

Universität der Bundeswehr München
Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik

Stoßinduzierte Verbrennungsvorgänge in heterogenen Gemischen

Dipl.-Math. Gunther Schlöffel

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. sc. techn. Jörn Sesterhenn

1. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Christian Mundt

2. Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Friedrich Seiler

Tag der Prüfung: 17. September 2009

Mit der Promotion erlangter akademischer Grad:

Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

Meinem Bruder

Der Tod ist groß

Wir sind die Seinen

Lachenden Munds.

Wenn wir uns mitten im Leben meinen

Wagt er zu weinen

Mitten in uns.

Rainer Maria Rilke, aus: Das Buch der Bilder, 1902

Vorwort

Diese Arbeit bildet den Abschluss einer dreieinhalbjährigen Tätigkeit als Doktorand im Deutsch-Französischen Forschungsinstitut Saint-Louis (ISL). Damit geht einer der interessantesten Abschnitte meiner bisherigen Ausbildung zu Ende. Die Bemühungen, diese Doktorarbeit zu einem guten Abschluss zu bringen, waren geprägt durch ein großes Maß an selbstständigem Arbeiten, oftmals gepaart mit einem - zumindest gefühlten - unsicheren Ausgang. Allerdings trugen die Arbeitsbedingungen, welche ich im ISL, besonders aber in meiner Gruppe, der Gruppe für Aerothermodynamik und Stoßrohre (ATC), vorfand, zu einem beachtlichen Teil dazu bei, dass diese Dissertation in ihrer vorliegenden Form schließlich zustande gekommen ist. Die folgenden Zeilen möchte ich all den Menschen widmen, deren Unterstützung mir im Laufe der Arbeit zuteil geworden ist.

Allen voran bedanke ich mich herzlich bei meinen beiden Berichterstattern und Betreuern, Prof. Dr.-Ing. Christian Mundt von der Universität der Bundeswehr in München und Prof. Dr.-Ing. Friedrich Seiler, dem Leiter der Gruppe ATC, sowie bei Prof. Dr. sc. techn. Jörn Sesterhenn für die freundliche Übernahme des Prüfungsvorsitzes. Prof. Dr.-Ing. Christian Mundt war trotz der räumlichen Entfernung für mich stets ein Ansprechpartner und hat drüber hinaus durch seine zahlreichen Besuche bei mir ein sehr konstruktives und äußerst sympathisches Betreuungsverhältnis entstehen lassen. Prof. Dr.-Ing. Friedrich Seiler hat mir alle Unterstützung und Freiräume gewährt, die ich mir Wünschen konnte, und gewinnt noch umsomehr durch den menschlichen Umgang, den er mit seinen Mitarbeitern pflegt und welcher mir für meine Zukunft ein eindrucksvolles Beispiel bleiben wird.

Da mein Dank noch vielen weiteren Mitarbeitern meiner Gruppe und des ISL gilt, auf deren bereitwillige Unterstützung ich mich jederzeit verlassen konnte, möchte ich es nicht versäumen, all jene, die in besonderer Weise mit dieser Arbeit in Verbindung stehen, an dieser Stelle namentlich zu erwähnen:

Mathias Schacherer kümmerte sich um den konstruktiven Entwurf meines Stoßrohrs ST70B und zeigte eine beständige Bereitschaft, mir mit Rat und Tat zur Seite zu stehen. Der Aufbau der Stoßrohranlage wäre ohne die fachkundige und tatkräftige Unterstützung von Remy Kempf, Philippe Flory, Jean-Marc Wunderly und Jean-Luc Striby in seiner endgültigen Form nicht möglich gewesen. Alexander Pichler nahm sich mehrere Wochen Zeit, um mit mir die Steuerung der Stoßrohranlage - angefangen vom Entwurf der Platinen bis hin zur Programmierung der grafischen Benutzeroberfläche - zu entwerfen und aufzubauen. Für alle optischen Angelegenheiten standen mir Freddy George und Myriam Bastide immer hilfreich zur Seite, ohne deren Einsatz die Messungen mit dem Velozimeter nicht hätten stattfinden können. Dr. Alfred Eichhorn hat in vielen Stunden Arbeit einige der durchgeführten Experimente begleitet und so im wesentlichen die spektroskopischen Messungen ermöglicht. Hermann Albers, Thuan Do, Stefan Bachmann und Björn Schmäing danke ich für ihren Einsatz am Stoßrohr ST70B und die Mühen, die sie auf sich genommen haben, um von mir in den Umgang mit der Anlage eingewiesen zu werden. Dr. Julio Srulijes und Berthold Sauerwein waren mir eine beständige Anlaufstelle für Diskussionen und neue Ideen. Den übrigen Mitarbeitern der Gruppe ATC, Thomas Belat, Robert Bernhard, Jean-Marie Burget, Herrybert Ende, Dr. Patrick Gnemmi, Dr. Marc Havermann, Christian Rey, und natürlich auch den anderen nicht genannten Mitarbeitern des ISL danke ich herzlich für das wirklich freundschaftliche Arbeitsklima und all die kleinen Unterstützungen im Arbeitsalltag.

Ein weiterer großer Dank geht an Dr. Fan Zhang vom DRDC in Kanada, der von Beginn der Arbeit an diese mit Interesse und Rat begleitet hat und auf dessen Einladung mir ein Forschungsaufenthalt beim DRDC in Kanada im Rahmen dieser Arbeit ermöglicht wurde.

Am Ende bleibt der größte Dank für meine Familie. Meine Eltern haben mich während meiner kompletten Ausbildung mit einer Selbstverständlichkeit unterstützt, die mir meinen Werdegang insgesamt erst ermöglicht hat. Schließlich sind es meine Frau und meine Tochter, die mein Leben mit dem Sinn füllen, der mir für alle Zukunft zu einem starken und belastbaren Fundament geworden ist.

Saint-Louis im Oktober 2009

Gunther Schlöffel

Abstract

The shock-induced combustion of aluminum particles with a mean diameter of 5 μm in air was studied experimentally by means of a newly constructed shock tube with an inner diameter of 70 mm and a total length of approximately 10 m. Metal particles could serve as an extra source of energy in propellants or explosives, i.e. in an appropriate application those particles burn in the presence of shock waves and high-speed flows, respectively. In spite of this, most of the former studies on metal particle combustion were conducted in quiescent atmospheres - thus the particles were not subjected to the effects of a shock wave or a high-speed flow during those experiments. The shock tube used for the present work produces well-controllable, clean shock waves allowing the use of sensitive measurement techniques. Therefore, the experiments carried out represent a first step towards a fundamental examination of the shock wave influence on the ignition and combustion behavior of a single metal particle. The experimental results obtained highlight the significant influence of the shock wave effects on the ignition of the particles neglected so far. Consequently, the work reveals new aspects and suggests further studies on the interaction of a shock wave with the combustion of a metal particle. Furthermore, it provides a foundation for the modelling and simulation of such processes.

Aluminum Particle, Ignition, Combustion, Shock Wave, Shock Tube, Acceleration, Laser Doppler Velocimeter, Ignition Temperature, Ignition Delay Time, Morphology, Combustion Temperature, Reaction Kinetics

Zusammenfassung

Die stoßinduzierte Verbrennung von Aluminium-Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 5 μm in Luft wurde in einem hierfür aufgebauten Membranstoßrohr mit einem konstanten inneren Durchmesser von 70 mm und einer Länge von ca. 10 m experimentell untersucht. Metallpartikel bieten sich aufgrund ihres hohen Energiegehalts als zusätzliche Energieträger für Brenn- oder Explosivstoffe an. In der praktischen Anwendung spielen bei ihrer Entzündung üblicherweise Stoßwellen und schnelle Gasströmungen eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Bisher wurden allerdings die meisten der grundlegenden Untersuchungen auf dem Gebiet der Metallpartikelverbrennung mit Hilfe von experimentellen Anlagen durchgeführt, bei denen die Partikel in einer ruhigen Atmosphäre oxidiert werden. Mittels des eingesetzten Stoßrohrs können kontrolliert Stoßwellen erzeugt werden, ohne dass der Einsatz sensibler Messtechniken durch die entstehenden Verbrennungseffekte verhindert wird. Die durchgeführten Arbeiten stellen den ersten Schritt zu einer umfassenden systematischen Aufklärung der Wirkungsmechanismen einer Stoßwelle auf ein einzelnes Partikel dar. Bisher wurde ein mechanischer Einfluss der Stoßwelle auf ein Partikel als vernachlässigbar angenommen. Erstmals konnte ein solcher Einfluss und dessen Auswirkungen experimentell belegt werden. So liefert diese Arbeit neue Ansatzpunkte, um die Stoß-Partikel-Wechselwirkung aufzuklären. Zugleich wird damit eine Grundlage für die Modellierung und Simulation komplexer praktischer Anwendungen geschaffen.

Aluminium-Partikel, Entzündung, Verbrennung, Stoßwelle, Stoßrohr, Beschleunigung, Laser-Doppler-Velozimeter, Zündtemperatur, Zündverzugszeit, Morphologie, Brenntemperatur, Reaktionskinetik

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Aufgabenstellung	2
1.2	Stand der Wissenschaft	3
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Physikalische Grundlagen	8
2.1.1	Das einfache Membranstoßrohr	8
2.1.2	Der senkrechte Verdichtungsstoß	11
2.2	Chemische Grundlagen	14
2.2.1	Chemische Thermodynamik	14
2.2.2	Heterogene Verbrennung	14
2.3	Stoßinduzierte Verbrennung eines Aluminium-Partikels	16
2.3.1	Aufbau eines Aluminium-Partikels	16
2.3.2	Verbrennungsmodelle	17
2.3.3	Reaktionsmechanismus	20
2.3.4	Das Radikal AlO	21
2.3.5	Stoß-Partikel-Wechselwirkung	22
2.3.6	Beschleunigung eines Partikels	25
3	Experimenteller Aufbau	29
3.1	Stoßrohr ST70B	30
3.2	Messtechnik	34
3.2.1	Druckmessung	34
3.2.2	CMOS-Kamera	35
3.2.3	Spektroskopie	36
3.2.4	Laser-Doppler-Velozimeter	36

3.3	Aluminium-Partikel	40
4	Experimente	43
4.1	Versuchsdurchführung	44
4.1.1	Messzustände	44
4.1.2	Versuchsauswertung	46
4.1.3	Versuchsplanung	48
4.2	Versuchsmatrix	49
4.3	Beschleunigung der Partikel	50
4.3.1	Ablauf	51
4.3.2	Umwandlung der Messdaten in das System eines Partikels	52
4.3.3	Ergebnisse	55
4.3.4	Diskussion	60
4.4	Morphologische Untersuchungen	64
4.4.1	Ablauf	65
4.4.2	Analyse der Proben	65
4.4.3	Ergebnisse	66
4.4.4	Diskussion	72
4.5	Verbrennung	80
4.5.1	Ergebnisse	84
4.5.2	Variation der Partikelgröße	90
4.5.3	Diskussion	91
4.6	Spektroskopische Messungen	94
4.6.1	Ablauf	95
4.6.2	Ergebnisse	96
4.6.3	Bestimmung der Brenntemperatur	96
4.6.4	Diskussion	101
5	Zusammenfassung und Ausblick	103

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

Zeichen	Dimension	Bedeutung
a	$[\text{m s}^{-1}]$	Schallgeschwindigkeit
a	$[\text{m s}^{-2}]$	Beschleunigung
A	$[\text{m}^2]$	Fläche
A_c	[-]	Beschleunigungskoeffizient
B	$[\text{m}^{-1}]$	Proportionalitätskonstante
c_0	$[\text{m s}^{-1}]$	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
c_w	[-]	Widerstandsbeiwert
d	$[\text{m}]$	Durchmesser
e	[-]	Euler'sche Zahl
E	$[\text{J}]$	Energie
F	$[\text{N}]$	Kraft
h	$[\text{J s}]$	Planck'sches Wirkungsquantum
h	$[\text{J}]$	Enthalpie
i	$[\text{A}]$	Strom
I	$[\text{W}]$	Streulichtleistung, Strahlungsfluss
J	[-]	Rotationsquantenzahl
k	$[\text{J K}^{-1}]$	Boltzmann-Konstante
m	$[\text{V}^{-1}]$	Proportionalitätskonstante
Kn	[-]	Knudsen-Zahl
m	$[\text{kg}]$	Masse
Ma	[-]	Mach-Zahl
p	$[\text{bar}] = [\text{Pa} \cdot 10^5]$	Druck
Re	[-]	Reynolds-Zahl
s	$[\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}]$	spezifische Entropie

t	[s]	Zeit
t_{max}	[s]	maximale Messzeit
T	[K]	Temperatur
u	[m s ⁻¹]	Geschwindigkeit
U	[V]	Spannung
v	[-]	Vibrationsquantenzahl
x	[m]	Ortskoordinate
\dot{x}_S	[m s ⁻¹]	Stoßwellengeschwindigkeit

Griechische Buchstaben

Zeichen	Dimension	Bedeutung
α	[rad]	Winkel
η	[N s m ⁻²]	dynamische Viskosität
κ	[-]	Adiabatexponent
λ_0	[m]	Wellenlänge des Lichts im Vakuum
ν	[s ⁻¹]	Frequenz
ρ	[kg/m ³]	Dichte
φ	[-]	Phasenwinkel
ϕ	[-]	optische Wegdifferenz

Tiefgestellte Indizes

Zeichen	Bedeutung
1	Zustand vor der einfallenden Stoßwelle
2	Zustand hinter der einfallenden Stoßwelle
2R	Zustand hinter der reflektierten Stoßwelle
D	Doppler-Effekt
F	Fluid
L	Laser
P	Partikel
PZ	Pockelszelle
S	Stoßwelle

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Aufl.	Auflage
bzw.	beziehungsweise
C4	Composition Compound 4 (Bezeichnung eines speziellen Plastiksprengstoffs)
ca.	circa
CCD	Charge-Coupled Device
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor
d. h.	das heißt
EDS	energiedispersive Röntgenspektroskopie
EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy
et al.	et alii, et aliae, et alia (zu deutsch: und andere)
engl.	englisch
Gl.	Gleichung
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LDV	Laser-Doppler-Velozimeter
REM	Rasterelektronenmikroskop
Tab.	Tabelle
XRD	X-ray diffraction

Für die Bezeichnung chemischer Elemente und Verbindungen gilt die von der IUPAC festgelegte Nomenklatur.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Detonation eines mit Zirconium-Partikeln versetzten Explosivmittels	2
1.2	Zündtemperaturen von Aluminium-Partikeln in Luft in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser	5
2.1	Gasdynamische Zustände in einem Stoßrohr	9
2.2	Senkrechter Verdichtungsstoß	11
2.3	Rankine-Hugoniot-Kurve zusammen mit Rayleigh-Geraden	13
2.4	Modell der diffusionskontrollierten Verbrennung eines Aluminium-Partikels	19
2.5	Reaktionsweg der Aluminiumoxidation mit Luft bzw. Sauerstoff	21
2.6	Emissionsspektrum des AlO-Moleküls mit Vibrationsübergängen	22
2.7	Stoß-Partikel-Wechselwirkung	23
2.8	Standardkurve des c_w -Werts einer Kugel	26
3.1	Schematische Darstellung des Stoßrohrs ST70B	30
3.2	Membranhalterung	31
3.3	Messkammer	31
3.4	Partikelzuführungssystem	32
3.5	Schattenaufnahmen zum Test der Partikelzuführung	33
3.6	PCB-Drucksensor	34
3.7	Aufbau der CMOS-Kamera an der Messkammer	35
3.8	Funktionsprinzip des Laser-Doppler-Velozimeters	38
3.9	REM-Aufnahmen der verwendeten 5- μ m-Aluminium-Partikel	40
4.1	Änderungen der Strömungsparameter während eines Versuchs	45
4.2	Aufbauvarianten des Stoßrohrs ST70B	46
4.3	Signale der Drucksensoren	47
4.4	Dämpfung der Stoßgeschwindigkeit	48

4.5	Aufbau des Laser-Doppler-Velozimeters an der Messkammer	51
4.6	Bahnlinien der Partikel im Stoßrohr	52
4.7	Beschleunigung der Partikel im Stoßrohr	54
4.8	Laser-Doppler-Velozimeter - Geschwindigkeit und Streulicht	56
4.9	Vergrößerung der Beschleunigungsphase	57
4.10	Vergleich von Experimenten und Modellen	59
4.11	Beschleunigungszeit eines Partikels	61
4.12	Vergleich von Experimenten und Modellen	63
4.13	REM-Aufnahmen - Versuch VM73 in Luft	67
4.14	REM-Aufnahmen - Versuch VM65 in Argon	68
4.15	Zusammenfassung der Versuche in Argon	70
4.16	Versuche VM36, VM37 in Argon mit Kontrollexperimenten	71
4.17	Versuch VM27 in Argon	73
4.18	REM-Aufnahmen - Versuch VM27 in Argon	74
4.19	REM-Aufnahmen - Versuch VM36 in Argon	74
4.20	Messaufbau am Ende des Laufrohrs	82
4.21	REM-Aufnahmen - Versuch VR88 in Luft	85
4.22	Zündexperimente hinter der einfallenden Stoßwelle	86
4.23	Zündexperimente hinter der reflektierten Stoßwelle	87
4.24	Definition der Zündverzugszeit	88
4.25	Zündverzugszeiten	89
4.26	Zündverzugszeiten verschiedener Partikelgrößen	91
4.27	Vergrößerung der Zündexperimente	92
4.28	Aufbau der Spektroskopie	95
4.29	Zeitaufgelöstes Spektrum aus Versuch VS43	97
4.30	Zeitliche Entwicklung der Emission	98
4.31	Anpassung der Modellfunktion	100
4.32	Anpassung der modifizierten Planck-Funktion	101

Tabellenverzeichnis

2.1	Klassifizierungen eines Gas-Partikel-Gemischs	15
2.2	Dichten verschiedener Modifikationen des Al_2O_3	17
2.3	Übersicht einiger Stoffeigenschaften von Al und Al_2O_3	18
4.1	Matrix der durchgeführten Versuchsreihen	49
4.2	Übersicht - Beschleunigung der Partikel	50
4.3	Experimentelle Bedingungen	55
4.4	Übersicht - Morphologische Untersuchungen	64
4.5	Experimentelle Bedingungen	66
4.6	Zuordnung der Kennzeichnungen zu den Stoß-Effekten	76
4.7	Berechnung des thermochemischen Gleichgewichts	77
4.8	Übersicht - Verbrennung	80
4.9	Experimentelle Bedingungen	83
4.10	Übersicht - Spektroskopische Messungen	94
4.11	Experimentelle Bedingungen	96

Kapitel 1

Einleitung

Die Forschung auf dem Gebiet der technischen Verbrennung ist eine sehr aktive Disziplin der Naturwissenschaften, deren Nutzen schon jeher eng mit der Entwicklung und dem Fortschritt der menschlichen Zivilisation verknüpft ist. Das Erlangen eines immer tieferen Grundverständnisses elementarer Verbrennungsvorgänge mündet beständig in die Optimierung bestehender und Entwicklung neuer Anwendungsmöglichkeiten. Treibstoffe stellen einen der klassischen Bereiche der Verbrennungstechnik dar und unterliegen ebenfalls einer kontinuierlichen Weiterentwicklung, heute vor allem im Hinblick auf ihre Effizienz und Umweltverträglichkeit. Auch für immer leistungsstärkere Fluggeräte muss die entsprechende Treibstofftechnik bereitgestellt werden. Eine schon vielfach genutzte Möglichkeit, den Einsatz von Treib- und auch Explosivstoffen zu optimieren, besteht darin, kleine Metallpartikel, welche aufgrund ihrer großen Dichte ein erhebliches Maß an gebundener chemischer Energie besitzen, den konventionell eingesetzten Stoffen beizumischen (siehe Abb. 1.1). Hierbei haben sich vor allem runde Partikel mit einer Größe im Mikro- und Nano-Bereich aufgrund ihrer speziellen Zünd- und Oxidationseigenschaften bewährt [1, 2].

Ein festes Partikel reagiert infolge seiner Trägheit auf eine Veränderung des ihn umgebenden Mediums mit einer gewissen Verzögerung. Bevor es entzündet, benötigt es Energie, die es gegebenenfalls seiner Umgebung entzieht, unter anderem, um zu beschleunigen, sich aufzuheizen oder Phasenübergänge wie Schmelzen oder Verdampfen zu vollziehen. Hierdurch und durch die Freisetzung erheblicher Energiemengen während einer gegebenenfalls stattfindenden Oxidation beeinflusst ein Partikel seine Umgebung erheblich. Insgesamt entsteht eine komplexe Wechselwirkung eines Partikels mit den physikalischen und chemischen Prozessen seiner Umgebung.



Abbildung 1.1: Detonation eines mit Zirconium-Partikeln versetzten Explosivmittels

In den meisten praktischen Anwendungen verbrennen die eingesetzten Partikel innerhalb der gasförmigen Reaktionsprodukte eines herkömmlichen Treib- oder Explosivmittels, wobei ihre Entzündung meist mittels einer Stoßwelle initiiert wird. Die dabei auftretenden Mechanismen der Stoß-Partikel-Wechselwirkung unterscheiden sich naturgemäß deutlich von solchen, die bei anderen Arten der Partikelentzündung eine Rolle spielen. Bisher sind nur wenige experimentelle Daten in dem Bereich der stoßinduzierten Partikelverbrennung verfügbar, da die bei der Reaktion von Treib- bzw. Explosivmitteln auftretenden hohen Temperaturen, Drücke und sehr schnellen Abläufe die Durchführung von präzisen Messungen behindern.

1.1 Aufgabenstellung

Gegenstand dieser Arbeit ist die experimentelle Untersuchung der Entzündung und Verbrennung von runden Aluminium-Partikeln mit einem Durchmesser von $5\ \mu\text{m}$ im Strömungsfeld hinter einer Stoßwelle. Gerade die Oxidation von Aluminium-Partikeln war und ist Gegenstand zahlreicher Forschungsprojekte, sodass sich die hier gewonnenen Ergebnisse gut in einen Gesamtrahmen einordnen lassen.

Stoßwellen können mit Hilfe eines Stoßwellenkanals unter Laborbedingungen erzeugt werden. Ein Stoßwellenkanal stellt somit eine experimentelle Anlage dar, die es ermöglicht, die zu untersuchenden Partikel dem Einfluss einer Stoßwelle und der ihr folgenden Gasströmung kontrolliert auszusetzen und das Verhalten der Partikel zu beobachten. Da die Vorgänge im Vergleich zu einer Detonation oder dem Betrieb einer Brennkammer dabei weniger komplex sind - denn außer der Partikeloxidati-

on treten keine weiteren chemischen Reaktionen auf - bietet sich die Möglichkeit, einzelne elementare Mechanismen der Wirkung einer Stoßwelle auf ein Partikel auszumachen und zu beschreiben. Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit steht der stoßinduzierte Prozess der Entzündung und Verbrennung eines einzelnen Partikels. Dies stellt den ersten Schritt einer systematischen Untersuchung der Stoß-Partikel-Wechselwirkung dar, wie sie in den meisten Anwendungen auftritt, bei denen Partikelverbrennung eine Rolle spielt. Die Beeinflussung der Stoßwelle durch die Partikel bzw. durch deren Oxidation wird hingegen nicht berücksichtigt.

Da bei Beginn dieser Arbeit keine für das Studium der Partikeloxidation geeignete Anlage zur Verfügung stand, umfasste sie in ihrem ersten Teil den Aufbau und die Inbetriebnahme eines neu konzipierten Stoßwellenkanals, im vorliegenden Fall eines einfachen Membranstoßrohrs mit konstantem Querschnitt. Das Stoßrohr wurde speziell auf die Erfordernisse der Untersuchungen zur Oxidation von Partikeln ausgerichtet, wobei sowohl die einfallende als auch die an der Endwand des Laufrohrs reflektierte Stoßwelle zur Entzündung der Partikel genutzt worden ist. Darüber hinaus mussten geeignete Messverfahren definiert und erprobt werden. In einem zweiten Teil wurden anschließend verschiedene Aspekte der Partikeloxidation in mehreren Versuchsreihen untersucht.

1.2 Stand der Wissenschaft

Jedes Aluminium-Partikel besteht aus einem Kern reinen Aluminiums (Al) und einer dünnen, typischerweise wenige Nanometer (0,5–4 nm) dicken Hülle [3–7], aus amorphem Aluminiumoxid (Al_2O_3), welche sich durch eine schleichende Oxidation des ursprünglichen Aluminiums in der Regel mit dem Luftsauerstoff im Bereich der Partikeloberfläche ausbildet [8–10]. Um ein Partikel entsteht dadurch eine stabile Hülle aus Al_2O_3 , die jede weitere Diffusion von oxidierendem Gas (wie zum Beispiel Luft) ins Partikelinnere verhindert [11]. Die Hülle passiviert ein Partikel in dem Sinn, dass das im Partikelinneren liegende Aluminium vor den Gasen der Umgebung, so auch vor einem Oxidator geschützt wird. Aus diesem Grund muss die Oxidschicht in irgendeiner Form beschädigt bzw. entfernt werden, bevor ein Partikel entzünden kann. Das Al_2O_3 bzw. seine Eigenschaften spielen folglich eine zentrale Rolle für den Entzündungs- und Verbrennungsprozess eines Aluminium-Partikels [12–16].

In einer frühen Studie beschäftigte sich Glassman [12] systematisch mit den fun-

damentalen Mechanismen der Verbrennung eines Metallpartikels. Er identifizierte dessen Verbrennungsmechanismus mit dem eines Kohlenwasserstofftropfens und postulierte dementsprechend eine stationäre Oxidation, bei der das Metall in einer Reaktionszone in kurzer Entfernung zum Partikel in gasförmigem Zustand reagiert. Am Beispiel des Aluminiums beschrieb er die Brenndauer eines Partikels in einer quadratischen Abhängigkeit von dessen Durchmesser (d^2 -Gesetz). Darüber hinaus setzte er die Zündtemperatur eines Aluminium-Partikels mit der Schmelztemperatur des Al_2O_3 bei etwa 2327 K gleich, da jene in geschmolzenem Zustand ihre passivierende Wirkung verliert (siehe auch [17, 18]). Glassmans grundlegende Beschreibung bildet mit kleinen Anpassungen bis heute in aller Regel die Basis für die Interpretation der experimentellen Arbeiten auf diesem Gebiet.

Dreizin [19] fand während der Verbrennung eines einzelnen Aluminium-Partikels eine asymmetrische Flammenstruktur um selbiges, deren Ursache er auf das geschmolzene, aber noch auf der Partikeloberfläche befindliche Al_2O_3 zurückführte (siehe auch [20]). Beckstead [21] passte das d^2 -Gesetz für die Brenndauer eines Partikels an die Ergebnisse einer Reihe von Messdaten an und formulierte eine angepasste Abhängigkeit der Brenndauer von d^n mit $1,5 < n < 1,8$. Für Aluminium-Partikel mit einem Durchmesser von mehr als 100 μm wurde in zahlreichen experimentellen Arbeiten die Schmelztemperatur des Al_2O_3 als Zündtemperatur bestätigt [17, 22–26]. Für Partikel kleineren Durchmessers allerdings konnten Zündtemperaturen zwischen dieser und der Schmelztemperatur des Aluminiums bei 933 K beobachtet werden. Lynch et al. [27] stellten fest, dass sich die bei Stoßrohrexperimenten gemessenen Brenndauern von Aluminium-Partikeln mit einem Durchmesser von unter 20 μm nicht mit dem d^n -Gesetz erklären lassen, woraus sie schließen, dass solch kleine Partikel einem anderen als dem - diesem Gesetz zugrunde liegenden - diffusionskontrollierten Verbrennungsmechanismus folgen.

Die aus [28] entnommene Abb. 1.2 gibt einen Überblick über die im Rahmen vorangegangener Arbeiten gemessenen Zündtemperaturen von Aluminium-Partikeln in Luft in Abhängigkeit von deren Durchmesser. Prinzipiell ergibt sich aus den Daten, dass Partikel mit kleineren Durchmessern bei geringeren Temperaturen entzünden. Allerdings zeigt sich auch bei Partikeln gleichen Durchmessers eine relativ große Streuung der in verschiedenen Untersuchungen gemessenen Zündtemperaturen. Dies diskutieren auf der Grundlage vorangegangener Arbeiten ebenso Trunov et al. [29]. Sie stellen die gemessenen Zündtemperaturen in einen Zusammenhang mit dem spezi-

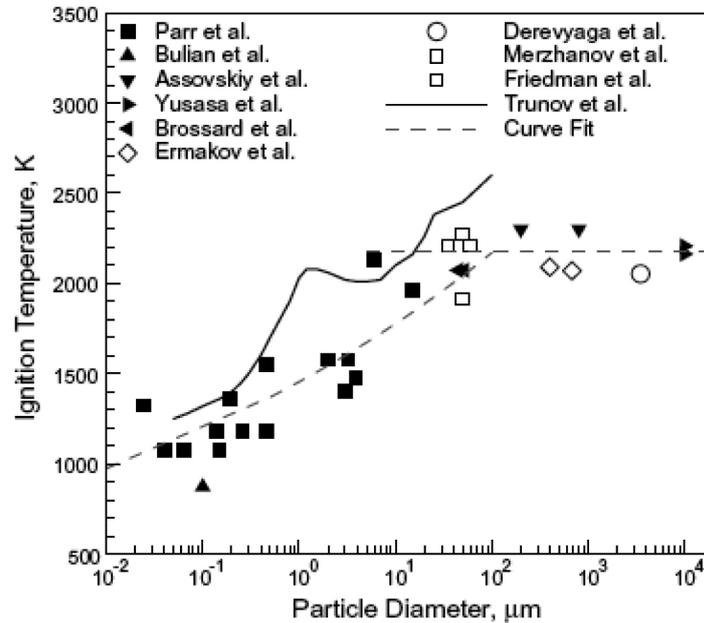
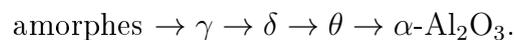


Abbildung 1.2: Zündtemperaturen von Aluminium-Partikeln in Luft in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser - Nachdruck aus [28] mit freundlicher Genehmigung von Elsevier (Copyright 2009), die Zitationen der Abbildung finden sich in [28]

ell verwendeten Versuchsaufbau und vermuten die Ursache der Streuung in einer unterschiedlichen Wirkung der verschiedenen Versuchsbedingungen auf die Oxidschicht, schließen die Möglichkeit einer mechanischen Beschädigung dieser bedingt durch eine Wechselwirkung mit einer Strömung aber aus.

Darüber hinaus vermuten Trunov et. al. [15, 16, 29] wie auch zuvor Eisenreich et. al. [10], dass für das Absinken der Zündtemperatur bei kleineren Partikeldurchmessern ein Mechanismus verantwortlich ist, bei dem sich die Atome des Aluminiumoxids umordnen, d. h. eine andere Kristallstruktur einnehmen (siehe Abschnitt 2.3.1), wenn sich die Umgebungstemperatur um ein Partikel erhöht. In der Folge dieses Prozesses, welcher mittels Thermogravimetrischer Analyse beobachtet werden kann, verändern sich die Eigenschaften der Oxidhülle. Levin et. al. [30] geben die bei thermischer Bearbeitung eines Partikels mit gleichmäßiger Heizrate entstehende Umwandlungsfolge der Al_2O_3 -Modifikationen wie folgt an:



Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

Die Phlogistontheorie lieferte zu Beginn des 18. Jahrhunderts einen ersten Ansatz zur Erklärung der Abläufe einer chemischen Verbrennung in einem einzigen Modell. Jedoch zeigte sich alsbald, dass die Beschreibung eines Verbrennungsvorgangs durch ein einzelnes, allumfassendes Modell nicht möglich ist. Schon sehr einfache Oxidationsreaktionen bestehen aus dem Zusammenspiel einer Vielzahl von chemischen Elementarreaktionen, die einzeln modelliert und anschließend miteinander zu einem Gesamtmodell verknüpft werden müssen. Hinzu kommt die komplexe Verschränkung der chemischen Abläufe mit physikalischen Phänomenen. Oxidationsreaktionen gehören zu einer speziellen Klasse exothermer Reaktionen, bei denen atomare Bindungsenergie in Form von Wärme freigesetzt wird. Dies wirkt sich auf die Umgebungstemperatur aus, die selbst wiederum einen großen Einfluss auf den Ablauf der chemischen Reaktion hat. Wärme ist einer der zentralen Begriffe der Thermodynamik, einem der klassischen Gebiete der Physik. So hat sich aufgrund der engen Verknüpfung von chemischer Reaktion und thermodynamischen Prozessen der Begriff der chemischen Thermodynamik gebildet. Wenn feste Partikel in einer Gasumgebung brennen, führt dies zu einer komplizierten Gas-Partikel-Wechselwirkung. Spielen zudem noch kritische Strömungen oder Stoßwellen eine nicht zu vernachlässigende Rolle, dann wächst die Komplexität dieser Wechselwirkung weiter an.

Dieses Kapitel führt in die theoretischen Grundlagen ein, die für das Verständnis der Arbeit von Bedeutung sind. Dabei werden Inhalte, die über das gewöhnliche Lehrbuchwissen hinausgehen, ausführlich behandelt und im Übrigen Verweise auf die einschlägige Literatur gegeben.

2.1 Physikalische Grundlagen

Ursprünglich wurde die Thermodynamik im 19. Jahrhundert zur Beschreibung von Prozessen in Wärmekraftmaschinen entwickelt. Mittlerweile nimmt sie eine zentrale Rolle bei der theoretischen Behandlung von chemischen Reaktionen und somit auch von Verbrennungsprozessen ein. Mit Hilfe der Gasdynamik werden sowohl die Vorgänge in einem Stoßrohr als auch die gasdynamischen Aspekte einer Verbrennung beschrieben. Eine einführende Darstellung der Thermodynamik liefert jedes vollständige Lehrbuch der Experimentalphysik [31,32]. Darüber hinaus widmen sich ihr einige Bücher ausschließlich [33,34]. Eine Darstellung der Gasdynamik findet sich unter anderem in einigen grundlegenden Werken verschiedener Autoren [35–38].

2.1.1 Das einfache Membranstoßrohr

Als experimentelle Anlage steht ein einfaches Membranstoßrohr konstanten Querschnitts im Mittelpunkt dieser Arbeit. Den konkreten Aufbau des benutzten Stoßrohrs ST70B beschreibt das nächste Kapitel (Kapitel 3) ausführlich. Im Folgenden werden die während eines typischen Experiments ablaufenden Vorgänge in einem einfachen Membranstoßrohr in der üblichen eindimensionalen Darstellung vorgestellt. Eine sehr ausführliche Behandlung der Stoßrohrtheorie gibt das mittlerweile klassische Standardwerk von Oertel [35].

Der Begriff Stoßrohr bezeichnet einen experimentellen Aufbau, der in einer Vielzahl von Variationen existiert und zumeist als wissenschaftliche Versuchsanlage eingesetzt wird. In der Regel besteht ein Stoßrohr aus einem stabilen, geraden Rohr, welches durch eine Membran in zwei Teile unterteilt wird. Zur Durchführung eines Experiments wird das eine Teil, das Laufrohr, mit einem Testgas niedrigen Drucks, dem Laufgas, und der andere Teil, das Treibrohr, mit einem Arbeitsgas hohen Drucks, dem Treibgas, befüllt. Dabei wird das Treibgas so lange in das Treibrohr gedrückt, bis die Membran dem entstehenden Druckunterschied nicht mehr standhält und platzt. Unmittelbar danach bildet sich am Ort der Membran ein senkrechter Verdichtungsstoß (siehe Abschnitt 2.1.2), der sich im Laufgas mit Überschallgeschwindigkeit fortpflanzt.

Abb. 2.1 skizziert die ablaufenden gasdynamischen Vorgänge in einem Stoßrohr nach dem Platzen der Membran unter Vernachlässigung des nicht idealen Platzverhaltens und aller Grenzschichteffekte. Im Diagramm markiert die Abszisse den Ort

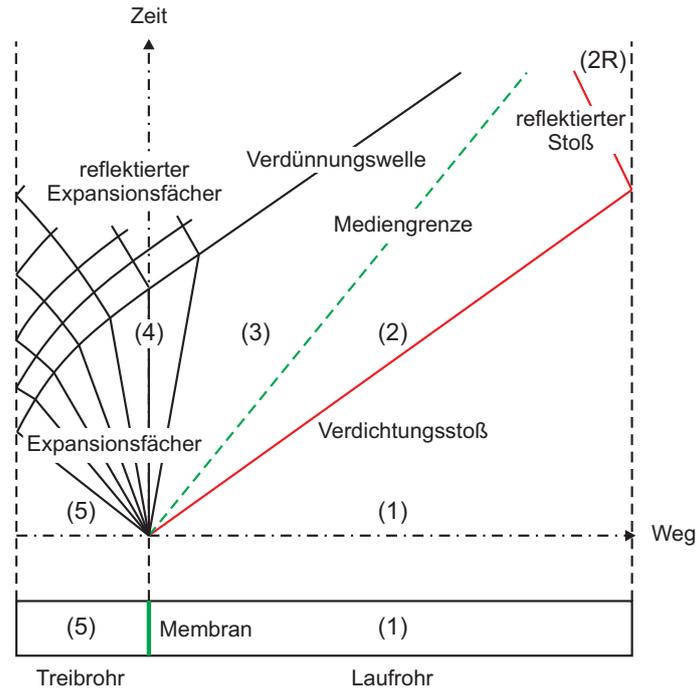


Abbildung 2.1: Entwicklung der gasdynamischen Zustände in einem Stoßrohr nach dem Platzen der Membran

im Stoßrohr in axialer Richtung und die Ordinate die Zeit. Der Verdichtungsstoß (rote Linie) läuft mit konstanter Geschwindigkeit \dot{x}_S von der Membran bis zum Ende des Laufrohrs, reflektiert dort frontal an der massiven Endwand und bewegt sich wieder zurück, bis er auf die ihm mit geringerer Geschwindigkeit folgende Mediengrenze (grün gestrichelte Linie) trifft, welche die Kontaktfläche zwischen Treib- und Laufgas andeutet. Ebenfalls mit dem Platzen der Membran läuft von der Membran eine Expansionswelle (schwarze Linien) in das Treibrohr und reflektiert an dessen Endwand. Die Front der reflektierten Expansionswelle bewegt sich als Verdünnungswelle schließlich in das Laufrohr hinein, bis sie die Mediengrenze eingeholt hat. Die sich weiter abspielenden Vorgänge sind abhängig von der Rohrlänge sowie den speziellen Anfangsbedingungen und spielen bei der Durchführung eines Experiments eine nur untergeordnete Rolle. Alle sich aus den beschriebenen Abläufen ergebenden thermodynamischen Zustände werden nach Oertel [35] bezeichnet und im Folgenden beschrieben.

Eine der außergewöhnlichen, charakteristischen Eigenschaften eines Stoßrohrs ist die Tatsache, dass sich die thermodynamischen Zustände über den Verdichtungsstoß hinweg nahezu schlagartig ändern (siehe Abschnitt 2.1.2). Vor dem Platzen der

Membran sind Treib- und Laufgas in Ruhe und besitzen Umgebungstemperatur. Die entsprechenden thermodynamischen Gaszustände werden bezeichnet als Zustand (1) für das Laufgas und als Zustand (5) für das Treibgas. Hinter dem laufenden Verdichtungsstoß wird das Gas beschleunigt und adiabatisch komprimiert. In diesem neuen Gaszustand (2) sind Druck, Temperatur und Geschwindigkeit stark erhöht. Reflektiert der Stoß an der Endwand des Laufrohrs, so steigen der Druck und die Temperatur des Gases im Zustand (2R), der sich zwischen dem zurücklaufenden Stoß und der Endwand bildet, nochmals sprunghaft an, wobei das Gas bis zum Stillstand abgebremst wird. Auf der anderen Seite begrenzt die Mediengrenze den Zustand (2) und bildet den Übergang in den Zustand (3), in welchem sich das Treibgas mit der gleichen Geschwindigkeit wie das Laufgas im Zustand (2) vor der Mediengrenze bewegt. Auch der Druck bleibt über die Mediengrenze hinweg konstant. Die in das Treibrohr hinein laufende Expansionswelle expandiert das Treibgas vom Zustand (5) über den Zustand (4) in den Zustand (3). Die thermodynamischen Zustandsgrößen des Treibgases ändern sich im Zustand (4) kontinuierlich, der somit der einzige Zustand mit nicht konstanten thermodynamischen Parametern ist. Die in Abb. 2.1 eingezeichneten schwarzen Linien symbolisieren die so genannten Charakteristiken des Expansionsfächers, auf denen die Zustandsgrößen konstant bleiben.

