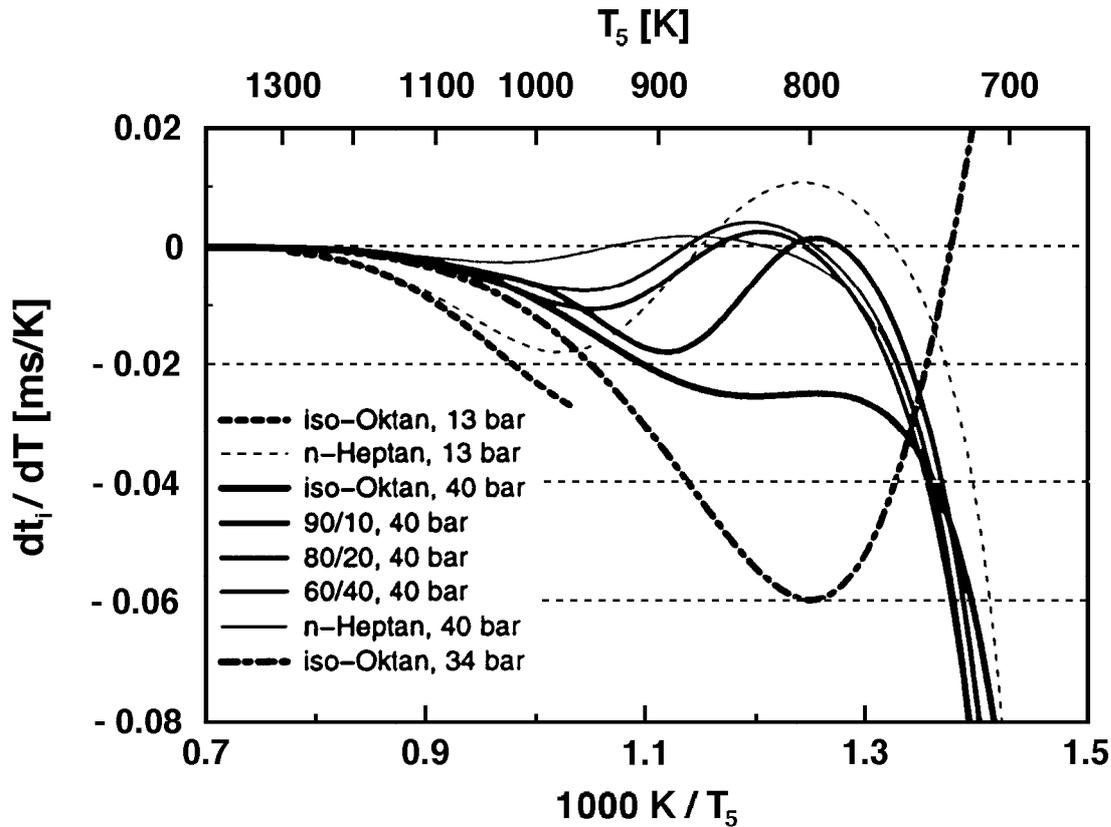


Abbildung 2.15: Sensitivität  $(d\tau_i/dT)_p$ , ermittelt aus gemessenen Werten von  $\tau_{DDT}$  (aus [59])

Die sehr kurzen Zündverzüge und die Sensitivitäten nahe  $0 \mu\text{s}/\text{K}$  weisen auf eine starke Zündung mit einem weiteren quasi-homogenen Verlauf hin. Es stellen sich im gesamten Bereich aufgrund der kurzen Zündverzüge sehr hohe Druckoszillationen ein. Wie man in Abb. 2.15 allerdings auch sieht, nimmt die Sensitivität unterhalb  $800 \text{ K}$  sehr schnell hohe negative Werte an, was bei niedrigen Temperaturen ( $\leq 750 \text{ K}$ ) dann untypischerweise doch zum Ausbleiben detonativer Verbrennung führen kann.

Für die PRF-Mischungen sei hier stellvertretend die 90 OZ-Mischung herausgegriffen. Ihr Verhalten ist prinzipiell auf Mischungen mit höherem n-Heptananteil übertragbar. Durch den höheren n-Heptananteil wird der Charakter des Verhaltens lediglich dem von reinem n-Heptan immer ähnlicher. Zunächst läßt sich in Abb. 2.13 feststellen, daß der Zündverzug für Temperaturen von  $800$  bis  $1000 \text{ K}$  im Bereich  $3,0$  bis  $0,8 \text{ ms}$  für  $\tau_{DDT}$  liegt und je etwa  $2$  bis  $0,5 \text{ ms}$  für  $\tau_{1stKernel}$  beträgt. Hier zeigt sich, daß die  $\tau_{1stKernel}$ -Werte von reinem iso-Oktan halb so groß sind wie die der Mischung und die  $\tau_{DDT}$ -Werte der Mischung etwa die Hälfte der entsprechenden iso-Oktan-Werte besitzen. Der Verlauf der Sensitivität über der Temperatur (Abb. 2.15) ist lediglich im Bereich  $<750 \text{ K}$  mit dem von iso-Oktan nahezu identisch. Für höhere Temperaturen ähnelt er eher dem Verlauf von n-Heptan. Bei  $800 \text{ K}$  besitzt der Kurvenverlauf ein lokales Maximum, dessen Wert nahezu  $0 \mu\text{s}/\text{K}$  beträgt. Bei  $900 \text{ K}$  liegt ein lokales

Minimum von  $-19 \mu\text{s}/\text{K}$ , von wo aus wieder ein Anstieg auf  $-10 \mu\text{s}/\text{K}$  bei 1.000 K erfolgt. Diese Schwankungen sind auch für das stark temperaturabhängige Auftreten unterschiedlicher Phänomene verantwortlich. Bei 800 K erfolgt nach äußerst kurzer deflagrativer Phase der Übergang zur detonativen Verbrennung mit quasi-homogener Zündung. Bei etwas höherer Temperatur zeigt sich, daß trotz insgesamt sinkender Zündverzögerungen der Übergang zur detonativen Verbrennung wieder etwas länger dauert, da  $\Delta\tau = \tau_{DDT} - \tau_{1st\text{Kernel}}$  steigt. Dieses Verhalten wird von *Stiebels et al.* [60] im Motorexperiment ebenfalls detektiert.

Ab etwa 1.000 bis 1.100 K zeigen alle Kraftstoffe nahezu dasselbe Verhalten, da hier sowohl Zündverzögerungen ( $\tau_{DDT}$  und  $\tau_{1st\text{Kernel}}$ ) als auch Sensitivitäten nahezu identische Werte aufweisen.

Hier sieht man nun, daß eine über die Oktanzahl hinausgehende Klassifizierung der Kraftstoffe mit Hilfe der Sensitivität wünschenswert ist.

## 2.3 Motorschäden

Neben dem Verlust an Wirkungsgrad im Vergleich zu nicht-klopfenden Motoren im selben Betriebspunkt sind auftretende Motorschäden der zweite Hauptgrund zur Erforschung der Ursachen und Wirkungsmechanismen klopfender Verbrennung. Der Wirkungsgrad von Ottomotoren kann insbesondere im Teillastbereich auf einfache Weise durch Anheben der Verdichtung verbessert werden. Eine höhere Verdichtung hat aber unter Vollastbedingungen mindestens klopfende, i. d. R. aber sehr stark klopfende Verbrennung zur Folge. In den 80-er Jahren wird es nun mit Einführung elektronisch geregelter Motoren sehr interessant, herauszufinden, „wieviel“ Klopfen ein Motor verträgt. Dies wird in einigen Untersuchungen [61–65] an gut zugänglichen Einzylinder- und Serienmotoren mit unterschiedlichen Meßtechniken untersucht. Neben der klassischen Brennraumdruckindizierung kommen übliche Thermoelemente, Dünnschichtthermoelemente, Vielfachlichtleiter, Beschleunigungsaufnehmer und in einem Sonderfall ein magnetostriktiver Druckaufnehmer zur Anwendung. Zur Beurteilung geschädigter Oberflächen wird erstmals ein Rasterelektronenmikroskop (REM) eingesetzt [63, 64]. Bei der klassischen Beurteilung der Verbrennung durch Druckverläufe ist bei klopfenden Arbeitsspielen Vorsicht geboten, da insbesondere bei stark klopfenden Zyklen Frequenzen von über 150 kHz auftreten [63]. Diese liegen aber deutlich über der Eigenfrequenz käuflicher Brennraumdruckaufnehmer. In der Untersuchung mit einem magnetostriktiven Aufnehmer (speziell entwickeltes Unikat) kann in [64] gezeigt werden, daß bei starkem Klopfen kurzfristig sogar Frequenzen bis zu 1 MHz auftreten.

Ein Schaden läßt sich grundsätzlich nach Charakter und Ort klassifizieren. Sein Charakter zeigt entweder erosionsartige Oberflächenstrukturen, lokale Materialanschmelzungen (z. T. mit Perlenbildung) oder beides zusammen. Sein Auftreten ist lokal begrenzt und umfaßt die Bereiche im Brennraum, die maximale Entfernung von der Zündkerze aufweisen, die zum Zeitpunkt des Auftretens von Klopfen in engen Spalten liegen oder beides gemein haben. Bei heutigen Motoren sind dies Quetschspalte, die am Rand

des Kolbenbodens liegen. Ihre Höhe etwa beträgt i. d. R. 1 bis 3 mm, in Sonderfällen bis 0,5 mm. Sie dienen der Erzeugung isotroper Turbulenz, die zur Verbesserung der Gemischaufbereitung beiträgt. Bei allen Motoren gehört der Feuerstegspalt über dem ersten Kolbenring sowie der Bereich der Zylinderkopfdichtung zu den gefährdeten Zonen. Die Breite des Feuerstegspalts beträgt im Betrieb etwa 0,1 bis 0,3 mm und dient der Betriebssicherheit (Vorbeugung von Kolbenfressern).

Erst in neuerer Zeit werden mit Hilfe der Simulation entscheidende Fortschritte in der Aufklärung der Ursachen und Wirkungsmechanismen gemacht. Deshalb wird schon seit langer Zeit versucht [61, 66], für das Auge gut sichtbare Schäden zu analysieren und in gezielten Versuchen einfach meßbaren Phänomenen zuzuordnen. Dies sind z. B.: steigende Kühlwasser-, Öl- oder Materialtemperaturen sowie eine plötzlich fallende Abgastemperatur. Man hofft, mit diesen Signalen noch so rechtzeitig bei der Regelung des Zündzeitpunktes eingreifen zu können, daß ein Motorschaden verhindert werden kann. Für Serienanwendungen ist dies gescheitert. Die von *Nates und Yates* [66] veröffentlichten Bilder zeigen eindrucksvolle Dokumente geschädigter Motoren. Zum Beispiel wird hier versucht, an Hand des vorgefundenen Schadens auf die Versagensursache zu schließen. Dazu werden in akribischer Kleinarbeit Fälle aus dem Alltag zusammengetragen und unter wissenschaftlichen Gesichtspunkten erfaßt und analysiert. Abbildung 2.16 zeigt den Kolben eines 2-Takt-Motors mit zentraler Zünd-

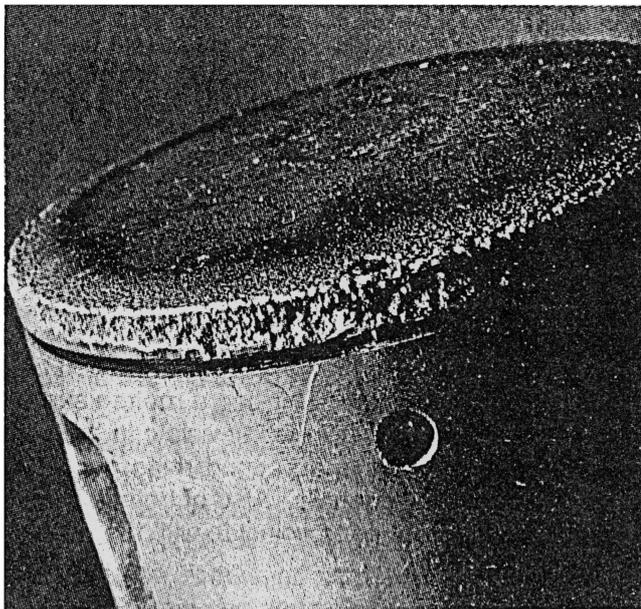


Abbildung 2.16: Kolben eines 2-Takt-Motors mit erosionsartigem Schaden (aus [66])

kerzenlage, der starke Erosionsschäden im Bereich des Feuerstegs und des Pleierbodens aufweist. Im Vordergrund sieht man sehr gut, daß der Schaden bereits auf die Pleierringnut übergreifen hat. Abbildung 2.17 zeigt einen schweren Schaden, bei dem im Randbereich bereits große Teile abgetragen sind. In der Folge hat sich durch Wärmeeinwirkung ein angeschmolzener Kanal bis zum zweiten Pleierring gebildet. Dabei hat der Ringstoß des ersten Ringes unterstützend gewirkt. Am Pleierschaft

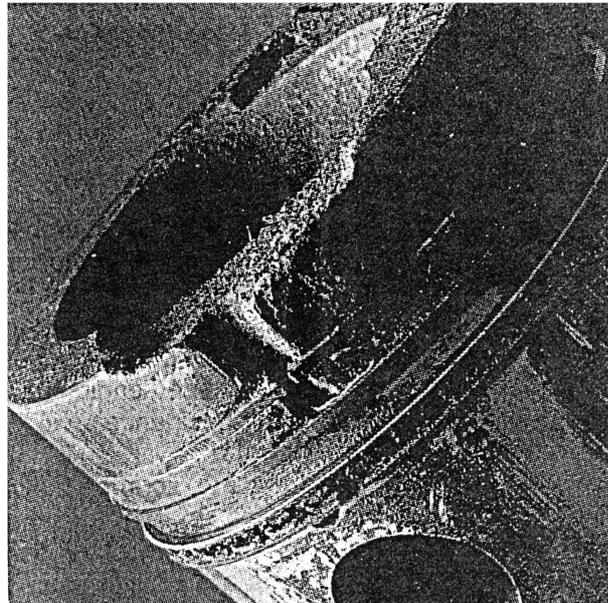


Abbildung 2.17: Kolben mit Klopfschaden; demontiert nach starken Blow-By-Verlusten (aus [66])

sind im Bereich des Kolbenbolzenauges erste Riefen zu sehen, die auf ein beginnendes Fressen des Kolbens hinweisen.

Neuere Untersuchungen werden an siliziumhaltigen Aluminiumlegierungen gemacht, die heute für Kolben verwendet werden. Sie werden sowohl in sogenannten Klopf-simulatoren [67, 68] als auch in Motoren [69, 70] durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen an Hand elektronenmikroskopischer Aufnahmen und metallographischer Schlitte der geschädigten Oberflächen, daß der Materialabtrag lokal stark begrenzt beginnt. Zunächst reißen dabei die Siliziumkristalle der Kolbenlegierung bis in eine Tiefe von einigen  $10\ \mu\text{m}$  und zerrütten anschließend [69, 70] (Abb. 2.18). Dadurch wird die Materialmatrix in diesem Bereich entscheidend geschwächt, und in der Folge tritt dort der bekannte erosive Materialabtrag auf [63, 64, 67–70], der mit Mikrorißbildung (Abb. 2.19) beginnt. Als Ursache kommt nach heutigem Stand nur eine Kombination aus mechanischen und thermischen Belastungen in Frage. Nur auf diese Weise können die entsprechenden Materialgrenzwerte überschritten werden. Für die aus dem Druck resultierenden mechanischen Belastungen der Brennraumwände spielt die besondere Brennraumgeometrie eine große Rolle. Wichtig für Fokussierungs- und Beugungseffekte sind Spaltmaße, die Ausformung von Ecken und Kanten (mit / ohne Fase) [67, 68, 70] sowie deren Orientierung zur Stoßwelle. Motorexperimente bei Drehzahlen von  $2.000$ ,  $3.000$  und  $4.000\ \text{min}^{-1}$  zeigen, daß Spaltbreiten von  $0,3$  bis  $1,2\ \text{mm}$  besonders gefährdet sind – kleinere und größere nicht [64]. Die Oberflächenqualität (feingeschliffen, poliert) spielt als Angriffsfläche ebenfalls eine entscheidende Rolle; je besser die Oberflächenqualität beschaffen ist, desto länger widersteht sie einer Schädigung [64, 70]. Mit harten Materialien beschichtete Oberflächen erzielen dieselbe Wirkung [70]. Rechnungen zeigen nun, daß für einen Anfangsdruck von  $40\ \text{bar}$  in den Spaltbereichen bis

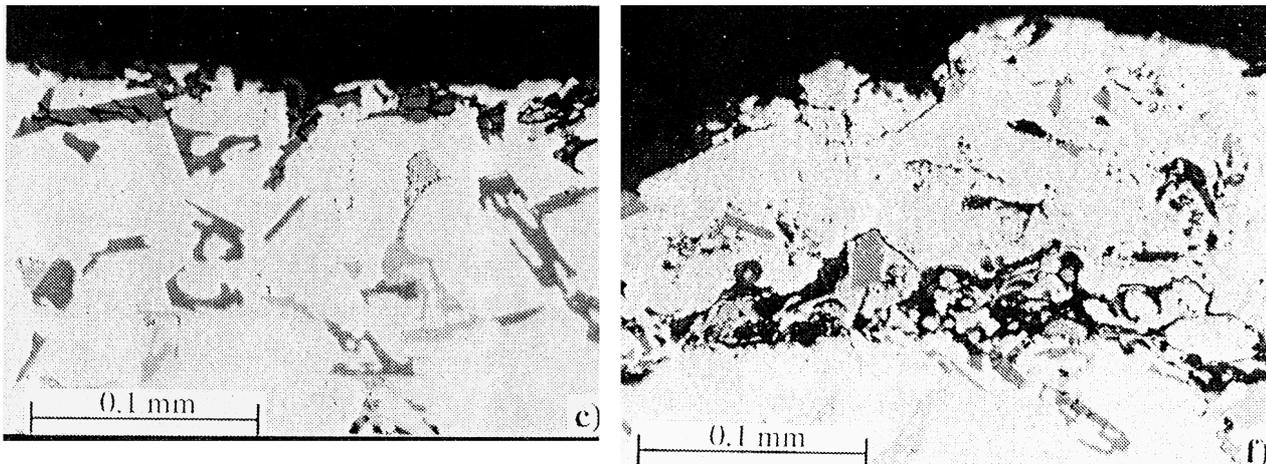


Abbildung 2.18: Metallographische Schliffe aus geschädigtem Kolben (aus [70])

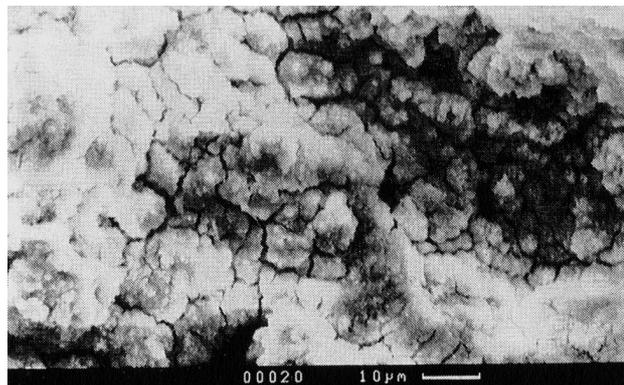


Abbildung 2.19: Elektronenmikroskopische Aufnahme von Mikrorißbildung in erodierter Zone (aus [70])

zu 1.700 bar an den Ecken zu erwarten sind, die der Stoßwellenlaufrichtung zugewandt sind. An den gegenüberliegenden Ecken, die der Laufrichtung abgewandt sind, treten sogar bis zu 5.800 bar auf [70]. Diese Größenordnung (4.000 bar) wird in [71] beim Auftreten sogenannter Tripelpunkte (siehe Anhang 1) sogar für ebene Wände bestätigt. Nimmt man für Eckbereiche an, daß die Drücke in der Gasphase Materialspannungen gleicher Größenordnung hervorrufen, so erhält man Spannungen von 580 bzw.  $170 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$  [70]. Spannungen in dieser Höhe führen zu Materialversagen, da sie über den ertragbaren Spannungen von Aluminiumwerkstoffen von ca. 70 bis  $110 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$  (Streckgrenze bei  $250^\circ \text{C}$ ) liegen; die Biegezugfestigkeit liegt bei 50 bis  $70 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ .

Laufen diese Stoßwellen nun schnell genug über die Oberfläche, d. h. in etwa mit Schallgeschwindigkeit ( $\sim 2.000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ), so sind sie in der Lage, für kurze Zeit sogenannte Rayleigh-Oberflächenwellen resonant zu induzieren [69]. Im Bereich dieser Rayleigh-Wellen entstehen direkt unter der Materialoberfläche Gesamtspannungen von bis zu  $280 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$  bei einem Anfangsdruck von 30 bar. Dies liegt ca. 2,8 mal höher als die

Streckgrenze. Verglichen mit Meßergebnissen, die für starkes Klopfen Druckamplituden von 100 bis 150 bar aufweisen, ist dies zu hoch. Es darf jedoch nicht vergessen werden, daß selbst Membranen von kleinen Druckaufnehmern einen Durchmesser von etwa 4 mm aufweisen, während Stoßfronten im Motor nur 0,1 bis 0,2 mm dick sind [70]. Dies „verschmiert“ den tatsächlichen, in der Stoßfront herrschenden Druck, denn der Aufnehmer integriert über die Membranfläche. In [70] wird davon ausgegangen, daß die tatsächlichen Drücke um den Faktor 3 bis 5 höher liegen als die gemessenen.

Die Analyse zeigt also, daß rein mechanische Belastungen insbesondere in Ecken, Materialschäden hervorrufen können. Die bisher betrachteten Verhältnisse bzgl. des Schadenspotentials werden in der Realität durch runde Brennraumwände dadurch noch begünstigt, daß die Druck- oder Stoßwellen vielfach reflektiert werden. Dies erhöht ihre schädigende Wirkung beträchtlich. Zusätzlich darf nicht vergessen werden, daß die Wellen durch heiße oder brennbare Gase laufen und dadurch weiteres thermisches Schädigungspotential besitzen.

Eine „normale“ Flamme würde in engen Quetschspalten und Feuersteg-Ringspalten aufgrund zu hoher Wärmeverluste an die Wände verlöschen. Stoßwellen sind jedoch in der Lage, brennbares Gemisch, das sich in diesen Spalten befindet, zu entzünden [67,68,71]. Dies wird insbesondere für den Feuerstegbereich gefährlich, denn ein Teil der einlaufenden Stoßfront wird in den Feuerstegspalt gebeugt und dort mehrfach reflektiert. Dies geschieht in Abhängigkeit der Kanten geometrie [67] und der Geschwindigkeit der Stoßfront [71]. Der weniger stark beeinflusste Rest der Stoßfront trifft leicht schräg auf die Zylinderwand direkt unter dem Zylinderkopf und wird dort ebenfalls reflektiert. Ein kleiner Teil dieser reflektierten Welle wird beim erneuten Passieren der Kolbenkante ebenfalls in den Feuerstegspalt reflektiert, während der Rest in den Brennraum zurückläuft. Durch die häufigen Reflexionen im Feuerstegspalt bilden sich mit hoher Sicherheit Tripelpunkte aus [72], die mit extrem hohen lokalen Drücken besonders gefährlich für die Spaltwände werden.

Diese Stoßwellen erhöhen den üblichen Wärmestrom von ca. 10 bis 20 MW · m<sup>-2</sup> bei nicht-klopfender Verbrennung auf bis zu 100 MW · m<sup>-2</sup> bei klopfender Verbrennung (experimentell ermittelt) [70]. In [64] wird die Änderung der mittleren Bauteiltemperatur für den Übergang von nicht-klopfendem zu stark klopfendem Betrieb in Abhängigkeit der Drehzahl ermittelt. Für eine Drehzahl von 2.000 min<sup>-1</sup> erhöht sich diese um 30 K, während dies bei 4.000 min<sup>-1</sup> schon 85 K sind. Diese Änderungen rufen zwar nur relativ geringe zusätzliche Spannungen von 15 bis 20 N · mm<sup>-2</sup> in den Bauteilen hervor [67, 70], aber die dabei auftretenden Gradienten  $\frac{\partial T}{\partial x}$  können für das Bauteil kritischer werden. Entwickeln sich nun in den Spalten tatsächlich detonationsähnliche Zustände oder Detonationen, was nach heutigem Stand als gesichert angesehen werden kann, so erklären sich auch die in deren Folge auftretenden Schäden.

# Kapitel 3

## Physikalische Grundlagen für Spektroskopie und Laser

Die im folgenden zusammengestellten Grundlagen dienen einerseits dem Verständnis der Funktion der im Versuch eingesetzten Laser (engl.: light amplification by stimulated emission of radiation), andererseits dem Verständnis der Vorgänge, die dem Nachweis der Indikatorsubstanz Formaldehyd zugrunde liegen. In beiden Fällen nutzt man die Emission von Strahlung elektronisch angeregter Atome oder Moleküle. Diese werden dazu zunächst durch Energiezufuhr (Absorption) in einen energetisch höheren Zustand gebracht, der nicht ihrem thermischen Gleichgewichtszustand entspricht. Für das grundlegende Verständnis von Absorption und Emission werden die Eigenschaften von Licht sowie die Energiezustände von Atomen und Molekülen näher betrachtet.

### Licht

Die Theorie der Wellenoptik, die Licht als transversale elektromagnetische Welle beschreibt, wird von *J. C. Maxwell* aus den von ihm gefundenen Gesetzen des Elektromagnetismus abgeleitet [73,74]. Seine Theorie beschreibt elektromagnetische Wellen als zwei gekoppelte Wellen, wobei die elektrische Feldstärke  $\vec{E}$  die magnetische Feldstärke  $\vec{H}$  induziert und umgekehrt. Beide Felder schwingen phasengleich mit der Frequenz  $\nu$  und stehen immer senkrecht aufeinander. Das Kreuzprodukt der Feldvektoren ergibt die Ausbreitungsrichtung der elektromagnetischen Welle (Licht); diese Richtung steht also immer senkrecht auf beiden Feldvektoren („rechte Hand-Regel“). Maxwell bestimmt die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum  $c_0$  auf theoretische Weise zu

$$c_0 = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} . \quad (3.1)$$

Mit der Induktionskonstanten  $\mu_0 = 4 \cdot \pi \cdot 10^{-7} \text{ V} \cdot \text{s} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  und der Influenzkonstanten  $\varepsilon_0 = 8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$  ergibt sich  $c_0$  zu  $2,998 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Zwischen der Wellenlänge  $\lambda$  einer elektromagnetischen Welle und ihrer Frequenz  $\nu$  und besteht der Zusammenhang

$$c_0 = \nu \cdot \lambda . \quad (3.2)$$

Die Intensität  $I$  einer Strahlung gibt eine Leistungsdichte [ $\text{Wm}^{-2}$ ] an. Sie läßt sich auch als Energiestromdichte mit der Einheit [ $\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ] darstellen. Da sich Lichtwellen mit der Lichtgeschwindigkeit  $c_0$  ausbreiten, läßt sich die Intensität  $I$  mit der Energiedichte  $\rho$  [ $\text{J} \cdot \text{m}^{-3}$ ] (auch Strahlungsdichte) in folgenden Zusammenhang bringen:

$$I = \rho \cdot c_0 . \quad (3.3)$$

Gleichung 3.3 beschreibt also die von der Lichtwelle mitgeführte Energie, die pro Zeiteinheit durch eine Fläche tritt.

Das Licht zeigt jedoch nach der Quantentheorie sowohl Wellen- als auch Teilcheneigenschaft. Dieser Dualismus läßt sich bekanntermaßen auch experimentell nachweisen. Wählt man die korpuskulare Beschreibung, so läßt sich die Energie  $E$  als aus Photonen oder Quanten bestehend folgendermaßen darstellen:

$$E = h \cdot \nu . \quad (3.4)$$

Mit Gl. 3.2 wird daraus:

$$E = h \cdot \frac{c_0}{\lambda} . \quad (3.5)$$

Dabei steht in den Gln. 3.4 und 3.5  $h$  für das Plancksche Wirkungsquantum, mit  $h = 6,625 \cdot 10^{-34}$  J·s. Die Energiedichte  $\rho$  einer Lichtwelle läßt sich mit Hilfe der Photonendichte  $\Phi$  [ $\text{m}^{-3}$ ] entsprechend

$$\rho = h \nu \cdot \Phi \quad (3.6)$$

beschreiben; die Intensität  $I$  ist durch die Photonenstromdichte  $\varphi$  [ $\text{s}^{-1}\text{m}^{-2}$ ] gegeben [75]:

$$I = h \nu \cdot \varphi . \quad (3.7)$$

### Energiezustände von Atomen und Molekülen

Sowohl in Lasern als auch zum Nachweis von Atomen und Molekülen wird deren Fähigkeit genutzt, charakteristische Energiemengen zu absorbieren (sog. Frequenzbedingung; Gl. 3.4 [78]) und innerhalb sehr kurzer Zeit, i. d. R. mit geringen Verlusten behaftet, in Form von Strahlung wieder abzugeben. In Gaslasern verwendet man dabei eine Hochspannungsentladung zur Ionisierung des Gases. Die entstehenden Ionen werden in einem elektrischen Feld beschleunigt und dienen dann zur Anregung. In Farbstofflasern wird Licht zur Anregung benutzt; zum Nachweis von Atomen und Molekülen Strahlung, die grundsätzlich vom Infraroten (IR) bis zum Vakuum-UV (VUV) variieren kann, aber stoffspezifisch in einem kleinen Bereich dieses Spektrums liegt.

Zu einer erfolgreichen Absorption müssen neben der notwendigen Frequenzbedingung folgende weiteren Bedingungen erfüllt sein: (1) Die Orbitale des Grundzustandes  $\Phi_1$  und des angeregten Zustandes  $\Phi_2$  müssen sich überlappen, und (2) eine Wechselwirkung der Elektronen mit elektromagnetischer Strahlung erfolgt nur, wenn sie zu einer Änderung der Ladungsverteilung im Molekül führt, d. h. der Dipolmomentvektor

$x \neq 0$  ist [78]. Sind diese Bedingungen erfüllt und es erfolgt eine Absorption, so ändert sich bei Molekülen und Atomen der Elektronenzustand vom stabilen Grundzustand in einen metastabilen elektronischen Anregungszustand. Die größte Energiedifferenz benachbarter Zustände besteht immer zwischen dem Grundzustand und dem ersten angeregten Zustand. Zwischen den höheren angeregten Zuständen nehmen die Energiedifferenzen stetig ab. Für alle Atome und Moleküle existiert eine individuelle charakteristische Grenzenergie, bei deren Überschreitung ein einzelnes Elektron losgelöst wird. Es erfolgt die Ionisation des Atoms bzw. Moleküls, weshalb diese Grenzenergie Ionisationsenergie heißt. Charakteristische Anregungsenergien liegen zwischen  $5,26 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$  und  $1,05 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$  (210 bzw. 420  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) [79].

Bei Molekülen werden die elektronischen Anregungszustände zusätzlich von Schwingungs- und Rotationszuständen überlagert. Die Schwingungsniveaus werden dabei abhängig von der Art der Schwingungsbewegung, die die Atome im Molekülverband um ihre Ruhelage ausführen, aufgespalten. Ihre charakteristischen Energien liegen bei  $1,58 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  bis  $6,29 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  (6,3 bzw. 25,1  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) [79]. Diese Schwingungsniveaus werden schließlich noch von Rotationsniveaus überlagert, die durch Drehbewegungen von Molekülen oder Molekülgruppen hervorgerufen werden. Charakteristische Energiedifferenzen zwischen einzelnen Rotationsniveaus liegen bei  $\sim 0,42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [79].

Diese Anregungsprozesse sowie die möglichen Desaktivierungsprozesse, die noch genauer besprochen werden, lassen sich im sogenannten Jablonski-Energietermschema darstellen (Abb. 3.1, [79,80]). Dabei wird hier aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die Darstellung der Rotationsniveaus verzichtet. Die mit Strahlungsvorgängen einhergehenden Übergänge sind mit durchgezogenen, die strahlungslosen mit welligen Pfeilen gekennzeichnet. Absorptionsvorgänge erfolgen typischerweise in  $10^{-15} \text{ s}$  als Singulett-Singulett-Übergang, wobei im angeregten Zustand i. d. R. höhere Schwingungszustände eingenommen werden, die dann i. a. mit Zeitkonstanten von  $10^{-12}$  bis  $10^{-14} \text{ s}$  in den Grundzustand des ersten angeregten Zustands strahlungslos relaxieren. Dieser Prozeß, der in seiner Gesamtheit Schwingungsrelaxation genannt wird, setzt sich aus einer inneren Umwandlung (engl.: internal conversion) und der Schwingungsrelaxation (engl.: vibrational conversion) zusammen. Ist der Grundzustand des ersten elektronisch angeregten Zustands erreicht, konkurrieren nun mehrere Prozesse. Der weitere strahlungslose Übergang in den Grundzustand besitzt typische Zeitkonstanten von  $< 10^{-8} \text{ s}$ . Für die sogenannten Interkombinationsübergänge (engl.: intersystem crossing) in den Triplettzustand betragen die Zeitkonstanten zwischen  $10^{-6}$  und  $10^{-11} \text{ s}$ , für die Fluoreszenz betragen sie  $10^{-6}$  bis  $10^{-9} \text{ s}$ . Die Relaxation aus dem untersten Triplettzustand erfolgt entweder strahlungslos in  $10^{-4}$  bis  $10^1 \text{ s}$  oder als Phosphoreszenz (spinverbotener Prozeß) in  $10^{-4}$  bis  $10^2 \text{ s}$  [80].

Die zur Anregung eines Moleküls erforderliche Energie  $\Delta E_{ges}$  setzt sich in erster Näherung aus den drei o. g. Einzelenergien zusammen, so daß gilt [81]:

$$\Delta E_{ges} = \Delta E_{Elektr.} + \Delta E_{Vibr.} + \Delta E_{Rot.} , \quad (3.8)$$

wobei i. a. gilt:  $\Delta E_{Elektr.} > \Delta E_{Vibr.} > \Delta E_{Rot.}$  (vgl. oben).

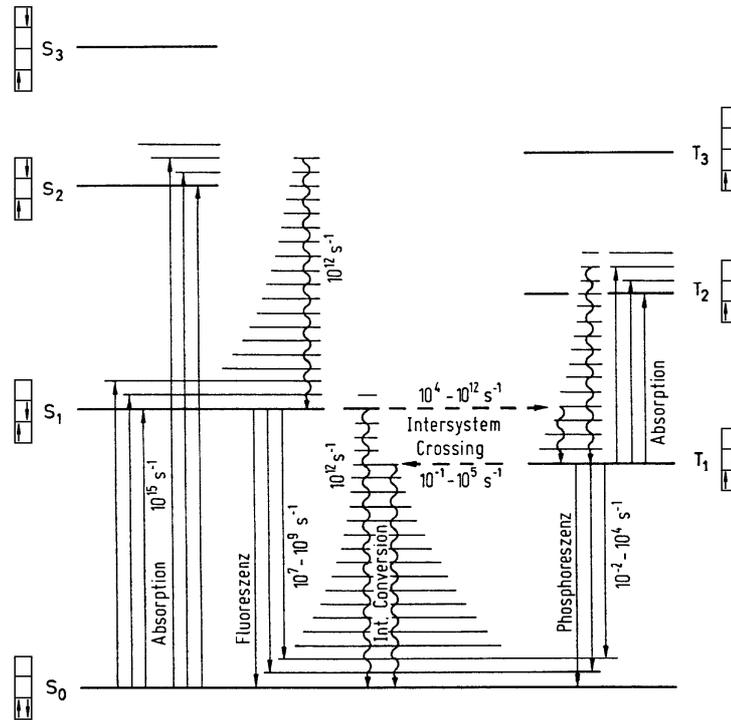


Abbildung 3.1: Energietermschema absorbierender und deaktivierender Übergänge mit Geschwindigkeitskoeffizienten; Spinzustand durch Pfeile symbolisiert (aus [79])

Zur Darstellung der Molekülzustände und Elektronenübergänge bei Absorptions- und Emissionsvorgängen finden mehrere Systeme Anwendung, von denen die drei wichtigsten in Tab. 3.1 dargestellt sind [81]. Das System nach *Kasha* nutzt zur Bezeichnung die beteiligten Molekülorbitale (MOs), was einer etwas vereinfachten Basis entspricht. Die anderen beiden Systeme ermöglichen die Kennzeichnung von Elektronenzuständen. Dabei ist insbesondere das System nach der Gruppentheorie hervorzuheben.

Für die Molekülspektroskopie sind bindende  $\pi$ -Orbitale, antibindende  $\pi^*$ -Orbitale, bindende  $\sigma$ -Orbitale, antibindende  $\sigma^*$ -Orbitale und die nicht-bindenden  $n$ -Orbitale von besonderem Interesse.  $\sigma$ -Orbitale vermitteln sehr feste Einfachbindungen zwischen Atomen. Die  $\sigma$ -Elektronen sind praktisch lokalisiert und liegen im Vergleich zum Energieniveau von  $\pi$ -Elektronen viel „niedriger“. Dies erfordert für eine Anregung entsprechend mehr Energie als für  $\pi$ -Elektronen.  $\pi$ -Orbitale liegen „außen“, sind leicht delokalisierbar und vermitteln Mehrfachbindungen im Molekül. Jedem  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbital ist ein antibindendes  $\sigma^*$ - bzw.  $\pi^*$ -Orbital zugeordnet.  $n$ -Orbitale vermitteln keine Bindungen (weshalb es auch keine antibindenden  $n^*$ -Orbitale gibt), kommen bei sogenannten *Hetero*-Atomen (Sauerstoff, Stickstoff, ...) vor und sind streng an diesen Atomen lokalisiert [79, 78]. In Tab. 3.2 sind die fünf möglichen optischen Übergänge aufgelistet. Die für die Übergänge erforderlichen Energien nehmen von oben nach unten zu. Es ist allerdings zu bemerken, daß die für den  $n \rightarrow \pi^*$  und den  $\pi \rightarrow \pi^*$  Übergang erforderlichen Energien ähnlich sind und je nach Verbindungstyp auch vertauscht sein können [79, 78].

System	Zustandssymbole	Zustand	Übergang (Beispiel)
enumerativ	$S_0$ $S_1, S_2, S_3, \dots$ $T_1, T_2, T_3, \dots$	Singulett-Grundzustand höhere Singulettzustände Triplettzustände	$S_0 \rightarrow S_1$ $S_0 \rightarrow S_2$ $T_1 \rightarrow T_2$
Kasha	$\sigma, \pi, n$ $\sigma^*, \pi^*$	Ausgangsorbitale Orbitale angeregter Elektronen	$\sigma \rightarrow \sigma^*$  $n \rightarrow \pi^*$
Gruppentheorie	Symbole der Symmetrieklassen A: sym.  B: antisym. E T Indizes: g u 1: sym. 2: antisym. ' : sym. " : antisym.	bzgl. Drehung um die Drehachse $n$ $C_n$ maximaler Zähligkeit 2-fach entartet 3-fach entartet  sym. bzgl. Inversion antisym. bzgl. Inversion bzgl. $C_2$ -Achsen, die senkrecht zu $C_n$ sind bzgl. Symmetrieebene $\sigma_h$ (senkrecht zu $C_n$ )	${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$ ${}^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ ${}^1E_{1u} \leftarrow {}^1A_{1g}$

Tabelle 3.1: Nomenklaturen der Elektronenübergänge (Absorption); [81]

Übergang	angeregter Zustand
$n \rightarrow \pi^*$	$n \pi^*$
$\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \pi^*$
$n \rightarrow \sigma^*$	$n \sigma^*$
$\pi \rightarrow \sigma^*$	$\pi \sigma^*$
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	$\sigma \sigma^*$

Tabelle 3.2: Optische Übergänge und elektronisch angeregte Zustände (aus [79])

Bei organischen Molekülen, die sich im angeregten Zustand befinden, sind jeweils zwei Orbitale nur einfach besetzt [78]. Elektronen auf einfach besetzten Orbitalen unterscheiden sich in ihrer Bahn-Quantenzahl und können deshalb gleiche oder verschiedene Spin-Quantenzahlen besitzen, ohne das Pauli-Prinzip zu verletzen. Besitzen sie gleiche Spin-Quantenzahlen, so ist das resultierende Gesamtspinmoment  $S = 1$ , sind sie verschieden, so ist es  $S = 0$ . Mit der sogenannten „Multiplizität“  $M = 2 \cdot S + 1$  ergibt sich für  $S = 1$  eine Multiplizität von  $M = 3$ , was einem Tri-

plettzustand  $T_x$  entspricht, für  $S = 0$  ergibt sich  $M = 1$ , was einem Singulettzustand  $S_x$  entspricht [79, 78]. Bei der Absorption können grundsätzlich drei Typen von Übergängen auftreten:  $S_0 \rightarrow S_x$ ,  $S_0 \rightarrow T_x$  und  $T_1 \rightarrow T_x$ . Hier ist anzumerken, daß der Triplettzustand im Vergleich zu dem ihm zugeordneten Singulettzustand immer das niedrigere Energieniveau besitzt ( $E_{S_1} > E_{T_1}$ ,  $E_{S_2} > E_{T_2}$ , ...). Dies liegt an der Coulombschen Abstoßungsenergie, die für parallel gerichtete Elektronen geringer ist als für antiparallel eingestellte Elektronen im Singulettzustand.

Alle durch Absorption elektromagnetischer Strahlung erzwungenen Elektronenübergänge besitzen sehr unterschiedliche Übergangswahrscheinlichkeiten. Ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit ist die sogenannte Oszillatorstärke  $f$ , die den effektiven Bruchteil negativer Ladungen (Elektronen) angibt, der den entsprechenden Übergang tatsächlich vollzieht (oszilliert). Die Oszillatorstärke  $f$  und der molare Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  stehen in folgender Beziehung zueinander [79]:

$$f = 4,32 \cdot 10^{-9} \cdot F \cdot \int \varepsilon d\tilde{\nu} . \quad (3.9)$$

Dabei ist  $F$  ein Korrekturfaktor, der den Brechungsindex  $n$  berücksichtigt, und  $\int \varepsilon d\tilde{\nu}$  stellt einen über die gesamte Absorptionsbande integrierten molaren Extinktionskoeffizienten dar. Das quantenmechanische Äquivalent zur Oszillatorstärke  $f$  ist der Vektor des Übergangsmoments  $M$  [81]. Dieser repräsentiert die Veränderungen des Dipolmoments während des Übergangs. Ist trotz erfüllter Resonanzbedingung (Gl. 3.4)  $M = f = 0$ , so ist kein Übergang möglich. Für kleine  $f$ -Werte (nahe 0) spricht man von sogenannten verbotenen Übergängen, für  $f$ -Werte nahe 1 von erlaubten Übergängen [81].

Aufgrund des Satzes der Erhaltung des Drehimpulses lassen sich für zweiatomige und lineare mehratomige Moleküle, wie für Atome, über Auswahlregeln die zwischen zwei elektronischen Zuständen erlaubten Übergänge aufstellen. Als Konsequenz daraus erhält man für die Mehrzahl der Molekülübergänge Übergangsverbote. Spielt man nun noch die Zahl der möglichen Übergänge zwischen zwei Orbitalen eines Moleküls durch, so stellt man fest, daß die Verbote die Regel und die erlaubten möglichen Übergänge die Ausnahme darstellen [81]. Trotzdem treten häufig verbotene Übergänge auf. Sie tun dies allerdings mit sehr kleinen Übergangswahrscheinlichkeiten, d. h. entsprechend kleinen  $f$ -Werten ( $10^{-1} \geq f \geq 10^{-6}$  [81]). Am striktesten (stärksten) gilt das Interkombinations- oder Spinverbot, das während eines Übergangs keine Spinänderung zuläßt. Dies bedeutet, daß die Multiplizität gleich bleibt, also die Übergänge  $S \rightarrow T$  und  $T \rightarrow S$  unzulässig sind. Ein weniger strenges Verbot ist das bereits erwähnte Überlappungs- oder Raumverbot. Es fordert eine endliche Überlappung der am Übergang beteiligten Orbitale. Ist keine oder nur eine sehr geringe Überlappung vorhanden, wie z. B. bei  $n \rightarrow \pi^*$  Übergängen, werden kleinere molare Extinktionskoeffizienten beobachtet [79]. Das am wenigsten strenge Übergangsverbot ist das Symmetrieverbot, das Symmetrieeigenschaften aus der Gruppentheorie der Moleküle berücksichtigt. Die Auswirkung des Verbots ist bei hoher Symmetrie des Moleküls besonders groß, kann aber durch Kernbewegungen vermindert werden, so daß ursprünglich symmetrieverbotene Übergänge möglich werden [79, 81].

### Absorption

Fällt ein Lichtstrahl der Intensität  $I_0$  auf einen homogenen isotropen Stoff der Schichtdicke  $d$ , wird er neben geringen Reflexions- und Streuverlusten hauptsächlich durch die Absorption  $I_A$  des Stoffes geschwächt. Dazu muß die Wellenlänge  $\lambda$  des Lichtstrahls der Absorptionswellenlänge  $\lambda_{\text{abs}}$  des Stoffes entsprechen. Es gilt dann in erster Näherung

$$I = I_0 - I_A . \quad (3.10)$$

Wählt man zur Berechnung der Intensitätsabnahme einen differentiellen Ansatz, so gilt für die Abnahme  $-dI$  in der Schicht  $dx$ :

$$dI = -\alpha I(x) dx . \quad (3.11)$$

Separiert man Gl. 3.11 und integriert dann mit den Grenzen  $[0, x]$  und  $[I_0, I(x)]$ , so erhält man schließlich folgende Funktion:

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} . \quad (3.12)$$

$\alpha$  ist dabei ein für den absorbierenden Stoff typischer Absorptionskoeffizient. Für verdünnte Lösungen oder Gasgemische mit der Konzentration  $c$ , wo ausschließlich der gelöste Stoff bzw. ein Gas absorbiert, läßt sich  $\alpha$  nach dem Gesetz von Lambert–Beer durch den Ausdruck  $2,303 \cdot \varepsilon \cdot c$  ersetzen [81] und erhält

$$\ln \frac{I_0}{I(x)} = 2,303 \cdot \varepsilon \cdot c \cdot x , \quad (3.13)$$

bzw. mit dem dekadischen Logarithmus die Absorption  $A$  mit

$$A = \log \frac{I_0}{I(x)} = \varepsilon \cdot c \cdot x . \quad (3.14)$$

Die Schichtdicke  $x$  wird in [cm] eingesetzt, die Konzentration  $c$  in [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ] und der molare Absorptionskoeffizient  $\varepsilon$  in [ $\text{cm}^2 \cdot \text{mmol}^{-1}$ ]. Dieses Gesetz gilt für monochromatisches Licht und verdünnte Lösungen bzw. Gasgemische mit  $c \leq 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Die Absorption ist i. d. R. eine additive Eigenschaft, so daß für  $n$  absorbierende Spezies folgendes gilt:

$$A_{\text{ges}} = \log \frac{I_0}{I(x)} = d \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \cdot c_i . \quad (3.15)$$

Mit dem Lambert–Beerschen Gesetz läßt sich nun für alle  $\lambda$  bzw.  $\tilde{\nu}$  mit Hilfe der Absorption der stoffspezifische Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  bestimmen, und man erhält mit  $\varepsilon(\tilde{\nu})$  bzw.  $\varepsilon(\lambda)$  das Absorptionsspektrum. Dieses ist aufgrund der Energiebreite der elektronischen Niveaus ein Bandenspektrum (s. Abschn. Linienverbreiterung), dessen einzelne Banden durch ihre Lage, Gestalt, Intensität (siehe Anhang 3) und Feinstruktur charakterisiert sind.

Der molare Absorptionskoeffizient  $\alpha$  läßt sich aber auch aus der Zahl der absorbierten Photonen oder der Anzahl der Übergänge von Zustand  $E_1$  nach  $E_2$  berechnen. Für einen durch Absorption herbeigeführten Übergang gilt [75]:

$$\left| \frac{dN_1}{dt} \right|_a = \sigma_{12} N_1 \varphi . \quad (3.16)$$

Hierbei ist  $|dN_1/dt|_a$  die Anzahl der Übergänge pro Zeit- und Volumeneinheit, der Index  $a$  weist den Bezug „Absorption“ aus, der Proportionalitätsfaktor  $\sigma_{12}$  beschreibt den sogenannten Wirkungsquerschnitt für Absorption (effektive Fläche, mit der das Atom / Molekül die Photonen absorbiert),  $N_1$  ist die Atom-/Moleküldichte im Grundzustand und  $\varphi$  gibt die Photonenstromdichte an. Mit Gl. 3.7 läßt sich Gl. 3.16 wie folgt weiterentwickeln:

$$\left| \frac{dN_1}{dt} \right|_a = \sigma_{12} N_1 \cdot \frac{I}{h\nu} . \quad (3.17)$$

Für die Anzahl der pro Zeit- und Volumeneinheit absorbierten Photonen läßt sich auch die Intensitätsabnahme angeben:

$$\left| \frac{dN_1}{dt} \right|_a = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{I(x) - I(x + \Delta x)}{h\nu \Delta x} = -\frac{1}{h\nu} \cdot \frac{dI}{dx} . \quad (3.18)$$

Aus den Gln. 3.17 und 3.18 folgt nun:

$$dI = -\sigma_{12} N_1 \cdot I \cdot dx . \quad (3.19)$$

Vergleicht man nun die Gln. 3.19 und 3.11, so ergibt sich

$$\alpha = \sigma_{12} N_1 . \quad (3.20)$$

Diese Gleichung zeigt, daß mit steigender Atom- bzw. Moleküldichte der Absorptionskoeffizient wächst. Dieselbe Aussage läßt sich auch (durch Vergleich) aus dem Lambert-Beerschen Gesetz ziehen (Gln. 3.12 und 3.14).

### Emission

Befinden sich die Atome bzw. Moleküle nun in einem angeregten Zustand, so gibt es für sie mehrere Möglichkeiten, diesen Zustand nach einer gewissen Zeit wieder zu verlassen. Dies geschieht entweder durch spontane oder induzierte Emission unter Aussendung eines bzw. mehrerer Lichtquanten oder strahlungslos durch Stöße.

Findet die Rückkehr in den Grundzustand unter Aussendung von Strahlung ohne äußere Einwirkung statt, so spricht man von spontaner Emission. Diese Art der Relaxation tritt bei der Anwendung der laserinduzierten Fluoreszenz zur Detektion von Atomen/Molekülen auf. Dabei werden die Lichtquanten in eine beliebige Raumrichtung ausgesandt. Die Abnahme der Atomdichte im oberen Zustand  $N_2$  durch spontane Emission läßt sich mit Hilfe der Lebensdauer  $\tau$  wie folgt beschreiben:

$$\left| \frac{dN_2}{dt} \right|_{sp} = N_2 \cdot \tau^{-1} . \quad (3.21)$$

Der Kehrwert der Lebensdauer  $\tau^{-1}$  wird auch als Einstein-Koeffizient für spontane Emission  $A$  bezeichnet. Typische Lebensdauern liegen für erlaubte Übergänge bei  $\tau \approx 10^{-9}$  s und  $\tau \approx 10^{-3}$  s für verbotene Übergänge [75].

Für strahlungslose Übergänge gilt nur formal „ $A = 0$ “. Dies bedeutet, daß in diesem Fall die Elektronen im angeregten Zustand ebenfalls nur eine endliche Zeit verweilen. Im allgemeinen Fall gilt daher  $\tau \leq A^{-1}$  [75]. Die Energie wird dabei durch Stoßvorgänge abgebaut.

