4 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden sowohl die absoluten Konzentrationsprofile der CH- und CN-Radikale, als auch die ermittelten Temperaturverläufe sowie die effektiven Lebenszeiten der Spezies vorgestellt. Zum aktuellen Zeitpunkt stellen die gemessenen Konzentrationen die ersten ihrer Art dar, die während der Verbrennung eines Graphitsubstrats über einer Knallgasflamme absolut quantifiziert wurden. Die CH- und CN-Radikale waren lediglich in einem schmalen Bereich in unmittelbarer Nähe der Graphitoberfläche zu detektieren (Abb. 4.2a und 4.3a). Dies zeigt, daß die Bildung beider kohlenstoffhaltiger Spezies durch die Zersetzung des Graphits erfolgte, und nicht aus einem Restgasanteil an Methan (Zündgas des Brenners). Soweit nicht anders aufgeführt, wurden alle folgenden Meßergebnisse bei einem Abstand des Substrathalters zur Brenneroberfläche von 2,5 cm bestimmt, da hier die beste Signaldetektion erreicht werden konnte. Der Fehler aus den Verschiebungen des Brenners in der Höhe und zur Seite betrug je Meßwert ±0,25 mm und ist zur besseren Übersicht nicht explizit in den Datenpunkten eingezeichnet.

4.1 Temperaturen

Durch die Messung der Temperaturen an drei verschiedenen Punkten ist es möglich sowohl den Einfluß des Substrathalters als auch den Einfluß der Verbrennungskammer auf den Wärmeabtransport für zukünftige Computersimulationen zu berücksichtigen. Dieser Parameter ist um so wichtiger, je genauer der dem Versuch angepaßte Simulationscode entwickelt werden soll. Die ständige Erweiterung des Datensatzes an experimentell zugänglichen Parametern verfeinert den erstellten Modellierungscode und trägt dazu bei, daß die Anpassung an durchgeführte und die Vorhersage auf zukünftige Verbrennungsexperimente fortwährend optimiert werden. In Abb. 4.1a sind die Temperaturverläufe der zwei verwendeten Knallgasstöchiometrien ($\Phi = 1,0$ und $\Phi = 1,5$) für verschiedene Graphit-Brenner-Abstände dargestellt. Es zeigt sich, daß bei beiden Stöchiometrien der Temperaturverlauf in Bezug auf die Abstandsvariation sehr gut durch monoexponentielle Zerfallsfunktionen beschrieben werden können. Mit der Reduzierung des Abstandes von McKenna-Brenner zu Graphitsubstrat vergrößern sich die Temperaturunterschiede der zur Knallgasflamme zugewandten Seite im Vergleich zu den Werten die auf der Rückseite des Graphits gemessenen wurden.



Abb. 4.1a: Temperaturmessungen direkt am Graphit; Die Bezeichnung "Vorderseite" entspricht der Knallgasflamme zugewandten Oberfläche des Substrats

Das Fehlen der zwei Temperaturmeßpunkte im Abstand von 1,5 cm bei der "fetten" H₂/O₂-Flamme resultiert aus der Flammeninstabilität unter diesen Bedingungen. Die Flamme erlischt schon nach kurzer Zeit. Unabhängig der eingestellten Stöchiometrie läßt eine Verringerung des Abstandes von Graphit zu Brenner auf weniger als 1,5 cm die Flamme sofort ausgehen. Während der Messungen der CN-Radikale zeigten die an "Vorder"- und "Rückseite" des Graphits bestimmten Temperaturen im Rahmen der Fehlergrenzen (± 1 %) keine Unterschiede im Vergleich zu den Temperaturen, die aus den CH-Messungen erhalten wurden. Dieser Sachverhalt erscheint plausibel, da der Anteil an Dotierungsgas (NO) an dem Gesamtfluß der Knallgasmischung lediglich 1,8 % betrug. Zur Bestimmung der Temperaturen in der Gasphase wurde die Rotationsschwingungsspektren der CH-Radikale nach der Multilinen-Methode [Eckb96] ausgewertet. Die Überprüfung der erhaltenen Temperaturen wurden mit einem Vergleich einer Simulation eines CH-Anregungs-LIF-Spektrums [Luqu96] durchgeführt. Als Eingangsparameter setzte man Gasphasentemperatur, Reaktordruck und spektrale Auflösung des Systems so ein, daß sie den realen Bedingungen entsprachen. In Abb. 4.1b sind die ausgewerteten Temperaturen, welche innerhalb des detektierbaren CH-Bereichs ermittelt werden konnten, dargestellt.