Die theoretische Beschreibung der Zustandsänderungen im Bereich der Expansionswelle ist mit Hilfe der Euler-Gleichungen möglich. Dieses System gekoppelter, partieller Differentialgleichungen beschreibt die zeitliche Änderung der Erhaltungsgrößen (Masse, Impuls und Energie) [35, 39]. Den Verdichtungsstoß und die von ihm verursachten Änderungen des thermodynamischen Zustands behandelt Abschnitt 2.1.2.

Wichtig bleibt zu erwähnen, dass durch eine entsprechende Anpassung der Anfangsbedingungen (die Drücke der Zustände (1) und (5)) der Druck und die Temperatur im Zustand (2) hinter der einfallenden bzw. im Zustand (2R) hinter dem reflektierten Verdichtungsstoß unabhängig voneinander festgelegt werden können. Dies ermöglicht, verschiedene Experimente mit einem identischen Druck und variierender Temperatur oder mit einer identischen Temperatur und variierendem Druck im Zustand (2) bzw. (2R) durchzuführen (siehe Abschnitt 4.1.3). Sowohl der Zustand hinter der einfallenden als auch der hinter der reflektierten Welle bietet sich für die Messungen an (siehe Abschnitt 4.1.1).

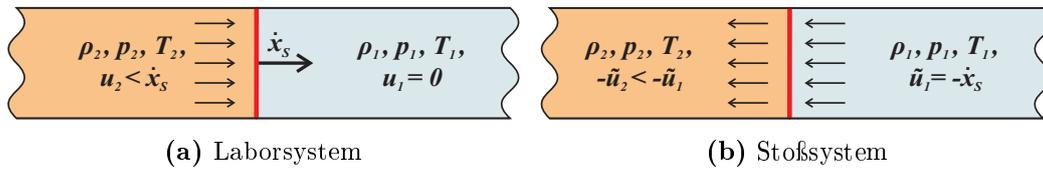


Abbildung 2.2: Senkrechter Verdichtungsstoß

2.1.2 Der senkrechte Verdichtungsstoß

Ein Verdichtungsstoß ist ein gasdynamisches Überschall-Phänomen, bei dem sich der thermodynamische Zustand eines strömenden kompressiblen Mediums - verursacht durch irreversible molekulare Transportvorgänge - innerhalb einer sehr kurzen Distanz (nur wenige mittlere freie Weglängen) ändert. Beim Auftreten eines Verdichtungsstoßes in einer parallelen Strömung (d.h. in den Ebenen senkrecht zur Strömungsrichtung ändern sich die Strömungsparameter nicht), wie sie in einem Stoßrohr mit konstantem Querschnitt in guter Näherung gegeben ist, bildet auch der Verdichtungsstoß ein Lot mit der Strömung, weshalb man dann von einem senkrechten Verdichtungsstoß spricht. Ein Verdichtungsstoß als Front einer Kompressionszone heißt auch Stoßwelle.

Zur theoretischen Beschreibung einer parallelen Strömung bzw. eines senkrechten Verdichtungsstoßes ist eine eindimensionale Behandlung der Vorgänge üblich. Dabei wird die reale Ausdehnung des Stoßes vernachlässigt. Masse, Impuls und Energie müssen über den Stoß hinweg erhalten bleiben. Abb. 2.2 skizziert einen laufenden Verdichtungsstoß, wie er sich im Stoßrohr nach dem Bersten der Membran ausbildet, in zwei verschiedenen Bezugssystemen: Im Laborsystem (Abb. 2.2a) läuft die Stoßwelle mit konstanter Geschwindigkeit (\dot{x}_S) in das ruhende Laufgas ($u_1 = 0$) mit den zugehörigen Zustandsgrößen ρ_1, p_1, T_1 . Durch die Verdichtung des Gases auf ρ_2 erhöht sich sein Druck auf p_2 und seine Temperatur auf T_2 , außerdem beschleunigt das Gas auf $u_2 > 0$. Überträgt man diese Betrachtungen in ein stoßfestes Bezugssystem (Abb. 2.2b), so ergibt sich das folgende Bild: Das Gas strömt den ruhenden Stoß mit der Geschwindigkeit $\tilde{u}_1 = -\dot{x}_S$ an (Geschwindigkeiten nach rechts werden positiv bezeichnet, solche nach links negativ). Hinter dem Stoß strömt das Gas mit der verringerten Geschwindigkeit \tilde{u}_2 wieder ab, wobei gilt: $-\tilde{u}_2 = \dot{x}_S - u_2$. Die übrigen Parameter (ρ, p, T) sind mit den entsprechenden Größen des Laborsystems identisch und werden deshalb nicht von diesen unterschieden. Wird sowohl vor als auch

nach dem Stoß ein thermodynamisches und chemisches Gleichgewicht angenommen, so führt die Erhaltung von Masse, Impuls und Energie zu den folgenden drei Beziehungen, die auch als die Grundgleichungen des senkrechten Verdichtungsstoßes bezeichnet werden.

$$\rho_1 \tilde{u}_1 = \rho_2 \tilde{u}_2 \quad (2.1)$$

$$\rho_1 \tilde{u}_1^2 + p_1 = \rho_2 \tilde{u}_2^2 + p_2 \quad (2.2)$$

$$h_1 + \frac{1}{2} \tilde{u}_1^2 = h_2 + \frac{1}{2} \tilde{u}_2^2 \quad (2.3)$$

Die Gleichungen lassen neben einem Verdichtungsstoß auch einen Verdünnungsstoß sowie die Identität (Zustand 1 \equiv Zustand 2) zu. Ein Verdünnungsstoß wird durch die Forderung des Entropiesatzes

$$s_2 \geq s_1 \quad (2.4)$$

jedoch ausgeschlossen. Zusätzlich zu den drei Grundgleichungen ist noch eine weitere Beziehung erforderlich, um das Gleichungssystem zu schließen, d. h. um bei bekanntem Zustand (1) und einer bekannten Stoßgeschwindigkeit \dot{x}_S bzw. Anströmgeschwindigkeit \tilde{u}_1 die Zustandsgrößen für den Zustand (2) berechnen zu können. Eine geeignete vierte Gleichung ergibt sich aus der Kombination einer thermodynamischen mit einer kalorischen Zustandsgleichung, sodass die Zustandsgrößen innerhalb eines Zustands miteinander verknüpft werden [36, 40].

Rankine [41] und Hugoniot [42] leiteten als erste unabhängig voneinander aus den obigen Erhaltungsgleichungen (Gl. 2.1, 2.2 und 2.3) die folgende - heute allgemein als Rankine-Hugoniot-Gleichung bekannte - Beziehung für den Verdichtungsstoß ab:

$$h_2 - h_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\rho_2} + \frac{1}{\rho_1} \right) (p_2 - p_1). \quad (2.5)$$

Im Falle eines idealen Gases mit konstanter spezifischer Wärme ergibt sich hieraus eine Beziehung zwischen den Verhältnissen von Druck und Dichte:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{\frac{\kappa+1}{\kappa-1} \frac{\rho_2}{\rho_1} - 1}{\frac{\kappa+1}{\kappa-1} - \frac{\rho_2}{\rho_1}}. \quad (2.6)$$

Mittels der Rankine-Hugoniot-Beziehung lassen sich die thermodynamischen Zustände finden, die von einem definierten Zustand (1) über einen Verdichtungsstoß erreicht werden können. Auch verdeutlicht sie eine charakteristische Eigenschaft des

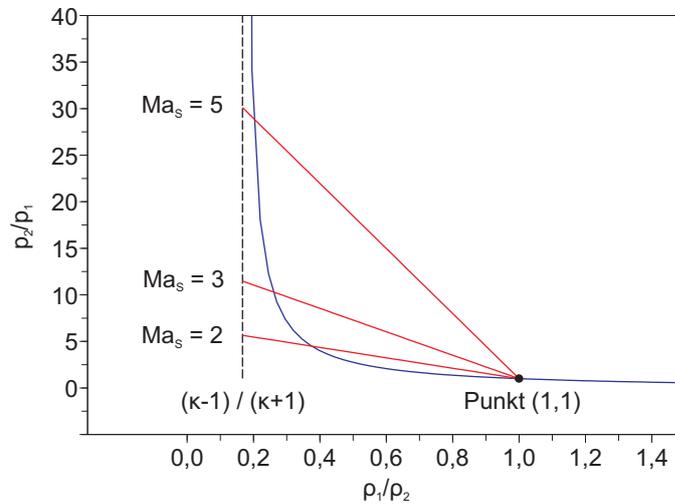


Abbildung 2.3: Rankine-Hugoniot-Kurve (blau) zusammen mit Rayleigh-Geraden (rot) verschiedener Mach-Zahlen Ma_S gerechnet für Luft mit konstantem $\kappa = 1,4$

Verdichtungsstoßes: strebt das Dichteverhältnis ρ_2/ρ_1 gegen $(\kappa + 1)/(\kappa - 1)$, dann geht das Druckverhältnis p_2/p_1 gegen unendlich.

Für eine bestimmte Stoßgeschwindigkeit \dot{x}_S bzw. Anströmgeschwindigkeit \tilde{u}_1 kann es allerdings nur eine einzige Lösung auf der Rankine-Hugoniot-Kurve geben. So lässt sich aus der Massen- und Impulserhaltung der Grundgleichungen (Gl. 2.1 und 2.2) eine weitere, als Rayleigh-Gerade bekannte Beziehung ableiten:

$$\frac{p_2}{p_1} = 1 + \left(1 - \frac{\varrho_1}{\varrho_2}\right) \frac{\varrho_1}{p_1} \dot{x}_S^2 = 1 + \left(1 - \frac{\varrho_1}{\varrho_2}\right) \kappa Ma_S^2. \quad (2.7)$$

Abb. 2.3 stellt die Rankine-Hugoniot-Kurve (blau) zusammen mit drei Rayleigh-Geraden (rot) verschiedener Mach-Zahlen $Ma_S = \dot{x}_S/a_1$ gerechnet für Luft mit einem als konstant angenommenen $\kappa = 1,4$ dar. Ein mit einer bestimmten Geschwindigkeit laufender bzw. angeströmter, stehender Verdichtungsstoß bewirkt eine sprunghafte Zustandsänderung, welche im Diagramm durch den Schnittpunkt der Rankine-Hugoniot-Kurve mit der entsprechenden Rayleigh-Geraden markiert wird. Der Punkt (1,1) steht für die Identität, bei der der Zustand (2) genau dem Zustand (1) entspricht.

2.2 Chemische Grundlagen

Als Verbrennung bezeichnet man nach [43] die „chemische Reaktion eines Stoffes mit Sauerstoff oder einem anderen Oxidationsmittel, die bei erhöhter Temperatur rasch abläuft und dabei Licht und Wärme emittiert. Der Beginn der Verbrennung heißt Entzündung, bei Dämpfen und Gasen Entflammung; die äußere Erscheinung ist das Feuer. Die Verbrennung ist meist eine Kettenreaktion, die nach komplizierten Mechanismen (oft radikalisch) abläuft. (...) Besondere Formen der Verbrennung sind Veraschen, Deflagration, Detonation, Explosion, Schwelen, Abfackeln und auch das Rauchen. (...)“. Im Kern gehört eine Verbrennung demnach zu einer speziellen Klasse chemischer Reaktionen, die in der Weise ablaufen, dass durch den Gesamtprozess Energie in Form von Wärme freigesetzt wird. Zahlreiche Lehrbücher geben eine grundlegende Einführung in die chemischen und auch physikalischen Aspekte von Verbrennungen [36, 44–49].

2.2.1 Chemische Thermodynamik

Die chemische Thermodynamik vereint die zum Verständnis von chemischen Vorgängen relevanten Aspekte der klassischen Thermodynamik in sich und stellt heute einen eigenständigen Bereich der Wissenschaft dar. Sie beschäftigt sich im Gegensatz zur klassischen Thermodynamik mit den Gleichgewichtszuständen der Stoffe und der Beschreibung von Phasen- und Reaktionsgleichgewichten, indem sie Systeme bestehend aus mehreren Verbindungen betrachtet und chemische Reaktionen in Abhängigkeit des thermodynamischen Zustands unter Abgabe oder Aufnahme von Energie an das System zulässt [50, 51].

2.2.2 Heterogene Verbrennung

Die Bezeichnung der heterogenen Verbrennung leitet sich von dem in der Chemie gebräuchlichen Begriff des heterogenen Gemischs ab. Ein heterogenes Gemisch besteht aus mehreren, mindestens aber zwei reinen Stoffen (Elemente oder Verbindungen), welche erkennbar voneinander unterschieden werden können. Die einzelnen Bestandteile eines heterogenen Gemischs nennt man auch Phasen. Ein heterogenes Gemisch bestehend aus einer festen bzw. flüssigen und einer gasförmigen Phase heißt Aerosol [52].

		Partikel	
		brennbar	inert
Gas	oxidisch	brennbar	hybride Verbrennung
		inert	heterogene Verbrennung
	nicht oxidisch	keine Verbrennung	
		brennbares Gas - Partikel dämpfen	
		keine Verbrennung	

Tabelle 2.1: Klassifizierungen eines Gas-Partikel-Gemischs

Da ein solches Aerosol in Form eines Gemischs aus Luft und festen Aluminium-Partikeln Gegenstand dieser Arbeit ist, beschränkt sich die weitere Diskussion auf dieses. Im Hinblick auf die Brennbarkeit von Gas-Partikel-Gemischen ist es üblich, eine weitere Klassifizierung wie in Tab. 2.1 vorzunehmen. So wird unterschieden, ob im Gas ein potentieller Oxidator vorhanden ist (oxidisches Gas) oder nicht (nicht oxidisches Gas). Die gleiche Unterscheidung wäre auch bei den Partikeln möglich, jedoch werden Partikel mit Oxidator im Rahmen dieser Arbeit nicht behandelt. Die Reaktion eines oxidierenden Gases mit brennbaren Partikeln ergibt eine heterogene Verbrennung. Beinhaltet das Gas auch selbst einen Brennstoff, dann spricht man von einer hybriden Verbrennung [53].

Neben der chemischen Reaktion hat die Existenz der verschiedenen Phasen, mit denen unterschiedliche thermodynamische Zustände verknüpft sind, einen großen Einfluss auf den Prozessablauf. Zwischen den Phasen entwickelt sich ein Austausch von Impuls und Energie, woraus unter anderem Phasenübergänge der nicht oder schon reagierten Stoffe resultieren können. Treten dazu noch Strömungen auf, so kann es dazu kommen, dass die chemische Reaktion zum Teil oder ganz innerhalb einer sich ausbildenden Grenzschicht abläuft [54]. All dies verkompliziert die theoretische Behandlung bzw. Modellierung von heterogenen Verbrennungen ungemein im Vergleich zu einfacheren Konfigurationen. Einen Ansatz zur Beschreibung heterogener Verbrennungen stellen die reaktiven Euler- bzw. Navier-Stokes-Gleichungen (Erhaltungsgleichungen) dar [55]. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Oxidation von Aluminium-Partikeln mit Luft lässt sich unter dem Begriff der heterogenen

Verbrennung einordnen. Die Modellierung von Verbrennungsvorgängen eines solchen Gemischs kann auch gelingen, ohne dass die Reaktion jedes einzelnen Partikels bis ins kleinste Detail aufgelöst wird [56]. Allerdings ist eine Berücksichtigung der grundlegenden charakteristischen Eigenschaften der Oxidation eines einzelnen Partikels unumgänglich, denn sonst werden Ergebnisse auf der Basis falscher Annahmen produziert und besitzen keine tragfähige Verknüpfung mit der Realität.

2.3 Stoßinduzierte Verbrennung eines Aluminium-Partikels

Im Folgenden werden einige Zusammenhänge dargestellt, die für das Verständnis der Entzündung und Verbrennung eines Aluminium-Partikels wichtig sind. Nicht zu vernachlässigen ist unter anderem die Art der Initiierung der Oxidation, denn manchen Zündmechanismen können Effekte zugrunde liegen, die nicht nur die Entzündung bewirken sondern auch Auswirkungen auf den Fortschritt der Verbrennung selbst haben. Wird - wie vorliegend untersucht - ein unverbranntes Gemisch durch einen Verdichtungsstoß zur Entzündung gebracht, so spricht man von einer stoßinduzierten Verbrennung [36].

2.3.1 Aufbau eines Aluminium-Partikels

Aluminium ist ein Leichtmetall und findet sich in der 3. Hauptgruppe des Periodensystems wieder. Es besitzt einen Massenanteil von ungefähr 8% an der Erdkruste und stellt damit das dritthäufigste Element auf der Erde (nach Sauerstoff und Silizium) bzw. das am häufigsten vorkommende Metall dar. Wie die meisten Metalle liegt Aluminium naturgemäß in kristalliner Form vor, wobei bei ihm die Atome kubisch-flächenzentriert angeordnet sind. Aluminium ist sehr reaktionsfähig [52], mit der Folge, dass Aluminium bei Kontakt mit (Luft-)Sauerstoff schon bei Raumtemperatur sofort oxidiert. Aus diesem Grund bildet sich an der Oberfläche eines Aluminium-Kristalls schon bei Raumbedingungen eine Schicht aus amorphem Aluminiumoxid (Al_2O_3), welche nach Erreichen einer charakteristischen Dicke von etwa 5 nm die weitere Diffusion von Sauerstoff-Molekülen in die dahinterliegenden Kristallebenen verhindert. Aus diesem Grund ist Aluminium ein korrosionsbeständiges Metall (siehe Abschnitt 1.2). Bei einem kugelförmigen Aluminium-Partikel ist im

amorph	3 - 3,1 g/cm ³
α	3,99 g/cm ³
γ, δ, θ	3,6 - 3,67 g/cm ³

Tabelle 2.2: Dichten verschiedener Modifikationen des Al₂O₃ nach [30]

Gegensatz zu anderen Formen der Anteil des schweren und nicht reaktiven Al₂O₃ bezogen auf die Gesamtmasse des Partikels minimal, weshalb runde Partikel als Zusatz für Explosiv- oder Treibstoffe von besonderem Interesse sind.

Al₂O₃, welches in aller Regel ebenfalls Kristallstruktur besitzt, entsteht als Produkt der Verbrennung von Aluminium mit Luft. In Abhängigkeit davon, wie die Atome im Kristall angeordnet sind, entstehen verschiedenartige Kristall-Strukturen (Modifikationen), mit denen unterschiedliche thermodynamische und chemische Eigenschaften verknüpft sind. Tab. 2.2 zeigt dies am Beispiel der Dichte für verschiedene mögliche Modifikationen. Die sich um einen Partikel ausbildende Oxidschicht ist amorph [6,9], d. h. den Atomen fehlt jede strukturelle Ordnung. Während der Oxidation spielt neben dem amorphen Al₂O₃ auch seine α -, γ -, δ - und θ -Modifikation eine Rolle (siehe Abschnitt 1.2). Tab. 2.3 fasst einige Stoffeigenschaften von Aluminium und Al₂O₃ zusammen.

2.3.2 Verbrennungsmodelle

Nach Glassman existieren zwei grundsätzliche stationäre Mechanismen der Verbrennung eines Metallpartikels [12, 58, 59]:

Verbrennungsmechanismus 1:

Der gasförmige Oxidator reagiert in einer heterogenen Reaktion direkt an der Partikeloberfläche mit dem flüssigen Metall. Die Temperatur der Verbrennung (adiabatische Flammentemperatur) bleibt dabei dauerhaft unter der Siedetemperatur des Metalls.

Verbrennungsmechanismus 2:

Liegt die Temperatur der Verbrennung über der Siedetemperatur des Metalls, dann bildet sich eine von der Oberfläche des Partikels abgesetzte Reaktionszone aus. Die in dieser Zone durch die Oxidation freigesetzte Energie geht zu einem Teil auf das Partikel über und stellt dort

Al	Normalschmelztemperatur	933 K
	Normalsiedetemperatur	2792 K
	relative Atommasse	26,982
	Dichte (fest)	2,7 g/cm ³
	Dichte (flüssig)	2,375 g/cm ³
	Kristallstruktur	kubisch-flächenzentriert
α -Al ₂ O ₃ (Korund)	Normalschmelztemperatur	2327 K
	Normalsiedetemperatur	3250 K
	relative Atommasse	101,961
	Dichte	3,99 g/cm ³
	Kristallstruktur	rhomboedrisch
γ -Al ₂ O ₃	Transformation zu α -Al ₂ O ₃ ab	1473 K
	Dichte	3,97 g/cm ³
	Kristallstruktur	hexagonal

Tabelle 2.3: Übersicht einiger Stoffeigenschaften von Al und Al₂O₃ nach [57] - alle Angaben zur Dichte beziehen sich auf Raumtemperatur (≈ 298 K)

die zur Verdampfung von weiterem Metall benötigte Wärme bereit. Die verdampften Metallmoleküle diffundieren anschließend von der Partikeloberfläche in die Reaktionszone, wo sie auf die Moleküle des Oxidators treffen und mit diesen sofort reagieren. Diese Art der Verbrennung wird auch als diffusionskontrollierte Verbrennung bezeichnet, denn im Gegensatz zu einer kinetisch kontrollierten Reaktion bestimmt nicht nur der Reaktionsmechanismus die Reaktionsgeschwindigkeit, da auch der Diffusionsprozess auf diese einen Einfluss hat, denn er beschränkt die Zufuhr der Reaktanten und somit auch die Reaktion. Abb. 2.4 stellt das Modell der diffusionskontrollierten Verbrennung schematisch dar.

Weiterhin wird allgemein angenommen, dass die Siedetemperatur des sich bei der Reaktion bildenden Metalloxids die Temperatur der Verbrennung in der Regel nach oben begrenzt. Bei Metalloxidationen bilden sich als Reaktionsprodukte meist sehr stabile, kondensierte Metalloxidmoleküle aus, welche eine hohe Siedetemperatur besitzen. Erreicht die Temperatur in der Reaktionszone diese, so beginnen die vorhandenen Oxidmoleküle zu dissoziieren, da sie beim Übergang in die Gas-Phase instabil

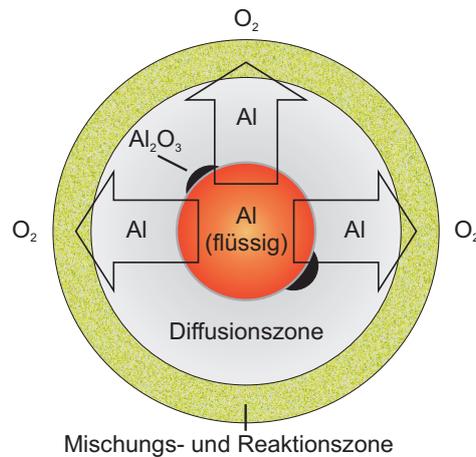


Abbildung 2.4: Modell der diffusionskontrollierten Verbrennung eines Aluminium-Partikels

werden. Bevor die bei der Oxidation frei werdende Energie die Temperatur in der Reaktionszone über die Siedetemperatur des entstehenden Metalloxids anheben kann, wird sie vom Dissoziationsprozess des Oxids konsumiert [12]. Durch Diffusion der gasförmigen, dissoziierten Molekülbestandteile aus der Reaktionszone heraus, kühlt dieser Prozess die Reaktionszone ab. In aller Regel reicht die durch die Oxidation frei gesetzte Energie nicht aus, um neben dem Dissoziationsprozess die Temperatur in der Verbrennungszone weiter zu erhöhen. Liegt die Siedetemperatur des Metalls über der des Oxids, wird aufgrund der gleichen Zusammenhänge die Verbrennung des Metalls in der Gas-Phase verhindert. Die Oxidation kann in einem solchen Fall nur als heterogene Oberflächenreaktion stattfinden (Verbrennungsmechanismus 1). Die Unterscheidung, welcher der beiden Verbrennungsmechanismen eintritt, wird anhand dieses Kriteriums getroffen, welches auch als Glassman-Kriterium bezeichnet wird [60].

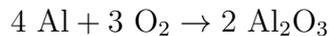
Für den Fall der Oxidation von Aluminium mit Luft beträgt die Temperatur der Verbrennung etwa 4000 K [12, 20]. Bei einem Umgebungsdruck von mehr als 200 bar beginnt die Siedetemperatur des Aluminiums diesen Wert zu übersteigen, wonach folglich die Verbrennung nur noch in Form einer heterogenen Oberflächenreaktion stattfinden kann (Verbrennungsmechanismus 1) [60]. In den meisten Fällen verbrennt Aluminium somit diffusionskontrolliert in der Gas-Phase (Verbrennungsmechanismus 2). Im Übrigen ist zu beachten, dass die Brenntemperatur sowohl vom Oxidationsmittel als auch vom Druck und die Schmelz- und Siedetemperatur nur vom Druck abhängig ist.

Glassman [12] sagte weiter voraus, dass eine Entzündung erst bei Erreichen der Schmelztemperatur der Oxidschicht (≈ 2327 K) erfolgt. Anschließend startet die Verbrennung als heterogene Oberflächenreaktion (Mechanismus 1), bis die Verbrennungswärme die Oberflächentemperatur des Partikels über die Siedetemperatur des Aluminiums (≈ 2792 K) hinaus erhöht hat und sich die stationäre, diffusionskontrollierte Verbrennung entwickelt (Mechanismus 2). Das geschmolzene Al_2O_3 verbleibt auf der Oberfläche des Partikels und zieht sich zu Agglomeraten zusammen, welche die Verbrennung stören, indem sie die Diffusion des Aluminiums in die Reaktionszone beeinträchtigen. Sie haben aber keinen grundlegenden Einfluss auf den Verbrennungsmechanismus [14].

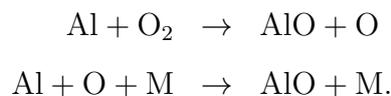
Das beschriebene Entzündungsmodell wird für Aluminium-Partikel mit einem Durchmesser von $100\ \mu\text{m}$ und größer allgemein als gültig betrachtet. Für kleinere Partikel hingegen konnte es experimentell nicht validiert werden (siehe Abschnitt 1.2).

2.3.3 Reaktionsmechanismus

Verbrennungen sind sich selbst erhaltende, exotherme chemische Reaktionen, die auf einem mehrstufigen Reaktionsmechanismus basieren. Die Reaktionsgleichung



dokumentiert lediglich die Gesamtbilanz der chemischen Stoffumwandlung für die Oxidation von Aluminium mit Luft bzw. Sauerstoff. In der Realität bilden sich während der Verbrennung viele Zwischenprodukte, die in zahlreichen Einzelreaktionen miteinander reagieren. Dies wird von einem entsprechend detaillierten Reaktionsmechanismus wiedergegeben, der im Falle der Verbrennung von Aluminium aber selbst noch Gegenstand heutiger Forschungsbemühungen ist [20, 28, 61, 62]. Abb. 2.5 stellt den während der Verbrennung vorherrschenden Reaktionsweg schematisch dar [28]. Dabei nimmt das Radikal AlO eine Schlüsselstellung ein. Seine Bildung erfolgt bei einer Reaktion des Aluminiums mit dem Sauerstoff:



Es fungiert als Träger der Reaktion, da es zwingend auf dem Reaktionsweg des Aluminiums hin zum Al_2O_3 liegt [20, 28, 62].

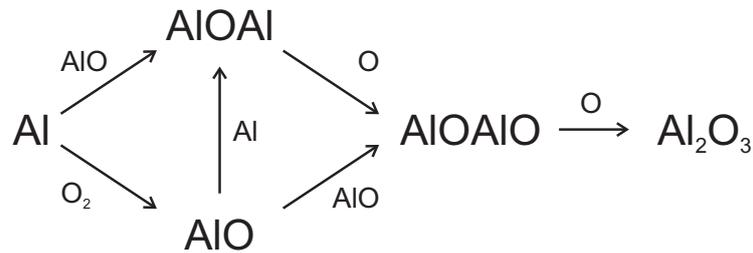


Abbildung 2.5: Vorherrschender Reaktionsweg der Aluminiumoxidation mit Luft bzw. Sauerstoff nach [28]

2.3.4 Das Radikal AIO

Das Molekül AIO ist als Radikal nicht stabil, d. h. es existiert nur für die Dauer der Verbrennung. Die Menge des vorhandenen AIO gibt somit Aufschluss über die Intensität der Reaktion. Gelingt es, dessen zeitliche Entwicklung an einem Messpunkt zu bestimmen, so können mit Hilfe dieser Informationen Rückschlüsse auf den Reaktionsablauf gezogen werden. AIO emittiert ein charakteristisches Molekülspektrum mit ausgeprägten Linien im Bereich des sichtbaren Lichts (400–740 nm). Abb. 2.6 zeigt beispielhaft ein solches AIO-Emissionsspektrum. Generell unterscheidet sich ein Molekülspektrum von einem Atomspektrum dadurch, dass es sehr viel mehr, meist überlappende Linien (Banden) enthält. Außerdem geht bei einem Molekül im Gegensatz zu einem Atom ein Elektronenübergang mit einem Übergang seines Vibrations- und Rotationszustands einher. Die Wellenlänge ν eines emittierten Lichtquants ist durch

$$\Delta E = h \nu \quad (2.8)$$

über das Planck'sche Wirkungsquantum h mit der Energiedifferenz ΔE der gesamten quantenmechanischen Zustandsänderung verknüpft [63]. Der Buchstabe ν bezeichnet im Diagramm den Vibrationszustand, wobei ν' den vor und ν'' den Zustand nach dem Übergang angibt. Einem Vibrationsübergang ist im Spektrum ein deutlicher Intensitätssprung zuzuordnen (Bandenkopf), dem die Linien der verschiedenen Rotationsübergänge folgen (siehe auch Abschnitt 4.6). Allen im dargestellten Spektrum angegebenen Bandenköpfen liegt der gleiche Elektronenübergang $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ zugrunde [64].

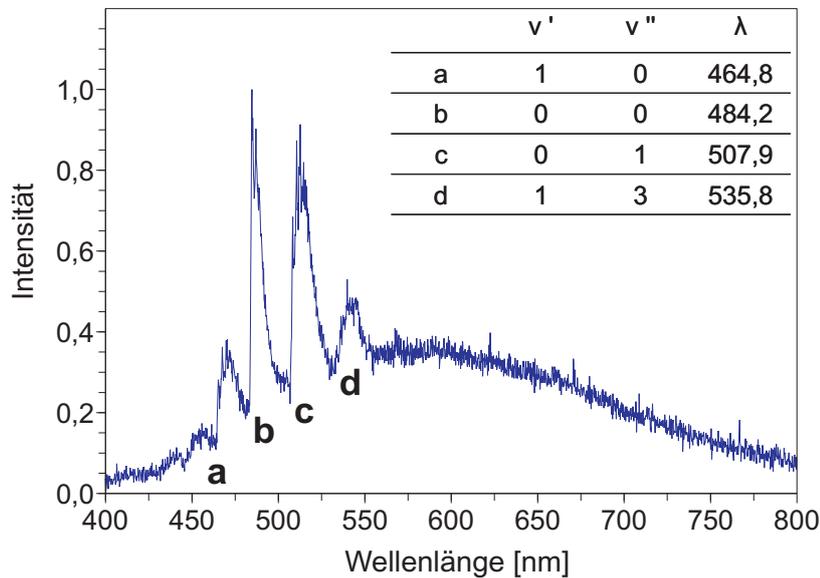
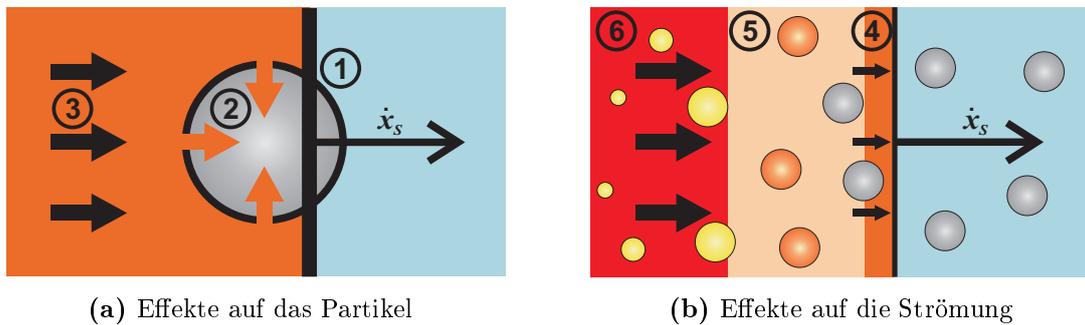


Abbildung 2.6: Typisches Emissionsspektrum des AlO-Moleküls mit charakteristischen Vibrationsübergängen

2.3.5 Stoß-Partikel-Wechselwirkung

Wird ein Aluminium-Partikel einer Stoßwelle ausgesetzt, so entsteht eine Interaktion zwischen Partikel und Strömung, in deren Folge das Partikel beschleunigt, aufheizt und eventuell entzündet. Die Anwesenheit des Partikels wiederum beeinflusst die Stoßwelle dahingehend, dass es der nachfolgenden Strömung zuerst Energie entzieht und im Falle seiner Entzündung eine erhebliche Menge an Wärme freisetzt. Hierdurch wird der thermodynamische Zustand der Strömung verändert, wobei sich diese Veränderungen schnell in der Strömung ausbreiten und schließlich auch Auswirkungen auf die Geschwindigkeit der Stoßwelle haben. Im Folgenden werden die elementaren Effekte der Wechselwirkung von Stoßwelle und Partikel im einzelnen und voneinander getrennt beschrieben. Da in dieser Arbeit die Wirkung der Partikel auf die Strömung durch eine niedrige Beladungsdichte so weit wie möglich unterdrückt wird, finden Partikel-Partikel-Interaktionen, die um so mehr an Bedeutung gewinnen, je mehr Partikel sich in der Strömung befinden, keine Berücksichtigung. Auch die Stoßreflektion an der Oberfläche der Partikel bleibt unbeachtet, da sie nur bei höheren als in dieser Arbeit betrachteten Beladungsdichten einen signifikanten Einfluss auf das System entfaltet.



(a) Effekte auf das Partikel

(b) Effekte auf die Strömung

Abbildung 2.7: Stoß-Partikel-Wechselwirkung

Effekte einer Stoßwelle auf ein Partikel

Abb. 2.7(a) zeigt ein Partikel, das von einer Stoßwelle überstrichen wird. Dabei sind drei verschiedene durch den Stoß auf das Partikel induzierte Effekte gekennzeichnet:

①: Mechanische Belastung durch die Stoßwelle

Mit einer Stoßwelle ist eine erhebliche Druckänderung verknüpft. Diese findet innerhalb nur weniger (ca. 10) mittlerer freier Weglängen (≈ 60 nm) statt (siehe Abschnitt 2.1.2). Während die Stoßwelle das Partikel überstreicht, werden aufgrund des durch die Stoßwelle induzierten Druckgradienten mechanische Spannungen im Partikel erzeugt.

②: Wärmestrom auf das Partikel

Hinter der Stoßwelle ist die Temperatur des strömenden Gases gegenüber der Temperatur vor der Stoßwelle stark erhöht (siehe Abschnitt 2.1.1). Sobald das Partikel diesem Zustand ausgesetzt ist, setzt ein Wärmefluss auf das Partikel ein, sodass es sich von außen nach innen aufheizt. Im Partikel bildet sich ein Temperaturgradient aus, aus dem thermo-mechanische Spannungen im Partikel resultieren. Des Weiteren bewirkt der Transport der Wärme ins Partikelinnere zunächst eine Abkühlung der Partikeloberfläche.

③: Beschleunigung des Partikels

Bevor das Partikel von der Stoßwelle überstrichen wird, befindet es sich mit dem umgebenden Gas in Ruhe. Die dem Stoß folgende Strömung besitzt eine hohe Geschwindigkeit, sodass sie eine aerodynamische Kraft auf das ursprünglich ruhende Partikel ausübt, aufgrund der es beschleunigt und aus der ebenfalls mechanische Spannungen resultieren.

Effekte der Partikel auf die Stoßwelle

Abb. 2.7(b) stellt die Effekte dar, die von den Partikeln ausgehen und die Stoßwelle bzw. das mit ihr verknüpfte Strömungsfeld beeinflussen können:

④: **Abbremsen der Strömung**

Die Partikel werden von der Strömung hinter der Stoßwelle beschleunigt. Die hierzu benötigte kinetische Energie geht mittels Impulsaustausch von den Gasmolekülen auf die Partikel über und damit der Strömung verloren.

⑤: **Abkühlen der Strömung**

Gleichzeitig mit dem Impulsaustausch setzt der Übergang von Wärme auf die Partikel ein. Auch auf diese Weise wird der Strömung Energie entzogen, und zwar so lange, bis sich die Temperatur der Partikel derjenigen der Strömung angeglichen hat.

⑥: **Aufheizen der Strömung**

Bewirkt die Stoßwelle eine Entzündung eines Partikels, so verbrennen es in der Strömung, wobei es für die Dauer der Oxidation beständig Wärme freisetzt. Da der Stoß sich mit einer größeren Geschwindigkeit bewegt, als die von ihm erzeugte Strömung (und damit auch als das Partikel), entfernt er sich immer weiter von dem Partikel. Das Freisetzen der Verbrennungswärme wirkt deshalb im Gegensatz zu den anderen beiden Prozessen in einer größeren Entfernung zum Stoß auf die Strömung. Daneben hat die Verbrennung eine Stoffumwandlung zur Folge, die mit Phasenübergängen verbunden ist. Bilden sich aus dem festen Brennstoff gasförmige Verbindungen, so erhöht sich die Gasdichte.

Wie stark die Strömung durch die Anwesenheit der Partikel beeinträchtigt wird, hängt natürlich von deren Beladungsdichte ab. Auch Größe und Form der Partikel spielen eine wesentliche Rolle, denn sie beeinflussen den Wärmeübergang auf ein Partikel und bestimmen maßgeblich, wie schnell und wie viel Wärme von der Partikeloberfläche ins Partikelinnere abgeleitet wird. Die Oberflächentemperatur wiederum spielt bei der Entzündung eines Partikels eine wesentliche Rolle. Je schneller sich ein Partikel aufheizt, desto schneller erfolgt (bei Überschreitung der Zündgrenzen) seine Entzündung. Der Abstand eines Partikels von der Stoßwelle zum Zeitpunkt seiner Entzündung entscheidet darüber, in welcher Weise die Verbrennungsenergie die Stoßwelle beeinflusst. Entzünden die Partikel erst in großer Entfernung zum Stoß,

so wird dieser weit weniger stark von der freigesetzten Wärme beschleunigt, als das der Fall ist, wenn die Partikel in seiner unmittelbaren Nähe verbrennen [56].

Diese Darstellung ist auf die Vorgänge in einem Stoßrohr fokussiert. Bei einer praktischen Anwendung kann es durchaus vorkommen, dass die hier beschriebenen Effekte in abgewandelter Form existieren oder dass sich andere, im Stoßrohr nicht vorhandene Effekte entwickeln, die ebenfalls in einer grundlegenden Betrachtung berücksichtigt werden müssen. Dadurch wird sich die Stoß-Partikel-Wechselwirkung in der Anwendung tendenziell weiter verkomplizieren.