Die induzierte oder stimulierte Emission ist die für Laser wichtige Form. Wie von Einstein postuliert, erfolgt dabei die Rückkehr in den Grundzustand durch Einwirkung einer Lichtquelle, die die Bohrsche Frequenzbedingung erfüllt (Gl. 3.4). Dieser Vorgang läßt sich durch folgende zu Gl. 3.17 analoge Beziehung darstellen [75]:

$$\left. \frac{dN_2}{dt} \right|_i = \sigma_{21} N_2 \cdot \frac{I}{h \nu_{12}} . \quad (3.22)$$

$N_2$  gibt dabei die Dichte der Besetzungszahl des angeregten Niveaus an, und  $\sigma_{21}$  beschreibt den Wirkungsquerschnitt für induzierte Emission. Im Unterschied zur spontanen Emission besitzt das Photon, das durch induzierte Emission entsteht, die Richtung des einfallenden Photons. Das induzierte Photon ist zusätzlich kohärent zum anregenden Photon, d. h. es besitzt gleiche Wellenlänge und Phase. Die durch induzierte Emission entstehenden Photonen führen zu einer Verstärkung des eingestrahnten Lichts, was, wie oben erwähnt, Grundlage eines Lasers ist.

Die durch induzierte Emission erzielte Verstärkung läßt sich genauso wie die Absorption (Gl. 3.19) berechnen. Unter der Voraussetzung zweier Niveaus gleichen Entartungsgrades ( $g_1 = g_2 = g$ ) und gleicher Wirkungsquerschnitte ( $\sigma_{12} = \sigma_{21} = \sigma$  mit  $B_{12} = B_{21} = B$ ) gilt

$$\frac{dI}{dx} = -\sigma N_1 I + \sigma N_2 I . \quad (3.23)$$

Separiert man Gl. 3.23 und integriert anschließend  $I$  und  $x$  in den Grenzen  $[I_0, I]$  bzw.  $[0, d]$ , so erhält man das sogenannte verallgemeinerte Lambert-Beersche Gesetz

$$\frac{I}{I_0} = \exp(\sigma (N_2 - N_1) d) \quad (3.24)$$

bzw.

$$G = \exp(g \cdot d) . \quad (3.25)$$

Im Falle eines Lasers muß der Quotient aus emittierter und einfallender Intensität ( $I/I_0$ ) größer 1 sein, weshalb er auch Verstärkungsfaktor (engl.: gain) genannt wird. Vergleicht man die jeweils rechten Seiten der Gln. 3.24 und 3.25, so stellt man fest, daß folgendes gilt:

$$g = \sigma (N_2 - N_1) . \quad (3.26)$$

Die Größe  $g$  wird analog zum Absorptionskoeffizienten aus Gl. 3.20 Verstärkungskoeffizient genannt. Um nun Lasertätigkeit zu erhalten ( $G > 1$ ), ist es notwendig, eine sogenannte Besetzungsinversion, d. h.  $N_2 > N_1$ , zustande zu bringen.

### Linienverbreiterung

Es gibt unterschiedliche Ursachen, die zu einer Linienverbreiterung führen. Im folgenden sollen die drei wichtigsten, die natürliche Linienverbreiterung, die Stoßverbreiterung und die Dopplerverbreiterung, näher betrachtet werden.

Bisher wird davon ausgegangen, daß sowohl bei der Absorption als auch bei der Emission diskrete, scharfe Frequenzen vorliegen. Dies ist aber in der Realität nicht der Fall. Tatsächlich haben Energieniveaus und optische Linien eine gewisse Unschärfe. Diese läßt sich mit Hilfe einer sogenannten Linienformfunktion  $F(\nu)$  beschreiben, die die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts  $\sigma$  von der Frequenz  $\nu$  angibt (Gl. 3.27),

$$\sigma(\nu) = \sigma_0 \cdot F(\nu) . \quad (3.27)$$

Dabei ist  $\sigma_0$  der Spitzenwert des Wirkungsquerschnitts bei der Resonanzfrequenz  $\nu_0$ . Aus der Linienformfunktion läßt sich nun im Bereich der Resonanzfrequenz die Halbwertsbreite (engl. full width half maximum, FWHM)

$$\Delta\nu = \frac{1}{2\pi \cdot \tau} \quad (3.28)$$

ermitteln [76]. Dabei steht  $\tau$  für die Zerfallszeit der Intensität der emittierten Strahlung und entspricht der endlichen mittleren Lebensdauer des emittierenden Zustands.

Die Heisenbergsche Unschärferelation besagt nun, daß die Energie  $E$  bei einem Zustand mit der Lebensdauer  $\tau$  nur bis auf einen Betrag

$$\Delta E = \frac{h}{2\pi \cdot \tau} \quad (3.29)$$

genau bestimmbar ist. Die Unschärfe  $\Delta\nu$  der zugehörigen Frequenz beträgt deshalb  $\Delta\nu = \Delta E/h = (2\pi \cdot \tau)^{-1}$ . Für die Bandbreite  $\delta\nu$  eines Energieniveaus gilt nun

$$\delta\nu = \frac{1}{2\pi} (\tau_1^{-1} + \tau_2^{-1}) . \quad (3.30)$$

Die Halbwertsbreiten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  werden addiert und stehen für die Lebensdauer des unteren bzw. oberen Niveaus. Durch weitere Betrachtungen kommt man zu dem Ergebnis, daß die Linienformfunktion  $F_n(\nu)$  ein Lorentzprofil besitzt [75].

Eine weitere Linienverbreiterung resultiert aus Stößen zwischen gasförmigen Atomen / Molekülen. Sie wird als Stoßverbreiterung oder, da sie mit steigendem Druck zunimmt, als Druckverbreiterung bezeichnet. Beim Stoß ändert sich während des Emissionsvorgangs die Phase des emittierten Photons, und es entstehen Wellenzüge der Dauer  $\tau_S$ , deren Phase konstant ist. Eine Fourier-Analyse des Frequenzspektrums zeigt, daß auch hier ein Lorentzprofil vorliegt, dessen Halbwertsbreite  $\delta\nu_S$  durch

$$\delta\nu_S = \frac{1}{\pi \tau_S} \quad (3.31)$$

gegeben ist. Mit Hilfe der Gesetze der Gaskinetik lassen sich Stoßzeit  $\tau_S$  und Linienbreite  $\delta\nu_S$  abschätzen. Für die Linienbreite gilt [75, 76]

$$\delta\nu_S = d^2 \sqrt{\frac{3}{4mkT}} \cdot p \quad (3.32)$$

mit  $m = \text{Atom- / Molekülmasse}$ ,  $k = \text{Boltzmann-Konstante}$  ( $1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $T = \text{absolute Temperatur}$ ,  $d = \text{Atom- / Moleküldurchmesser}$  und  $p = \text{Druck}$ . Aus Gl. 3.32 geht der bekannte proportionale Zusammenhang von Stoßverbreiterung und Druck hervor.

Als dritter wichtiger Prozeß gilt die Dopplerverbreiterung, deren Frequenzverschiebung von der Atom- / Molekülgeschwindigkeit verursacht wird. Die von einem Detektor beobachtete Frequenz  $\nu_D$  hängt von Betrag und Richtung der Atom- / Molekülgeschwindigkeit relativ zu diesem Detektor ab. Für die gemessene Frequenz  $\nu_D$  gilt folgendes [75]:

$$\nu_D = \nu \cdot \left(1 \pm \frac{v}{c}\right). \quad (3.33)$$

Dabei ist  $\nu$  die Frequenz des ruhenden Teilchens und  $|\nu \cdot \frac{v}{c}|$  der Betrag der Dopplerverbreiterung  $\delta\nu_D$ . Da in Gasen im thermischen Gleichgewicht eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung vorliegt, jedes Teilchen also eine andere Geschwindigkeit besitzt, besitzt die Linienformfunktion  $F_D(\nu)$  ein Gaußprofil [75]. Die Halbwertsbreite  $\delta\nu_D$  der Dopplerverbreiterung beträgt [75, 77]

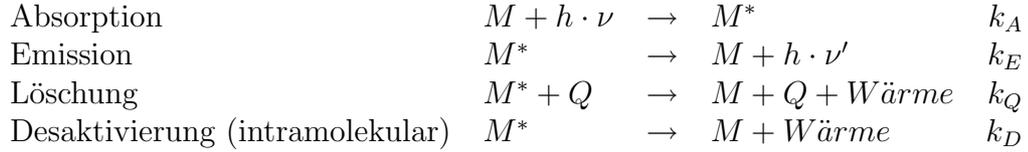
$$\delta\nu_D = \frac{\nu_{12}}{c_0} \sqrt{\frac{8kT \cdot \ln 2}{m}}. \quad (3.34)$$

## Löschung

Neben den unter „Emission“ besprochenen Mechanismen gibt es weitere Desaktivierungsmechanismen, die aber strahlungslos verlaufen und deshalb auch als Fluoreszenzlöschung oder allgemeiner als Löschung (engl.: quenching) bezeichnet werden. Nach [82] sind unter Quenching grundsätzlich alle Prozesse einzuordnen, die die Fluoreszenzausbeute vermindern. Das Quenching läßt sich in sogenanntes statisches und dynamisches Quenching unterscheiden [78]. Als statisches Quenching werden solche Prozesse bezeichnet, die den Grundzustand, der in die Anregung involviert ist, so verändern, daß von dort aus keine Anregung mehr möglich ist [78]. Dynamisches Quenching basiert auf Prozessen, die im angeregten Molekülzustand auftreten. Für diese Arbeit genügt es, dynamische Fluoreszenzlöschung zu betrachten. Diese erkennt man experimentell daran, daß mit zunehmender Konzentration des Quenchers die Fluoreszenzlebensdauer abnimmt [78]. Die Löschung beruht dabei allein auf einer Änderung der inneren Fluoreszenzquantenausbeute infolge der Anwesenheit eines Fremdstoffes. Dabei wird die Abklingdauer  $\tau$  und hierdurch u. U. auch der Polarisationsgrad der Fluoreszenz geändert. Zur quantitativen Erfassung eines Quenchingprozesses wird die Angabe der relativen Fluoreszenzquantenausbeute  $q_E^0/q_E$  als Funktion der Konzentration des Quenchpartners  $[Q]$  benötigt. Da sich i.d.R. weder Fluoreszenz- noch Absorptionsspektrum

durch die Anwesenheit des Quenchers ändern, genügt es, das meßbare Verhältnis der Fluoreszenzintensitäten ( $I_{F0}/I_F$ ) zu benutzen.

Betrachtet man nun die Situation bei Präsenz eines wirksamen Quenchpartners, so läßt sich folgendes Schema aufstellen [79]:



Diese Einzelprozesse lassen sich unter der Voraussetzung konstanter Lichteinstrahlung und unter Ausschluß irreversibler photochemischer Prozesse zu folgender Gleichung für die zeitliche Änderung der Konzentration von  $M^*$  im stationären Zustand zusammenfügen:

$$\frac{d[M^*]}{dt} = k_A[M] - (k_E + k_Q \cdot [Q] + k_D) [M^*] = 0 . \quad (3.35)$$

Dabei ist  $[M^*]$  die Konzentration der angeregten Moleküle,  $[M]$  die der Moleküle im Grundzustand und  $k_A, k_E, k_Q$  und  $k_D$  sind die Geschwindigkeitskoeffizienten der einzelnen Prozesse. Diese Gleichung läßt sich folgendermaßen umformen:

$$k_A [M] = (k_E + k_Q [Q] + k_D) [M^*] . \quad (3.36)$$

Ist nun kein Quenchpartner präsent ( $Q = 0$ ), so erhält man für die Quantenausbeute der Emission

$$q_E^0 = \frac{I_E}{I_A} = \frac{k_E [M^*]}{k_A [M]} = \frac{k_E [M^*]}{I_A} = \frac{k_E}{k_E + k_D} . \quad (3.37)$$

Für die Quantenausbeute  $q_E$  in Gegenwart eines Quenchpartners gilt demnach:

$$q_E = \frac{I_E}{I_A} = \frac{k_E [M^*]}{k_A [M]} = \frac{k_E [M^*]}{I_A} = \frac{k_E}{k_E + k_A [Q] + k_D} . \quad (3.38)$$

Führt man nun mit

$$\tau_E = \frac{1}{k_E + k_D} \quad (3.39)$$

die sogenannte effektive Lebensdauer  $\tau_E$  ein [78, 79, 83], so erhält man aus dem Verhältnis der Gln. 3.37 und 3.38

$$\frac{q_E^0}{q_E} = \frac{k_E + k_Q [Q] + k_D}{k_E + k_D} = 1 + \tau_E \cdot k_Q [Q] . \quad (3.40)$$

Dies ist die bekannte Form der von *Stern und Volmer* 1919 gefundenen Gesetzmäßigkeit für die Löschung der Fluoreszenz von Joddampf durch andere Gase. Dazu wird

angenommen, daß jeder Zusammenstoß (im Sinne der kinetischen Gastheorie) eines angeregten Moleküls  $M^*$  mit einem Molekül  $M$  des zugesetzten Gases die strahlungslose „Vernichtung“ der Anregungsenergie verursacht [83]. Trifft der Mechanismus, der Gl. 3.40 zugrunde liegt, zu, so läßt sich  $q_E^0/q_E - 1$  über  $[Q]$  in einem Diagramm auftragen. Man erhält dann eine Gerade, deren Steigung durch das Produkt  $\tau_E \cdot k_Q$  gegeben ist. Dieses Produkt wird auch als Löschkonstante  $L$  bezeichnet.

# Kapitel 4

## Der Formaldehyd

Die Kombination der Meßmethode der laserinduzierten Fluoreszenz mit der Indikatorsubstanz (engl.: tracer species) Formaldehyd zur Detektion exothermer Zentren weist einige Vorteile auf:

1. Die Meßmethode besitzt hohe Selektivität bzgl. der Indikatorsubstanz.
2. Formaldehyd läßt sich spektroskopisch mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz ohne große Schwierigkeit nachweisen.
3. Durch die Verwendung gepulster Laser zur Fluoreszenzanregung erhält man eine sehr hohe zeitliche Auflösung, die nur durch die Pulslänge bestimmt wird (in Gasen).
4. Durch eine geeignete, dem Laser nachgeschaltete Optik erzielt man zusätzlich eine hohe räumliche Auflösung.
5. Formaldehyd tritt als stabiles Zwischenprodukt bei der Oxidation aliphatischer Kohlenwasserstoffe auf (Kap. 2.2) und muß deshalb dem Kraftstoff nicht zudoziert werden.
6. Formaldehyd bildet sich in genügend hohen Konzentrationen im Nieder- bzw. Übergangstemperaturbereich (NTC, kalte Flammen) der Kraftstoffoxidation (bis  $\sim 950$  K) und tritt unter Hochtemperaturbedingungen ( $\geq 1.000$  K, im Verbrannten) nicht mehr auf, bzw. vorhandenes Formaldehyd reagiert in äußerst kurzer Zeit weiter. Damit lassen sich Zonen mit vollendeter Reaktion – hinter der regulären Flammenfront und sich „ausbreitende“ ETCs – von Zonen mit noch brennbarem, unmittelbar vor der heißen Verbrennung stehendem Gemisch trennen.
7. Motorische Bedingungen (geschleppt oder befeuert) bringen keine zusätzlichen Schwierigkeiten beim spektroskopischen Nachweis.

In den folgenden Unterkapiteln wird zunächst die Bildung und der Verbrauch von Formaldehyd während der Verbrennung näher betrachtet, dann wird auf seine chemischen, physikalischen und physiologischen Eigenschaften eingegangen und schließlich werden noch die spektroskopischen Eigenschaften des Formaldehyd erläutert. Dies vermittelt einen Eindruck von der Meßmethode und schafft ein Gefühl für ihre Einsetzbarkeit unter motorischen Bedingungen.

## 4.1 Formaldehyd als Zwischenprodukt der Verbrennung

Es ist seit längerem bekannt, daß Formaldehyd bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen als wichtiges Zwischenprodukt entsteht. Dies wird zunächst mit *n*-Butan und iso-Butan unter motorischen Bedingungen sowohl geschleppt als auch gefeuert nachgewiesen [84, 23–26] und später dann auf die PRFs und ihre Mischungen ausgedehnt [39, 27]. Parallel dazu werden in neuerer Zeit Untersuchungen in Hochdruckströmungsreaktoren (engl.: high pressure JSR) [85, 32, 86, 87, 35] bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen durchgeführt.

Mit der Oxidation von Formaldehyd (als Brennstoff) hat sich praktisch niemand beschäftigt [21], da die Herstellung brennbarer Formaldehyd-Mischungen mit Oxidantien oder Verdünnungsgas sehr schwierig ist. Bis jetzt sind nur wenige Arbeiten bekannt, z. B. [88]. Diese ist jedoch unter atmosphärischen Bedingungen in einem JSR durchgeführt worden, mit dem Ziel, die Oxidationsmechanismen für die Modellierung besser zu verstehen. Die Untersuchungen finden in einem Temperaturbereich von 943 bis 995 K und bei Stöchiometrien von  $\lambda = 76,9$  bis 0,03 statt.

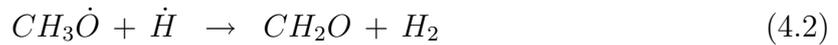
Unter motorischen Bedingungen entstehen bei der Niedertemperatur-Oxidation im Bereich kalter Flammen, nach Speziesklassen zusammengefaßt, überwiegend konjugierte Alkene, Aldehyde (insbesondere Formaldehyd und Acetaldehyd) und zyklische Ether sowie geringe Mengen an CO<sub>2</sub> und, abhängig von der Reaktivität des KW, mehr oder weniger große Mengen CO. Die Menge an gebildetem CO und dessen zeitlicher Verlauf sind Indikatoren für die Reaktivität des KW während der ersten Phase der 2-Stufen-Zündung sowie der Ausprägung des NTC-Verhaltens. Ein starker plötzlich auftretender positiver Gradient im CO<sub>2</sub>-Verlauf kündigt das Einsetzen der Hochtemperatur-Chemie an. Die Formaldehydmengen, die im Niedertemperaturbereich gebildet werden, sind grundsätzlich abhängig von der Kraftstoffsorte, dem Mischungsverhältnis sowie dem zeitlichen Verlauf von Druck und Temperatur im Brennraum. Geradkettige KW-Moleküle (*n*-Alkane) zeigen unabhängig von ihrer Größe (Anzahl der C-Atome) eine höhere Reaktivität im Niedertemperaturbereich als die verzweigten iso-Alkane.

Da aufgrund der hierarchischen Struktur der KW-Chemie (Abb. 2.5) davon ausgegangen werden kann, daß im Bereich kalter Flammen unter den mit der Sammelbezeichnung *RO* zusammengefaßten Alkyloxiradikalen genügend Methoxy-Radikale (*CH<sub>3</sub>O*) sowie unter den mit *R* zusammengefaßten Alkyloxiradikalen genügend Methylradikale

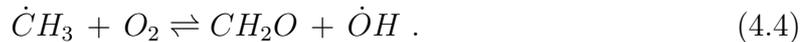
vorhanden sind, kann darauf basierend die Entstehung von Formaldehyd betrachtet werden. Methoxy-Radikale reagieren hauptsächlich durch thermischen Zerfall [21, 33] über



und in Reaktionen mit Wasserstoffatomen und Sauerstoffmolekülen [21, 33]:



Die Zerfallsreaktion R 4.1 ist trotz ihrer hohen Aktivierungsenergie im allgemeinen sehr schnell ( $k = 2,50 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-121,4/R \cdot T)$  [21],  $k = 5,0 \cdot 10^{13} \cdot \exp(-105,0/R \cdot T)$  [33]). Die Oxidationsreaktion R 4.3 tritt nur unter sehr mageren Bedingungen bei niedrigen Temperaturen in Konkurrenz zur Zerfallsreaktion R 4.1 ( $k = 1,0 \cdot 10^{12} \cdot \exp(-25,1/R \cdot T)$  [21]). Der „ertragreichste“ Pfad für hohe Formaldehydmengen führt über direkte Oxidation des Methyldradikals [33]:



Dieser Schritt besitzt eine sehr geringe Aktivierungsenergie ( $k = 3,3 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-37,4/R \cdot T)$ ) und ist stark exotherm ( $\Delta H_{298}^0 = -223 \text{ kJ/mol}$ ) [33].

Bei n-Heptan werden in der ersten Stufe abhängig von den Bedingungen bis zu mehr als 50 % des Kraftstoffs umgesetzt [85, 27], wobei in erster Linie CO (bis zu 1.500 ppm [85], 6.370 ppm [39] und 12.000 ppm [27]) und Formaldehyd (400 ppm [85], 650 ppm [27] bzw. 2.675 ppm [39]) gebildet werden. In [39] werden für das zur Selbstzündung umgesetzte n-Heptan die in Tab. 4.1 angegebenen Speziesklassen in Anteilen reagierten n-Heptans gebildet. Im Vergleich zu iso-Oktan (Tab. 4.2) bildet n-Heptan mehr Car-

Spezies	% reagiertes n-Heptan
Alkene niedrigen molekularen Gewichts	21,4
konjugierte Alkene	5,8
Carbonyle (Aldehyde und Ketone)	26,8
CO	15,5
zyklische Ether	11,9
Methan und Unbekannte	18,6

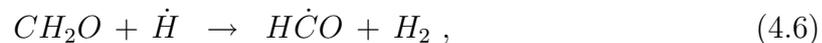
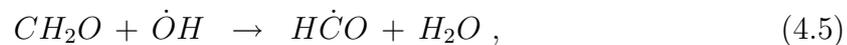
Tabelle 4.1: Hauptspeziesklassen, die während der Selbstzündungsphase von n-Heptan gebildet werden (aus [39])

bonyle (hier: Aldehyde und Ketone; 26,8 % des umgesetzten Kraftstoffs) als zyklische Ether (11,9 % des umgesetzten Kraftstoffs). Dies resultiert aus der bevorzugten Spaltungsreaktion R 2.18 mit anschließendem Zerfall in einen Aldehyd und ein Alkyl-Radikal.

Für die in [27] durchgeführten Versuche an einem geschleppten Motor wird für n-Heptan eine berechnete Temperaturerhöhung im Verlauf der ersten Phase von ca. 150 K

angegeben, was sicherlich auf die Wärmefreisetzung in Reaktion R 4.4 zurückzuführen ist. In beiden Fällen [85,27] fällt die Formaldehydkonzentration vor Einsetzen der HT-Chemie (zweite Stufe) leicht ab, um unmittelbar bei Einsetzen steil anzusteigen und sofort wieder auf unter 100 ppm (letzter Meßwert) zu fallen. Der Übergang zur zweiten Stufe, der HT-Chemie, scheint nach [89] durch Formaldehyd gesteuert zu werden. Die gebildete Formaldehydmenge ist hier kaum abhängig von der gewählten Stöchiometrie. Der Temperaturbereich, in dem Bildung und Oxidation ablaufen, erstreckt sich mit fetter werdendem Gemisch zu höheren Temperaturen (für  $\lambda = 3,3$  :  $580 \text{ K} \leq T \leq 910 \text{ K}$ ; für  $\lambda = 0,67$  :  $580 \text{ K} \leq T \leq 1.120 \text{ K}$ ) [85]. In gleicher Weise läßt sich eine Zunahme des NTC-Verhaltens feststellen, d. h. der Konzentrationsabfall vor einsetzender HT-Chemie und sein Gradient nehmen ebenfalls mit fetter werdendem Gemisch zu [85]. Der Einfluß des NTC-Verhaltens läßt jedoch für steigende Drücke deutlich nach. In [87] wird gezeigt, daß bei einem Druck von 40 atm das NTC-Verhalten (im Vergleich zu 10 atm) praktisch verschwindet. Eine ähnliche Tendenz findet sich in [91], wo in Stoßwellenrohruntersuchungen festgestellt wurde, daß mit steigendem Druck die Zündverzugszeiten kürzer werden und der mit steigendem Druck weniger ausgeprägte NTC-Bereich sich zu höheren Temperaturen verschiebt.

Aus der Modellierung der KW-Verbrennung ist bekannt, daß die Reaktionen der thermischen Zersetzung von Formaldehyd eher unwichtig sind und evtl. sogar als Rückreaktion ablaufen. Die Mehrheit der Formaldehydreaktionen läuft in fast allen Situationen mit Radikalen ab. Dabei wird Formaldehyd hauptsächlich von  $OH$ -,  $H$ - und  $O$ -Radikalen angegriffen und produziert in den folgenden Reaktionen  $HCO$ :



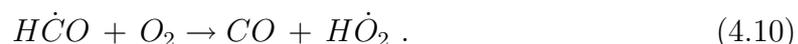
Unter fetten Bedingungen überwiegt R 4.6, wogegen unter stöchiometrischen und mageren Bedingungen die Rn. 4.5 und 4.7 überwiegen [21]. Eine weitere weniger wichtige Reaktion kann unter bestimmten Umständen auch zur Umsetzung von Formaldehyd beitragen:



Die gebildeten Formylradikale reagieren umgehend weiter. Dabei kommt es bei genügend hohen Temperaturen oder fetten Mischungen zu der thermischen Zerfallsreaktion



Bei niedrigen Temperaturen oder mageren Mischungen überwiegt die Oxidation



Das Formylradikal reagiert auch mit anderen Radikalen, mit Geschwindigkeiten, die nahe den Kollisionsgeschwindigkeiten liegen und vernachlässigbare Aktivierungsenergien besitzen. Da jedoch die Radikalkonzentrationen üblicherweise viel geringer sind als die der stabilen Spezies und der Zwischenprodukte, tragen diese Reaktionen kaum zum Gesamtverbrauch der Formylradikale bei [21].

Iso-Oktan als verzweigtes Alkan zeigt keinerlei NTC-Verhalten. Unterhalb von 700 K findet NT-Chemie statt, die CO, CO<sub>2</sub> und oxidierte Spezies in Konzentrationen  $\leq$  1 ppm hervorbringt [85]. Dabei werden nur geringe Mengen an Brennstoff umgesetzt, nach [27] ca. 8,8 %; in [39] werden 4,9 % angegeben. Weitere vom Kraftstoff anteilig gebildete Speziesklassen sind Tab. 4.2 zu entnehmen. Iso-Oktan neigt zur Bildung oxygenierter Spezies (Rn. 2.10 und 2.11).

Spezies	% reagiertes iso-Oktan
Alkene niedrigen molekularen Gewichts	24,7
konjugierte Alkene	6,5
Carbonyle (Aldehyde und Ketone)	13,4
CO	4,9
zyklische Ether	38,9
Methan und Unbekannte	11,5

Tabelle 4.2: Hauptspeziesklassen, die während der Selbstzündungsphase von iso-Oktan gebildet werden (aus [39])

Verglichen mit n-Heptan (Tab. 4.1) entstehen dafür nur halb so viele Carbonyle (hier: Aldehyde und Ketone), was sich auch in der maximalen Formaldehydkonzentration von 1.170 ppm widerspiegelt [39]. Die in [85] gemessenen Formaldehydkonzentrationen zeigen eine leichte Abhängigkeit von der Stöchiometrie. Bei  $\lambda = 3,3$  werden nur 180 ppm gemessen, bei  $\lambda = 2,0$  schon 380 ppm, wogegen bei  $\lambda = 1,0$  300 ppm und unter fetten Bedingungen bei  $\lambda = 0,67$  nur noch 250 ppm gemessen werden. Für den Verlauf der Formaldehydkonzentrationen gilt ähnliches wie bei n-Heptan, jedoch fehlt hier der erste Konzentrationspeak im NT-Bereich. Der zweite bei Einsetzen der HT-Chemie liegt jedoch an gleicher Stelle und erstreckt sich über fast denselben Temperaturbereich (für  $\lambda = 3,3$ : bis  $T = 960$  K; für  $\lambda = 0,67$ : bis  $T = 1.160$  K) [85]. Unter motorischen Bedingungen [27] steigen kurz nach OT die Konzentrationen von CO und Aldehyden stark an, um ab etwa 10° KW n OT in etwa konstant zu bleiben. Lediglich die Formaldehydkonzentration sinkt leicht, was auf eine Weiterreaktion mit niedrigen Bildungsgeschwindigkeiten schließen läßt. Dies zeigen auch die leicht abfallenden Konzentrationen der höheren Aldehyde, die als Vorläufer des Formaldehyds gelten.

Bei PRF-Mischungen aus n-Heptan und iso-Oktan zeigt sich, daß beide Kraftstoffe prinzipiell ihr Verhalten, das aus Versuchen mit den reinen Substanzen bekannt ist, beibehalten. Hierbei wirkt n-Heptan in den Mischungen abhängig von seinem Anteil reaktionsfördernd auf das iso-Oktan. Dies geschieht über den vom n-Heptan aufgebauten Radikal-Pool, der auch dem iso-Oktan „zur Verfügung“ steht, so daß dieses in der Mischung mehr Niedertemperatur-Chemie-Aktivität zeigt (Abb. 2.7).

Dies setzt sich auch in der Hochtemperatur-Chemie fort [32]. Trotzdem bleibt iso-Oktan weniger reaktiv als n-Heptan, was im wesentlichen an der geringeren Reaktivität der Methylgruppen im Molekül liegt. Für die Bildung und die Oxidation von Formaldehyd zeigt sich, daß in Mischungen niedriger OZ (10 OZ) wie beim CO ein

Peak im Bereich kalter Flammen auftritt, der dieselbe Höhe besitzt wie der Peak, der unmittelbar nach Einsetzen der HT-Chemie auftritt. Dieser verschwindet wie bei den reinen Substanzen sofort wieder. Bei 50 OZ werden der Peak im Bereich kalter Flammen sowie das lokale Minimum vor Einsetzen der HT-Chemie kleiner. Die maximal erreichte Konzentration bei einsetzender HT-Chemie von 300 ppm ändert sich nicht. Bei 90 OZ existiert praktisch kein Peak mehr im Bereich kalter Flammen und die erreichte maximale Konzentration von etwas mehr als 300 ppm wird bei Einsetzen der HT-Chemie unmittelbar von dem Wert des lokalen Minimums aus (wie 50 OZ) erreicht. Insgesamt wandert das lokale Minimum mit steigender OZ von 750 K nach 765 K; dasselbe gilt für das Maximum, das von 820 K nach 860 K wandert. Für die Anteile Kraftstoff, die jeweils reagiert haben, werden bis 60 % für 10 OZ, etwas mehr als 50 % für 50 OZ und ca. 10 % für 90 OZ [32] angegeben. In [27] finden sich hier ca. 44 % n-Heptan und ca. 30 % iso-Oktan für eine 87 OZ-Mischung, die in einem geschleppten Motor gefahren wurde. Hier wurde auch eine Temperaturerhöhung vor Einsetzen der HT-Chemie von ca. 100 K berechnet. Dies deutet im Gegensatz zu den Angaben in [32] auf eine deutliche Vorreaktionsphase hin.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß der zur Detektion von ETCs benutzte Formaldehyd in genügend kurzer Zeit entsteht und bei weiter steigender Temperatur praktisch sofort oxidiert wird bzw. zerfällt. Lediglich die Höhe der zu erwartenden Konzentrationen bleibt umstritten. In [85, 32] werden ca. 300 bis 350 ppm angegeben, in [27] 650 ppm für n-Heptan (verdünnt) und 170 ppm für iso-Oktan (unverdünnt), wogegen in [26] für iso-Butan 1.270 ppm bei  $600 \text{ min}^{-1}$  und 450 ppm bei  $1.600 \text{ min}^{-1}$  und in [25] für n-Butan 2.788 ppm bei  $600 \text{ min}^{-1}$  und 610 ppm bei  $1.600 \text{ min}^{-1}$  angegeben werden. In [84] werden für n-Butan in einem gefeuerten Motor unter klopfenden Bedingungen Spitzenkonzentrationen von 923 ppm gemessen, wobei der Konzentrationsverlauf für die Autoren wenig glaubwürdig und nicht erklärbar schien, sich aber in seiner Art durchaus mit den in [85, 32, 27, 40] vorgestellten Verläufen deckt. Für die in [84] ebenfalls vorgestellte Simulation werden sogar Formaldehyd-Spitzenkonzentrationen von 12.600 ppm angegeben. In [90] werden kurbelwinkelaufgelöste Messungen mit Spitzenwerten zwischen 10.000 und 14.000 ppm vorgestellt. Dies kommt den in dieser Arbeit beobachteten Konzentrationen nahe, wie noch gezeigt werden wird.

## 4.2 Eigenschaften des Formaldehyds

Zur Durchführung der Experimente am Motor sind zahlreiche vorbereitende Versuche notwendig, in denen die zu detektierende Tracerspezies Formaldehyd in möglichst reiner Form und in nicht unerheblichen Konzentrationen gehandhabt werden muß. Deshalb sollen an dieser Stelle zunächst für den Umgang mit Formaldehyd wichtige Fakten und Eigenschaften zusammengestellt werden. Im Anschluß daran werden die zur Detektion mittels laserinduzierter Fluoreszenz notwendigen Eigenschaften und Daten diskutiert.

Formaldehyd ist ein Stoff, der in der Natur vorkommt und seit der Jahrhundertwende auch synthetisch hergestellt wird [92]. Sein Name ist ein Kunstwort, das aus drei

Teilen besteht. In ihm steckt ein Teil der lateinischen Bezeichnung *Acidum formicium* (Ameisensäure) und die Teile *Alcoholus dehydrogenatus* [93]. Weitere bekannte Synonyma sind: Ameisensäurealdehyd, Formylhydrat, Methanal, Methylaldehyd [92], wobei Methanal der IUPAC-Name ist. Der Formaldehyd ist der kleinste Aldehyd und ist sehr reaktionsfähig, wofür die unsymmetrische Ladungsverteilung der Aldehydgruppe verantwortlich ist [93]. Seine Summenformel  $CH_2O$  läßt sich auch in der Form  $H - CHO$  schreiben, wobei nun die bereits erwähnte Aldehyd- oder Formylgruppe  $CHO$  hervortritt. Die Strukturformel ist in Abb. 4.1 dargestellt. Unter normalen Be-

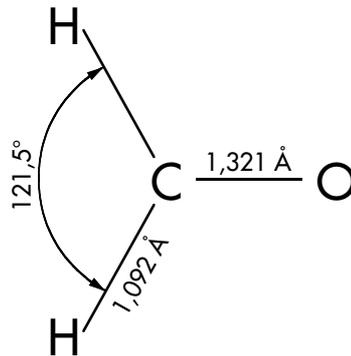


Abbildung 4.1: Strukturformel des Formaldehyd mit eingezeichneten Atomabständen und Bindungswinkeln für den Grundzustand

dingungen ist Formaldehyd ein farbloses, stechend riechendes, schleimhautreizendes Gas, das brennbar ist und mit Luft explosive Gemische bilden kann (siehe Tab. 4.3) [92, 93]. In polaren Lösungsmitteln wie Wasser oder Alkoholen ist er gut löslich, in

Molekulargewicht	$30,03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
relative Gasdichte (Luft= 1)	1,04
Schmelzpunkt	$-188^\circ \text{ C}$
Siedepunkt	$-19^\circ \text{ C}$
Explosionsbereich in Luft	7 – 73 Vol.%
	$87 - 910 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$
Dampfdruck	1013 mbar bei $-19^\circ \text{ C}$
	526 mbar bei $-33^\circ \text{ C}$
Umrechnung der Konzentrationen	1 ppm = $1,2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ bei $25^\circ \text{ C}$

Tabelle 4.3: Einige Daten von Formaldehyd (aus [92])

unpolaren Flüssigkeiten wie Benzenen oder chlorierten Kohlenwasserstoffen nur gering. In wässrigen Lösungen liegt er als Hydrat vor und neigt zur Polymerisation. Wird ein Formaldehydgehalt von ca. 30 % bei Raumtemperatur überschritten, so fallen die Polymere aus und trüben die Lösung. Die im Handel befindliche und unter dem Namen *Formalin* bekannte Lösung enthält ca. 35 bis 40 % Formaldehyd, wird dazu aber mit ca.

5 bis 15 % Methanol und anderen Stabilisatoren (bis einige 100 ppm) versehen [92, 93] (Formalin ist ein eingetragenes Warenzeichen der Fa. Schering [92]).

Da Formaldehydkontakt unter Umständen auch gesundheitliche Folgen haben kann, sind in Tab. 4.4 einigen charakteristischen Formaldehydkonzentrationen die zugehörigen Wirkungen beim Menschen gegenübergestellt. Für geschlossene Räume sollte

Konzentration [ppm]	Erscheinungen
0,05–1,0	Geruchsschwelle
0,01–1,6	Schwelle für Reizung der Augen
0,08–1,6	Augen und Nase gereizt
0,5	Schwelle für Reizung der Kehle
2–3	Stechen in Nase, Auge und hinterem Pharynx (Rachen)
4–5	für 30 Minuten erträglich, zunehmend Unbehagen und Tränenfluß
10–20	nach wenigen Minuten starker Tränenfluß, der bis 1 Std. nach Exposition anhält; sofort Dyspnoe (Atemnot), Husten, Brennen in Nase und Kehle
30	<b>Lebensgefahr</b> ; toxisches Lungenödem (Durchtränkung der Lunge mit seröser Flüssigkeit), Pneumonie (Lungenentzündung)

Tabelle 4.4: Wirkungen von Formaldehyd beim Menschen nach kurzzeitiger Exposition (aus [92])

nach [92] auch unter ungünstigen Bedingungen eine Konzentration von 0,1 ppm nicht überschritten werden<sup>1</sup>. Schließlich ist noch darauf hinzuweisen, daß der Formaldehyd unter dem Verdacht steht, kanzerogenes Potential zu besitzen. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, daß der in [92] wiedergegebene Stand von 1984 stammt und offensichtlich kein neueres Material vorhanden ist.

### 4.3 Spektroskopische Eigenschaften

Die Kenntnis der spektroskopischen Eigenschaften sind wichtige Kriterien für die Auswahl der Laser und der Detektionsmittel. Dabei sind das Absorptions- und Emissionsspektrum unter den zu erwartenden Versuchsbedingungen von entscheidender Bedeutung. Formaldehyd stellt das einfachste organische Molekül dar, das sogenannte Eigenfluoreszenz aufweist, d. h. Fluoreszenz, die tatsächlich vom Molekül selbst stammt und nicht etwa einem seiner Zerfallsprodukte zuzuschreiben ist [83]. Weitere Gründe,

<sup>1</sup>Anm.: in maritimer Reinluft beträgt die Konzentration ca. 0,0001 ppm, in sog. Belastungsgebieten ca. 0,001 ppm; im Bereich Formaldehyd-verarbeitender Betriebe wurden Konzentrationen >0,004 ppm gemessen, womit z.B. der für NRW geltende Immissionsgrenzwert überschritten ist.

die Formaldehyd zu einem idealen Stoff für spektroskopische Untersuchungen machen, sind u. a. folgende [94]:

- Es ist die einfachste Komponente, die eine Carbonylgruppe enthält.
- Die Linienbreite der elektronischen Übergänge, die im nahen UV liegen, sind außerordentlich schmal und im wesentlichen durch die natürliche Dopplerverbreiterung begrenzt (scharfes Absorptionsspektrum im nahen UV).
- Die Rotations–Feinstruktur ist nicht sehr dicht.
- Die sechs Schwingungsfreiheitsgrade zur Bezeichnung der Schwingungsstruktur sind zwar nicht trivial, stellen aber dennoch ein bearbeitbares Problem dar.

Schon sehr früh (1928) wird das Absorptionsspektrum von *Henri und Schou* [95] und etwas später von *Dieke und Kistiakowski* [96] in jeweils sehr umfangreichen Arbeiten erforscht und dokumentiert. Wenige Jahre später wird das Emissionsspektrum von *Herzberg und Franz* [97] und in Fortführung dieser Arbeit von *Gradstein* [98] analysiert und ebenfalls dokumentiert.

### Absorptionsspektrum

Das Absorptionsspektrum erstreckt sich vom Sichtbaren bei ca. 370 nm bis ins UV bei ca. 250 nm. Abbildung 4.2 zeigt die Lage der einzelnen Banden [95], wobei die Banden

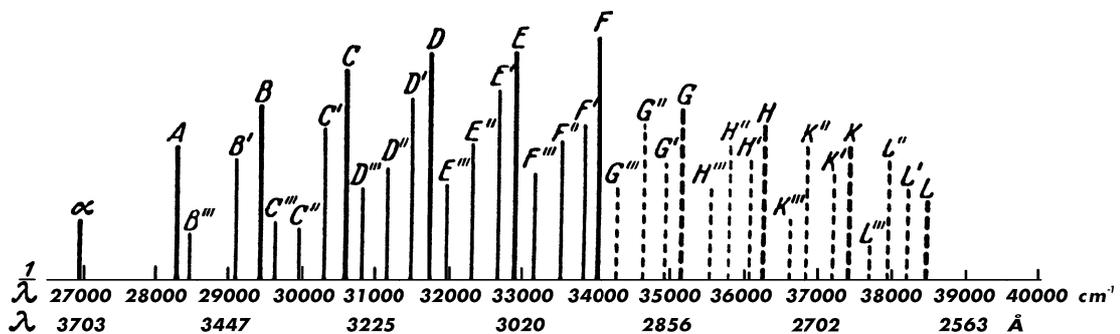


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Lage der Absorptionsbanden von Formaldehyd (aus [95])

A bis H die stärksten sind. Die einfach, zweifach und dreifach gestrichelten sind jeweils schwächer; in dieser Reihenfolge. Das Maximum der Absorption liegt in der F–Bande bei 293,5 nm und liegt etwa gleich dem des Acetaldehyds, dem nächst höheren Aldehyd [95]. Das photographierte Spektrum [95] zeigt 10 bis 20 Gruppen von jeweils vier Banden, die einen mittleren Abstand von 13 bis 15 nm haben. Analysiert man diese Banden genauer, so erkennt man deutlich grobe und feine Feinstrukturen [99], die auf den komplizierten Aufbau hinweisen. Gewisse Banden zeigen mehr als 100 Linien verteilt auf 3 nm. Die Linien einer Bande sind in ihrem mittleren Abschnitt am intensivsten und weisen zum blauen und roten Ende jeweils abnehmende Intensität auf. Sie

sind jeweils einem Rotationszustand zuzuordnen. In [100] ist das  $S_0 \rightarrow S_1$  Spektrum (370 bis 240 nm) mit aufgelöster Schwingungsstruktur gezeigt, und es sind die Extinktionskoeffizienten der Banden quantitativ angegeben. In [101] wird ein noch feiner aufgelöstes Absorptionsspektrum des  ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$  Systems vorgestellt, das in Abb. 4.3 gezeigt ist. Es zeigt einige Bandenursprünge unterschiedlicher Schwingungszustände, darunter den  $4_0^1$ -Übergang, zu dem die Anregungswellenlänge 353,2 nm (siehe auch

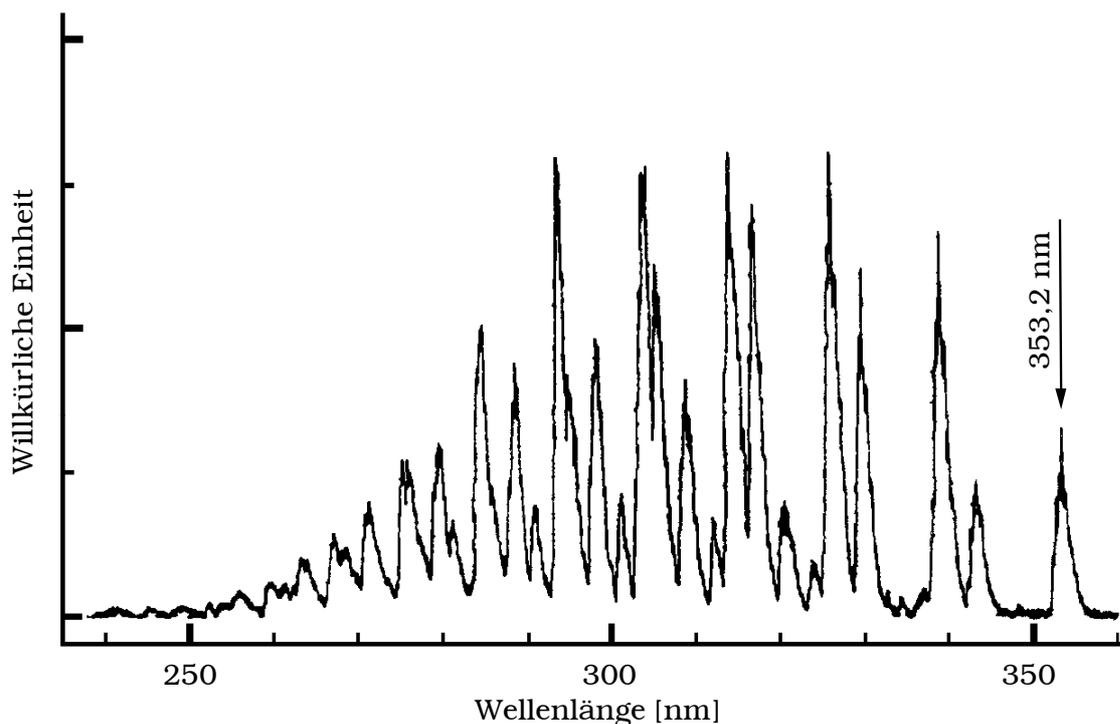


Abbildung 4.3: Absorptionsspektrum des Formaldehyds mit einigen eingezeichneten Bandenursprüngen (aus [101])

[99, 102, 96]) gehört. Nach [103] und darin zitierter Quellen sowie nach [94] handelt es sich dabei vermutlich um einen  $n \rightarrow \pi^*$  Übergang, bei dem ein Sauerstoffelektron des unbeteiligten Elektronenpaares in das antibindende  $\pi^*$ -Orbital angehoben wird (siehe Abb. 4.4, [104]). Der in Abb. 4.3 ganz rechts liegende Pfeil weist auf den eigentlichen Bandenkopf dieses Übergangs, der aber Dipol-verboden ist. Die Notation  $4_0^1$  ist so zu lesen, daß für die Schwingung  $\nu_4$  im Ausgangszustand der Wert  $v = 0$  und im angeregten Zustand  $v = 1$  ist. Für diesen Übergang wird in [101] eine Intensität von  $I_a = 4,06 \cdot 10^{-2} \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei einem Extinktionskoeffizienten von  $\varepsilon \approx 5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  angegeben, was auch in [100] bestätigt wird. Die Intensität wird mittels eines Fits an das gemessene Spektrum ermittelt und genügt der Gleichung  $I = \int \varepsilon d \ln \tilde{\nu}$ .

Das Formaldehydmolekül besitzt im Grundzustand Y-förmige Gestalt (Abb. 4.1), ist eben und weist sechs Schwingungsformen auf. Letztere sind in Abb. 4.5 [105, 94] dargestellt. Die Ziffern geben jeweils die Schwingungsformen  $\nu_1, \nu_2, \dots$  an, denen folgende Frequenzen zugeordnet sind:  $\nu_1(a_1) = 2.766,4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2(a_1) = 1.746,1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_3(a_1) = 1.500,6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_4(b_1) = 1.167,3 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_5(b_2) = 2.843,4 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_6(b_2) = 1.251,2 \text{ cm}^{-1}$

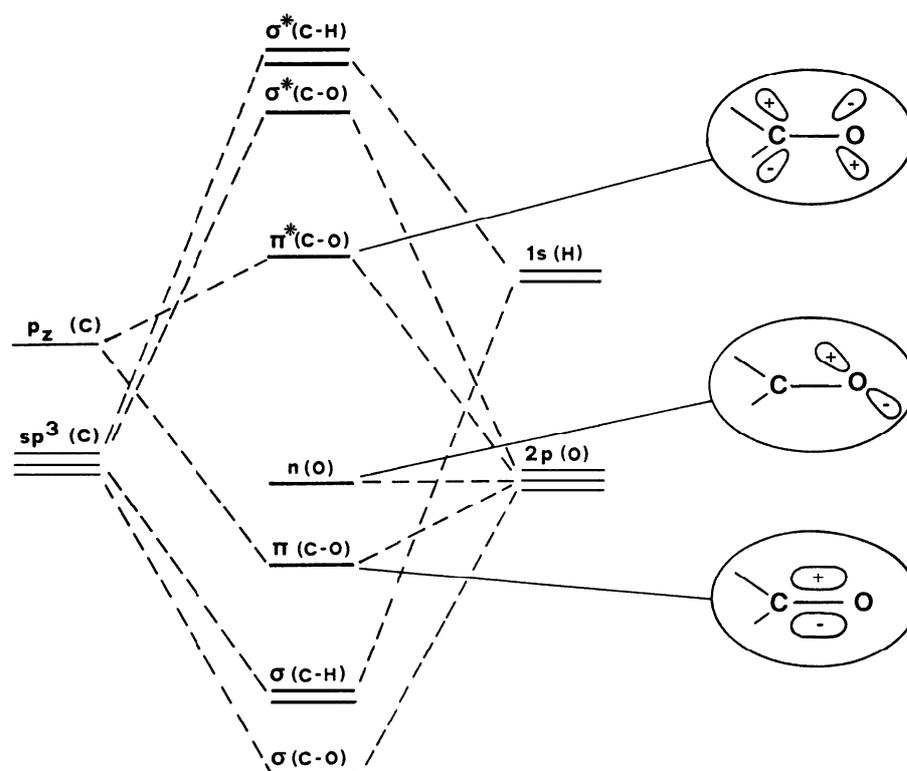
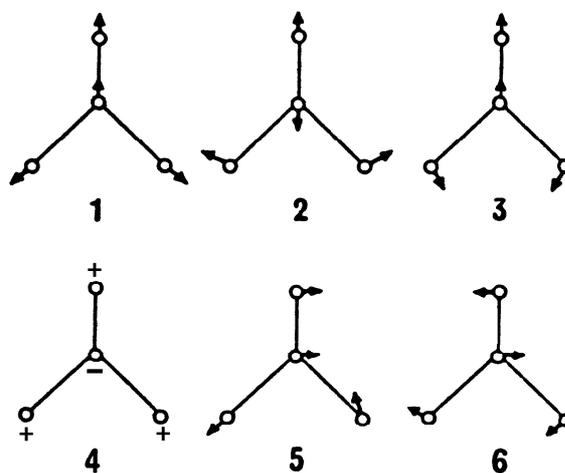


Abbildung 4.4: Molekülorbital-Diagramm von Formaldehyd (aus [104])

Abbildung 4.5: Die sechs Schwingungsformen des Formaldehyds im  $\tilde{X}^1A_2$  Zustand (aus [94])

[94]; siehe auch [99]. Hier sieht man nun, daß die bereits erwähnte Schwingung  $\nu_4$  des Übergangs  $4_0^1$  diejenige ist, bei der das C-Atom durch die Molekülebene schwingt. In Tab. 4.5 sind die geometrischen Daten des Moleküls im Grundzustand  $\tilde{X}^1A_1$  und im angeregten Zustand  $\tilde{A}^1A_2$  aufgelistet. Für die einzelnen Werte ergeben sich je nach

Herkunft leichte Abweichungen, die im Rahmen der Meß- und Rechengenauigkeit ver-

	$\tilde{X}^1A_1$	$\tilde{A}^1A_2$		
		$\nu_4 = 1$		Grundzust.
Winkel aus der Molekülebene [°]	0,0 [94]	33,6 [94]	31,1 [105]	20,5 [105]
Winkel der HCH Sequenz [°]	116,52 [94]	118,0 [94]	118,6 [105]	121,5 [105]
C-H Abstand [Å]	1,1161 [94]	1,0947 [94]	1,096 [105]	1,092 [105]
C-O Abstand [Å]	1,2078 [94]	1,3252 [94]	1,321 [105]	1,321 [105]

Tabelle 4.5: Geometrische Daten des Formaldehydmoleküls

nachlässigbar sind. Wie aus den Werten zu schließen ist, hat der angeregte Formaldehyd Pyramidengestalt, wobei die Wasserstoffatome und das Sauerstoffatom die Basis bilden und das Kohlenstoffatom die Spitze.