Abb. 4.1b: Ermittelte Gasphasentemperaturen aus CH-Rotationsspektren

Ein Vergleich mit den Spektrensimulationen in Abb. 4.1c und 4.1d zeigt, daß die berechneten Temperaturen sehr gut in Einklang mit den Modellierungen der Rotationsschwingungsspektren stehen:



Abb. 4.1c: Aus CH-Rotationsspektren ermittelte Gasphasentemperaturen bei Knallgasstöchiometrie $\Phi = 1,0$



Abb. 4.1d: Aus CH-Rotationsspektren ermittelte Gasphasentemperaturen bei Knallgasstöchiometrie $\Phi = 1,5$

Nach Abb. 4.1b sind innerhalb der Fehlergrenzen von \pm 75 K die Gasphasentemperaturen konstant. Durch einen Vergleich mit den simulierten Temperaturverläufen der Knallgasflammen des McKenna-Brenners (Abb. 4.1e) wird dieser Sachverhalt verständlicher:



Abb. 4.1e: Simulation der Temperaturprofile nach MixFla-Code 1-D der verwendeten Knallgasflammen; links: über den gesamten Bereich rechts: in der untersuchten Reaktionszone

Da in die Temperatursimulationen nicht alle zu berücksichtigenden Parameter des Wärmeabtransports einbezogen werden konnten, liegen die absoluten Werte über den experimentell ermittelten. Es ist jedoch erkennbar, daß in der beobachteten Reaktionszone keine wesentlichen Veränderungen in der Temperatur zu erwarten sind und somit als konstant angesehen werden können.

4.2 CH-Radikal

Das CH-Radikal stellt nicht nur in der 'Prompt'-NO-Bildung ein wichtiges Zwischenprodukt dar, sondern bietet zudem in laminaren Flammen- und Verbrennungsprozessen (gemeinsam mit dem C₂-Radikal) eine gute Möglichkeit zur Lokalisierung und Charakterisierung der Flammen- und Hauptreaktionsfront [Alle86, Dibb85, Nguy96]. In dieser Zone erfolgt eine rapide Umsetzung an kohlenstoffhaltigen Spezies [Nama88]. Die gemessenen Konzentrationsverläufe der CH-Radikale in dem Verbrennungsreaktor repräsentieren somit die Hauptreaktionszone (Abb. 4.2a) in der maßgeblich die Bildung der niedermolekularen Kohlenwasserstoffspezies (bis etwa C_3) während der Graphitzersetzung abläuft.



Abb. 4.2a: Fotographien vor und während der Verbrennungsexperimente

Die makroskopischen Auswirkungen der Knallgasflamme auf die Graphitoberfläche sind in Abb. 4.2b dargestellt. Gut erkennbar ist die durch die Zersetzung des Substrats entstandene, porenartige Oberflächenbeschaffenheit. Die an der Graphitoberfläche ablaufenden Reaktionen hatten zudem auch in tieferliegenden Bereichen eine strukturelle Veränderung zur Folge. Durch röhrenförmig in das Material eindringende Kanäle erhält der Graphit eine schwammähnliche Struktur.