2.3.6 Beschleunigung eines Partikels

Die Beschleunigung eines Partikels durch die aerodynamische Kraft der Strömung hinter der einfallenden Stoßwelle wurde in einer eigenen Versuchsreihe experimentell untersucht (siehe Abschnitt 4.3). Dieser Abschnitt führt deshalb in die diesem Vorgang zugrunde liegende Theorie ein. Aus der grundlegenden Beziehung für die Kraft

$$F = c_w A \frac{\rho_F (u_F - u_P)^2}{2}, \quad (2.9)$$

die ein strömendes Fluid mit der Dichte ρ_F und der mittleren Geschwindigkeit u_F auf einen Körper der Masse m mit der Querschnittsfläche A senkrecht zur Anströmrichtung und der Geschwindigkeit u_P ausübt, ergibt sich zusammen mit der Newton'schen Bewegungsgleichung

$$F = m a, \quad (2.10)$$

ein Ausdruck für die Beschleunigung eines turbulent umströmten Körpers:

$$a = \frac{1}{m} c_w A \frac{\rho_F (u_F - u_P)^2}{2}. \quad (2.11)$$

Der dimensionslose Widerstandsbeiwert c_w , der in der Regel empirisch bestimmt wird, hängt von der Gestalt und Oberflächenrauigkeit des Körpers, von der Reynolds- und Mach-Zahl sowie von dem Trubulenzgrad der Strömung ab [31]. Bei Experimenten im Stoßrohr sind alle Strömungsparameter bekannt, sodass bei Kenntnis des korrekten c_w -Werts die Beschleunigung eines Partikels durch das Strömungsfeld hinter einer Stoßwelle nach Gl. 2.11 berechnet werden kann. Das erste Modell,

$$c_w = \frac{24}{Re}, \quad (2.12)$$

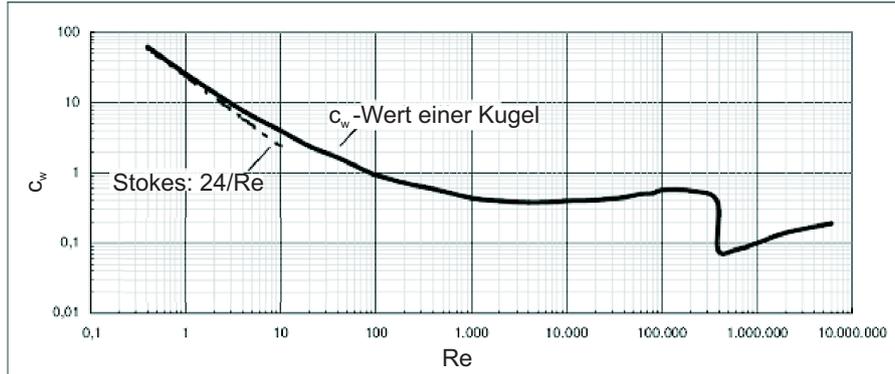


Abbildung 2.8: Standardkurve des c_w -Werts einer Kugel (siehe auch [69])

für die Bewegung eines kugelförmigen Partikels, der sich mit konstanter Geschwindigkeit durch ein viskoses Medium bewegt, stammt von Stokes [65]. Das Modell von Stokes gilt allerdings nur für kriechende Strömungen ($Re \ll 1$), da ihm die Annahmen der Potentialtheorie [66, 67] zugrunde liegen. Mittels einer Dimensionsanalyse [68] kann gezeigt werden, dass der c_w -Wert grundsätzlich nur von den Strömungscharakteristiken abhängt, die von der dimensionslosen Reynolds-Zahl erfasst werden [54]. Die modernen Modelle, die heute genutzt werden, um die Beschleunigung eines kugelförmigen Körpers in einer Strömung zu beschreiben, und sämtlich einen semi-empirischen Charakter haben, bauen in der Regel auf dem Modell von Stokes auf. Sie führen verschiedene Korrekturterme ein, um größeren Reynolds-Zahlen Rechnung zu tragen [69]. Abb. 2.8 zeigt die heute allgemein anerkannte, ebenfalls auf empirischen Daten basierende Kurve für den c_w -Wert einer Kugel in Abhängigkeit von deren Reynolds-Zahl. Es bleibt zu erwähnen, dass die Reynolds-Zahl die relative Geschwindigkeit von Kugel und Strömung berücksichtigt:

$$Re = \frac{\rho_F d (u_F - u_P)}{\eta}, \quad (2.13)$$

wobei ρ , u , η für Dichte, Geschwindigkeit und dynamische Viskosität stehen und die Indizes F und P sich auf das Fluid und das Partikel bzw. die Kugel beziehen.

In der Versuchsreihe zur Partikelbeschleunigung (siehe Abschnitt 4.3) werden die gewonnenen Messdaten mit drei verschiedenen Modellen verglichen, die im Folgenden vorgestellt werden:

1. Obwohl das **Modell von Stokes** nur für kriechende Strömungen Gültigkeit besitzt, ist es zur Einordnung der Messdaten von Nutzen, denn es liefert eine untere Grenze für den Beschleunigungsprozess. Es geht von einem sym-

metrischen Strömungsfeld um ein umströmtes Partikel aus, weshalb Partikel in Strömungen größerer Reynolds-Zahlen prinzipiell schneller beschleunigen, denn mit zunehmender Turbulenz setzt das Strömungsfeld hinter dem Partikel aufgrund von Strömungsablösung der Beschleunigung weniger entgegen als bei einer symmetrischen Umströmung [31, 69].

2. Das **Modell von White** [70] findet in der aktuellen Literatur Anwendung [71] und hat den Anspruch, für einen großen Reynolds-Zahl-Bereich gültig zu sein.
3. Ein weiteres Modell, im Folgenden als **Modell von Cunningham** bezeichnet, basiert auf einer ursprünglichen Entwicklung von Crowe et al. [72], die später von Hermsen [73] weiterentwickelt worden ist. Da bei der erzeugten Strömung Knudsen-Zahlen (Kn) für das Partikel auftreten, die im Übergang der Kontinuumsströmung zu einer verdünnten Strömung liegen ($10^{-2} < Kn$), wird darüber hinaus ein Korrekturverfahren von Cunningham [74] angewandt, um den speziellen Knudsen-Zahlen gerecht zu werden. Das Modell wird in dieser Form auch in verbreiteten, kommerziellen numerischen Rechenprogrammen eingesetzt.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

Bereits im Jahre 1881 beobachteten die französischen Chemiker M. Berthelot und P. Vieille während systematischer Untersuchungen zur Ausbreitung von Flammen einen stationären Fortpflanzungsmechanismus, der heute als Detonation bekannt ist [75–77]. So waren sie nicht nur die ersten, die das Prinzip der stoßinduzierten Verbrennung formulierten, sondern können auch als die Väter des Stoßrohrs betrachtet werden, denn sie verrichteten ihre Versuche an einer damals neu konzipierten Apparatur, die im Grunde ein einfaches Stoßrohr darstellte. Mittlerweile existieren unzählige verschiedene Ausführungen dieses experimentellen Prinzips. In einigen Bereichen der Forschung, wie zum Beispiel der Luft- und Raumfahrt, in denen Stoßrohre als Überschall-Windkanäle Anwendung finden, sind sie ein unverzichtbares Hilfsmittel geworden. Einen guten Überblick über ihre Technik und Anwendung gibt das bereits erwähnte Standardwerk von Oertel [35].

Grundlage der vorliegenden Arbeit war zunächst der Aufbau und die Inbetriebnahme eines einfachen Membranstoßrohrs konstanten Querschnitts mit der Bezeichnung ST70B, welches in diesem Kapitel beschrieben wird. Dass auch heute noch bei der Bearbeitung moderner Fragestellungen der stoßinduzierten Verbrennung Stoßrohre unerlässliche Hilfsmittel sind, legt schon der Ursprung dieser Technik nahe und soll auch durch diese Arbeit bestätigt werden. Darüber hinaus stellt das Kapitel die eingesetzte Messtechnik und die verwendeten Aluminium-Partikel vor.

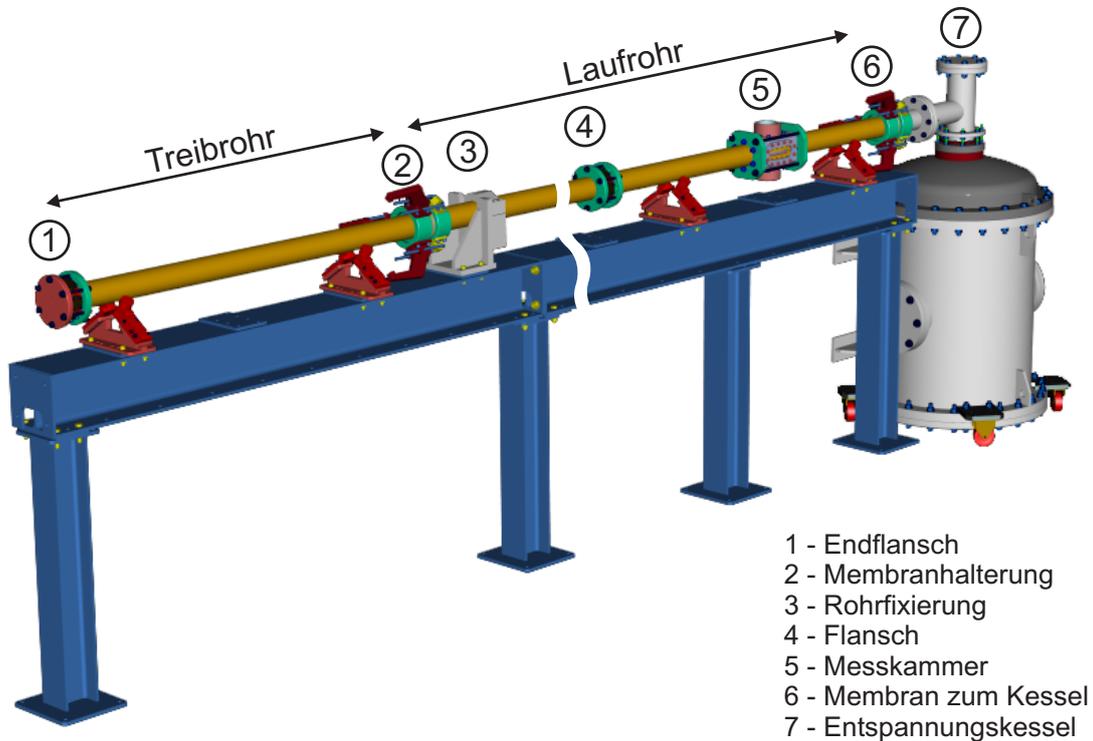


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Stoßrohrs ST70B

3.1 Stoßrohr ST70B

Das horizontal gelagerte Stoßrohr ST70B mit einem inneren Durchmesser von 70 mm besteht aus einem 1,5 m langen Treib- und einem bis zu 10 m langen Laufrohr. Der Aufbau, der in Abb. 3.1 schematisch dargestellt ist, setzt sich aus mehreren Rohrelementen verschiedener Längen aus rostfreiem Stahl zusammen. Die einzelnen Rohrelemente sind durch Flansche miteinander verbunden und auf Rollen beweglich gelagert. Am Ende des Laufrohrs kann anstelle eines Flanschs in Kombination mit einer festen Endwand auch ein Entspannungskessel angebracht werden. Dieser ist bei Experimenten, bei denen durch Reaktion ein erheblicher Druckanstieg erwartet wird, nötig, um durch sein zusätzliches Volumen die Druckbelastung auf die Anlage zu reduzieren, sodass deren maximaler statischer Auslegungsdruck von 50 bar nicht überschritten wird. Die modulare Konzeption ist von großem Vorteil, da die Anlage hierdurch den Erfordernissen der verschiedenen Versuchsreihen flexibel angepasst werden kann (siehe Abschnitt 4.1).

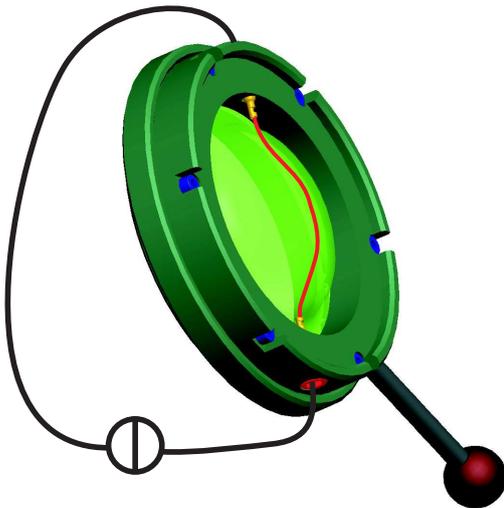


Abbildung 3.2: Membranhalterung

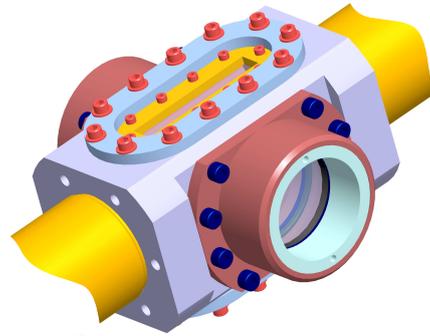


Abbildung 3.3: Messkammer

Membran

Treib- und Laufrohr werden durch eine Kunststoffmembran voneinander getrennt. Um ein Experiment gezielt auslösen zu können, wurde ein Heizdraht in die Membranhalterung integriert. Abb. 3.2 zeigt, wie sich der Heizdraht an die durch den Druckunterschied gewölbte Membran anschmiegt. Mittels eines schaltbaren Stroms kann der Draht stark erhitzt werden, sodass er die Membran anschmilzt, wodurch sie schließlich platzt. Die Realisierung von systematischen Versuchen wird durch einen solchen Mechanismus erheblich vereinfacht (siehe Abschnitt 4.1).

Messkammer

Abb. 3.3 zeigt die eingesetzte Messkammer, die zwischen zwei Rohrstücken montiert werden kann. Sie stellt einen Zugang zum Rohr für die Durchführung von optischen Messungen her. Dabei können zwei verschiedene Fenstergeometrien zum Einsatz kommen. Einerseits existieren runde Fenster, die mit einem Durchmesser von 70 mm die gesamte Rohrhöhe abdecken. Andererseits gibt es rechteckige Fenster mit einer Länge von 100 mm und einer Höhe von 24 mm, die - im Gegensatz zu den runden - an ihrer Innenseite die Form der Rohrwand nachbilden und so die Strömung im Rohr in keiner Weise beeinflussen. Jeweils zwei Fenster der gleichen Art liegen sich gegenüber. Mittels Blindeinsätzen, die an ihrer Innenseite der Rohrform angepasst sind, kann die Fensterkonfiguration der Messkammer stets den jeweiligen Bedürfnissen angepasst werden.

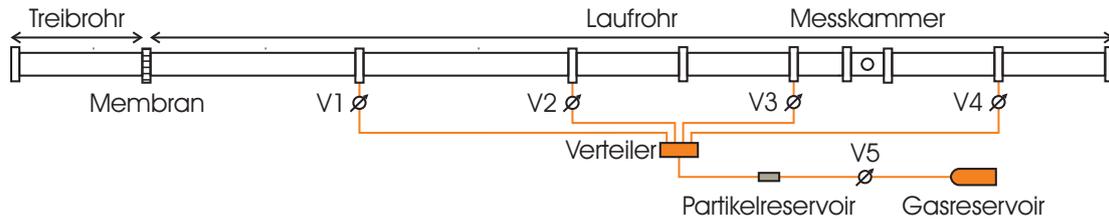


Abbildung 3.4: Partikelzuführungssystem

Partikelzuführung

Eines der Hauptprobleme bei der Durchführung von Versuchen mit Gas-Partikel-Gemischen ist das Erzeugen eines solchen. Es liegt in der Natur der Sache, dass dies nicht ohne weiteres möglich ist, denn selbst wenn man die Anlage mit einer perfekten Gas-Partikel-Mischung befüllen könnte, würde sofort nach dem Befüllen - bedingt durch die Schwerkraft - ein Sedimentieren der Partikel einsetzen. Außerdem neigen sie aufgrund elektrostatischer Anziehungskräfte dazu, an den Rohrwänden anzuhängen. Folglich muss der Füll- bzw. Mischvorgang unmittelbar vor dem Platzen der Membran erfolgen. Um dies bestmöglich zu verwirklichen und eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Partikel im Gas zu erreichen, wurden in einigen Vorversuchen verschiedene Befüllungsverfahren getestet.

Abb. 3.4 zeigt das favorisierte und schließlich realisierte Partikelzuführungssystem. Die für einen Versuch benötigte Partikelmenge wird in einem kleinen Partikelreservoir deponiert, das auf der einen Seite über einen Verteiler an vier Punkten mit dem Stoßrohr verbunden ist, wobei jede der vier Zuleitungen mittels eines Ventils (V1-V4) einzeln zu- oder abgeschaltet werden kann. Auf der anderen Seite wird das Partikelreservoir durch ein pneumatisches, computergesteuertes Ventil (V5) von einem Gasreservoir getrennt, welches das Laufgas mit einem konstanten Druck von 4 bar bereitstellt. Der Steuercomputer öffnet das Ventil V5 vor einem Versuch nur ein einziges Mal genau so lange, bis der Druck im Laufrohr am Ende exakt einem zuvor gewählten entspricht. Dabei strömt das Laufgas aus dem Gasreservoir über das Zuleitungssystem in das Laufrohr und führt die Partikel aus dem Partikelreservoir mit sich. Beim Einströmen in das Rohr wird das schnell einströmende Partikel-Gas-Gemisch nochmals verwirbelt, sodass eine gute Verteilung der Partikel im Gas erreicht wird. Abb. 3.5 vergleicht drei Durchlichtaufnahmen (siehe Abschnitt 3.2.2), die während der Tests der Partikelzuführung entstanden sind. Bild 3.5(a) zeigt ein



(a) Referenzaufnahme vor dem Einfüllen



(b) Partikelverteilung nach dem Einfüllen



(c) Einfallende Stoßwelle mit Partikeln, ohne Reaktion

Abbildung 3.5: Schattenaufnahmen zum Test der Partikelzuführung

Referenzbild des evakuierten Stoßrohrs ohne Partikel. Bild 3.5(b) entstand unmittelbar nach dem Einfüllen des Gas-Partikel-Gemischs und belegt im Vergleich zu 3.5(a) die gleichmäßige Verteilung der Partikel im Laufgas. Zusätzlich ist in Bild 3.5(c) deutlich zu erkennen, dass die Partikelkonzentration hinter der einfallenden Stoßwelle im Vergleich zu dem vor ihr liegenden Gebiet signifikant erhöht ist.

Steuerung der Anlage

Aus der Notwendigkeit heraus, das Ventil zwischen Gas- und Partikelreservoir (V5) exakt steuern zu können, wurde das komplette Stoßrohr mit einer automatisierten pneumatischen Ventilsteuerung versehen. Ein Mikrokontroller, ausgestattet mit einer eigens entwickelten Steuerungslogik, schaltet und überwacht sämtliche der vorhandenen Ventile und kontrolliert die statischen Drücke von Treib- und Laufrohr. Eine grafische Benutzerschnittstelle, die auf einem beliebigen Rechner laufen kann, ist über eine Netzwerkverbindung mit dem Mikrokontroller verbunden und nimmt die Steuerungsbefehle des Bedieners auf. Einige der Bedienabläufe konnten mit Hilfe der Software automatisiert werden, was für den Experimentator eine nützliche Vereinfachung darstellt und Fehler bei der Durchführung des Experiments reduziert.

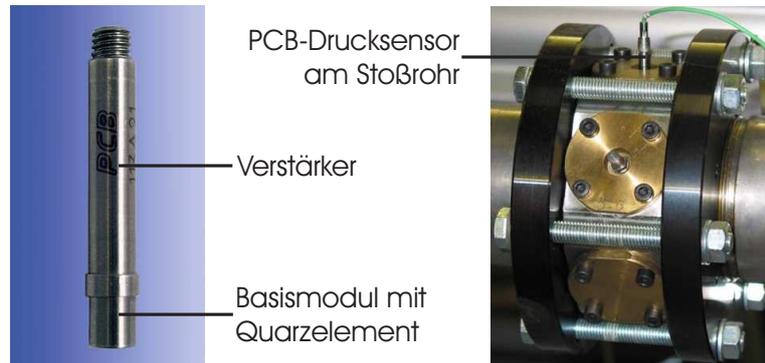


Abbildung 3.6: PCB-Drucksensor

3.2 Messtechnik

Die Vorgänge während eines Versuchs spielen sich typischerweise im Bereich von wenigen Millisekunden oder auch darunter ab. Schon zur Auswertung eines reinen Stoßrohrexperiments ist der Einsatz einer aufwändigen Messtechnik nötig, welche die kurzen Messzeiten auflösen muss. Heutzutage kann eine große Auswahl an Standardkomponenten - wie zum Beispiel die zur Druckmessung nötige Technik - komplett erworben werden. Optische Verfahren hingegen liefern bei einem Experiment aufschlussreiche Einblicke, müssen aber immer speziell an den geplanten Einsatz angepasst werden. Die Auswahl, der Aufbau und die Abstimmung der Messtechnik aufeinander ist ein zentraler Aspekt bei der Durchführung von experimentellen Untersuchungen. Im Folgenden werden die eingesetzten Messverfahren vorgestellt. In welcher Weise sie im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz kamen, wird bei der Beschreibung der verschiedenen Versuche angegeben (siehe Kapitel 4).

3.2.1 Druckmessung

Die Messung des Druckverlaufs stellt bei Experimenten an einem Stoßrohr einen grundlegenden Vorgang dar. Die Kenntnis der zeitlichen Druckentwicklung an verschiedenen Messpunkten entlang der Rohrachse ist unverzichtbar für eine spätere Versuchsauswertung (siehe Abschnitt 4.1.2). Am Stoßrohr ST70B werden zu diesem Zweck dynamische Drucksensoren der Firma PCB Piezotronics eingesetzt, die jeweils an den Flanschen in speziell gefertigte Einsätze so eingeschraubt werden, dass sie bündig mit der Innenwand des Stoßrohrs abschließen. In Abb. 3.6 ist ein solcher PCB-Drucksensor sowohl in Vergrößerung als auch in eingebautem Zustand zu se-

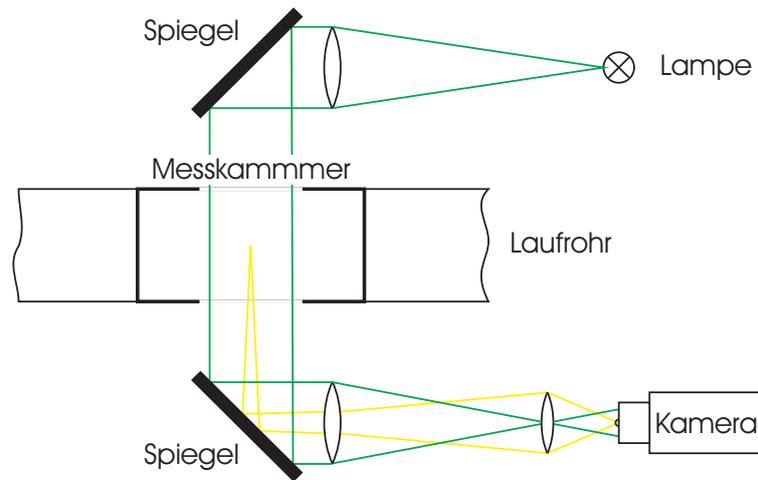


Abbildung 3.7: Aufbau der CMOS-Kamera an der Messkammer

hen. Bestehend aus einem Basismodul mit Piezoquarzelement und einem Verstärker besitzt der Drucksensor an der Stirnfläche des Basismoduls eine Membran, welche die Druckkraft auf den innenliegenden Piezoquarz überträgt. Die von den Sensoren generierten, dem Druck proportionalen Spannungssignale werden von einem Transienten-Rekorder der Firma MF Instruments GmbH mit einer maximalen Abtastrate von 10 MHz aufgenommen.

3.2.2 CMOS-Kamera

Zur Visualisierung der Vorgänge im Stoßrohr findet eine CMOS-Kamera (ultima APX-RS, Photron) in Kombination mit einem simplen optischen Aufbau Anwendung. Die Kamera besitzt eine maximale Auflösung von 1024 x 1024 Pixeln und eine Bildwiederholfrequenz von maximal 250.000 Bildern pro Sekunde. Abb. 3.7 zeigt den Aufbau der Kamera an der Messkammer. Bei Versuchen mit erwarteter Verbrennung kann mit Hilfe der Kamera der Brennvorgang, d. h. das während der Oxidation emittierte Licht, in der Messkammer beobachtet werden, wobei hierfür die Lampe ausgeschaltet bleibt. Ist die Lampe eingeschaltet, so wirft sie paralleles Licht durch das der Kamera gegenüberliegende Fenster in die Messkammer. Damit ergibt der optische Aufbau den eines einfachen Schattenverfahrens, mit dessen Hilfe die Stoßwelle sichtbar gemacht werden kann. Auch läßt sich auf diese Weise die Verteilung der Partikel im Stoßrohr betrachten. Beim Schattenverfahren werden Änderungen des Dichtegradienten in der Messkammer auf einem nicht fokussierten Schattenbild niedriger Empfindlichkeit und Auflösung visualisiert [78].

3.2.3 Spektroskopie

Jeder Verbrennungsvorgang emittiert Licht (siehe Abschnitt 2.2), wobei aus der Art und Intensität der Lichtemission wichtige Informationen über die Verbrennung gewonnen werden können. Deshalb zählt die spektrale Analyse des während der Verbrennung emittierten Lichts mittlerweile zu den Standardtechniken bei der Erforschung von Verbrennungen.

Ein Spektroskop bzw. Spektrograf zerlegt Licht mittels eines Prismas oder Beugungsgitters in seine spektralen Bestandteile [31]. Wird das Lichtspektrum im Spektroskop zusätzlich vermessen, so bezeichnet man es auch als Spektrometer. In der vorliegenden Arbeit kam sowohl ein Übersichtsspektrometer (HR2000, Ocean Optics) wie auch ein Gitterspektrograf (500M, SPEX) mit einem Beugungsgitter mit 2400 Linien pro Millimeter zum Einsatz. Das Übersichtsspektrometer basiert auf einem CCD-Array und nimmt den spektralen Bereich zwischen 400 und 900 nm mit einer Auflösung von 0,22 nm pro Pixel auf. Allerdings können die beobachteten Vorgänge mit ihm zeitlich nur schlecht aufgelöst werden, denn es besitzt eine minimale Belichtungszeit von 1 ms. Bei den durchgeführten Stoßrohrversuchen wurde es deshalb für die Aufnahme eines einzigen Übersichtsspektrums pro Versuch eingesetzt. Anhand eines solchen Spektrums lassen sich atomare und molekulare Spektrallinien identifizieren, welche auf die Existenz der entsprechenden atomaren bzw. molekularen Verbindungen hindeuten. Der vorhandene Gitterspektrograf hat eine sehr große spektrale Auflösung, sodass ein mit seiner Hilfe aufgenommenes Spektrum nur einen Bereich von etwa 13 nm abdeckt. Da im Spektrografen lediglich die spektrale Zerlegung des Lichts stattfindet, aber keine Möglichkeit der Ablichtung integriert ist, wird zur Aufnahme des Spektrums die oben in Abschnitt 3.2.2 beschriebene CMOS-Kamera herangezogen. Damit wird deren hohe zeitliche Auflösung mit der hohen spektralen Auflösung des Gitterspektrografen kombiniert. Das System bietet sich an, um den Bereich um eine einzelne Spektrallinie (hier immer eine des AIO-Moleküls) bzw. deren zeitliche Entwicklung zu beobachten.

3.2.4 Laser-Doppler-Velozimeter

Das Laser-Doppler-Velozimeter (LDV) ist ein optisches Messverfahren, das unter Ausnutzung des Doppler-Effekts die Geschwindigkeit von sich bewegenden Objekten mit einer hohen zeitlichen Auflösung direkt messen kann. Das LDV setzt sich

grundlegend aus einem Zweistrahl-Interferometer in Michelson-Anordnung und einem elektro-optischen System zur Phasenstabilisierung zusammen [79, 80]. Durch seine spezielle Funktionsweise eignet sich das LDV auch zur Beobachtung sehr kleiner und schneller Objekte. Ein Ar^+ -Laser sendet monochromatisches Licht unter einem festen Winkel durch ein Fenster der Messkammer in das Stoßrohr. Das Licht wird an den sich durch die Messkammer bewegenden Partikeln gestreut, wobei die Frequenz des Streulichts aufgrund des Doppler-Effekts [31] gegenüber der ursprünglichen leicht verschoben ist. Ein Teil des gestreuten Lichts wird von einer Linse hinter dem gegenüberliegenden Fenster gesammelt und mittels eines Lichtleiters zum LDV gesendet. Wenn Laser und Linse so ausgerichtet sind, dass sie mit der Bewegungsrichtung der Partikel, die der horizontalen Stoßrohrachse entspricht, den gleichen Winkel α bilden (siehe Abb. 3.8), dann ergibt sich der folgende Zusammenhang zwischen der Frequenz des Laserlichts ν_L , der Doppler-verschobenen Streulichtfrequenz ν_D , der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c_0 und der Partikelgeschwindigkeit u_P :

$$u_P \propto -\frac{\nu_D - \nu_L}{\nu_L} c_0 = -\frac{\Delta\nu_D}{\nu_L} c_0. \quad (3.1)$$

Bei einem Winkel α von 60° ergibt sich sogar Gleichheit der Ausdrücke. Das LDV registriert die Frequenzverschiebung $\Delta\nu_D$ und wandelt diese in ein kontinuierliches Spannungssignal um, welches zur mittleren Partikelgeschwindigkeit im Messpunkt proportional ist.

Abb. 3.8 skizziert das Generieren des Spannungssignals im Detail: Das aus dem Lichtleiter austretende Streulichtbündel wird zuerst durch eine Linse geleitet und anschließend von dem Polarisator P1 mit einer Polarisationssebene von 45° linear polarisiert (\nearrow - hier und im Folgenden werden die Polarisationssebenen des Lichts zur besseren Übersicht durch Pfeile angedeutet). Es durchläuft danach die Pockelszelle PZ, deren Kristallachse unter 45° zur Polarisationssebene von P1 orientiert ist (\rightarrow). Die Pockelszelle führt eine Phasenverschiebung $\Delta\varphi_{PZ}$ zwischen der Komponente des einfallenden Lichts in Richtung ihrer Kristallachse (\rightarrow) und der Komponente senkrecht dazu (\uparrow) ein, die mittels einer an ihr anliegenden Spannung U_{PZ} gesteuert werden kann:

$$\Delta\varphi_{PZ} = m U_{PZ} \quad (\text{für eine Konstante } m). \quad (3.2)$$

Hiernach leitet der erste polarisierende Strahlteilerwürfel SP1 (50% / 50%) des Michelson-Interferometers das Streulichtbündel mit gleicher Intensität mit Polarisationssebenen parallel (\rightarrow) und senkrecht (\uparrow) zueinander jeweils in einen der beiden

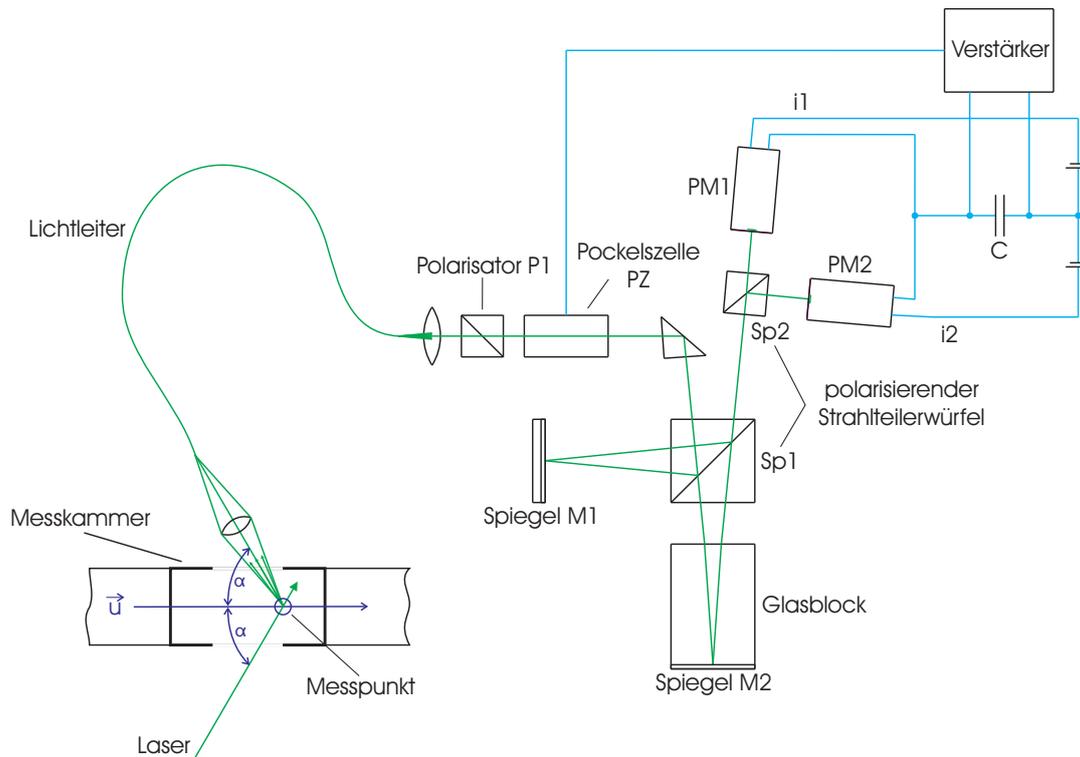


Abbildung 3.8: Funktionsprinzip des Laser-Doppler-Velozimeters

Arme des Michelson-Interferometers. Mit Hilfe eines Glasblocks wird dort in einem der Arme eine große optische Wegdifferenz $\Delta\phi_0$ zwischen den beiden Strahlbündeln erzeugt, die zu einer ausreichenden Empfindlichkeit des Michelson-Interferometers führt ($\Delta\phi_0/\lambda_0 \gg 1$, $\lambda_0 = c_0/\nu_L$). Nach dem Durchlaufen der beiden Arme zerlegt ein zweiter polarisierender Strahlteilerwürfel SP2 mit einer Orientierung von 45° relativ zum ersten Strahlteiler SP1 jede der beiden Komponenten (\rightarrow, \uparrow) wiederum in zwei gleich starke Anteile: (\rightarrow) = (\nearrow, \searrow) und (\uparrow) = (\nearrow, \nwarrow). Die Komponenten gleicher Polarisierungsebenen werden zusammengeführt ($\nearrow \nearrow$ bzw. $\searrow \nwarrow$) und jeweils auf den Photokathoden PM1 und PM2 zur Interferenz gebracht. Im vorliegenden Fall der Zweistrahl-Interferometrie ergeben sich die zueinander komplementären Streulichtleistungen I_1 und I_2 auf den beiden Photokathoden:

$$I_1 = I_0 \cos^2\left(\frac{\Delta\varphi}{2}\right), \quad (\nearrow, \nearrow) \quad (3.3)$$

$$I_2 = I_0 \sin^2\left(\frac{\Delta\varphi}{2}\right), \quad (\searrow, \nwarrow). \quad (3.4)$$

Dabei bezeichnet $\Delta\varphi$ die resultierende Phasendifferenz der beiden Komponenten

(\rightarrow, \uparrow) . $\Delta\varphi$ ist eine Funktion der resultierenden optischen Wegdifferenz $\Delta\phi$, der Frequenz der Lichtquelle ν_L und der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum c_0 :

$$\frac{\Delta\varphi}{2\pi} = \nu_L \frac{\Delta\phi}{c_0}. \quad (3.5)$$

Die Differentiation von (3.5) nach $d\nu$ unter Berücksichtigung von $\lambda_0 = c_0/\nu_L$ ergibt:

$$\frac{d(\Delta\varphi)}{2\pi} = \frac{\Delta\phi}{\lambda_0} \frac{d\nu}{\nu_L}. \quad (3.6)$$

Eine Änderung der Lichtfrequenz $d\nu$ verändert somit die Phasenlage $\Delta\varphi$ zwischen den beiden Lichtbündeln (\rightarrow, \uparrow) um $d(\Delta\varphi)$. Dies führt in der Folge zu einer Änderung dI_k , ($k = 1, 2$) der Streulichtleistungen I_k an den beiden Photokathoden (siehe Gl. (3.3) und (3.4)).

Mit Hilfe der Pockelszelle kann nun eine schnelle Phasenstabilisierung, d.h. ein Konstant-Halten der resultierenden Phasenverschiebung $\Delta\varphi$, erreicht werden, indem eine durch den Doppler-Effekt verursachte Phasenänderung $d(\Delta\varphi)$ innerhalb der Pockelszelle unmittelbar ausgeglichen wird:

$$\Delta\varphi_{PZ} = (-1) d(\Delta\varphi). \quad (3.7)$$

Damit ergibt sich:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_0 + d(\Delta\varphi) + \Delta\varphi_{PZ} = \text{konstant}. \quad (3.8)$$

$\Delta\varphi_0$, die mittels des Glasblocks eingeführte, feste Phasendifferenz initialisiert und sensibilisiert das Interferometer. Je größer $\Delta\phi_0/\lambda_0$, desto frequenzempfindlicher wird das Michelson-Spektrometer. Durch den Doppler-Effekt verursachte Frequenzverschiebungen sind in der Regel sehr klein. Es gilt:

$$\frac{d(\Delta\nu)}{\nu_L} \ll 1. \quad (3.9)$$

Die ebenfalls in Abb. 3.8 angedeutete elektro-optische Schaltung setzt die Phasenstabilisierung um. Die Phasendifferenz $\Delta\varphi$ wird durch Anpassen von $\Delta\varphi_0$ anfänglich auf $\frac{\pi}{2} + 2\pi n$, $n \in \mathbb{N}$ eingestellt (Flanke der \cos^2 -Verteilung). Bei jedem dieser Werte sind die Streulichtleistungen I_1 und I_2 an den beiden Photokathoden genau gleich groß (siehe Gl. (3.3) und (3.4)). Eine Änderung der resultierenden Phasendifferenz $\Delta\varphi$ durch den Doppler-Effekt führt demnach unmittelbar zu einer Änderung der Streulichtleistungen und damit zu unterschiedlichen Strömen i_1 und i_2 . Über den

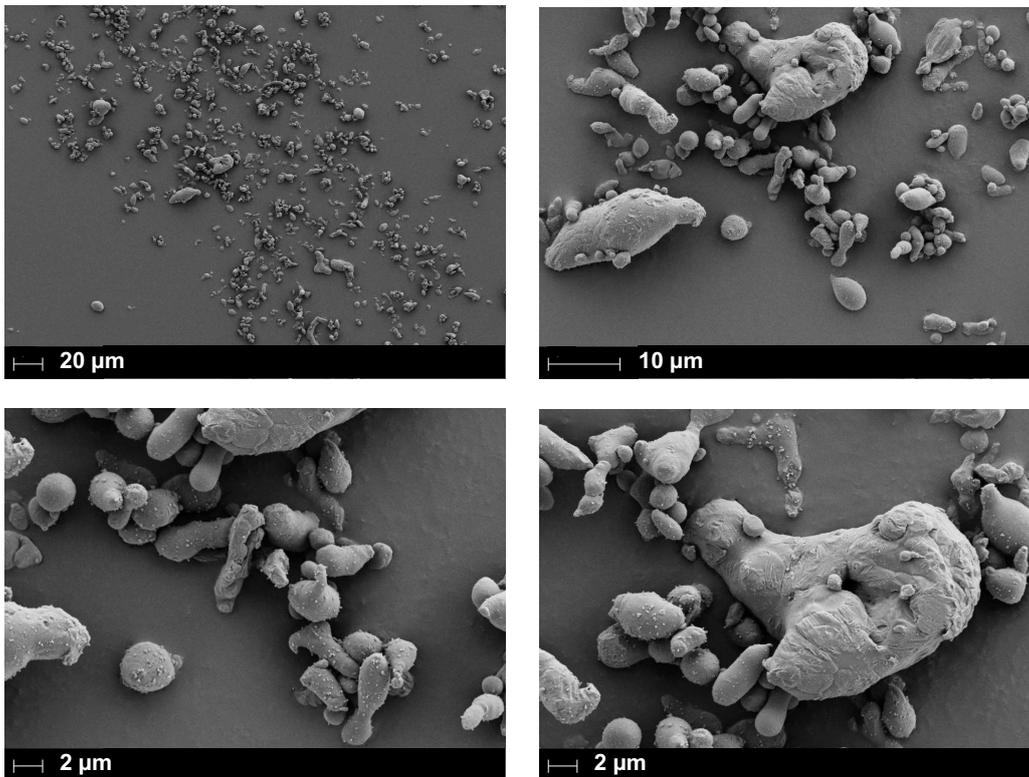


Abbildung 3.9: REM-Aufnahmen der verwendeten 5-µm-Aluminium-Partikel

Kondensator C wird der Differenzstrom ($i_1 - i_2$) in eine proportionale Spannung umgewandelt und anschließend verstärkt. Genau diese Spannung wird zur Pockelszelle geführt und reguliert dort die durch die Pockelszelle induzierte Phasenverschiebung $\Delta\varphi_{PZ}$, sodass diese genau den Doppler-Effekt kompensiert (siehe Gl. (3.7)).

Die Pockelszellenspannung U_{PZ} multipliziert mit einem zu bestimmenden Kalibrierungsfaktor entspricht folglich der mittleren Geschwindigkeit der Partikel im Messpunkt. Der große Vorteil des LDV ist, dass das Spannungssignal U_{PZ} nicht von der absoluten Streulichtstärke I_0 abhängt und damit nicht von der Beladungsdichte der Partikel. Das Signal folgt dem Geschwindigkeitsverlauf mit einer Verzögerung von gerade einmal einer Mikrosekunde. Eine Fehlerabschätzung ergibt, dass der Messfehler des LDV nicht mehr als 2% des Messsignals beträgt [80].

3.3 Aluminium-Partikel

Im Mittelpunkt der durchgeführten Untersuchungen standen - mit Ausnahme der Versuche zur Bestimmung des Einflusses der Partikelgröße auf die Zündeigenschaften

ten der Partikel (siehe Abschnitt 4.5) - ausschließlich runde Aluminium-Partikel mit einem Durchmesser von 5 μm . Sämtliche verwendeten, mittels Drahtexplosion hergestellten 5- μm -Partikel stammen aus der gleichen Charge der Bezeichnung „Alcan 400“ der Firma Alcan. Da bei Partikeln dieser Größenordnung Abweichungen in Form und Größe auch innerhalb einer Charge die Regel sind, wurde eine durchschnittliche Größenverteilung der eingesetzten Partikel mit Hilfe eines Geräts basierend auf der Laserlichtbeugung (Mastersizer S, Malvern Instruments GmbH) bestimmt. Im Ergebnis zeigt sich ein statistischer mittlerer Partikeldurchmesser von 4,9 μm mit einer Standardabweichung von 2,3 μm . Der kleinste gemessene Durchmesser lag bei 1 μm , der größte bei 10 μm . Vor dem Einsatz in einem Experiment wurden die Partikel grundsätzlich für längere Zeit in einem Ofen bei 150-200° C erhitzt, um eventuell vorhandene Nässe zu verdampfen. Abb. 3.9 besteht aus vier REM-Aufnahmen der Partikel verschiedener Vergrößerungen.