### Fluoreszenzspektrum

Die Kenntnis des Emissions- bzw. Fluoreszenzspektrums ist sowohl für die Auswahl der Detektionsausrüstung als auch für die zweifelsfreie Zuordnung von Meßsignalen und Stoffen wichtig. Wie bereits erwähnt, liegt das Fluoreszenzspektrum häufig auf der langwelligeren Seite des Absorptionsspektrums. Betrachtet man, wie im aktuellen Fall, den Grundzustand und den elektronisch angeregten Zustand des Moleküls, so zeigt sich, daß Absorptions- und Emissionsspektrum symmetrisch zum 0-0-Übergang sind [154, 78] (Abb. 4.6). Im Bereich des 0-0-Übergangs tritt sogar i. d. R. eine Überlap-

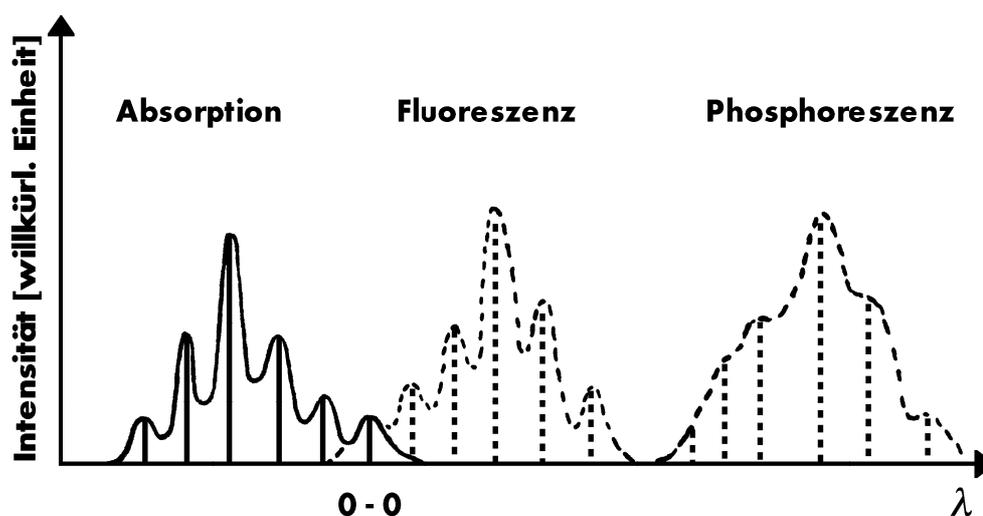


Abbildung 4.6: Lage von Absorptions- und Emissionsspektrum eines Moleküls mit zugehörigen Energieniveaus (schematisch; aus [154])

pung beider Spektren ein, was dann nach einer Anregung fast immer zu Selbstabsorption führt. Deshalb ist es besonders schwierig, in diesem Bereich ein Fluoreszenzspektrum aufzunehmen oder ihn zur Identifikation zu benutzen. Da der Formaldehyd bereits sehr früh im Mittelpunkt zahlreicher Forschungsarbeiten steht, sind schon ab 1932/33 [97, 98] Emissionsspektren veröffentlicht worden. Diese sind aber zur Identifikation durch Vergleich nach heutigen Maßstäben nicht brauchbar, da die Wiedergabe zu schlecht und die Auflösung der Banden ungenügend ist. Häufig kommt noch hinzu, daß die Bedingungen unter denen die Spektren aufgenommen sind (niedrige Drücke), nicht annähernd mit denen im Motor vergleichbar sind. So wird zwar bereits 1951 in [106] festgestellt, daß die in dieser Arbeit für die Anregung verwendete Wellenlänge von  $\lambda = 353,195 \text{ nm}$  ( $28.313 \text{ cm}^{-1}$ ) ein rein absorptiver Übergang ist, das erste zur Identifikation von Formaldehyd brauchbare Referenzspektrum wird aber erst 1985 veröffentlicht [107] (Abb. 4.7). Dieses Spektrum ist unter atmosphärischen Bedin-

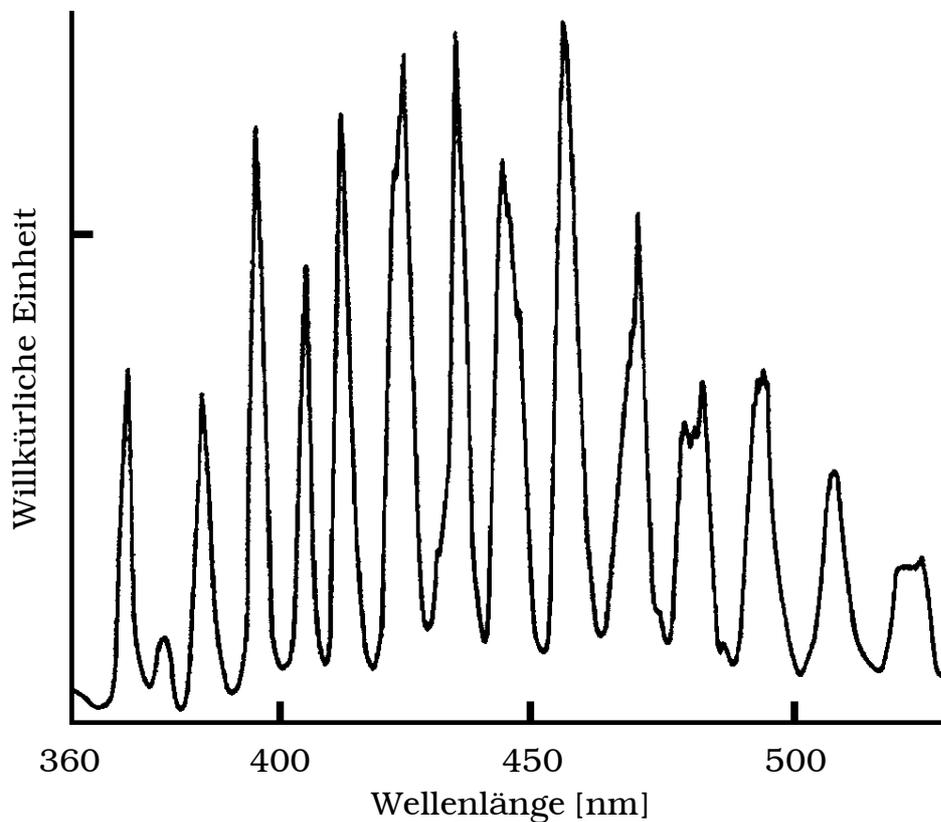


Abbildung 4.7: Fluoreszenzspektrum von Formaldehyd in Luft bei atmosphärischem Druck;  $\lambda_{ex} = 354,7 \text{ nm}$ ,  $c = 2 \text{ mg H}_2\text{CO} \cdot \text{l}^{-1}$  (aus [107])

gungen aufgenommen und kommt deshalb den gewünschten motorischen Bedingungen näher als die üblichen Niederdruckspektren. Zwei weitere, hier nicht dargestellte Fluoreszenzspektren dienen der Untermauerung bei der Identifikation. Das eine ist in einem sogenannten „Vertical Tube Reactor“ bei der Verbrennung von n-Butan [108] einmal in „kalten“ Flammen und einmal in „blauen“ Flammen aufgenommen. Das andere stammt aus einem Motor [109] und ist von mehreren Raman-Peaks und einigen nicht

identifizierbaren Peaks überlagert. In einem weiteren Spektrum aus einer Zweistufen-Diethylether-Flamme, das an einem Flachflammenbrenner aufgenommen wurde [110], kann der Formaldehyd an Hand der Emissionslinien zwar identifiziert werden, aber die Auflösung und der Gesamtverlauf des jeweiligen Spektrums ist stark davon abhängig, wo in der Reaktionszone die Emission aufgenommen wird und mit welcher Stöchiometrie der Brenner betrieben wird.

Für Messungen unter motorischen Bedingungen ist es außerdem wichtig zu wissen, welchen Einfluß Druck und Temperatur auf die emittierte Fluoreszenz haben und ob es Moleküle gibt, die bei der Verbrennung auftreten und für die Formaldehydfluoreszenz als Löscher wirken. Des weiteren ist es günstig, einen hohen Signal / Rausch-Abstand zu haben, um mögliche Untergrundstrahlung zu unterdrücken. In [111] wird angegeben, daß zum Erreichen der Sättigung des Formaldehydsignals hundertmal mehr Energie benötigt wird als zum Erreichen der Sättigungsgrenze des nichtresonanten Kohlenwasserstoff-Hintergrund-LIF-Signals. Dies bedeutet, daß ein genügend großer Bereich vorhanden ist, in dem die Formaldehydfluoreszenz und die Laserleistung linear voneinander abhängen und es gleichzeitig realisierbar ist, die Laserleistung so weit zu steigern, daß das kleinste LIF-Signal und das (maximale) Rauschsignal einen großen Abstand besitzen. Die Abhängigkeit des LIF-Signals von Druck und Temperatur wird für diese Arbeit untersucht und ist in Kap. 6.1 dargestellt.

# Kapitel 5

## Versuchsaufbau

Im folgenden Kapitel werden die für diese Arbeit benutzten Versuchsaufbauten und ihre Komponenten näher beschrieben. Dabei wird nicht nur der Hauptaufbau für die Doppelschußexperimente vorgestellt, sondern auch der Aufbau, der zur Aufnahme der Formaldehyd-Fluoreszenzspektren aus der Testzelle bzw. dem klopfenden Motor verwendet wird.

### 5.1 Doppelschußexperimente

In Abb. 5.1 ist der Versuchsaufbau für die Doppelschuß-Motorexperimente schematisch dargestellt. Dieser Versuchsaufbau stellt eine kontinuierliche Weiterentwicklung des Versuchsaufbaus dar, der für die Einzelschußexperimente in [6, 112–115] eingesetzt wurde und ist in [116] bereits in Kurzform vorgestellt worden. Er besteht aus fünf Hauptkomponenten: dem Lasersystem, die diesem folgende Lichtschnittoptik, dem Versuchsmotor mit Speicher-Oszilloskop zur Aufzeichnung des Brennraumdruckverlaufs, dem Bilderfassungs- und -verarbeitungssystem und der elektronischen Steuereinheit zur Steuerung des zeitlichen Zusammenspiels der Komponenten nach Eingang des Startsignals vom laufenden Motor.

#### Das Lasersystem

Das Lasersystem besteht aus zwei PC-gesteuerten Excimerlasern desselben Typs, deren Strahlen in einen Farbstofflaser (engl.: dye laser) eingekoppelt werden.

Excimerlaser sind gepulst betriebene Laser aus der Gruppe der Gaslaser. Der Ausdruck Excimer entstammt der englischen Bezeichnung *excited dimer*, was angeregtes Dimer bedeutet. Dimere wiederum sind Moleküle, die aus zwei identischen Atomen (z. B.  $\text{Ar}_2$ ) bestehen und nur in elektronisch angeregtem Zustand existieren, da ihr Grundzustand instabil ist. Dieser besitzt abstoßenden oder zumindest leicht dissoziierenden Charakter. Systeme mit verschiedenartigen Atomen (z. B.  $\text{XeCl}$  oder  $\text{KrF}$ ), die streng genommen Exciplexlaser (excited state complex) heißen müßten, werden heute i. d. R.

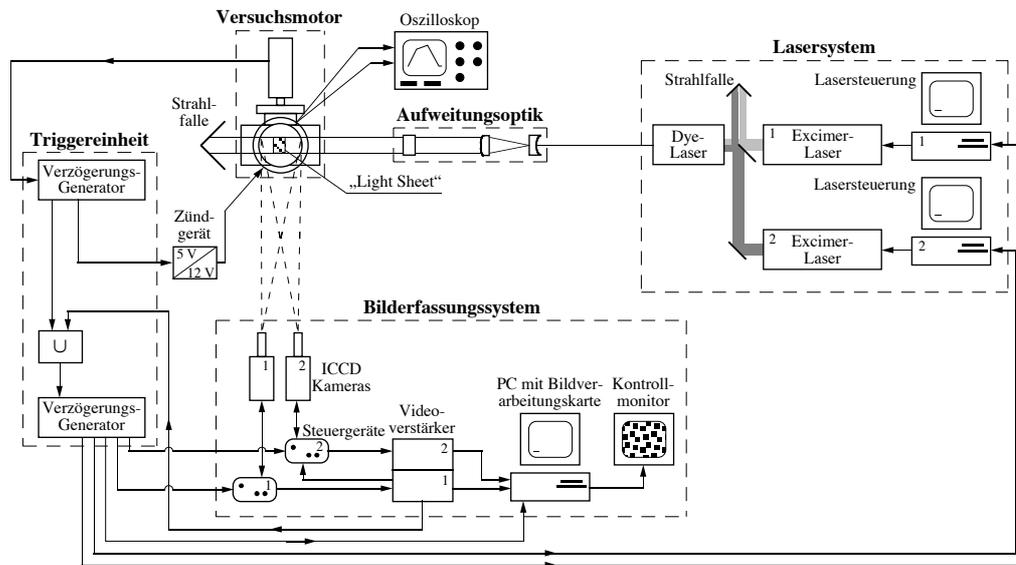


Abbildung 5.1: Schematischer Versuchsaufbau für 2D-LIF Doppelschuß am klopfenden Motor

ebenfalls als Excimerlaser bezeichnet. Entstehen diese Moleküle bei einem Elektronenstoß, so ist praktisch sofort eine Besetzungsinversion vorhanden. Unter normalen Bedingungen sind Edelgase aufgrund ihrer abgeschlossenen äußeren Elektronenschale chemisch inert. Deshalb entstehen die Edelgas-Halogen-Verbindungen nur dann, wenn das Edelgas ionisiert ist und sich somit ähnlich wie ein Alkalimetall verhält. Je nach Gaszusammensetzung emittieren diese Laser bei verschiedenen Wellenlängen. Folgende Verbindungen, die typischerweise in Excimerlasern eingesetzt werden, sind hier mit den zugehörigen Emissionswellenlängen aufgezählt: XeF (351 nm), XeCl (308 nm), KrF (248 nm) und ArF (193 nm).

In dieser Arbeit werden zwei breitbandige XeCl-Laser (Typ 205 icc, Lambda Physik) eingesetzt, deren mittlere Leistung nominal 20 W beträgt. Dies gilt für Einzelpulsenenergien von maximal 400 mJ und 50 Hz Wiederholfrequenz. Für Pulsdauern von 25 bis 28 ns errechnet sich hiermit eine Pulsleistung von 14 bis 16 MW. Die Pulsenergien lassen sich mit Hilfe der Hochspannung zwischen ca. 100 mJ (16 kV) und 400 mJ (24 kV) kontinuierlich variieren. Dabei ist allerdings zu beachten, daß eine hochspannungsabhängige Verzögerung zwischen Triggersignal und Laserpuls auftritt. Diese wird im Rahmen von [117] gemessen und ist in Abb. 5.2 dargestellt. Im selben Rahmen wird ebenfalls ermittelt, daß die Stabilität der Pulsenergie  $\pm 9\%$  bei einer Spannung von 16 kV beträgt (Standardabweichung aus 16 Einzelschüssen). Die Strahlmessungen betragen ca. 10 mm in der Höhe und 25 mm in der Breite. Die Strahlenergie ist im wesentlichen auf eine diesem Rechteck einbeschriebene elliptische Fläche konzentriert, deren große Halbachse ca. 18 bis 20 mm und deren kleine Halbachse ca. 6 bis 9 mm beträgt.

Das ultraviolette Licht der Excimerlaser wird zur optischen Anregung des Farbstofflasers verwendet. Man spricht von „optischem Pumpen“, wobei i. d. R. organische Farb-

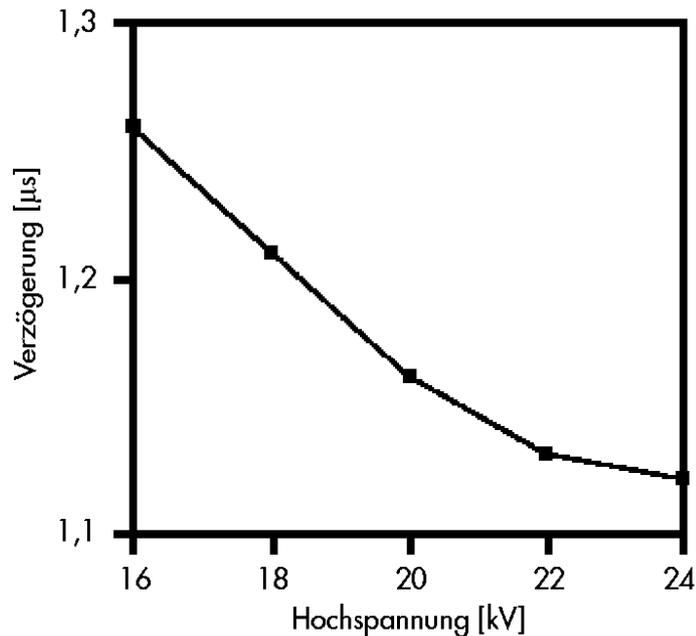


Abbildung 5.2: Abhängigkeit der Verzögerung zwischen Triggersignal und Laserpuls der angelegten Hochspannung

stoffe in Lösung als Lasermedium dienen. Die Farbstoffmoleküle erfahren dabei eine  $S_0 \rightarrow S_n$  Anregung in einen Singulettzustand  $S_n$ , der im Lösungsmittel mit hoher Quanteneffizienz schnell auf den zur Emission notwendigen  $S_1$ -Zustand relaxiert (IC) [118]. Bei der Anregung der Farbstoffmoleküle mit UV-Licht muß damit gerechnet werden, daß aufgrund von Multiphotonenprozessen die Lebensdauer des Farbstoffs reduziert wird, da diese Prozesse das Molekül verändern oder ganz zerstören. Ein weiteres Problem besteht in den relativ geringen Absorptionsquerschnitten der Moleküle im Ultravioletten ( $\sim 1 - 2 \cdot 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Dies läßt sich i. d. R. durch entsprechend hohe Leistungsdichten bei der Anregung kompensieren. Man muß allerdings beachten, daß  $30 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$  nicht überschritten werden, da sonst ebenfalls mit einer Verkürzung der Moleküllebensdauer gerechnet werden muß [118]. Eine weitere Wirkungsgradverminderung droht durch den möglichen  $S_1 \rightarrow T_1$  Interkombinationsübergang. Diesem Prozeß wird durch schnelles Umpumpen des Farbstoffes begegnet, um durch eine möglichst kurze Aufenthaltsdauer im Anregungsbereich eine „Ansammlung“ von Molekülen im Triplettzustand zu verhindern [117].

Der im Experiment eingesetzte Farbstofflaser (Typ FL 3002, Lambda Physik) wird mit dem Farbstoff 2,2''-Dimethyl-p-quaterphenyl betrieben, der die Kurzbezeichnung BMQ trägt. Bei einer Anregungswellenlänge von 308 nm emittiert dieser Farbstoff im Bereich von 335 bis 375 nm, wobei die maximale Emission bei 357 nm liegt und eine Effizienz von 9 % aufweist [118]. Dies gilt unter der Voraussetzung, daß der Farbstoff in der Vorverstärker / Oszillatorküvette mit einer Konzentration von  $600 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  in Dioxan gelöst ist. Der Aufbau des Farbstofflasers ist in Abb. 5.3 schematisch dargestellt. Hier erkennt man, daß der eingekoppelte Pumpstrahl in drei Strahlen aufgeteilt wird,

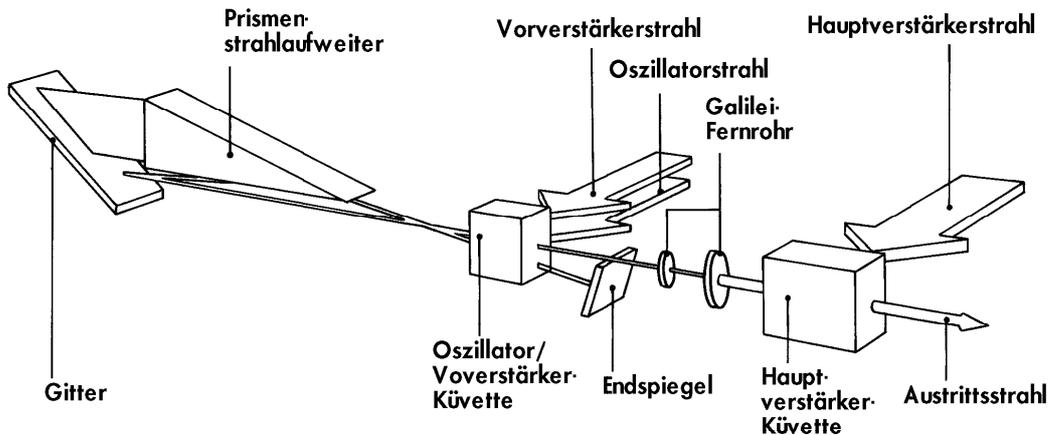


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung des Strahlengangs im Farbstofflaser

den Oszillator- (20%), Vorverstärker- (16%) und Hauptverstärkerstrahl (64%). Dies geschieht mittels teildurchlässiger Spiegel (ca. 20% Reflexion). Der Resonator besteht aus Endspiegel und Beugungsgitter, dem ein Prismenstrahlaufweiter vorgeschaltet ist. Dieser weitet einerseits den Strahl auf, bevor er das Gitter trifft, andererseits koppelt er ca. 20% der Strahlenergie an der teilverspiegelten Oberfläche seines Eintrittsfensters aus. Die Aufweitung erhöht die Anzahl der nutzbaren Gitterlinien. Damit verringert sich die Linienbreite und die Energiedichte wird gesenkt, da sonst das Gitter zerstört würde. Der ausgekoppelte Strahl ist der eigentliche Laserstrahl und wird auf einen Punkt des Gitters gelenkt, der sich auf der Drehachse desselben befindet. Von dort wird er immer in derselben Richtung wieder durch die beiden Küvetten reflektiert. Dabei wird er zunächst in der Oszillator/Vorverstärkerküvette mit dem Vorverstärkerstrahl verstärkt (induzierte Fluoreszenz), anschließend mit Hilfe eines Galilei-Fernrohres im Verhältnis 1:3 aufgeweitet und dann nochmals in der Hauptverstärkerküvette nach demselben Prinzip mit den restlichen 64% des eingekoppelten Excimerstrahles verstärkt (Bem.: die Farbstoffkonzentrationen in den Küvetten stehen im selben Verhältnis wie die Strahlaufweitung). Bevor der Strahl den Laser verläßt, werden seine energiereichen Randzonen mit einer Blende (nicht dargestellt) abgeschnitten. Das Strahlprofil ist *dreieckig* (siehe auch [6]), wobei die Basis des Dreiecks dort liegt, wo die Anregungsstrahlen in die Küvetten eintreten. Die Spitze liegt etwas weiter in Ausbreitungsrichtung. Die Form des Dreiecks und damit das Strahlprofil läßt sich mit den Fokussierlinsen der Anregungsstrahlen manipulieren, d. h. man kann in gewissem Rahmen auf die Energiedichte des Strahls Einfluß nehmen. Für das Auge zeigt sich beim Auftreffen des Strahles ein ca. 1 bis 1,5 mm großer *runder* Fleck. Die Pulsdauer des Farbstofflasers ist nominal gleich oder kleiner der Pulsdauer des Pump lasers. Diese wird in [117] mit Hilfe einer ICCD-Kamera (siehe unten) bei einer Belichtungszeit von 5 ns überprüft. Es ergibt sich eine Pulsdauer von  $24 \pm 5$  ns, was innerhalb des erwarteten Wertebereichs liegt. Ebenso wird in [117] die Wellenlängenreproduzierbarkeit des Emissionsmaximums des Farbstoffs überprüft, die mit  $0,2 \tilde{\nu}$  ( $25 \cdot 10^{-4}$  nm) angegeben ist. Es zeigt sich allerdings, daß diese Angabe nur solange korrekt ist, wie das Gitter aus derselben Startposition in die gewünschte Endposition gefahren wird.

Der für eine zeitaufgelöste Detektion von Klopffzentren notwendige Bildabstand von 10 bis  $50\ \mu\text{s}$  macht es erforderlich, zwei Pumpquellen zu benutzen. Ein Zeitabstand von  $10\ \mu\text{s}$  entspricht einer Frequenz von 100 kHz was die bei Excimerlasern möglichen Wiederholraten um einige Größenordnungen übersteigt. Die Pump Laser sind übereinander angeordnet, wobei der untere auf derselben Höhe steht wie der Farbstofflaser. Dessen Strahl ist aus den vorangegangenen Einzelschußexperimenten [6, 112–115] optimal in den Farbstofflaser eingekoppelt. Der Strahl des zweiten darüberliegenden Pump Lasers wird zunächst mit einem  $45^\circ$ -Spiegel senkrecht in Richtung der unteren Ebene umgelenkt. In dem Bereich, wo sich die beiden Pumpstrahlen kreuzen, wird ein weiterer einseitig beschichteter  $45^\circ$ -Spiegel so angeordnet, daß er gerade die Hälfte des oberen Strahles in Richtung Farbstofflaser umlenkt, während die andere Hälfte in eine Strahlfalle läuft. Auf der Rückseite dieses Spiegels wird die Hälfte des unteren Strahles abgeschwächt ebenfalls in die Strahlfalle reflektiert (Abb. 5.1). Bei der Feinabstimmung des Systems zeigt sich jedoch, daß der zweite Pumpstrahl nicht optimal in den Farbstofflaser eingekoppelt werden kann, da Veränderungen an der Justage des Farbstofflasers bzgl. des unteren Pump Lasers die Resonanz beider Farbstoffstrahlen „zusammenbrechen“ läßt. Deshalb läßt sich der obere Strahl nur mit den beiden Umlenkspiegeln durch den Farbstofflaser „fädeln“. Nach der Optimierung dieses Systems steht bei der gewählten Wellenlänge von 353,195 nm ein Strahl mit  $\approx 2,6\ \text{mJ}$  (unterer Pumpstrahl) und einer mit  $\approx 1,3\ \text{mJ}$  (oberer Pumpstrahl) zur Verfügung. Die beiden Pumpstrahlen treffen nicht exakt dieselbe Stelle in der Farbstoffküvette, sondern liegen übereinander. Da die Durchströmung der Farbstoffküvette von oben nach unten erfolgt, muß deshalb im Versuch zuerst der untere und dann der obere Pumpstrahl getriggert werden. Damit ist sichergestellt, daß die zur Fluoreszenz angeregten Moleküle wirklich eine „Erholungsphase im Voratsbehälter“ erhalten und nicht sofort ein zweites Mal angeregt werden (siehe oben). Die erzielbaren Energien sind, wie sich zeigen wird, für die Anregung von Formaldehyd im Motor ausreichend. Da keine quantitativen Messungen gemacht werden, läßt sich dieser Laseraufbau so einsetzen.

### Die Lichtschnittoptik

Dem Lasersystem ist die Lichtschnittoptik nachgeschaltet. Sie dient dazu, einen (nahezu) zweidimensionalen Lichtschnitt im Motor zu erzeugen.

Da sich der Motorbrennraum in einer höheren Ebene und abseits des Lasersystems befindet, muß der Laserstrahl mit zwei weiteren Spiegeln umgelenkt werden. Diese sind auf  $45^\circ$ -Prismen geklemmt, die an einer massiven Säule befestigt sind. Der in Strahlausbreitungsrichtung erste Spiegel lenkt den Strahl senkrecht nach oben, der zweite lenkt ihn in die Waagrechte in Richtung Motor. Diese Umlenkung ist für die Energieverteilung im Lichtschnitt von Bedeutung, da das dreieckige Strahlprofil des Farbstofflasers nach der Umlenkung mit der Spitze nach oben zeigt. Dies läßt eine etwas gleichmäßigere Energieverteilung über der Breite des Lichtschnitts erwarten, was sich bei den Einzelschußversuchen auch bestätigt hat [6]. Für die hier beschriebenen Doppelschußversuche trifft dies jedoch nur leicht eingeschränkt zu. So wie sich die Situation für die Energieverteilung leicht verbessert, so verschlechtert sie sich für die beiden Strahlen, die, da sie am Ort ihrer Entstehung übereinander liegen. Nach der Umlenkung liegen sie deshalb nebeneinander. Ihre Parallaxe ist allerdings so gering,

daß sie mit dem Kamerasystem nicht nachweisbar ist.

Die Lichtschnittoptik besteht aus drei Quarz-Zylinderlinsen, zwei identischen Plankonvexlinsen mit 310,3 mm Brennweite und einer Plankonkavlinse mit -12,7 mm Brennweite. Die Plankonkavlinse und eine der Plankonvexlinsen bilden ein sogenanntes Galilei-Fernrohr. Es dient der Aufweitung und Kollimierung des Laserstrahls. Der Vorteil dieser Anordnung gegenüber einem sogenannten Kepler-Fernrohr liegt darin, daß kein realer Brennpunkt erzeugt wird, der eventuell durch seine hohen Energiedichten einen Plasmadurchbruch und damit einen Energieverlust verursachen könnte. Die dritte Zylinderlinse wird gegenüber den anderen beiden um  $90^\circ$  gedreht, so daß der kollimierte Laserstrahl nur noch in seiner Höhe fokussiert, nicht aber in seiner Breite verändert wird. Mit dieser Linsenanordnung läßt sich ein Lichtschnitt mit weniger als  $60 \mu\text{m}$  Dicke in seiner Taille erzielen. Setzt man dies in Relation zu dem 4 mm hohen Brennraum (Meßzeitpunkt), so kann man von einem zweidimensionalen Lichtschnitt reden. Tritt paralleles Licht durch den Quarzring, so besitzt der Lichtschnitt innerhalb des Brennraums aufgrund der Linsenwirkung des Rings einen Divergenzhalfwinkel von  $3,1^\circ$  (siehe auch [6]). Die Berechnung des Lichtschnitts ist in [119] in detaillierter Form zu finden.

### Der Motor

Als Versuchsmotor dient ein luftgekühlter Einzylinder-Zweitaktmotor (L 372, ILO). Bei einem Hubraum von  $372 \text{ cm}^3$  und einer Bohrung von 80 mm besitzt er einen kurzen Hub von 74 mm. Der Motor wird in unterschiedlichen Varianten ausgeliefert. Eingesetzt wird die Version mit einem Querstrom-Drosselklappenvergaser (Typ DRC, Bing). Das angesaugte Gemisch besitzt eine Stöchiometrie von  $0,79 \leq \lambda \leq 0,82$  (siehe Anhang 4) und liegt im fetten Bereich, was für diesen Motortyp üblich ist. Das originale Verdichtungsverhältnis des Motors wird mit 7,8 bis 8,1:1 angegeben. Mit der o. g. Vergaserbestückung erzielt der Originalmotor bei einer Maximaldrehzahl von  $4.000 \text{ min}^{-1}$  und Vollast eine Leistung von 9,38 kW. Bei einer Drehzahl von  $2.000 \text{ min}^{-1}$  und Vollast sind noch 5,29 kW verfügbar. Das maximale Drehmoment von 26,2 Nm liegt bei einer Drehzahl von  $2.750 \text{ min}^{-1}$  an und fällt bei  $2.000 \text{ min}^{-1}$  wieder geringfügig ab (25,5 Nm) [120].

Für die Versuche wird der Motor auf eine Stahlplatte montiert (siehe Abb. 5.4), die in Gummilagern schwingend aufgehängt ist. Auf dieser Stahlplatte ist ebenfalls die als Antrieb und Bremse dienende Vierquadranten-Maschine (System Simodrive, Typ 1FT5 108-0AC01, Siemens) befestigt. Sie entwickelt ein Stillstandsmoment von  $\sim 60 \text{ Nm}$ , ein Nennmoment von 43 Nm und kann bis  $2.000 \text{ min}^{-1}$  in beiden Betriebsarten stufenlos drehzahl geregelt werden. Weitere Einzelheiten sind [121] und darin zitierten Quellen von Siemens zu entnehmen. Da Einzylindermotoren einen hohen Ungleichförmigkeitsgrad ihrer Kurbelwellenumdrehung besitzen und der Versuchsmotor ohnehin bei nur  $1.000 \text{ min}^{-1}$  weit unterhalb seiner Leerlaufdrehzahl in gemischt gefeuertem und geschlepptem Betrieb (nur jede 3. oder 4. Umdrehung wird gezündet) betrieben wird, wird ein sehr großes Schwungrad mit einem Massenträgheitsmoment von  $0,216 \text{ kg}\cdot\text{m}^2$  [122] starr auf den Kurbelwellenabtrieb geflanscht. Das Massenträgheitsmoment des Motors beträgt dagegen nur  $0,024 \text{ kg}\cdot\text{m}^2$ , das des Läufers der Elek-

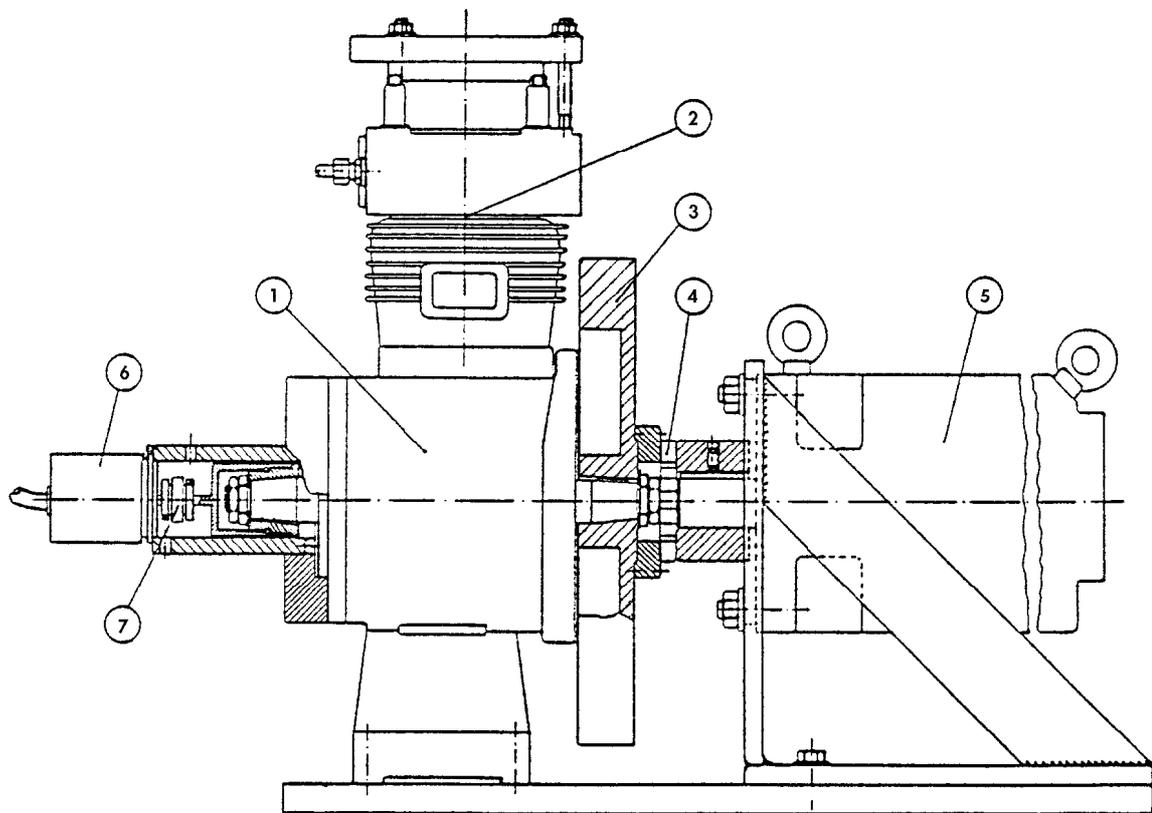


Abbildung 5.4: Skizze des Versuchsmotors mit Anbauteilen; (1) Motor, (2) Zylinder, (3) Schwungrad, (4) starre Kupplung, (5) 4-Quadrantenmaschine, (6) Drehwinkelgeber, (7) flexible Kupplung

tromaschine  $0,030 \text{ kg}\cdot\text{m}^2$ . Da der Motor im Versuchsbetrieb nur wenig Drehmoment abgibt, besitzt die Elektromaschine genügend mobilisierbares Überschußmoment, um Drehzahlschwankungen auszugleichen. Wie schnell dies geschieht, ist allerdings auch von der Qualität des Drehzahlreglers abhängig. Aufgrund von Rechnungen [122] und Beobachtungen am Motor kann davon ausgegangen werden, daß die Schwankungen deutlich unter 5% liegen (die Drehzahlanzeige zeigt Schwankungen von  $<1\%$ !). Motor und Schwungrad sind zum Ausgleich von Fluchtfehlern über eine flexible Kupplung verbunden. Am gegenüberliegenden Kurbelwellenende ist ein Drehwinkelgeber (Typ ROD 426 B, Heidenhain) mittels starrer Kupplung angeflanscht. Er besitzt eine Auflösung von  $0,1^\circ \text{ KW}$  und liefert pro Umdrehung zusätzlich einen Referenzpuls. Dieser Referenzpuls dient sowohl der Triggerung der Zündung als auch als Startpuls zur Auslösung der Triggerkette für das Laser- und das Bilderfassungssystem.

Die Hauptmodifikationen erfährt der Motor im Zylinderkopfbereich und am Auslaßschlitz des Zylinders sowie am Kolbenboden (siehe Abb. 5.5). Der ursprüngliche Zylinderkopf entfällt komplett. Im oberen Bereich des Zylinders wird der sogenannte Zylinderabschlußring (1) auf den Zylinder aufgesteckt und anschließend mit dem Motorblock verschraubt, so daß auch der dazwischen liegende Zylinder eingespannt ist. Da wegen dieses Abschlußrings zahlreiche Kühlrippen entfernt werden müssen, wird die

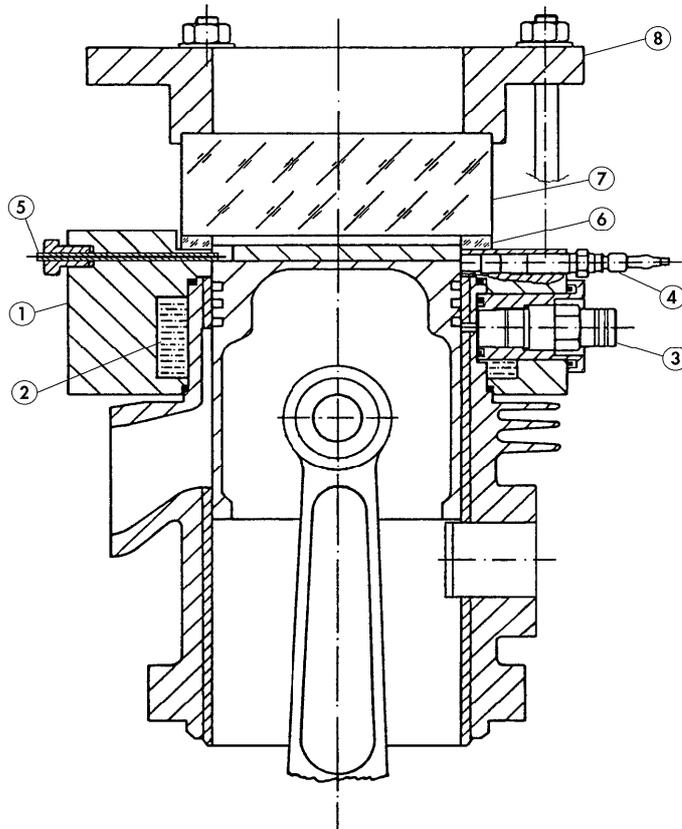


Abbildung 5.5: Schnitt des modifizierten Zylinders und Zylinderkopfes; (1) Zylinderabschlußring, (2) Ringkanal für Wärmeträgeröl, (3) Absolutdruckaufnehmer, (4) Relativdruckaufnehmer, (5) Zündelektrode, (6) Quarzring, (7) Quarzfenster, (8) Spannring

Motorkühlung in diesem Bereich von einem Wärmeträgeröl übernommen, das in einem Ringkanal (2) des Zylinderabschlußrings zirkuliert. Mit Hilfe dieses Wärmeträgeröls, das in einem Vorratsbehälter thermostatisiert erwärmt werden kann, läßt sich der Motor vor Versuchsbeginn auf Betriebstemperatur ( $54^\circ$  bis  $58^\circ$ ) bringen. Dies vermindert den Verschleiß und schafft gleiche Ausgangsbedingungen für die Versuche. Ebenfalls im Zylinderabschlußring untergebracht sind ein piezoresistiver Absolutdruckaufnehmer (3, Typ 4045-A20, Kistler Instrumente AG), ein piezoelektrischer Relativdruckaufnehmer (4, Typ 6001, Kistler Instrumente AG) und die seitlich durchgeführte Zündelektrode (5) mit benachbarter Masselektrode (in Abb. 5.5 verdeckt). Die seitliche Lage erzeugt lange Flammenwege, die für die Klopfexperimente erwünscht sind. Ein weiterer Vorteil besteht in der vollen optischen Zugänglichkeit von oben. Den Brennraumabschluß bilden ein Quarzring (6,  $D_a = 100$  mm,  $D_i = 80$  mm) von 4 mm Höhe und ein massives zylindrisches Quarzfenster (7,  $D = 100$  mm) mit einer Höhe von 35 mm. Die beiden Glasteile werden mit Hilfe des Spannringes über vier Schraubenbolzen mit dem Zylinderabschlußring verspannt. Auf diese Weise ist es möglich, die Glasteile zu demonstrieren, ohne die Verspannung der verbliebenen Motorteile zu lösen. Dies ermöglicht eine problemlose und schnelle Reinigung oder den Ersatz eines Ringes. Zum Zeitpunkt der

Untersuchungen befindet sich der Kolben im Bereich des oberen Totpunktes (OT) und begrenzt dort den Brennraum. Der Kolbenboden ist für die Versuche plangedreht und mit einer Aluminiumscheibe von 5 mm Höhe versehen. In diese ist die Aussparung für die Zündelektroden eingearbeitet, die nach dem Verkleben (Zweikomponenten-Epoxidharzkleber Typ Uhu plus endfest 300, Uhu) der Scheibe mit dem Kolben die bereits erwähnte Tasche ergibt. Diese Verklebung sowie die nahezu schmierungslos betriebene Zylinder-Kolben-Paarung erzwingen aus Sicherheitsgründen die Versuchsdrehzahl von  $1000 \text{ min}^{-1}$ . Daraus resultieren als positive Nebeneffekte geringerer Verschleiß, Schonung der Glasteile sowie, im Vergleich zu hohen Drehzahlen, relativ große Zeiträume zur Datenspeicherung (Kap. 6.2). Wie aus Abb. 5.5 hervorgeht (Kolben in OT), besitzt der Brennraum bis auf die Tasche für die Zündelektroden Scheibenform. Sein Durchmesser beträgt 80 mm, seine Höhe 4 mm. Diese flache Form stellt sicher, daß sich die Flamme im Brennraum annähernd zweidimensional ausbreitet.

Mit den oben beschriebenen Modifikationen würde die Verdichtung des Motors auf ca. 13 bis 15 angehoben. Das originale Verdichtungsverhältnis von ca. 8,0 wird nun dadurch wiederhergestellt, daß die obere Steuerkante des Auslaßschlitzes in Richtung OT gelegt wird. Hiermit wird bewußt in Kauf genommen, daß sich das Spülverhalten des Motors gravierend verändert und sich wegen der niedrigen Versuchsdrehzahl von  $1.000 \text{ min}^{-1}$  verschlechtert. Dies wird dadurch ausgeglichen, daß nur jede vierte Umdrehung gezündet wird. Bei einem geschätzten Restgasanteil von ca. 50 % [123] im ersten unbefeuerten Zyklus, sinkt der Restgasanteil auf unter 10 % im nächsten befeuerten Zyklus. Das intermittierende Zünden besitzt nun den wichtigen Zusatzeffekt, den Motor zu kühlen. Aufgrund der extremen thermischen Belastung bei klopfendem Betrieb stellt dies einen entscheidenden Vorteil dar. Auf diese Weise wird es möglich, den Motor mehrere Minuten zu betreiben. Dabei dient ein Thermoelement, das im Zylinderanschlußring untergebracht ist, zur Überwachung der Erwärmung. Die Temperatur sollte dabei den Bereich von 65 bis  $70^\circ \text{C}$  nicht überschreiten. Die Doppelschußaufnahmen entstehen unter Vollast bei Zylinderkopftemperaturen ab  $58^\circ \text{C}$  und Ansauglufttemperaturen von 21 bis  $24^\circ \text{C}$ , wobei mit steigender Zylinderkopftemperatur die Heftigkeit des Klopfens deutlich zunimmt. Die Erhöhung der Ansauglufttemperatur hat einen geringen Einfluß, wogegen die Verstellung des Zündzeitpunktes eine starke Wirkung zeigt.

Die von den Druckaufnehmern detektierten Druckverläufe werden mit Hilfe von Ladungs- bzw. Meßverstärkern in Spannungssignale umgesetzt, mit einem digitalen Speicheroszilloskop (Typ 11201, Tektronix) aufgezeichnet und anschließend ausgedruckt. Der Brennraumdruck, der mit dem temperaturresistenten ( $250^\circ \text{C}$ ) piezoelektrischen Druckaufnehmer aufgenommen wird, wird im Bereich um OT über den Feuerstegspalt gemessen. Das Drucksignal des gleichzeitig messenden Absolutdruckaufnehmers dient als Referenz für den piezoelektrischen Druckaufnehmer, da der Absolutdruckaufnehmer nur Betriebstemperaturen von maximal  $120^\circ \text{C}$  verträgt. Dieser ist so an der Zylinderwand angebracht, daß die Verbindungsbohrung zum Brennraum auf Höhe der Steuerkante des Auslasses liegt. Auf diese Weise erhält man den Bezugsdruck und schützt die Membran vor den heißen Verbrennungsgasen. Aufgrund des Thermoschockfehlers, der durch die heißen Verbrennungsgase in der Expansionsphase verursacht

wird, ist nur der Teil der Druckverlaufskurve in der Kompressionsphase als Bezugslinie verwendbar [124]. Wird ein Druckaufnehmer nicht brennraumwandbündig eingebaut, so ist sicherzustellen, daß die vor der Membran liegenden Volumina eine Eigenfrequenz besitzen, die unter Betriebsbedingungen außerhalb der Frequenz liegt, die durch die Motordrehzahl anregbar ist. Nach [125] läßt sich die Eigenfrequenz  $\omega_0$  der dem Druckaufnehmer vorgelagerten Totvolumina wie folgt bestimmen:

$$\omega_0 = \frac{a_0}{l \cdot \sqrt{1 + V(f \cdot l)^{-1}}} \cdot$$

Mit  $\omega_0 = 2\pi \cdot f_0$  ergibt sich für die Eigenfrequenz  $f_0$  folgender Ausdruck:

$$f_0 = \frac{a_0}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{f}{l^2 \cdot f + V \cdot l}}$$

mit  $a_0 = \sqrt{\kappa \cdot R T_0}$  als (temperaturabhängiger) Schallgeschwindigkeit,  $f$  als Querschnittsfläche der Verbindungsbohrung zum Brennraum,  $l$  deren Länge und  $V$  dem Totraum unmittelbar vor der Membran. Im aktuellen Fall ergibt sich für den Kompressionstakt bei einer geschätzten Temperatur von  $T_0 = 350$  K (bei überstreichen der Verbindungsbohrung) eine Eigenfrequenz von 6.530 bis 7.525 Hz (siehe Anhang 5) je nach Fertigungszustand. Diese Werte liegen deutlich über der Betriebsfrequenz von 16,67 Hz ( $1.000 \text{ min}^{-1}$ ) und haben daher keinen Einfluß auf das Meßergebnis. Liegt die Temperatur eventuell höher, so verschiebt sich die Eigenfrequenz zu noch höheren Werten, so daß auch dieser Fall für die Meßergebnisse nicht kritisch wird.

Die Zündenergie an den Zündelektroden wird von einer speziell für Wasserstoffmotoren entwickelten Hochspannungs-Kondensatorzündanlage (Fa. Beru) zur Verfügung gestellt. Sie wird über das Zündgerät angesteuert, das gleichzeitig die Trennung von 5 V-Signalen und 12 V-Versorgung realisiert.

Da langkettige und aromatische Kohlenwasserstoffe bei Anregung mit ultraviolettem Licht sehr leicht fluoreszieren, wird der Motor nicht mit dem üblichen Zweitakt-Schmieröl im Kraftstoff versorgt, sondern „trocken“ gefahren. Das heißt, er wird mit Molybdändisulfid-Fett ( $\text{MoS}_2$ ) geschmiert, was für Pleuelauge und Pleuelzapfen für mehrere zehn Betriebsstunden ausreicht. Die Kurbelwelle ist im Originalzustand in offenen Rillenkugellagern gelagert, die durch gekapselte, mit Lebensdauerfettfüllung versehene Vergleichstypen ersetzt werden. Lediglich die Kolben-Zylinder-Paarung muß in kürzeren Intervallen nachgeschmiert werden. Dies geschieht i. d. R. von oben beim Reinigen der dann abgenommenen Glasteile.

Ein großflächiger Spiegel, der über dem Motor in einem Winkel von  $45^\circ$  angebracht ist, ermöglicht die problemlose optische Überwachung der Vorgänge im Brennraum durch den Betreiber der Anlage. So werden Kolbenfresser, die sich mit Metallspanflug ankündigen, frühzeitig erkannt, und der Motor kann noch rechtzeitig ohne Betätigen des NOTAUS-Schalters heruntergefahren werden.

### Das Bilderfassungssystem

Die in Kap. 6.2 vorgestellten Aufnahmen zeigen einen Blick senkrecht von oben in den Brennraum. Dazu wird über dem Brennraum ein aluminiumbedampfter Vorderflächenspiegel in einem Winkel von  $45^\circ$  angebracht. Über diesen Spiegel werden die Aufnahmen mit einer Verschußzeit von 50 ns gemacht. Dieses Zeitfenster ist nahezu doppelt so lang wie die nominelle Laserpulsdauer von 28 ns, die eine zeitliche Schwankung von 1 bis 2 ns besitzt.

Das Bilderfassungssystem (Abb. 5.1) basiert in seinen Grundlagen auf dem in [6, 112–114] jeweils kurz beschriebenen System. Die wesentlichen Erweiterungen bestehen in einer zweiten Kamera mit Objektiv sowie zwei Video-Verstärkern, die aufgrund der geringen Laserleistungen notwendig werden. Beide Kameras werden an die Bildverarbeitungskarte (Frame-Grabber-Board) des PCs angeschlossen. Auf dem Kontrollmonitor kann jedoch immer nur eines der beiden aufgezeichneten Bilder dargestellt werden.