Abb. 4.2b:Fotographien des Graphits ubtrats in 30-facher Vergrößerung;
links: vor der Reaktionrechts: nach dem Verbrennungsprozeß

4.2.1 Konzentrationen

Im Rahmen der hier vorgestellten Resultate sollen zuerst die Messungen an der stöchiometrischen Knallgasflamme ($\Phi = 1,0$) graphisch dargestellt werden. Der Fehler für die CH-Konzentrationsmessungen in beiden Knallgasstöchiometrien beträgt je %. Meßpunkt 20 Der räumliche Abbildungsfehler ist für beide ± Verbrennungsbedingungen derselbe, wie er schon in den Temperaturmessungen angegeben wurde (± 0,25 mm). Für die Messungen der Konzentrationsverläufe in Abhängigkeit von der senkrechten Entfernung von der Graphitoberfläche (EvG) wurde die Position des gesamten Verbrennungsreaktors in Bezug zum Anregungslaser in der Höhe variiert. Mit dieser Prozedur wurden so jeweils direkt unter der Substratmitte (Bestimmung der Substratmitte, s. Kap. 3) an bestimmten Höhenpunkten die CH-LIF-Signale detektiert.



Entfernung des Lasers zum Graphit [mm]

Abb. 4.2.1a: Höhenprofile der absoluten CH-Konzentrationen; Knallgasstöchiometrie $\Phi = 1,0$ links: absolute Teilchenzahldichten [cm⁻³] rechts: Konzentrationen in ppm die Linen sollen den Verlauf des Profils verdeutlichen

Die radialsymmetrischen Seitenprofile (Abb. 4.2.1b) wurden bei fest eingestellten Höhenpositionen (1,5, 2,5 und 3,5 cm Entfernung vom Graphit) durch Verschiebung des kompletten Reaktors auf dem X-Y-manipulierbaren Tisch durchgeführt. Als Nullpunkt wurde die in der Höhenmessung definierte Substratmitte zum Bezugspunkt gewählt. Wegen der Bauart des Substrathalters konnten keine Seitenprofile in geringerer Entfernung als 1,5 mm zur Graphitoberfläche erstellt werden, da der Anregungslaser durch die Halteklammern die den Graphit fixieren, abgeblockt wurde.



Abb. 4.2.1b: Seitenprofile der absoluten CH-Konzentrationen; Knallgasstöchiometrie $\Phi = 1,0$ links: absolute Teilchenzahldichten [cm⁻³] rechts: Konzentrationen in ppm die Linen sollen den Verlauf des Profils verdeutlichen

In der gleichen Weise, wie die Messungen der Höhen- und Seitenprofile durchgeführt wurden, erfolgten die Untersuchungen während des Verbrennungsexperiments bei der Einstellung der "fetten" Knallgasmischung ($\Phi = 1,5$). In den Abb. 4.2.1c und 4.2.1d sind die Höhen- bzw. Seitenprofile dargestellt. Die Unterschiede im Vergleich zu der stöchiometrischen Flamme zeigen sich zum einen in dem weitaus größeren Verteilungsbereich, in dem CH-Radikale detektiert werden können, zum anderen in der Form der Seitenprofile. Anschaulicher wird dies in Abb. 4.2a, in der die CH-Zone der fetten Brennereinstellung eindeutig stärker ausgedehnt ist als in der stöchiometrischen Knallgasflamme.



Abb. 4.2.1c: Höhenprofile der absoluten CH-Konzentrationen; Knallgasstöchiometrie $\Phi = 1,5$ links: absolute Teilchenzahldichten [cm⁻³]rechts: Konzentrationen in ppm die Linen sollen den Verlauf des Profils verdeutlichen





Abb. 4.2.1d: Seitenprofile der absoluten CH-Konzentrationen; Knallgasstöchiometrie $\Phi = 1,5$ links: absolute Teilchenzahldichten [cm⁻³] rechts: Konzentrationen in ppm die Linen sollen den Verlauf des Profils verdeutlichen