Kapitel 4

Experimente

Stoßwellen und schnelle Gasströmungen spielen oftmals dort, wo Partikelverbrennung zum praktischen Einsatz kommt, eine zentrale Rolle. Trotzdem werden viele der grundlegenden experimentellen Untersuchungen zum Thema der Partikelverbrennung mit Hilfe von Versuchsanlagen durchgeführt, in denen nur sehr langsame oder gar keine Strömungen auftreten [29, 60]. Mitunter ist dieses Vorgehen auch sinnvoll, da auf diese Weise sehr präzise Messungen möglich werden. Aus der Stoß-Partikel-Wechselwirkung resultierende Effekte auf den Entzündungs- und Verbrennungsprozess eines Partikels (siehe Abschnitt 2.3.5) finden dabei allerdings keine Berücksichtigung, sodass die Ergebnisse aus solchen Messungen nur bedingt auf Systeme mit auftretenden Stoßwellen übertragen werden können.

Die am Stoßrohr ST70B verrichteten und in mehrere Versuchsreihen unterteilten Experimente stellen den wesentlichen Teil der vorliegenden Arbeit dar, wobei die in Abschnitt 3.3 vorgestellten Aluminium-Partikel mit einem Durchmesser von $5\ \mu\text{m}$ im Mittelpunkt der Untersuchungen standen. Die unterschiedlichen Versuchsreihen wurden in einer Weise angelegt, die darauf abzielt, einzelne Aspekte der stoßinduzierten Entzündung und Verbrennung der Partikel (siehe Abschnitt 2.3.5) zu beobachten, was eine Anpassung des Versuchsaufbaus und der eingesetzten Messtechnik für die einzelnen Versuchsreihen nötig machte. Neben den Zünd- und Brenneigenschaften der Partikel wurde deren Beschleunigung im Strömungsfeld hinter einer Stoßwelle sowie die Auswirkung einer Stoßwelle auf die Morphologie der Partikel eingehend betrachtet. Da eine Beeinflussung der Stoßwelle bzw. des Strömungsfelds durch die Partikel vermieden werden sollte, wurden nur geringe Mengen an Partikeln (Beladungsdichte) pro Versuch verwendet.

4.1 Versuchsdurchführung

Der im vorangegangenen Kapitel beschriebene Aufbau des Stoßrohrs bestimmt den prinzipiellen Ablauf eines Experiments. Vor jedem Versuch werden Treib- und Laufrohr zuerst durch eine Plastikmembran voneinander getrennt und anschließend evakuiert. Danach werden beide mit dem vorgesehenen Treib- bzw. Laufgas auf die im Rahmen der Versuchsplanung berechneten Drücke gebracht (siehe Abschnitt 4.1.3), wodurch alle kontrollierbaren Anfangsbedingungen des Experiments (Zustände (1) und (5)) festgelegt sind. Mit Hilfe des integrierten Heizdrahts (siehe Abschnitt 3.1) wird anschließend das Experiment durch das Platzenlassen der Membran gestartet.

4.1.1 Messzustände

Von den verschiedenen während eines Versuchs im Stoßrohr auftretenden Strömungszuständen (siehe Abschnitt 2.1.1) eignet sich sowohl der Zustand (2) hinter der einfallenden Stoßwelle als auch der mit (2R) bezeichnete Zustand hinter der reflektierten Welle für die vorgesehenen Untersuchungen. Im Folgenden werden beide Strömungszustände im Hinblick auf ihre Eigenschaften als Messzustände näher betrachtet.

Zustand (2) - hinter der einfallenden Stoßwelle

Die ankommende Stoßwelle bewegt sich bezogen auf den ursprünglichen Zustand (1) des Laufgases mit Überschallgeschwindigkeit in dieses hinein. Aus diesem Grund können sich ausgehend von der Stoßfront keinerlei Informationen in den Teil des Laufgases ausbreiten, der noch nicht von dieser überstrichen worden ist [35]. Die im Laufrohr befindlichen Partikel sehen sich der einfallenden Stoßwelle und dem Zustand (2) hinter dieser folglich schlagartig ausgesetzt. Im Zustand (2) sind Druck, Temperatur und Geschwindigkeit des Laufgases gegenüber dem ursprünglichen Zustand (1) stark erhöht und für eine gewisse Zeit nahezu konstant. Der Zustand (2) bietet sich somit zur Untersuchung des Beschleunigungsverhaltens eines Partikels, seiner Zündtemperatur und seiner Zündverzugszeit an. Wegen der großen Strömungsgeschwindigkeit ist es allerdings nicht möglich, ein einzelnes Partikel für längere Zeit im Sichtfeld der Messkammer zu beobachten. Außerdem müssen die an der Messkammer ortsfest gewonnenen Messdaten in das Ruhesystem eines Partikels transformiert werden (siehe Abschnitt 4.3.2), um aus diesen Rückschlüsse auf ein einzelnes Partikel ableiten zu können.

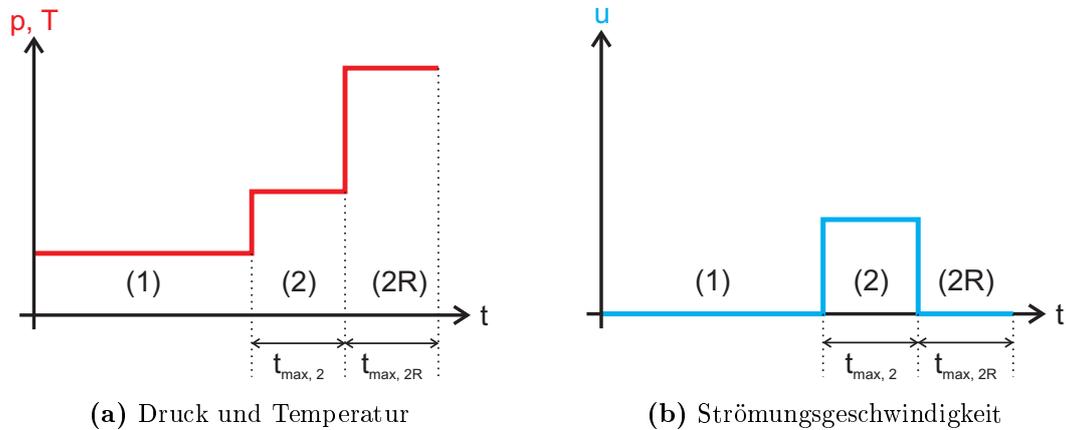


Abbildung 4.1: Schematisch dargestellte Änderungen der relevanten Strömungsparameter aus der Sicht eines ortsfesten Beobachters (Laborsystem) während eines Versuchs

Zustand (2R) - hinter der reflektierten Stoßwelle

Im hinteren Teil des Stoßrohrs beendet die reflektierte Stoßwelle den Zustand (2), denn nach der Reflektion des einfallenden Stoßes an der Endwand des Laufrohrs läuft dieser als reflektierte Stoßwelle zurück und überstreicht das sich im Zustand (2) befindliche Laufgas erneut (siehe Abschnitt 2.1.1). Das Gas wird ein weiteres Mal komprimiert, sodass sich sein Druck und seine Temperatur im Zustand (2R) hinter der reflektierten Stoßwelle nochmals erhöhen. Hierdurch erreicht der Zustand (2R) weit höhere Temperaturen als der Zustand (2). Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit des Gases im Zustand (2R) reduziert sich hingegen auf Null, d. h. das Gas wird bis zur Ruhe abgebremst. Ein einzelnes Partikel kann deshalb in der Messkammer über längere Zeit beobachtet werden, weshalb sich der Zustand (2R) zur Untersuchung der Zündtemperatur, Zündverzugszeit und Brenndauer eignet. Bei der Interpretation der Messergebnisse muss jedoch immer berücksichtigt werden, dass jedes Partikel, bevor es in den Zustand (2R) kam, schon durch den vorangehenden Zustand (2) beeinflusst worden ist.

Messzeiten

Abb. 4.1 skizziert die zeitliche Entwicklung von Druck und Temperatur (4.1(a)) sowie die der mittleren Strömungsgeschwindigkeit (4.1(b)) für die beiden Messzustände (2) und (2R) aus der Sicht eines ortsfesten Beobachters, der sich an einem Punkt

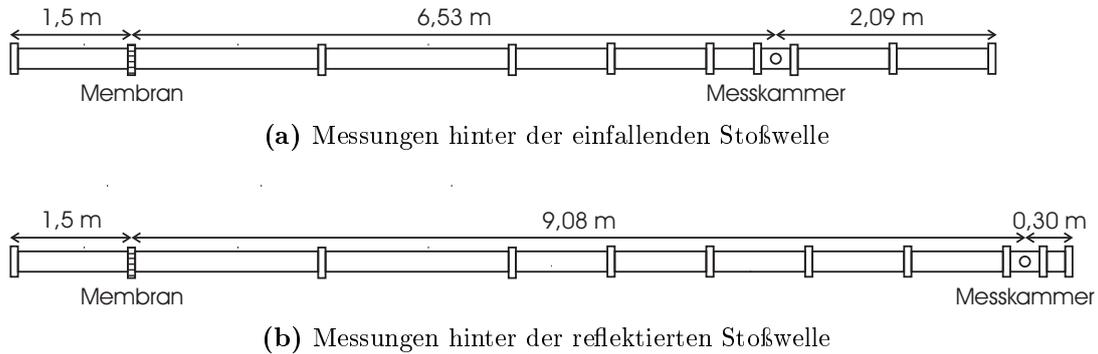


Abbildung 4.2: Aufbauvarianten des Stoßrohrs ST70B

am hinteren Teil des Stoßrohrs befindet. Bei der Durchführung eines Experiments ist von zentraler Bedeutung, wie lange der zur Messung genutzte Zustand an einem bestimmten Beobachtungspunkt - zum Beispiel der Messkammer - anhält. Die maximale Messzeit für den Zustand (2) wird mit $t_{max, 2}$, die für den Zustand (2R) mit $t_{max, 2R}$ bezeichnet. Sowohl $t_{max, 2}$ als auch $t_{max, 2R}$ hängen von den Anfangsbedingungen (Zustand (1) und (5)) und der konkreten Position des Messpunkts ab (siehe Abschnitt 2.1.1). Begrenzt wird $t_{max, 2}$ durch das Eintreffen der reflektierten Stoßwelle oder der Mediengrenze. $t_{max, 2R}$ wird durch einen der beim Zusammentreffen des reflektierten Stoßes und der Mediengrenze entstehenden Effekte in Form einer Stoß- oder einer Expansionswelle beendet. Der Einbau der Messkammer ungefähr zu Beginn des letzten Viertels des Laufrohrs stellt eine möglichst lange Messzeit $t_{max, 2}$ sicher, da hierzu einerseits ein genügend großer Abstand zur Membran, von der aus die Mediengrenze losläuft, und andererseits ein gewisser Abstand zur Endwand des Laufrohrs nötig ist, um die Ankunft der reflektierten Stoßwelle hinauszuzögern. Soll hingegen die Messzeit $t_{max, 2R}$ maximiert werden, so muss die Messkammer so nah wie möglich an das Laufrohrende gesetzt werden. Zwei unterschiedliche in Abb. 4.2 dargestellte Varianten des Stoßrohraufbaus wurden im Rahmen dieser Arbeit realisiert, um jeden der beiden Messzustände optimal nutzen zu können. In beiden Fällen liegt die maximale Messzeit ($t_{max, 2}$ bzw. $t_{max, 2R}$) im Bereich von einigen Millisekunden.

4.1.2 Versuchsauswertung

Nachdem ein Versuch durchgeführt worden ist, interessieren vor allem die für die Interpretation der Messungen unerlässlichen thermodynamischen Parameter des Ga-

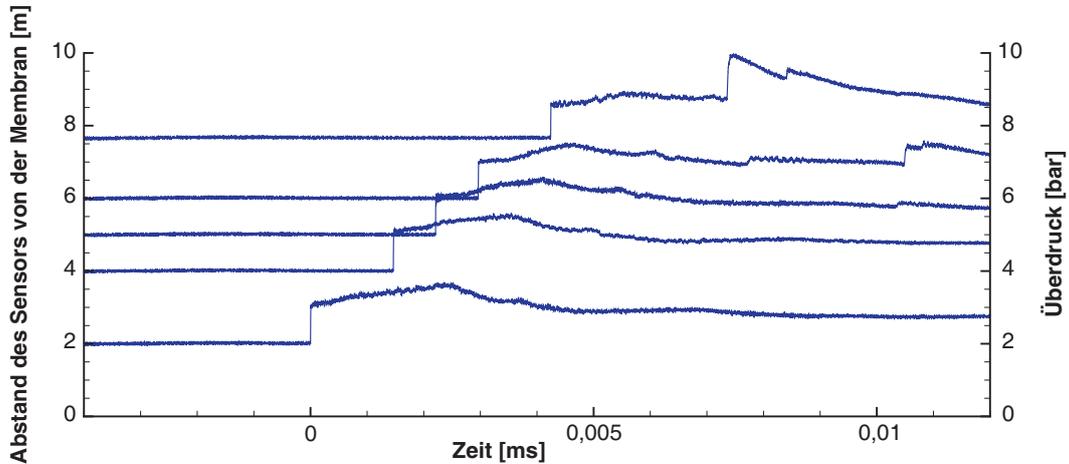


Abbildung 4.3: Signale der Drucksensoren

ses, die tatsächlich am Messpunkt vorgeherrscht haben. Um diese abzuschätzen, stehen lediglich die Signale der Drucksensoren (siehe Abschnitt 3.2.1), wie in Abb. 4.3 am Beispiel eines Versuchs aufgezeigt, und die bekannten Anfangsbedingungen (Parameter der Zustände (1) und (5)) zur Verfügung. Unter Zuhilfenahme der eindimensionalen, reibungsfreien Stoßrohrtheorie läßt sich aus den Anfangsbedingungen eigentlich ein eindeutiger Wert für die Stoßgeschwindigkeit \dot{x}_S berechnen. In der Realität aber nimmt die Stoßgeschwindigkeit aufgrund von nicht idealen Prozessen wie dem Öffnungsverhalten der Membran, den Wechselwirkungen von Treib- und Laufgas im Bereich der Mediengrenze, Wärmeverlusten an den Rohrwänden und anderen Grenzschichteffekten [35] fortlaufend ab. Die Abnahme der Geschwindigkeit ist dabei ungefähr zu der von der Stoßwelle zurückgelegten Strecke proportional. Bezeichnet $\dot{x}_{S,0}(x)$ die Stoßgeschwindigkeit unmittelbar nach dem Platzen der Membran, dann wird dieser Zusammenhang beschrieben durch:

$$\dot{x}_S(x) = \dot{x}_{S,0}(x) - a x. \quad (4.1)$$

Der Dämpfungsfaktor a hängt vom Durchmesser des Stoßrohrs, dessen Wandbeschaffenheit und auch in geringem Maße von den Anfangsbedingungen selbst ab. Er stellt folglich eine anlagenspezifische Größe dar.

Abb. 4.4 zeigt die Abnahme der Geschwindigkeit beispielhaft für ein Experiment. Im Diagramm sind die Positionen der einzelnen Drucksensoren markiert (+). Pasziert die Stoßwelle einen Sensor, so registriert dieser einen sprunghaften Anstieg des Drucks (siehe Abb. 4.3). Aus den Signalen und den Positionen der Sensoren ergibt sich jeweils eine mittlere Stoßgeschwindigkeit für zwei benachbarte Sensoren, wobei

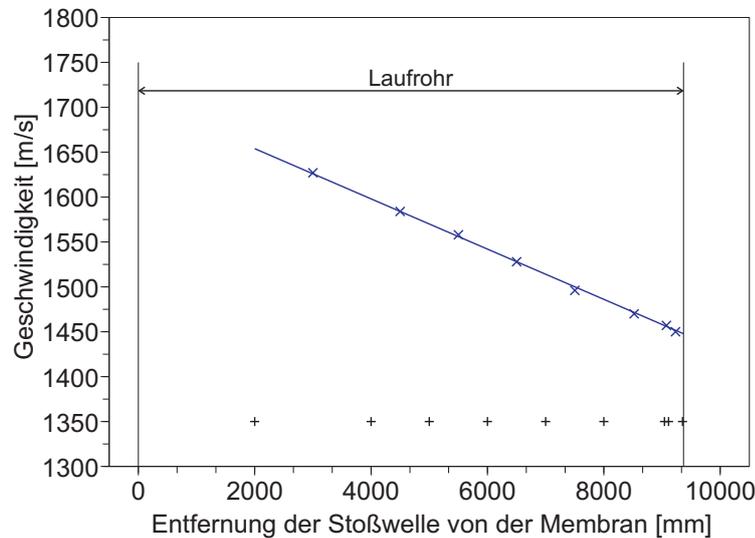


Abbildung 4.4: Dämpfung der Stoßgeschwindigkeit (+: Positionen der einzelnen Drucksensoren, x: im Mittel gemessene Stoßgeschwindigkeit, Gerade: interpolierte Stoßgeschwindigkeit)

angenommen wird, dass die Stoßwelle diese mittlere Geschwindigkeit tatsächlich in der Mitte, d. h. zwischen den beiden jeweiligen Drucksensoren, erreicht hat. Auf diese Weise lassen sich eine Reihe von Messpunkten für die Geschwindigkeit der Stoßwelle bestimmen (x). Mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate wird eine lineare Funktion definiert, die all diese Punkte möglichst gut annähert und so im Idealfall die tatsächliche Entwicklung der Stoßgeschwindigkeit wiedergibt. Damit steht auch eine realistische Annahme für die Geschwindigkeit der Stoßwelle am Messpunkt zur Verfügung. Unter Zuhilfenahme der Gleichungen des senkrechten Verdichtungsstoßes (siehe Abschnitt 2.1.2) können hieraus schließlich alle thermodynamischen Parameter für den Zustand (2) bzw. (2R) berechnet werden.

4.1.3 Versuchsplanung

Bei der Planung eines Versuchs sollen die thermodynamischen Bedingungen für den Messzustand, d. h. T_2 und p_2 bzw. T_{2R} und p_{2R} , im Vorhinein festgelegt werden können. Mit Hilfe der Stoßgleichungen und unter Berücksichtigung der Dämpfung der Stoßgeschwindigkeit ergeben sich aus diesen gewünschten Parametern eindeutige Werte für die vom Experimentator kontrollierbaren Anfangsbedingungen p_1 und p_5 .

Untersuchung hinsichtlich	Versuche hinter der	
	einfallenden Stoßwelle	reflektierten Stoßwelle
Beschleunigung	Versuchsreihe „Beschleunigung der Partikel“ (Abschnitt 4.3)	—
Morphologie	—	Versuchsreihe „Morphologische Untersuchungen“ (Abschnitt 4.4)
Zündtemperatur Zündverzugszeit	Versuchsreihe „Verbrennung“ (Abschnitt 4.5)	
Brenntemperatur Reaktionskinetik	Versuchsreihe „Spektroskopische Messungen“ (Abschnitt 4.6)	

Tabelle 4.1: Matrix der durchgeführten Versuchsreihen

Sollen bei der Rechnung auch Realgaseffekte berücksichtigt werden, so entsteht ein nicht triviales, iteratives Berechnungsverfahren, welches von einem eigens entworfenen und implementierten Programm [40] abgearbeitet wird.

4.2 Versuchsmatrix

Für die experimentelle Arbeit am Stoßrohr ST70B stehen nun zwei Messzustände zur Verfügung, wobei einer die einfallende und der andere die reflektierte Stoßwelle nutzt. Ziel der Versuchsreihen ist es, die Zünd- und Brenneigenschaften von Aluminium-Partikeln unter Stoßbedingungen zu studieren. Hierbei werden im Besonderen die Beschleunigung, Morphologie, Zündtemperatur, Zündverzugszeit, Brenntemperatur und Reaktionskinetik von Aluminium-Partikeln mit einem Durchmesser von hauptsächlich $5\ \mu\text{m}$ hinter der einfallenden bzw. reflektierten Stoßwelle untersucht. Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die verschiedenen Versuchsreihen, in welche sich die experimentelle Arbeit aufteilt.

4.3 Beschleunigung der Partikel

In der in diesem Abschnitt beschriebenen ersten Versuchsreihe wurde die Beschleunigung der Aluminium-Partikel im Strömungsfeld hinter der einfallenden Stoßwelle betrachtet. Nachdem eine Stoßwelle ein ursprünglich in Ruhe befindliches Partikel überstrichen hat, sieht dieses sich schlagartig der schnellen Strömung des Zustands (2) hinter der Stoßwelle ausgesetzt (siehe Abschnitt 4.1.1). Aufgrund seiner Trägheit folgt das Partikel der Strömung nicht unmittelbar, sodass eine dynamische Wechselwirkung zwischen der Strömung und dem Partikel entsteht. Aus dieser Interaktion resultiert eine aerodynamische Kraft auf das Partikel, welche es schließlich vorantreibt. Ein Modell des Beschleunigungsvorgangs wird einerseits für die im Abschnitt 4.5.1 beschriebene Bestimmung der Zündverzugszeiten benötigt. Andererseits liefern die Experimente auch für sich allein genommen Anhaltspunkte über die Wirkung einer Stoßwelle auf ein einzelnes Aluminium-Partikel (siehe Abschnitt 2.3.5).

Das Verhalten von runden Körpern in Strömungen war bereits Gegenstand einer Vielzahl von wissenschaftlichen Arbeiten und gilt heute als ausreichend aufgeklärt (siehe Abschnitt 2.3.6). Allerdings fand bisher keine experimentelle Überprüfung statt, ob die bestehenden Modelle auch bei einem sehr kleinen Partikel mit einem Durchmesser von wenigen Mikrometern korrekte Vorhersagen treffen, insbesondere

Beschleunigung der Partikel	
Untersuchung:	hinsichtlich der Beschleunigung der Partikel durch eine Stoßwelle
Messung:	hinter der einfallenden Stoßwelle
Messtechnik:	Laser-Doppler-Velozimeter, Drucksensoren
Treibgas:	Helium
Laufgas:	Stickstoff
Partikel:	Aluminium, 5 μm
Beladungsdichte:	30 g/m^3
Machzahl-Bereich:	2,0 – 4,5

Tabelle 4.2: Übersicht - Beschleunigung der Partikel

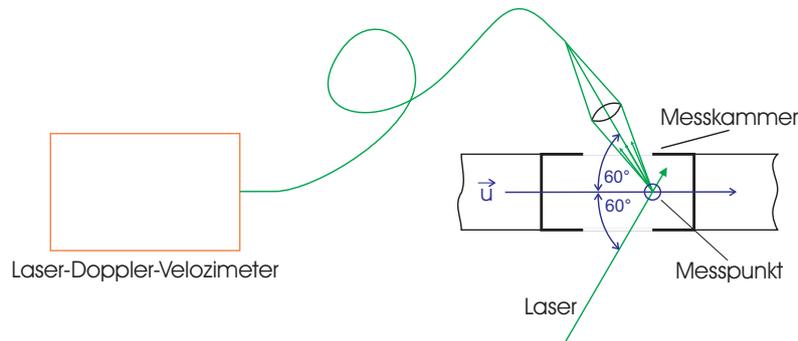


Abbildung 4.5: Aufbau des Laser-Doppler-Velozimeters an der Messkammer

wenn sich dieses in einer kritischen Strömung - wie der Strömung hinter einer Stoßwelle - befindet. Da die hier untersuchten Partikel annähernd von runder Form sind (siehe Abschnitt 3.3), bietet sich ein Vergleich der gewonnenen Messdaten mit der etablierten Theorie an.

Ein Mangel an experimentellen Untersuchungen in diesem Bereich liegt vor allem an der schwierigen praktischen Realisierung der Geschwindigkeitsmessung von sehr kleinen Partikeln in schnellen Strömungen. Sommerfeld [81] nutzte bereits einen ähnliche Messaufbau an einem Stoßrohr, wobei er allerdings größere Glas-Partikel und weitaus größere Beladungsdichten einsetzte, um den Einfluss der Partikel auf das Strömungsfeld zu studieren.

4.3.1 Ablauf

Mittels des Partikelzuführungssystems (siehe Abschnitt 3.1) werden die Partikel zusammen mit dem Laufgas in das Laufrohr eingeblasen. Um die Strömung durch die Anwesenheit der Partikel nicht zu beeinflussen und Partikel-Partikel-Stöße weitestgehend zu vermeiden, wurde die Menge der pro Versuch eingesetzten Partikel mit einer Beladungsdichte von 30 g/m^3 gering gehalten. Der Einsatz von Stickstoff als Laufgas verhinderte eine Oxidation der Partikel und schließt eine Beeinflussung der Messergebnisse hierdurch aus. Die Messungen erfolgten ausschließlich hinter der einfallenden Stoßwelle, da nur dieser ein Strömungsfeld hoher Geschwindigkeit folgt (siehe Abschnitt 4.1.1).

An der Messkammer wird unter Ausnutzung des Doppler-Effekts mit Hilfe des Laser-Doppler-Velozimeters (siehe Abschnitt 3.2.4) die Geschwindigkeit der Partikel ortsfest, wie in Abb. 4.5 gezeigt, gemessen. Der Messpunkt liegt in der Mitte der

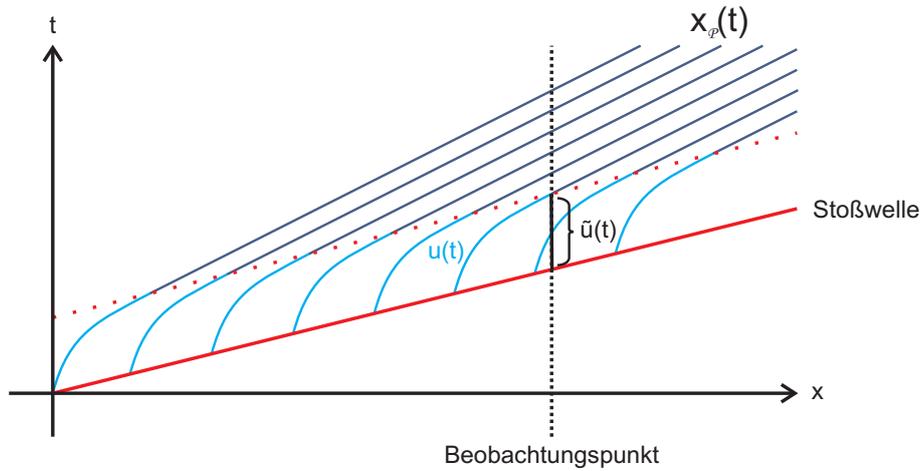


Abbildung 4.6: Bahnlinien der durch die Stoßwelle beschleunigten Partikel im Stoßrohr

Kammer und hat einen Durchmesser von etwa 0,5 mm. Durch die spezielle optische Anordnung wird nur die Komponente des Geschwindigkeitsvektors der Partikel in Richtung der Rohrachse registriert (siehe Abschnitt 3.2.4), d.h. eine Bewegung der Partikel senkrecht zur Rohrachse, wie sie zum Beispiel durch die Gravitation verursacht wird, hat keine Auswirkungen auf das Messsignal.

4.3.2 Umwandlung der Messdaten in das System eines Partikels

Bei diesen Versuchen befinden sich die Partikel zunächst in Ruhe möglichst gleichmäßig im Laufrohr verteilt. Zu dem Zeitpunkt, an dem sie von der Stoßwelle überstrichen worden sind, werden sie nacheinander schlagartig der schnellen Strömung ausgesetzt und beschleunigt. Abb. 4.6 verdeutlicht die Abläufe während eines Versuchs und skizziert die Bahnlinien $x_{\mathfrak{P}}(t)$ einiger Partikel \mathfrak{P} zusammen mit der Bahnlinie der laufenden Stoßwelle. Da alle Partikel von runder Form und gleicher Größe sind, weisen sie in der gleichen Strömung auch ein gleichartiges Beschleunigungsverhalten und somit einen für die spezielle Strömung charakteristischen Geschwindigkeitsverlauf

$$u(t) = u_{\mathfrak{P}}(t - t_{\mathfrak{P},0}) \quad (4.2)$$

auf, wobei $t_{\mathfrak{P},0}$ den Beginn der Beschleunigung des Partikels \mathfrak{P} bezeichnet. Da die Messung während eines Experiments ortsfest erfolgt, entspricht der gemessene Geschwindigkeitsverlauf $\tilde{u}(t)$ nicht $u(t)$ und somit nicht dem eines einzelnen Partikels.

Die gewonnenen Messdaten $\tilde{u}(t)$ müssen deshalb vor der weiteren Auswertung zunächst in das System eines Partikels überführt werden. Dies ist nur möglich, wenn die folgenden Annahmen annähernd erfüllt sind:

1. Vor Beginn eines Versuchs sind die Partikel gleichmäßig im Laufgas verteilt.
2. Das Strömungsfeld hinter der Stoßwelle ist bekannt, d.h. es wird nicht durch die Anwesenheit der Partikel beeinträchtigt.
3. Partikel-Partikel-Stöße beeinflussen den Beschleunigungsvorgang nicht.
4. Größe, Form und Beschaffenheit aller Partikel sind gleich.
5. Die Partikel beschleunigen bis auf die Strömungsgeschwindigkeit u_2 , d.h. es gibt keinen Schlupf zwischen Strömung und Partikel.

Die Bedingungen (1.-4.) können durch eine sorgfältige Vorbereitung und Durchführung der Versuche insoweit sichergestellt werden, als unvermeidbare Abweichungen von diesen die Ergebnisse nicht signifikant beeinträchtigen. Da die Knudsen-Zahl der Partikel unter den gegebenen Strömungsbedingungen typischerweise in der Größenordnung von 10^{-2} liegt, ist auch die letzte Annahme gerechtfertigt.

Für die Transformation der Messdaten ins Partikelsystem ist entscheidend, dass sich die Partikel im Stoßrohr nicht überholen können, was sich aus der Tatsache ergibt, dass die Partikelgeschwindigkeit zu keiner Zeit die Geschwindigkeit u_2 des beschleunigenden Strömungsfelds übersteigt:

$$u_{\mathfrak{P}}(t) \leq u_2 < \dot{x}_S. \quad (4.3)$$

Am Messpunkt wird also die Geschwindigkeit verschiedener Partikel beobachtet, die sich nacheinander in umgekehrter Reihenfolge, wie sie von der Stoßwelle überstrichen worden sind, durch diesen bewegen. In Abb. 4.7 ist diese Situation für zwei aufeinander folgende Messzeiten t_1 und t_2 dargestellt. Zum ersten Zeitpunkt t_1 befindet sich das Partikel \mathfrak{P}_1 mit einer momentanen Geschwindigkeit \tilde{u} am Messpunkt. Kurze Zeit später, zum Zeitpunkt t_2 , hat \mathfrak{P}_1 den Messpunkt wieder verlassen und ein anderes Partikel \mathfrak{P}_2 seinen Platz eingenommen. Aus Gl. (4.3) folgt $t_{\mathfrak{P}_2,0} < t_{\mathfrak{P}_1,0}$ und damit

$$u_{\mathfrak{P}_2}(t_2 - t_{\mathfrak{P}_2,0}) = u_{\mathfrak{P}_1}(t_1 - t_{\mathfrak{P}_1,0}) + d\tilde{u}, \quad d\tilde{u} \geq 0. \quad (4.4)$$

Die Messung registriert eine Zunahme der Geschwindigkeit im Zeitintervall dT zwi-

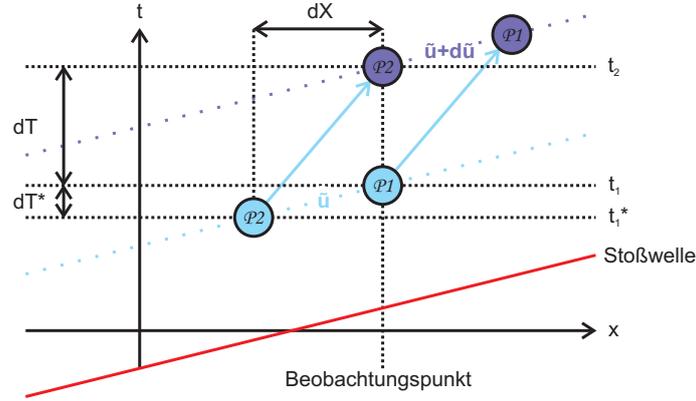


Abbildung 4.7: Beschleunigung der Partikel durch eine Stoßwelle im Stoßrohr

schen t_1 und t_2 um $d\tilde{u}$, wobei die unterschiedlichen momentanen Geschwindigkeiten \tilde{u} und $\tilde{u} + d\tilde{u}$ den unterschiedlichen Partikeln \mathfrak{P}_1 und \mathfrak{P}_2 zuzuordnen sind. Das Partikel \mathfrak{P}_2 hat allerdings schon vor \mathfrak{P}_1 , also vor dem Zeitpunkt t_1 , die Geschwindigkeit \tilde{u} besessen, denn es hat seinen Beschleunigungsvorgang vor \mathfrak{P}_1 begonnen. Es sei t_1^* der Zeitpunkt, an dem \mathfrak{P}_2 die momentane Geschwindigkeit \tilde{u} aufweist ($t_1^* < t_1$). \mathfrak{P}_2 benötigt folglich insgesamt die Zeit $dT + t_1 - t_1^* = dT + dT^*$, um seine Geschwindigkeit um $d\tilde{u}$ zu erhöhen. Im Grenzfalle $dT \rightarrow 0$ ergibt sich der folgende Zusammenhang für die reale Beschleunigung eines Partikels:

$$\frac{du_{\mathfrak{P}}}{dt} = \lim_{dT \rightarrow 0} \frac{d\tilde{u}}{dT + dT^*}. \quad (4.5)$$

Gleiche Geschwindigkeiten erreichen die Partikel im t-x-Diagramm immer auf den Parallelen zur Stoßwelle, d.h.

$$dT^* = \frac{dX}{\dot{x}_s}. \quad (4.6)$$

Eingesetzt in (4.5) folgt:

$$\frac{du_{\mathfrak{P}}}{dt} = \lim_{dT \rightarrow 0} \frac{d\tilde{u}}{dT + \frac{dX}{\dot{x}_s}} = \lim_{dT \rightarrow 0} \frac{1}{1 + \frac{dX}{dT} \frac{1}{\dot{x}_s}} \frac{d\tilde{u}}{dT} = \frac{\dot{x}_s}{\dot{x}_s + \tilde{u}} \frac{d\tilde{u}}{dT}. \quad (4.7)$$

Mit Hilfe von Gl. (4.7) lässt sich die ortsfest beobachtete Beschleunigung in die Beschleunigung umrechnen, die ein Partikel tatsächlich erfährt - ähnlich der substantiellen Ableitung der Strömungsmechanik. Die Umrechnung der Geschwindigkeit ergibt sich direkt aus dieser Beziehung.

Versuch	p_5 [bar]	p_1 [bar]	Ma_S	Ma_2	u_2 [m/s]	ρ_2 [kg/m ³]	p_2 [bar]
VB08	3,4	0,21	2,0	1,0	450	0,67	1,0
VB13	5,4	0,08	2,8	1,3	710	0,34	0,7
VB34	13,7	0,06	3,7	1,6	1000	0,33	1,0
VB40	11,3	0,02	4,5	1,8	1270	0,11	0,5

Tabelle 4.3: Experimentelle Bedingungen - $T_1 \approx 295$ K

4.3.3 Ergebnisse

Während der Versuchsreihe wurden die Partikel Strömungen unterschiedlicher Bedingungen ausgesetzt. Die Stoß-Mach-Zahl Ma_S variierte dabei zwischen 2,0 und 4,5. Die mittlere Geschwindigkeit u_2 stellt den wichtigsten Strömungsparameter des beschleunigenden Strömungsfelds dar. Die Mach-Zahl Ma_2 dieser Geschwindigkeit bezogen auf die Schallgeschwindigkeit des Zustands (2) lag zwischen 1,0 und 1,8. Die Versuchsbedingungen wurden stets so gewählt, dass ein Druck p_2 im Bereich von 1 bar erreicht wurde. Tabelle 4.3 listet beispielhaft die Konditionen von vier durchgeführten Versuchen auf. Die angegebenen Bedingungen des Zustands (2) wurden unter Berücksichtigung der Stoßdämpfung für den Messpunkt berechnet.

Abb. 4.8 zeigt beispielhaft ein typisches Geschwindigkeitssignal, wie es während eines Versuchs (VB13) vom Laser-Doppler-Velozimeter registriert worden ist. Neben der Geschwindigkeit ist die ebenfalls gemessene Intensität des Streulichts aufgetragen. Auch wenn die Streulichtintensität bei der späteren Auswertung keine Rolle spielt (siehe Abschnitt 3.2.4), hilft sie, die verschiedenen Phasen des qualitativen Partikelverhaltens, die im Diagramm mit römischen Ziffern gekennzeichnet sind, zu identifizieren:

- I: Die Partikel befinden sich zunächst im Zustand (1) in Ruhe.
- II: Die Stoßwelle beschleunigt die Partikel in einer kurzen Beschleunigungsphase auf die Geschwindigkeit u_2 .
- III: Die Geschwindigkeit der Partikel nimmt als Folge der Stoßdämpfung weiter zu, denn die anfänglich größere Stoßgeschwindigkeit hat entsprechend schnellere Strömungen hinter sich erzeugt, welche am Messpunkt umso später ankommen, je näher ihr Entstehungspunkt der Membran ist.

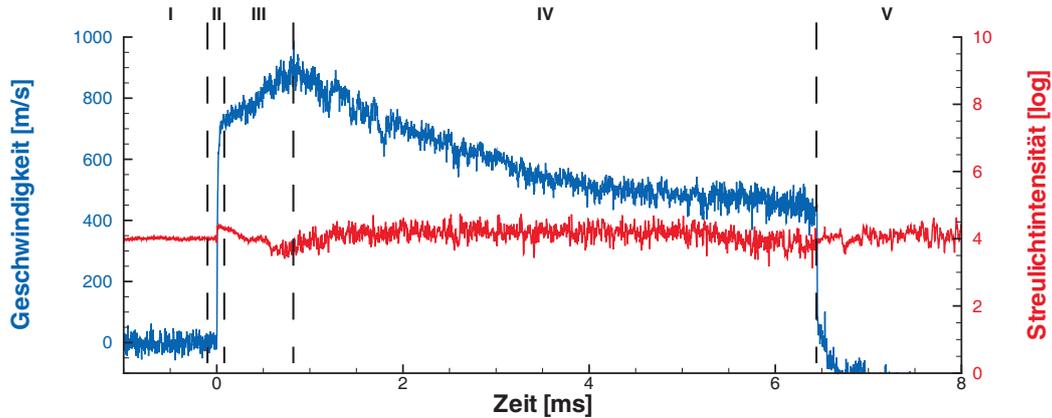


Abbildung 4.8: Beispiel für die vom Laser-Doppler-Velozimeter während eines Versuchs (VB13) gemessene Geschwindigkeit und Intensität des Streulichts

- IV: Nach dem Eintreffen der Mediengrenze, welches durch das Einsetzen von Rauschen auf dem Streulichtsignal identifiziert werden kann, nimmt die Partikelgeschwindigkeit über einige Millisekunden ab.
- V: Schließlich trifft die reflektierte Stoßwelle ein und bremst die Partikel schlagartig ab.

Die kurze Beschleunigungsphase (II) ist der Teil des Signals, der für diese Untersuchungen von weiterem Interesse ist. Da die Zunahme der Strömungsgeschwindigkeit im Zustand hinter der Stoßwelle (III) im Vergleich zur eigentlichen Beschleunigung der Partikel (II) sehr langsam erfolgt, wird im Folgenden weiterhin von einem konstanten Strömungsfeld für den Zustand (2) hinter dem Stoß ausgegangen.