Bei den Kameras (Nanocam, Proxitronic) handelt es sich um sogenannte ICCD-Kameras (engl.: intensified charge-coupled device), die mit einem zweistufigen Bildverstärker ausgestattet sind. Die erste Verstärkerstufe, die als Mikrokanalplatte (engl.: micro channel plate, MCP) ausgeführt ist, arbeitet nach dem Prinzip der Sekundärelektronenvervielfachung. Dabei werden die Photoelektronen in Kanälen von ca. 1 mm Länge und 10 bis  $100\ \mu\text{m}$  Durchmesser bei Wandkontakt vervielfacht. Eine MCP besteht typischerweise aus ca.  $10^4$  bis  $10^7$  Kanälen, wobei jeder einzelne Kanal wie ein Photomultiplier arbeitet [126]. Die zweite Verstärkerstufe ist über ein Glasfaserbündel mit der ersten gekoppelt und als elektrostatisch fokussierter Inverter-Bildverstärker ausgeführt [127]. Durch Anlegen einer positiven Spannung an der hinter dem Eintrittsfenster liegenden Photokathode läßt sich der gesamte Verstärker sperren. Taktet man diese Sperrspannung, so läßt sich die Photokathode als Verschuß (engl.: gate) verwenden. Wählt man nun eine geeignete Schaltung zur Taktung und bringt diese unmittelbar auf der Photokathode an, lassen sich Verschußzeiten bis herunter zu 5 ns realisieren [126, 127]. Eine solch kurze Verschußzeit wird von den verwendeten Kameras ebenfalls erreicht.

Die CCD-Chip-Fläche der Kamera, die das Licht des Phosphorschirms, der hinter den Verstärkern liegt, aufnimmt, beträgt  $12,8\ \text{mm} \times 9,6\ \text{mm}$  bei  $800 \times 600$  Bildpunkten (engl.: pixels = picture elements). Die Größe eines solchen Bildpunktes beträgt damit  $16\ \mu\text{m} \times 16\ \mu\text{m}$ .

Die Bildsignale der Kamera stehen am Ausgang ihres Steuergeräts in CCIR (Comité Consultatif International des Radiodiffusion)-Norm (625 Zeilen, 50 Halbbilder pro Sekunde) zur Verfügung und könnten auch mit handelsüblichen Videorekordern aufgezeichnet werden. Die Bilder werden in einem Vorverstärker verstärkt und anschließend von einem Frame-Grabber-Board (MVP-AT, Matrox), das in einem IBM-kompatiblen PC (80386, 33 MHz) montiert ist, digitalisiert. Bei der Digitalisierung entsteht ein quadratisches Bild mit  $512 \times 512$  Bildpunkten und einer nominellen Dynamik von 8 bit. Die Digitalisierung geschieht in Echtzeit, so daß entweder eine Farbkamera oder vier schwarz-weiß Kameras an die Karte angeschlossen werden können. Entsprechend

lassen sich die Bilder auf dem Kontrollmonitor in Echtfarbe, Graustufen oder Falschfarbencodierung darstellen und können so auch gespeichert werden. Die zur Speicherung und Weiterverarbeitung der Bilder verwendete Software basiert auf der Bibliothek Imager-AT (Matrox, 1989). Weitere Einzelheiten zur Hardware sind [127] zu entnehmen.

Die in Kap. 6.2 vorgestellten Aufnahmen zeigen einen Blick senkrecht von oben in den Brennraum. Dazu wird ein aluminiumbedampfter Vorderflächenspiegel in einem Winkel von  $45^\circ$  über dem Brennraum angebracht. Da die Fluoreszenz des aufzunehmenden Formaldehyds im wesentlichen im sichtbaren Spektralbereich liegt, genügt es, gute handelsübliche Kameraobjektive zu benutzen. Zur Verwendung kommen mittlere Teleobjektive (Mikro-Nikkor f 4/200 mm, Nikon; UV-Achromat mit  $f = 200$  mm, Halle), die mit Hilfe des großflächigen Umlenkspiegels einen genügenden Sicherheitsabstand zum Motor herstellen, ohne Verluste beim Bildformat in Kauf nehmen zu müssen (Berechnung in [119]). Beide Objektive werden zur Unterdrückung von Laserstreulicht mit Kantenfiltern versehen, die Strahlung unterhalb etwa 380 nm blockieren.

Zur Synchronisierung beider Kameras wird der Videotakt der zeitlich früheren Kamera am Videoverstärker abgegriffen und dem Kamerasteuergerät der zeitlich späteren Kamera am Eingang für externe Synchronisierung zugeführt. Zur Synchronisierung des gesamten Bilderfassungssystems mit Motor und Lasersystem wird das Videosynchronisierungssignal der früheren Kamera zusätzlich in die Triggereinheit eingespeist.

### Die Triggereinheit

Die Triggereinheit dient der Ablaufsteuerung der Meßtechnik sowie der Steuerung der Zündung des Motors. Sie wird durch den Referenzpuls des Drehwinkelgebers, der an die Kurbelwelle angeflanscht ist, ausgelöst. Die Einheit wird aus zwei digitalen Vierkanal-Verzögerungs/Puls-Generatoren (Typ DG 256, Stanford Research Systems Inc.) und einem logischen UND-Gatter (Abb. 5.1) gebildet.

Das Referenzsignal des Motors wird am Eingang für externe Trigger dem ersten Verzögerungsgenerator zugeführt (siehe Abb. 5.6). Am zweiten Ausgang wird das eingestellte Zündzeitpunktsignal abgegriffen und dem Spannungsumsetzer zugeführt, der mit dem 12 V-Signal das Zündgerät ansteuert, das den Zündfunken auslöst. Da nur jede vierte Umdrehung gezündet werden soll, müssen jeweils drei Referenzpulse unterdrückt werden. Dies wird dadurch erreicht, daß auf dem ersten Kanal eine Verzögerung  $\Delta T$  von 200 ms auf den Referenzpuls eingegeben wird. Dadurch ist der Eingang für ankommende Signale für diese Zeitspanne blockiert. Da eine Kurbelwellenumdrehung bei  $1.000 \text{ min}^{-1}$  60 ms dauert, werden so drei Referenzpulse sicher blockiert.

Am dritten Ausgang erhält man zunächst die positive Flanke des Triggersignals für den ersten Laser. Die fallende Flanke erhält man nach der auf dem vierten Kanal eingegebenen Verzögerung (relativ zu Kanal drei) von  $10 \mu\text{s}$ . Dies ist die Mindestzeit zur sicheren Signalerkennung in diesem System. Dieses Signal wird auf einen der beiden Eingänge des UND-Gatters gelegt. Auf den anderen wird das Videosynchronisierungssignal gelegt. Sind beide Signale „wahr“, wird das Ausgangssignal freigegeben und die Triggereinheit für die Laser, Kameras und den Computer läuft ab. Der logische Signalvergleich dient dazu, nur dann Aufnahmen zu zulassen, wenn auch (vollständige) Bilder

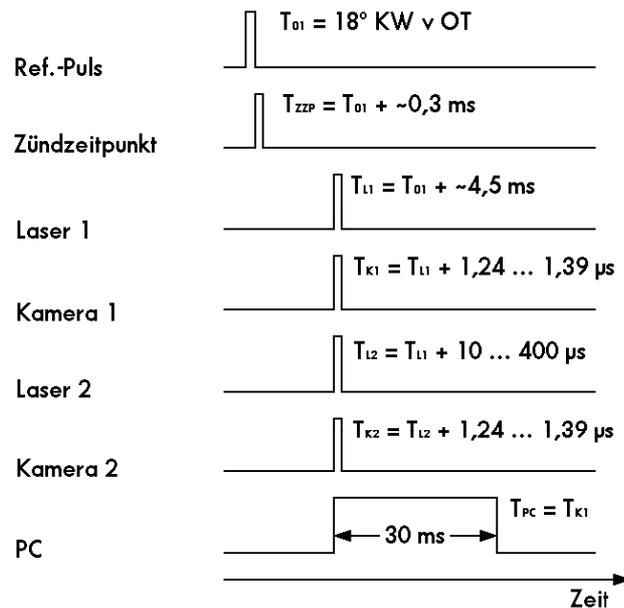


Abbildung 5.6: Triggerfolge (schematisch); es fehlt die Belegung  $T_{01} + 200 \text{ ms}$  zur Unterdrückung dreier Zündfunken

ausgelesen werden können. Auf diese Weise wird der Chip immer zum selben Zeitpunkt ausgelesen, womit die maximal mögliche Ladungskumulierung sichergestellt ist.

Das Ausgangssignal des UND-Gatters wird nun wieder in den externen Triggereingang des zweiten Verzögerungsgenerators geschleift. Am Ausgang  $T_0$  liegt der erste Laser, der ohne weitere Verzögerung gezündet wird. Auf Ausgang zwei liegt die ihm zugeordnete Kamera, die mit einer typischen Verzögerung von  $1,24$  bis  $1,39 \mu\text{s}$  (je nach Hochspannung am Laser, Abb. 5.2) getriggert wird. An Ausgang eins liegt der zweite Laser, der abhängig vom gewünschten zeitlichen Bildabstand mit einer Verzögerung von  $10$  bis  $400 \mu\text{s}$  gezündet wird. Entsprechend der ersten Kamera wird die zweite mit einer ähnlichen Verzögerung getriggert. Der PC wird auf die fallende Flanke eines Signals getriggert, das mit dem der ersten Kamera zusammen ansteigt und  $30 \text{ ms}$  später abfällt. Diese  $30 \text{ ms}$  sind für den PC typische Signalerkennungszeiten (wählt man die Verzögerung kürzer, reagiert er nicht und das Bild wird nicht festgehalten).

Ist eine Messung abgeschlossen, lassen sich beide Bilder nacheinander aus den jeweiligen Buffern des PCs holen. Nun kann endgültig entschieden werden, ob sie auf der Festplatte gespeichert werden sollen. Falls nicht, überschreibt man die Buffer mit den Bildern der nächsten Messung.

## 5.2 Fluoreszenz-Spektrum aus dem Motor

Die Frage, welche Substanz mit der laserinduzierten Fluoreszenz tatsächlich angeregt wird, wird durch den Vergleich mit Spektren aus der einschlägigen Literatur geklärt.

Für diese Verifikation werden zunächst Spektren in einer Testzelle und anschließend im Motor aufgenommen. Der dazu benutzte Versuchsaufbau ist in Abb. 5.7 dargestellt. Die Anregung erfolgt eindimensional, wobei der Laserstrahl in seiner vertikalen Aus-

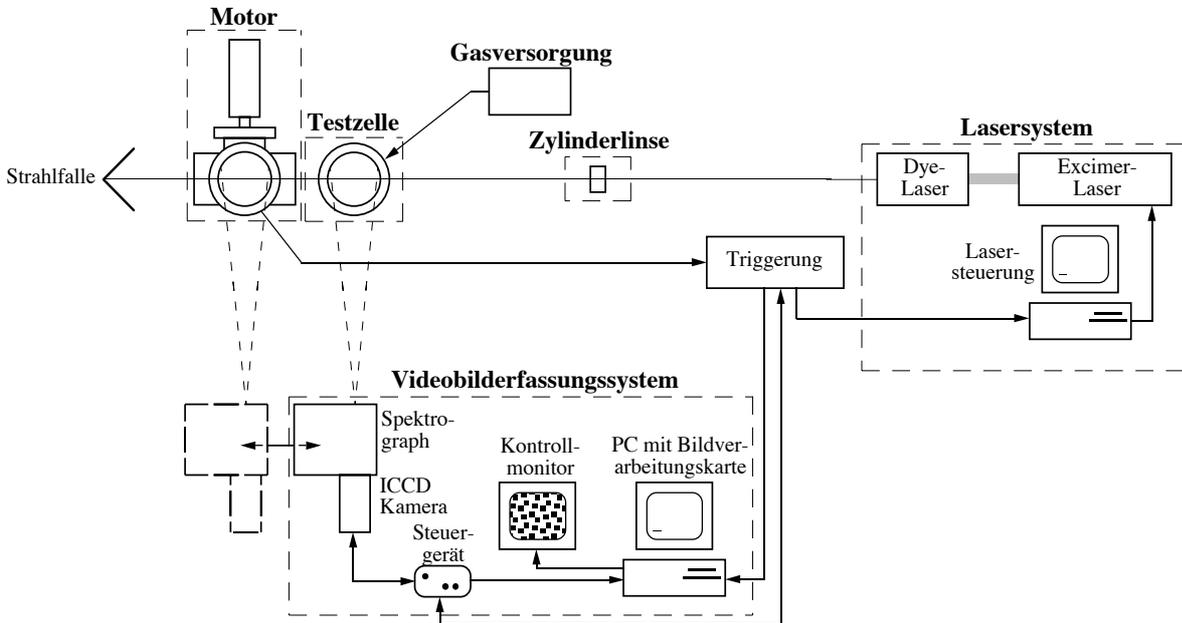


Abbildung 5.7: Versuchsaufbau zur Aufnahme der Fluoreszenz-Emissionsspektren von Formaldehyd

dehnung mit einer Zylinderlinse fokussiert wird. Die zur Aufnahme des Spektrums benutzte Kamera wird in einer speziellen Halterung ohne Objektiv so am Monochromator befestigt und justiert, daß der Fokus der Ausgangsseite auf der Photokathode der Kamera liegt. Der Monochromator ist auf einem Präzisionslinearschlitten gelagert und kann so mit der im Strahlengang vor ihm angebrachten sphärischen Sammellinse ( $f = 177,3 \text{ mm}$ ;  $\text{Ø} = 76,2 \text{ mm}$ ) auf den Motorbrennraum oder die Testzelle fokussiert werden. Die Testzelle läßt sich vor dem Motor im Strahlengang des Anregungsstrahles positionieren, so daß lediglich die Lage des Fokus der Zylinderlinse nachgeführt werden muß. Mit dieser Anordnung wird ein radialer Schnitt durch den Brennraum bzw. die Testzelle von ca. 6 cm Länge im Maßstab 4:1 auf den Eintrittsspalt abgebildet. Diese Verhältnisse stellen sicher, daß die verfügbare Spiegelfläche optimal genutzt wird, d. h. maximale Intensität bei geringem Streulichtanteil erreicht wird. Um Spektren mit möglichst geringem Rauschuntergrund zu erhalten, ist es bei den verwendeten Kameramodellen notwendig, aus 255 Einzelschüssen einen Mittelwert zu bilden [117].

### Der Monochromator

Der Monochromator dient zur Isolierung schmaler Wellenlängenbereiche. Dazu wird das Licht der zu untersuchenden Quelle auf den Eintrittsspalt des Monochromators fokussiert. Im Monochromator wird das vom Eintrittsspalt kommende Licht kollimiert und anschließend dem dispersiven Element zugeleitet und dort spektral getrennt. Das chromatisch getrennte Licht wird auf den Austrittsspalt fokussiert, wo nur das Licht

der eingestellten Wellenlänge  $\pm 1/2$  Bandbreite ankommt und in seiner Intensität registriert wird.

Der in dieser Arbeit verwendete Monochromator (Typ 2035, McPherson) ist von der Bauart Czerny–Turner, d. h. er besitzt zwei Konkavspiegel zur Kollimierung und Fokussierung des Lichts und ein Gitter übernimmt die Rolle des dispersiven Elements<sup>1</sup>. Die Abb. 5.8 zeigt eine Draufsicht des Monochromators. Er besitzt eine Brennweite von 0,35 m und eine effektive Blende von  $f/4,8$  [128]. Die nutzbare Spiegelfläche beträgt

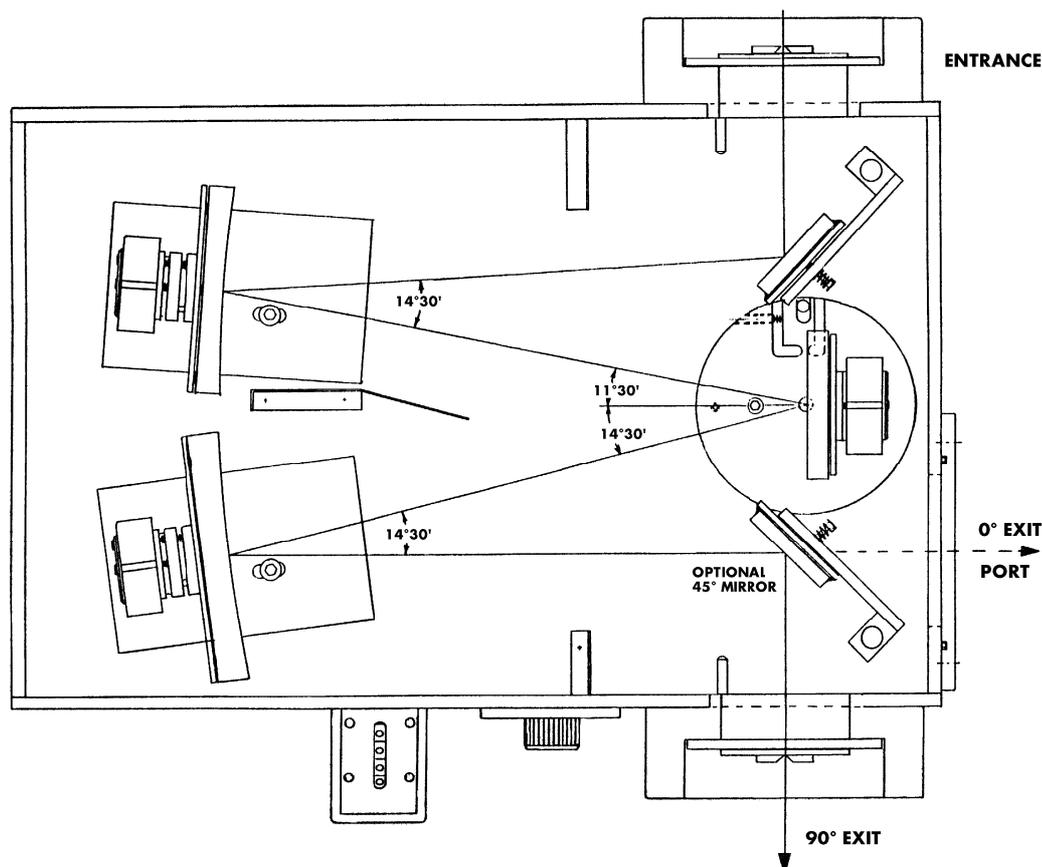


Abbildung 5.8: Draufsicht des Monochromators (Typ 2035, McPherson) mit Strahlverlauf

$64 \times 64 \text{ mm}^2$ , die Breite der Schlitze läßt sich zwischen 5 und  $4000 \mu\text{m}$  variieren, die Höhe zwischen 0 und 20 mm. Für die Aufnahme der Spektren aus der Testzelle und dem Motor wird ein Gitter mit 300 Linien/mm eingesetzt. Damit läßt sich der Monochromator so einstellen, daß eine Bandbreite von 379 bis 512 nm auf dem CCD-Chip der Kamera abgebildet werden kann. Nominell liegt die Auflösung bei  $0,2 \text{ nm}$ , die Dispersion bei  $8,0 \text{ nm}\cdot\text{mm}^{-1}$ . Die Kalibrierung des Monochromators erfolgt mit Hilfe einer Quecksilberdampfampe, deren Spektrallinien bekannt sind.

<sup>1</sup>Bem.: Die Bauart nach Czerny–Turner ist eine Abwandlung der nach Ebert, die nur einen großen Konkavspiegel besitzt. Der Vorteil der Bauart Czerny–Turner liegt darin, daß mit dem zweiten Spiegel sphärische Abberationen des ersten ausgeglichen werden können [78, 154].

# Kapitel 6

## Ergebnisse

Die im folgenden beschriebenen Ergebnisse stellen die Fortführung der in [6, 112–115] beschriebenen Arbeiten dar. In [6] sind die Untersuchungen zur prinzipiellen Tauglichkeit des Kamera- und Lasersystems zum Nachweis von Formaldehyd mittels zweidimensionaler laserinduzierter Fluoreszenz beschrieben. Die hier vorgestellten Voruntersuchungen gehen auf die Druck-, Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenz von Formaldehyd ein, und ein Emissionsspektrum aus dem klopfenden Motor zeigt, daß es sich bei der angeregten Substanz tatsächlich um Formaldehyd handelt. Abschließend werden die Ergebnisse der Doppelschußuntersuchungen dargestellt und diskutiert. Sie sind auszugsweise in [116] veröffentlicht.

### 6.1 Voruntersuchungen

Im Rahmen der Voruntersuchungen findet die weiterentwickelte Version der in [119] entwickelten Testzelle Verwendung (Abb. 6.1). Das Volumen der Testzelle besitzt die Geometrie des Kompressionsvolumens des Motors, wobei lediglich der Sockel für die Gaszuführung und die Aufnahme der Heizung sowie das Widerlager der Stehbolzen Neuteile sind. Die restlichen Teile finden auch im Motor Verwendung. In der Zelle lassen sich für mehrere Minuten Drücke bis 17 bar absolut realisieren. Eine elektrische Heizung ermöglicht Temperaturen bis ca. 500 K, die über eine Regelung mit 1 K Auflösung entsprechend den Erfordernissen eingestellt werden können [117].

Da diese Voruntersuchungen weder den Temperatur- noch den Druckbereich des Motors abdecken können, wird auf diese Bedingungen mit Hilfe von Maximal- und Minimalabschätzungen extrapoliert. Als Versuchsaufbau dient der in Abb. 5.7 gezeigte, wobei allerdings kein Monochromator benutzt wird und ein geringer Teil des Laserstrahls vor der Zylinderlinse auf einen Energiemeßkopf gelenkt wird. Die Voraussetzung einer linearen Abhängigkeit der Formaldehydfluoreszenz von der Laserenergie ist gegeben, da im untersuchten Bereich mit den verwendeten Lasern bei der Anregungswellenlänge von 353,2 nm keine Sättigung der Fluoreszenz darstellbar ist [117].

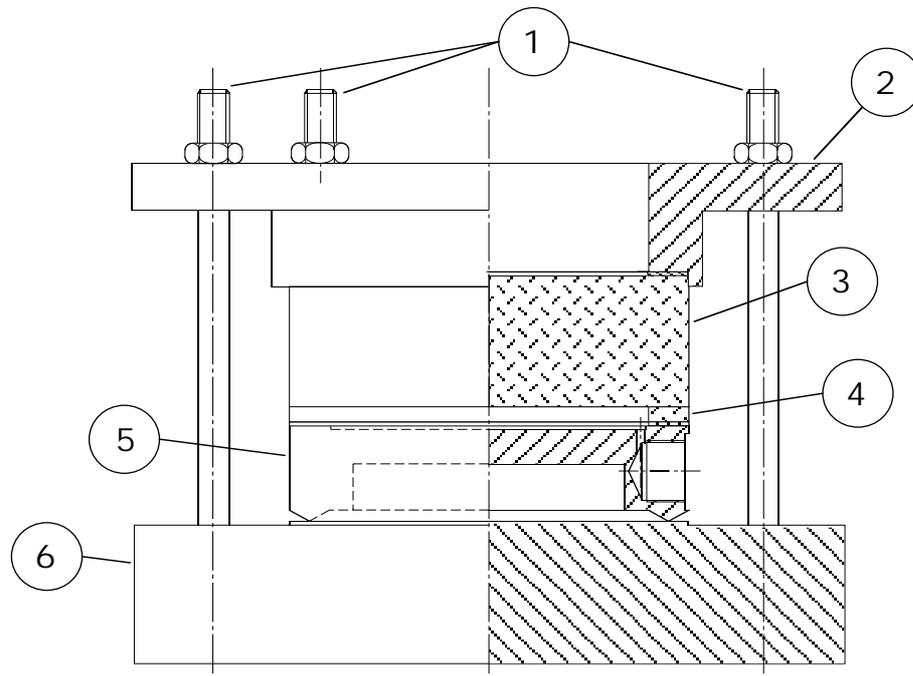


Abbildung 6.1: Aufbau der Meßzelle (Halbschnitt); Gleichteile: (1) Stehbolzen, (2) Spannring, (3) Quarzfenster, (4) Quarzring, Neuteile: (5) Sockel, (6) Widerlager; vgl. Abb. 5.5

### Druckabhängigkeit der Fluoreszenz von Formaldehyd

Die Druckabhängigkeit der Formaldehydfluoreszenz wird in synthetischer Luft (20,5 % O<sub>2</sub>, 79,5 % N<sub>2</sub>) im Bereich 2 bis 14 bar bestimmt (Abb. 6.2). Dabei wird die Temperatur (373 K) konstant gehalten. An die Meßwerte (Grauwerte  $Gw$ ) läßt sich folgende vom Druck  $p$  abhängige Rekursionskurve legen:

$$Gw(p) = \frac{709}{2,887 \text{ bar}^{-1} \cdot p + 1} \cdot \quad (6.1)$$

Diese angepaßte Stern–Volmer–Kurve erzielt mit 99,9% eine sehr gute Übereinstimmung. Für die Extrapolation auf Motorbedingungen kann die Gültigkeit der idealen Gasgleichung (bis 1.000 K und 100 bar) allgemein angenommen werden. Sollte aufgrund der Linienverbreiterung bei dem Druckanstieg auf 14 bar eine Zunahme der Fluoreszenzintensität erfolgen, so beträgt diese maximal 5% und läßt sich mit der zur Verfügung stehenden Meßtechnik nicht feststellen [117].

### Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz von Formaldehyd

Bei der Temperaturabhängigkeit spielen folgende drei Prozesse eine Rolle: Besetzungsänderungen, Linienverbreiterungen und Stoßzahl. Die Abnahme der Intensität der LIF von Formaldehyd bei steigender Temperatur aufgrund einer Abnahme der Anzahl von Molekülen im Grundzustand läßt sich mit folgender Gleichung beschreiben:

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{g_1}{g_2} \cdot \exp - \left( \frac{E_1 - E_2}{kT} \right) \cdot \quad (6.2)$$

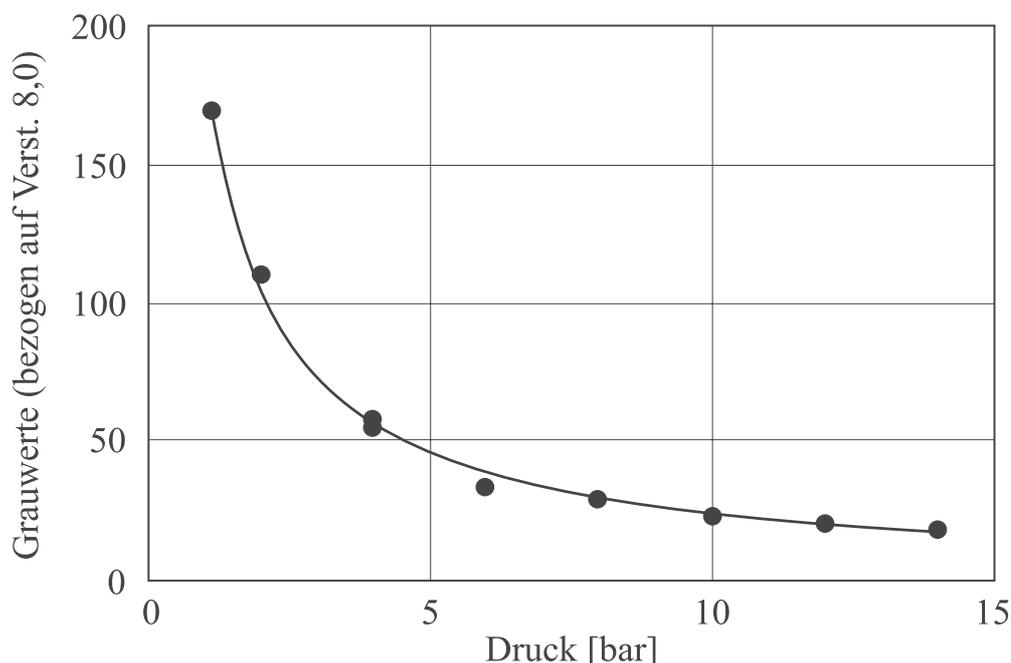


Abbildung 6.2: Druckabhängigkeit der Formaldehydfluoreszenz in sythetischer Luft mit angepaßter Stern–Volmer–Gleichung

$N_1$  und  $N_2$  sind dabei die Besetzungen zweier Zustände der Energien  $E_1$  und  $E_2$  bei der Temperatur  $T$  und sind der Fluoreszenzintensität proportional. Der Quotient  $g_1/g_2$  gibt das Verhältnis der Entartungen beider Zustände an. Dieser bleibt konstant, wenn Gl. 6.2 gilt und sonst kein anderer Effekt zur Intensitätsabnahme beiträgt. Somit läßt sich diese Intensitätsabnahme mit einer Exponentialfunktion beschreiben [117]. Die Änderung von Linienbreiten stellt einen weiteren Einflußfaktor dar, der abgeschätzt wird. Die Gesamtlinienbreite  $\delta\nu$  setzt sich aus Doppler- und Stoßverbreiterung  $\delta\nu_D$  bzw.  $\delta\nu_S$  zusammen. Für die Dopplerverbreiterung gilt mit Gl. 3.34

$$\delta\nu_D = 1,1 \cdot 10^8 [\text{s}^{-1} \text{K}^{-0,5}] \cdot \sqrt{T} . \quad (6.3)$$

Dabei sind:  $\nu_{12} = 8,5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$  die Frequenz des Übergangs und  $m$  die Molekülmasse von Formaldehyd. Für die Stoßverbreiterung  $\delta\nu_S$  gilt mit Gl. 3.32

$$\delta\nu_S = 1,25 \cdot 10^8 [\sqrt{\text{K}} \cdot \text{bar}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] \cdot \frac{p}{\sqrt{T}} . \quad (6.4)$$

Die Faltung der zu  $\delta\nu_D$  und  $\delta\nu_S$  gehörigen Linienformfunktionen ergibt ein Voigt–Profil. Dessen neue Linienbreite ist sicher kleiner als die Summe beider Linienbreiten. Deshalb wird die Obergrenze der Gesamtlinienbreite  $\delta\nu$  der Einfachheit halber folgendermaßen abgeschätzt:

$$\delta\nu \approx \delta\nu_D + \delta\nu_S = k_1 \sqrt{T} + k_2 \frac{p}{\sqrt{T}}$$

mit  $k_1$  und  $k_2$  aus den Gln. 6.3 und 6.4. In Abb. 6.3 ist die berechnete maximale Linienverbreiterung für vier Drücke im Bereich 1 bis 100 bar für Temperaturen bis 1.000 K

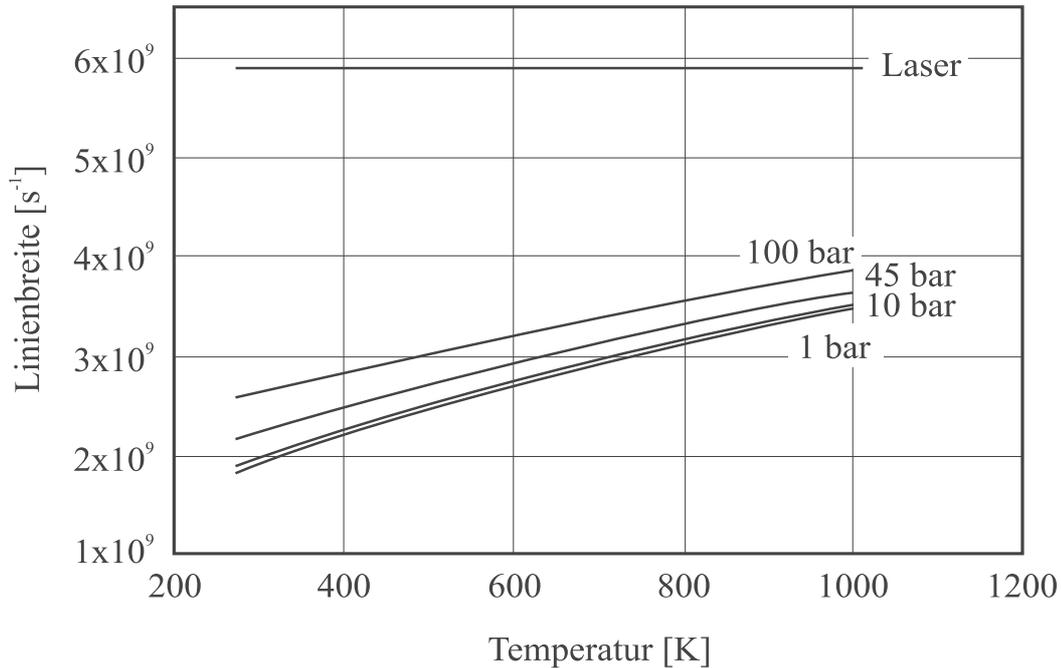


Abbildung 6.3: Berechnete Druck- und Temperaturabhängigkeit der maximalen Rotationslinienbreite von Formaldehyd bei Anregung mit 353,2 nm

zusammen mit der Laserlinienbreite dargestellt. Geht man von Kalibrierbedingungen (373 K, 10 bar) auf Motorbedingungen ( $\approx 773$  K, 47 bar), so nimmt die Linienbreite um 49 % zu ( $2,19 \cdot 10^9$  Hz,  $3,27 \cdot 10^9$  Hz). Die in der Testzelle mögliche Temperaturerhöhung von ca. 60 K ergibt eine Linienverbreiterung von ca. 7 %, was unter den gegebenen Bedingungen nicht nachweisbar ist [117]. Die Stoßzahl  $Z$  ist der Kehrwert der stoßfreien Zeit  $\tau$ . Es gilt:

$$\tau = Z^{-1} = \bar{l} (\bar{v}^2)^{-0,5},$$

wobei  $\bar{v}^2 = RT/M_{Mol}$  das Quadrat der mittleren thermischen Geschwindigkeit ist.  $\bar{l}$  stellt die mittlere freie Weglänge dar, mit

$$\bar{l} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 N}.$$

Hierbei ist  $\sqrt{2} \pi d^2 = \sigma$  der Stoßquerschnitt und  $N$  die Teilchenzahldichte. Hängt nun die Fluoreszenzlöschung von der Stoßzahl  $Z$  ab, so ergibt sich eine funktionale Abhängigkeit der Art  $Z \propto \sqrt{T}$  (bzw.  $\tau \propto 1/\sqrt{T}$ ). Dies hat zur Folge, daß eine Fluoreszenzintensitätsabnahme bei steigender Temperatur proportional  $1/\sqrt{T}$  erwartet werden kann. Die Temperaturabhängigkeiten werden bei 1 bar und bei 10 bar sowohl in Stickstoff als auch in synthetischer Luft im Bereich  $373 \text{ K} \leq T \leq 410 \text{ K}$  aufgenommen. Abbildung 6.4 zeigt die Meßpunkte sowie die jeweils angepaßten Rekursionskurven der Funktionalitäten  $\exp(a/T)$  und  $1/\sqrt{T}$ . Es zeigt sich, daß jeweils die Exponentialfunktionen die bessere Übereinstimmung liefern. Dies wird in den hier nicht vorgestellten Messungen in Stickstoff noch deutlicher [117]. Mit einem aus den beiden Messungen gemittelten Exponentialfaktor  $a$  von 480 K ergibt sich rekursiv für die Grauwerte  $Gw$

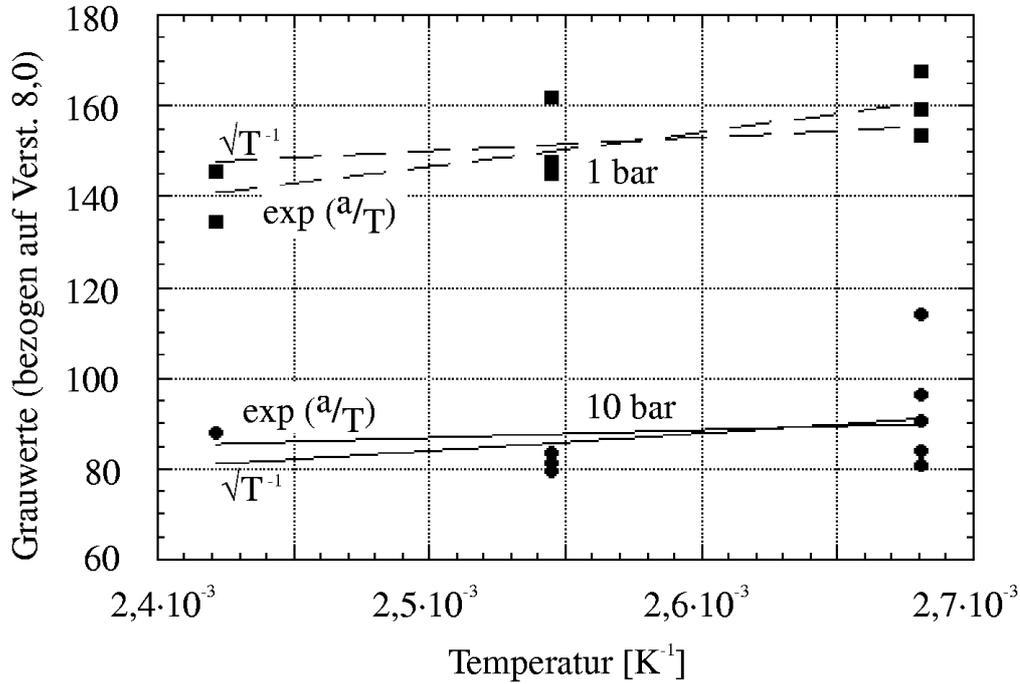


Abbildung 6.4: Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenzintensität bei 1 und 10 bar in synthetischer Luft

in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  folgender Zusammenhang für  $p = 1$  bar:

$$Gw(T) = 41 \cdot \exp(480 \text{ K}/T) . \quad (6.5)$$

Damit errechnet sich eine Fluoreszenzintensitätsabnahme von 49 % bei einer Temperaturerhöhung von 373 K auf 773 K.

### Konzentrationsabhängigkeit der Fluoreszenzintensität von Formaldehyd

Zur Messung der Konzentrationsabhängigkeit wird ein Stahlzylinder zunächst evakuiert, dann bis zum jeweiligen Partialdruck mit Formaldehyd in Stickstoff befüllt und schließlich mit synthetischer Luft auf 10 bar gebracht. Während dieser Prozedur wird die Temperatur konstant gehalten. Die erwartete Eigenlöschung läßt sich bei der zur Verfügung stehenden Maximalkonzentration von 520 ppm noch nicht nachweisen. Dies bedeutet, daß bei linearer Extrapolation in Bereiche wesentlich höherer Konzentrationen einem Fluoreszenzsignal zu niedrige Konzentrationen zugeordnet werden.

### Abschätzung der Formaldehydkonzentrationen im Motor

Zur Abschätzung der Konzentrationen im Motor werden die Gln. 6.1 und 6.5 für  $T = 373$  K gleichgesetzt und der Proportionalitätsfaktor „41“ in Gl. 6.5 mit  $Gw_0(p)$  als vom Druck abhängig neu bestimmt. Hiermit folgt nun:

$$\frac{709(T = 373 \text{ K})}{2,887 \text{ bar}^{-1} \cdot p + 1} = Gw_0(p) \cdot \exp(480 \text{ K}/373 \text{ K}) .$$

Löst man diese Gleichung nun nach  $Gw_0(p)$  auf und setzt dies wieder in Gl. 6.5 ein, so erhält man

$$Gw(p, T) = \frac{196}{2,887 \text{ bar}^{-1} \cdot p + 1} \exp(480 \text{ K}/T) .$$

Bei einem gemessenen Druck von 47 bar und einer Temperatur von 773 K ergibt sich mit Gl. 6.1 für eine Konzentration von 520 ppm ein Grauwert von 2,67. Mittelt man unter diesen Bedingungen über 16 Zyklen, erhält man aus dem Motor aber tatsächlich einen Grauwert von 62, Einzelbilder zeigen an bestimmten Punkten sogar bis zu 183. Dies gibt umgerechnet 12.075 ppm bzw. 35.640 ppm. Der Zeitpunkt der Aufnahmen liegt dabei kurz vor Klopfbeginn, 2° KW n OT. Bei einem Zündwinkel von 24° KW v OT entstehen die Aufnahmen damit 4,3 ms nach dem ZZP. Nimmt man nun die oben erwähnte maximale Linienverbreiterung an, so erhält man eine Zunahme von 49,3 % bezogen auf Kalibrierbedingungen (siehe oben). Dies würde die o. g. Konzentrationen auf ca. 6.000 bzw. ca. 17.600 ppm reduzieren. Berücksichtigt man nur die Druckabhängigkeit, ergibt sich für 47 bar bei 373 K für 520 ppm ein Grauwert von 5,18. Ins Verhältnis gesetzt erhielte man Konzentrationen von ca. 6.200 bzw. ca. 18.400 ppm. Hier sei nun nochmals darauf hingewiesen, daß weder Eigenlöschung noch Löschung durch den Kraftstoff berücksichtigt sind, die den eben betrachteten Effekten entgegenwirken. Abschließend soll noch erwähnt werden, daß die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Konzentrationen wesentlich höher liegen als die meistens ermittelten Konzentrationen von ca. 1.000 bis 1.500 ppm [25, 26, 84]. Lediglich in [84] und neuerdings in [90] werden mit 12.600 ppm ähnlich hohe Konzentrationen rechnerisch ermittelt, die in [90] auch experimentell bestätigt werden.

### Emissionsspektrum aus dem klopfenden Motor

Zur Verifikation der „Motorspektren“ werden zunächst zwei Spektren aus der Testzelle bei 1 bar und 300 K und bei 11 bar und 300 K aufgenommen. Die Kalibrierung der Wellenlänge erfolgt mit Hilfe der bekannten Linien einer Quecksilberdampfampe bei 405, 408 und 436 nm. Die Spektren aus der Testzelle werden wiederum mit dem Spektrum aus [107] verglichen. Wie man sieht, stimmen die Lagen der Intensitätsmaxima der Spektren aus der Testzelle sehr gut überein, während deren Lagen zum Spektrum aus [107] leicht zu höheren Wellenlängen verschoben sind. Dies liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit daran, daß zur Wiedergabe des Spektrums aus [107] lediglich eine eingescannte Vorlage und keine Originaldaten zur Verfügung standen. Die Breiten und relativen Intensitäten der Peaks weisen erwartungsgemäß Unterschiede auf, die auf die unterschiedlichen Aufnahmebedingungen zurückgeführt werden können. Es zeigt sich u. a. ein Unterschied in der Intensität des jeweils ersten Intensitätsmaximums der Spektren aus der Zelle bei 1 bar und bei 10 bar. Die Intensität dieses Maximums liegt bei dem 10 bar-Spektrum höher, was z. B. darauf zurückgeführt werden kann, daß dies ein Übergang aus dem  $S_1$ -Schwingungsgrundzustand in einen  $S_0$ -Schwingungsgrundzustand ist. Dies läßt sich nun wie folgt erklären: Elektronisch angeregte Schwingungsniveaus sind kurzlebiger als elektronisch angeregte Grundniveaus ohne Schwingung. Wenn nun die stoßfreie Zeit  $\tau$  bei  $p = 10$  bar größer ist als die Lebensdauer des angeregten Zustands, wird der langlebiger Grundzustand mit größerer Wahrscheinlichkeit gelöscht, d. h. seine Intensität geht zurück. Also erhält man

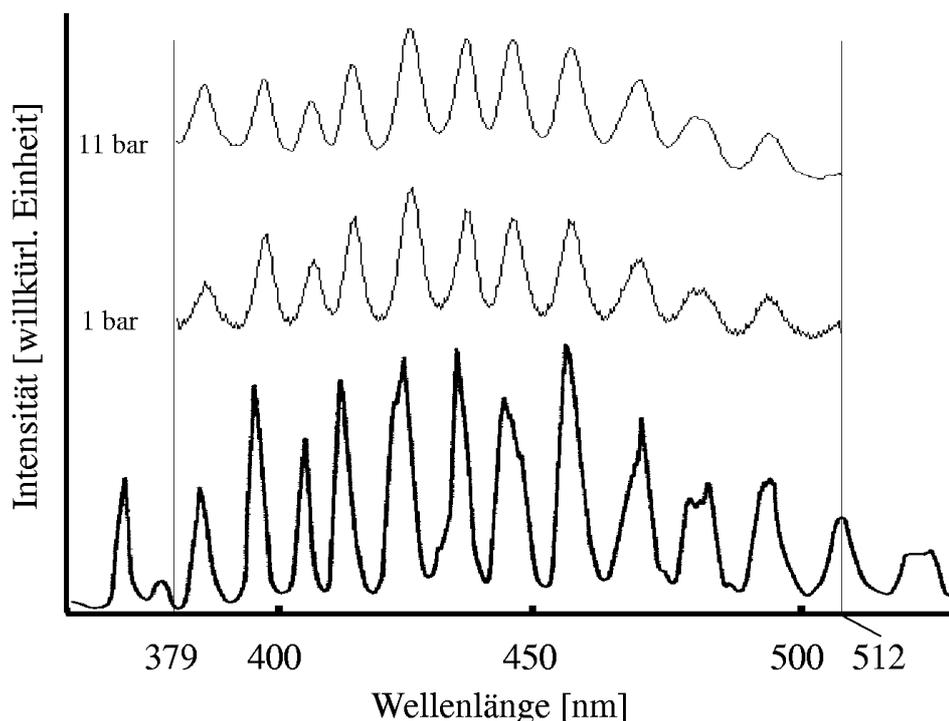


Abbildung 6.5: Vergleich von Formaldehydspektren aus [107] (unten) und der Testzelle bei 1 bar (mitte) und bei 11 bar (oben)

bei steigendem Druck einen größeren Beitrag des  $S_1$ -Schwingungsgrundzustands [117].

Vergleicht man diese Spektren nun mit jenem aus dem Motor (Abb. 6.6), so sieht man, daß die jeweiligen Intensitätsmaxima von ihrer Lage her übereinstimmen und daß das erste Maximum mit dem jetzt noch höheren Druck in seiner Intensität weiter gestiegen ist. Das Spektrum aus dem Motor wird bei  $5^\circ$  KW n OT bei stark klopfendem Motor aufgenommen. Es werden in ca. 150 s 255 Einzelspektren gesammelt und gemittelt. Die Motordrehzahl beträgt wieder  $1.000 \text{ min}^{-1}$ , der Zündwinkel  $21^\circ$  KW v OT. Dies bedeutet, daß die Spektren 4,3 ms nach ZZP aufgenommen werden.

## 6.2 Doppelschußuntersuchungen am klopfenden Motor

Die im folgenden vorgestellten Doppelschußaufnahmen zweidimensionaler laserinduzierter Fluoreszenz von Formaldehyd zeigen die Entstehung bzw. Entwicklung exothermer Zentren im Endgas des Zweitaktmotors. Die Aufnahmen werden mit 50 ns belichtet; diese Verschußzeit ist nahezu doppelt so lang wie die nominelle Laserpulsdauer von 28 ns, die eine zeitliche Schwankung von 1 bis 2 ns besitzt. Jedes Bildpaar stammt dabei aus einem separaten klopfenden Zyklus und wird mit dem jeweils zugehörigen Brennraumdruckverlauf präsentiert. Der Zündzeitpunkt liegt für alle Aufnahmen bei  $16^\circ$  KW v OT. Die erste Aufnahme eines Doppelschusses entsteht 3,8 bis 4,3 ms nach

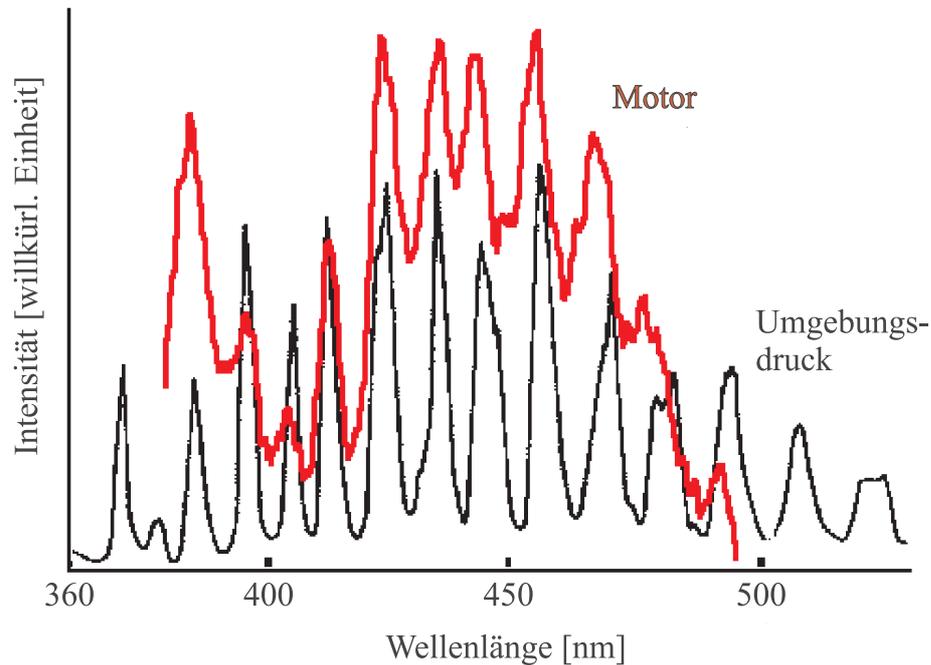


Abbildung 6.6: Emissionsspektren von Formaldehyd im Vergleich: aus dem klopfenden Motor mit  $\lambda_{ex} = 353,2 \text{ nm}$  und bei Umgebungsdruck mit  $\lambda_{ex} = 354,7 \text{ nm}$  (aus [107])

ZZP bzw. bei der Versuchsdrehzahl von  $1.000 \text{ min}^{-1}$   $6,6$  bis  $9,6^\circ \text{ KW n OT}$ . Die jeweils zweite folgt mit einer Zeitverzögerung von  $50$  bis  $10 \mu\text{s}$  was  $0,3$  bis  $0,06^\circ \text{ KW}$  entspricht.

Da die Kameras aufgrund ihres unterschiedlichen Alters leicht unterschiedliche Chipempfindlichkeiten aufweisen und die Objektive ebenfalls unterschiedliche Transmissionen besitzen, werden Kameras und Objektive so kombiniert, daß das lichtstärkere Objektiv auf die schlechtere Kamera und das schwächere auf die bessere Kamera montiert wird. Das lichtstärkere Objektiv überkompensiert allerdings den Nachteil der Kamera, so daß diese Kombination wiederum mit dem energieschwächeren Laserstrahl kombiniert werden kann. Die Möglichkeit, die Differenzen mit unterschiedlichen Verstärkungen des Videoverstärkers auszugleichen, ist sehr begrenzt, denn dabei wird auch das Hintergrundrauschen mitverstärkt.

Die Umsetzung der 256 Graustufen der Matroxkarte in eine Falschfarbendarstellung verbessert die „Lesbarkeit“ der Bilder und vereinfacht die Darstellung der detektierten Effekte. Der verwendete Regenbogenverlauf, Abb. 6.7, wird am unteren, intensitäts-

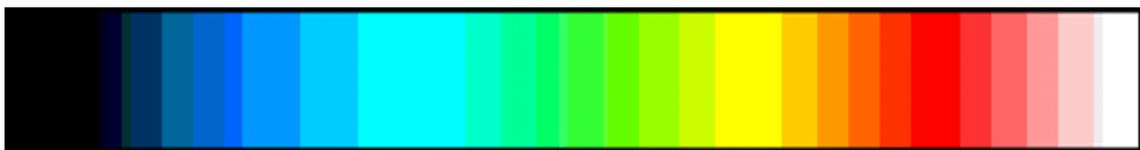


Abbildung 6.7: Falschfarbencodierung für LIF-Aufnahmen

schwachen Ende mit schwarz und am oberen, hellsten Ende durch weiß begrenzt.