4.2.2 Fluoreszenzlebensdauer

Die effektiven Fluoreszenzlebensdauern τ_{eff} der CH-Radikale für den [CH (B) R₁(4)]-Übergang sind für die beiden Knallgasstöchiometrien in Abb. 4.2.2a dargestellt. Die aufgetragenen Lebenszeiten entsprechen den aus dem Entfaltungsprogramm ("Fldec.exe") erhaltenen Zahlenwerte. Nach Import in eine entsprechende Software (OriginTM) konnten aus den linearen Fits durchschnittliche Strahlungslebensdauern τ_{eff} von 29 ± 5 ns ermittelt werden. Die Variationen von τ_{eff} über die gemessenen Entfernungen zum Graphit können im Vergleich zu den Fehlern der erhaltenen Werte (± 5 ns) vernachlässigt werden. Die erhaltenen Lebenszeiten sind somit für beide Knallgasstöchiometrien konstant über den Verteilungsbereich der CH-Radikale. Daraus ergibt sich, daß die Fluoreszenzquantenausbeuten $\phi = \frac{\tau_{eff}}{\tau_0}$ der CH-Radikale ebenfalls





Abb. 4.2.2a: Effektive Fluoreszenz-Lebensdauern τ_{eff} des [CH (B) R₁(4)]-Übergangs bei den Knallgasstöchiometrien Φ = 1,0 und Φ = 1,5

4.3 CN-Radikal

Weil neben den Spezies aus der Knallgasflamme, die lediglich aus Sauerstoff oder Wasserstoff aufgebaut waren, nur noch der aus dem Graphit vorhandene Kohlenstoff in dem Verbrennungsreaktor vorlagen, war für die Konzentrationsmessungen der CN-Radikale die Zudotierung eines stickstoffhaltigen Gases notwendig. Im Hinblick auf zukünftige Modellierungen wurde dazu NO verwendet. Dem Knallgasgemisch des McKenna-Brenners düste man so eine definierte Menge Stickstoffmonoxid hinzu. Dabei orientierte man sich an der Arbeit von W. Juchmann [Juch98], um für zukünftige Modellierungen vergleichbare Randbedingungen einzuhalten. Das Verhältnis der Gasflußmenge an NO zu dem Gesamtfluß der Knallgasflamme betrug dabei 1,8 %. Auffällig war das Auftreten einer starken, grünlichen Lumineszenz direkt über dem Brennerkopf (Abb. 4.3a), die in beiden Knallgasstöchiometrien beobachtet werden konnte.



Abb. 4.3a: Fotographien des Verbrennungsprozeß während der CN-Messung zu erkennen: Lumineszenz direkt über dem McKenna-Brenner durch die NO-Dotierung

Das Leuchten wurde proportional zu der einströmenden Menge an NO stärker und blieb dann konstant sobald der eingestellte Sollwert am Flußmesser erreicht wurde. Der radialsymmetrische Verteilungsbereich hatte in Brennerkopfnähe einen Durchmessser so groß wie die Sintermatrix des Brenners (2 cm) und umfaßte eine Höhe von etwa einem Zentimeter. Analog zu den in Kap. 4.2.1 bereits geschilderten Methoden, wurden absolute Konzentrationsprofile in axialer und radialer Richtung zum Graphitsubstrat aufgenommen. Anzumerken ist, daß auch mit der Dotierung von NO dieselben strukturellen Veränderungen an dem Graphit zu beobachten waren, wie sie schon auf den Mikroskop-Fotographien (Abb. 4.2b) erkennbar waren.

4.3.1 Konzentrationen

In derselben Reihenfolge wie schon die Ergebnisse der CH-Radikale in Kap. 4.2.1 und 4.2.2 vorgestellt wurden, sollen die hier gezeigten Resultate aufgeführt werden. Zuerst also die Ergebnisse der Messungen an der stöchiometrischen Knallgasflamme ($\Phi = 1,0$). Der Fehler für die CN-Konzentrationsmessungen in beiden Knallgasstöchiometrien beträgt je Meßpunkt ± 20 % Der räumliche Abbildungsfehler ist für beide Verbrennungsbedingungen derselbe, wie er schon in Kapitel 4.2 angegeben wurde (± 0,25 mm).