Abb. 4.9 vergrößert den Teil des Signals (II), in dem sich die Beschleunigung abspielt. Eine horizontale Linie markiert die mit Hilfe der gemessenen Stoßgeschwindigkeit geschätzte Strömungsgeschwindigkeit u_2 (siehe Abschnitt 4.1.2). Das Rauschen des Geschwindigkeitssignals setzt sich aus dem Rauschen der elektronischen Bauteile des LDVs und der Tatsache zusammen, dass sich zur gleichen Zeit immer mehrere Partikel am Messpunkt befinden, deren Geschwindigkeiten - wegen der nicht vollständig vermeidbaren Partikel-Partikel-Interaktionen - um die gesuchte mittlere Geschwindigkeit schwanken. Eine adaptive Filterung des Signals basierend auf der Methode der kleinsten Quadrate entfernt das Rauschen und macht die weitere Verarbeitung des Signals möglich. In Abb. 4.9 ist neben dem ursprünglichen Signal

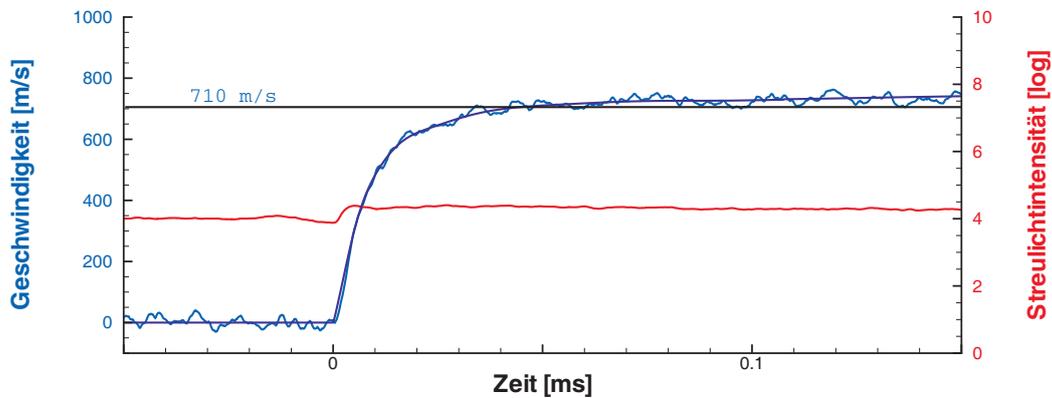
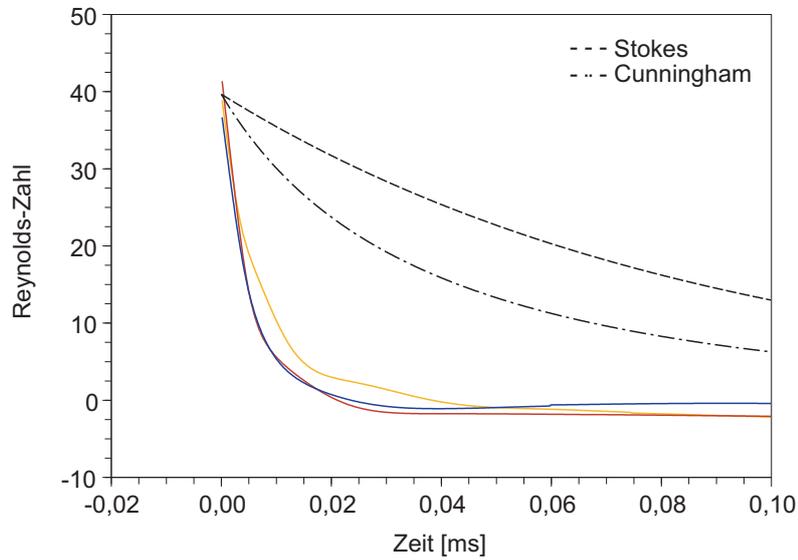


Abbildung 4.9: Vergrößerung der Beschleunigungsphase (II) - ursprüngliches und gefiltertes Signal der Geschwindigkeit zusammen mit der Intensität des Streulichts

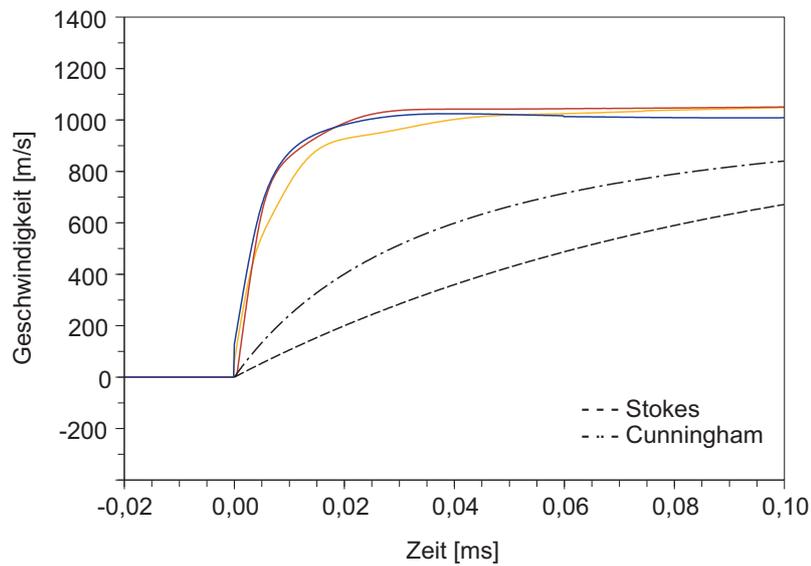
auch das Ergebnis der Filterung dargestellt.

In der Regel liefert ein theoretisches Modell für die Beschleunigung eines Partikels in einer Strömung den momentanen c_w -Wert des Partikels in Abhängigkeit seiner momentanen Reynolds-Zahl. Mit Hilfe des c_w -Werts lässt sich dann der theoretische Geschwindigkeitsverlauf des Partikels ermitteln (siehe Abschnitt 2.3.6). Im Folgenden werden die ins Partikelsystem überführten Messdaten mit den in Abschnitt 2.3.6 eingeführten Modellen verglichen. Abb. 4.10 beinhaltet die Messergebnisse von drei Experimenten, die unter fast identischen Bedingungen (siehe VB34 in Tabelle 4.3, $Ma_2 \approx 1,6$ und $u_2 \approx 1000$ m/s) verwirklicht worden sind und stellt diese den theoretischen Modellen gegenüber. Abb. 4.10(a)–(c) zeigen für ein Partikel die zeitliche Entwicklung seiner Reynolds-Zahl, Partikelgeschwindigkeit und Beschleunigung. Wegen des sehr kleinen Partikeldurchmessers und der geringen Dichten hinter der Stoßwelle, treten während des gesamten Vorgangs nur kleine Reynolds-Zahlen auf. In Abb. 4.10(d) ist der funktionale Zusammenhang $c_w(Re)$ für die untersuchten Modelle und Experimente dargestellt. Da das Modell von White im betrachteten Reynolds-Zahl-Bereich nur unerheblich von dem Modell von Cunningham abweicht, wird dieses in den Abb. 4.10(a)–(c) nicht eigens aufgetragen. Trotz der unvermeidbaren experimentellen Schwankungen der Messergebnisse lässt jede der Abb. 4.10(a)–(d) einen signifikanten Unterschied zwischen den experimentellen und den modellierten Daten erkennen.

Den mit der Messung verknüpften Fehlern liegen nicht ideale Partikelformen,

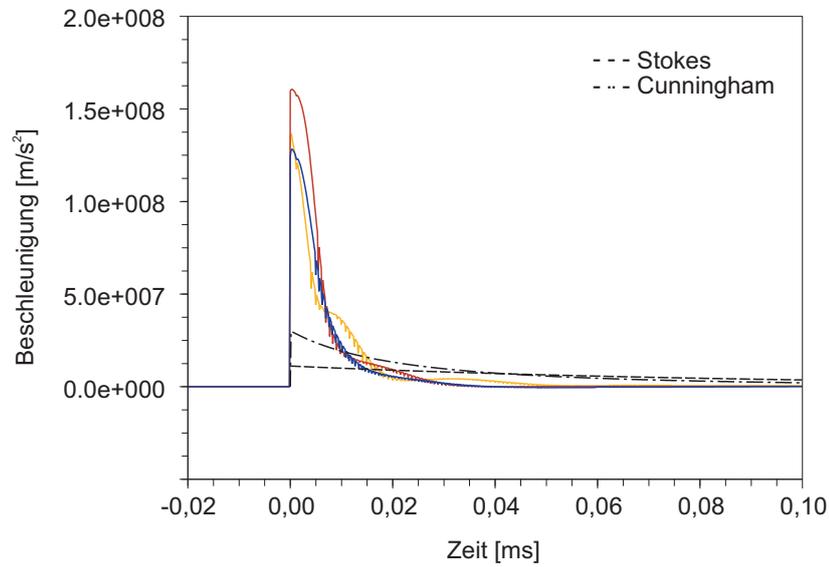


(a) Entwicklung der Reynolds-Zahl



(b) Entwicklung der Geschwindigkeit

die reale Größenverteilung der Partikel (siehe Abschnitt 3.3), Unregelmäßigkeiten bei der Vermischung der Partikel mit dem Laufgas, das Auftreten von Partikel-Partikel-Stößen und der Messfehler des Laser-Doppler-Velozimeters zugrunde. Durch die Filterung der gemessenen Daten und deren numerische Auswertung entstehen weitere Fehler.



(c) Entwicklung der Beschleunigung

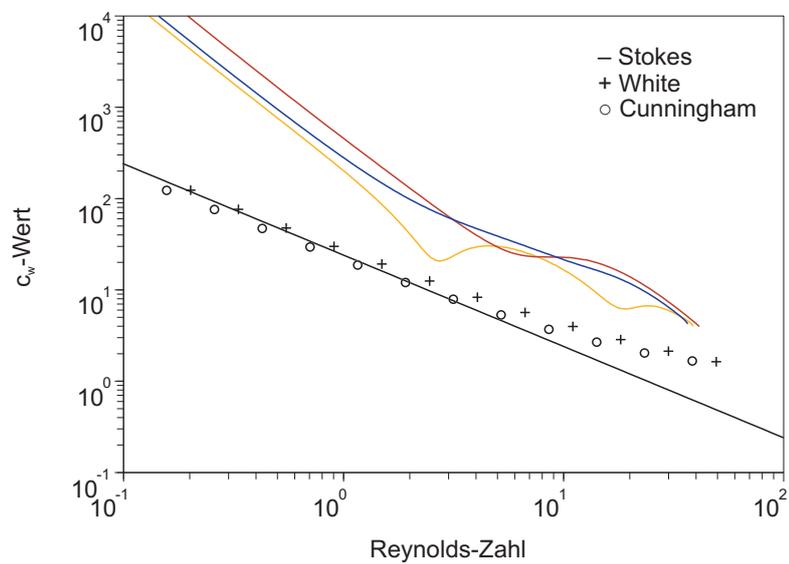
(d) Funktionaler Zusammenhang $c_w(Re)$

Abbildung 4.10: Vergleich von Experimenten (VB34, VB38, VB44) und Modellen - Partikeldurchmesser $d = 5,0 \mu\text{m}$

4.3.4 Diskussion

In Abb. 4.11(a) ist für jedes der durchgeführten Experimente die gemessene Zeit, die während des entsprechenden Versuchs ein einzelnes Partikel benötigte, um auf 90% seiner endgültigen Geschwindigkeit u_2 zu beschleunigen, in Abhängigkeit von dieser gekennzeichnet (\square). Zusätzlich wurde für jeden Versuch dessen Strömungsparameter in das Modell von Cunningham eingesetzt und die Zeit, die ein Partikel gemäß dem Modell braucht, um 90% von u_2 zu erreichen, ebenfalls im Diagramm eingetragen (\circ). Die deutliche Abweichung von Versuch und Modell legt als Ursache einen systematischen Grund nahe. Würde eine Stoßwelle oder das ihr folgende Strömungsfeld im realisierten Machzahl-Bereich bereits so große Kräfte auf ein Partikel induzieren, dass seine äußere Form bzw. Größe verändert wird (siehe Abschnitt 2.3.5), so wäre die bei der Versuchsauswertung gemachte Annahme, dass es sich bei den gemessenen Objekten stets um runde Partikel mit einem Durchmesser von 5 μm handelt, hinfällig. Die gesamte Auswertung wurde aus diesem Grund mehrfach wiederholt, wobei der Partikeldurchmesser so lange angepasst wurde, bis bei $d = 1,5 \mu\text{m}$ eine gute Übereinstimmung von Modell- und Messdaten erreicht worden ist, was in Abb. 4.11(b) zu sehen ist. Abb. 4.12 zeigt die auf die selbe Weise korrigierte Auswertung für die drei Experimente aus Abb. 4.10.

Abgesehen von der Veränderung der Partikelgröße durch die Stoßwelle können auch andere physikalische Effekte existieren, die von den Modellen bisher nicht erfasst werden, da sie bei größeren Partikeldurchmessern und langsameren Strömungen nicht zu beobachten sind. Manche semi-empirischen Modelle machen den c_w -Wert von einem weiteren dimensionslosen Parameter, dem Beschleunigungskoeffizienten

$$A_c = \frac{u^2}{\frac{du}{dt} d}, \quad (4.8)$$

abhängig. Da dieser Koeffizient bei allen in die Modelle eingeführten Korrekturtermen stets im Nenner auftaucht, ergeben sich bei sehr kleinem d für A_c jedoch so große Werte, dass die entsprechenden Terme vernachlässigbar klein werden.

Auch wenn die durch diese Versuchsreihe erlangten Ergebnisse eine durch die Stoßwelle verursachte Veränderung der Partikelgröße nahelegen, bleibt fraglich, ob für solch kleine Partikel in solch schnellen Strömungen nicht noch weitere physikalische Effekte als die, die von der Reynolds-Zahl erfasst werden, bei dem Prozess der Beschleunigung eine Rolle spielen (siehe hierzu auch [82, 83]).

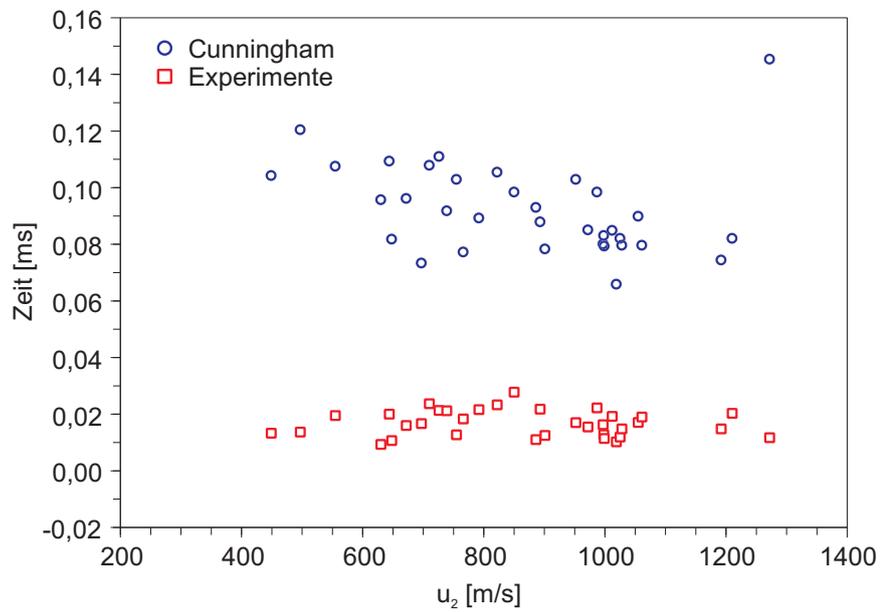
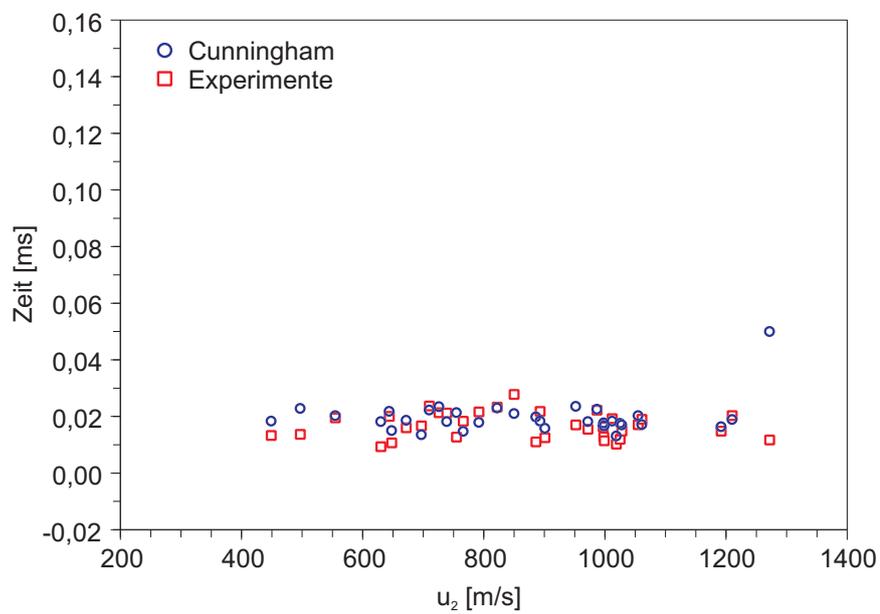
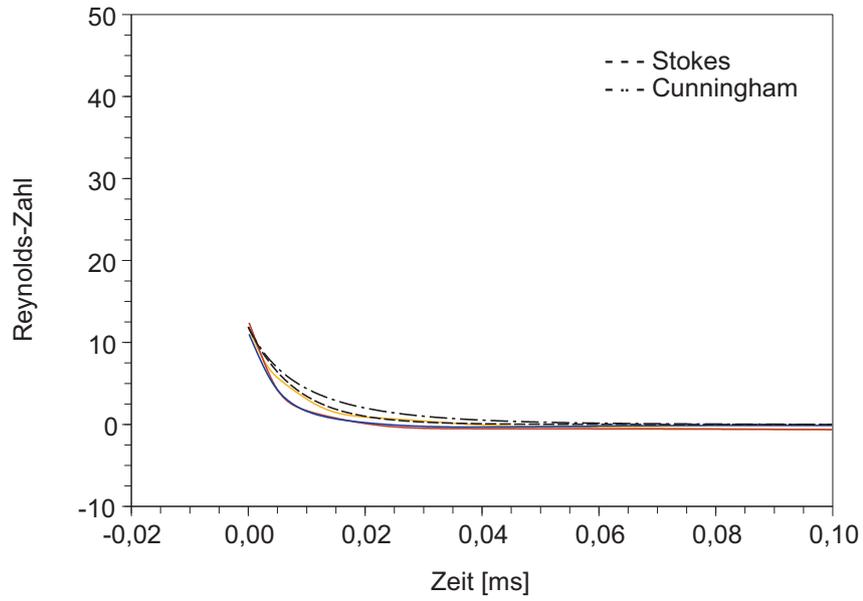
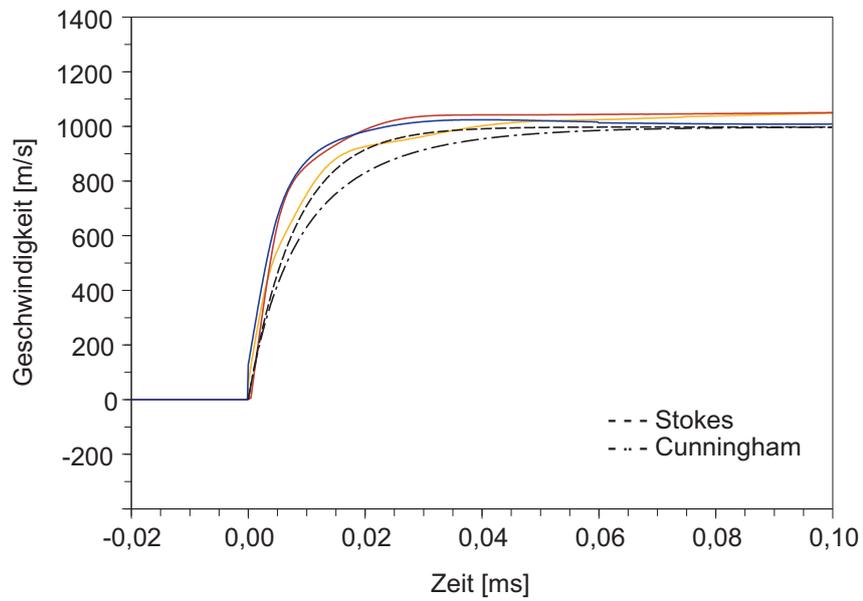
(a) Auswertung für runde Partikel mit $d = 5,0 \mu\text{m}$ (b) Auswertung für runde Partikel mit $d = 1,5 \mu\text{m}$

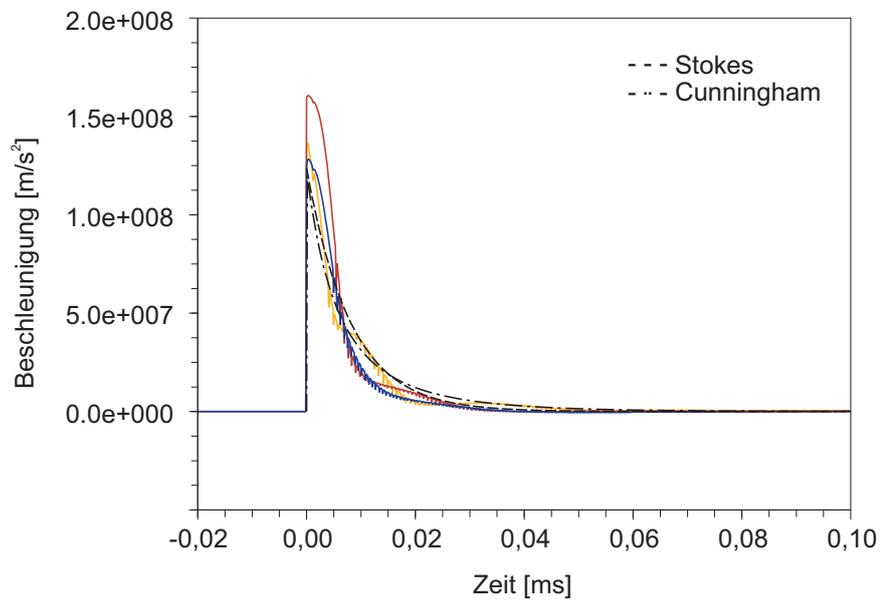
Abbildung 4.11: Zeit, bis ein einzelnes Partikel 90% seiner endgültigen Geschwindigkeit u_2 erreicht hat



(a) Entwicklung der Reynolds-Zahl



(b) Entwicklung der Geschwindigkeit



(c) Entwicklung der Beschleunigung

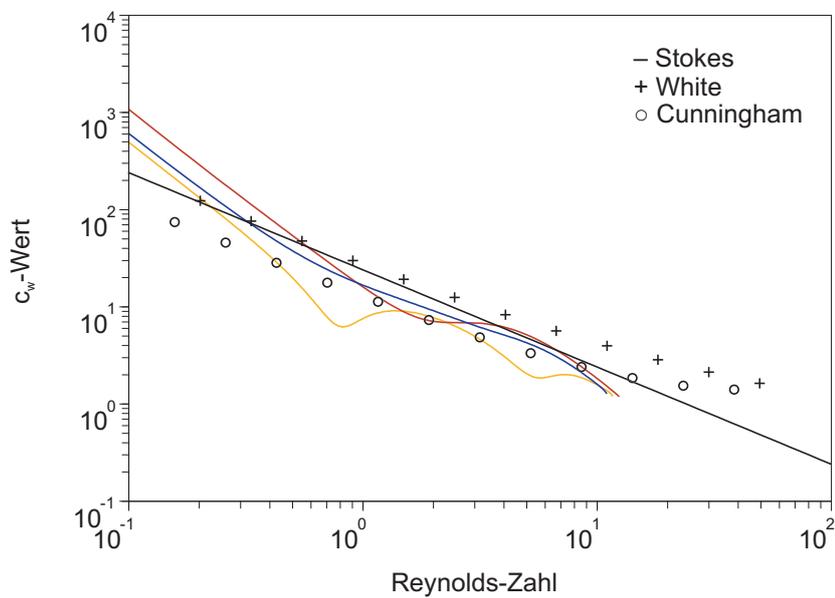
(d) Funktionaler Zusammenhang $c_w(Re)$

Abbildung 4.12: Vergleich von Experimenten (VB34, VB38, VB44) und Modellen - angenommener Partikeldurchmesser $d = 1,5 \mu\text{m}$

4.4 Morphologische Untersuchungen

Schon die vorangegangene Versuchsreihe zur Beschleunigung eines Partikels (siehe Abschnitt 4.3) legt nahe, dass eine Stoßwelle die Morphologie eines kleinen Aluminium-Partikels durchaus beeinflusst - der Begriff der Morphologie fasst hier und im Folgenden die äußeren Eigenschaften eines Partikels, d.h. seine Größe, Form und Oberfläche, zusammen. So kann unter anderem die sonst geschlossene Oxidschicht (siehe Abschnitt 2.3.1) beschädigt werden, was direkte Auswirkungen auf das Zündverhalten eines Partikels hätte, da seine Zündeigenschaften maßgeblich von dieser bestimmt werden. In dieser Versuchsreihe wurden Partikelproben der 5- μm -Aluminium-Partikel analysiert, nachdem sie im Stoßrohr einer Stoßwelle ausgesetzt worden sind. Auf diese Weise soll ein mechanischer Einfluss der Stoßwelle auf ein Partikel nachgewiesen werden. Andere experimentelle Arbeiten, bei denen die Untersuchung des Einflusses einer Stoßwelle auf die Morphologie von Metallpartikeln durch eine Analyse von Partikelproben erfolgte, sind nicht bekannt. Eine Arbeit von Yoshinaka et al. [84] betrachtet die direkte mechanische Belastung von Aluminium-Partikeln durch eine C4-Sprengladung, wobei sich die Partikel nicht frei in einem Gas sondern dicht gepackt in einem Behältnis befinden. Weitere Arbeiten verschiedener Autoren [85–87] erklären eine verminderte Zündgrenze von Aluminium-Partikeln durch mechanische Stoßbelastungen, führen dies jedoch hauptsächlich auf thermo-mechanische Effekte zurück (siehe hierzu auch [88–90]).

Morphologische Untersuchungen	
Untersuchung:	hinsichtlich der Morphologie der Partikel
Messung:	hinter der reflektierten Stoßwelle
Messtechnik:	Probenanalyse, Fotodiode, Spektrometer, Drucksensoren
Treibgas:	Helium
Laufgas:	Argon, Luft
Partikel:	Aluminium, 5 μm
Beladungsdichte:	14 – 140 g/m^3
Machzahl-Bereich:	1,6 – 4,8

Tabelle 4.4: Übersicht - Morphologische Untersuchungen

4.4.1 Ablauf

Um nach einem Versuch eine zur weiteren Analyse geeignete, genügend große Partikelprobe aus dem Stoßrohr entnehmen zu können, werden die Partikel bei diesen Experimenten nicht mit dem Laufgas vermischt, sondern gehäuft an einer Stelle ca. 50 cm vor dem Ende des Laufrohrs platziert. Die einfallende Stoßwelle wirbelt die liegenden Partikel auf [91] und die nur kurze Zeit später eintreffende, reflektierte Stoßwelle bremst sie wieder ab, sodass keine allzu große Verstreuung der Partikel stattfindet. Ein Nachteil dieses Vorgehens ist jedoch eine erhöhte Konzentration der Partikel im hinteren Teil des Laufrohrs, welche eine leichte Beeinflussung der Stoßwelle durch die Partikel messbar macht (siehe Abb.4.16). Eine Fotodiode in der Endwand des Laufrohrs ist in der Lage in Kombination mit dem Übersichtsspektrometer (siehe Abschnitt 3.2.3) von den Partikeln unter Umständen emittiertes Licht zu registrieren und zu analysieren. Bei dieser Versuchsreihe befand sich das Stoßrohr in der Aufbauvariante für Versuche hinter der reflektierten Stoßwelle (siehe Abschnitt 4.1.1).

4.4.2 Analyse der Proben

Die wichtigste Methode, um die Beschaffenheit der Partikel nach einem Versuch zu visualisieren, stellte das Fotografieren der entnommenen Partikelproben mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM, Hersteller: ZEISS, Bezeichnung: LEO SUPRA 55VP FESEM) dar. Daneben wurden bei einigen der Proben noch weitere Analyse-Methoden eingesetzt, unter anderem die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS, engl.: energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Hersteller: EMSystems, Bezeichnung: SEMRAY). Hier wird durch Elektronenbeschuss eine element-spezifische Röntgenemission der Probe angeregt, mit deren Hilfe die in der Probe vorhandenen chemischen Elemente identifiziert werden können. Die Röntgenbeugung (engl.: X-ray diffraction (XRD), Hersteller: STOE, Bezeichnung: STADI P powder diffractometer) stellt ein weiteres angewandtes Verfahren dar, bei dem eine kristalline Probe mit Röntgenstrahlen bestrahlt wird, sodass die Streuung der Strahlung an der Probenoberfläche Rückschlüsse auf deren spezielle Gitterstruktur zulässt.

Laufgas: Luft

Versuch	p_5 [bar]	p_1 [bar]	Ma_S	T_2 [K]	p_2 [bar]	T_{2R} [K]	p_{2R} [bar]
VM73	5,1	0,14	2,3	555	0,8	835	2,9
VR88	12,7	0,08	3,5	950	1,1	1615	6,1

Laufgas: Argon

Versuch	p_5 [bar]	p_1 [bar]	Ma_S	T_2 [K]	p_2 [bar]	T_{2R} [K]	p_{2R} [bar]
VM66	2,9	0,30	1,6	485	1,0	704	2,3
VM27	10,5	0,06	3,5	1340	0,9	2590	3,8
VM65	66,0	0,52	3,5	1395	8,0	2865	37,0
VM36	29,2	0,05	4,5	2095	1,3	4455	6,4
VM37	28,2	0,05	4,5	2125	1,3	4320	6,1
VM43	28,2	0,04	4,8	2410	1,2	5230	6,0

Tabelle 4.5: Experimentelle Bedingungen - $T_1 \approx 295$ K

4.4.3 Ergebnisse

Tabelle 4.5 führt beispielhaft die Parameter von einigen der durchgeführten Experimente auf. Luft kann als Laufgas bei dieser Versuchsreihe nur sinnvoll eingesetzt werden, wenn die Zündgrenze der Partikel während des Versuchs nicht überschritten wird, denn sonst bestehen die Proben aus den Produkten der Partikeloxidation und anfängliche Beschädigungen durch die Stoßwelle sind nicht mehr zu erkennen. Deshalb wurde für den überwiegenden Teil der Experimente Argon als Laufgas verwendet, sodass die Partikel innerhalb einer inerten Edelgasatmosphäre dem Stoß ausgesetzt werden. Die sich auf den Zustand (2) beziehenden Angaben der Tabelle sind für einen zwischen den deponierten Partikeln und der Endwand befindlichen Punkt (25 cm vor der Endwand des Laufrohrs), die des Zustands (2R) für einen Punkt unmittelbar vor der Endwand abgeschätzt.

Abb. 4.13 besteht aus vier REM-Aufnahmen verschiedener Vergrößerung, die von einem Versuch (VM73) mit Luft als Laufgas stammen, dessen Versuchsparameter so gewählt worden sind, dass keine Entzündung der Partikel stattgefunden hat. Das erste Bild 4.13(a) gibt eine Übersicht über die Größe und Form der in der Probe enthaltenen Partikel, wobei keine signifikanten Abweichungen zu dem ursprünglichen Aussehen der Partikel (siehe Abb. 3.9 in Abschnitt 3.3) erkennbar werden. Die

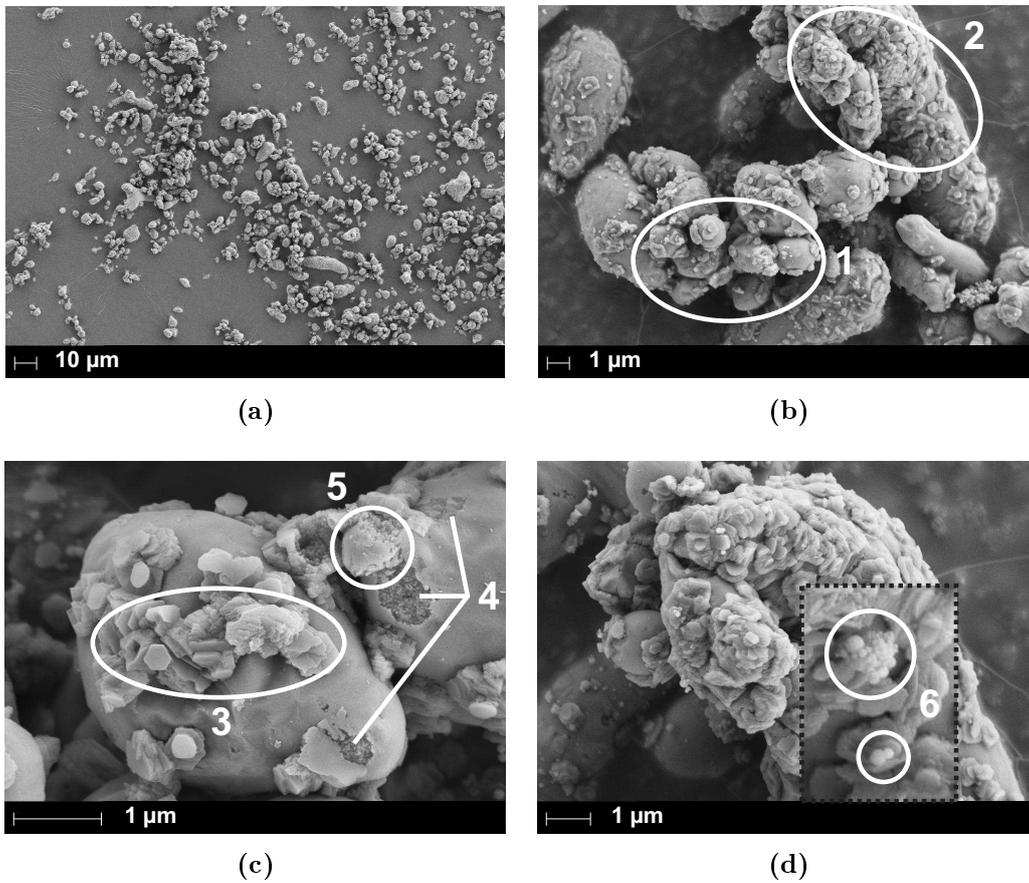


Abbildung 4.13: REM-Aufnahmen - Versuch VM73 in Luft ohne Entzündung

anderen drei Bilder 4.13(b)–(d) zeigen die Probe im Detail. Die kleinsten sichtbaren Partikel besitzen einen Durchmesser von $d \approx 1 \mu\text{m}$ (①) (die fortlaufenden arabischen Zahlen, eingeschlossen durch einen Kreis, verweisen hier und im Folgenden auf die in den Bildern gekennzeichneten Phänomene). Partikel dieser Größe befinden sich jedoch schon in der ursprünglichen Größenverteilung (siehe Abschnitt 3.3). Am auffallendsten sind kleine, kantige Fragmente mit Durchmessern von unter einem Mikrometer, die in großer Menge vorhanden sind und sämtlichen sichtbaren Partikeln anhaften (②, ③). Diese Fragmente scheinen entweder aus der Oberfläche einzelner Partikel herausgelöst worden zu sein oder sind gar durch ein vollständiges Zerreißen ganzer Partikel entstanden. Weiterhin sind an einigen sonst intakten Partikeln deutliche Beschädigungen der Oberfläche auffällig (④), die sich durch Abplatzen von Material gebildet haben müssen. Ein solches aus der Oberfläche gelöstes Teilstück ist ebenfalls im Bild erkennbar (⑤) und weist eine entsprechende Abrisskante auf. Es

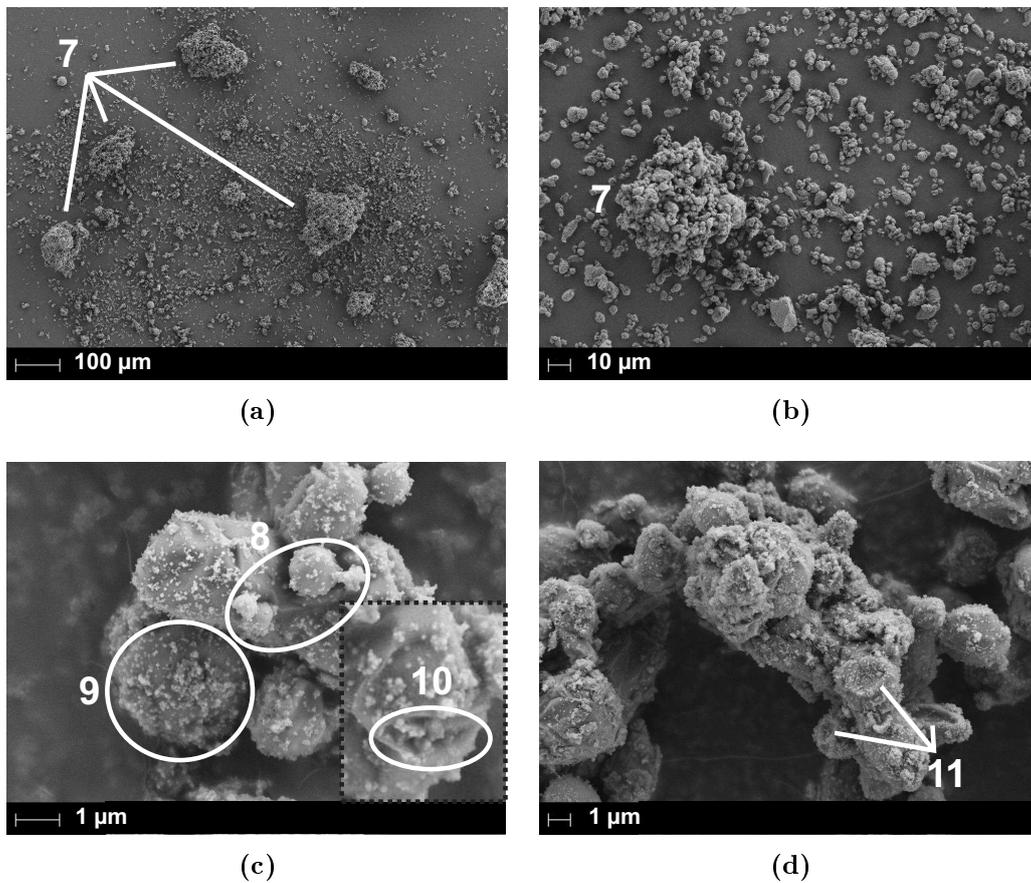


Abbildung 4.14: REM-Aufnahmen - Versuch VM65 in Argon

unterscheidet sich allerdings in seiner Erscheinung von den oben beschriebenen Fragmenten. Ganz vereinzelt finden sich agglomerierte, runde Nano-Strukturen (6) wie sie später auch in den Oxidationsprodukten (siehe Abschnitt 4.5) auftauchen. Bei diesem Versuch ist allerdings nicht klar, ob jene ebenfalls durch Reaktion entstanden sind oder ob lokal begrenzt Phasenübergänge des Aluminiums stattgefunden haben und derartige Strukturen später durch Erstarren des flüssigen Aluminiums zustande gekommen sind.

Die REM-Aufnahmen von Abb. 4.14 entstammen einem Versuch (VM65), bei dem Argon als Laufgas verwendet wurde, und unterscheiden sich deutlich von den vorherigen. Der Zustand (2R) hinter der reflektierten Stoßwelle erreichte bei diesem Versuch eine Temperatur $T_{2R} \approx 2865$ K und einen Druck $p_{2R} \approx 37$ bar. Wie auf den ersten beiden Bildern 4.14(a)–(b) bei geringerer Vergrößerung zu sehen ist, haben sich die Partikel zu großen bis zu 0,1 mm messenden Brocken agglomeriert (7).

Diese bestehen unter anderem aus kugelförmigen Partikeln mit Durchmessern von unter einem Mikrometer (8), die sich bei weiterer Vergrößerung auf den nächsten beiden Bildern 4.14(c)–(d) identifizieren lassen. Auch treten wieder kleinste Nanostrukturen auf (9), welche sich auf den größeren Partikeln verstreut befinden. Bei einem der aufgenommenen Partikel kommen mehrere nebeneinander liegende Löcher zum Vorschein (10), deren Existenz darauf hindeutet, dass während des Versuchs flüssiges Aluminium aus dem Partikel ausgetreten ist. Bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt des Aluminiums (ab 933 K, siehe Abschnitt 2.3.1) behält die das Partikel umgebende Oxidschicht noch lange eine feste Konsistenz (mindestens bis 2327 K). Durch Beschädigung der demnach noch festen Oberfläche findet das flüssige Aluminium aus dem Inneren einen Weg nach außen und zerstäubt schließlich in der Strömung. Einen weiteren Beleg hierfür liefern die auf dem letzten Bild 4.14(d) sichtbaren Partikel mit einer nach innen gestülpten Oberflächenform (11).