Das auffällige Weiß in ansonsten roten Bereichen läßt einzelne Bildpunkte sehr gut hervortreten.

Als Orientierungshilfe sind auf den Bildern die Brennraumwände durch weiße gestrichelte Linien und der Zündort durch einen roten Blitz gekennzeichnet. Im linken Bereich des Brennraums sieht man das zum Aufnahmezeitpunkt noch unverbrannte Endgas. Es wird im Bereich des Laserlichtschnitts durch das fluoreszierende Formaldehyd sichtbar und deshalb hier farbig dargestellt. Der Laserlichtschnitt breitet sich dabei wie die reguläre Flammenfront von rechts nach links aus. Innerhalb des Endgasbereiches zeigen sich die exothermen Zentren als schwarze, nicht-fluoreszierende Bereiche. Rechts des Endgasbereiches liegt in Richtung Zündkerzenposition ein ebenfalls schwarzer nicht-fluoreszierender Bereich. Dies ist das bereits verbrannte Gemisch. Der rechte Rand des Übergangs „farbig / schwarz“ markiert die Position der regulären Flammenfront. Letztere kann unterschiedliche Gestalt haben: z. B. mehr oder weniger gefaltet oder nahezu linear. Scheinbar fluoreszierende, kleine Inseln im Bereich des Verbrannten rühren von Partikeln her, die sich entweder auf dem Kolbenboden oder der Brennraumseite des Brennraumfensters befinden. Ihre Lage ändert sich über mehrere Zyklen oder die ganze Versuchsreihe nicht. Dies beweist, daß es sich nicht um Formaldehydfluoreszenz handeln kann. Das jeweils spätere Bild eines Bildpaares ist aufgrund der geringeren Strahlleistung (siehe Kap. 5) immer schwächer. Die detektierten exothermen Zentren treten i. d. R. in Wandnähe oder inmitten des Endgases auf, jedoch nie in der Nähe der regulären Flammenfront. Wandnahes Auftreten und Auftreten inmitten des Endgases wird dadurch begünstigt, daß in diesen Bereichen die längsten Zeitspannen zur Induktion zur Verfügung stehen. Ist es zur Zündung gekommen, fördern die an der Brennraumwand höheren Temperaturgradienten bei Überschreiten eines bestimmten Grenzwertes den Übergang von einer Deflagration in eine Detonation [43, 44, 48]. Entstehen die Selbstzündungsherde im Endgasbereich einzeln oder zu mehreren, letztere u. U. auch nahezu simultan, so deutet dies auf einen Selbstzündungsvorgang hin, der dem einer thermischen Explosion ähnlich ist. Dies wird von geringen Temperaturgradienten im Endgas begünstigt, die unter idealisierten Bedingungen gegen „Null“ gehen [43, 44, 48].

Die Druckverläufe charakterisieren den jeweiligen klopfenden Zyklus. Dabei ist stets der absolute Druck über der Zeit aufgetragen. Als Orientierungshilfe sind hier in jedem Druckdiagramm die Triggermarken des ZZPs und der ersten Aufnahme des Doppelschußpaares eingezeichnet. Aufgrund des sehr kurzen Zeitintervalls zwischen den Aufnahmen läßt sich die Triggermarke der zweiten Aufnahme nicht sinnvoll darstellen. Da sowohl der ZZP als auch der Aufnahmezeitpunkt kurbelwinkelbezogen sind, ist der Aufnahmezeitpunkt unabhängig vom Flammenfortschritt. Dies bedeutet, daß der dokumentierte Zustand der Selbstzündung jeweils ein anderes Stadium zeigt, welches durch die Lage der Triggermarke der ersten Aufnahme relativ zum Druckverlauf dokumentiert ist. Alle Druckverläufe zeigen ein mehr oder weniger stark ausgeprägtes erstes (lokales) Druckmaximum nach der Zündung, das von der regulären Verbrennung stammt. Das zweite, das den Spitzendruck des Zyklus' markiert, stammt aus dem heftigen Umsatz des unkontrolliert gezündeten Endgases und ist der „Klopfreaktion“ zu zuordnen.

Die Unterscheidung der Heftigkeit des Klopfens nach Geräuschpegel und Klangfarbe war lange Zeit üblich [148, 129] und wird noch heute gelegentlich angewandt. Bessere Kriterien stellen die zeitliche Ableitung des Druckes  $dp/dt = \dot{p}$  sowie die Drucksteigerung aufgrund der Selbstzündung  $\Delta p$  dar. Diese Drucksteigerung wird im folgenden als Differenz des Maximaldrucks  $p_{max}$  und des sogenannten Startdrucks  $p_{St}$  unmittelbar vor Beginn der Selbstzündung ermittelt. Mit Hilfe dieses Wertes und des dazwischenliegenden Zeitintervalls wird die Drucksteigerungsgeschwindigkeit  $\dot{p}$  ermittelt. Mit der Drucksteigerung lassen sich für diesen Versuchsmotor vier „Heftigkeitsklassen“ bilden. Leichtes Klopfen für  $\Delta p \leq 20$  bar, mittleres Klopfen für  $20 \text{ bar} < \Delta p \leq 25$  bar, starkes Klopfen für  $25 \text{ bar} < \Delta p \leq 30$  bar und sehr starkes bzw. heftiges Klopfen für  $\Delta p > 30$  bar. Bei der Klassifizierung werden zudem noch die Drucksteigerungsgeschwindigkeit und der Höreindruck als weitere Hilfsmittel benutzt. Diese Klassifizierung läßt jedoch keine Rückschlüsse auf das Schädigungspotential des jeweiligen Zyklus' zu.

Abbildung 6.8 zeigt einen Zyklus aus einer ersten Serie, in der in erster Linie leichtes Klopfen mit etwas verschleppter Verbrennung detektiert wird. Dabei liegt die Zylinderkopftemperatur  $T_K$  mit  $60^\circ \text{C}$  eher niedrig. Gleiches gilt für die Ansauglufttemperatur ( $T_E = 21,5^\circ \text{C}$ ) und den Umgebungsdruck ( $p_{amb} = 944,8 \text{ mbar}$ ). Der Zeitpunkt der ersten Aufnahme liegt bei  $12^\circ \text{KW n OT}$ , was im Vergleich zu den folgenden Aufnahmen spät ist. Die Lage der Triggermarke relativ zum Druckverlauf zeigt jedoch, daß der ganze Vorgang insgesamt spät liegt, aber korrekt erfaßt wird. Aufgrund der großen Zeitverzögerung von  $400 \mu\text{s}$  ( $2,4^\circ \text{KW}$ ) liegt die zweite Aufnahme kurz nach der Druckspitze. Sie zeigt immer noch relativ viel unverbranntes Gemisch. In der ersten Abbildung erkennt man etwas unterhalb der Brennraummitte an der Brennraumwand einen größeren in der Entstehung befindlichen Selbstzündungsherd. Etwa auf der Mittelachse unmittelbar vor der Flammenfront befindet sich ein Bereich erhöhter Fluoreszenzintensität (gelb–rot–weiß). Am linken Rand dieses Bereichs kann man in der zweiten Abbildung zwei Selbstzündungsherde ausmachen. Insgesamt zeigt die zweite Aufnahme ein scheckiges schwarz–blaues Muster, das auf eine nahezu gleichmäßige Reaktion des Endgases hindeutet, die aber in diesem Fall relativ langsam abläuft. Dies läßt auch der Druckverlauf (Abb. 6.9) erkennen. Er zeigt zunächst ein lokales Druckmaximum mit  $34,5 \text{ bar}$ , das von einem nicht–klopfenden Zyklus stammen könnte. Erst deutlich in der Expansionsphase setzt bei einem Startdruck von  $p_{St} = 32,4 \text{ bar}$  eine Drucksteigerung auf  $p_{max} = 45,0 \text{ bar}$  ein. Der Differenzdruck  $\Delta p$  beträgt jedoch nur  $12,6 \text{ bar}$  und untermauert mit dem Druckgradienten  $\dot{p}$  von nur  $19,8 \text{ bar/ms}$  das Vorliegen einer zumindest leicht verschleppten Verbrennung. Dies ist bereits durch die Tatsache dokumentiert, daß in der zweiten Aufnahme von Abb. 6.8 nach einem Intervall von  $400 \mu\text{s}$  noch Fluoreszenzintensität von Gemischresten zu sehen ist.

Der in Abb. 6.10 dargestellte Doppelschuß sowie auch alle weiteren Aufnahmen entstehen bei höherer Ansaugluft– und Zylinderkopftemperatur. Der Lichtschnitt wird verändert und erfaßt nun nahezu den ganzen Brennraum. Dies sieht man daran, daß nur noch die untere Kante des Laserlichtschnitts sichtbar ist (gestrichelte weiße Linie), die obere Kante ist entweder identisch mit der Bildkante oder läuft teilweise leicht außerhalb. In der ersten Aufnahme, die  $9,6^\circ \text{KW n OT}$  aufgenommen ist, sieht man

im Bereich der waagrechten Symmetrieachse des Brennraums nahe der Wand einen bereits größeren Selbstzündungsherd und weiter in Richtung Zentrum, etwas oberhalb der Symmetrieachse, einen zweiten kleineren. Zwischen diesen beiden und der regulären Flammenfront liegt im Bereich der Symmetrieachse ein Gebiet mit erhöhter Fluoreszenzintensität (grün-gelb-rot-weiß codiert). In diesem Bereich liegt oberhalb der Symmetrieachse und deutlich vor der Flammenfront ein weiterer kleiner Selbstzündungsherd. Dieser findet sich, komplett von unverbranntem Gemisch umschlossen, in der zweiten Aufnahme deutlich größer wieder. Für den Zeitraum zwischen Zündung und erster Aufnahme erhält man mittlere Flammenausbreitungsgeschwindigkeiten von  $10,9$  bis  $12,6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Die zweite Aufnahme entsteht mit einer Zeitverzögerung von  $25 \mu\text{s}$  ( $0,15^\circ \text{ KW}$ ). Damit lassen sich für den erwähnten Hot Spot Flammenausbreitungsgeschwindigkeiten von  $30$  bis  $124 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  ermitteln. Die „oberen Kanten“ der zuerst beschriebenen exothermen Zentren sind zwar ebenfalls noch sichtbar, lassen aber keine zuverlässige Auswertung einer Ausbreitungsgeschwindigkeit zu. Für die im Bereich des Hot Spots noch sichtbare reguläre Flammenfront stellt man fest, daß sie sich im betrachteten Intervall von  $25 \mu\text{s}$  mit Geschwindigkeiten von  $100$  bis  $115 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  entgegen der ursprünglichen Ausbreitungsrichtung, d. h. „rückwärts“, bewegt. Dies läßt auf einen schnelleren Umsatz des Endgases als im vorherigen Beispiel schließen, was auch der Druckverlauf in Abb. 6.11 dokumentiert. Der Spitzendruck  $p_{max}$  tritt  $4,6 \text{ ms}$  n ZPP auf und liegt mit  $47,8 \text{ bar}$  zwar nur  $6,2 \%$  höher, doch schon die Drucksteigerung  $\Delta p$  liegt mit  $18,4 \text{ bar}$  um  $46 \%$  und die Drucksteigerungsrate  $\dot{p}$  mit  $38,7 \text{ bar/ms}$  um  $95 \%$  höher und damit fast doppelt so hoch wie im vorherigen Beispiel. Eine solch hohe Reaktionsgeschwindigkeit macht es notwendig, das Zeitintervall zwischen erster und zweiter Aufnahme stark zu verkürzen. Dennoch handelt es sich hier um leichtes Klopfen. Neben der Drucksteigerung von weniger als  $20 \text{ bar}$  wird dies dadurch sichtbar, daß der Druckanstieg, der durch die Selbstzündung hervorgerufen wird, erst nach einer gut sichtbaren, bereits einsetzenden Expansion der Verbrennungsgase erfolgt. Das lokale Druckmaximum vor dem Druckanstieg beträgt  $30,7 \text{ bar}$ . Der Druckanstieg beginnt bei einem Niveau von  $29,4 \text{ bar}$ . Daß hier nur eine weniger heftige Reaktion vorliegt, zeigt sich auch im Ausbleiben sichtbarer Druckschwingungen in der Expansionsphase.

Der in Abb. 6.12 dargestellte Doppelschuß wird unter denselben Motorbedingungen aufgenommen wie Abb. 6.10. Die erste Aufnahme entsteht  $9,6^\circ \text{ KW}$  n OT. Der relativ große Endgasbereich ist von einer Vielzahl unterschiedlich großer exothermer Zentren durchsetzt. Insbesondere zwischen unterem Lichtschnittrand und Symmetrielinie des Brennraums liegt eine sehr große Struktur mit Brennraumwandkontakt. Sie ist so groß, daß davon ausgegangen werden kann, daß sie sich aus mehreren kleinen Herden gebildet hat. Vier weitere, gut sichtbare Hot Spots liegen unmittelbar oberhalb der Symmetrielinie. Der kleinste von ihnen hat ebenfalls Brennraumwandkontakt. Der am weitesten rechts liegende grenzt unmittelbar an einen Bereich hoher Fluoreszenzintensität. Diese Grenze ist in der zweiten Aufnahme, die  $50 \mu\text{s}$  ( $0,3^\circ \text{ KW}$ ) später entsteht, noch zu sehen. Damit lassen sich für den Hot Spot Flammenausbreitungsgeschwindigkeiten von  $160$  bis  $180 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  ermitteln. Im oberen Randbereich des Endgasbereichs zeigt sich wieder ein leicht scheckiges Muster (viele kleine nicht-fluoreszierende Bereiche, umgeben von leicht fluoreszierenden Bereichen), das auf eine beginnende

Reaktion hinweist. Diese ähnelt der einer thermischen Explosion. Besondere Aufmerksamkeit verdient bei diesem Doppelschuß der Verlauf der regulären Flammenfront. Er ist in Ausbreitungsrichtung der Flammenfront gesehen in zwei Bögen leicht konvex und zeigt einen fast geradlinigen Verlauf, der vom sonst üblichen unregelmäßig zerklüfteten einer gefalteten Flamme stark abweicht. Ein zerklüfteter Verlauf deutet auf eine turbulente Flammenfrontausbreitung hin. Dagegen ist der hier beobachtete Verlauf, im Umkehrschluß, sicher nicht auf eine rein laminare Flammenausbreitung zurückzuführen. Vielmehr kann dieser Effekt den Druckwellen, die durch die schnelle Reaktion entstehen, zugeschrieben werden. Die Druckwellen führen bei ihrem Durchgang durch die Flammenfront zu lokalen und zeitlich begrenzten Änderungen in deren Breite und Ausbreitungsgeschwindigkeit, was wiederum Rückwirkungen auf die Druckwellenausbreitung hat. Es zeigt sich auch, daß das reagierende Endgas mit seiner expandierenden Gasmasse in der Lage ist, die reguläre Flammenfront wieder in Richtung Zündkerze zu drängen. Die Geschwindigkeit dieser rücklaufenden Flammenfront liegt im Bereich von 90 bis  $100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Dies gilt für den kleinen Flammenfrontbereich, der unmittelbar an den stark fluoreszierenden Endgasbereich oberhalb der Symmetrieebene grenzt. Insgesamt zeigt sich jedoch, daß Zeitintervalle von  $50 \mu\text{s}$  für mittelstark klopfende Zyklen bereits etwas zu lang sind. Die erste Aufnahme entsteht unmittelbar nach Erreichen des Spitzendrucks. Dies ist etwas spät, weshalb in der zweiten Aufnahme nur noch unzusammenhängende kleine Restbereiche nicht umgesetzten Endgases detektiert werden. Der Druckverlauf, Abb. 6.13, zeigt mittleres Klopfen mit einem Druckanstieg  $\Delta p$  von 23,0 bar. Der Spitzendruck von 55 bar wird nach einer kurzen Expansionsphase von 32,6 auf 32,0 bar mit einem Druckgradienten  $\dot{p}$  von 47,9 bar/ms erreicht. Das erste lokale Druckmaximum tritt dabei  $3,17 \text{ ms n ZYP}$  und der Spitzendruck  $4,22 \text{ ms n ZYP}$  auf. Die Expansion, die hier geringer (0,6 bar) ausfällt als im vorherigen Fall (1,4 bar), deutet immer noch auf nicht allzu heftigen, aber doch schnelleren Umsatz des Endgases hin. Dies zeigen auch erste leichte Oszillationen des Brennraumdrucks, die unmittelbar nach Erreichen des Spitzendrucks für kurze Zeit in der Expansionsphase auftreten. Insgesamt wird hierdurch die Klassifizierung mittleren Klopfens gut untermauert.

Der folgende, in Abb. 6.14 dargestellte Doppelschuß ist dem vorherigen in allem sehr ähnlich. Dies betrifft die räumliche Ausdehnung des Endgasbereiches, den Charakter und die Größe der exothermen Zentren, den Verlauf der Flammenfront sowie den Druckverlauf und die daraus ermittelten Daten. Der ebenfalls bei  $9,6^\circ \text{ KW n OT}$  aufgenommene erste Schuß zeigt oberhalb der Brennraumsymmetrielinie eine sehr große zusammenhängende reagierende Struktur, die mit der Brennraumwand Kontakt hat. Oberhalb dieser, in Richtung Lichtschnittrand, schließt sich wieder ein Bereich mit geschecktem Muster an, der hier mit einigen etwas größeren Hot Spots durchsetzt ist. Bei der waagrechten Brennraumsymmetrielinie, unmittelbar vor der regulären Flammenfront, zeigt sich wieder ein Bereich erhöhter Fluoreszenzintensität. Im Bereich unterhalb dieser Symmetrielinie befinden sich nur einige kleinere Zentren, die dann in der zweiten Aufnahme vereinigt sind. Der rechte Rand der großen zusammenhängenden Struktur oberhalb der Symmetrielinie im Bereich der hohen Fluoreszenzintensität ist in der zweiten Aufnahme gerade noch zu sehen. Mit Hilfe dieses Randes lassen sich Flammenausbreitungsgeschwindigkeiten von 40 bis  $170 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  bestimmen. Ebenfalls be-

merkwürdig ist der wieder wenig zerklüftete Verlauf der regulären Flammenfront im Bereich der Brennraummitte. Ein weiteres Phänomen zeigt, daß tatsächlich Gasmassen aufgrund des reagierenden Endgases im Brennraum „hin- und hergeschoben“ werden. In der unteren Brennraumhälfte im Bereich der vertikalen Symmetrielinie sieht man, mit maximaler Intensität (weiß) im Zentrum, einen länglich elliptischen Bereich. Dies ist ein kleiner glühender Metallspan, der in der zweiten Aufnahme deutlich versetzt zu sehen ist. Aus dem Versatz und der Verzögerung der zweiten Aufnahme gegenüber der ersten läßt sich eine Geschwindigkeit von  $90 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  für den Metallspan ermitteln. Die Gasgeschwindigkeit liegt deshalb vermutlich höher. Zwei weitere sehr kleine Punkte in der oberen Hälfte ändern ihre Lage nicht und sind deshalb Partikeln auf dem Kolbenboden oder dem Fenster zuzuschreiben. Für die reguläre Flammenfront im Bereich des Brennraumzentrums lassen sich Geschwindigkeiten im Bereich von  $130 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  in Richtung Zündkerze ermitteln. Der in Abb. 6.15 dargestellte Druckverlauf weist diesen Zyklus mit einem Druckanstieg von  $\Delta p = 25,0 \text{ bar}$  als Zyklus mit mittlerem Klopfen an der Grenze zu starkem Klopfen aus. Obwohl im Vergleich zum vorherigen Zyklus mit  $55,7 \text{ bar}$  und  $30,7 \text{ bar}$  nahezu identische Spitzen- bzw. Startdrücke vorliegen, liegt der Druckgradient mit  $43,9 \text{ bar/ms}$  etwas niedriger ( $-8,3 \%$ ) als im vorigen Zyklus. Das erste lokale Druckmaximum von  $31,6 \text{ bar}$  tritt  $3,43 \text{ ms n ZYP}$  auf, der Spitzendruck  $4,38 \text{ ms n ZYP}$ . Der Zeitpunkt für die erste Aufnahme liegt nahezu im Druckmaximum und damit etwas früher als bei der vorigen Aufnahme. Deshalb läßt sich die zweite Aufnahme aufgrund der etwas höheren Fluoreszenzintensität besser auswerten. Die Oszillationen des Druckverlaufs in der Expansionsphase sind etwas deutlicher auszumachen als in Abb. 6.13.

Im folgenden werden zwei Doppelschüsse vorgestellt, die beide unter nahezu identischen Bedingungen entstehen, jedoch im Vergleich zu den beiden vorigen bei einem knapp  $20 \text{ mbar}$  höheren Luftdruck ( $977,7 \text{ mbar}$ ). Vergleicht man die regulären Flammenfronten in den Abbn. 6.16 und 6.18 mit denen der Abbn. 6.12 und 6.14 so zeigt sich, daß zu identischen Aufnahmezeitpunkten die Flammenfronten der Abbn. 6.16 und 6.18 deutlich weiter fortgeschritten sind. Dies spiegelt sich in den Druckverläufen, Abbn. 6.13, 6.15 und Abbn. 6.17, 6.19, wider. Man sieht auch, daß sowohl die Spitzendrücke als auch die lokalen Maxima vor der Selbstzündung bei den Druckverläufen in den Abbn. 6.17 und 6.19 um  $2 \text{ bar}$  höher liegen als in denen der Abbn. 6.13 und 6.15.

Abbildung 6.16 zeigt in seiner ersten Aufnahme einen großen, sichelförmigen zusammenhängenden Endgasbereich, der in seinem Zentrum hohe Fluoreszenzintensitäten aufweist. Im Bereich dieses Endgases zeigen sich insbesondere an der Brennraumwand größere exotherme Zentren. Drei davon liegen oberhalb, eines liegt unterhalb der waagrechten Symmetrielinie des Brennraums. Die Gestalt und insbesondere die Größe des unteren läßt den Schluß zu, daß hier bereits mehrere, ursprünglich kleinere Zentren „zusammengewachsen“ sind. Etwas oberhalb der unteren Lichtschnittgrenze verbindet sich gerade ein größerer Hot Spot mit der großen, an der Wand befindlichen, reagierenden Struktur. Dies dokumentiert die teilweise durchbrochene Begrenzung, die sehr niedrige Fluoreszenzintensität zeigt. Im Bereich oberhalb der waagrechten Symmetrielinie sieht man zwei klar abgegrenzte kleinere Hot Spots, die sich ebenfalls gerade verbinden. Direkt unterhalb der Symmetrielinie im Bereich maximaler

Intensität sieht man einige Inseln stark verminderter Intensität, die in der zweiten Aufnahme,  $25 \mu\text{s}$  ( $0,15^\circ \text{KW}$ ) später, klar als Hot Spots zu erkennen sind. Für die Flammenfront der unteren, an der Brennraumwand liegenden Struktur lassen sich Ausbreitungsgeschwindigkeiten von  $150$  bis  $270 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  in Richtung regulärer Flammenfront bestimmen. Geschwindigkeiten im Bereich von  $150 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  können ebenfalls für den Hot Spot unmittelbar über der Symmetrielinie an der Brennraumwand ermittelt werden. Im Vergleich dazu breitet sich die Flamme des unteren Hot Spots, der komplett von Endgas umschlossen oberhalb der Symmetrielinie liegt, nur mit Geschwindigkeiten von ca.  $60 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  aus. Die höhere Fluoreszenzintensität in der zweiten Aufnahme zeigt auch, daß mit einem auf  $25 \mu\text{s}$  halbierten Verzögerungsintervall (im Vergleich zu Abbn. 6.12, 6.14) die sehr schnelle Entwicklung besser festgehalten werden kann. Damit läßt sich im Bereich der waagrechten Symmetrielinie des Brennraums auch zeigen, daß durch das reagierende Endgas die reguläre Flammenfront mit Geschwindigkeiten von  $70$  bis  $100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  entgegen ihrer ursprünglichen Ausbreitungsrichtung zurückgeschoben wird. Weiterhin fällt auf, daß diese Flammenfront wieder nahezu keine Faltung besitzt. Sie ist oberhalb der waagrechten Symmetrielinie von leicht konvexer, darunter von leicht konkaver Gestalt. Ihre mittlere Ausbreitungsgeschwindigkeit bis zum Zeitpunkt der ersten Aufnahme liegt zwischen  $11$  und  $15 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Der zu Abb. 6.16 gehörige Druckverlauf, Abb. 6.17, zeigt neben dem bereits erwähnten höheren Druckniveau, daß die erste Aufnahme etwas früher relativ zum Druckverlauf liegt. Die etwas schneller ablaufende Reaktion zeigt sich zum einen an dem sehr steilen Druckgradienten von  $71,8 \text{ bar/ms}$  und zum anderen daran, daß nach dem ersten lokalen Maximum ( $3,65 \text{ ms n ZZP}$ ) keine ausgeprägte Expansion stattfindet. Nach kurzem Veharren auf dem Niveau von  $34,5 \text{ bar}$  erfolgt der Druckanstieg, der von der Selbstzündung hervorgerufen wird. Der Spitzendruck dieses Zyklus' erreicht  $57,3 \text{ bar}$  und tritt  $4,38 \text{ ms n ZZP}$  auf. In der Expansionsphase zeigen sich erste deutliche Druckschwingungen, obwohl mit einer Drucksteigerung von  $\Delta p = 22,8 \text{ bar}$  lediglich mittleres Klopfen vorliegt.

Der Doppelschuß in Abb. 6.18 zeigt einen dem vorherigen Doppelschuß im wesentlichen identischen Zustand. Die Flammenfront in der ersten Aufnahme ist nicht ganz so weit fortgeschritten wie in Abb. 6.16. Dies liegt daran, daß diese Aufnahme, relativ zum Druckverlauf (Abb. 6.19), abermals etwas früher entsteht. Sie zeigt auf und oberhalb der waagrechten Brennraumsymmetrielinie ein größeres exothermes Zentrum, das aufgrund seiner Gestalt und Größe mit Sicherheit aus zwei oder mehreren kleinen Zentren hervorgegangen ist. In Richtung regulärer Flammenfront liegt davor wieder ein Bereich sehr starker Fluoreszenzintensität. Dieser ist insbesondere in seinem oberen Teil von einem Bereich sehr niedriger Intensität umgeben. In dessen Mitte liegen drei exotherme Zentren, die nur ca.  $0,5$  bis  $1 \text{ mm}$  groß sind. Von diesen ausgehend, lassen sich Flammenfrontgeschwindigkeiten von  $40$  bis  $160 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  bestimmen. Die weiteren Hot Spots unterhalb der Symmetrielinie sind zur Bestimmung der Flammenfrontgeschwindigkeiten nicht geeignet, da dieser Bereich in der zweiten Aufnahme trotz des kurzen Intervalls von  $25 \mu\text{s}$  praktisch kein Endgas mehr zeigt. Die reguläre Flammenfront im Bereich der exothermen Zentren bzw. des Intensitätsmaximums weist, wie in Abb. 6.16, eine praktisch ungefaltete, leicht konkave Form auf. Lediglich am oberen Rand der früheren Aufnahme ist noch eine Flammenfrontfaltung erkennbar. Ihre mitt-

lere Ausbreitungsgeschwindigkeit bis zum Zeitpunkt der ersten Aufnahme liegt zwischen  $11$  und  $15 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Mit Hilfe der zweiten Aufnahme läßt sich eine Geschwindigkeit von ca.  $115 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  entgegen ihrer ursprünglichen Ausbreitungsrichtung bestimmen.

Der Druckverlauf zu diesem Doppelschuß (Abb. 6.19) zeigt mit  $57,3 \text{ bar}$  das gleiche Spitzendruckniveau wie in Abb. 6.17. Es tritt  $4,29 \text{ ms n ZZP}$  auf und liegt damit ca.  $0,1 \text{ ms}$  früher als das in Abb. 6.17. Selbst das Druckniveau des ersten lokalen Maximums vor der Selbstzündung liegt mit  $34,8 \text{ bar}$  nur  $0,3 \text{ bar}$  höher. Es tritt  $3,49 \text{ ms n ZZP}$  auf und liegt damit  $0,16 \text{ ms}$  früher als das in Abb. 6.17. Vor Beginn der Selbstzündung zeigt sich in diesem Zyklus jedoch eine kurze aber sichtbare Expansionsphase, von der aus der Druck zunächst zwar etwas zögerlich, dann aber steil ansteigt. Diese kurze Phase der Verzögerung ist die Ursache für den relativ geringen Druckgradienten von nur  $48,9 \text{ bar/ms}$ . Daß die Reaktion des Endgases aber dennoch heftig ausfällt, dokumentieren die sehr deutlich sichtbaren Druckschwingungen in der Expansionsphase. Sie weisen im Bereich des Spitzendrucks beträchtliche Amplituden auf. Insgesamt läßt die Drucksteigerung von  $23,3 \text{ bar}$  jedoch nur eine Klassifizierung als mittleres Klopfen zu.

Abschließend werden noch zwei Doppelschüsse vorgestellt, die bei gleichem Luftdruck aufgenommen sind, wie die Doppelschüsse in den Abbn. 6.16 und 6.18. Jedoch liegt die Ansauglufttemperatur  $1$  bis  $1,5 \text{ K}$  und die Zylinderkopftemperatur  $2$  bis  $3 \text{ K}$  höher. Insgesamt zeigen sich für beide Doppelschüsse sehr ähnliche Flammenfront- (Abbn. 6.20 und 6.22) und Druckverläufe (Abbn. 6.21 und 6.23). Wegen der unter diesen Bedingungen äußerst heftigen und schnellen Reaktion des Endgases, wird einerseits der Aufnahmezeitpunkt der ersten Aufnahme vorverlegt und andererseits das Zeitintervall zwischen den Aufnahmen auf  $10 \mu\text{s}$  ( $0,06^\circ \text{ KW}$ ) verkürzt.

Die erste Aufnahme des in Abb. 6.20 dargestellten Doppelschusses liegt  $6,0^\circ \text{ KW n OT}$ . Man sieht einen sehr großen sichelförmigen Endgasbereich, der sich über nahezu die halbe Zylindermantelfläche erstreckt. Links an der Zylinderwand, im Bereich der waagrecht Symmetrieachse des Zylinders, befindet sich ein großer Bereich sehr hoher Fluoreszenzintensität. Hier sind keine exothermen Zentren an der Brennraumwand erkennbar. Direkt darüber, im Bereich geringerer Intensitäten, sieht man einen großen Hot Spot direkt an der Zylinderwand. Der vor ihm liegende Bereich geringerer Fluoreszenzintensität ist von sehr kleinen Reaktionszonen durchsetzt. Diese weisen auf eine Reaktionsform hin, die der einer thermischen Explosion sehr nahe kommt. Die reguläre Flammenfront zeigt für diesen Zyklus die erwartete stark gefaltete Gestalt, die auf turbulente Verbrennung zurückzuführen ist. Für die mittlere Geschwindigkeit der regulären Flammenfront ergibt sich bis zum Zeitpunkt der ersten Aufnahme ein Wert von ca.  $13 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Mit Hilfe der zweiten Aufnahme lassen sich für den Hot Spot an der Zylinderwand Flammenfrontgeschwindigkeiten bestimmen, die im Bereich von  $400$  bis  $940 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  liegen. Die zweite Aufnahme unterstreicht die Anzeichen für eine Reaktionsform, die der thermischen Explosion ähnelt. Sie ist in denselben Bereichen von fluoreszenzlosen Kleinstzentren durchsetzt wie die erste Aufnahme. Die durch die Expansion des reagierenden Endgases verursachte Umkehr der Flammenausbreitung erreicht in diesem Fall Geschwindigkeiten von  $100$  bis  $260 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Bei den vier kleinen, scheinbar fluoreszierenden „Inseln“ im Verbrannten handelt es sich um ortsfeste Partikel wie sich leicht aus den beiden Aufnahmen der Abb. 6.20 entnehmen läßt. Der

Druckverlauf (Abb. 6.21) unterstützt ebenfalls die These einer thermischen Explosion durch die insgesamt sehr schlanke Form des Druckverlaufs mit steilen Gradienten. Die Druckerhöhung  $\Delta p$  durch die Selbstzündungsreaktion beträgt 31,4 bar mit einem Gradienten  $\dot{p}$  von 98,7 bar/ms. Dieser Druckanstieg geht 3,43 ms n ZZP direkt ohne vorherige Expansionsphase aus dem bis dahin „normal“ verlaufenden Druckverlauf hervor. Er erreicht den Spitzendruck von 65,8 bar 3,75 ms n ZZP und zeigt äußerst heftige Schwingungen mit anfänglichen Amplituden von über 10 bar. Die Druckspitzen betragen dabei 63,9, 61,4, 55,7 und 50,0 bar. Der sehr heftige Umsatz wird auch dadurch dokumentiert, daß das Druckniveau in der anschließenden Gaswechselphase scheinbar negativ ist. Dies ist auf den Thermoschock zurückzuführen, dem die Druckaufnehmermembran ausgesetzt ist.

Die in Abb. 6.22 gezeigte Situation ist 6,6° KW n OT aufgenommen, 0,6° KW später als in Abb. 6.20. Sie zeigt ebenfalls einen sehr großen sichelförmigen Endgasbereich, der allerdings weniger weit reicht, als der in Abb. 6.20. Man sieht ebenfalls im Bereich der waagrechten Symmetrieachse starke Fluoreszenzintensität, die insbesondere zur Brennraumwand hin stark abnimmt. Direkt an der Wand sind mehrere exotherme Zentren zu sehen. Im oberen Bereich am Bildrand zeigt sich wieder das scheckige Muster, das auf die Reaktionsform, die der einer thermischen Explosion ähnelt, zurückzuführen ist. Die reguläre Flammenfront zeigt als rechtsseitige Begrenzung des Endgasbereichs wieder die erwartete gefaltete Gestalt. Ihre mittlere Ausbreitungsgeschwindigkeit bis zum Zeitpunkt der ersten Aufnahme liegt zwischen 13 und 15 m·s<sup>-1</sup>. Zur Bestimmung von Flammenfrontgeschwindigkeiten eignen sich die Hot Spots an der Zylinderwand sowie der gerade entstehende Hot Spot im Bereich der sehr hohen Fluoreszenzintensität direkt unterhalb der waagrechten Symmetrieachse. Für die Hot Spots an der Zylinderwand erhält man Flammenfrontgeschwindigkeiten von 340 bis 470 m·s<sup>-1</sup>, für den Hot Spot im Zentrum der sehr hohen Intensität ca. 760 m·s<sup>-1</sup>. Das Zurückdrängen der regulären Flammenfront geschieht hier mit maximal 100 m·s<sup>-1</sup>.

Der zugehörige Druckverlauf (Abb. 6.23) ist ebenfalls von sehr schlanker Gestalt und weist in der Expansionsphase noch heftigere Oszillationen auf als der vorherige Zyklus. Die Schwingungen bleiben sogar bis in den Bereich von 30 bis 40 bar hinein erhalten. Der Spitzendruck  $p_{max}$  von 68,4 bar liegt noch höher als in Abb. 6.20, tritt aber mit 3,81 ms n ZZP geringfügig später auf. Der Druckanstieg erfolgt von einem leichten Plateau aus, das ein Druckniveau von 32,3 bar besitzt und 3,18 ms n ZZP auftritt. Von hier aus wird der Spitzendruck mit einem Druckanstieg von  $\Delta p = 36,1$  bar mit einem Gradienten von 75,8 bar/ms erreicht. Der Druckanstieg klassifiziert diesen Zyklus als heftig klopfenden, was vom Höreindruck untermauert wird. Das während der Gaswechselphase herrschende Druckniveau bewegt sich allerdings im üblichen Rahmen, so daß nicht auf außergewöhnlich hohen Wärmeeintrag in die Druckaufnehmermembran geschlossen werden kann.

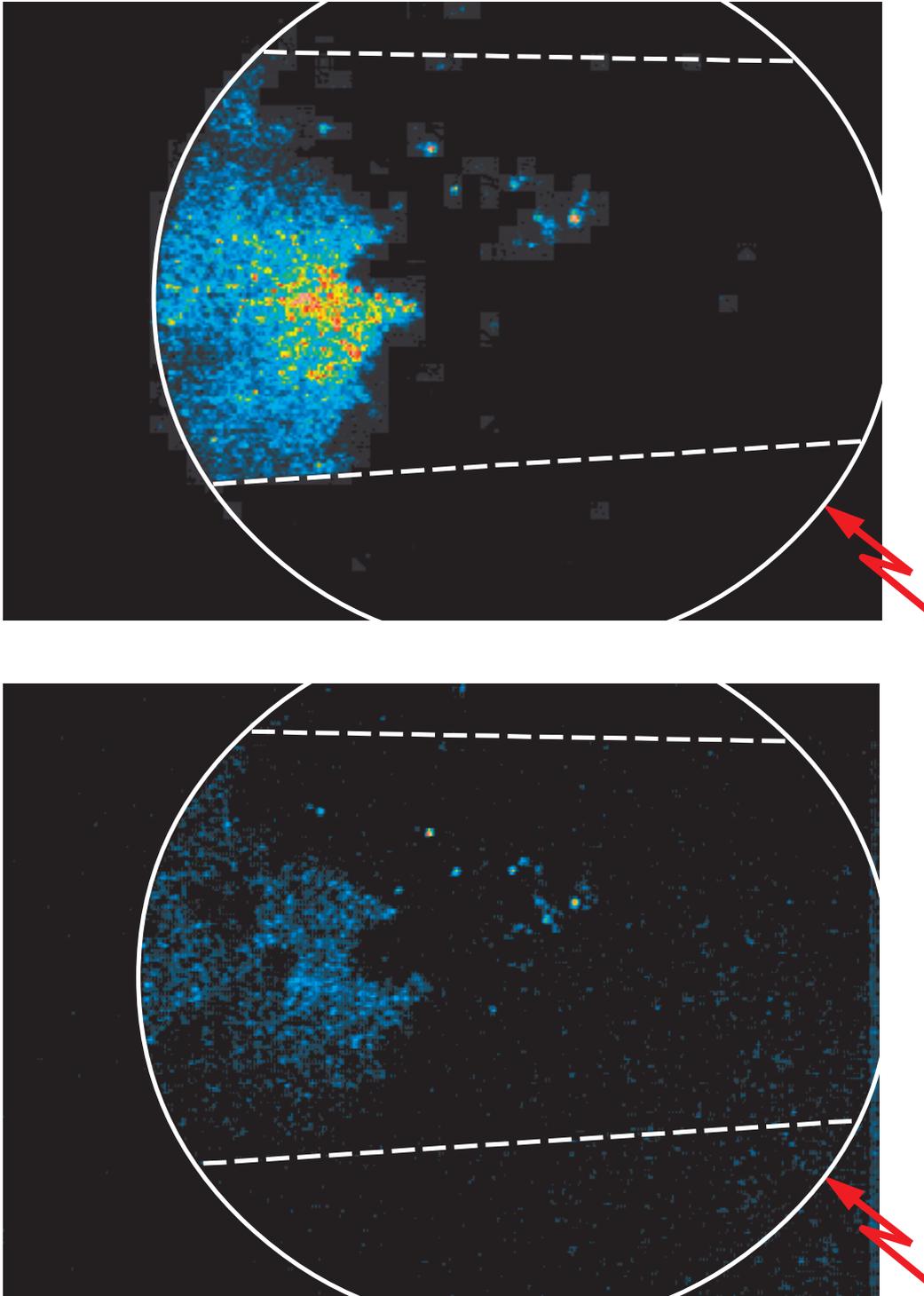


Abbildung 6.8: 2D-Doppelpuls-LIF von Formaldehyd; oberes Bild:  $12,0^\circ$  KW n OT; unteres Bild:  $400 \mu\text{s}$  später ( $14,4^\circ$  KW n OT)

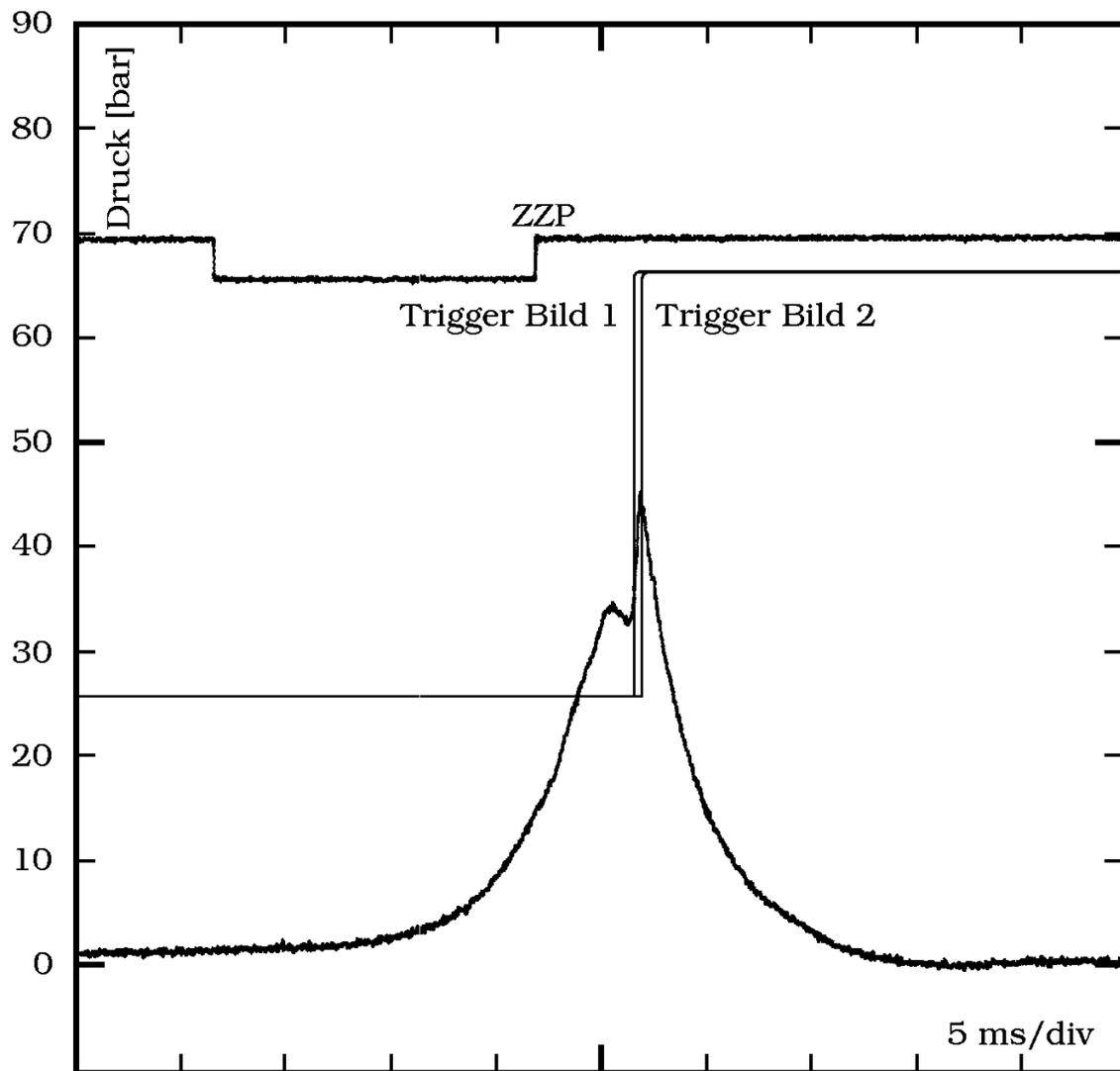


Abbildung 6.9: Druckverlauf zu Abb. 6.8

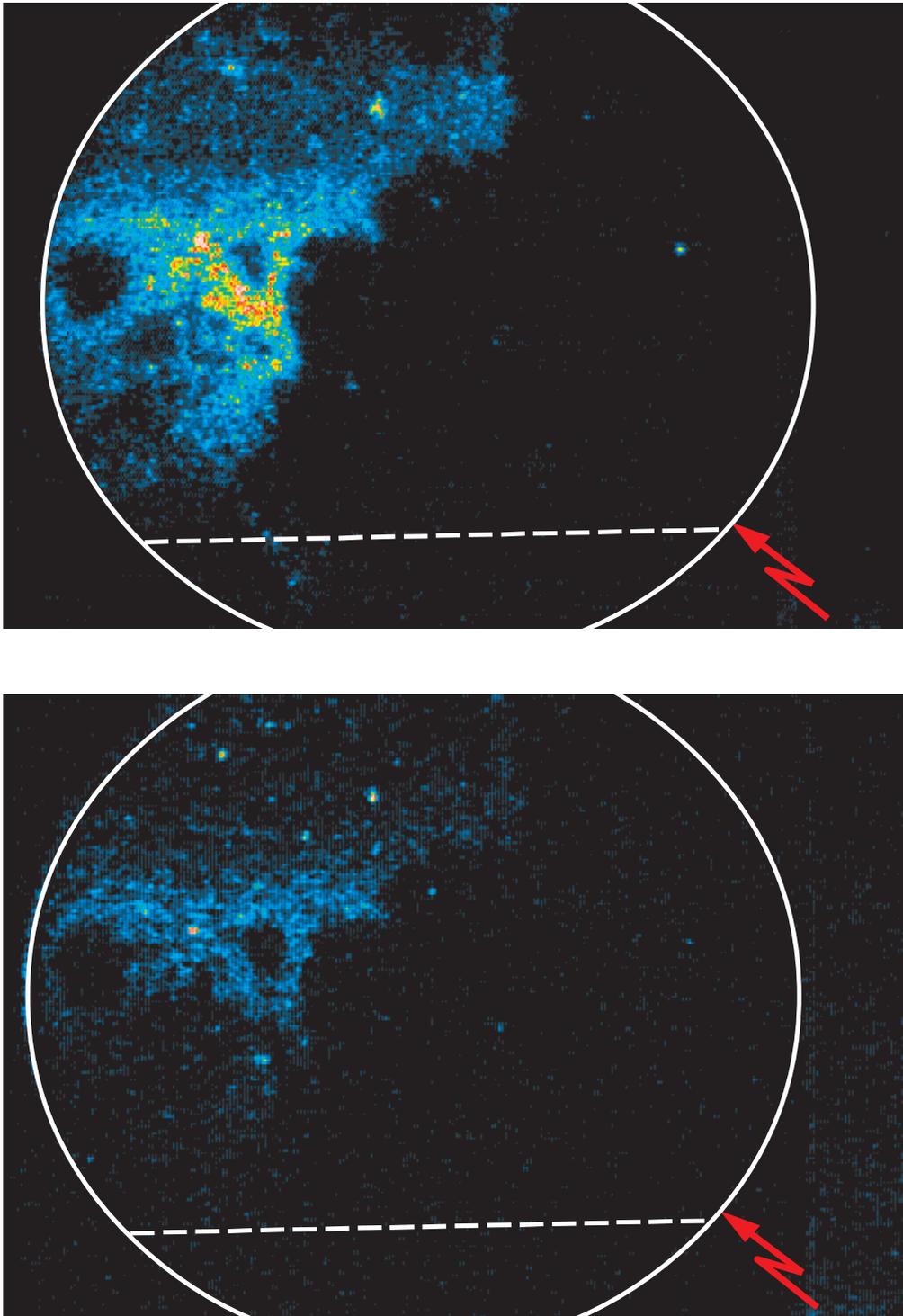


Abbildung 6.10: 2D-Doppelpuls-LIF von Formaldehyd; oberes Bild:  $9,6^\circ$  KW n OT; unteres Bild:  $25 \mu\text{s}$  später ( $9,75^\circ$  KW n OT)

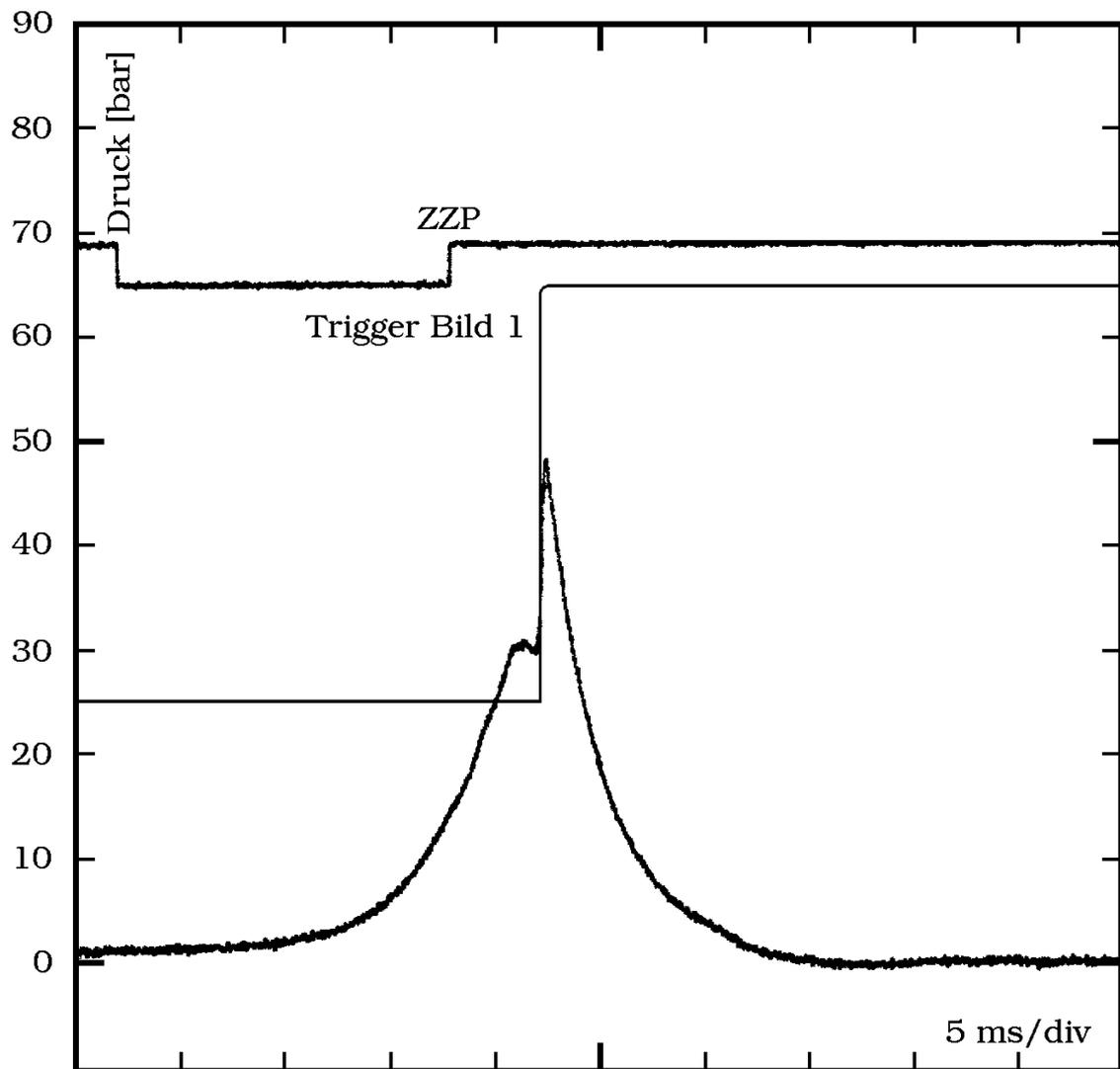


Abbildung 6.11: Druckverlauf zu Abb. 6.10

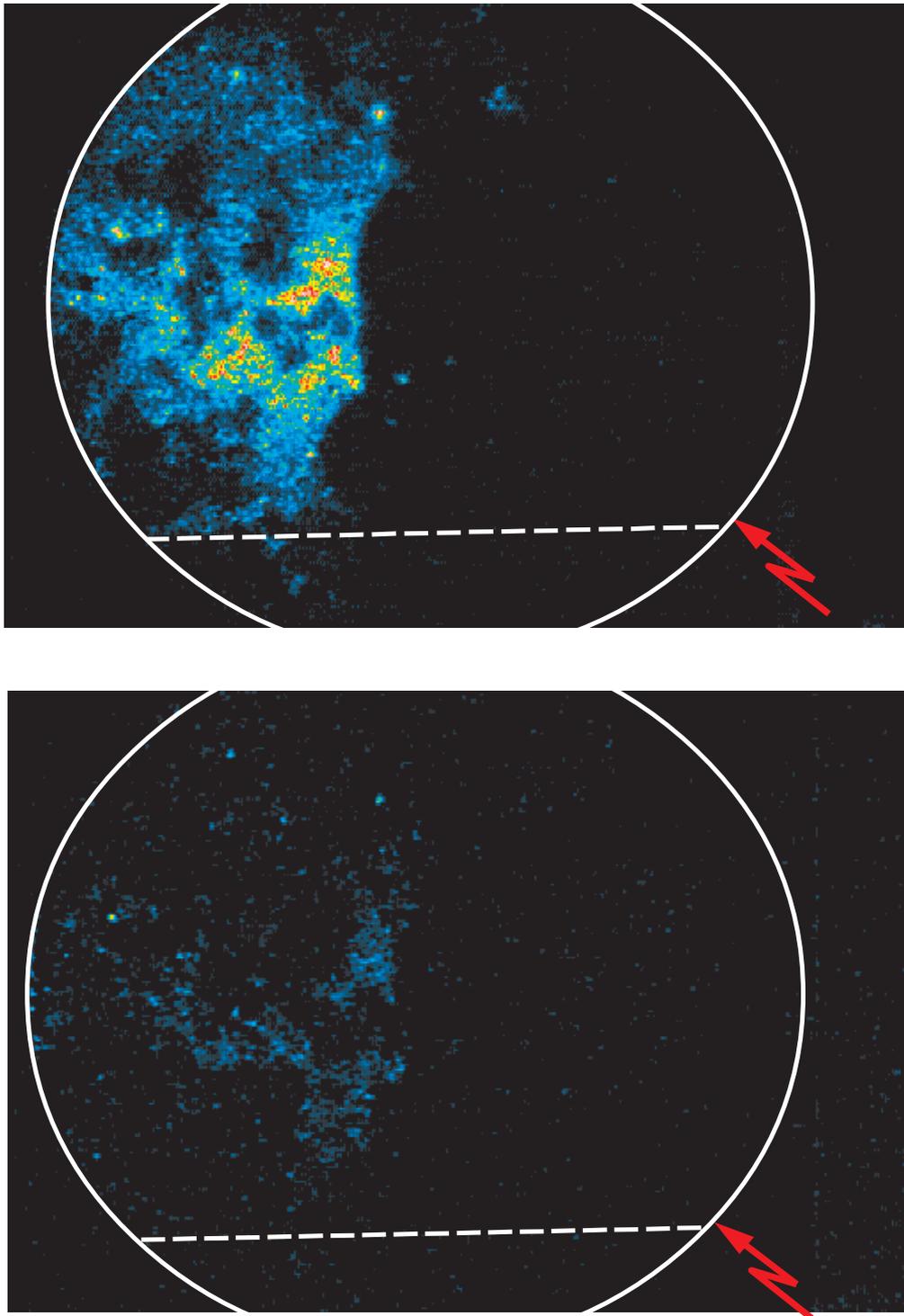


Abbildung 6.12: 2D-Doppelpuls-LIF von Formaldehyd; oberes Bild:  $9,6^\circ$  KW n OT; unteres Bild:  $50 \mu\text{s}$  später ( $9,9^\circ$  KW n OT)