Abb. 4.3.1a: Höhenprofile der absoluten CN-Konzentrationen; Knallgasstöchiometrie $\Phi = 1,0$ links: absolute Teilchenzahldichten [cm⁻³]rechts: Konzentrationen in ppm die Linen sollen den Verlauf des Profils verdeutlichen

Auch die radialsymmetrischen Seitenprofile (Abb. 4.3.1b) wurden wie bei den CH-Mesungen in fest eingestellten Höhenpositionen (1,5, 2,5 und 3,5 cm Entfernung vom Graphit) durch Verschiebung des kompletten Reaktors auf dem X-Y-manipulierbaren Tisch durchgeführt.



Abb. 4.3.1b: Seitenprofile der absoluten CN-Konzentrationen; Knallgasstöchiometrie $\Phi = 1,0$ links: absolute Teilchenzahldichten [cm⁻³] rechts: Konzentrationen in ppm die Linen sollen den Verlauf des Profils verdeutlichen

Die Messungen der Höhen- und Seitenprofile bei der Einstellung der "fetten" Knallgasmischung (Φ = 1,5) wurden in der gleichen Weise durchgeführt. In den Abb. 4.3.1c und 4.3.1d sind die Höhen- bzw. Seitenprofile der CN-Konzentrationen dargestellt. Die Unterschiede im Vergleich zu den Resultaten aus der stöchiometrischen Flamme zeigen starke Ähnlichkeiten mit den Vergleichen der Meßergebnisse aus den CH-Experimenten. Man erkennt dies zum einen den weitaus

größeren Verteilungsbereichen, in denen die CN-Radikale detektiert werden können, zum anderen in der Form der gemessenen Seitenprofile. Anschaulicher wird dies in Abb. 4.3a, in der die CH-Zone der fetten Brennereinstellung eindeutig stärker ausgedehnt ist, als in der stöchiometrischen Knallgasflamme.



Abb. 4.3.1c: Höhenprofile der absoluten CN-Konzentrationen; Knallgasstöchiometrie $\Phi = 1,5$ links: absolute Teilchenzahldichten [cm⁻³]rechts: Konzentrationen in ppm die Linen sollen den Verlauf des Profils verdeutlichen



Seitenverschiebung [mm]

Abb. 4.3.1d: Seitenprofile der absoluten CN-Konzentrationen; Knallgasstöchiometrie $\Phi = 1,5$ links: absolute Teilchenzahldichten [cm⁻³] rechts: Konzentrationen in ppm die Linen sollen den Verlauf des Profils verdeutlichen

4.3.2 Fluoreszenzlebensdauer

Analog den Messungen und Auswertungen der effektiven Fluoreszenzlebensdauern τ_{eff} der CH-Radikale, wurden die effektiven Fluoreszenzlebensdauern der CN-Radikale bestimmt. Dafür wurde der [CN (B) P_{1/2}(13)]-Übergang in jeweils beiden Knallgasstöchiometrien verwendet. Wie in Abb. 4.3.2a dargestellt, sind die aus den linearen Fits erhaltenen, durchschnittlichen Strahlungslebensdauern $\tau_{eff} = 15 \pm 5$ ns konstant über die gemessenen Entfernungen zum Graphit. Wie im Falle der CH-Radikale ergibt sich daraus, daß die Fluoreszenzquantenausbeuten $\phi = \frac{\tau_{eff}}{\tau_0}$ der CN-Radikale konstant innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen sind.



Abb. 4.3.2a: Effektive Fluoreszenz-Lebensdauern τ_{eff} des [CN (B) P_{1/2}(13)]-Übergangs bei den Knallgasstöchiometrien $\Phi = 1,0$ und $\Phi = 1,5$