Bei den beiden gerade vorgestellten Experimenten registrierte die in der Endwand des Laufrohrs installierte Fotodiode keinerlei Lichtemission. Wird Argon als Laufgas verwendet, so kommen die Partikel während des gesamten Versuchs mit keinem molekularen Sauerstoff in Kontakt, denn auch im Treibrohr befindet sich mit Helium ein Edelgas. Der garantierte Reinheitsgrad des eingesetzten Argons beträgt mehr als 99.998 %_{vol}. Um sicherzustellen, dass die Durchführung eines Experiments nicht durch Sauerstoff aus der Umgebung beeinflusst wird, wurde die Anlage vor jedem Versuch mehrmals evakuiert und mit Argon gespült.

Wurde im Experiment eine Temperatur größer als der Normalschmelzpunkt des Al_2O_3 bei 2327 K und ein moderater Druck von unter 10 bar im Zustand (2R) hinter der reflektierten Stoßwelle erreicht, registrierten Fotodiode und Übersichtsspektrometer eine deutliche Lichtemission. Mit Hilfe des Spektrums konnte im emittierten Licht das charakteristische Molekül-Spektrum des AlO (siehe Abschnitt 2.3.4) nachgewiesen werden. Abb. 4.15 gibt einen Überblick über die durchgeführten Versuche, dabei steht jede Markierung im p-T-Diagramm für einen Versuch und zeigt den im Zustand (2R) erreichten Druck und die entsprechende Temperatur an. Dabei wurden unterschiedliche Symbole für die Markierungen verwendet, um zu unterscheiden, ob bei dem jeweiligen Versuch eine Emission von Licht zusammen mit einem Spektrum beobachtet werden konnte (∇) oder nicht (\circ).

Abb. 4.16(a) zeigt den Druckverlauf am letzten Drucksensor (19 mm vor der Endwand) zusammen mit dem Signal der Fotodiode für drei Versuche in Argon. Die

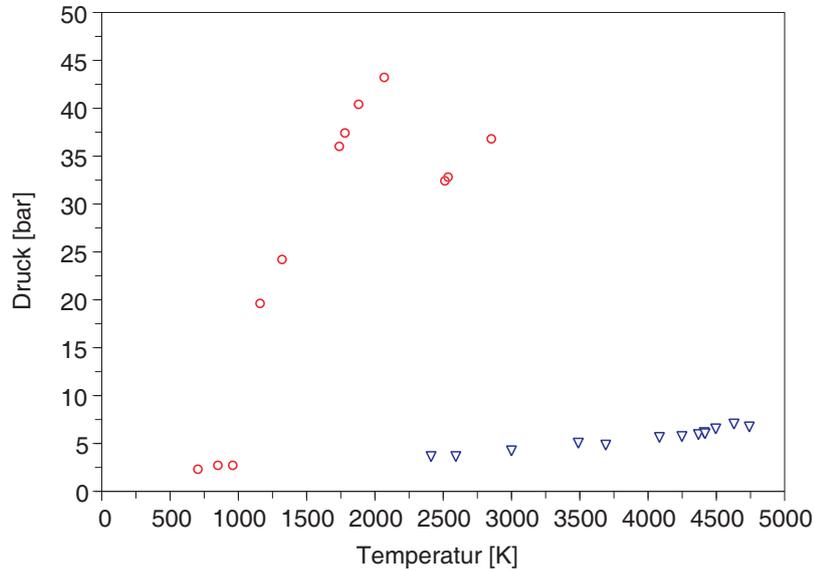
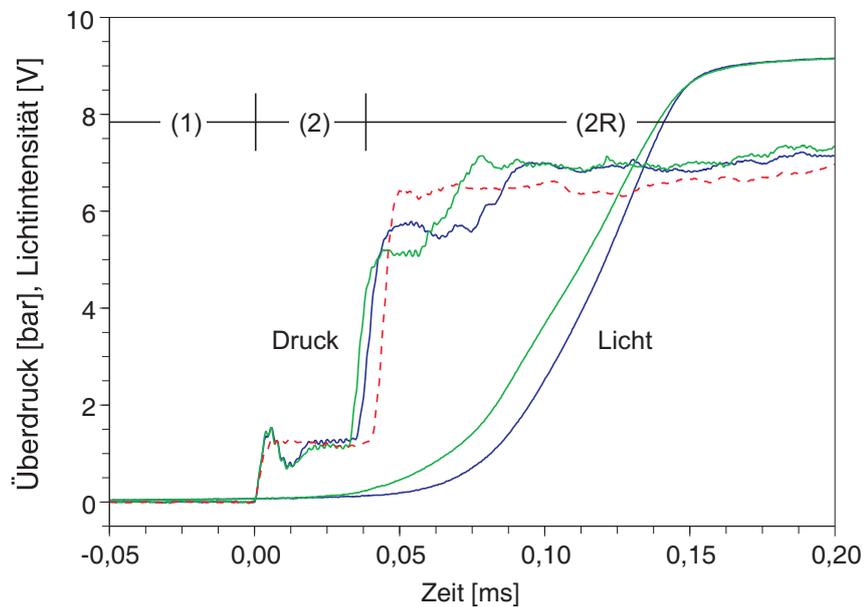
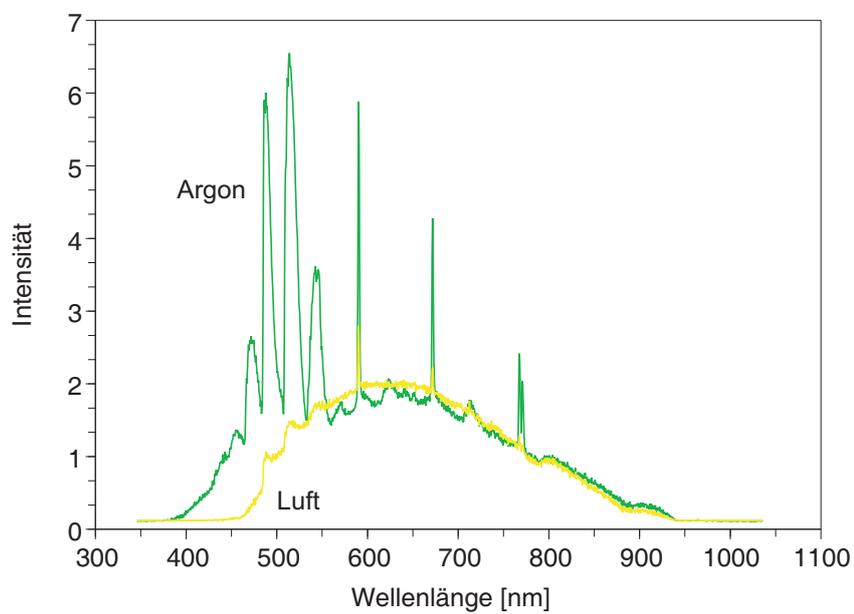


Abbildung 4.15: Zusammenfassung der Versuche in Argon - AIO-Spektrum beobachtet: ∇ , kein Spektrum registriert: \circ

Zeitskalen wurden für diese Darstellung so angepasst, dass die Ankunft der Stoßwelle am letzten Drucksensor immer mit der Zeit Null übereinstimmt. Bei allen drei Versuchen wurden fast identische Strömungsbedingungen erreicht ($T_{2R} \approx 4455$ K, $p_{2R} \approx 6,4$ bar), was sich in den fast identischen Drucksprüngen widerspiegelt. Bei dem Kontrollexperiment ohne Partikel (VM54, gestrichelte Kurve) besitzt der Drucksprung eine saubere Stufenform und somit konstante Strömungszustände (2) und (2R). Aufgrund einer Wechselwirkung des Stoßes mit den Partikeln weichen bei den beiden Versuchen mit Partikeln (VM36, VM37, durchgezogene Kurven) die Drucksignale von dieser idealen Form ab. Die Emission des Lichts setzt unmittelbar ein, nachdem die Partikel von der Stoßwelle überstrichen worden sind, wohingegen während des Kontrollexperiments - ohne Partikel - die Fotodiode keinerlei Lichtemission registrierte, womit sichergestellt ist, dass die Partikel die Licht ausstrahlende Quelle sind. Abb. 4.16(b) vergleicht das Spektrum eines der Versuche (VM36) aus Abb. 4.16(a) mit einem typischen Spektrum, wie es bei der Oxidation der Partikel in Luft entsteht (siehe auch Abschnitt 2.3.4). Das charakteristische Molekülspektrum des AIO zwischen 400 und 600 nm ist bei dem Versuch in Argon bei weitem ausgeprägter als bei der Reaktion der Partikel in Luft. Dieser Unterschied konnte bei allen durchgeführten Experimenten beobachtet werden.



(a) Versuche bei identischen Bedingungen in Argon mit (durchgezogene Kurven: VM36, VM37) und ohne Partikel (gestrichelte Kurve: VM54)



(b) Spektrum eines Versuchs in Argon (VM36) im Vergleich zu einem Oxidationsspektrum in Luft (VR88)

Abbildung 4.16: Versuche VM36, VM37 in Argon im Vergleich zu den Kontrollexperimenten VM54, VR88

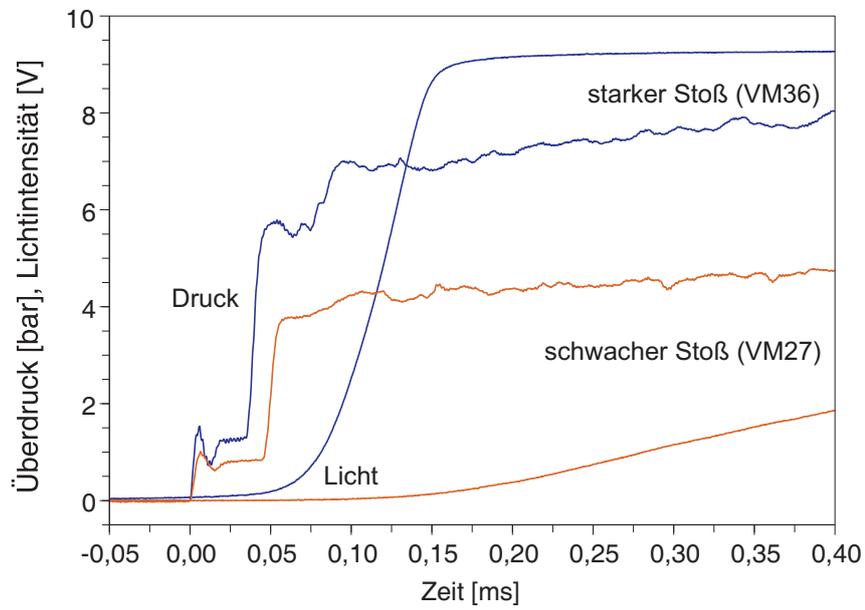
Abb. 4.17(a) stellt den Druckverlauf und die Lichtemission für ein weiteres Experiment (VM27) in Argon neben dem gerade diskutierten (VM36) dar. Mit $T_{2R} \approx 2590$ K und $p_{2R} \approx 3.8$ bar wurden bei diesem Versuch aber weitaus schwächere Bedingungen hinter der reflektierten Stoßwelle erreicht als bei den vorherigen. Die Lichtemission beginnt deutlich später und besitzt einen flacheren Anstieg. Auch das während des Versuchs aufgenommene und in Abb. 4.17(b) dargestellte Spektrum weist zwar eindeutig die charakteristischen Linien des AlO auf, aber diese sind sehr viel schwächer, als bei den vorangegangenen Experimenten. Trotzdem ist die Existenz von AlO-Molekülen hierdurch belegt.

Obwohl sich die Spektren der beiden Versuche VM27 und VM36 hinsichtlich ihrer Intensität deutlich unterscheiden, weisen die entnommenen Partikelproben keine qualitativen Unterschiede auf, wie Abb. 4.18 und 4.19 zeigen. In der Übersicht sind bei geringer Vergrößerung nur vereinzelt sehr große Strukturen im Bereich von 0,1 mm zu sehen (12). Bei weiterer Vergrößerung kommen runde Strukturen zum Vorschein, deren Durchmesser von ungefähr 1 μm (13) bis über 10 μm (14) reichen. Ansonsten ist vor allem eine schwammartige Nano-Struktur markant (15), aus der die Partikel komplett zu bestehen scheinen. Vereinzelt stechen aus dieser kleine Fragmente heraus, die sich in ihrer Beschaffenheit von derjenigen der übrigen Struktur unterscheiden (16), (17).

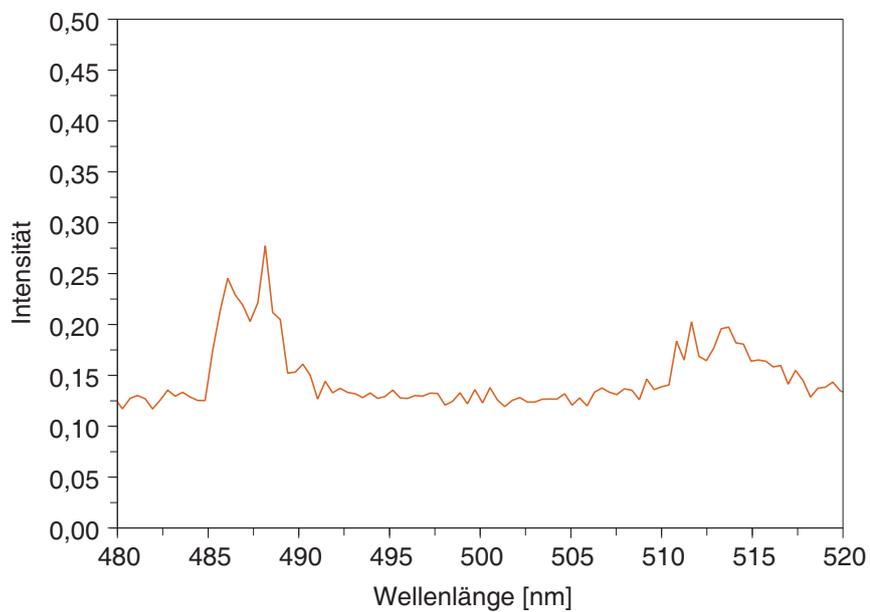
Mit Hilfe der EDX-Analyse wurde sichergestellt, dass die entnommenen Proben als chemische Elemente ausschließlich Aluminium und Sauerstoff enthalten. Außerdem ergab die XRD-Analyse, dass das in den Proben vorhandene Al_2O_3 in der γ -Phase (siehe Abschnitt 2.3.1) vorliegt.

4.4.4 Diskussion

Nach der Auswertung der in dieser Versuchreihe realisierten Experimente können zwei zentrale Ergebnisse herausgestellt werden: Einerseits wurde mittels der REM-Aufnahmen der entnommenen Partikelproben anschaulich ein Einfluss der Stoßwelle bzw. der mit ihr verknüpften Effekte auf die Morphologie eines Partikels belegt. Andererseits konnte unter bestimmten Umständen auch in inerter Edelgasatmosphäre die charakteristische Lichtemission des AlO-Moleküls nachgewiesen werden, was darauf schließen lässt, dass dieses sich aus den in einem Partikel vorhandenen elementaren Verbindungen Aluminium und Al_2O_3 gebildet hat. Diese beiden aufschlussreichen Beobachtungen finden nachfolgend eine nähere Betrachtung.



(a) Vergleich des Versuchs VM27 mit dem Versuch VM36 aus Abb. 4.16(a)



(b) Spektrum des Versuchs VM27

Abbildung 4.17: Versuch VM27 in Argon

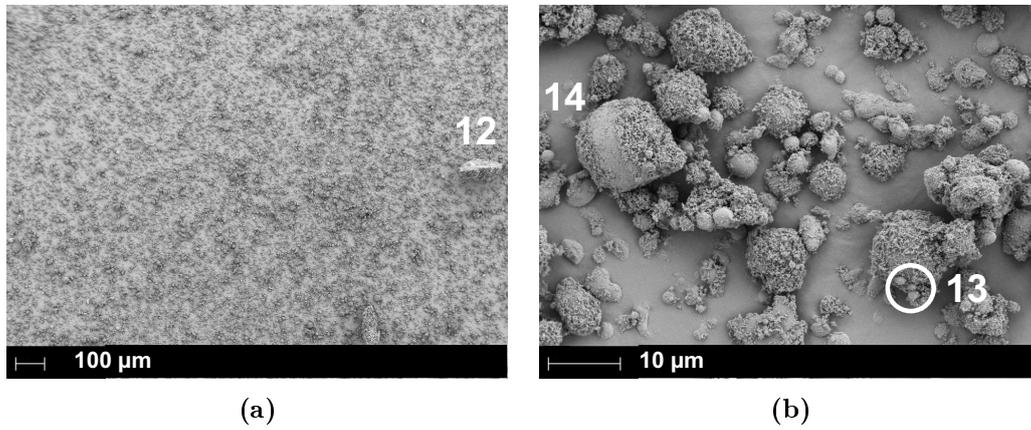


Abbildung 4.18: REM-Aufnahmen - Versuch VM27 in Argon mit sichtbarem Spektrum

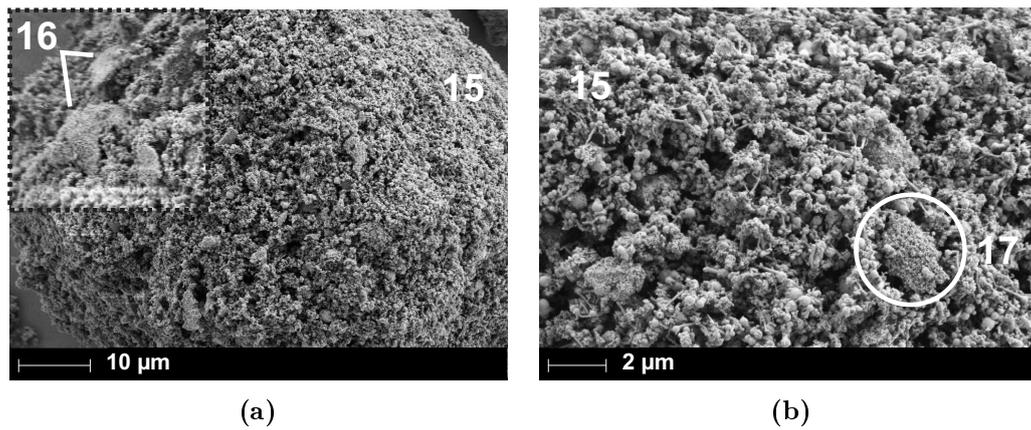


Abbildung 4.19: REM-Aufnahmen - Versuch VM36 in Argon mit sichtbarem Spektrum

Beschädigung der Oxidschicht

Nach Abschnitt 2.3.5 kommen drei elementare Stoß-Effekte als mögliche Ursache für eine Veränderung der Partikelmorphologie in Frage:

1. Mechanische Spannungen, die direkt durch die Stoßwelle induziert werden,
2. Belastungen, die aus dem Implusaustausch der der Stoßwelle folgenden Strömung (Zustand (2)) mit dem Partikel resultieren,
3. Mechanische Spannungen, die durch die hohe Temperatur der nachfolgenden Strömung verursacht werden.

Sicherlich ist es erstrebenswert, die Auswirkungen dieser Effekte auf ein Partikel einzeln und voneinander getrennt zu untersuchen, was durch deren enge Verflechtung miteinander jedoch nur sehr bedingt möglich ist. Im Stoßrohr richtet sich die Abfolge und Dauer der einzelnen Zustände nach der axialen Position des Beobachtungspunkts (siehe Abschnitt 2.1.1). Bei einem realen Stoßrohr-Experiment muss sich der Stoß aber zunächst eine gewisse Strecke von der Membran entfernt haben, um instationäre Prozesse, die vom nicht-idealen Öffnungsverhalten der Membran stammen, zu überwinden. Erst ab diesem Zeitpunkt können kontrollierte Messungen stattfinden. Befindet sich dieser Punkt weit genug entfernt von dem Bereich, in welchem die Mediengrenze in der Regel auf die reflektierte Stoßwelle trifft, dann entsteht ein Abschnitt, in dem bei geeigneter Wahl der experimentellen Parameter der Einfluss der reflektierten Stoßwelle reduziert werden kann, da die Mediengrenze den reflektierten Stoß unter gewissen Umständen abschwächt. Ein Partikel, das sich in diesem Bereich befindet, wird den Effekten der Strömung des Zustands (2) für lange Zeit ausgesetzt sein. Auf ein Partikel hingegen, welches sich unmittelbar vor der Endwand des Laufrohrs befindet, wirkt fast keine Strömung aber zusätzlich der nicht abgeschwächte, reflektierte Stoß. Während der Versuchsreihe hat sich herausgestellt, dass das Stoßrohr ST70B um einige Meter zu kurz ist, um eine solche Differenzierung vornehmen zu können. Tab. 4.6 ordnet die in den REM-Aufnahmen gekennzeichneten Phänomene (zumindest jene, bei denen dies möglich erscheint) einem der aufgezählten Effekte als Ursache zu, wobei zwischen dem Stoß und der Strömung als Ursache einer mechanischen Beschädigung aus den oben erläuterten Gründen nicht unterschieden wird. Die Zuordnung basiert auf einer rein visuellen Beurteilung der REM-Aufnahmen.

Stoß-Effekte	Kennzeichnungen in den REM-Aufnahmen
mechanisch durch die Stoßwelle:	} ②, ③, ④, ⑤
mechanisch durch die Strömung:	
thermo-mechanisch:	⑩, ⑪

Tabelle 4.6: Zuordnung der Kennzeichnungen zu den Stoß-Effekten

Abschließend bleibt festzuhalten, dass mit Hilfe der REM-Aufnahmen ein bisher nicht bekannter Einfluss einer Stoßwelle auf die Morphologie von 5- μm -Aluminium-Partikeln belegt werden kann. Die Beschädigungen der Partikeloberfläche scheinen ein Resultat der mechanischen Belastungen - hervorgerufen durch die Stoßwelle bzw. durch das ihr folgende Strömungsfeld - zu sein. Durch Zerstörung der Oberfläche wird das unter der Oxidschicht liegende Aluminium freigelegt, sodass seine Oxidation möglich wird, auch wenn die Umgebungstemperatur den Schmelzpunkt des Al_2O_3 nicht überschreitet. Aber auch die thermischen Effekte scheinen eine nicht zu vernachlässigende Rolle zu spielen. Bei einer Gas-Temperatur zwischen dem Schmelz- und dem Siedepunkt des Aluminiums kann das geschmolzene Aluminium aus dem Inneren eines Partikels nach außen gelangen. Dort wird es in der Strömung zerstäubt, wobei Aluminium-Nano-Staub entsteht, welcher bei der Anwesenheit von molekularem Sauerstoff unter sehr viel einfacheren Umständen mit diesem reagiert als in größeren Strukturen gebundenes Aluminium. Eine Partikeloxidation, bei der diese beschriebenen Mechanismen auftreten, wird nicht beschränkt durch Diffusionseffekte und kann folglich auch nicht mit dem stationären, diffusions-kontrollierten Modell der Verbrennung (siehe Abschnitt 2.3.2) beschrieben werden.

Bildung von AlO aus der Oxidschicht

Unter Vernachlässigung des Reaktionswegs kann durch Minimierung einer speziellen thermodynamischen Zustandsfunktion, der so genannten Gibbs-Funktion, berechnet werden, wie sich bestimmte chemische Ausgangsverbindungen zu anderen in der Rechnung berücksichtigten Verbindungen zusammensetzen müssten, dass ein thermochemisches Gleichgewicht entsteht. Auf diese Weise kann untersucht werden, unter welchen Bedingungen die Entstehung einer bestimmten Verbindung aus bestimmten Ausgangsstoffen wahrscheinlich wird. Tab. 4.7 stellt die Ergebnisse einer

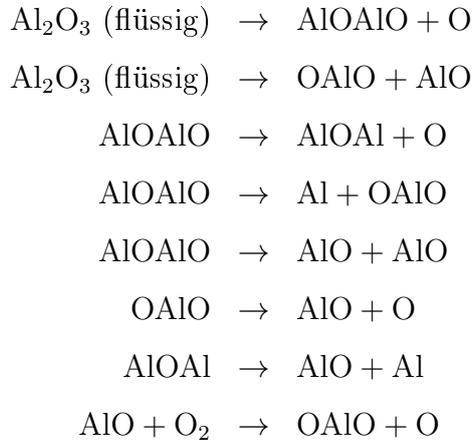
	VM36 - starker Stoß	VM27 - schwacher Stoß
	$T_{2R} = 4455 \text{ K}$	$T_{2R} = 2590 \text{ K}$
	$p_{2R} = 6,4 \text{ bar}$	$p_{2R} = 3,8 \text{ bar}$
Produkte	molarer Anteil	molarer Anteil
Al	0.9840	0.0075
Al ₂	0.0088	0.0002
AlO	0.0018	-
Al ₂ O	0.0052	0.0072
O	0.0030	-
Al (flüssig)	-	0.9852

Tabelle 4.7: Thermochemisches Gleichgewicht ausgehend von den Bestandteilen eines einzelnen Aluminium-Partikels mit $d = 5 \mu\text{m}$ und einer Oxidschichtdicke von 5 nm

solchen Rechnung für den Zustand (2R) hinter der reflektierten Stoßwelle jeweils für einen der oben vorgestellten Versuche mit starken Stoßbedingungen (VM36) und dem ebenfalls oben eingeführten Versuch mit schwachen Stoßbedingungen (VM27) einander gegenüber. Als Ausgangsverbindungen werden Al und Al₂O₃ in einem Massenverhältnis von 1:0,009 angenommen, denn bei einem einzelnen Aluminium-Partikel mit einem Durchmesser von $5 \mu\text{m}$ und einer Dicke der Oxidschicht von 5 nm ist genau dieses Verhältnis gegeben. Alle Angaben über chemische Verbindungen beziehen sich hier und im Folgenden - falls nicht anders vermerkt - auf die gasförmige Phase. AlO₂, Al₂O₂, Al₂O₃, O₂, O₃, Al₂O₃ (flüssig), Al (kristallin) und Al₂O₃ (fest, amorph) fanden ebenfalls in der Gleichgewichtsrechnung Berücksichtigung, liefern jedoch keinen Beitrag zum Ergebnis. Prinzipiell lässt sich feststellen, dass mit steigender Temperatur und sinkendem Druck der prozentuale Anteil von AlO im Rechenergebnis größer wird.

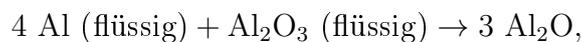
Beim ersten Versuch (VM36) wurde im Zustand (2R) eine Temperatur $T_{2R} = 4455 \text{ K}$, welche die Normalsiedetemperatur des Al₂O₃ bei 3250 K übersteigt, erreicht. Im Ergebnis der Rechnung ist kein molekulares Al₂O₃ mehr zu finden, was nahelegt, dass das gesamte Al₂O₃ beim Erreichen seines Siedepunkts dissoziiert und in einfachere Verbindungen - darunter auch AlO - übergeht. Ein entsprechender

Reaktionsmechanismus findet sich in [61, 92]:



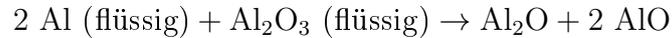
Die quantitativ sehr unterschiedlichen Intensitäten der AlO-Linien in den beiden Spektren aus Abb. 4.16(b) (siehe hierzu auch Oxidations-Spektren in [93]) lassen sich durch die Tatsache erklären, dass AlO eine der Schlüsselverbindungen während der Reaktion von Aluminium mit molekularem Sauerstoff zu Al_2O_3 darstellt (siehe Abschnitt 2.3.3). Steht bei einer Oxidation von Aluminium genügend molekularer Sauerstoff zur Verfügung, dann reagiert AlO sofort mit diesem zu anderen Verbindungen weiter. Bei den Versuchen in Argon hingegen existiert kein molekularer Sauerstoff im Stoßrohr, weshalb die aus der Dissoziation resultierenden AlO-Moleküle dauerhaft erhalten bleiben, was wiederum zu einer hohen AlO-Dichte und damit zu ausgeprägteren AlO-Linien im Spektrum führt.

Die Existenz von AlO-Molekülen bei Temperaturen unter dem Normalsiedepunkt des Al_2O_3 kann allerdings, wie die Gleichgewichtsrechnung aus Tab. 4.7 zeigt, nicht durch einfache Dissoziation des Al_2O_3 erklärt werden. Wurde während eines Versuchs die Normalschmelztemperatur des Al_2O_3 bei 2327 K nicht überschritten, so konnte auch kein AlO-Spektrum beobachtet werden (siehe Abb. 4.15). Poletaev [94] stellte bei der Verbrennung von Aluminium-Partikeln mit einem Durchmesser von 4.8 μm in einer laminaren Diffusions-Flamme ein Defizit von Al_2O_3 in den Reaktionsprodukten fest. Dies erklärte er mit Hilfe einer endothermen Oberflächenreaktion



bei der flüssiges Al_2O_3 in Al_2O umgewandelt wird. Die hier nachgewiesene Existenz von AlO könnte aber auch auf eine etwas abgewandelte oder zusätzlich stattfindende

endotherme Oberflächenreaktion



hindeuten, die in dem Temperaturbereich stattfindet, in dem das Al_2O_3 in flüssigem Zustand vorliegt.

Über die Oberflächenreaktion hinaus lässt sich noch eine andere mögliche Erklärung für die Existenz des AlO bei Temperaturen unter dem Siedepunkt des Al_2O_3 finden. Bedingt durch die mechanischen Belastungen könnten die aus der Oxidschicht gelösten Al_2O_3 -Bestandteile derart klein werden, dass sie eine niedrigere Siedetemperatur besitzen (wie bei Nano-Strukturen bereits bekannt [95–97]) und deshalb dissoziieren. Die in dieser Versuchsreihe gewonnenen Daten lassen aber keine Beurteilung zu, welche von beiden Erklärungen wahrscheinlicher ist, oder ob tatsächlich beide Mechanismen in der Realität auftreten. Eine Beschreibung und Diskussion dieses Phänomens findet sich auch in Schlöffel et al. [98]. In einem nächsten Schritt könnte eine exaktere Eingrenzung des Phänomens hinsichtlich der Temperatur und des Drucks weitere Anhaltspunkte über dessen Ursache liefern, so auch Experimente, bei denen ähnliche Temperaturen ohne Stoßwellen erreicht werden.

4.5 Verbrennung

Die umfassende Kenntnis der Zündeigenschaften eines jeden brennbaren Stoffs bildet die Grundlage für einen sicheren Umgang mit diesem und ist daher von elementarer Bedeutung für seinen kontrollierten praktischen Einsatz. Je komplexer die vorgesehene Anwendung ist, desto umfassender müssen seine Zündeigenschaften bekannt sein, um eine geordnete Steuerung seiner Verbrennung möglich zu machen. Beim Einsatz von Metallpartikeln in explosiven Gemischen entscheidet beispielsweise die Zündverzugszeit eines Partikels, die neben der Zündtemperatur seinen wichtigsten Zündparameter verkörpert, darüber, wie weit hinter der Explosionsfront der Partikel zur Entzündung kommt und damit, wie seine Oxidation die Explosion beeinflusst [56]. Allerdings stellen die Zündgrenzen eines Stoffs keine inhärenten Stoffeigenschaften dar, sondern sind immer eine Eigenschaft des konkreten Gemischs des Stoffs mit einem Oxidationsmittel. Auch muss der Zündprozess immer im Kontext zu der Art der speziellen Anzündung gesehen werden, denn hieraus ergeben sich unter Umständen auch Auswirkungen auf die Verteilung oder die freie Oberfläche des Brennstoffs. Dies wiederum bestimmt den weiteren Fortgang der Verbrennung, wie unter anderem die Reaktionsgeschwindigkeit und - im Fall der Metallpartikel -, ob es zu einem diffusions- oder kinetisch-kontrollierten Verbrennungsmechanismus kommt (siehe Abschnitt 2.3.2).

Verbrennung	
Untersuchung:	hinsichtlich der Zündeigenschaften der Partikel
Messung:	sowohl hinter der einfallenden als auch hinter der reflektierten Stoßwelle
Messtechnik:	Fotodiode, CMOS-Kamera, Spektrometer, Drucksensoren
Treibgas:	Helium
Laufgas:	Luft
Partikel:	Aluminium, 5 μm sowie 0,3–0,7 μm , 7–12 μm und Flakes
Beladungsdichte:	15 – 70 g/m^3
Machzahl-Bereich:	2,2 – 5,3

Tabelle 4.8: Übersicht - Verbrennung

In der vorliegenden Versuchsreihe wurden die Aluminium-Partikel der heißen Gasströmung sowohl hinter der einfallenden als auch hinter der reflektierten Stoßwelle ausgesetzt, um deren Zündtemperatur und Zündverzugszeit experimentell zu bestimmen. Im Stoßrohr werden die Partikel schlagartig und kontrolliert einer Gasumgebung hoher Temperatur ausgesetzt, wobei Temperatur und Druck des Gases gezielt eingestellt werden können (siehe Abschnitt 4.1.3). Durch die Stoßwelle erfolgt die Entzündung stoßinduziert, d. h. nicht allein die Gastemperatur sondern das Zusammenspiel aller mit der Stoßwelle verknüpften Effekte (siehe Abschnitt 2.7) ist die Ursache der Entzündung. Im Rahmen dieser Versuchsreihe wurden neben den 5- μm -Aluminium-Partikeln auch Partikel mit anderen Durchmessern im Mikrometer-Bereich untersucht. Als Oxidationsmittel fand ausschließlich Luft Verwendung. Dies hat seinen Grund in der zentralen praktischen Bedeutung der Luft.

Auch in anderen Arbeiten fand die Untersuchung der stoßinduzierten Entzündung und Verbrennung von Aluminium-Partikeln verschiedener Größen mit Hilfe eines Stoßrohrs statt [86,93,99–103]. Darüber hinaus behandeln weitere Autoren die theoretische Modellierung von Partikeln, die hinter Stoßwellen zünden [71,104–106].

Ablauf

Sowohl Experimente hinter der einfallenden wie auch hinter der reflektierten Stoßwelle sind Bestandteil dieser Versuchsreihe. Folglich wurde mit beiden in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Aufbauvarianten des Stoßrohrs gearbeitet. Die Temperatur, die bei Anzündversuchen generell den wichtigsten Parameter darstellt, wurde entsprechend für den Zustand (2) bzw. (2R) variiert. Ob bzw. wann es zu einer Entzündung kam, registrierte die eingesetzte Fotodiode. Da sich die Verfahren der Messung in den beiden Aufbauvarianten etwas voneinander unterscheiden, werden sie im Folgenden gesondert beschrieben.

Einfallende Stoßwelle

Alle visuellen Beobachtungen erfolgten durch die Fenster der Messkammer, deren ausreichend großer Abstand zur Endwand des Laufrohrs einen Einfluss der reflektierten Stoßwelle auf die Messung verhinderte (siehe Abschnitt 4.1.1). Fotodiode, Hochgeschwindigkeits-Kamera und Spektrometer befanden sich mit einer Beobachtungsrichtung senkrecht zur Rohrachse an der Messkammer und nahmen gegebenenfalls das von der Oxidation der Partikel stammende Licht auf. Durch einen Ver-

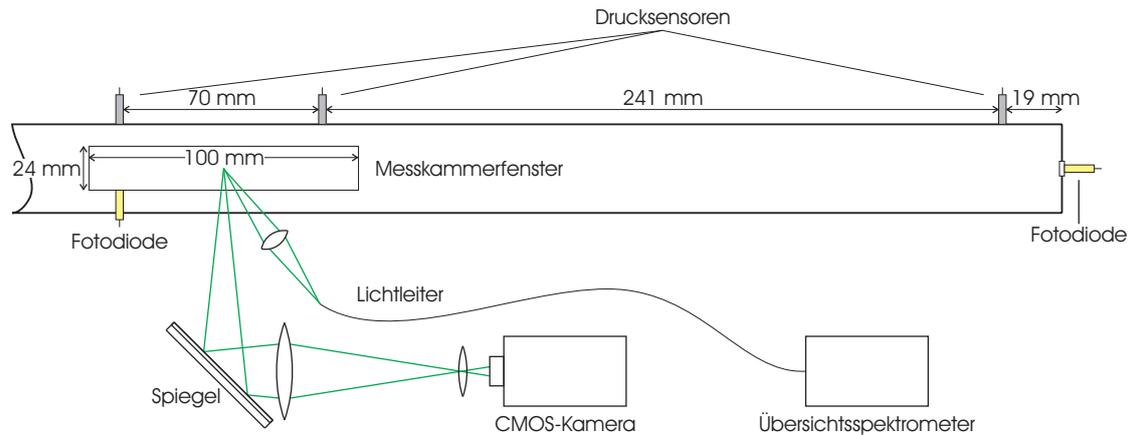


Abbildung 4.20: Messaufbau am Ende des Laufrohrs

gleich der Kamera-Bilder mit dem Signal der Fotodiode konnte für den Fall einer Entzündung der Zündzeitpunkt auf den Zeitpunkt festgelegt werden, an dem das Ausgangssignal der Fotodiode 0,05 V übersteigt.

Das Verfahren zur Bestimmung der Zündverzugszeit setzt eine gleichmäßige Verteilung der Partikel im Laufrohr voraus, weshalb bei den Experimenten hinter der einfallenden Welle die Partikel ausschließlich mit Hilfe des Partikelzuführungssystem (siehe Abschnitt 3.1) mit dem Laufgas vermischt worden sind.

Reflektierte Stoßwelle

Abb. 4.20 zeigt die Anordnung der Messtechnik für die Versuche hinter der reflektierten Welle. Auf die bei diesen Versuchen kurz vor dem Ende des Laufrohrs befindliche Messkammer, sind - wie zuvor bereits beschrieben - Fotodiode, Hochgeschwindigkeits-Kamera und Spektrometer ausgerichtet. Mit Hilfe der Fotodiode und der Kamera kann so sichergestellt werden, dass eine Entzündung der Partikel nicht schon hinter der einfallenden Stoßwelle stattfindet. Mittels einer zusätzlichen, in der Endwand des Laufrohrs integrierten Fotodiode wird nach den oben beschriebenen Kriterien der Zeitpunkt der gegebenenfalls stattfindenden Entzündung gemessen.

Einige vergleichende Experimente haben gezeigt, dass es keinen relevanten Unterschied macht, ob die Partikel - wie bei den Morphologie-Versuchen (siehe Abschnitt 4.4) - im hinteren Teil des Laufrohrs auf den Rohrboden gelegt oder mittels des Partikelzuführungssystems eingebracht werden.

Einfallende Stoßwelle:

Versuch	p_5 [bar]	p_1 [bar]	Ma_S	T_2 [K]	p_2 [bar]
VE19	14,0	0,06	3,5	955	0,9
VE41	19,5	0,05	5,3	1715	1,7

Reflektierte Stoßwelle:

Versuch	p_5 [bar]	p_1 [bar]	Ma_S	T_2 [K]	p_2 [bar]	T_{2R} [K]	p_{2R} [bar]
VR73	5,1	0,14	2,2	550	0,8	835	2,9
VR88	12,7	0,08	3,5	950	1,1	1615	6,1
VR116	11,6	0,07	3,6	975	1,1	1740	6,3
VR82	22,3	0,05	4,4	1245	1,1	2315	7,8

Tabelle 4.9: Experimentelle Bedingungen - $T_1 \approx 295$ K

Zunahme der Stoßgeschwindigkeit

Prinzipiell ist es möglich, Gemische aus Aluminium-Partikeln und Luft zur Detonation zu bringen [107]. In einem solchen Fall wird die Stoßwelle von der durch die Reaktion der Partikel frei werdenden Energie beschleunigt, bis sie einen für das Gemisch charakteristischen Wert erreicht. Gerade dann, wenn die Partikel bei Experimenten dieser Versuchsreihe mittels des Partikelzuführungssystems gleichmäßig im Laufrohr verteilt worden sind, konnte bereits bei einigen der durchgeführten Versuche eine Zunahme der Stoßgeschwindigkeit gemessen werden, was als der Beginn eines Übergangs zu einer Detonation gesehen werden kann. Da aber jegliche Beeinflussung der Strömung durch die Anwesenheit der Partikel ausgeschlossen werden sollte, wurde versucht, durch eine weitere Reduzierung der Beladungsdichte dem entgegenzuwirken, was trotzdem nicht immer gelang. Außerdem führte eine zu geringe Menge an eingesetzten Partikeln dazu, dass aus Mangel an Partikeln in manchen Versuchen keine Entzündung mehr beobachtet werden konnte, obwohl dies ansonsten bei gleichen oder schwächeren Versuchsbedingungen bereits der Fall war (siehe Abb. 4.27(a)).