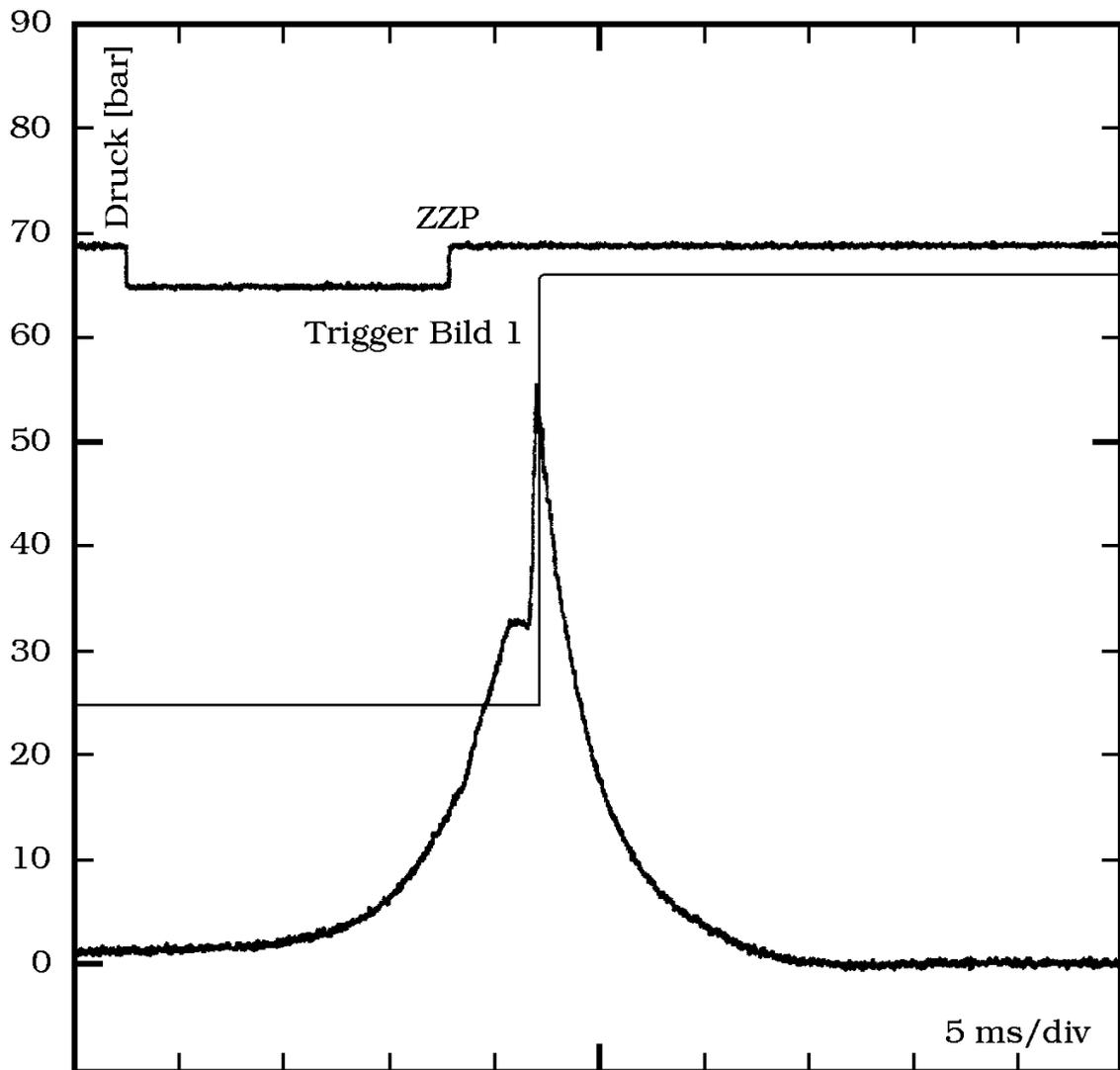


Abbildung 6.13: Druckverlauf zu Abb. 6.12

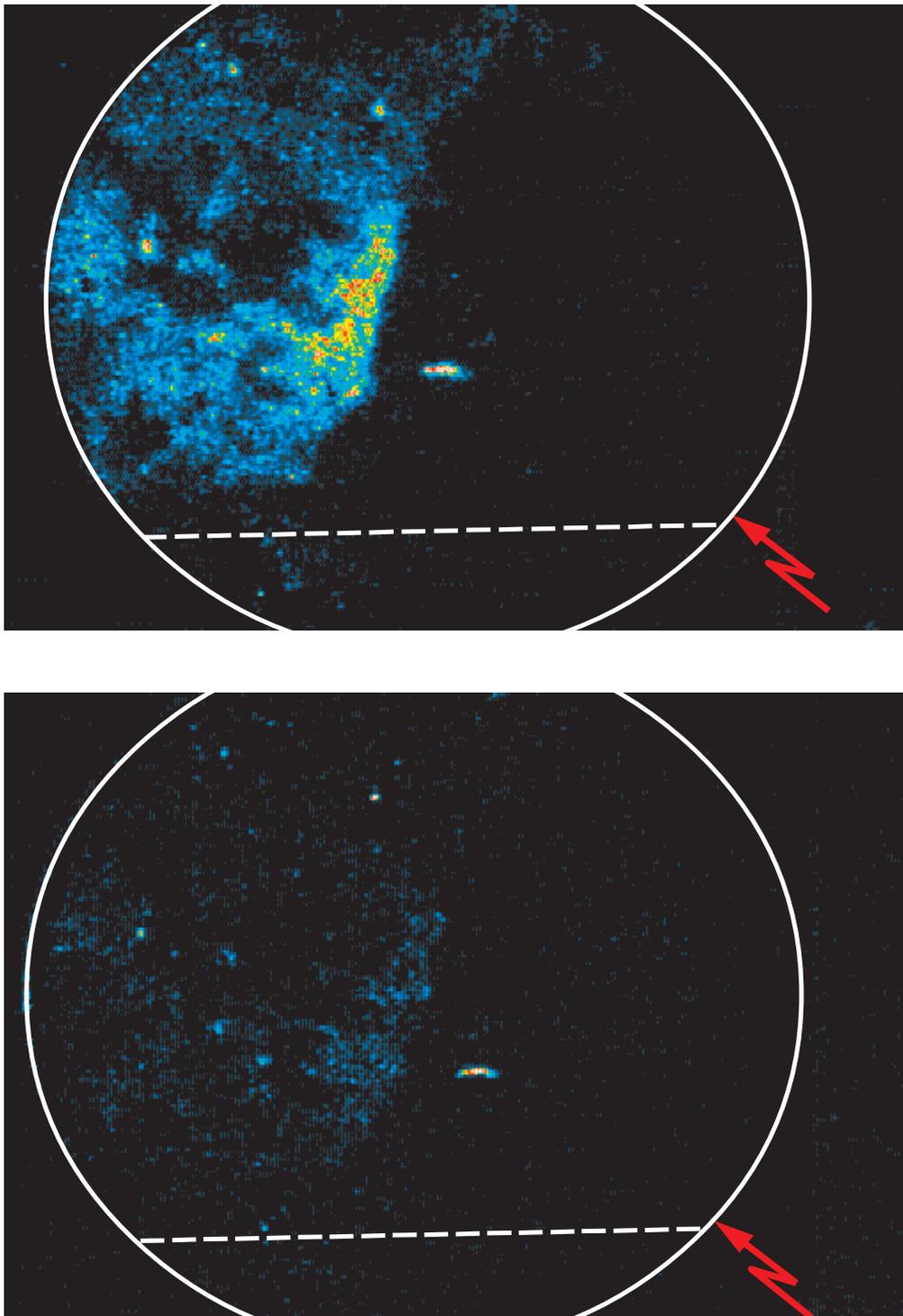


Abbildung 6.14: 2D-Doppelpuls-LIF von Formaldehyd; oberes Bild:  $9,6^\circ$  KW n OT; unteres Bild:  $50 \mu\text{s}$  später ( $9,9^\circ$  KW n OT)

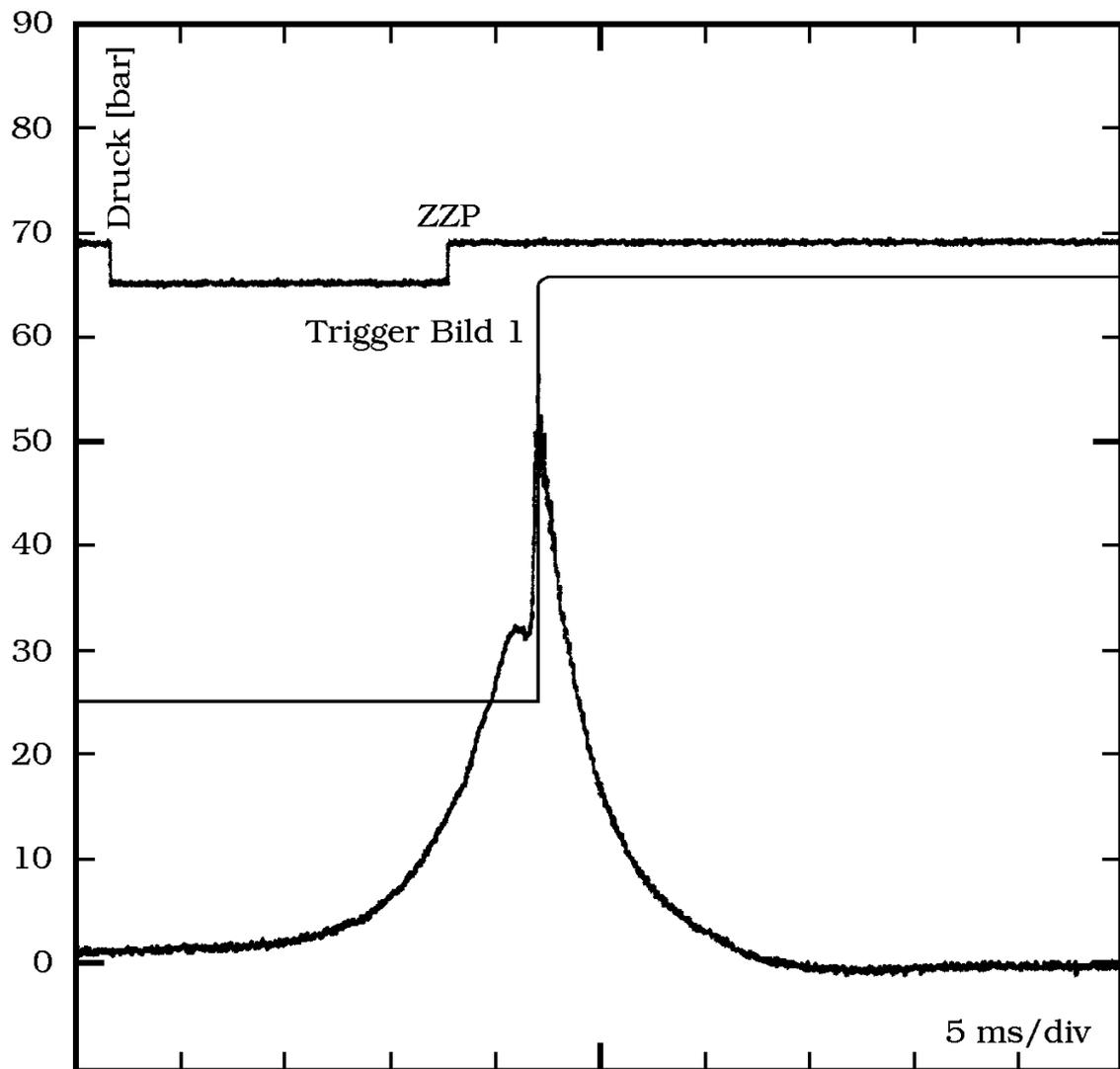


Abbildung 6.15: Druckverlauf zu Abb. 6.14

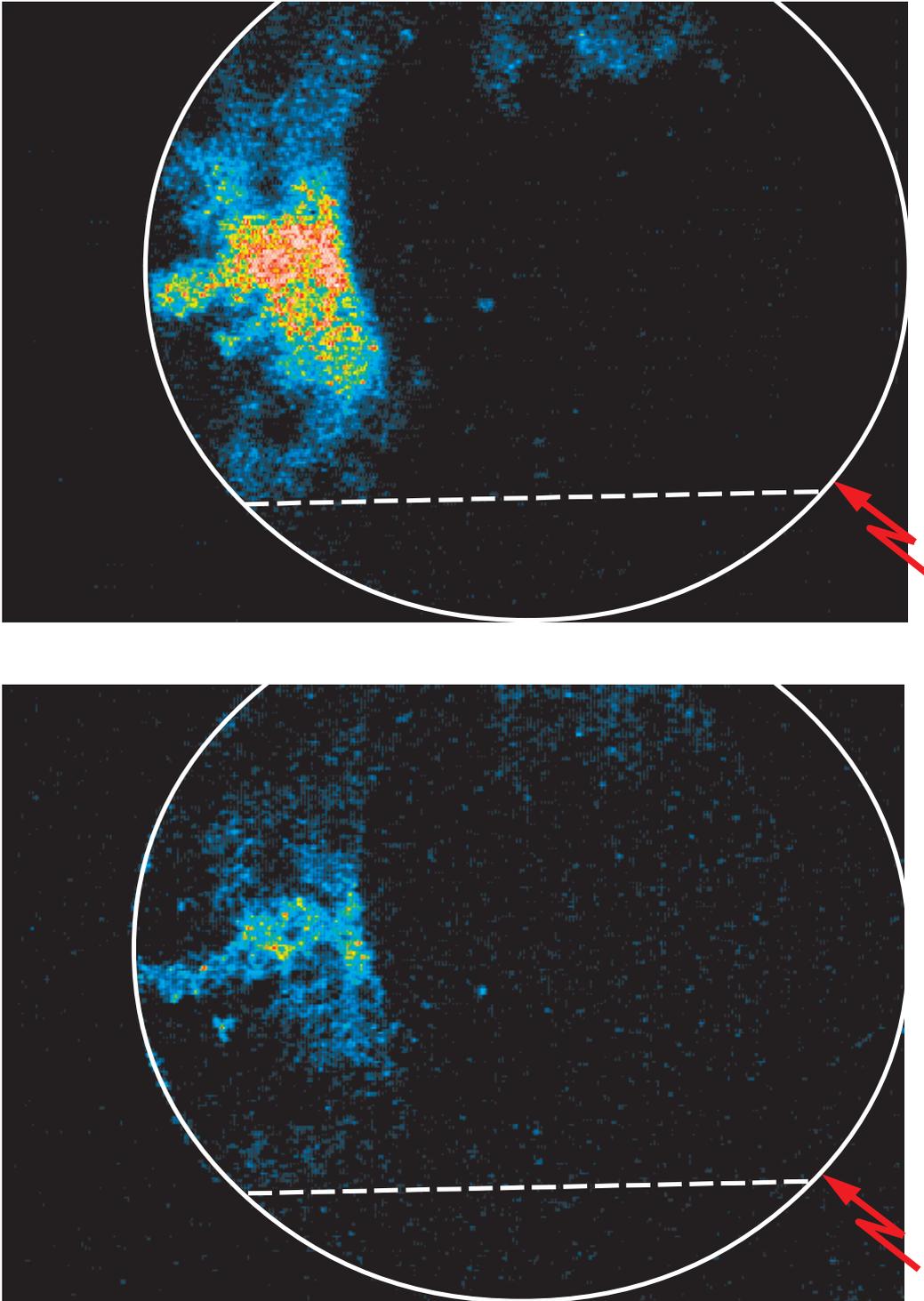


Abbildung 6.16: 2D-Doppelpuls-LIF von Formaldehyd; oberes Bild:  $9,6^\circ$  KW n OT; unteres Bild:  $25 \mu\text{s}$  später ( $9,75^\circ$  KW n OT)

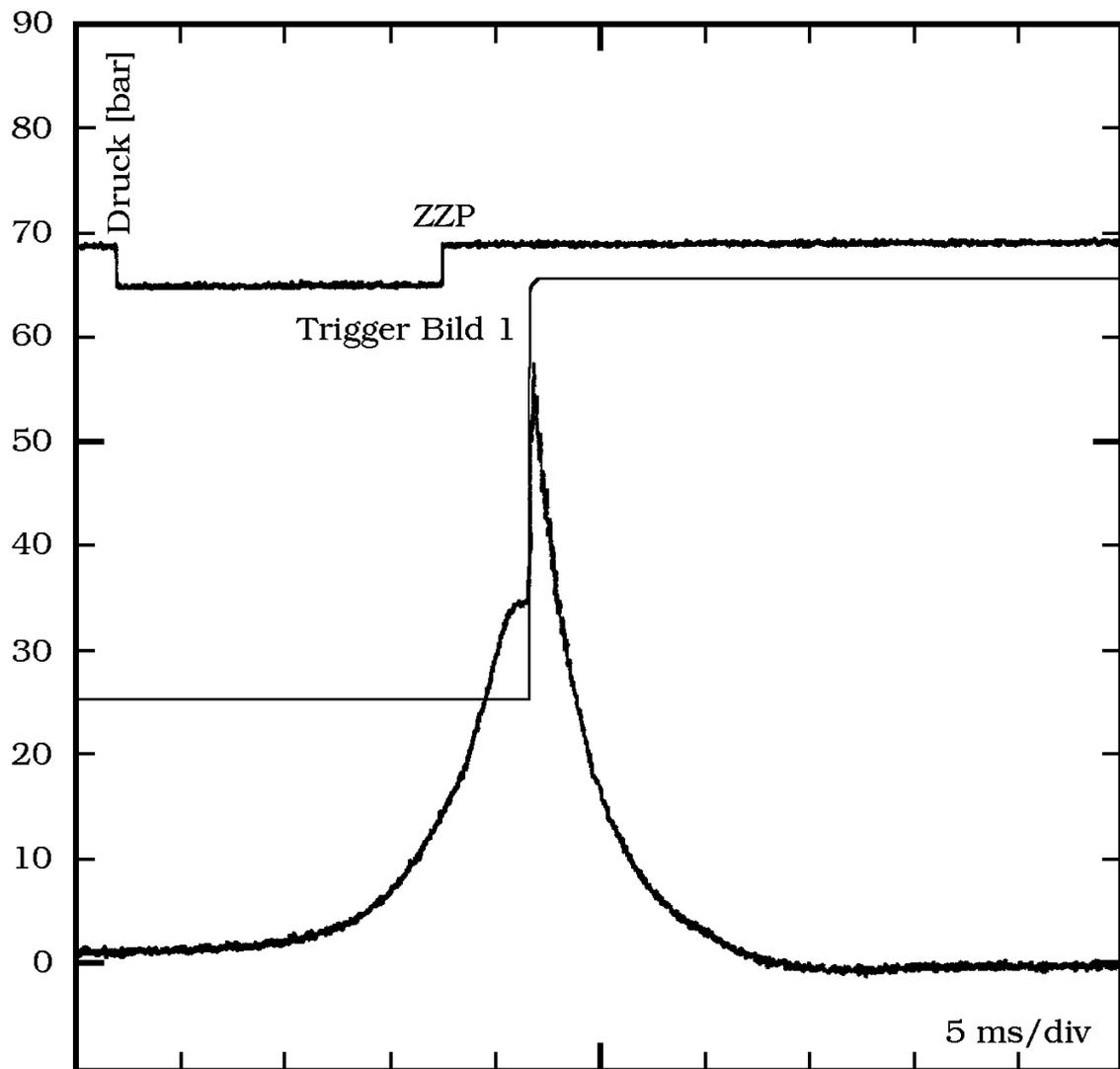


Abbildung 6.17: Druckverlauf zu Abb. 6.16

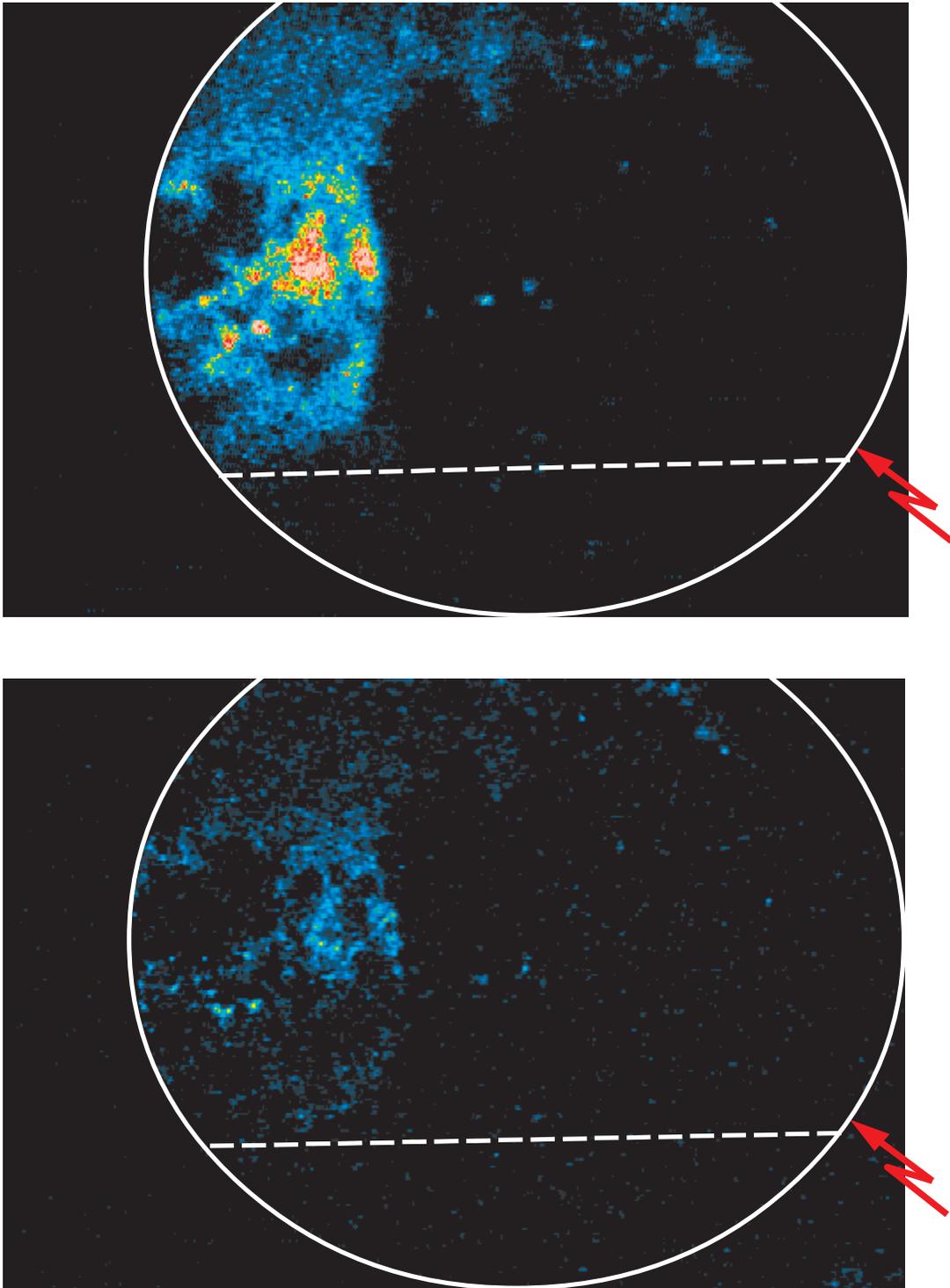


Abbildung 6.18: 2D-Doppelpuls-LIF von Formaldehyd; oberes Bild:  $9,6^\circ$  KW n OT; unteres Bild:  $25 \mu\text{s}$  später ( $9,75^\circ$  KW n OT)

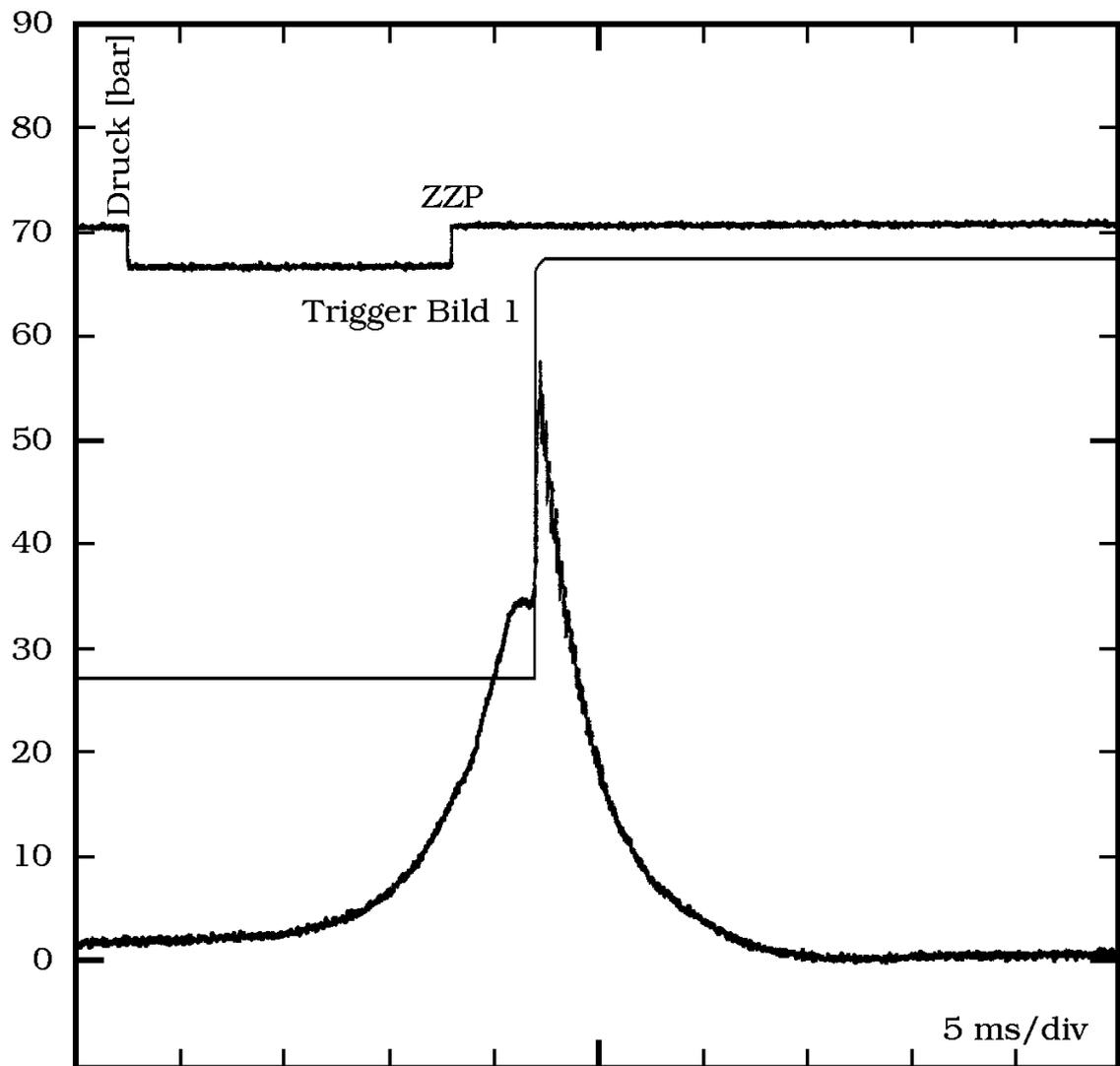


Abbildung 6.19: Druckverlauf zu Abb. 6.18

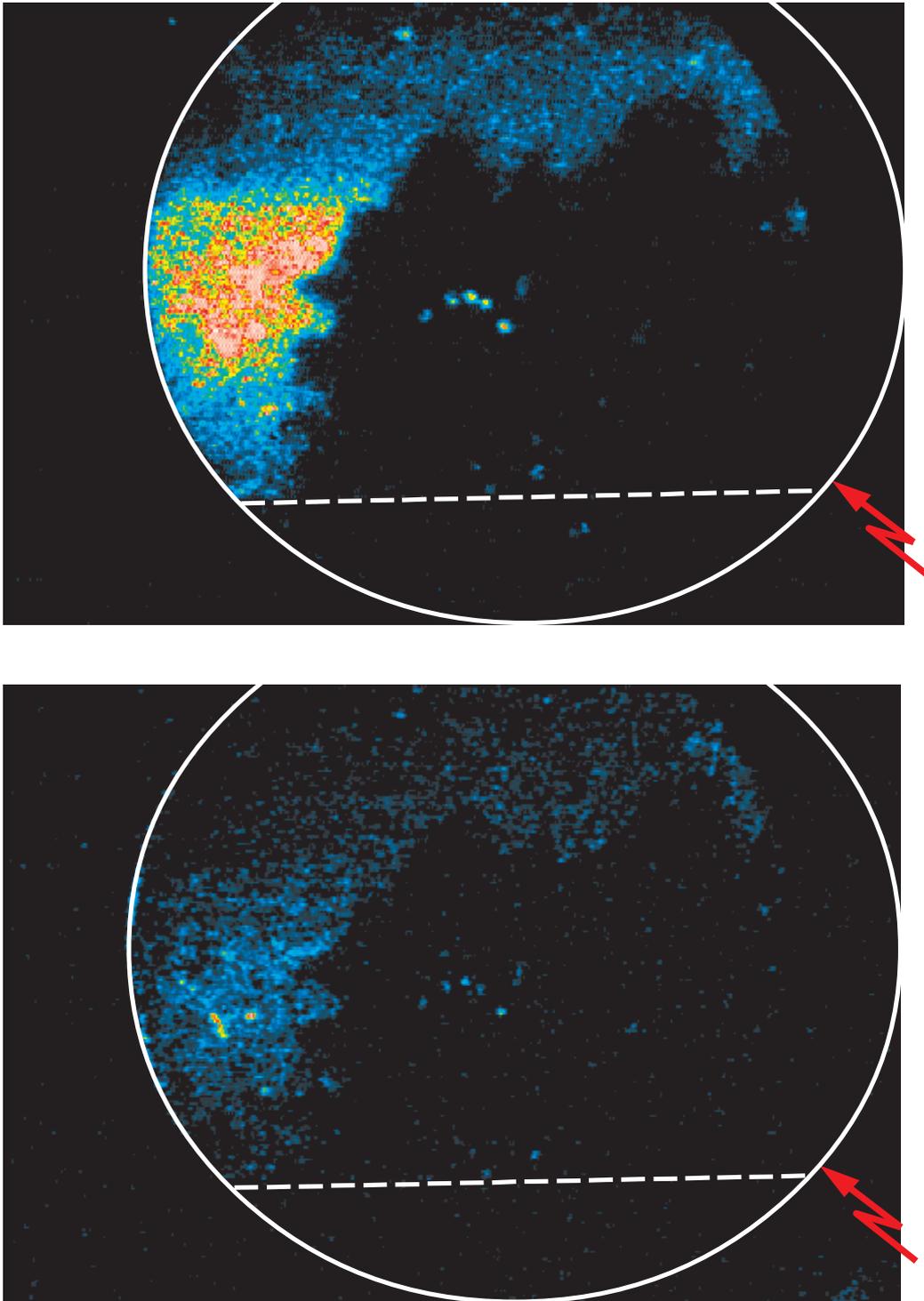


Abbildung 6.20: 2D-Doppelpuls-LIF von Formaldehyd; oberes Bild:  $6,0^\circ$  KW n OT; unteres Bild:  $10 \mu\text{s}$  später ( $6,06^\circ$  KW n OT)

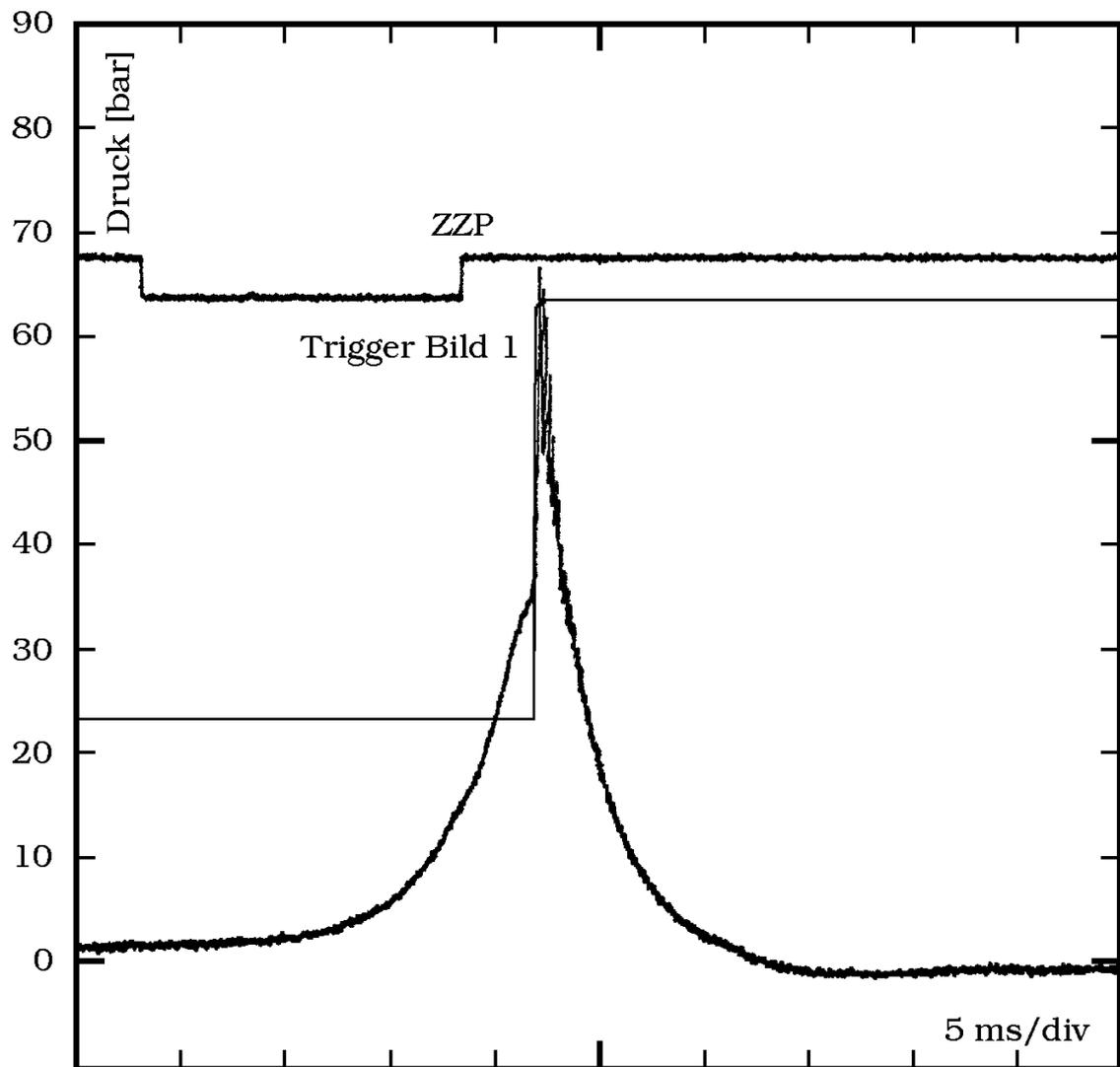


Abbildung 6.21: Druckverlauf zu Abb. 6.20

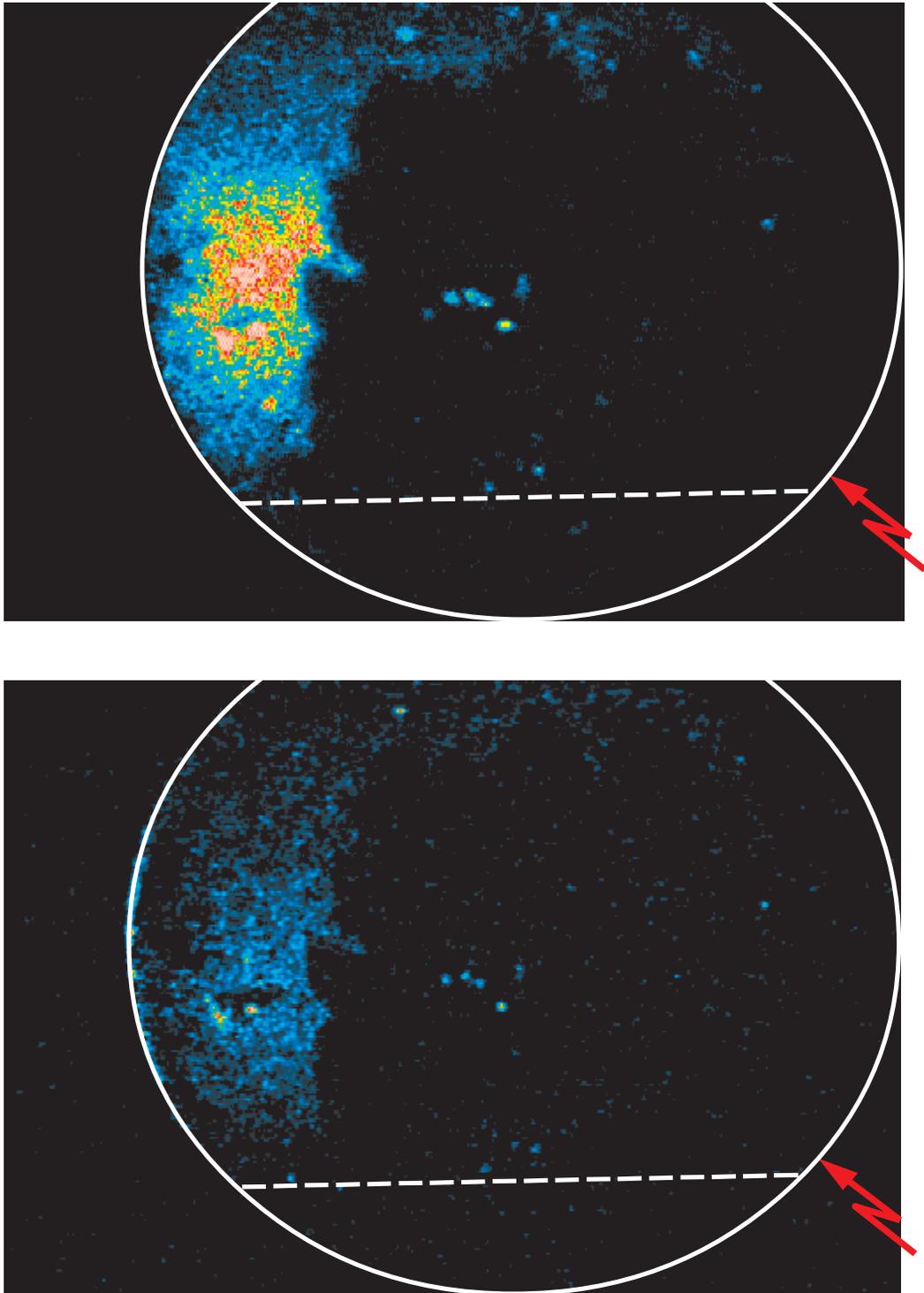


Abbildung 6.22: 2D-Doppelpuls-LIF von Formaldehyd; oberes Bild:  $6,6^\circ$  KW n OT; unteres Bild:  $10 \mu\text{s}$  später ( $6,66^\circ$  KW n OT)

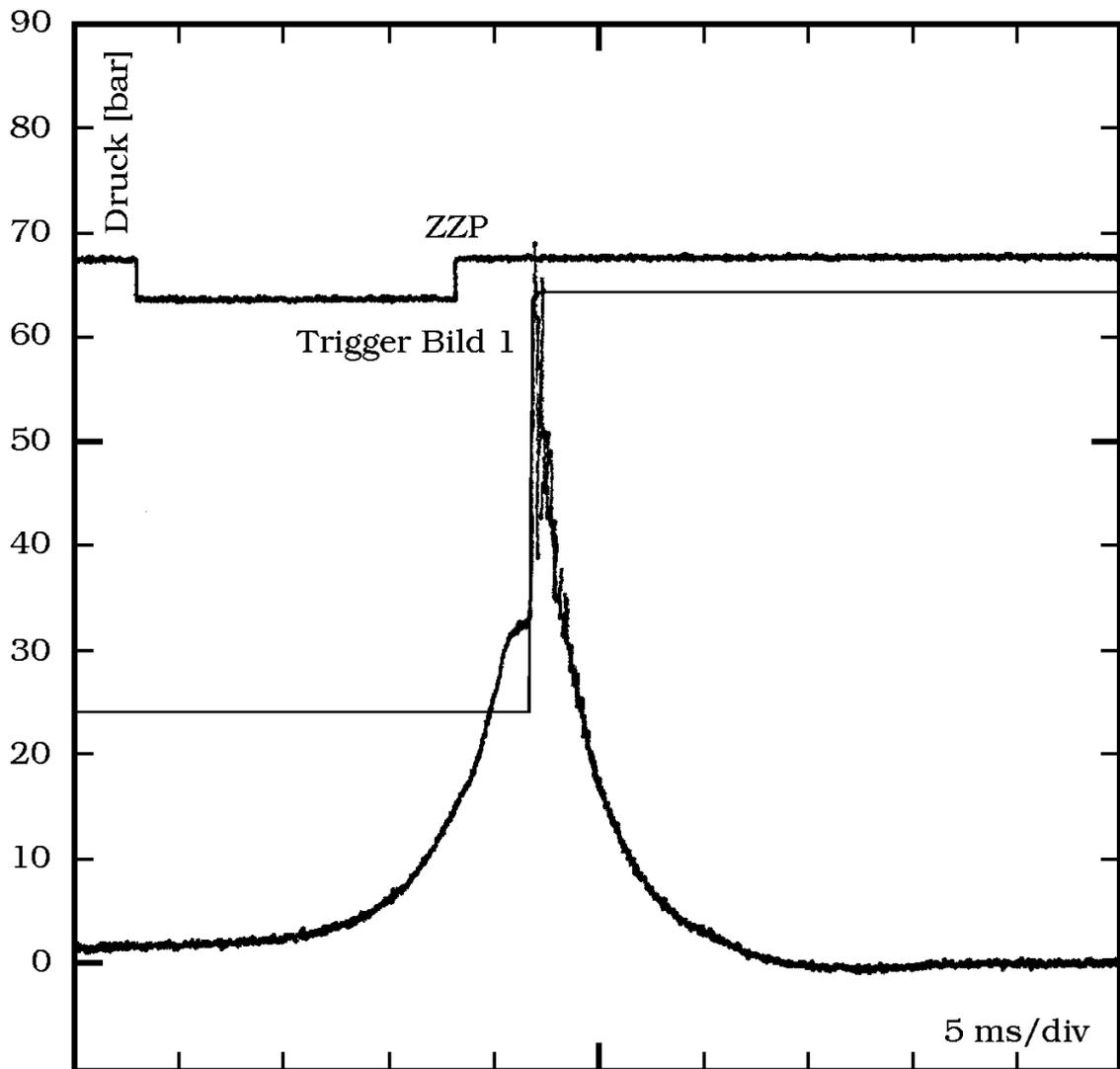


Abbildung 6.23: Druckverlauf zu Abb. 6.22

### 6.3 Diskussion

Die vorgestellten Ergebnisse stammen aus mehreren Serien von Versuchsläufen. Dabei werden die Versuchsbedingungen nach und nach so verändert, daß immer heftigeres Klopfen auftritt. Mit steigender Klopfheftigkeit wird insbesondere mit schweren Schäden an den Glasbauteilen gerechnet bzw. deren Zerstörung erwartet. Es zeigt sich jedoch, daß lediglich die Quarzringe gefährdet sind und gelegentlich durch Ribbildung in klopfendem Betrieb zerstört werden. Das Abschlußfenster zeigt nur im Bereich gegenüber der Zündkerze ein schuppiges Muster kleinster Risse, die sich ca. 3 bis 5 mm unter der Oberfläche befinden, die dem Brennraum zugewandt ist. Der Kolben weist keine Schäden auf. Es hat sich gezeigt, daß bei einer Drehzahl von  $1.000 \text{ min}^{-1}$  ein ZZP von  $16^\circ \text{ KW v OT}$  für diesen Motor genügt, um leicht klopfenden Betrieb zu erhalten. Dabei wird die Zylinderkopftemperatur auf  $60^\circ \text{ C}$  und die Ansauglufttemperatur auf  $21$  bis  $22^\circ \text{ C}$  gehalten. Für stärkeres Klopfen wird die Zylinderkopftemperatur auf mindestens  $65^\circ \text{ C}$  und die Ansauglufttemperatur auf  $22$  bis  $23,5^\circ \text{ C}$  angehoben. Unterstützend wirkt hierbei ein um ca. 20 mbar höherer Luftdruck. Eine weitere Vorverlegung des ZZPs gestattet es nicht mehr, langsam in den Bereich größerer Klopfheftigkeit hineinzufahren, weshalb der ZZP beibehalten wird.

Trotz der theoretisch symmetrischen Strömung der Schnürle-Umkehrspülung beim Gaswechsel bleibt bei diesem Motor ein leichter Swirl im Uhrzeigersinn (von oben gesehen). Dies zeigen zum einen die Gemischreste am oberen Bildrand bzw. das völlige Fehlen derselben im Bereich der unteren Lichtschnittkante, zum anderen ist diese Bewegung am laufenden Motor mit dem bloßen Auge „integral“ beobachtbar. Diese Asymmetrie rührt von nicht identischer Steuerkantenlage der Überströmkanäle oder leicht unsymmetrischen Überströmkanälen her. Einer der Überströmkanäle ist mit einer Bohrung versehen, die zu einer Kammer mit ca. 0,5 l Rauminhalt führt. Darin ist ein Ritzel für einen Getriebeanschluß untergebracht. Trotz sorgfältigen Verschließens dieser Bohrung bleibt eine leichte Asymmetrie erhalten, die sich nun lediglich mit der oben erwähnten ungleichen Steuerkantenlage erklärt werden kann. Aufgrund des flachen Brennraums und der nahezu strömungslosen Zylinderladung werden bei leicht klopfenden Zyklen bis zum Klopfbeginn nur mittlere Flammengeschwindigkeiten von  $10$  bis  $12 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  (siehe auch [68]) erreicht. Bei heftigem Klopfen gehen mittlere Flammengeschwindigkeiten von  $13$  bis  $16 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  voraus. Für nicht-klopfende Zyklen werden in [6] ebenfalls Flammengeschwindigkeiten von  $10$  bis  $12 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  angegeben.

Eine Tumble-Strömung bzw. daraus resultierende dissipierte Kleinstwirbel sind weder unter klopfenden noch unter nicht-klopfenden Bedingungen detektierbar. Die größten möglichen Wirbel hätten nach [18] einen Durchmesser von etwa  $0,2 \times$  Kompressionshöhe, also ca.  $0,8 \text{ mm}$ . Trügen diese die Flamme über oder unter dem Lichtschnitt in das Endgas, das vor der regulären Flammenfront liegt, müßte man im Bereich des Flammenfrontverlaufs auf der Endgasseite kleine Hot Spots mit einem Abstand von ca.  $0,5 \text{ mm}$  zur regulären Flammenfront finden. Dies ist weder unter klopfenden noch unter nicht-klopfenden Bedingungen [6] der Fall. Deshalb kann davon ausgegangen werden, daß keine tumble-förmige „Restströmung“ vorhanden ist.