4.5.1 Ergebnisse

In den folgenden drei Abschnitten werden die Ergebnisse der Messungen hinsichtlich der Zündtemperatur, Zündverzugszeit und Variation der Partikelgröße vorgestellt. Dabei werden die Versuche, die hinter der einfallenden Stoßwelle erfolgten, von denen hinter der reflektierten unterschieden, sodass die Identifikation eines Einflusses des zugrunde gelegten Messzustands auf die Messergebnisse möglich wird. Hinter der reflektierten Welle werden naturgemäß höhere Temperaturen als hinter der einfallenden erreicht (siehe Abschnitt 4.1.1). Bei beiden Varianten konzentrieren sich die Experimente aber auf den interessanten Temperaturbereich zwischen 1000 und 2000 K, in welchem die Zündgrenze der Partikel zu finden ist. Die Versuchsbedingungen wurden über die Versuchsreihe hinweg derart gewählt, dass die Temperatur variiert und der Druck hinter der einfallenden Welle im Bereich von 1 bar normiert ist. Tab. 4.9 führt beispielhaft die Konditionen einiger der durchgeführten Versuche auf, wobei die Angaben für den Zustand (2) immer auf die Messkammer und die für den Zustand (2R) in der unmittelbaren Nähe zur Endwand des Laufrohrs bezogen sind. Zunächst werden die Ergebnisse für die standardmäßig verwendeten Partikel mit einem Durchmesser von 5 μm wiedergegeben. Später folgen in einem eigenen Abschnitt die Ergebnisse für die darüber hinaus betrachteten Größen.

Abb. 4.21 besteht aus vier REM-Aufnahmen, die von einer Probe stammen, welche einem der Experimente hinter der reflektierten Stoßwelle (VR88) entnommen worden ist und dessen aufgenommenes Spektrum bereits in Abb. 4.16(b) zu sehen war. Das Spektrum und die Signale der Fotodiode belegen zweifelsfrei, dass eine Oxidation der Partikel stattgefunden hat. Die beiden Bilder 4.21(a) und (b) geben einen ersten Überblick über die Beschaffenheit der Probe. Sie besteht hauptsächlich aus agglomerierten Strukturen in einem Größenbereich von 10 μm ①. Die beiden Bilder 4.21(c) und (d) zeigen zwei dieser Agglomerate im Detail. Das eine scheint fast ausschließlich aus kleinsten, kugelförmigen Fragmenten im Nano-Bereich aufgebaut ② (Bild 4.21(c)). In solcher Menge traten diese lediglich bei Proben aus Experimenten mit Verbrennung auf, woraus geschlossen werden kann, dass es sich hierbei um die Produkte der Oxidation handeln muss. An einer Stelle tritt unter den zusammenhängenden Nano-Partikeln eine gewellte, glatte Oberfläche hervor ③, welche an diejenige der Partikel mit eingefallener Oberfläche aus Abb. 4.14 erinnert. Vermutlich handelt es sich hier um ein oder mehrere Partikel, bei dem Aluminium durch eine Beschädigung der Oxidschicht aus dem Inneren nach außen getreten ist und in der

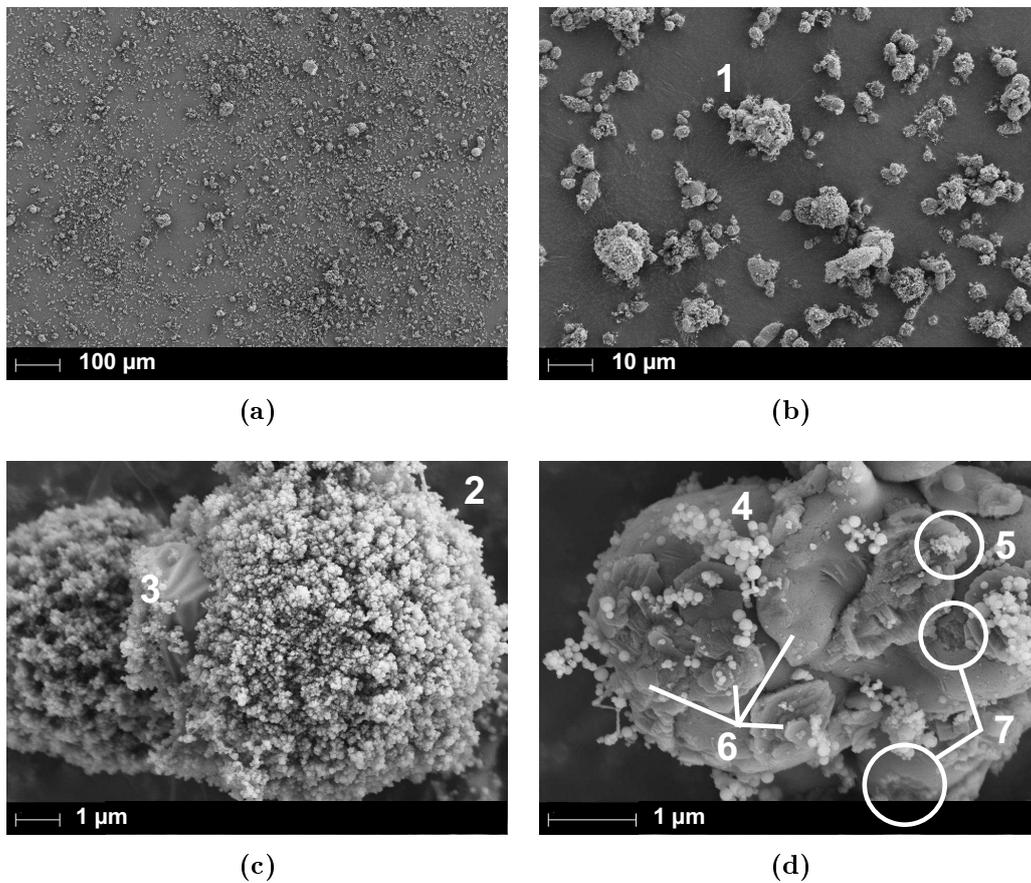


Abbildung 4.21: REM-Aufnahmen - Versuch VR88 in Luft mit Entzündung

heißen Strömung, die eine Temperatur T_{2R} von ungefähr 1615 K besaß, sofort oxidierte, sodass die Oxidationsprodukte sich schließlich auf der einfallenden Oberfläche des Partikels angesammelt haben. Auf anderen Agglomeraten (Bild 4.21(d)) sind nur vereinzelt derartige Nano-Strukturen mit verschiedenen Durchmessern sichtbar ④, ⑤, was darauf hindeutet, dass sich anscheinend einige Partikel der Oxidation entziehen konnten. Allerdings lassen sich hier wieder die kantigen flachen Fragmente ⑥ und deutliche äußere Beschädigungen der Partikeloberfläche ⑦, die beide schon in Abb. 4.13 aufgefallen sind, erkennen.

Zündtemperatur

Die Zündtemperatur eines Partikels ist die niedrigste Temperatur, bei der ein Partikel in Luft ohne eine von außen wirkende Flamme von selbst zu verbrennen beginnt. In Abb. 4.22 sind alle Experimente bezüglich der Zündtemperatur hinter der

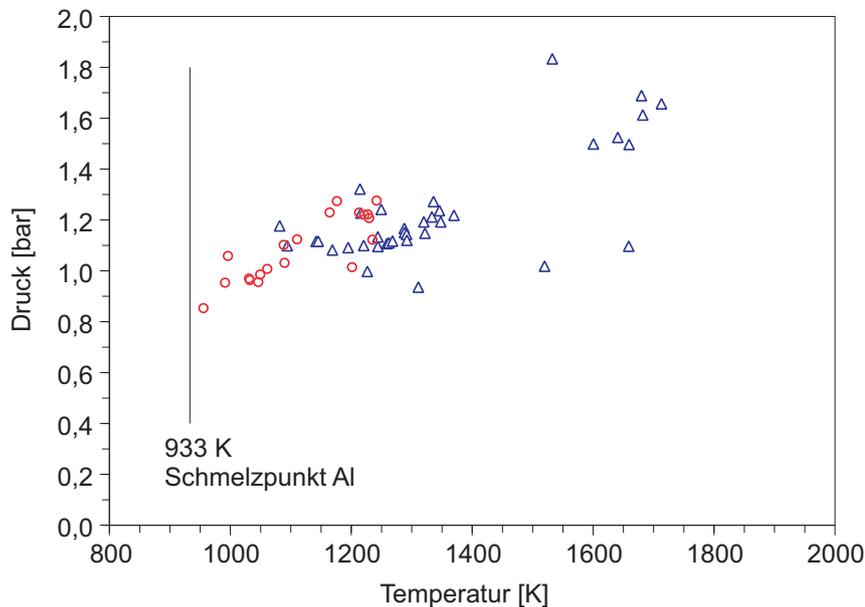


Abbildung 4.22: Zündexperimente hinter der einfallenden Stoßwelle -
Zündung: \triangle , keine Zündung: \circ

einfallenden Stoßwelle durchgeführten Versuche aufgetragen. Das Symbol im p-T-Diagramm zeigt an, ob eine Entzündung im speziellen Versuch beobachtet werden konnte (\triangle) oder nicht (\circ) und welche Temperatur T_2 und welcher Druck p_2 hinter der einfallenden Welle erreicht wurden. Als eine der wichtigsten Stoffeigenschaften des Aluminiums ist dessen Normalschmelztemperatur bei 933 K durch eine vertikale Linie im Diagramm ebenfalls gekennzeichnet. Die Normalschmelztemperatur der das Partikel umgebenden Al_2O_3 -Schicht hingegen liegt mit 2327 K außerhalb der Skala und ist deshalb nicht im Diagramm vermerkt. Aus den Messdaten lässt sich auf eine Zündtemperatur zwischen 1090 und 1140 K schließen. Trotzdem konnte bei insgesamt neun Versuchen mit einer Temperatur T_2 über 1140 K keine Verbrennung registriert werden. Diese Experimente wurden überwiegend mit einer sehr niedrigen Beladungsdichte ($\approx 15 \text{ g/m}^3$) durchgeführt. Darüber hinaus unterliegt die Verteilung der Partikel im Laufgas immer experimentellen Schwankungen, sodass auch bei Versuchen mit größeren Beladungsdichten die Möglichkeit besteht, dass aufgrund einer unregelmäßigen Vermischung der Partikel und des Laufgases eine Entzündung ausbleibt.

Abb. 4.23 stellt in gleicher Weise wie Abb. 4.22 die Ergebnisse der Zündver-

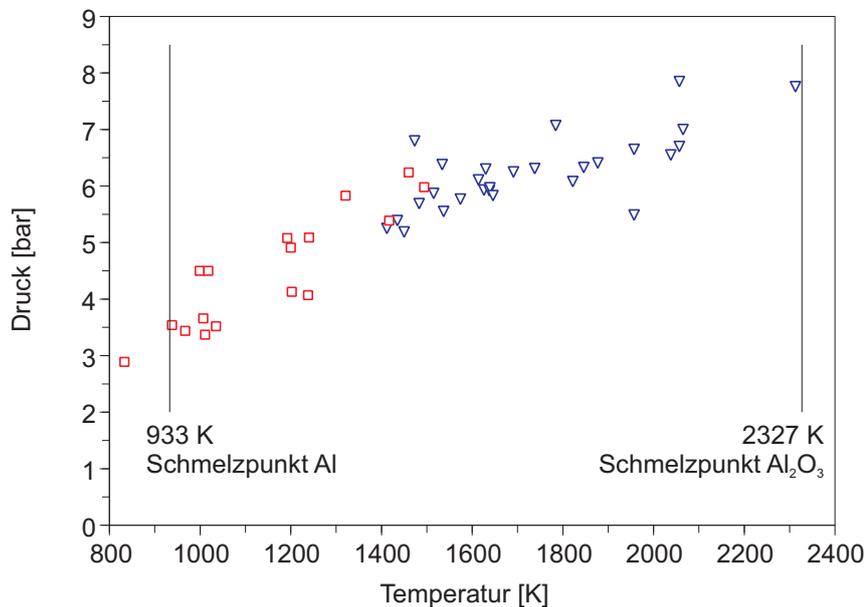


Abbildung 4.23: Zündexperimente hinter der reflektierten Stoßwelle -
Zündung: ▽, keine Zündung: □

suche hinter der reflektierten Stoßwelle dar. Hier jedoch markiert der Punkt im p-T-Diagramm die während des speziellen Versuchs im Zustand (2R) erreichte Temperatur T_{2R} und den entsprechenden Druck p_{2R} . Zusätzlich zu derjenigen des Aluminiums ist die Normalschmelztemperatur des Al_2O_3 bei 2327 K eingezeichnet. Die gewonnenen Ergebnisse zeigen eine höhere Zündtemperatur als hinter der einfallenden Welle. Unter 1400 K konnte hinter der reflektierten Stoßwelle keine Entzündung der Partikel bewirkt werden.

Zündverzugszeit

Die Zündverzugszeit eines Partikels ist die Zeitspanne zwischen dem Überstrichenwerden des Partikels durch die einfallende oder reflektierte Stoßwelle und dessen Entzündung. Für die Auswertung der Versuche hinter der einfallenden Stoßwelle wird aufgrund der Bewegung der Partikel eine spezielle Auswertung erforderlich, um aus den Messdaten auf eine Zündverzugszeit der Partikel schließen zu können. Abb. 4.24 veranschaulicht dies anhand von drei verschiedenen Zeitpunkten eines Versuchsablaufs. Die Stoßwelle trifft auf das Partikel (t_1), wonach es in der Strömung beschleunigt und sich aufheizt. Da sich die Stoßwelle mit einer höheren Geschwindig-

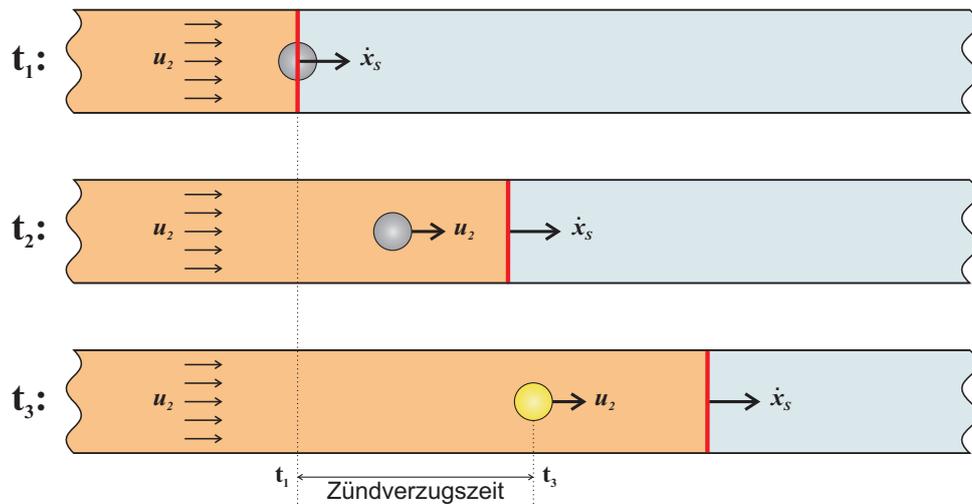
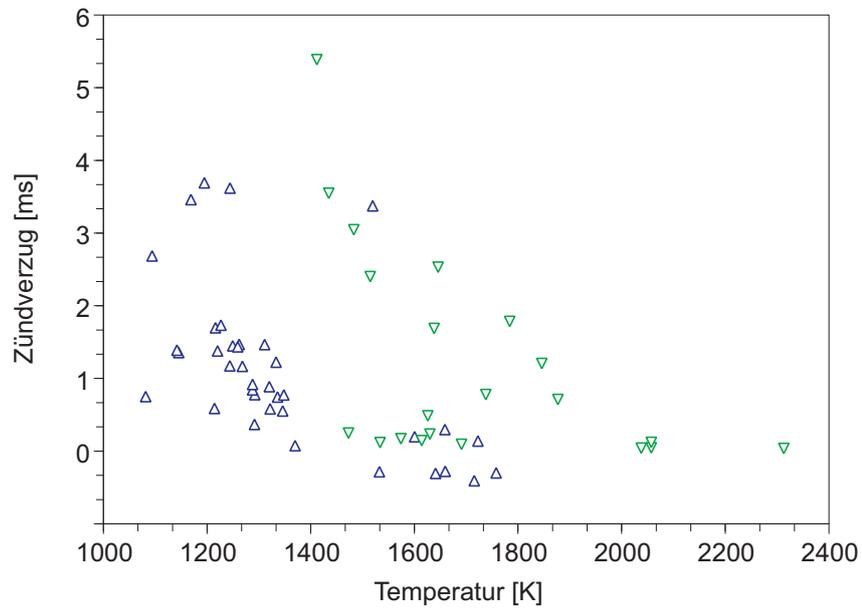


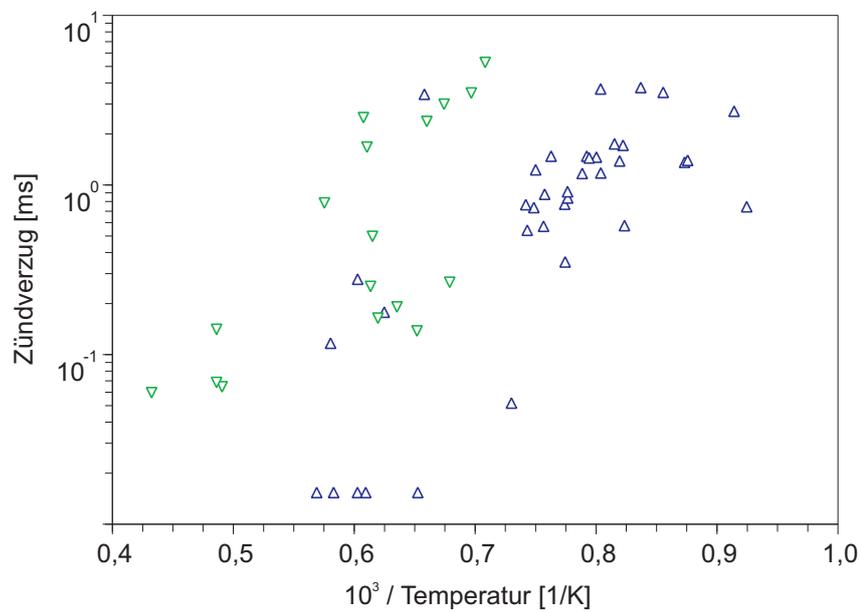
Abbildung 4.24: Definition der Zündverzugszeit

keit als die ihr nachfolgende Strömung fortbewegt, entfernt sie sich immer weiter von dem Partikel (t_2), welches nach einer gewissen Zeit, der Zündverzugszeit, schließlich entzündet (t_3). Da sich dieser Vorgang aufgrund der Bewegung des Partikels höchstens zum Teil in der Messkammer abspielt, muss mit Hilfe der an der Messkammer gewonnenen Informationen der Zündprozess für ein einzelnes Partikel rekonstruiert werden. Dies geschieht mit Hilfe der Signale der Drucksensoren, die Informationen über die Geschwindigkeit der Stoßwelle liefern (siehe Abschnitt 4.1.2). Weiterhin ist das Beschleunigungsverhalten der Partikel aus der vorangegangenen Versuchsreihe bekannt. Wird in der Messkammer die Entzündung eines Partikels beobachtet, so ist es möglich, den Zeitpunkt zu dem das Partikel von der Stoßwelle überstrichen worden ist, zu rekonstruieren. Dabei wird miteinbezogen, ob die Stoßwelle ein lineares Dämpfungsverhalten aufweist oder wegen der stattfindenden Verbrennung beschleunigt.

Abb. 4.25 fasst sämtliche im Rahmen dieser Arbeit experimentell bestimmten Zündverzugszeiten zusammen. Die bei Versuchen hinter der einfallenden Stoßwelle gemessenen Zündverzugszeiten (\triangle) sind neben den Zeiten dargestellt, die hinter der reflektierten beobachtet wurden (∇). Die Temperatur, über der die im jeweiligen Versuch ermittelte Zündverzugszeit aufgetragen ist, entspricht dabei der des entsprechenden Messzustands, d. h. der des Zustands (2) bzw. (2R). In Abb. 4.25(a) sind die Zeiten in konventioneller Darstellung linear über der Temperatur aufgetragen, wohingegen Abb. 4.25(b) die gleichen Daten in der Arrheniusdarstellung (die Zeit wird logarithmisch gegen den Kehrwert der Temperatur aufgetragen, siehe auch [52])



(a) normale Darstellung



(b) Arrheniusdarstellung

Abbildung 4.25: Zündverzugszeiten - einfallende Welle: \triangle , reflektierte Welle: ∇

präsentiert. Würden die Zündverzugszeiten einer Gesetzmäßigkeit folgen, die durch ein Arrheniusgesetz beschrieben werden kann, so müssten die gemessenen Daten in der letztgenannten Darstellung eine Gerade ergeben. Allerdings liegt augenscheinlich eine große Streuung der Ergebnisse vor. Diese kann einerseits auf Unregelmäßigkeiten bei der Verteilung der Partikel im Laufgas und andererseits - zumindest bei den Versuchen hinter der einfallenden Welle - auf das oben beschriebene Verfahren zur Bestimmung der Zündverzugszeiten zurückgeführt werden. Tendenziell ist deutlich zu erkennen, dass die Partikel bei höherer Temperatur früher entzünden. Bei Überschreiten einer Grenztemperatur, welche für die im Zustand (2) durchgeführten Experimente bei etwa 1400 K und für die Experimente hinter der reflektierten Stoßwelle bei etwa 2000 K liegt, entzünden die Partikel nahezu instantan, d. h. ihre Zündverzugszeit liegt deutlich unter einer ms. Werden die Partikel mittels der reflektierten Stoßwelle gezündet, so besitzen sie bei vergleichbarer Temperatur längere Zündverzugszeiten, als wenn sie von der einfallenden Stoßwelle zur Entzündung gebracht werden.

4.5.2 Variation der Partikelgröße

Der Durchmesser eines Partikels ist eine elementare Größe, welche die Zünd- und Brenneigenschaften eines Partikels stark beeinflusst [20,21,60]. Aus dem Durchmesser eines runden Partikels ergibt sich nicht nur seine Masse - und damit der zur Verfügung stehende Brennstoff - sondern auch seine Oberfläche, an welcher die Entzündungsprozesse ansetzen. Darüber hinaus verändert sich das Verhältnis von Masse zu Oberfläche bei einem runden Partikel mit seinem Durchmesser.

Prinzipiell wurde für diese Arbeit immer die gleiche Charge von Aluminium-Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 5 μm untersucht (siehe Abschnitt 3.3), da Partikel dieses Durchmessers aufgrund ihrer Reaktivität für den Einsatz in praktischen Anwendungen vielversprechende Eigenschaften aufweisen [27]. Um den Einfluss bzw. die Abhängigkeit der Zündeigenschaften der Partikel von den Parametern des Stoßsystems systematisch und eingehend studieren zu können, fand eine Beschränkung auf den gewählten Durchmesser statt. Damit der Einfluss der Größe jedoch nicht komplett außen vor bleibt, wurden zusätzlich einige Experimente mit Partikeln mit anderen Durchmessern innerhalb des Mikrometer-Bereichs realisiert. Für die Untersuchungen wurde der gleiche Stömungszustand hinter der reflektierten Stoßwelle mit einer Temperatur $T_{2R} \approx 1750$ K und einem Druck $p_2 \approx 6,5$ bar

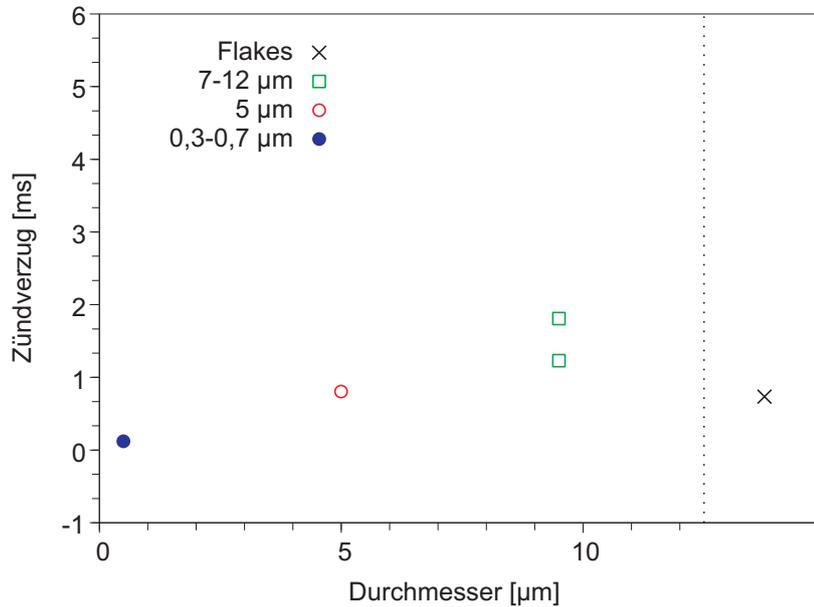


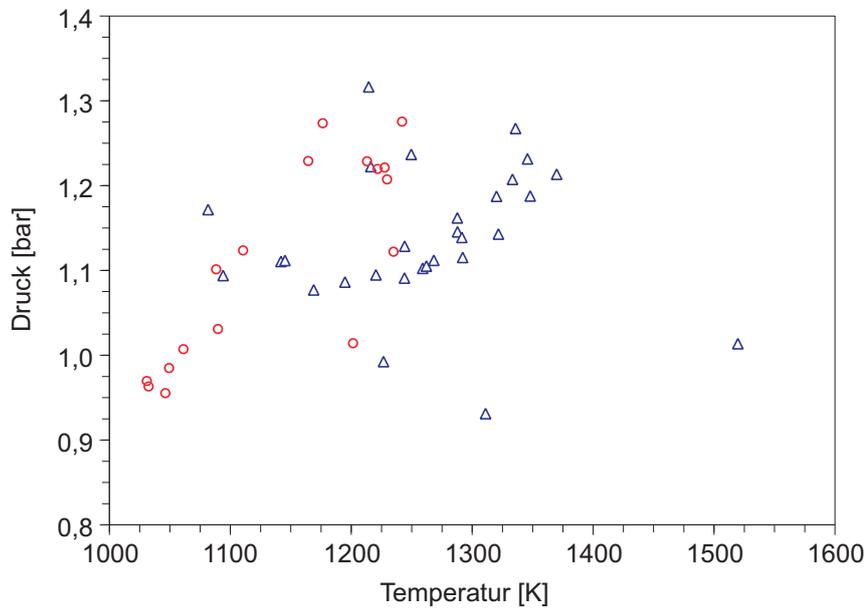
Abbildung 4.26: Zündverzugszeiten verschiedener Partikelgrößen hinter der reflektierten Stoßwelle: $T_{2R} \approx 1750$ K, $p_2 \approx 6,5$ bar

gewählt (siehe VR116 in Tab. 4.9).

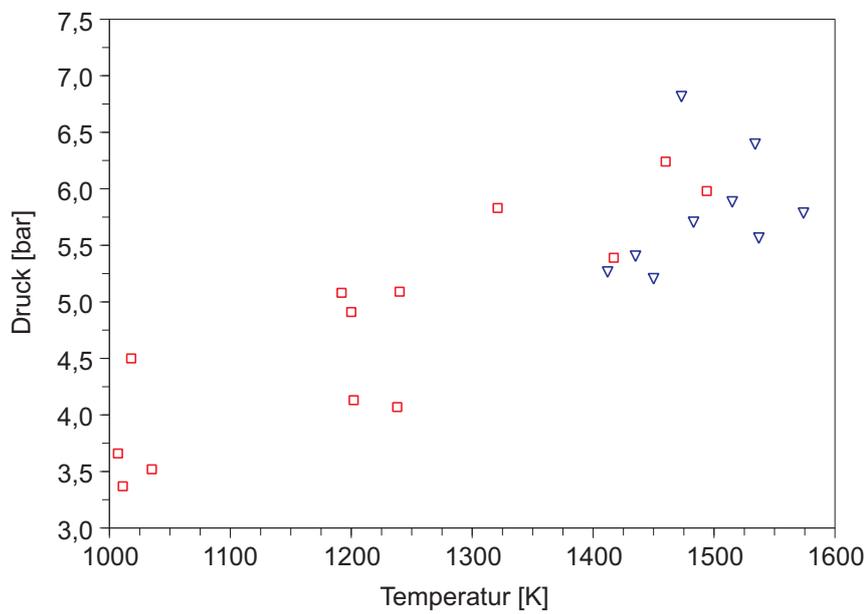
Insgesamt wurden runde Partikel mit drei verschiedenen Durchmessern, 0,3-0,7 µm, 5 µm und 7-12 µm, betrachtet. Darüber hinaus wurden auch so genannte Flakes studiert, bei denen es sich nicht um runde Partikel, sondern um Partikel länglicher Form handelt, wobei sich zwar deren Dimensionen unterscheiden, diese jedoch allesamt im Mikrometer-Bereich liegen. Abb. 4.26 trägt die gemessenen Zündverzugszeiten über dem Partikeldurchmesser auf, ohne dass den Flakes ein konkreter Durchmesser zugeordnet wird. Das Diagramm zeigt, dass Partikel kleineren Durchmessers kürzere Zündverzugszeiten aufweisen als größere Partikel.

4.5.3 Diskussion

Abb.4.27 vergrößert in einem Bereich zwischen 1000 und 1600 K die Ergebnisse hinsichtlich der Zündtemperaturen sowohl für die Versuche hinter der einfallenden als auch für die hinter der reflektierten Stoßwelle und stellt sie einander gegenüber. Diese Darstellung zeigt deutlich, dass eine Entzündung der Partikel hinter der reflektierten Stoßwelle erst bei höheren Temperaturen (ungefähr ab 1400 K) möglich ist als dies hinter der einfallenden der Fall war (ungefähr ab 1090 K). Auch bei der



(a) Einfallende Stoßwelle - Zündung: \triangle , keine Zündung: \circ



(b) Reflektierte Stoßwelle - Zündung: ∇ , keine Zündung: \square

Abbildung 4.27: Vergrößerung der Zündexperimente

systematischen Auswertung der Zündverzugszeiten (siehe Abb. 4.25) ergibt sich eine ähnliche Tendenz. Bei gleicher Temperatur bringt die einfallende Welle die Partikel schneller zur Entzündung, als die reflektierte und das, obwohl die Partikel bei den Versuchen hinter dem reflektierten Stoß durch die einfallende Welle vorgeheizt werden, bevor sie der reflektierte Stoß überstreicht (siehe Abschnitt 4.1.1). Es scheint, dass die mit dem einfallenden Stoß zusammenhängenden Effekte eine stärkere Wirkung auf ein Partikel entfalten, als die mit dem reflektierten Stoß verknüpften (siehe Abschnitt 4.4.4). Die Stoßwelle selbst und auch die hohe Gastemperatur spielen in beiden Messzuständen eine ähnliche Rolle. Hauptsächlich werden die Messzustände durch die Gasströmung unterschieden, die im Prinzip nur hinter der einfallenden Stoßwelle existiert. Damit scheint es, dass die schnelle Gasströmung bzw. der mit ihr einhergehende Impulsaustausch eine weitaus größere Bedeutung für den Zündprozess eines Partikels besitzt, als bisher angenommen.

4.6 Spektroskopische Messungen

Allgemein fasst der Begriff der Spektroskopie eine Gruppe von Analysemethoden der Naturwissenschaften zusammen, welche die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung und Materie ausnutzen, um Rückschlüsse auf den strahlenden Körper bzw. eine Probe zu ziehen. Dies erfolgt mittels Aufzeichnung, Analyse und Interpretation von Spektren, bei denen in aller Regel die Intensität einer elektromagnetischen Strahlung über deren Wellenlänge (bzw. Frequenz), die ein Maß für die Strahlungsenergie verkörpert, aufgetragen wird. Mittlerweile existiert eine Vielzahl unterschiedlicher spektroskopischer Verfahren, die nach verschiedenen Gesichtspunkten klassifiziert werden können.

Die im Rahmen dieser Arbeit angewandten spektroskopischen Methoden basieren auf der Analyse des während der Verbrennung emittierten Lichts. Einerseits diente die Aufzeichnung eines sehr großen spektralen Bereichs der Übersicht, in welcher Intensität das bei der Verbrennung von Aluminium charakteristisch auftretende Molekül AlO (siehe Abschnitt 2.3.4) in Anhängigkeit von den speziellen Versuchsbedingungen zu beobachten war. Darüber hinaus konnte mit Hilfe des Übersichtsspektrums sichergestellt werden, dass keine anderen - zum Beispiel durch Verunreinigung in die Anlage gelangten - Stoffe die Verbrennung störend beeinflussten.

Spektroskopische Messungen	
Untersuchung:	hinsichtlich der Brenntemperatur und Reaktionskinetik der Partikel
Messung:	sowohl hinter der einfallenden als auch hinter der reflektierten Stoßwelle
Messtechnik:	Gitterspektrograf, Spektrometer, Drucksensoren
Treibgas:	Helium
Laufgas:	Luft
Partikel:	Aluminium, 5 μm
Beladungsdichte:	30 – 150 g/m^3
Machzahl-Bereich:	3,5 – 4,5

Tabelle 4.10: Übersicht - Spektroskopische Messungen

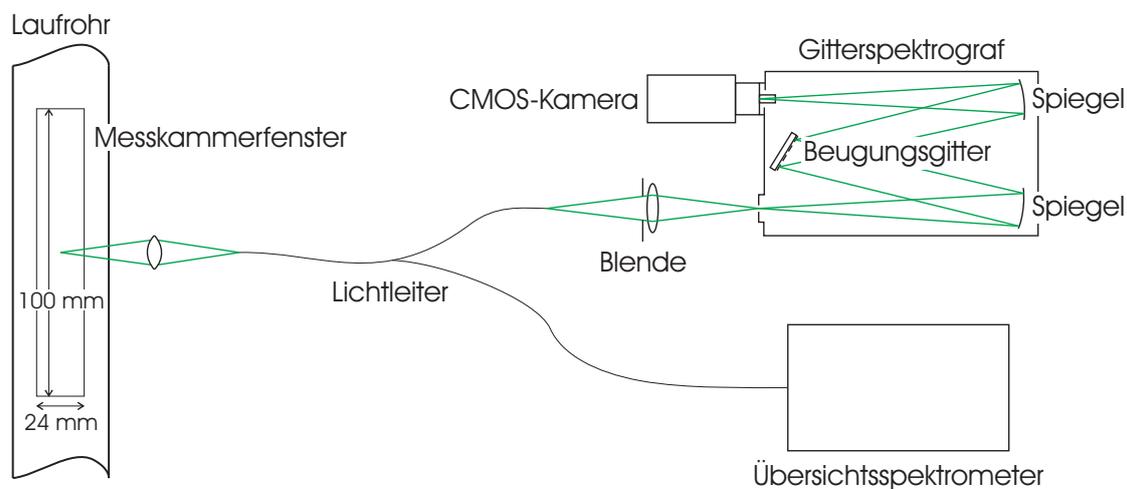


Abbildung 4.28: Aufbau des Übersichtsspektrometers und des Gitterspektrografen an der Messkammer

Andererseits wurden mittels einer akkuraten Aufzeichnung und Interpretation des AIO-Molekülspektrums Rückschlüsse auf die Intensität der ablaufenden Reaktion und die Temperatur der Verbrennung erlangt. Hieraus lassen sich Informationen über den zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus ableiten bzw. bereits existierende Verbrennungsmodelle anpassen, was jedoch über den Rahmen dieser Arbeit hinausgeht. Die eingesetzten Verfahren werden im Folgenden vorgestellt.

4.6.1 Ablauf

Die Untersuchungen wurden unter dem Einsatz der beiden in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Spektroskope durchgeführt. Das Übersichtsspektrometer integriert das emittierte Licht stets über die Gesamtdauer der in einem Versuch erzeugten Verbrennung. Der Gitterspektrograf, der in Kombination mit der CMOS-Kamera (siehe Abschnitt 3.2.2) betrieben wird, kann auf deren hohe zeitliche Auflösung zurückgreifen, sodass mit seiner Hilfe spektral und zeitlich hoch aufgelöste spektroskopische Daten entstanden. Abb. 4.28 zeigt den Aufbau der beiden Spektroskope an der Messkammer. Über einen bzw. zwei Lichtleiter wird das in der Messkammer ausgestrahlte Licht zu den beiden Geräten geleitet, die sich weiter entfernt befinden können. Die hauptsächliche Schwierigkeit bei dieser Versuchsreihe bestand in der Anpassung der Belichtungszeiten der Kamera, um Spektren zu erhalten, welche für die weitere Analyse geeignet sind. Zu diesem Zweck mussten mehrfach Experimente mit exakt gleichen Bedingungen reproduziert werden.

Versuch	p_5 [bar]	p_1 [bar]	Ma_S	T_2 [K]	p_2 [bar]
VR88	12,7	0,08	3,5	950	1,1
VS43	19,0	0,05	4,4	1295	1,1
VS23	22,4	0,05	4,5	1345	1,2

Tabelle 4.11: Experimentelle Bedingungen - $T_1 \approx 295$ K

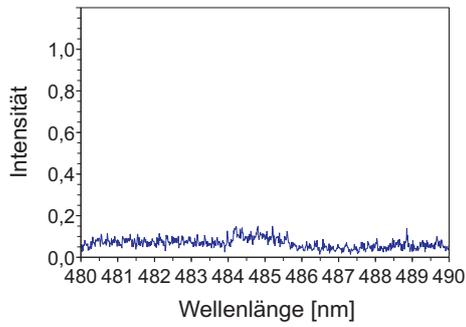
4.6.2 Ergebnisse

Tab. 4.11 gibt die Versuchsbedingungen einiger der durchgeführten Experimente an, auf die nachfolgend Bezug genommen wird, wobei sich die angegebenen thermodynamischen Größen des Zustands (2) auf die Messkammer beziehen.

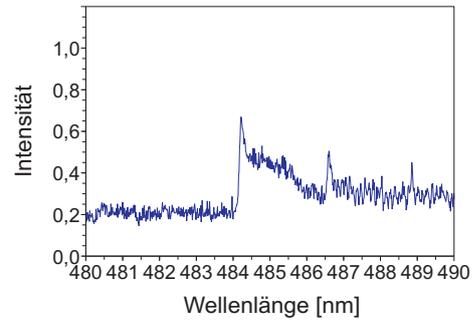
Abb. 4.29 zeigt sechs während eines Versuchs (VS43) vom Gitterspektrografen nacheinander aufgenommene Spektren. Der betrachtete spektrale Bereich zwischen 480 und 490 nm beinhaltet die zum Elektronenübergang $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ gehörenden Vibrationsübergänge ($v' = 0 \rightarrow v'' = 0$) und ($v' = 1 \rightarrow v'' = 1$) des AIO bei 484,2 und 486,6 nm (siehe Abschnitt 2.3.4). Die Belichtungszeit jedes Spektrums betrug 38 μs mit einer durch den Verschluss der Kamera bedingten Pause von jeweils 2 μs zwischen den einzelnen Bildern. Während sich auf Bild 1 lediglich ein kleiner Ausschlag der Lichtintensität bei 484,2 nm andeutet, ist auf dem nächsten Bild schon sehr deutlich die Anregung beider Vibrationsübergänge bei 484,2 und 486,6 nm zu sehen. Abb. 4.30 analysiert die zeitliche Änderung der Intensität, indem sie die gemessenen Intensitäten des ersten Vibrationsübergangs (bei 484,2 nm) über der Zeit aufträgt. Nach etwa 140 μs erreicht die Intensität und damit die Heftigkeit der Verbrennung ein Maximum. Anschließend fällt sie wieder ab, um im darauf folgenden Spektrum erneut leicht anzuwachsen, was auf eine Unregelmäßigkeit der Verbrennung hindeutet und durch kleine Unregelmäßigkeiten bei der Verteilung der Partikel während des Versuchs erklärt werden kann. Die beobachtete Intensität eines Vibrationsübergangs hängt von der Menge des am Messpunkt vorhandenen AIO ab, steht jedoch auch im Zusammenhang mit der zur Zeit der Aufnahme vorherrschenden Temperatur.

4.6.3 Bestimmung der Brenntemperatur

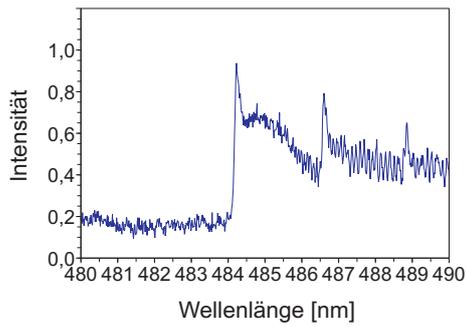
Durch die Anwendung spezieller Verfahren ist es möglich, aus den gemessenen spektroskopischen Daten eine Temperatur der Verbrennung (Brenntemperatur) zu er-



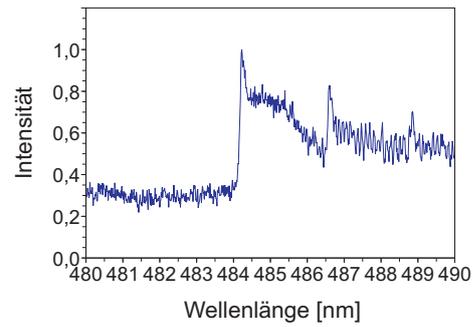
(a) Bild 1 (0,000–0,038 ms)



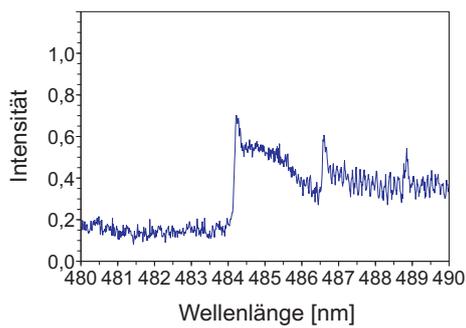
(b) Bild 2 (0,040–0,078 ms)



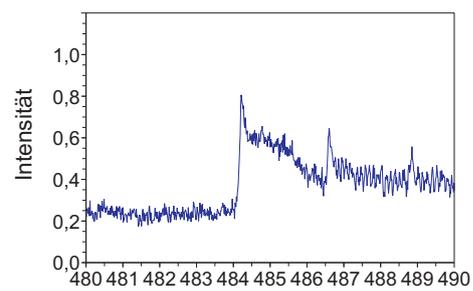
(c) Bild 3 (0,080–0,118 ms)



(d) Bild 4 (0,120–0,158 ms)



(e) Bild 5 (0,160–0,198 ms)



(f) Bild 6 (0,200–0,238 ms)

Abbildung 4.29: Zeitaufgelöstes Spektrum aus Versuch VS43 mit den Vibrationsübergängen ($v' = 0 \rightarrow v'' = 0$) und ($v' = 1 \rightarrow v'' = 1$) des AIO bei 484,2 und 486,6 nm - Belichtungszeit 38 μs mit einer von Pause 2 μs

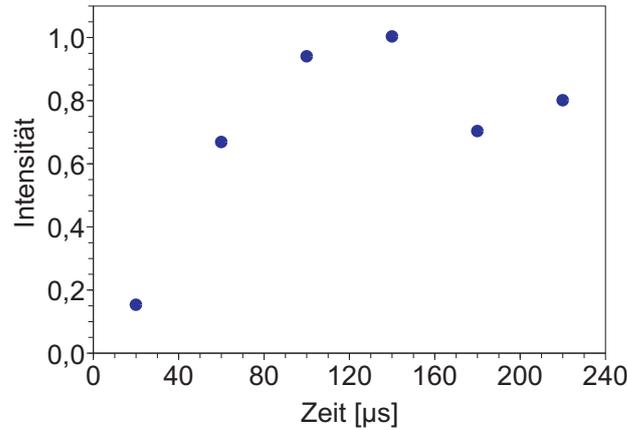


Abbildung 4.30: Zeitliche Entwicklung der Intensität der Emissionslinie bei 484,2 nm

halten. Zwei verschiedene Verfahren kamen im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz:

1. Bestimmung der Temperatur mit Hilfe der Rotationslinien des AIO, die ein Maß für die Besetzungswahrscheinlichkeit der entsprechenden Rotationszustände darstellen,
2. Berechnung einer Temperatur aus dem Kontinuum eines Spektrums durch Anpassen einer modifizierten Planck-Funktion.

Bestimmung der Rotationstemperatur des AIO

Das Verfahren basiert auf der Tatsache, dass die Besetzungswahrscheinlichkeit N der angeregten Rotationszustände J in einem Molekül, das sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, proportional zu einer Funktion der Temperatur T ist [63]. Es gilt:

$$N_J \propto (2J + 1) \cdot e^{-\frac{B \cdot J(J+1)}{kT}}, \quad (4.9)$$

wobei k die Boltzmann-Konstante und B einen Proportionalitätsfaktor bezeichnet. Die Anzahl der Moleküle im Messvolumen, bei denen ein bestimmter Rotationszustand angeregt wurde, ist wiederum zu der gemessenen Intensität der entsprechenden Rotationslinie proportional. Wird nun eine geeignete Modellfunktion an die gemessenen Intensitäten der Rotationslinien angepasst, dann stellt die Temperatur einen der Anpassungsparameter dar. Bei erfolgreicher Anpassung, d. h. die Abweichung zwischen Modellfunktion und gemessenen Daten unterschreitet einen annehmbaren

Wert, liefert das Verfahren eine Temperatur, die unter Berücksichtigung des verbleibenden Fehlers der Rotationstemperatur des Moleküls entspricht. Für eine ausführliche Darstellung des eingesetzten Verfahrens wird auf die Arbeiten von Eichhorn et al. [108, 109] und Schlöffel et al. [98] verwiesen.

In Abb. 4.31 ist das Ergebnis einer solchen Anpassung zu sehen, die speziell auf das AlO-Molekül abgestimmt worden ist. Beiden Bildern liegt das gleiche, während eines Versuchs (VS23) aufgenommene Spektrum zugrunde. Der Bandenkopf des Vibrationsübergangs ($v' = 0 \rightarrow v'' = 0$) bei 484,2 nm ist deutlich zu erkennen. Während bei der Anpassung in Abb. 4.31(a) alle Messpunkte (+) miteinbezogen worden sind, blieben bei derjenigen in Abb. 4.31(b) die Messpunkte unmittelbar nach dem Bandenkopf unberücksichtigt (○). Im ersten Fall lieferte das Verfahren eine sehr hohe Rotationstemperatur von 5854 K mit einem großen statistischen Fehler von ± 470 K. Die zweite Anpassung ergab eine Temperatur von 3167 K mit einem statistischen Fehler von ± 219 K. Die große Abweichung der beiden Ergebnisse voneinander lässt vermuten, dass speziell die Messpunkte nach dem Bandenkopf (○) von anderen auftretenden Effekten beeinflusst werden, weshalb sie sich nicht für die Anpassung eignen [98]. Lynch et al. [27] berichten von einer Temperatur des AlO von 3200 K, was sich mit dem Ergebnis der modifizierten Anpassung deckt. Poletaev et al. [94, 110] wenden ein ähnliches Verfahren zur Bestimmung der Brenntemperatur von Aluminium an, wobei sie die Rotationsübergänge in einer anderen Weise berücksichtigen, wie es hier der Fall ist.

Bestimmung der Kontinuumstemperatur

Das zweite eingesetzte Verfahren zur Bestimmung der Brenntemperatur nutzt das Kontinuum eines Spektrums, d. h. die vorhandene Hintergrundstrahlung der Verbrennung, welche nicht auf die Lichtemission von Atomen oder Molekülen zurückzuführen ist. Diese Technik basiert auf dem Planck'schen Strahlungsgesetz [31]. Zur Bestimmung der Temperatur wird eine modifizierte Planck-Funktion an das Kontinuum des aufgenommenen Spektrums angepasst. Die Details des Verfahrens, das vorliegend zur Anwendung kam, finden sich in Schlöffel et al. [98]. Um ein möglichst genaues Ergebnis zu erhalten, muss ein großer Teil des Spektrums betrachtet werden, weshalb hierzu die Aufnahmen des Übersichtsspektrometers herangezogen wurden. Abb. 4.32 stellt beispielhaft eine der durchgeführten Anpassungen dar. Das Spektrum entstammt dem Versuch VR88, auf den schon in den vorangegangenen

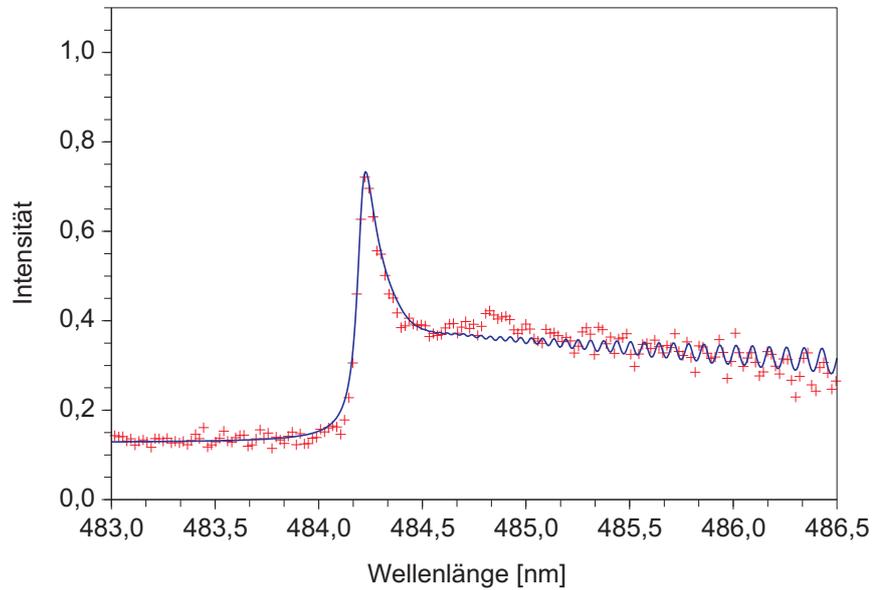
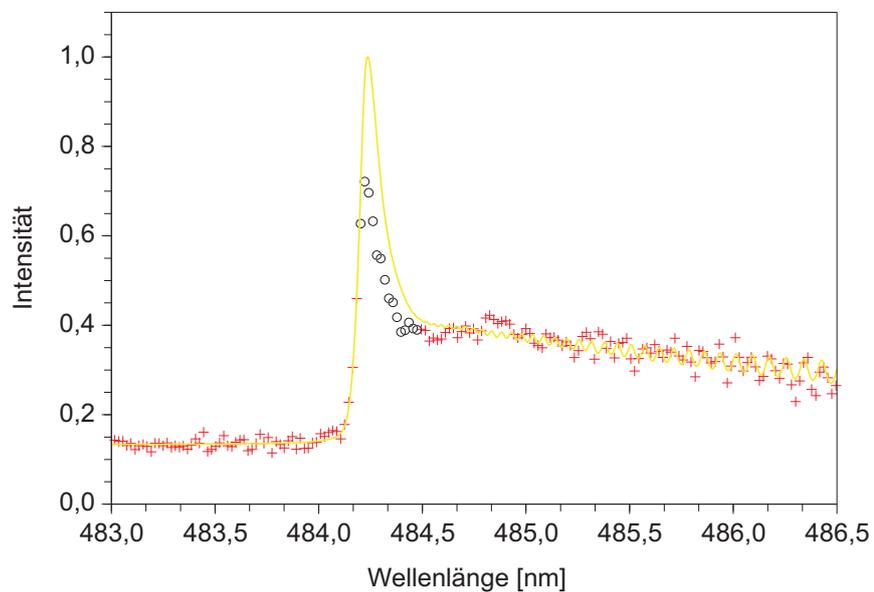
(a) $T = 5854 \pm 470$ K(b) $T = 3167 \pm 219$ K - einige der Messpunkte (O) wurden bei der Anpassung nicht berücksichtigt

Abbildung 4.31: Messpunkte (+) eines Spektrums aus Versuch VS23 zusammen mit der angepassten Modellfunktion

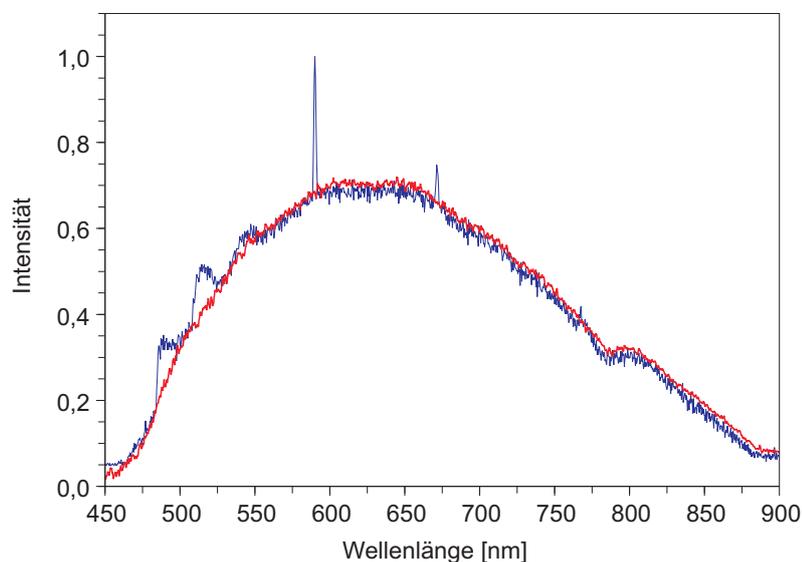


Abbildung 4.32: Anpassung einer modifizierten Planck-Funktion an das Kontinuum eines Spektrums aus Versuch VR88

Versuchsreihen Bezug genommen worden ist. Als Ergebnis wurde eine Brenntemperatur von 3285 K mit einem statistischen Fehler von ± 10 K berechnet.

4.6.4 Diskussion

Beide hier zur Anwendung gebrachten Verfahren liefern eine Brenntemperatur von ungefähr 3200 K. Dies widerspricht den Aussagen von Glassman et al. [12] sowie Beckstead et al. [20], die eine Brenntemperatur von 4000 K postulieren (siehe Abschnitt 2.3.2). Hingegen ergab sich bei Poletaev et al. [94] (siehe oben), wie auch bei Dreizin [19] und Lynch et al. [27], welche die Brenntemperatur von Aluminium mit Hilfe eines pyrometrischen Verfahrens bestimmt haben, ebenfalls eine Temperatur im Bereich von 3200 K. Im Abschnitt 2.3.2 wird ein Mechanismus beschrieben, der die Temperatur der Verbrennung auf die Siedetemperatur des Al_2O_3 begrenzt, die unter Normalbedingungen bei 3250 K liegt [57]. Sind die hier berechneten Brenntemperaturen korrekt, so untermauern sie die Existenz dieses Mechanismus und seine Relevanz bei der Aluminium-Verbrennung. Mit Hilfe der zeitaufgelösten spektroskopischen Daten können Informationen über den Ablauf der Verbrennung und damit auf den Reaktionsmechanismus gewonnen werden. Eine hierauf gerichtete systematische Analyse der gewonnenen Ergebnisse war nicht Teil dieser Arbeit.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die stoßinduzierte Verbrennung von Aluminium-Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 5 μm in Luft experimentell untersucht, wobei die Versuche in einem hierfür aufgebauten Membranstoßrohr mit einem konstanten inneren Durchmesser von 70 mm und einer Länge von ca. 10 m stattfanden.

Metallpartikel bieten sich aufgrund ihres hohen Energiegehalts als zusätzliche Energieträger für Brenn- oder Explosivstoffe an. In der praktischen Anwendung spielen bei ihrer Entzündung üblicherweise Stoßwellen und schnelle Gasströmungen eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Bisher wurden allerdings die meisten der grundlegenden Untersuchungen auf dem Gebiet der Metallpartikelverbrennung mit Hilfe von experimentellen Anlagen durchgeführt, bei denen die Partikel in einer ruhigen Atmosphäre oxidiert werden. Mittels des eingesetzten Stoßrohrs können kontrolliert Stoßwellen erzeugt werden, ohne dass der Einsatz sensibler Messtechniken durch die entstehenden Verbrennungseffekte verhindert wird.

Um den Einfluss einer Stoßwelle auf den Entzündungs- und Verbrennungsmechanismus der eingesetzten Aluminium-Partikel aufzuklären, wurden die Partikel im Stoßrohr einer Stoßwelle ausgesetzt und in vier Versuchsreihen hinsichtlich ihrer Beschleunigung, Zündtemperatur, Zündverzugszeit, Morphologie, Brenntemperatur und Reaktionskinetik untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Beschleunigung eines Partikels im Strömungsfeld hinter der einfallenden Stoßwelle nicht den etablierten theoretischen Modellen folgt. Als Grund für die Abweichung stellte sich ein erheblicher Einfluss der Stoßwelle auf die Morphologie der Partikel heraus: die Stoßwelle verändert die Partikel aufgrund mechanischer Einwirkungen in ihrer Form und

Größe. Hierdurch wird die das Partikel passivierende Aluminiumoxidschicht beschädigt. Dies hat zur Folge, dass die Partikel auch bei weit niedrigeren Temperaturen als der Schmelztemperatur der Aluminiumoxidschicht entzünden. Dabei scheint das Aluminium - bedingt durch Stoßeffekte - zumindest teilweise nicht mehr in der Gestalt eines Partikels zu verbrennen sondern in flüssigem Zustand in der Strömung zu zerstäuben. Der anschließende Verbrennungsmechanismus folgt anderen Gesetzmäßigkeiten als denen der diffusionskontrollierten Verbrennung. Des Weiteren wurden im Rahmen dieser Arbeit spektroskopische Verfahren erfolgreich zum Einsatz gebracht, mit deren Hilfe es möglich wird, fundierte Aussagen zur Reaktionskinetik der stoßinduzierten Verbrennung zu gewinnen. Darüber hinaus konnte durch die weitere Analyse der gewonnenen spektroskopischen Daten eine Temperatur für die Verbrennung berechnet werden.

Die durchgeführten Arbeiten stellen den ersten Schritt zu einer umfassenden systematischen Aufklärung der Wirkungsmechanismen einer Stoßwelle auf ein einzelnes Partikel dar. Bisher wurde ein mechanischer Einfluss der Stoßwelle auf ein Partikel als vernachlässigbar angenommen. Erstmals konnte ein solcher Einfluss und dessen Auswirkungen experimentell belegt werden. So liefert diese Arbeit neue Ansatzpunkte, um die Stoß-Partikel-Wechselwirkung aufzuklären. Zugleich wird damit eine Grundlage für die Modellierung und Simulation komplexer praktischer Anwendungen geschaffen.

Als Fortführung der begonnenen Untersuchungen bietet sich an, die Stoß-Partikel-Wechselwirkung zunächst am Beispiel der Aluminium-Partikel weiter aufzuklären: Eine systematische Variation der Partikelgröße bzw. der Partikelform steht ebenso noch aus wie Versuche mit verschiedenen Beladungsdichten, wobei auch die Auswirkungen der Partikeloxidation auf die Stoßwelle eine zunehmende Rolle spielen. Des Weiteren ergaben sich während der Auswertung der vorgestellten Experimente Hinweise, welche in der vorliegenden Arbeit nicht diskutiert wurden, dass die Siedetemperatur des Al_2O_3 tatsächlich über der allgemein angenommenen liegt (siehe auch [98]). Die hier eingesetzten Methoden können darüber hinaus auf die Zündung und Verbrennung anderer Metallpartikel, anderer Oxidationsmittel und von Gemischen bestehend aus Metallpartikeln und brennbaren Gasen (hybride Verbrennung, siehe Abschnitt 2.2.2) ausgedehnt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] A. J. Tulis, W. K. Sumida, J. Dillon, W. Comeyne, D. C. Heberlein: Submicron Aluminum Particle Size Influence on Detonation of Dispersed Fuel-Oxidizer Powders. In: *archivum combustionis* 18, S. 157, 1998.
- [2] D. E. G. Jones, R. Turcotte, R. C. Fouchard, Q. S. M. Kwok, A.-M. Turcotte, Z. Abdel-Qader: Hazard Characterisation of Aluminum Nanopowder Compositions. In: *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 28, Nr. 3, S. 120–131, 2003.
- [3] K. Thomas, M. W. Roberts: Direct Observation in the Electron Microscope of Oxide Layers on Aluminum. In: *Journal of Applied Physics* 32, Nr. 1, S. 70–75, 1961.
- [4] P. E. Doherty, R. S. Davis: Direct Observation of Oxidation of Aluminum Single-Crystal Surfaces. In: *Journal of Applied Physics* 34, Nr. 3, S. 619, 1963.
- [5] J. C. Sanchez-Lopez, A. R. Gonzalez-Elipe, A. Fernandez: Passivation of nanocrystalline Al prepared by the gas phase condensation method: An x-ray photoelectron spectroscopy study. In: *Journal of Materials Research* 13, Nr. 3, S. 703–710, 1998.
- [6] L. P. H. Jeurgens, W. G. Sloof, F. D. Tichelaar, E. J. Mittemeijer: Thermodynamic Stability of Amorphous Oxide Films on Metals: Application to Aluminum Oxide Films on Aluminum Substrates. In: *Physical Review B* 62, Nr. 7, S. 4707–4719, 2000.
- [7] L. P. H. Jeurgens, W. G. Sloof, F. D. Tichelaar, E. J. Mittemeijer: Growth kinetics and mechanisms of aluminum-oxide films formed by thermal oxidation of aluminum. In: *Journal of Applied Physics* 92, Nr. 3, S. 1649–1656, 2002.

- [8] A. Steinheil: Struktur und Wachstum dünner Oberflächenschichten auf Metallen bei Oxydation an Luft. In: *Annalen der Physik* 411, Nr. 5, S. 465–483, 1934.
- [9] L. P. H. Jeurgens, W. G. Sloof, F. D. Tichelaar, E. J. Mittemeijer: Structure and morphology of aluminium-oxide films formed by thermal oxidation of aluminium. In: *Thin Solid Films* 418, Nr. 2, S. 89–101, 2002.
- [10] N. Eisenreich, H. Fietzek, M. Juez-Lorenzo, V. Kolarik, A. Koleczko, V. Weiser: On the Mechanism of Low Temperature Oxidation for Aluminum Particles down to the Nano-Scale. In: *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 29, Nr. 3, S. 137–145, 2004.
- [11] B. M. Henry, F. Dinelli, K.-Y. Zhao, C. R. M. Grovenor, O. V. Kolosov, G. A. D. Briggs, A. P. Roberts, R. S. Kumar, R. P. Howson: A microstructural study of transparent metal oxide gas barrier films. In: *Thin Solid Films* 355, S. 500–505, 1999.
- [12] I. Glassman, R. A. Yetter: *Combustion*. 4. Aufl. Oxford : Elsevier, 2008.
- [13] E. L. Dreizin, M. A. Trunov: Surface phenomena in aluminum combustion. In: *Combustion and Flame* 101, Nr. 3, S. 378–382, 1995.
- [14] E. L. Dreizin: Combustion of nanoaluminum at elevated pressure and temperature behind reflected shock waves. In: *Combustion and Flame* 117, Nr. 4, S. 841–850, 1999.
- [15] M. A. Trunov, M. Schoenitz, X. Zhu, E. L. Dreizin: Effect of polymorphic phase transformations in Al₂O₃ film on oxidation kinetics of aluminum powders. In: *Combustion and Flame* 140, Nr. 4, S. 310–318, 2005.
- [16] M. A. Trunov, M. Schoenitz, E. L. Dreizin: Effect of polymorphic phase transformations in alumina layer on ignition of aluminum particles. In: *Combustion Theory and Modelling* 10, Nr. 4, S. 603–623, 2006.
- [17] R. Friedman, A. Maček: Ignition and combustion of aluminium particles in hot ambient gases. In: *Combustion and Flame* 6, S. 9–19, 1962.

- [18] T. A. Brzustowski, I. Glassman: Spectroscopic investigation of metal combustion. In: H. Wolfhard (Hrsg.), I. Glassman (Hrsg.), L. Green jun. (Hrsg.): *Heterogeneous Combustion*. New York : Academic Press, 1964, S. 41–74.
- [19] E. L. Dreizin: On the Mechanism of Asymmetric Aluminum Particle Combustion. In: *Combustion and Flame* 117, Nr. 4, S. 841–850, 1999.
- [20] M. W. Beckstead, Y. Liang, K. V. Pudduppakkam: Numerical Simulation of Single Aluminum Particle Combustion (Review). In: *Combustion, Explosion, and Shock Waves* 41, Nr. 6, S. 622–638, 2005.
- [21] M. W. Beckstead: Correlating Aluminum Burning Times. In: *Combustion, Explosion, and Shock Waves* 41, Nr. 5, S. 533–546, 2005.
- [22] A. G. Merzhanov, Yu. M. Grigorjev, Yu. A. Gal'chenko: Aluminum ignition. In: *Combustion and Flame* 29, Nr. 1, S. 1–14, 1977.
- [23] M. E. Derevyaga, L. N. Stesik, É. Fedorin: Ignition and combustion of aluminum and zinc in air. In: *Combustion, Explosion, and Shock Waves* 13, Nr. 6, S. 722–726, 1977.
- [24] V. A. Ermakov, A. A. Razdobreev, A. I. Skorik, V. V. Pozdeev, S. S. Smolyakov: Temperature of aluminum particles at the time of ignition and combustion. In: *Combustion, Explosion, and Shock Waves* 18, Nr. 2, S. 256–257, 1982.
- [25] C. Brossard, A. Ulas, C. L. Yen, K. K. Kuo: Ignition and Combustion of Isolated Aluminum Particles in the Post-Flame Region of a Flat-Flame Burner. In: *16th International Colloquium on the Dynamic of Explosions and Reactive Systems*. Krakau, Polen, 3.–8. August 1997.
- [26] S. Yuasa, Y. Zhu, S. Sogo: Ignition and combustion of aluminum in oxygen/nitrogen mixture streams. In: *Combustion and Flame* 108, Nr. 4, S. 387–390, 1997.
- [27] P. Lynch, H. Krier, N. Glumac: A correlation for burn time of aluminum particles in the transition regime. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 32, Nr. 2, S. 1887–1893, 2009.

- [28] Y. Huang, G. A. Risha, V. Yang, R. A. Yetter: Effect of particle size on combustion of aluminum particle dust in air. In: *Combustion and Flame* 156, Nr. 1, S. 5–13, 2009.
- [29] M. A. Trunov, M. Schoenitz, E. L. Dreizin: Ignition of Aluminum Powders Under Different Experimental Conditions. In: *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 30, Nr. 1, S. 36–43, 2005.
- [30] I. Levin, D. Brandon: Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transitions Sequences. In: *Journal of the American Ceramic Society* 81, Nr. 8, S. 1995–2012, 1998.
- [31] D. Meschede: *Gerthsen Physik*. 22. Aufl. Berlin : Springer, 2003.
- [32] K. Lüders, G. von Oppen: *Bergmann, Ludwig / Schaefer, Clemens: Lehrbuch der Experimentalphysik, Band1: Mechanik, Akustik, Wärme*. 12. Aufl. Berlin : de Gruyter, 2008.
- [33] H. Herwig, C. H. Kautz: *Technische Thermodynamik*. München : Pearson Studium, 2007.
- [34] K. Lucas: *Thermodynamik*. 7. Aufl. Berlin : Springer, 2008.
- [35] H. Oertel: *Stoßrohre*. Wien : Springer, 1966.
- [36] F. Bartlmä: *Gasdynamik der Verbrennung*. Wien : Springer, 1975.
- [37] J. Zierep: *Theoretische Gasdynamik*. 4. Aufl. Karlsruhe : G. Braun, 1991.
- [38] R. D. Zucker, O. Biblarz: *Fundamentals of gas dynamics*. 2. Aufl. New York : John Wiley and Sons, 2002.
- [39] R. J. LeVeque: *Finite Volume Methods for Hyperbolic Problems*. Cambridge : Cambridge University Press, 2002.
- [40] G. Schlöffel: StroXs - Ein Programm zur Berechnung des Platzdrucks p_5 in Abhängigkeit von p_2 und T_2 im Stoßrohr / ISL. 2007 (NI 916/2007). – Forschungsbericht.

- [41] W. J. M. Rankine: On the thermodynamic theory of waves of finite longitudinal disturbance. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society* 160, S. 277–288, 1870.
- [42] H. Hugoniot: Mémoire sur la propagation du mouvement dans les corps et spécialement dans les gases parfaits. In: *Journal de l'Ecole Polytechnique* 57, S. 1–97, 1887.
- [43] F.A. Brockhaus GmbH (Hrsg.): *Brockhaus-Enzyklopädie in 30 Bänden*. 21. Aufl. Leipzig : Brockhaus, 2006.
- [44] Roger. A. Strehlow: *Combustion Fundamentals*. New York : McGraw-Hill, 1984.
- [45] F. A. Williams: *Combustion Theory*. 2. Aufl. Redwood City : Addison-Wesley, 1985.
- [46] K. K. Kuo: *Principles of Combustion*. 2. Aufl. Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, 2005.
- [47] C. K. Law: *Combustion Physics*. Cambridge : Cambridge University Press, 2006.
- [48] S. R. Turns: *An Introduction to Combustion*. 2. Aufl. Singapore : McGraw-Hill, 2006.
- [49] J. Warnatz, U. Maas, R. W. Dibble: *Combustion*. 4. Aufl. Berlin : Springer, 2006.
- [50] G. Kortüm: *Einführung in die chemische Thermodynamik*. 5. Aufl. Göttingen : Vandenhoeck & Ruprecht, 1966.
- [51] H. Weingärtner: *Chemische Thermodynamik: Einführung für Chemiker und Chemieingenieure*. Wiesbaden : Vieweg+Teubner, 2003.
- [52] C. E. Mortimer, U. Müller: *Chemie*. 8. Aufl. Stuttgart : Thieme, 2003.
- [53] B. Veyssiere, W. Ingnoli: Existence of the detonation cellular structure in two-phase hybrid mixtures. In: *Shock Waves* 12, Nr. 4, S. 291–299, 2003.

- [54] L. P. Yarin, G. Hetsroni: *Combustion of Two-Phase Reactive Media*. Berlin : Springer, 2004.
- [55] E. S. Oran, J. P. Boris: *Numerical Simulation of Reactive Flow*. 2. Aufl. Cambridge : Cambridge University Press, 2001.
- [56] F. Zhang: Detonation in Reactive Solid Particle-Gas Flow. In: *Journal of Propulsion and Power* 22, Nr. 6, S. 1289–1309, 2006.
- [57] D.R. Lide (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 87. Aufl. Boca Raton : Taylor & Francis, 2006.
- [58] I. Glassman: *Metal Combustion Processes*. ARS Reprint. New York : American Rocket Society, 1959.
- [59] I. Glassman: Combustion of metals: physical considerations. In: *ARS Progress in Astronautics and Rocketry. Vol. 1. Solid Propellant Rocket Research*. New York : Academic Press, 1960, S. 253–258.
- [60] R. A. Yetter, G. A. Risha, S. F. Son: Metal particle combustion and nanotechnology. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 32, Nr. 2, S. 1819–1838, 2009.
- [61] L. Catoire, J. F. Legendre, M. Giraud: Kinetic model for aluminum-sensitized ram accelerator combustion. In: *Journal of Propulsion and Power* 19, Nr. 2, S. 196–202, 2003.
- [62] E. B. Washburn, J. N. Trivedi, L. Catoire, M. W. Beckstead: The simulation of the combustion of micrometer-sized aluminum particles with steam. In: *Combustion Science and Technology* 180, Nr. 8, S. 1502–1517, 2008.
- [63] G. Herzberg: *Spectra of Diatomic Molecules*. Princeton, New Jersey : D. Van Nostrand Company, Inc., 1961.
- [64] B. Rosen (Hrsg.): *Spectroscopic Data relative to Diatomic Molecules*. Oxford : Pergamon Press, 1970.
- [65] G. G. Stokes: On the effect of internal friction of fluids on the motion of pendulums. In: *Transactions of the Cambridge Philosophical Society* 9, S. 8–106, 1851.

- [66] F. Durst: *Grundlagen der Strömungsmechanik*. Berlin : Springer, 2006.
- [67] K. B. J. Zierep: *Grundzüge der Strömungslehre*. Wiesbaden : Vieweg+Teubner, 2008.
- [68] J. H. Spurk: *Dimensionsanalyse in der Strömungslehre*. Berlin : Springer, 1992.
- [69] C.T. Crowe (Hrsg.): *Multiphase Flow Handbook*. Boca Raton : Taylor & Francis, 2006.
- [70] F. M. White: *Viscous Fluid Flow*. New York : McGraw Hill, 1974.
- [71] V. Tanguay, A. J. Higgins, F. Zhang: A Simple Analytical Model for Reactive Particle Ignition in Explosives. In: *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 32, Nr. 5, S. 371–384, 2007.
- [72] C. T. Crowe, W. R. Babcock, P. G. Willoughby: Drag coefficient for particles in rarefied low Mach number flows. In: *Progr. Heat Mass Transfer* 6, S. 419–431, 1972. – International symposium on two-phase systems, Haifa, Israel, 1971.
- [73] R. W. Hermsen: Review of particle drag models. In: *JANAF Performance Standardization Subcommittee 12th Meeting Minutes* CPIA, 1979, S. 113.
- [74] R. A. Millikan: The general law of fall of a small spherical body through a gas and its bearing upon the nature of molecular reflection from surfaces. In: *Physical Review* 22, S. 1–23, 1923.
- [75] M. Berthelot: Sur la vitesse de propagation des phenomenes explosifs dans les gaz. In: *Compt. Rend. Acad. Sci., Paris* 93, S. 18–22, 1881.
- [76] M. Berthelot, P. Vieille: Sur la vitesse de propagation des phenomenes explosifs dans les gaz. In: *Compt. Rend. Acad. Sci., Paris* 94, S. 101–108, 1882. – Weitere: *Paris* 94, 822–823, 1882 und *Paris* 95, 151–157, 1883.
- [77] M. Berthelot, P. Vieille: L’onde explosive. In: *Ann. Chim. Phys.* 28, Nr. 5, S. 289–332, 1883.
- [78] H. Oertel sen., H. Oertel jun.: *Optische Strömungsmesstechnik*. Karlsruhe : G. Braun, 1989.

- [79] G. Smeets, A. George: Instantaneous laser Doppler velocimeter using a fast wavelength tracking Michelson interferometer. In: *Rev. Sci. Instrum.* 49, Nr. 11, S. 1589–1596, 1978.
- [80] G. Smeets, G. Mathieu: Optische Dopplermessung mit dem Michelson-Spektrometer / ISL. 1983 (R 123/83). – Forschungsbericht.
- [81] M. Sommerfeld: The unsteadiness of shock-waves propagating through gas-particle mixtures. In: *Experiments in Fluids* 3, Nr. 4, S. 197–206, 1985.
- [82] G. Schlöffel, M. Bastide, S. Bachmann, Ch. Mundt, F. Seiler: Investigation of the acceleration of aluminum particles behind a shock wave using instantaneous Laser Doppler Velocimetry. In: *Shock Waves* 19, Nr. 2, S. 125–134, 2009.
- [83] G. Schlöffel, M. Bastide, Ch. Mundt, F. Seiler, J. Srulijes: Messung der Beschleunigung von Aluminium-Partikeln durch eine Stoßwelle mittels Laser-Doppler-Velozimetrie. In: B. Ruck (Hrsg.), A. Leder (Hrsg.), D. Dopheide (Hrsg.): *GALA-Fachtagung „Lasermethoden in der Strömungsmesstechnik“* Bd. 16. Universität Karlsruhe, 9.–11. September 2008.
- [84] A. Yoshinaka, F. Zhang, W. Wilson: Effect of Shock Compression on Aluminum Particles in Condensed Media. In: *AIP Conference Proceedings* Bd. 955, American Institute of Physics, 2007 (Shock Compression of Condensed Matter 1), S. 1057–1060.
- [85] A. K. Lokenbakh, N. A. Zaporina, A. Z. Knipele, V. V. Strod, L. K. Lepin': Effects of heating conditions on the agglomeration of aluminum powder in air. In: *Combustion, Explosion, and Shock Waves* 21, Nr. 1, S. 69–77, 1985.
- [86] V. M. Boiko, V. V. Lotov, A. N. Papyrin: Ignition of gas suspensions of metallic powders in reflected shock waves. In: *Combustion, Explosion, and Shock Waves* 25, Nr. 2, S. 193–199, 1989.
- [87] V. I. Rosenband, N. I. Vaganova: A strength model of heterogeneous ignition of metal particles. In: *Combustion and Flame* 88, Nr. 1, S. 113–118, 1992.

- [88] S. Mohan, M. A. Trunov, E. L. Dreizin: Heating and Ignition of Metallic Particles by a CO₂ Laser. In: *Journal of Propulsion and Power* 24, Nr. 2, S. 199–205, 2008.
- [89] S. Mohan, M. A. Trunov, E. L. Dreizin: Heating and Ignition of Metal Particles in the Transition Heat Transfer Regime. In: *Journal of Heat Transfer* 130, Nr. 10, S. 104505, 2008.
- [90] V. I. Levitas: Burn time of aluminum nanoparticles: Strong effect of the heating rate and melt-dispersion mechanism. In: *Combustion and Flame* 156, Nr. 2, S. 543–546, 2009.
- [91] T. A. Khmel', A. V. Fedorov: Interaction of a Shock Wave with a Cloud of Aluminum Particles in a Channel. In: *Combustion, Explosion, and Shock Waves* 38, Nr. 2, S. 206–214, 2002.
- [92] M. T. Swihart, L. Catoire, B. Legrand, I. Gokalp, C. Paillard: Rate constant for the homogeneous gas-phase Al/HCl combustion chemistry. In: *Combustion and Flame* 132, Nr. 1–2, S. 91–101, 2003.
- [93] T. Bazyn, H. Krier, N. Glumac: Combustion of nanoaluminum at elevated pressure and temperature behind reflected shock waves. In: *Combustion and Flame* 145, Nr. 4, S. 703–713, 2006.
- [94] N. I. Poletaev, A. V. Florko: Spectral studies of the gas component of an aluminum dust flame. In: *Combustion, Explosion, and Shock Waves* 44, Nr. 4, S. 437–443, 2008.
- [95] R. R. Vanfleet, J. M. Mochel: Thermodynamics of Melting and Freezing in Small Particles. In: *Surface Science* 341, Nr. 1–2, S. 40–50, 1995.
- [96] F. Delogu: Thermodynamics on the nanoscale. In: *Journal of Physical Chemistry B* 109, Nr. 46, S. 21938–21941, 2005.
- [97] S. L. Lai, J. Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, L. H. Allen: Size-dependent melting properties of small tin particles: Nanocalorimetric measurements. In: *Physical Review Letters* 77, Nr. 1, S. 99–102, 1996.

- [98] G. Schlöffel, A. Eichhorn, H. Albers, Ch. Mundt, F. Seiler, F. Zhang: Experiments on the effect of a shock wave on the ignition behavior of aluminum particles in a shock tube. In: *Combustion and Flame* zur Veröffentlichung angenommen, 2009.
- [99] J. Servaites, H. Krier, J. C. Melcher, R. L. Burton: Ignition and combustion of aluminum particles in shocked H₂O/O₂/Ar and CO₂/O₂/Ar mixtures. In: *Combustion and Flame* 125, Nr. 1–2, S. 1040–1054, 2001.
- [100] V. M. Boiko, S. V. Poplavski: Self-ignition and ignition of aluminum powders in shock waves. In: *Shock Waves* 11, Nr. 4, S. 289–295, 2002.
- [101] T. Bazyn, H. Krier, N. Glumac: Oxidizer and Pressure Effects on the Combustion of 10-micron Aluminum Particles. In: *Journal of Propulsion and Power* 21, Nr. 4, S. 577–582, 2005.
- [102] T. Bazyn, N. Glumac, H. Krier, T. S. Ward, M. Schoenitz, E. L. Dreizin: Reflected Shock Ignition and Combustion of Aluminum and Nanocomposite Thermite Powders. In: *Combustion Science and Technology* 179, Nr. 3, S. 457–476, 2007.
- [103] T. Bazyn, H. Krier, N. Glumac: Evidence for the transition from the diffusion-limit in aluminum particle combustion. In: *Proceedings of the Combustion Institute* 31, Nr. 2, S. 2021–2028, 2007.
- [104] A. E. Medvedev, A. V. Fedorov, V. M. Fomin: Mathematical modeling of metal particle ignition in the high-temperature flow behind a shock. In: *Combustion, Explosion, and Shock Waves* 18, Nr. 3, S. 261–265, 1982.
- [105] V. M. Boiko, V. V. Grigor'ev, S. A. Zhdan, A. A. Karnaukhov, A. N. Papyrin: Acceleration and heating of a metal particle behind a detonation wave. In: *Combustion, Explosion, and Shock Waves* 19, Nr. 4, S. 496–499, 1983.
- [106] H. Tao: Shock wave ignition of aluminum particles. In: *Journal de Physique IV* 12, Nr. PR7, S. 105–112, 2002.
- [107] W. A. Strauss: Investigation of the Detonation of Aluminum Powder-Oxygen Mixtures. In: *AIAA Journal* 6, Nr. 9, S. 1753–1756, 1968.

- [108] A. Eichhorn, P. Franco: Optical and Spectroscopic Measurements at Exploding Wires for Propellant Ignition. In: *Proceedings of the 21st International Symposium on Ballistics*, 2004, 19.–23. April.
- [109] Eichhorn A., Emunds H.: Neue Experimente zur spektroskopischen Temperaturbestimmung im Heißgasstrahl. Ermittlung der Temperatur aus dem Spektrum von Kupferhydrid (CuH) / ISL. 2007 (R 110/2007). – Forschungsbericht.
- [110] N. I. Poletaev, A. V. Florko: Radiative Characteristics of an Aluminum Dust Flame. Condensed Phase. In: *Combustion, Explosion, and Shock Waves* 43, Nr. 4, S. 414–422, 2007.