Betrachtet man den ersten vorgestellten Doppelschuß (Abb. 6.8), so zeigt der zugehörige Druckverlauf (Abb. 6.9), daß man diesen Zyklus durchaus als sogenannten „spät klopfenden“ bezeichnen kann. Verglichen mit den anderen Aufnahmen liegt dieser Doppelschuß ca. 0,5 bzw. 1 ms später. Der zum Aufnahmezeitpunkt kleine Endgasbereich sowie die geringe Reaktionsgeschwindigkeit erklären den niedrigen Spitzendruck, der aus der Klopfreaktion resultiert. Die geringe Reaktionsgeschwindigkeit zeigt sich insbesondere durch deutlich sichtbare Gemischreste, die in der zweiten Aufnahme immer noch vorhanden sind. Trotz der relativ langsamen Verbrennung nach der Selbstzündung zeigt sich in diesem Zyklus, daß ein Intervall von  $400 \mu\text{s}$  unter „normal“ klopfenden Bedingungen zu lang ist, um in der zweiten Aufnahme eine Phase während des Klopfens, also sich ausbreitender exothermer Zentren, festzuhalten. Abhängig von der Heftigkeit des Klopfens werden Verzögerungsintervalle von 50 bis  $10 \mu\text{s}$  benötigt, wobei  $10 \mu\text{s}$  immer noch zu lang sein können wie die Ultra-Hochgeschwindigkeitsaufnahmen in [68] zeigen.

Insgesamt sind die in der Brennraummitte detektierten Fluoreszenzintensitäten der ersten Aufnahmen der Abbn. 6.16, 6.18, 6.20 und 6.22 in einem größeren Bereich auf sehr hohem Niveau als in denen der Abbn. 6.12, 6.14 und 6.10. In den jeweils zweiten Aufnahmen sieht man mehr kleine isolierte Hot Spots, die in noch deutlicher fluoreszierenden Bereichen eingebettet sind als die in den Abbn. 6.12 und 6.14. Das läßt sich mit dem stark verkürzten Intervall zwischen den beiden Aufnahmen erklären. Daß mit dieser Maßnahme eine qualitative Verbesserung der zweiten Aufnahme erreicht wird, läßt ein Vergleich der ersten Doppelschüsse aus Abb. 6.8 ( $\Delta t = 400 \mu\text{s}$ ) und Abb. 6.10 ( $\Delta t = 25 \mu\text{s}$ ) erwarten.

Die Schwankungen in der Klopfheftigkeit können mehrere Ursachen haben, die letztendlich auf statistische Schwankungen in der Turbulenz der Ansaugströmung des Motors zurückzuführen sind. Diese haben z. B. trotz dreier Spülzyklen erheblichen Einfluß auf den Restgasgehalt der zu verbrennenden Ladung sowie auf die Vermischung von Rest- und Frischgas. Die Vermischung beeinflusst wiederum die Temperaturverteilung im Brennraum vor der Zündung. Dies hat nun wieder, ebenso wie die Gasbewegung selbst, Einfluß auf die Flammenfront- bzw. Brenngeschwindigkeit. Steigen letztere, so erhält man in kürzerer Zeit nach dem ZZP ein höheres Druckniveau, was im bis dahin unverbrannten Endgas ein höheres Temperaturniveau induziert und damit Vorreaktionen im Gemisch früher und/oder schneller ablaufen läßt. Dies führt zu erhöhter Klopfneigung bzw. -heftigkeit. In [130] und [131] wird mit Hilfe von CARS-Temperaturmessungen im Endgas (unmittelbar vor Klopfbeginn) festgestellt, daß dieses in klopfenden Zyklen in der späten Kompressionsphase immer heißer ist (mindestens  $100 \text{ K}$  [130]) als bei nicht-klopfenden Zyklen zur selben Zeit. Dieses erhöhte Temperaturniveau wird zum einen einer höheren Brenngeschwindigkeit vor dem Klopfen zugeschrieben, zum anderen den dadurch induzierten Vorreaktionen. Beides führt in der Folge zu höherer Klopfneigung [130]. Diese Beobachtungen lassen sich durch die in den Abbn. 6.12 bis 6.22 dargestellten Zyklen bestätigen. Die mittleren Geschwindigkeiten der regulären Flammenfronten nehmen mit steigender Heftigkeit von ca.  $10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  (Abbn. 6.10 bis 6.14) auf ca.  $14 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  (Abbn. 6.16 bis 6.22) zu. Die angegebenen Druckgradienten zeigen dies noch deutlicher. Sie steigen von ca.

40 bar/ms (Abb. 6.10) bis auf ca. 99 bar/ms (Abb. 6.22).

Die Doppelschüsse der Abbn. 6.12 und 6.14 sind unter denselben Motorbedingungen aufgenommen und zeigen nahezu identische Zustände der Verbrennungsvorgänge. Zur Erklärung der dennoch vorhandenen Unterschiede lassen sich die in [130, 132, 133] gemachten Beobachtungen und gefolgerten Schlüsse heranziehen. Beide Zyklen sind an der Obergrenze des Bereiches für mittleres Klopfen klassifiziert. In der ersten Aufnahme von Abb. 6.12 sieht man, daß die reguläre Flammenfront im Vergleich zur ersten Aufnahme von Abb. 6.14 etwas weiter fortgeschritten ist. Dies wird durch die Tatsache untermauert, daß das erste lokale Druckmaximum in Abb. 6.13 mit 32,6 bar um 1 bar höher liegt und zudem um 0,26 ms früher auftritt als in Abb. 6.15. Ähnliche Verhältnisse trifft man bei der Betrachtung der absoluten Druckmaxima an. Im Zyklus der Abb. 6.13 wird ein Spitzendruck von 55,0 bar erreicht. Dieser tritt jedoch 0,16 ms früher auf als der Spitzendruck des Zyklus' aus Abb. 6.15. Der mit 47,9 bar/ms höhere Druckgradient aus Abb. 6.13 (43,9 bar/ms in Abb. 6.15) und das frühere Auftreten beider Druckmaxima läßt sich nun folgendermaßen erklären [130, 132, 133]: Die Klopfintensität steigt mit steigender Brenngeschwindigkeit und zwar zunächst mit der vor Auftreten des Klopfens und dann mit der während des Klopfens. Mit zunehmender Brenngeschwindigkeit vor dem Klopfen erreicht man zu gegebenen Zeitpunkten (bzw. Kurbelwinkellagen) höhere Drücke. In der Folge steigt dann das Temperaturniveau im Unverbrannten. Wird nun ein entsprechendes Temperatur-Druck-Niveau überschritten, was dann jeweils früher geschieht, setzen Vorreaktionen des Endgases ein. Diese beschleunigen ihrerseits den weiteren Umsatz. Unter geeigneten Umständen kann dies zu explosionsartigen oder detonationsartigen Reaktionen im Endgas führen. Dabei ist es nach [134] möglich, daß bis zu 40 % der Kraftstoffmasse im Rahmen der Selbstzündung umgesetzt werden. Für leichtes Klopfen werden immerhin noch rund 10 % veranschlagt.

Vergleicht man nun die Abbn. 6.12 und 6.14 mit dem Doppelschuß aus Abb. 6.10, so läßt sich diese These weiter untermauern. Die zu Abb. 6.10 gehörige Abb. 6.11 zeigt von allen drei das niedrigste Niveau beider Druckmaxima. Darüberhinaus treten sie im Vergleich jeweils zum spätesten Zeitpunkt auf. Aus Abb. 6.11 läßt sich entnehmen, daß das erste lokale Druckmaximum (aus der regulären Verbrennung) nur 30,7 bar beträgt und 3,49 ms nach dem ZZP auftritt. Dies ist 0,32 ms später als in Abb. 6.13 und 0,06 ms später als in Abb. 6.15. Das absolute Druckmaximum von 47,8 bar liegt mit einer Differenz von ca. 8 bar deutlich niedriger als in den Vergleichszyklen. Der Zeitpunkt des Auftretens liegt mit 4,60 ms nach dem ZZP ebenfalls deutlich später als in den Vergleichszyklen (4,22 ms n ZZP; 4,38 ms n ZZP). Der insgesamt langsamere Reaktionsverlauf wird auch durch den deutlich niedrigeren Druckgradienten des Spitzendrucks dokumentiert. Lediglich die bis zum Aufnahmezeitpunkt des ersten Schusses gemittelte Geschwindigkeit der regulären Flammenfront läßt für diesen Zyklus höhere Werte erwarten. Sie liegen mit ca. 11 bis 13 m·s<sup>-1</sup> auf vergleichbarem Niveau mit den Abbn. 6.12 und 6.14. Da in den Abbn. 6.12 und 6.14 bereits beträchtliche Bereiche des Endgases von der Selbstzündungsreaktion erfaßt sind, lassen sich die Geschwindigkeiten der regulären Flammenfronten nur nach unten abschätzen. Aus den jeweils ersten Aufnahmen ergeben sich Flammenfrontgeschwindigkeiten im Bereich von 9 bis

$12\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Die wahren Werte dürften allerdings noch etwas höher liegen, da bereits reagierende exotherme Zentren auf den Aufnahmen zu sehen sind. Deren Aktivität wirkt der Ausbreitung der regulären Flamme entgegen. Hier zeigt sich nun, daß sich die These zur Steigerung der Klopfintensität mit einem andersartigen, aber unter gleichen Motorbedingungen aufgenommenen Zyklus untermauern läßt. Dies soll nun mit zwei weiteren Doppelschuß-Paaren (Abbn. 6.16, 6.18 und Abbn. 6.20, 6.22) weiter abgesichert werden.

Vergleicht man die Abbn. 6.16 und 6.18 und ihre Druckverläufe (Abbn. 6.17 und 6.19) mit den oben besprochenen, so stellt man fest, daß hier zum selben Zeitpunkt der Endgasbereich in den ersten Aufnahmen sichtbar kleiner ist, d. h. mehr Volumen bereits von der Flamme erfaßt ist. Dies wird durch ein höheres erstes lokales Druckmaximum, das geringfügig später auftritt ( $3,65\text{ ms n ZZP}$ , Abb. 6.17;  $3,49\text{ ms n ZZP}$ , Abb. 6.19), unterstrichen. Die Spitzendrücke dieser Zyklen liegen jeweils um ca. 2 bar höher und treten nahezu zum selben Zeitpunkt auf. Der insgesamt schnellere Umsatz des Endgases zeigt sich vor allem in dem sehr hohen Druckgradienten ( $71,8\text{ bar/ms}$ ) des Spitzendrucks aus Abb. 6.17, aber auch mit dem deutlich niedrigeren Druckgradienten ( $48,9\text{ bar/ms}$ ) aus Abb. 6.19. Dieser liegt immer noch, z. T. sogar deutlich (Abb. 6.11), über denen der Abbn. 6.13, 6.15 und 6.11. Die Zeitspanne von 0,7 bis 0,8 ms zwischen den auftretenden Druckmaxima bleibt ebenfalls kleiner als in den vorausgegangenen Zyklen (1,0 bis 1,1 ms). Die mittleren Flammenfrontgeschwindigkeiten der regulären Flammenfronten (bis zum Zeitpunkt der ersten Aufnahme) liegen mit bis zu  $15\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  erwartungsgemäß ebenfalls höher als vorher.

Der Flammenfortschritt der regulären Flammenfront in den Abbn. 6.20 und 6.22 ist zum Zeitpunkt der Aufnahme des ersten Schusses ungefähr gleich weit wie in den ersten Aufnahmen der Abbn. 6.16 und 6.18. Der Aufnahmezeitpunkt liegt jedoch 0,6 ms (Abb. 6.20), bzw. 0,5 ms früher (Abb. 6.22). Die ersten lokalen Druckmaxima (Abb. 6.21 und Abb. 6.23) zeigen etwa gleiches Niveau wie die der Abb. 6.17 und Abb. 6.19. Sie liegen aber zeitlich etwas früher und damit gleich wie die ersten lokalen Druckmaxima der Abbn. 6.13 und 6.15. Die absoluten Druckmaxima besitzen jedoch mit 65,8 bar (Abb. 6.21) und 68,4 bar (Abb. 6.23) mit Abstand das höchste Niveau. Betrachtet man nun die Zeitpunkte des Auftretens der Spitzendrücke und deren zugehörige Druckgradienten, so sieht man, daß sie rund eine halbe Millisekunde früher liegen als alle anderen Spitzendrücke. Ihre zugehörigen Druckgradienten liegen ebenfalls deutlich über denen der anderen Zyklen. Die rapide Beschleunigung des Umsatzes bei steigender Klopfheftigkeit wird auch durch den zeitlich kürzeren Abstand zwischen erstem lokalem und absolutem Druckmaximum dokumentiert. Dabei besitzen allerdings die sehr heftig klopfenden Zyklen kein ausgeprägtes erstes lokales Maximum, sondern höchstens einen kurzzeitig wesentlich flacher werdenden, aber positiv bleibenden, Druckgradienten (Abb. 6.21). Das Zeitintervall zwischen den Maxima sinkt dabei mit zunehmender Heftigkeit von ca. 1 ms (Abbn. 6.12, 6.14 und 6.10) über ca. 0,7 bis 0,8 ms (Abbn. 6.16 und 6.18) auf nur 0,3 bis 0,6 ms (Abbn. 6.20 und 6.22). Zusammenfassend läßt sich hier feststellen, daß die vorgestellten Doppelschüsse die in [130, 132–134] aufgestellte These – zunehmende Brenngeschwindigkeit vor und während des Klopfens geht mit zunehmender Klopfheftigkeit einher – untermauern.

Die in Kap. 6.2 vorgestellten Doppelschüsse weisen sehr häufig (Abbn. 6.12, 6.14, 6.16 und 6.18) ungefaltete reguläre Flammenfronten auf. Dies wird in [68] ebenfalls beobachtet. Die begradigten regulären Flammenfronten treten dabei in Bereichen auf, in denen im Endgas bereits eine größere Menge Gemisches durch Selbstzündung reagiert hat. Die Reaktion darf dabei offensichtlich weder zu langsam noch zu schnell ablaufen, denn leicht klopfende Zyklen weisen ebenso wie sehr heftig klopfende Zyklen keine Anzeichen von Begradigungen ihrer regulären Flammenfronten auf. Bei leicht klopfenden Zyklen wird zu wenig Endgas zu spät und zu langsam umgesetzt. Bei heftig klopfenden Zyklen liegt i. d. R. ein nahezu homogener Umsatz vor, der aufgrund des hohen Druck- und Temperaturniveaus sehr schnell abläuft. Bei mittlerem Klopfen bildet sich – global gesehen – im Endgas nach kurzer Zeit eine Flammenfront aus, die nun ihrerseits mit hoher Geschwindigkeit auf die reguläre Flammenfront zuläuft. Örtlich aufgelöst spielt sich folgendes ab: i. d. R. existieren im Endgas mehrere exotherme Zentren, die nahezu zeitgleich oder mit größerem Zeitversatz entstehen. Deren Flammenfronten vereinigen sich rasch und laufen in Richtung reguläre Flammenfront. Durch die schnelle Reaktion in den exothermen Zentren bilden sich Druckwellen, die an den Brennraumwänden mehrfach reflektiert werden. Zusätzlich expandiert dieser Bereich mit zunehmendem Endgasumsatz stark. Dies hat erheblichen Einfluß auf die Flammenfronten. Als Folge davon ändern sich in der Reaktionszone die Strömungsverhältnisse stark und mit hoher Frequenz (Kap. 2.3). Diese kleinskaligen Phänomene könnten die Begradigung der Flammenfronten erklären, wenn es gelingt, die Wirkungsmechanismen genau zu klären. Hierzu müßten die Vorgänge im Brennraum in entsprechend hoher Auflösung simuliert werden.

Ein vergleichbares Phänomen, das bei Annäherung zweier Flammenfronten auftritt, wird in [135,136] vorgestellt. In einem Ottomotor mit Doppelzündung wird festgestellt, daß nach der Entflammung zunächst wesentlich mehr Ladungsvolumen erfaßt wird als in einem ansonsten identischen Motor mit herkömmlicher Monozündung. Die Gesamtbrenndauer bleibt allerdings nahezu gleich [137]. Für den Doppelkerzenmotor hat sich gezeigt, daß die Faltung der beiden anfangs turbulenten Flammen mit zunehmender Annäherung geringer wird. Aufgrund der dadurch geringer werdenden Flammenoberfläche verringert sich deshalb die Brenngeschwindigkeit. Dieses Verhalten wird in [138] simuliert, indem die aufeinander zulaufenden Flammenfronten wie Kolben auf das zwischen ihnen liegende Gemisch wirken. Durch die Kompression nimmt die turbulente Schwankungsgeschwindigkeit ständig ab. Dies bedeutet, daß die in den Wirbeln enthaltene turbulente kinetische Energie dissipiert. In [138] wird dies mit einer Relaminarisierung der Flammenfronten bei gegenseitiger Annäherung erklärt, was jedoch unwahrscheinlich ist.

Da in der vorliegenden Arbeit jeweils nur zwei Aufnahmen aus einem klopfenden Zyklus zur Verfügung stehen, läßt sich nicht klären, inwieweit sich die Flammenfront, die von den exothermen Zentren herrührt, bei weiterer Annäherung an die reguläre Flammenfront ebenfalls begradigt. Die wahren Mechanismen, die zu der beobachteten Begradigung der regulären Flammenfront führen, können nur mit Hilfe einer entsprechend detaillierten Simulation ermittelt werden. Dabei ist es wichtig, sowohl Strömung und Geometrie als auch die Chemie entsprechend fein aufzulösen.

# Kapitel 7

## Ausblick

Mit dem in Kap. 5.1 vorgestellten Versuchsaufbau konnte insbesondere mit dem an die optische Meßtechnik adaptierten Motor eine hohe Betriebssicherheit und Zuverlässigkeit in klopfendem Betrieb erreicht werden. Deshalb scheint zunächst eine weitere Verbesserung der Bildqualität wünschenswert. Dies läßt sich einerseits auf Seiten der Laserstrahlführung dadurch ermöglichen, daß statt der Umlenkspiegel zur Einkoppelung des zweiten Excimerstrahles ein halbdurchlässiger Spiegel oder ein halbdurchlässiges Prisma verwendet wird und die Energie im Excimerstrahl durch einen sogenannten Homogenizer gleichmäßiger verteilt wird, d. h. der Energieabfall zu den Strahlrändern hin geringer wird. Andererseits läßt sich auch mit verbesserter Kameratechnik sehr viel gewinnen. Es bietet sich hier an, eine empfindlichere Kamera mit mindestens 12 bit Dynamik zu verwenden. Darüberhinaus gibt es Modelle, die bei dieser Dynamik die Möglichkeit bieten, den zu belichtenden Bildbereich des Chips mit einer Maske entsprechend den Erfordernissen einzustellen. Damit ließe sich bei hälftig zur Belichtung freigegebenem Chip und garantiert genügend schnellem Bildtransfer der Doppelschuß mit einer Kamera parallaxefrei mit einer Optik aufnehmen.

Mit der so optimierten experimentellen Ausstattung sollten zunächst weitere Versuche mit unverändertem Motor bei noch weiter gesteigerter Klopfheftigkeit gefahren werden. Eine weitere Verbesserung der Kontrollierbarkeit der Versuchsbedingungen brächte eine Ansaugluftkonditionierung. Damit ließen sich Druck und Temperatur der vom Motor angesaugten Luft in sehr engem Rahmen konstant halten. Mit dieser Ausstattung ließe sich dann genauer klären, unter welchen Bedingungen die in Kap. 6.1 beschriebene „Begradigung“ der regulären Flammenfront auftritt. Eine weitere Klärung der ursächlichen Mechanismen ließe sich durch eine Simulation klären. Dabei müssen sowohl die Strömungsverhältnisse und die Brennraumgeometrie als auch eine detaillierte Chemie berücksichtigt werden.

Mit einem modifizierten Doppelzündungsmotor, der diametrale Zündelektrodenpositionen besitzt, könnte geklärt werden, wie sich zwei aufeinanderzulaufende (reguläre) Flammenfronten verhalten. Insbesondere durch zeitlich versetzte Zündzeitpunkte können zu bestimmten Zeitpunkten unterschiedlichste relative Flammenfrontpositionen weitgehend „kontrolliert“ herbeigeführt werden. Hier wäre es allerdings sinnvoll, vorher

das Strömungsfeld im Brennraum zu vermessen, um dessen Einfluß auf die Flammenausbreitung zu kennen. Mit diesem Versuchsaufbau ließe sich dann die in Kap. 6.3 erwähnte Flammenfrontbegradigung zweier aufeinander zulaufender Flammenfronten, die in [138] als Relaminarisierung gedeutet wird, weiter untersuchen und eine genügend große Datenbasis für Simulationen schaffen. Diese können dann zu einer Klärung dieses Phänomens beitragen. Im Rahmen dieser Simulationen kann darüberhinaus festgestellt werden, ob beiden Phänomenen identische Mechanismen zu Grunde liegen.

# Literaturverzeichnis

- [1] Baratta, M. v. (Hrsg.): Fischer Weltalmanach Bd. 97, Fischer Taschenbuchverlag, Frankfurt/Main, 1996.
- [2] Bleviss, D. L., Walzer, P.: „Energie für Kraftfahrzeuge“, in Spectrum der Wissenschaft Dossier: Verkehr und Auto, 1996, S. 42-49.
- [3] Shell Pkw - Szenarien, „Gipfel der Motorisierung in Sicht“, 9 / 1995, Heft 26.
- [4] Haecker, W. - D.: „CO<sub>2</sub> und Klima: Gefahr oder Hysterie?“, Stuttgarter Symposium 1995, Bd. 3, S. U4.1 - U4.7.
- [5] Helling, J., Schulz, J., Heinze, G. W., Kill, H. H.: „Auto und Umwelt – Eine Minderung der Kohlendioxid-Emissionen ist nur mit neuen Verkehrskonzepten möglich“, in Spectrum der Wissenschaft Dossier: Verkehr und Auto, 1996, S. 76-78.
- [6] Hoffmann, F.: „Untersuchung klopfender Verbrennung in einem Zweitaktmotor mittels zweidimensionaler laser-induzierter Fluoreszenz von Formaldehyd“, Dissertation, Universität Stuttgart, 1997.
- [7] Boyd, T. A.: „Pathfinding in Fuels and Engines“, SAE Quarterly Transactions Vol. 4, Nr. 2, 1950, S. 182-195.
- [8] Downs, D., Walsh, A. D. und Wheeler, R. W.: „A Study of the Reactions that lead to Knock in the Spark-Ignition Engine“, Phil. Trans. R. Soc. Lond., A. 234, Juli 1951, S. 463-524.
- [9] Rassweiler, G. und Williams, L.: „Two Knocks in a Single Explosion“, Auto. Eng., Okt. 1934, S. 385-388.
- [10] Withrow, L. und Rassweiler, G.: „Slow Motion shows Knocking and Non-Knocking Explosions“, SAE Journal (Transactions), August 1936, Vol. 39, Nr. 2, S. 297-303 und 312.
- [11] Withrow, L. und Rassweiler, G.: „Studying Engine Combustion by Physical Methods - A Review“, Jou. Appl. Phys., Juni 1938, Vol. 9, S. 362-372.
- [12] Withrow, L. und Rassweiler, G.: „Engine Knock“, Auto. Eng., Aug. 1934, S. 281-284.

- [13] Miller, C. D.: „Roles of Detonation Waves and Autoignition in Spark–Ignition Engine, Knock as shown by Photographs taken at 40,000 and 200,000 Frames per Second“, SAE Quarterly Transactions, 1947, Vol. 1, Nr. 1, S. 98-143.
- [14] Lignola, P. G., Reverchon, E.: „Cool Flames“, Prog. Energy Combust. Sci., 1987, Vol. 13, S. 75-96.
- [15] Westbrook, C. K., Pitz, W. J.: „Detailed Kinetic Modeling of Autoignition Chemistry“, SAE–Paper, Nr. 872107, 1987.
- [16] Hoffman, J. S., Litzinger, Th. A.: „Oxidation of 1-Butane at Elevated Pressures“, SAE Transactions 1991, Paper Nr. 912317.
- [17] Li, H., Miller, D. L., Cernansky, N. P.: „Development of a Reduced Chemical Kinetic Model for Prediction of Preignition Reactivity and Autoignition of Primary Reference Fuels“, SAE Transactions 1996, Paper Nr. 960498.
- [18] Heywood, J. B.: „Internal Combustion Engine Fundamentals“, McGraw–Hill, 1988.
- [19] König, G., Sheppard, C. G. W.: „End Gas Autoignition and Knock in a Spark Ignition Engine“, SAE Transactions 1990, Paper Nr. 902135.
- [20] König, G., Maly, R. R., Bradley, D., Lau, A. K. C., Sheppard, C. G. W.: „Role of Exothermic Centres on Knock Initiation and Knock Damage“, SAE Transactions 1990, Paper Nr. 902136.
- [21] Westbrook, C. K., Dryer, F. L.: „Chemical Kinetic Modeling of Hydrocarbon Combustion“, Prog. Energy and Combust. Sci., 1984, Vol. 10, S. 1-57.
- [22] Warnatz, J., Maas, U.: „Technische Verbrennung“, Springer 1993.
- [23] Green, R. M., Pitz, R. M., Westbrook, C. K.: „The Autoignition of iso–Butane in a Knocking Spark Ignition Engine“, SAE Transactions 1987, Paper Nr. 870169.
- [24] Green, R. M., Cernansky, N. P., Pitz, R. M., Westbrook, C. K.: „The Role of Low Temperature Chemistry in the Autoignition of n–Butane“, SAE Transactions 1987, Paper Nr. 872108.
- [25] Leppard, W. R.: „The Autoignition of n–Butane: An Experimental Study“, SAE Transactions 1987, Paper Nr. 872150.
- [26] Leppard, W. R.: „The Autoignition Chemistry of iso–Butane: A Motored Engine Study“, SAE Transactions 1988, Paper Nr. 881606.
- [27] Li, H., Prabhu, S. K., Miller, D. L., Cernansky, N. P.: „Autoignition Chemistry Studies on Primary Reference Fuels in a Motored Engine“, SAE Transactions 1994, Paper Nr. 942062.

- [28] Leppard, W. R.: „The Chemical Origin of Fuel Octane Sensitivity“, SAE Transactions 1990, Paper Nr. 902137.
- [29] Benson, S. W.: „The Kinetics and Thermochemistry of Chemical Oxidation with Application to Combustion and Flames“, Prog. Energy and Combust. Sci., 1981, Vol. 9, S. 125-134.
- [30] Westbrook, C. K., Pitz, W. J., Leppard, W. R.: „The Autoignition Chemistry of Paraffinic Fuels and Pro-Knock and Anti-Knock Additives: A Detailed Chemical Kinetic Study“, SAE Transactions 1991, Paper Nr. 912314.
- [31] Griffiths, J. F.: „Reduced Kinetic Models and their Application to Practical Combustion Systems“, Prog. Energy Combust. Sci., 1995, Vol. 21, S. 25-107.
- [32] Dagaut, P., Reuillon, M., Cathonnet, M.: „High Pressure Oxidation of Liquid Fuels from Low to High Temperature: 2. Mixtures of n-Heptane and iso-Octane“, Combust. Sci. and Tech., 1994, Vol. 103, S. 315-336.
- [33] Chevalier, C.: „Entwicklung eines detaillierten Reaktionsmechanismus zur Modellierung der Verbrennungsprozesse von Kohlenwasserstoffen bei Hoch- und Niedertemperaturbedingungen“, Diss. am Inst. f. Techn. Verbr., Universität Stuttgart, 1993.
- [34] Chevalier, C., Warnatz, J., Melenk, H.: „Automatic Generation of Reaction Mechanisms for the Description of the Oxidation of Higher Hydrocarbons“, Jou. Phys. Chem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1990, Vol. 94, S. 1362-1367.
- [35] Minetti, R., Carlier, M., Ribaucour, M., Therssen, E., Sochet, L. R.: „Comparison of Oxidation and Autoignition of the Two Primary Reference Fuels by Rapid Compression“, 26<sup>th</sup> Symp. (Int.) Combust. / The Combustion Institute, Pittsburgh, 1996, S. 747-753.
- [36] Minetti, R., Ribaucour, M., Carlier, M., Sochet, L. R.: „Autoignition Delays of a Series of Linear and Branched Chain Alkanes in the Intermediate Range of Temperature“, Combust. Sci. and Tech., 1996, Vols. 113-114, S. 179-192.
- [37] Lignola, P. G., Reverchon, E., Piro, R.: „Dynamics of Combustion Processes of n-Heptane, i-Octane and their Mixtures and Knocking“, 20<sup>th</sup> Symp. (Int.) Combust. / The Combustion Institute, Pittsburgh, 1984, S. 123-131.
- [38] Lovell, W. G.: „Knocking Characteristics of Hydrocarbons“, Ind. (and) Eng. Chem. 1948, Vol. 40, Nr. 12, S. 2388-2438.
- [39] Leppard, W. R.: „The Autoignition Chemistries of Primary Reference Fuels, Olefin/Paraffin Binary Mixtures and Non-Linear Octane Blending“, SAE Transactions 1992, Paper Nr. 922325.

- [40] Callahan, C. V., Held, T. J., Dryer, F. L., Minetti, R., Ribaucour, M., Sochet, L. R., Faravelli, T., Gaffuri, P., Ranzi, E.: „Experimental Data and Kinetic Modeling of Primary Reference Fuel Mixtures“, 26<sup>th</sup> Symp. (Int.) Combust. / The Combustion Institute, Pittsburgh, 1996, S. 739-746.
- [41] Gluckstein, M. E., Walcutt, C.: „End-Gas Temperature-Pressure Histories and their Relation to Knock“, SAE Transactions 1961, Vol. 69, S. 529-553.
- [42] Zel'dovich, Ya. B., Gelfand, B. E., Tsyganov, S. A., Frolov, S. M., Potenov, A. N.: „Concentration and Temperature Non-Uniformities of Combustible Mixtures as Reasons for Pressure Waves Generation“, in „Dynamics and Explosions“, Edts.: Kuhl, A. L., Bowen, J. R., Leyer, J.-C., Borisov, A.; Progress in Astronautics and Aeronautics, 1988, Vol. 114, S. 99-123.
- [43] Oppenheim, A. K.: „The Knock Syndrome-Its Cures and Its Victims“, SAE Transactions 1984, Paper Nr. 841339.
- [44] Oppenheim, A. K.: „Dynamic Features of Combustion“, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 315, 1985, S. 471-508.
- [45] van Tiggelen, P. J.: „On the Minimal Size of an Explosive Reaction Center“, Combust. Sci. and Tech., 1969, Vol. 1, S. 225-232.
- [46] Lutz, A. E., Kee, R. J., Miller, J. A., Dwyer, H. A., Oppenheim, A. K.: „Dynamic Effects of Autoignition Centers for Hydrogen and C<sub>1,2</sub>-Hydrocarbon Fuels“, 22<sup>nd</sup> Symp. (Int.) Combust. / The Combustion Institute, Pittsburgh, 1988, S. 1683-1693.
- [47] Vermeer, D. J., Meyer, J. W., Oppenheim, A. K.: „Autoignition of Hydrocarbons behind Reflected Shock Waves“, Combust. and Flame, 1972, Vol. 18, S. 327-336.
- [48] Zel'dovich, Ya. B.: „Regime Classification of an Exothermic Reaction with Nonuniform Initial Conditions“, Combust. and Flame, 1980, Vol. 39, S. 211-214.
- [49] Weber, H.-J., Mack, A., Roth, P.: „Combustion and Pressure Wave Interaction in Enclosed Mixtures Initiated by Temperature Nonuniformities“, Combust. and Flame, 1994, Vol. 97, S. 281-295.
- [50] Zel'dovich, Ya. B., Librovich, V. B., Makhviladze, G. M., Sivashinsky, G. I.: „On the Development of Detonation in a Nonuniformly Preheated Gas“, in *Astronautica Acta*, Pergamon Press 1970, Vol. 15, S. 313-321.
- [51] Smirnov, N. N., Panfilov, I. I.: „Deflagration to Detonation Transition in Combustible Gas Mixtures“, Combust. and Flame, 1995, Vol. 101, S. 91-100.
- [52] Smirnov, N. N., Tyurnikov, M. V.: „Experimental Investigation of Deflagration to Detonation Transition in Hydrocarbon-Air Gaseous Mixtures“, Combust. and Flame, 1995, Vol. 100, S. 661-668.

- [53] Schmitt, R. G., Butler, P. B.: „Detonation Properties of Gases at Elevated Initial Pressures“, *Combust. Sci. and Tech.*, 1995, Vol. 106, S. 167-191.
- [54] Schmitt, R. G., Butler, P. B.: „Detonation Wave Structure of Gases at Elevated Initial Pressures“, *Combust. Sci. and Tech.*, 1995, Vol. 107, S. 355-385.
- [55] Johnson, R. G., McIntosh, A. C., Batley, G. A., Brindley, J.: „Nonlinear Oscillations of Premixed Flames caused by Sharp Pressure Changes“, *Combust. Sci. and Tech.*, 1994, Vol. 99, S. 201-219.
- [56] McIntosh, A. C., Batley, G. A., Brindley, J.: „Short Length Scale Pressure Pulse Interactions with Premixed Flames“, *Combust. Sci. and Tech.*, 1993, Vol. 91, S. 1-13.
- [57] Batley, G. A., McIntosh, A. C., Brindley, J.: „The Time Evolution of Interactions between Ultra Short Length Scale Pressure Disturbances and Premixed Flames“, *Combust. Sci. and Tech.*, 1993, Vol. 92, S. 367-388.
- [58] McIntosh, A. C.: „The Linearised Response of the Mass Burning Rate of a Premixed Flame to Rapid Pressure Changes“, *Combust. Sci. and Tech.*, 1993, Vol. 91, S. 329-346.
- [59] Fieweger, K., Pfahl, U., Blumenthal, R., Adomeit, G.: „Selbstzündung von Kohlenwasserstoff / Luft-Gemischen unter motornahen Randbedingungen“, Teilprojekt B6 in Kolloquium des SFB 224 „Motorische Verbrennung“ der RWTH Aachen, 19.-20. März 1996, S. 88-117.
- [60] Stiebels, B., Sadat Sakak, A., Schreiber, M.: „Development of a new Measurement Technique for the Investigation of End-Gas Autoignition and Engine Knock“, *SAE Transactions* 1996, Paper Nr. 960827.
- [61] Renault, F.: „A new Technique to Detect and Control Knock Damage“, *SAE Transactions* 1982, Paper Nr. 820073.
- [62] Lee, W., Schaefer, H. J.: „Analysis of Local Pressures, Surface Temperatures and Engine Damages under Knock Conditions“, *SAE Transactions* 1983, Paper Nr. 830508.
- [63] Adolph, N., Pischinger, F.: „Mechanismus der Klopferschädigung an Ottomotoren und Möglichkeiten zu deren Vermeidung“, *MTZ* 45 (1984), Nr. 2, S. 61-64.
- [64] Adolph, N.: „Mechanismus der Klopferschädigung an Ottomotoren und Möglichkeiten zu deren Vermeidung“, *Abschlußbericht zum FVV-Vorhaben Nr. 301, Heft 371*, 1985.
- [65] Pischinger, F., Kollmeier, H. - P., Spicher, U.: „Das Klopfen im Ottomotor – Ein altes Problem aus neuerer Sicht“, in „Der Arbeitsprozeß des Verbrennungsmotors“, *Mitteilungen des Instituts für Verbrennungskraftmaschinen und Thermodynamik, TU-Graz*, 1987, Heft 49, S. 17-34.

- [66] Nates, R. J., Yates, A. D. B.: „Knock Damage Mechanisms in Spark Ignition Engines“, SAE Transactions 1994, Paper Nr. 942064.
- [67] Maly, R. R., Klein, R., Peters, N., König, G.: „Theoretical and Experimental Investigation of Knock Induced Surface Destruction“, SAE Transactions 1990, Paper Nr. 900025.
- [68] Maly, R. R.: „Gas/Surface Interactions and Damaging Mechanisms in Knocking Combustion“, Final Report, Oktober 1993, (Contract: JOUE-0028-D-(MB)).
- [69] Klein, R., Breitbach, H., Geratz, K. J., Senger, W.: „Surface Erosion by High Speed Combustion Waves“, 25<sup>th</sup> Symp. (Int.) Combust. / The Combustion Institute, Pittsburgh, 1994, S. 95 - 102.
- [70] Breitbach, H.: „Experimentelle Untersuchung zu den Ursachen von Materialschäden bei klopfender Verbrennung“, Diss. RWTH Aachen 1995, Shaker Verlag 1996, ISBN 3-8265-1827-6.
- [71] Klein, R.: „Stoßinduzierte Zündung und der Übergang zur Detonation in engen Spalten“, Diss. RWTH Aachen 1988.
- [72] Fickett, W., Davis, W.C.: „Detonation“, University of California Press, Berkeley and Los Angeles, 1979, ISBN 0-250-03587-9.
- [73] Orear, J.: „Grundlagen der modernen Physik“, 3. Aufl., Hanser Verlag, 1977.
- [74] Hecht, E.: „Optics“, 2. Aufl., Addison-Wesley, 1984.
- [75] Eichler, J., Eichler, H.-J.: „Laser – Grundlagen, Systeme, Anwendungen“, 2. korr. Aufl., Springer, 1991.
- [76] Kneubühl, F. K.: „Laser“, Teubner, Stuttgart, 1989.
- [77] Demtröder, W.: „Laser Spectroscopy“, 3. korr. Aufl., Springer Berlin, Heidelberg, 1988.
- [78] Zander, M.: „Fluorimetrie“, Springer, 1981.
- [79] Blume, H., Güsten, H.: „Physikalische Wirkung ultravioletter Strahlung – Fotophysikalische Prozesse elektronisch angeregter Moleküle“, in Kiefer, J. (Hrsg.): „Ultraviolette Strahlen“, 1. Aufl., de Gruyter, 1976.
- [80] Klessinger, M., Michl, J.: „Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle“, VCH Verlag, Weinheim, 1989, Kap. 5.
- [81] Hesse, M., Maier, H., Zeeh, B.: „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, 5. überarb. Aufl., G. Thieme Verlag, 1995.
- [82] Schwedt, G.: „Fluorimetrische Analyse – Methoden und Anwendungen“, Verlag Chemie, Weinheim, 1981.

- [83] Förster, T.: „Fluoreszenz organischer Verbindungen“, unveränd. Nachdr. d. 1. Aufl., im Literaturverz. erg. um spätere Veröff. d. Autors, Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, 1982.
- [84] Cernansky, N.P., Green, R.M., Pitz, W.J., Westbrook, C.K.: „Chemistry of Fuel Oxidation Preceding End-Gas Autoignition“, *Combust. Sci. and Tech.*, 1986, Vol. 50, S. 3-25.
- [85] Dagaut, P., Reuillon, M., Cathonnet, M.: „High Pressure Oxidation of Liquid Fuels from Low to High Temperature: 1. n-Heptane and iso-Octane“, *Combust. Sci. and Tech.*, 1994, Vol. 95, S. 233-260.
- [86] Koert, D.N., Miller, D.L., Cernansky, N.P.: „Experimental Studies of Propane Oxidation through the Negative Temperature Coefficient Region at 10 and 15 Atmospheres“, *Combust. and Flame*, 1994, Vol. 96, S. 34-49.
- [87] Dagaut, P., Reuillon, M., Cathonnet, M.: „Experimental Study of n-Heptane in a Jet Stirred Reactor from Low to High Temperature and Pressures up to 40 Atm“, *Combust. and Flame*, 1995, Vol. 101, S. 132-140.
- [88] Hochgreb, S., Yetter, R.A., Dryer, F.L.: „The Oxidation of CH<sub>2</sub>O in the Intermediate Temperature Range (943-995 K)“, 23<sup>rd</sup> Symp. (Int.) Combust. / The Combustion Institute, Pittsburgh, 1990, S. 171-177.
- [89] Griffiths, J.F., Scott, S.K.: „Thermokinetic Interactions: Fundamentals of spontaneous Ignition and Cool Flames“, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 1987, Vol. 13, S. 161-197.
- [90] Schießl, R., Pixner, P., Dreizler, A., Maas, U.: „Formaldehyde formation in the endgas of Otto engines: Numerical simulations and quantitative concentration measurements“, *Combust. Sci. and Tech.*, Vol. 149, 1999, S. 339-360.
- [91] Ciezki, H.K., Adomeit, G.: „Shock-Tube Investigation of Self-Ignition of n-Heptane-Air Mixtures under Engine Relevant Conditions“, *Combust. and Flame*, 1993, Vol. 93, S. 421-433.
- [92] N.N.: „Formaldehyd – Gemeinsamer Bericht des Bundesgesundheitsamtes, der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und des Umweltbundesamtes“, Schriftenreihe des Bundesministers für Jugend, Familie und Gesundheit, Bd. 148, Verlag Kohlhammer, Stuttgart, 1984.
- [93] N.N.: „Meyers großes Taschenlexikon, Bde. 1 und 7, 3. aktualisierte Aufl., hrsg. und bearb. von Meyers Lexikonred., B.I.-Taschenbuchverlag, Mannheim, 1990.
- [94] Moule, D.C., Walsh, A.D.: „Ultraviolet Spectra and Excited States of Formaldehyde“, *Chem. Rev.*, 1975, Vol. 75, Nr. 1, S. 67-84.
- [95] Henri, V., Schou, S.A.: „Struktur und Aktivierung der Molekel des Formaldehyd – Eine Analyse auf Grund des ultravioletten Absorptionsspektrums des Dampfes“, *Zeitschr. f. Physik*, 1928, Bd. 49, S. 774-826.

- [96] Dieke, G. H., Kistiakowsky, G. B.: „The Structure of the Ultraviolet Absorption Spectrum of Formaldehyde. I“, *Phys. Rev.*, 1934, Vol. 45 (2<sup>nd</sup> Series), Nr. 1, S. 4-28.
- [97] Herzberg, G., Franz, K.: „Fluoreszenz des H<sub>2</sub>CO (Anregungsbedingungen und Schwingungsanalyse)“, *Zeitschr. f. Physik*, 1932, Bd. 76, S. 720-728.
- [98] Gradstein, S.: „Über die Fluoreszenz des gasförmigen Formaldehyds“, *Zeitschr. f. Physikal. Chemie*, 1933, Bd. 22, S. 384-394.
- [99] Herzberg, G.: „Molecular Spectra and Molecular Structure – III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules, van Nostrand Reinhold, New York, 1966.
- [100] Baronavski, A. P., Cabello, A., Clark, C. H., Haas, Y., Houston, P. L., Kung, A. H., Moore, C. B., Reilly, J., Weisshaar, J. C., Zughul, M. B.: „The Photo-physics and Photochemistry of Formaldehyde“, in „Tunable Lasers and Applications“, Mooradian, A., Jaeger, T., Stokseth, P. (Hrsg.), Springer, Berlin, 1976, S. 108-121.
- [101] Strickler, S. J., Barnhart, R. J.: „Absolute Vibronic Intensities in the  ${}^1A_2 \leftarrow {}^1A_1$  Absorption Spectrum of Formaldehyde“, *Jou. Phys. Chem.*, 1982, Vol. 86, Nr. 4, S. 448-455.
- [102] Shibuya, K., Lee, Edward K. C.: „Vibrational and Electronic Energy Transfers from a Single Vibronic Level of H<sub>2</sub>CO ( $\tilde{A}, {}^1A_2$ ), the 4<sup>1</sup> Level“, *Jou. Chem. Phys.*, 1978, Vol. 69, Nr. 2, S. 758-766.
- [103] Cohen, A. D., Reid, C.: „Long Wave Ultraviolet Spectrum of Formaldehyde“, *Jou. Chem. Phys.*, 1956, Vol. 24, Nr. 1, S. 85-88.
- [104] Balzani, V., Scandola, F.: „Supramolecular Photochemistry“, Ellis Horwood, New York, 1991, Kap. 2.
- [105] Job, V. A., Sethuraman, V., Innes, K. K.: „The 3500 Å  ${}^1A_2 - \tilde{X} {}^1A_1$  Transition of Formaldehyde-h<sub>2</sub>, d<sub>2</sub>, hd<sup>1</sup> – Vibrational and Rotational Analyses“, *Jou. Molec. Spectr.*, 1969, Vol. 30, S. 365-425.
- [106] Brand, J. C. D.: „A Vibrational Analysis of the Fluorescence Spectrum of Formaldehyde“, *Jou. Chem. Phys.*, 1951, Vol. 19, Nr. 3, S. 377-378.
- [107] Möhlmann, G. R.: „Formaldehyde Detection in Air by Laser-Induced Fluorescence“, *Appl. Spectr.*, 1985, Vol. 39, Nr. 1, S. 98-101.
- [108] Sheinson, R. S., Williams, F. W.: „Chemiluminescence Spectra from Cool and Blue Flames: Electronically Excited Formaldehyde“, *Combust. and Flame*, 1973, Vol. 21, S. 221-230.

- [109] Garland, N.: „Assignment of Formaldehyde Laser-Induced Fluorescence Spectrum from the Sandia Engine Experiment“, SRI International, Menlo Park, CA, 1984, Report MP 84-033.
- [110] Agnew, W. A., Agnew, J. T.: „Visible Emission Spectra of Two-Stage Flames of Diethyl Ether Produced in Flat-Flame Burner“, *Ind. Eng. Chem.*, 1956, Vol. 48, Nr. 12, S. 2224-2231.
- [111] Harrington, J. E., Smyth, K. C.: „Laser-Induced Fluorescence Measurements of Formaldehyde in a Methane / Air Diffusion Flame“, *Chem. Phys. Letters*, 1993, Vol. 202, Nr. 3,4, S. 196-202.
- [112] Bäuerle, B., Hoffmann, F., Behrendt, F., Warnatz, J.: „2D-LIF on the Hunt for Hot Spots“, *Lambda-Highlights, Lambda Physik, Göttingen*, 1995, Nr. 46, S. 1-4.
- [113] Bäuerle, B., Hoffmann, F., Behrendt, F., Warnatz, J.: „Detection of Hot Spots in the End Gas of an Internal Combustion Engine using two-dimensional LIF of Formaldehyde“, 25<sup>th</sup> Symp. (Int.) Combust. / The Combustion Institute, Pittsburgh, 1994, S. 135-141.
- [114] Hoffmann, F., Bäuerle, B., Behrendt, F., Warnatz, J.: „2D-LIF Investigation of Hot Spots in the Unburnt Endgas of I.C. Engines using Formaldehyde as Tracer“, 3<sup>rd</sup> Int. Symp. on Diagnostics and Modeling of Combustion in Internal Combustion Engines, Comodia 94, Yokohama, 11.-14. Juli 1994, S. 517-522.
- [115] Bäuerle, B., Hoffmann, F., Behrendt, F., Warnatz, J.: „Investigations on a Spark-Ignited Engine using Two-Dimensional Laser-Induced Fluorescence“, *Jou. Phys. Chem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1993, Vol. 97, Nr. 12, S. 1710-1713.
- [116] Bäuerle, B., Behrendt, F., Warnatz, J.: „Time-Resolved Investigation of Hot Spots in the End Gas of an S.I. Engine by Means of 2-D Double-Pulse LIF of Formaldehyde“, 26<sup>th</sup> Symp. (Int.) Combust. / The Combustion Institute, Pittsburgh, 1996, S. 2619-2626.
- [117] Kull, E.: „Laserinduzierte Fluoreszenz bei instationärer Hochdruckverbrennung von Kohlenwasserstoffen“, Diplomarbeit am Inst. f. Techn. Verbrennung, Universität Stuttgart, 1994 (nicht veröffentlicht).
- [118] Brackmann, U.: „Lambdachrome Laser Dyes“, 2. überarb. Auflage, 1997, *Lambda Physik, Göttingen*.
- [119] Bäuerle, B.: „Aufbau und Inbetriebnahme eines Systems zur Detektion von Formaldehyd mittels laser-induzierter Fluoreszenz (LIF) in einem Verbrennungsmotor“, Diplomarbeit am Inst. f. Techn. Verbrennung, Universität Stuttgart, 1991 (nicht veröffentlicht).
- [120] N. N.: „ILO-Allzweckmotor Typ L372, Typenblatt 371, ILO-Motorenwerk GmbH, Pinneberg / Hamburg.

- [121] Barth, M.: „Entwicklung einer Drehzahlregelung zum Antrieb eines Einzylinder–Zweitakt–Verbrennungsmotors“, Hauptfachstudienarbeit am Inst. f. Techn. Verbrennung, Universität Stuttgart, 1992 (nicht veröffentlicht).
- [122] Maly, R. R., König, G., Schöffel, S.: „Effects of Engine Conditions“, in „Gas / Surface Interactions and Damaging Mechanisms in Knocking Combustion - 1<sup>st</sup> Periodic Report“, Maly, R. R. (Hrsg.), CEC–Project JOUE-0028-D-(MB), 1990, S. 54-85.
- [123] Bradley, D., Lau, A. R. C., Pan, J., Sheppard, C. G. W.: „Turbulence and Flow Field Effects“, in „Gas / Surface Interactions and Damaging Mechanisms in Knocking Combustion - 1<sup>st</sup> Periodic Report“, Maly, R. R. (Hrsg.), CEC–Project JOUE-0028-D-(MB), 1990, S. 8-28.
- [124] Kuratle, R.: „Motorenmeßtechnik“, Vogel Verlag, Würzburg, 1995.
- [125] Terada, K., Ito, M.: „Zur Kompensation der Verzerrung durch den Indikatorverbindungskanal“, MTZ 54 (1993), Nr. 5, S. 266-271.
- [126] Turba, W.: „Bildverstärkte CCD–Messkameras“, Laser und Optoelektronik, 1990, Vol. 22, Nr. 1, S. 74-81.
- [127] Becker, H.: „Laserspektroskopische Analyse von Temperaturfeldern und Zweiphasenströmungen in technischen Verbrennungsprozessen“, Dissertation, Universität Heidelberg, 1990.
- [128] N. N.: „Instruction Manual Model 2035 – .35 Meter Scanning Monochromator“, McPherson, 530 Main Street, Acton, Massachusetts, 01720, 1990.
- [129] Westbrook, C.: „The Chemistry behind Engine Knock“, Chemistry and Industry, 3. August 1992, S. 562-566.
- [130] Bradley, D., Kalghatgi, G., Morley, C., Snowdon, P.: „CARS–Temperature Measurements and the Cyclic Dispersion of Knock in Spark Ignition Engines“, 25<sup>th</sup> Symp. (Int.) Combust. / The Combustion Institute, Pittsburgh, 1994, S. 125-133.
- [131] Nakada, T., Itoh, T., Takagi, Y.: „Application of CARS to Development of High Compression Ratio Spark Ignition Engine“, SAE Transactions 1993, Paper Nr. 932644.
- [132] Kalghatgi, G., Golombok, M., Snowdon, P.: „Fuel Effects on Knock, Heat Release and “CARS” Temperatures in a Spark Ignition Engine“, Combust. Sci. and Tech., Vols. 110-115, 1995, S. 209-228.
- [133] Kalghatki, G., Snowdon, P., McDonald, C. R.: „Studies of Knock in a Spark Ignition Engine with “CARS” Temperature Measurements and Using Different Fuels“, SAE–Paper Nr. 950690, 1995.

- [134] Bradley, D., Kalghatki, G., Golombok, M., Jinku Yeo: „Heat Release Rates due to Autoignition, and their Relationship to Knock Intensity, in Spark Ignition Engines“, 26<sup>th</sup> Symp. (Int.) Combust. / The Combustion Institute, Pittsburgh, 1996, S. 2653-2660.
- [135] Bargende, M., Weining, H.-K., Lautenschütz, P., Altenschmidt, F.: „Thermodynamik der neuen Mercedes-Benz 3 Ventil-Doppelzündler V-Motoren“, 2. Stuttg. Symp. Kraftfahrwesen und Verbrennungsmotoren, 18.-20. Feb. 1997, Expert-Verlag, S. 252-267.
- [136] Niefer, H., Weining, H.-K., Bargende, M., Waltner, A.: „Verbrennung, Ladungswechsel und Abgasreinigung der neuen Mercedes-Benz V-Motoren mit Dreiventiltechnik und Doppelzündung“, MTZ 58 (1997), Nr. 7/8, S. 392-399.
- [137] Glemser, R.: „Einfluß der Brennraum- und Kanalgeometrie eines M 112-3V/DZ auf die Verbrennung“, Diplomarbeit, Fachhochschule für Technik Heilbronn, 1994.
- [138] Riegler, U.: „Berechnung der Verbrennung und Schadstoffbildung in Ottomotoren unter Verwendung detaillierter Reaktionsmechanismen“, Dissertation, Universität Stuttgart, 1999.
- [139] Mallard und Le Chatelier: „Recherches expérimentales et théorique sur la Combustion des Mélanges gazeux explosifs“, Annales des Mines, 1883, **IIX**, Vol. 4, S. 274-568.
- [140] Ricardo, H.: „Paraffin as a Fuel“, Auto. Eng., Jan. 1919, S. 2-5.
- [141] Midgley, jr., Th.: „The Combustion of Fuels in the Internal-Combustion Engine“, Jou. Soc. Auto. Eng., Dez. 1920, Vol. 7, Nr. 6, S. 489-497.
- [142] Tizard, H. T.: „Explosions in Petrol Engines“, Trans. Faraday Soc., 1926, Vol. 22, S. 352-362.
- [143] Sims, C. J. und Mardles, E. W. J.: „The Effect of Metallic Sols in delaying Detonation in Internal Combustion Engines“, Trans. Faraday Soc., 1926, Vol. 22, S. 363-371.
- [144] Wawrzyniok, O.: „Druckanstieg, Gasschwingungen und Verbrennungsgeräusche bei der Verpuffung von Kraftstoffen“, Mitteilungen des Inst. f. Kraftfahrwesen, Sächsische TH Dresden, 10.02.33, Nr. 1 und 10.03.33, Nr. 2, 13. Jahrgang, erschienen in ATZ, 1933, Hefte 3 (S. 73-78) und 5 (S. 136-142).
- [145] Withrow, L. und Rassweiler, G.: „Absorption Spectra of Gaseous Charges in a Gasoline Engine“, Ind. (and) Eng. Chem., 1933, Vol. 25, Nr. 8, S. 923-931.
- [146] Rassweiler, G. und Withrow, L.: „Spectrographic Detection of Formaldehyde in an Engine Prior to Knock“, Ind. (and) Eng. Chem., 1933, Vol. 25, Nr. 12, S. 1359-1366.

- [147] Townend, D.T.A.: „Ignition Regions of Hydrocarbons“, Chem. Rev., 1937, Vol. 21, Nr. 2, S. 259-278.
- [148] Schmidt, Ernst: „Über das Klopfen und die damit verbundene Verminderung des Wirkungsgrades von Otto-Motoren“, in „Schriften der deutschen Akademie der Luftfahrtforschung“, Heft 9, „Physikalische Vorgänge bei der Verbrennung im Motor“, Berlin 1939, S. 215-240.
- [149] Litzinger, Th. A.: „A Review of experimental Studies of Knock Chemistry in Engines“, Prog. Energy Combust. Sci., 1990, Vol. 16, S. 155-167.
- [150] Smith, J.R., Green, R.M. and Westbrook, C.K., Pitz, W.J.: „An Experimental and Modeling Study of Engine Knock“, 20<sup>th</sup> Symp. (Int.) Combust. / The Combustion Institute, Pittsburgh, 1984, S. 91-100.
- [151] Goyal, G., Warnatz, J., Maas, U.: „Numerical Studies of Hot Spot Ignition in H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>-Air Mixtures“, 23<sup>rd</sup> Symp. (Int.) Combust. / The Combustion Institute, Pittsburgh, 1990, S. 1767-1773.
- [152] Goyal, G., Maas, U., Warnatz, J.: „Simulation of the Transition from Deflagration to Detonation“, SAE Transactions 1990, Paper Nr. 900026.
- [153] Goyal, G., Maas, U., Warnatz, J.: „Simulation of “Hot-Spot” Ignition in H<sub>2</sub> O<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>-Air Mixtures: A Parametric Study“, in „Dynamics of Gaseous Combustion“, Edts.: Kuhl, A. L., Borisov, A. A., Sirignano, W. A., Progr. in Astronautics and Aeronautics, 1991, Vol. 151, S. 59-76.
- [154] Gauglitz, G.: „Praktische Spektroskopie“, Nr. 8, Werkhefte der Universität Tübingen, Reihe A Naturwissenschaften, Attempto Verlag Tübingen, 1983.

# Anhang

## Anhang 1 (zu Kap. 2)

### Überblick - Historischer Rückblick

Eine erste wissenschaftliche Veröffentlichung, die sich experimentell und theoretisch mit der Zündfähigkeit, Zündung und Verbrennung von Gasgemischen befaßt, erscheint 1883 von *Mallard und Le Chatelier* [139]. Vor dem Hintergrund immer wieder auftretender Grubengasexplosionen entsteht ein knapp dreihundertseitiger Bericht, der Grundlagen über Zündtemperaturen von Gasgemischen, Flammenausbreitungsgeschwindigkeiten, Drücken, Verbrennungstemperaturen sowie spezifische Wärmekapazitäten von Gasen bei hohen Temperaturen enthält. Hier findet man auch erste Messungen von Druckwellengeschwindigkeiten in  $\text{H}_2$ - $\text{O}_2$ -Mischungen mit  $2.810 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  und in Methan-Sauerstoff-Gemischen mit  $2.287 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , die in Quarzglasröhren mit einem offenen und einem geschlossenen Ende gemessen wurden. Es wird auch bereits über auftretende Druckschwingungen in geschlossenen Gefäßen berichtet.

Während und nach dem ersten Weltkrieg wird weiter an der Erforschung des Klopf-Phänomens vor dem Hintergrund dringend benötigter Hochleistungsmotoren für Flugzeuge und Panzer geforscht. Verständlicherweise werden in der Zeit von 1914 bis 1918 keine Forschungsergebnisse veröffentlicht. Erst zwischen den Weltkriegen findet man wieder allgemein zugängliche Arbeiten, die dem Phänomen des Klopfens und seiner Entstehung weiter nachgehen. *Ricardo* schreibt 1919 [140], daß eine kurzfristige Temperaturerhöhung weit über die Zündtemperatur des Gemisches hinaus möglich ist, ohne daß dieses sich selbst entzündet, und schließt daraus, daß auch der Faktor Zeit bei der Zündung eine Rolle spielen muß. Dies findet er in unterschiedlichen Motorexperimenten bestätigt. Er kommt weiter zu der Erkenntnis, daß der Druck eine entscheidende Rolle spielt. Weiterhin erkennt er, daß die verbrannte Ladung die restliche unverbrannte Ladung so schnell und stark komprimieren kann, daß diese keine Zeit hat, ihre Wärme an die Brennraumwände abzugeben und sich deshalb selbst entzündet, bevor dieser unverbrannte Rest von der regulären Flammenfront umgesetzt wird. Insgesamt schließt Ricardo aus seinen Motorexperimenten, daß das Auftreten von Selbstzündungen von der Zündgeschwindigkeit der Ladung, der Turbulenz im Brennraum, der Brennraumform und der Position der Zündkerze sowie vom Druck und der Temperatur im Brennraum abhängen. Er stellt auch Leistungseinbußen bei klopfender Verbrennung fest und

unternimmt erfolgreiche Versuche, mit Wasser das Temperaturniveau im Brennraum zu senken, um so eine „Detonation“ zu verhindern. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Ricardo hiermit die sogenannte „Selbstzündungstheorie“ (engl.: autoignition theory) aufstellt. Sie geht davon aus, daß das Klopfen im Motor durch unkontrolliert zündendes, unverbranntes Restgas ausgelöst wird, das zu diesem Zeitpunkt vor der regulären Flammenfront liegt.

1920 veröffentlicht *Th. Midgley, jr.* [141] einen Bericht, in dem er auf die Chemie von Kraftstoffen eingeht, ein neuartiges optisches Druckindiziersystem vorstellt, eine Theorie des Klopfens und eine Theorie der Klopfunterdrückung vorstellt. In seiner „Theorie des Klopfens“ geht *Midgley* zunächst davon aus, daß der Wasserstoff im Kraftstoff schneller oxidiert wird als der Kohlenstoff. Deshalb bleibt bei einer Detonation Kohlenstoff „übrig“, da die Flammenfront so schnell weiterwandert, daß der Kohlenstoff nicht oxidiert werden kann. Dies schließt er aus im Motor aufgenommenen Flammenspektren unter klopfenden und nicht-klopfenden Bedingungen und der Tatsache, daß bei Flugmotoren, die auf einigen Zylindern gelegentlich klopfen in der Folge immer eine kleine Wolke feinen Staubes (kein Rauch!) sichtbar wird. Daraus zieht er nun auch folgenden Schluß bzgl. des Wirkungsmechanismus, der Klopfverhinderern zugrunde liegt: Man muß der Flamme Substanzen zusetzen, die ihr Energie entziehen, damit die Verbrennung langsamer wird und als Folge davon auch die Flammenausbreitungsgeschwindigkeit geringer wird. Tritt dies ein, so wird klopfende Verbrennung erfolgreich verhindert. *Midgley* vertritt im Gegensatz zu Ricardo die Theorie der Detonation, die eine Stoßwelle als Ursache für das Motorklopfen klar auszumachen scheint. Die von nun an erscheinenden Veröffentlichungen untermauern für lange Zeit i. d. R. eine der beiden Theorien. Dabei werden Experimente in Motoren und Verbrennungsbomben vorgestellt, die mit den unterschiedlichsten Meßapparaturen durchgeführt werden.

In einem Bericht von *Tizard* [142], der sich mit „Explosionen in einem Benzinmotor“ befaßt, finden sich nun auch Hinweise darauf, daß in Grundlagenexperimenten in Stoßwellenrohren auch „Detonationen“ auftreten. Dies allerdings bei Raumtemperatur wobei die „Kompressionsendtemperatur“ ca. 300 bis 400° C beträgt. *Tizard* hält solche Ergebnisse jedoch für übertragbar. In seinen Experimenten stellt er fest, daß man durch konstruktive Maßnahmen am Zylinderkopf eines Motors hohe Temperaturen vermeiden muß, die durch reflektierte Druckwellen, heiße Auslaßventile oder geringe Turbulenz hervorgerufen werden. Er erkennt auch, daß die Verringerung des Kompressionsverhältnisses und eine „gedrosselte“ oder mittels gekühlten Abgases abgemagerte Ladung, die „Detonationsneigung“ vermindert. Weiterhin bemerkt *Tizard*, daß höherer Druck die nötige Zündtemperatur herabsetzt. Seine Motorexperimente zeigen auch, daß er mit „10 bis 20 % fetten Mischungen maximale Detonationen“ erhält. Damit folgt seine Schlußfolgerung: „in den Grenzen, die diese Experimente setzen, detonieren fette Mischungen leichter und dies trotz der Tatsache, daß die Maximaltemperatur etwas geringer sein könnte als die, die bei korrekter chemischer Mischung (Stöchiometrie) auftritt“. Er weist aber auch auf die Experimente von *Midgley* [141] hin, die zeigen, daß es Substanzen gibt, die in geringsten Mengen zugefügt, das Detonationsverhalten von Kraftstoffen gravierend verändern können.

Ein weiterer Bericht von *Sims und Mardles* aus dem Jahr 1926 [143] informiert über

die Wirkung von „metallischen Lösungen“ auf die „Verzögerung von Detonationen“. Hier werden Motorexperimente beschrieben, bei denen Nickel, Blei, Eisen, Gold und Silber-Lösungen, auch in Form organischer Verbindungen, mit unterschiedlichem Erfolg eingesetzt werden.

Bis hier wurde das Klopfen weitgehend phänomenologisch untersucht und auf der Basis von Versuch und Irrtum erforscht. Erst Anfang der 30-er Jahre beginnt eine systematische wissenschaftliche Analyse der bei der Verbrennung ablaufenden physikalischen und chemischen Prozesse, die nach und nach auch mehr Licht ins Dunkel der klopfenden Verbrennung bringen.

1933 veröffentlicht *Wawrzyniok* [144] einen Bericht über „Druckanstieg, Gasschwingungen und Verbrennungsgeräusche bei der Verpuffung von Kraftstoffen“. Die Versuche finden in Verbrennungsbomben statt, und als Kraftstoffe dienen Hexan und „Baku-Benzin“, die im Mischungsbereich  $0,7 \leq \lambda \leq 1,4$  untersucht werden. Zur Aufzeichnung des Druckverlaufs finden erstmalig Piezo-Druckquarze Verwendung. *Wawrzyniok* stellt fest, daß das Klopfgeräusch vor dem Verbrennungsende auftritt (Flammendetektion per Ionenstromsonde). Die auftretenden Frequenzen werden von der Eigenfrequenz der längsten Strecke im Brennraum dominiert. Da in Motoren fast identische Anregungsmuster und Eigenfrequenzen gefunden wurden, lassen sich Ergebnisse aus Bombenversuchen, nach Meinung von *Wawrzyniok*, auf Motoren übertragen.

Ebenfalls 1933 veröffentlichen *Rassweiler und Withrow* [145, 146] zwei Berichte, die die spektroskopische Untersuchung der Zylinderladung bei klopfender und nicht-klopfender Verbrennung zum Thema haben. Zum ersten mal findet ein Motor mit großflächigem optischen Zugang zum Brennraum Verwendung. Es handelt sich dabei um einen 4-Takt-Motor mit L-förmigem Brennraum, der stehende Ventile besitzt. Für die Versuche werden unterschiedliche reine aromatische und paraffine sowie gereinigte handelsübliche Kraftstoffe verwendet. Mit einem Unterwasserfunken als Anregungsquelle werden Absorptionsspektren unter klopfenden und nicht-klopfenden Bedingungen aufgenommen [145]. Unter klopfenden Bedingungen zeigt sich unmittelbar vor der Flammenfront in der „Klopfzone“ starke Absorption im UV-Bereich unterhalb von 290 nm. Dies ist bei normaler Verbrennung nicht der Fall. Liegt die Flammenfront im Detektionsgebiet, verschwindet die oben erwähnte Absorption ebenso. Beim Übergang von normaler zu klopfender Verbrennung nimmt die Absorption allmählich zu, wobei gleiche Aufnahmeposition bzgl. der Flammenfront sichergestellt ist. Die Spektren zeigen, daß die chemischen Veränderungen vor der regulären Flammenfront von größerem Ausmaß oder anderer Art sind, als bei nicht-klopfender Verbrennung. Es konnte zum ersten Mal an einem Motor gezeigt werden, daß chemische Veränderungen der Ladung stattfinden, bevor die Flammenfront diese erreicht.

Im zweiten [146] der oben erwähnten Berichte wird ausführlich auf die „Spektrographische Detektion von Formaldehyd in einem Motor vor Klopfbeginn“ eingegangen. Der Formaldehyd ( $\text{H}_2\text{CO}$ ), der nur unter klopfenden Bedingungen mittels Absorptionsspektrum detektiert wird, wird per Vergleichsspektrum aus einer Küvette zweifelsfrei identifiziert. Lediglich eine geringe Verbreiterung der „Motorbanden“ wird aufgrund der hohen Temperatur, wie erwartet, festgestellt. *Rassweiler und Withrow*

stellen fest, daß sich der Formaldehyd unmittelbar vor der Entflammung bildet und dafür charakteristisch ist (1,7 ms vor Klopfbeginn kein  $\text{H}_2\text{CO}$ , 1 ms vor Klopfbeginn schwache  $\text{H}_2\text{CO}$ -Banden). Diese Aussage wird durch die Tatsache unterstrichen, daß im Originalkraftstoff kein Formaldehyd nachweisbar ist. Weiter wird festgestellt, daß die Formaldehydkonzentration vor Klopfbeginn kraftstoffabhängig ist. Die Identifikation von Formaldehyd als ein Zwischenprodukt der Reaktion zeigt, daß zumindest ein Teil der Kohlenwasserstoffe unmittelbar vor dem Klopfen einer Oxidation unterworfen ist. Außerdem wird herausgefunden, daß, obwohl Formaldehyd unmittelbar vor dem Klopfen gebildet wird, es kein Klopfen verursacht, wenn man es vor Brennbeginn der Ansaugluft des Motors beimischt.

Ein Jahr später gelingt es den selben Autoren [12] mit Hilfe synchron aufgenommener Druckverläufe und Flammenfortschrittsbilder zu zeigen, daß es sich bei den vorhandenen Schwingungen tatsächlich um Druckwellen handelt, die durch den Brennraum laufen und dabei vielfach reflektiert werden. Aus der Stoßwellengeschwindigkeit (800 bis  $900 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) wird die Gastemperatur im Brennraum zu ca.  $2.250^\circ \text{ C}$  bestimmt.

Im selben Jahr können *Rassweiler und Williams* [9] zeigen, daß die spontane Zündung des Endgases nicht an der Zylinderwand stattfindet und nach Erreichen des Spitzendruckes im Brennraum auftritt. Sie können auch zeigen, daß Gestalt und Krümmung der Flammenfronten vor Klopfbeginn von Zyklus zu Zyklus stark unterschiedlich sind und dies einen Einfluß auf die Zahl der auftretenden Klopfherde hat (es wurden ein, zwei und drei Klopfherde vor der Flammenfront detektiert), nicht aber auf die Klopfintensität. An Hand zufällig aufgenommener glühender Partikel in der Ladung kann gezeigt werden, daß beim Klopfen eine rückwärts zur Zündkerze gerichtete Gasbewegung mit ca.  $10,7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  auftritt. Der ermittelte Wert der Geschwindigkeit wird dahingehend eingeschränkt, daß die Bewegungsrichtung des Partikels eventuell nicht parallel zur Filmebene liegt und daß sich die Partikel vermutlich nicht mit Gasgeschwindigkeit bewegen. Die Geschwindigkeit der regulären Flammenfront in diesem Zyklus wird mit ca.  $14,3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  angegeben.

1936, zeigen wiederum *Rassweiler und Withrow* [10] die ersten Hochgeschwindigkeitsaufnahmen sich ausbreitender Flammenfronten. Die Bilder werden mit einer Eigenbaukamera mit einer Frequenz von 5.000 Hz aufgenommen. (Gleichzeitig werden Temperaturmessungen im Brennraum mit Hilfe der Natriumlinien-Umkehr-Methode vorgenommen.) Dabei kann gezeigt werden, daß das Auftreten von Klopfen von Zyklus zu Zyklus örtlich und zeitlich stark schwankt. Es kann mit wieder zufällig vorhandenen glühenden Partikeln erneut gezeigt werden, daß das plötzlich verbrennende und expandierende Endgas eine starke Gasbewegung im Brennraum hervorruft. Die Richtung der Bewegung hängt dabei vom Ort des Auftretens der Selbstzündung ab. Abschließend wird festgestellt, daß die erhöhte Zylindermanteltemperatur und der Leistungsverlust bei klopfender Verbrennung aus einem erhöhten Wandwärmeübergang resultiert. Dieser wird auf die „schrubbernde Bewegung“ (hin und her) der hohen Gasgeschwindigkeiten zurückgeführt, die durch das Klopfen hervorgerufen werden.

1937 untersucht *Townend* [147] zum ersten Mal systematisch den Einfluß des Drucks auf das Zündverhalten von Kraftstoffen. Bis dahin wird zwar anerkannt, daß ein solcher

Einfluß vorhanden ist, er wird aber als nicht groß, jedoch mit steigendem Druck als zunehmend eingeschätzt. *Townend* kann den Druckeinfluß auf Zündverzugszeiten bestimmen und erklärt damit, daß Kraftstoffe mit langen Zündverzugszeiten bei niedrigen Drehzahlen durchaus klopfen können, obwohl sie dies bei hohen Drehzahlen nicht tun. Bei hohen Drehzahlen kann das Gemisch deshalb nicht zünden, weil die Ladung vorher von der Flamme erfaßt und verbrannt wird. Er findet auch heraus, daß Kraftstoffe mit drei oder mehr Kohlenstoffatomen bei genügend hohem Druck schon im Temperaturbereich von 310 bis 370° C abrupt zünden, obwohl bei niedrigen Drücken in diesem Bereich normalerweise nur erste kalte Flammen auftreten.

In einem Übersichtsartikel stellen *Withrow und Rassweiler* 1938 [11] ihre bis dahin angewandten Meßmethoden, ihren Versuchsmotor und ihre Ergebnisse dar. Neu ist hier, daß mit Hilfe von Hochgeschwindigkeitsaufnahmen von Flammenleuchten gezeigt werden kann, daß es einen sehr schnellen Endgasumsatz in 2,4° KW oder weniger, einen schnellen Umsatz in 7 bis 8° KW und einen normalen Umsatz in ca. 20° KW gibt. Sie können auch zeigen, daß die Verbrennung bis zum Eintreten von Klopfen immer gleich abläuft. Die Brennraumtemperaturen werden mit Hilfe der Natriumlinien-Umkehr-Methode zu unterschiedlichen Zeitpunkten bestimmt. Kurz nach der Entflammung werden im Zündkerzenbereich 2.311 K und an derselben Stelle fast am Ende der Verbrennung 2.590 K gemessen. Dabei beträgt die Temperatur im gerade verbrannten Bereich kurz hinter der Flammenfront zu diesem Zeitpunkt ca. 2.340 K.

1939 erscheint aus dem Bereich des Flugzeugmotorenbaus ein Bericht von *Schmidt* [148] zur Entstehung der Druckschwingungen im Brennraum. Hierzu wird das Verhalten harmonischer Druckschwingungen in einem 12 m langen geschlossenen Rohr studiert, dessen Durchmesser 70 mm beträgt. Die Gassäule, die Atmosphärendruck besitzt, wird mit einem Kolben, der von einem Kurbeltrieb mit 68 mm Hub bewegt wird, in harmonische Schwingungen versetzt. Als Anregungsfrequenzen werden die Resonanzfrequenz (14,4 Hz) und die erste Oberschwingung (28,8 Hz) gewählt. Die mittlere Kolbengeschwindigkeit beträgt für die Resonanzfrequenz ca.  $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  bei Druckamplituden von ca. 10 % des absoluten Druckes. Es zeigt sich, daß es unter allen untersuchten Bedingungen nach kurzer Zeit zu Drucksprüngen (Unstetigkeiten) im sinusförmigen Verlauf der ursprünglich angeregten Welle kommt. Dabei sind die Beträge der Drucksprünge an den Rohrenden fast so hoch wie die Druckamplitude selbst. In der Mitte betragen sie noch ca. 50 % davon. Im unmittelbaren Bereich der Drucksprünge treten dabei Gasgeschwindigkeiten bis ca.  $30 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  auf. Bei einer Anregung mit der ersten Oberschwingung treten fast doppelt so hohe Drucksprünge wie ursprünglich auf, und die Gasgeschwindigkeiten erreichen Werte bis ca.  $48 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Nach Meinung des Autors läßt sich dieses Phänomen sehr gut auf Motorbedingungen (höhere Drücke, Temperaturen, Anregungsfrequenzen bzw. Drehzahlen) übertragen und erklärt ohne weiteres die beim Klopfen auftretenden Oszillationen. Seiner Meinung nach genügt zur Auslösung einer Stoßwelle eine Brenngeschwindigkeit, die in die Nähe der Schallgeschwindigkeit kommt. Es werden auf jeden Fall unstetige Druckwellen auftreten, die im weiteren Verlauf der Verbrennung die ersten Druckwellen einholen (höhere Schallgeschwindigkeit aufgrund höherer Temperatur) und diese aufsteilen. Die Zündung im Endgas, die einer Stoßwelle vorangeht, wird dabei nach Meinung des Autors durch geringe

lokale Temperaturunterschiede in diesem Bereich hervorgerufen. *Schmidt* kann auch den Wirkungsgradverlust aufgrund stark gesteigener Wärmeabgabe an die Zylinderwand erklären.

Im Jahre 1947 veröffentlicht *Miller* eine umfangreiche Zusammenfassung [13] der am „Aircraft-Engine Research Laboratory“ des NACA (National Advisory Committee for Aeronautics) bis dahin durchgeführten experimentellen Forschungsarbeiten, die mit Hilfe einer Hochgeschwindigkeits- bzw. einer Ultra-Hochgeschwindigkeitskamera (40.000 bzw. 200.000 Bilder pro Sekunde) gemachten Aufnahmen klopfender Verbrennung in Schlierentechnik zeigen. *Miller* versucht dabei, eine sogenannte kombinierte Selbstzündungs-Detonationswellen-Theorie des Klopfens aufzustellen. Er greift dabei auf sehr vielfältiges eigenes Bildmaterial zurück und untermauert seine überzeugend dargelegte Argumentation mit Hilfe vieler Beispiele, die aus der einschlägigen Literatur entnommen sind. Er schließt seinen Bericht mit der Aufzählung von Entdeckungen, die mit den angewandten Filmmethoden gemacht wurden. Die wichtigsten sind hier kurz wiedergegeben.

- Die Bilder haben gezeigt, daß die Frühzündung durch ein exothermes Zentrum (engl.: exothermic centre, ETC oder hot spot) keine direkte Ursache des Klopfens ist, und daß die Flamme eines Hot Spots mit der Flamme einer Zündkerze vergleichbar ist.
- Es wird gezeigt, daß „schwingendes“ Klopfen extrem schnelle Reaktionen zur Folge hat, die als „explodierende Klopfreaktion“ bezeichnet wird und sich plötzlich nach einer Zeitspanne normaler Verbrennung entwickelt. Diese Reaktion benötigt nicht mehr als  $50 \mu\text{s}$ .
- Es wird auch gezeigt, daß die explodierende Klopfreaktion spätestens nach  $25 \mu\text{s}$  in der Zeitspanne beginnt, die durch die starken Klopferschwingungen dargestellt wird ([13], S. 142). Die Klopferschwingungen werden mit einem Piezo-Druckaufnehmer aufgenommen, der im Endgasbereich des Brennraums montiert ist.
- Die Bilder weisen darauf hin, daß die explodierende Klopfreaktion nur in dem Teil des Gases ihren Ursprung hat, der bereits gezündet ist (entweder durch normalen Flammenfortschritt oder durch Selbstzündung).
- Die Bilder zeigen eine Anzahl unterschiedlicher Arten von Endgas-Selbstzündungen. Einige davon scheinen immer von einer explodierenden Klopfreaktion gefolgt zu sein und andere können ohne diese auftreten. Die Bilder zeigen auch Fälle explodierender Klopfreaktionen, die überhaupt keine Form vorangegangener Selbstzündungen aufweisen.
- Die explodierende Klopfreaktion kommt einer Detonationswelle nahe, besitzt je nach Bedingung Geschwindigkeiten zwischen  $915$  und  $1.983 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  und bis zur doppelten Schallgeschwindigkeit im Verbrannten.
- Die Bilder haben gezeigt, daß freier Kohlenstoff „erzeugt“ wird und zwar sowohl im brennenden als auch im verbrannten Gas. Dies geschieht innerhalb von  $10 \mu\text{s}$

nach dem Durchgang einer Detonationswelle, die mit einer explodierenden Klopfreaktion zusammenhängt.

*Miller* kommt zu dem Schluß, daß die NACA-Schlierenaufnahmen eher die vorgeschlagene kombinierte Selbstzündungs-Detonationswellen-Theorie unterstützen, als daß sie ihr widersprechen.

1951 veröffentlichen *Downs, Walsh und Wheeler* eine umfangreiche „Studie über Reaktionen, die in Ottomotoren zu Klopfen führen“ [8] Diese wird im Auftrag von Shell bei Ricardo durchgeführt. Dabei wird u. a. ein speziell entwickeltes, schnell schaltbares elektromagnetisches Probenahmeventil eingesetzt. Es gestattet die Entnahme von Gasproben aus dem Brennraum zu jedem gewünschten Zeitpunkt. Die Autoren können zeigen, daß die Peroxidbildung im Endgas vor der Flammenankunft denselben 2-Stufen-Charakter besitzt wie die 2-Stufen-Zündung im Niedertemperaturbereich paraffiner Kraftstoffe. Im Bereich des Wendepunktes vorübergehend geringer werdender Peroxidkonzentrationen können bei geschlepptem Motor kalte Flammen beobachtet werden. Die Formaldehydkonzentrationen dagegen zeigen den 1-Stufen-Charakter einer Hochtemperaturzündung. Insgesamt läßt sich für „normale“ Kraftstoffe feststellen, daß die Reaktionen, die zu Klopfen führen, einerseits autokatalytischer Natur sind, d. h. die gebildeten Peroxide beschleunigen die Reaktion, andererseits einer beträchtlichen Selbsthemmung durch die Bildung von Formaldehyd unterliegen. Letzteres wird in gesonderten Versuchen der Ansaugluft beigemischt, und es zeigt sich, daß es für paraffine Kraftstoffe klopfhemmend wirkt.

Es kann nun als geklärt gelten, daß die im Endgas ablaufenden Vorreaktionen darüber entscheiden, ob Klopfen auftritt oder nicht. Dies gilt unabhängig davon, ob man der alten Sichtweise anhängt, die von einer einfachen spontanen Zündung des Endgases ausgeht, oder der neuen, die eine Detonationswelle miteinbezieht, die durch das Endgas läuft. Es ist auch geklärt, daß diese Vorreaktionen Kettenreaktionscharakter besitzen und im „Innern“ des Endgases ablaufen, ohne Einfluß einer Zylinderwand.

Im Laufe der 50-er Jahre wird den Ottokraftstoffen weltweit Blei-Tetraethyl zur Steigerung der Klopfestigkeit beigemischt. Da geringste Mengen für eine große Oktanzahlsteigerung genügen, hat sich dieses Additiv aufgrund seiner hohen Wirksamkeit und seines günstigen Preises durchgesetzt. Dadurch gerät die weitere Erforschung der klopfenden Verbrennung mangels Interesse von Seiten der Industrie ins Stocken. Die Giftigkeit des Bleis wird zunächst nicht erkannt. Dies ändert sich im Laufe der 60-er Jahre. Nun wird die zulässige Konzentration im Kraftstoff per Gesetz schrittweise stark herabgesetzt.

Erst als in den USA Anfang der 80-er Jahre (in Europa etwas später) durch den Einsatz von Katalysatoren wieder bleifreier Kraftstoff vorgeschrieben ist, beginnt eine weitere intensive Erforschung der klopfenden Verbrennung. Kurz nach dem erneuten Aufgreifen des Themas erscheinen 1987 einige Übersichtsartikel. Sie beschäftigen sich mit den Grundlagen spontaner Zündung [89] und kalter Flammen [89, 14] bei Mehrstufen-Zündung sowie mit experimentellen Ergebnissen, die chronologisch und nach Meßmethoden unterschieden in [149] dargestellt sind.

*Griffiths und Scott* [89] gehen in ihrem Artikel umfassend auf die reaktionskinetischen Eigenschaften von Kohlenwasserstoffen ein. Im Hinblick auf die detaillierte Modellierung dieser Vorgänge wird auch auf den negativen Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit sowie die Bildung kalter Flammen eingegangen (siehe auch Kap. 2.1). Ein großes Kapitel ist den Experimenten gewidmet, die zur Gewinnung reaktionskinetischer Daten sehr wichtig sind. Sie werden eingehend hinsichtlich ihrer Genauigkeit bzgl. der zu gewinnenden Datenbasis diskutiert. Dabei wird nach experimenteller Methode und herzustellender Bedingungen, die für einen zu vermessenden Effekt herrschen müssen, unterschieden. Die für eine Modellierung wichtigen Aspekte werden abschließend zusammengefaßt. Dabei wird auch auf die Schwierigkeit eingegangen, allgemeingültige Modelle für die spontane Zündung von Kohlenwasserstoffen aufzustellen.

Die Übersicht von *Lignola und Reverchon* [14] geht ausschließlich auf kalte Flammen bei Mehrstufen-Zündungen ein. Hierbei wird ein geschichtlicher Überblick gegeben, experimentelle Techniken zur Untersuchung kalter Flammen vorgestellt, die Phänomenologie und Chemie sowie kinetische Modelle behandelt. Ein separates Kapitel beschäftigt sich mit dem Zusammenhang von kalten Flammen und klopfender Verbrennung in Ottomotoren. Hier wird festgestellt,

- daß sich die Chemie kalter Flammen unter Motorbedingungen nicht von der bei niedrigen Drücken unterscheidet,
- daß kalte Flammen wahrscheinlich durch die Kettenverzweigungsreaktionen die anschließende heiße Zündung kontrollieren,
- und daß die unterschiedlichen Klopfestigkeiten von n-Heptan und iso-Oktan aus ihren unterschiedlichen Niedertemperaturmechanismen resultieren.

Zusammenfassend kommen die Autoren zu dem Schluß, daß der heutige Stand der Wissenschaft bzgl. des Klopfproblems sich nicht grundlegend von den Ergebnissen und Interpretationen von vor 20 bis 30 Jahren unterscheidet. Sie sind auch davon überzeugt, daß es mit modernen Computern gelingen wird, mit Hilfe detaillierter Chemie kalte Flammen erfolgreich zu simulieren.

Der Artikel von *Litzinger* [149] gibt einen Überblick über „experimentelle Studien der Klopfchemie in Motoren“. Hier wird ebenfalls ein umfassender historischer Überblick der Entwicklung der Forschung gegeben, der teils phänomenologisch, teils nach Meßmethoden gegliedert ist.

Erwähnenswert ist ein Kapitel über die Wärme, die bei den Vorreaktionen freigesetzt wird und deren Korrelation zur Klopfneigung der untersuchten Kraftstoffe. Wesentlich sind folgende Aussagen:

- Die chemische Struktur eines Kraftstoffes spielt eine wichtige Rolle für das Ausmaß der Vorreaktionen, aber es existiert keine universelle Korrelation zwischen Wärmefreisetzung durch Vorreaktion und Oktanzahl.

- Viele Untersuchungen der Wärmefreisetzung im Endgas zeigen, daß es für viele Kraftstoffe eine generelle aber keine für alle Kraftstoffe gemeinsame inverse Korrelation zwischen Oktanzahl und Wärmefreisetzung gibt (niedrige Oktanzahl, hohe Wärmefreisetzung).
- Die Erhöhung der Endgastemperatur beeinflusst das Klopfen in bedeutender Weise. Deshalb muß die Wärmefreisetzung durch Vorreaktionen bei der Modellierung berücksichtigt werden.

Zusammenfassend stellt *Litzinger* fest, daß die Gasprobennahmeexperimente die größten und am besten abgesicherten Fortschritte in der Klopforschung brachten. Für die spektroskopischen Methoden sieht er eine sehr gute Zukunft, insbesondere im Hinblick auf die Modellierung, die Meßdaten mit höchstmöglicher Genauigkeit benötigt. *Litzinger* geht davon aus, daß es in naher Zukunft Modelle geben wird, die Niedertemperaturchemie, Wärmefreisetzung im Endgas, Klopfverhinderung durch olefine Produkte sowie Hochtemperaturchemie, die mit der Zersetzung von Wasserstoffperoxid gekoppelt ist, enthalten.

Abschließend sei noch angemerkt, daß mit der Wiederaufnahme des Forschungsthemas Motorklopfen Mitte der 80-er Jahre auch die „Modellierung“ stark an der Bearbeitung dieses Themas beteiligt ist. Aufgrund steigender Rechenkapazitäten auf Super-Computern, die immer schneller zur Verfügung stehen, wird mit Hilfe der detaillierten Chemie das Verständnis der Klopfvorgänge stark verbessert.

Ein Blick auf Simulationen mit reduzierten Mechanismen zeigt u. a. in [150], daß hierdurch auch bereits überkommen geglaubte Vorstellungen wie die homogene Zündung des Endgases wiederbelebt werden, da sie durch Simulationsergebnisse bei entsprechenden Annahmen bestätigt werden. In [150] wird dies durch Schlierenaufnahmen bestätigt, wobei keine Angaben über die Höhe der Bildfrequenz der Aufnahmen gemacht wird. Es werden lediglich zwei Aufnahmen gezeigt und beschrieben, die im Abstand von 100  $\mu$ s aufgenommen sind. Dieses Zeitintervall ist zur Aufzeichnung von Klopfvorgängen zu groß [13, 10] und deshalb unbrauchbar. Dies zeigt auch die vorliegende Arbeit.

Die Modellierung von Selbstzündung mit Hilfe detaillierter Reaktionsmechanismen erfordert zumindest für höhere Kohlenwasserstoffe sehr viel Rechenzeit und -kapazität. Darüberhinaus müssen aus Grundlagenexperimenten die entsprechenden reaktionskinetischen Daten zur Verfügung stehen. *Westbrook und Pitz* [15] befassen sich 1987 in einer Veröffentlichung mit einer solchen Modellierung von Selbstzündung mittels detaillierter Reaktionsmechanismen. Sie gehen dabei auf kinetische Modelle der Selbstzündung ein, betrachten die gesamte Endgasgeschichte, verschiedene Konzepte umfassender Reaktionsmechanismen (engl.: comprehensive mechanisms) sowie Hoch- und Niedertemperaturzündung und Erweiterungen für die Niedertemperaturreaktionen. An Hand von Testbeispielen, wovon eines der klopfende Motor ist, zeigen sie die Güte ihrer Modelle für unterschiedliche Umgebungen. Die jeweils simulierten Experimente werden in akzeptabler Weise wiedergegeben. Die Autoren stellen jedoch fest, daß die Mechanismen, die für die Wärmefreisetzung unter Niedertemperaturbedingungen verantwortlich sind, noch nicht zufriedenstellend funktionieren. Dies zeigt sich an Hand nicht korrekter Zündverzugszeiten.

*Goyal et al.* [151–153] gelingt es, mit Hilfe eines Wasserstoff-Sauerstoff- und eines Methan-Luft-Systems am Modell zweier unendlich ausgedehnter Platten zu zeigen, daß durch Einbringung von Hot Spots als Zündquelle zur eindimensionalen Beschreibung des Motorklopfens ein allgemeines Modell genügt, wenn sowohl detaillierte Chemie als auch gasdynamische Vorgänge und Stofftransport-Prozesse eingeschlossen werden. Die Hot Spots haben im Vergleich zu ihrer Umgebung (1.200 K) ein ca. 150 K höheres Temperaturniveau. In Extremfällen genügen sogar nur 70 K für Methan und 10 K für Wasserstoff. Das Wasserstoff-Sauerstoff-System besteht dabei aus 37 Elementarreaktionen und 8 Spezies, das Methan-Luft-System bereits aus 127 Elementarreaktionen und 18 Spezies.

Für das Wasserstoff-Sauerstoff-System läßt sich die Entstehung einer Detonation sehr gut zeigen. Für das Methan-Luft-System gelingt dies nur für fette Gemische. Dies liegt daran, daß der Plattenabstand zur Vermeidung von Druckwellenreflexionen entsprechend groß gewählt werden muß. Würden Druckreflexionen mit ihren Interaktionsmechanismen zugelassen, würden auch in diesem System Detonationswellen entstehen.

Abschließend sei hier gesagt, daß mit der Weiterentwicklung der Reaktionsmechanismen und dem technologischen Fortschritt der Rechner dem Einsatz detaillierter Reaktionsmechanismen für immer höhere Kohlenwasserstoffe in zunehmendem Maße vertretbarer wird.

## Anhang 2 (zu Kap. 2.3)

**Tripelpunkt:** der Ort bei einer sich ausbreitenden Detonation, an dem sich drei Stoßfronten treffen. Davon sind zwei „vorwärts“ laufend und die dritte eine quer laufende sogenannte Transversalwelle (siehe Abbn. 7.1 und 7.2).

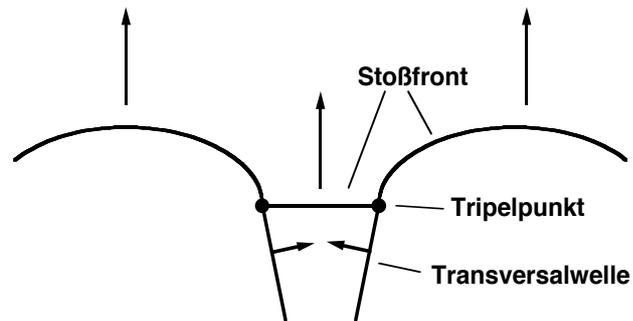


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung einer Detonation mit mehreren Stoßfronten

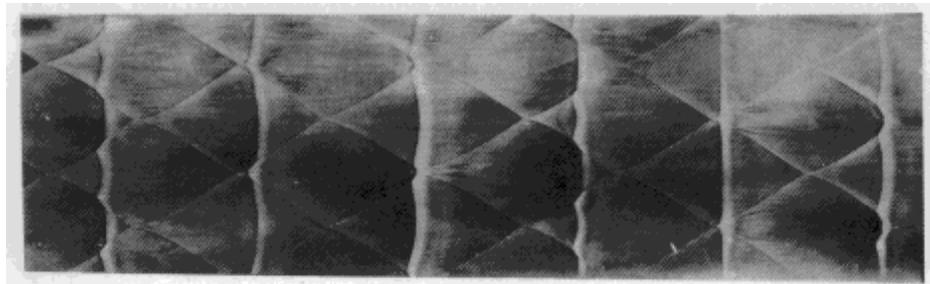


Abbildung 7.2: Spuren von Tripelpunkten in Graphit (aus [72])

## Anhang 3 (zu Kap. 3.)

Das Auftreten unterschiedlicher Intensitäten bei der Absorption läßt sich mit Hilfe des sogenannten Franck–Condon–Prinzips erklären. Dieses besagt, daß ein elektronischer Übergang wesentlich schneller erfolgt ( $\sim 10^{-15}$  s) als die Anregung von Molekülschwingungen ( $\sim 10^{-12}$  s) [79]. Deshalb haben die Atome eines Moleküls nach einem Übergang dieselbe relative Lage zueinander. Daraus wird nun der Schluß gezogen, daß diejenigen Übergänge die größte Übergangswahrscheinlichkeit besitzen, bei denen sich die Molekülparameter (Bindungslängen, –winkel, Konformation, ...) nicht oder nur gering ändern [79, 81, 154]. Als weitere Konsequenz ergibt sich daraus, daß sich die Anregungsenergie eines Moleküls nur schwierig in Schwingungsenergie der Atome umwandeln läßt. Die Anregung läßt sich an Hand von Potentialkurven zweiatomiger Moleküle (z. B. sog. Morse–Kurven [81]) anschaulich darstellen. Für die multidimensionalen Hyperflächen höheratomiger Moleküle wäre dies äußerst unübersichtlich. Abbildung 7.3 zeigt oben links schematisch einen Übergang vom Grundzustand in den

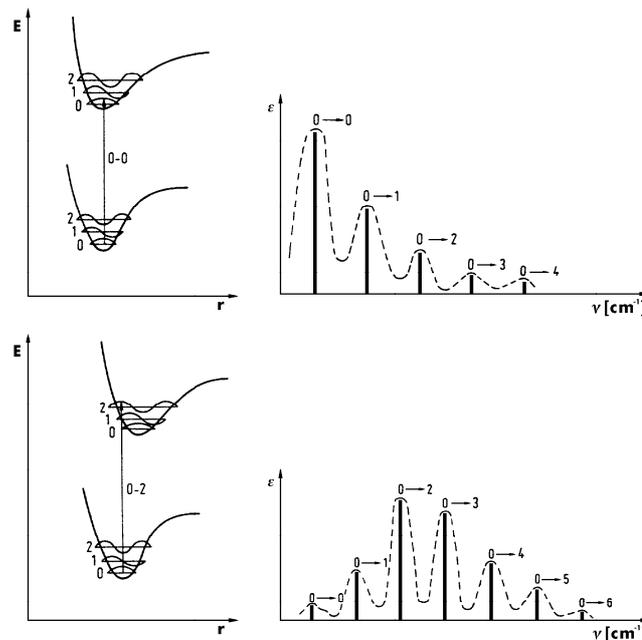


Abbildung 7.3: Potentialschichten für den Grundzustand und den niedrigsten angeregten Zustand eines zweiatomigen Moleküls mit gleichen Gleichgewichtsabständen in beiden Zuständen (oben li.); zugehöriges typisches Absorptionsspektrum (oben re.); Potentialschichten für den Grundzustand und den niedrigsten angeregten Zustand eines zweiatomigen Moleküls mit größeren Gleichgewichtsabständen im angeregten Zustand (unten li.); zugehöriges typisches Absorptionsspektrum (unten re.) (aus [79])

niedrigsten elektronisch angeregten Zustand, bei dem keine Abstandsänderung stattfindet. Die Kurven auf den Schwingungsniveaus geben dabei die quantenmechanischen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Atome als Funktion des Abstands  $r$  an [79, 154]. Rechts sieht man das zugehörige Absorptionsspektrum. In Abb. 7.3 unten links erfolgt ein Übergang in ein höheres angeregtes Niveau. Auch hier findet der Übergang

zwischen zwei Maxima der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elektronen statt, wobei sich allerdings der Abstand  $r$  der Atome bei der Relaxation in den elektronisch angeregten Grundzustand ändert. Rechts daneben ist das zugehörige Absorptionsspektrum skizziert. Die in Abb. 7.3 dargestellten Potentialkurven entsprechen sehr häufig auftretenden Fällen mit gleichem und verschobenem Gleichgewichtsabstand [79].

## Anhang 4 (zu Kap. 5.1)

Für die Stöchiometrie  $\lambda$  eines Gemisches gilt

$$\lambda = \frac{m_B^*}{m_{L,st}} \cdot \frac{m_{L,gem}}{m_{B,gem}} = \frac{L_{gem}}{L_{st}}$$

mit  $m_{L,st}$  = stöchiometrische Luftmasse und  $m_B^*$  = zugehörige Kraftstoffmasse,  $m_{L,gem}$  und  $m_{B,gem}$  = gemessene Luft- bzw. Kraftstoffmasse.

Zunächst wird nun die stöchiometrische Luftzahl  $L_{st}$  für den 90 OZ PRF-Kraftstoff bestimmt, der aus reinem Oktan und Heptan besteht. Es gilt

$$\begin{array}{r} 0,9 \cdot 8 \cdot \text{„C“} + 0,9 \cdot 18 \cdot \text{„H“} \\ + 0,1 \cdot 7 \cdot \text{„C“} + 0,1 \cdot 16 \cdot \text{„H“} \\ \hline = 7,9 \cdot \text{„C“} + 17,8 \cdot \text{„H“} \end{array}$$

Mit den molaren Massen von Kohlenstoff und Wasserstoff ergibt sich für den 90 OZ PRF-Kraftstoff eine molare Masse von 112,6 g/mol.

Zur vollständigen Oxidation des Kohlenstoffs zu  $\text{CO}_2$  und des Wasserstoffs zu  $\text{H}_2\text{O}$  werden 12,35 Mole molekularen Sauerstoffs benötigt (7,9 + 4,45), was einer Sauerstoffmasse von 395,2 g entspricht. Der molare Sauerstoffanteil in der Luft beträgt 23,2%; damit erhält man für die benötigte stöchiometrische Luftmasse  $m_{L,st}$ :

$$m_{L,st} = \frac{395,2 \text{ g}}{0,232 \text{ mol}} = 1.703,4 \text{ g/mol} .$$

Für die stöchiometrische Luftzahl  $L_{st}$  ergibt sich nun:

$$L_{st} = \frac{1.703,4 \text{ g/mol}}{112,6 \text{ g/mol}} = 15,13 .$$

Der vom Motor angesaugte Luftstrom wird mit Hilfe eines kalibrierten Flügelradzählers (Typ Quantometer QA 25, Elster) bestimmt. Es werden jeweils 200 l Luft unter bekannten Bedingungen (Luftdruck, Temperatur) angesaugt und das zugehörige Kraftstoffvolumen ermittelt. Über die jeweiligen Dichten werden die Massen und damit dann das „ $\lambda$ “ bestimmt. Für die angesaugte Luftmasse von durchschnittlich 0,2268 kg und eine durchschnittlich verbrauchte Kraftstoffmasse von 0,0183 kg ergibt sich  $\lambda = 0,82$ . Dies entspricht der „oberen“, mageren Grenze. Die fette Grenze liegt bei  $\lambda = 0,79$ .

## Anhang 5 (zu Kap. 5.1)

Berechnung der Eigenfrequenz  $f_0$  von Indizierbohrungen nach [125].

$$\omega_0 = 2\pi \cdot f_0 = \frac{a_0}{\sqrt{l^2 + \frac{v \cdot l}{f}}}$$

$$f_0 = \frac{a_0}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{l^2 \cdot f + v \cdot l}}$$

Für die Schallgeschwindigkeit in Luft bei 350 K gilt

$$a_{0,350} = \sqrt{\kappa R T_0} = \sqrt{1,35 \cdot 287 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot 350 \text{ K}} = 368 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} .$$

Die Abb.7.4 gibt die geometrischen Verhältnisse der Einbausituation des Absolut-

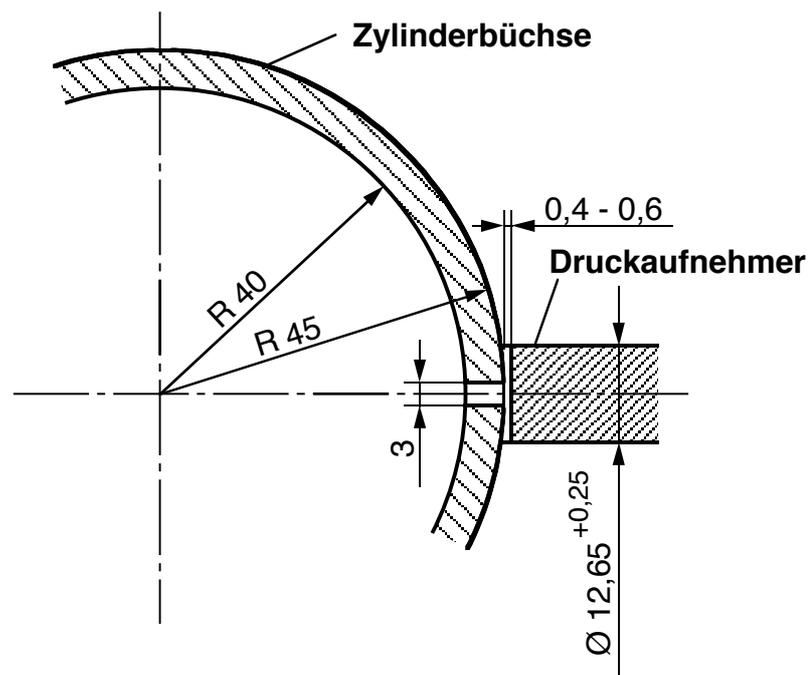


Abbildung 7.4: Einbauverhältnisse des Absolutdruckaufnehmers Kistler 4045 A20

druckaufnehmers wieder. Damit ergeben sich folgende Größen:

Fläche  $f$  der Indizierbohrung

$$f = \frac{\pi \cdot (3 \text{ mm})^2}{4} = 7,07 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$$

Länge  $l$  der Indizierbohrung

$$l = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

Totvolumen  $V$  vor der Druckaufnehmermembran

$$\begin{aligned}V_{min} &= 5,03 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \\V_{max} &= 7,84 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3\end{aligned}$$

Mit diesen Größen ergibt sich nun für die minimale Eigenfrequenz  $f_{0,min}$ :

$$f_{0,min} = 6.530 \text{ Hz}$$

und für die maximale Eigenfrequenz  $f_{0,max}$ :

$$f_{0,max} = 7.525 \text{ Hz} .$$