

---

## 1. Einleitung

Flüssigkeitsfilme finden in technischen Anwendungen eine weite Verbreitung. Dies kann eine gewollte Benetzung einer Oberfläche sein, oder auch ein nicht gewünschter Nebeneffekt, der die Effizienz eines Verfahrens beeinflusst. Dünne verdampfende Schichten werden in Fallfilmverdampfern zur Wärmeabfuhr verwendet, indem ein Film über eine heiße Oberfläche fließt und dabei verdampft. In motorischen Anwendungen treten Flüssigkeitsfilme in der Regel als ungewollte Effekte im Bereich des Saugrohres, der Brennraumwand oder des Kolbens auf. Während der Gemischbildung kann sich bei bestimmten Betriebsbedingungen ein Teil des Kraftstoffs auf den Oberflächen ablagern und somit nicht der Verbrennung zur Verfügung stehen. Diesen Effekt gilt es zu vermeiden, da er zu einem erhöhten Schadstoffausstoß in Form von Ruß bzw. unverbrannten Kohlenwasserstoffen führt oder im schlimmsten Falle eine Schädigung des Bauteils hervorruft. Wässrige Filme können im Bereich des Abgassystems von Dieselmotoren auftreten, die mit einem SCR-Abgasnachbehandlungssystem (selective catalytic reduction) ausgestattet sind. Zur Senkung der  $\text{NO}_x$ -Emissionen werden wässrige Harnstofflösungen ins Abgas eingespritzt und dort zu Ammoniak konvertiert. Hier kann sich das eingespritzte Reduktionsmittel auf den Wänden der Abgasanlage ansammeln und somit dem Prozess nicht mehr unmittelbar zur Verfügung stehen.

In der Literatur werden zahlreiche unterschiedliche Messmethoden beschrieben, die die Möglichkeit bieten, Flüssigkeitsfilme zu charakterisieren. Neben Techniken die den Wärmeübergang oder eine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit als Maß für die Filmdicke ansehen, existieren eine Reihe an optischen Messtechniken zur Bestimmung der Filmdicke von Flüssigkeitsfilmen. Allerdings eignen sie sich nur bedingt für die Messung der Schichtdicke von verdampfenden, wässrigen Filmen in einem technischen Prozess, bei dem nicht nur die Filmdicke sondern auch dessen zeitliche Veränderung infolge eines Verdampfungsvorgangs von Interesse ist. Während Absorptionsmethoden punktuelle Messverfahren darstellen, erlauben die in der Literatur beschriebenen zweidimensional bildgebenden Fluoreszenz-Methoden nur die Anwendung in Systemen ohne Verdampfung, da die eingesetzten Fluoreszenzmarker wegen ihres zu geringen Dampfdrucks in der Flüssigkeit verbleiben.

Ziel dieser Arbeit ist es, ein Messverfahren zu entwickeln, das wässrige Flüssigkeitsfilme auf einer Oberfläche zweidimensional abbilden und hinsichtlich ihrer Schichtdicke quantitativ erfassen kann. Dabei soll das Verfahren die räumliche und zeitliche Variation dieser Eigenschaft auch für Systeme mit Verdampfung der Flüssigkeit bieten. Es wird ein Verfahren angestrebt, welches berührungslos arbeitet und somit keine durch den Messvorgang hervorgerufene Veränderung des Films bewirkt. Zur Erfüllung dieser Anforderungen bieten sich insbesondere optische Messmethoden an, da diese berührungslos arbeiten und zugleich eine hohe räumliche wie auch zeitliche Auflösung besitzen. Hierfür kommen die Technik der Laser-induzierten Fluoreszenz sowie der spontanen Ramanstreuung zum Einsatz. Diese bieten neben einer räum-

lichen auch eine hohe zeitliche Auflösung zur Erfassung dynamischer Effekte. Fluoreszenzverfahren, die als quantitative Messtechnik eine hohe Signalstärke liefern, können auch noch bei sehr geringen Schichtdicken präzise Informationen bieten. Jedoch kann es unter Umständen zu Abreicherungseffekten von zugesetzten Tracersubstanzen kommen, die aufgrund der stets ablaufenden Verdunstungsprozesse der Flüssigkeitsfilme mit fortschreitender Zeit zu einer Verfälschung der Schichtdickeninformation führen. Die spontane Ramanstreuung an Wassermolekülen liefert hingegen ein Signal, welches vom Wasser selbst kommt und somit direkt proportional zur interessierenden Schichtdicke ist, so dass auf einen zugesetzten Tracer verzichtet werden kann. Eine simultane Detektion mittels beider Messtechniken verbindet die Vorteile der Signalstärke des LIF-Verfahrens und der damit zusammenhängenden Möglichkeit der Erfassung von sehr dünnen Flüssigkeitsschichten mit dem Tracer-freien und Schichtdicken-proportionalen Signal der Ramanstreuung.

Sind zeitlich sich schnell ändernde Effekte wie eine Wellenbildung auf der Filmoberfläche von Interesse, ist eine Mittelung über mehrere Einzelbilder nicht mehr anwendbar. Hier bietet das LIF-Verfahren die Möglichkeit der Schichtdickenbestimmung im Einzelschuss. Ein mögliches Anwendungsfeld zur Messung von wässrigen Flüssigkeitsfilmen ist das SCR-Verfahren moderner Dieselmotoren. Eine detaillierte Beschreibung des Verfahrens befindet sich im Anhang. Hier können unter bestimmten Betriebsbedingungen wässrige Harnstofffilme auf der Oberfläche der Abgasanlage auftreten, in die die Lösung eingespritzt wird. Für das in dieser Arbeit beschriebene Verfahren wäre es ein potentielles Anwendungsgebiet zur Bestimmung von Schichtdicke und räumlicher Ausdehnung dieser Filme. Zum Erreichen des Ziels sind zahlreiche Schritte durchzuführen, die in dieser Arbeit systematisch untersucht werden. Nach einer detaillierten theoretischen Beschreibung der Messprinzipien wird in einem zweiten Schritt auf die Auswahl eines geeigneten Tracers für die Untersuchungen eingegangen. Hierzu werden die spektralen Eigenschaften von Wasser sowie wässriger Harnstofflösungen untersucht und auf Basis dieser Ergebnisse geeignete Tracer ausgewählt. Unterstützt wird die Entscheidungsfindung durch Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichtsberechnungen, die Aufschluss über das Verdampfungsverhalten der Tracer-Wasser-Mischungen liefern.

Nach Auswahl einer geeigneten Markersubstanz wird im Folgenden auf die Versuchsaufbauten und die verwendeten Geräte eingegangen. Da es sich um bildgebende Messverfahren handelt, sind mehrere Schritte in der Bildnachbearbeitung durchzuführen, die sich von einem Hintergrundabzug bis zu einer Korrektur hinsichtlich der Laserenergie erstrecken. Eine Kalibration des Messverfahrens liefert den Zusammenhang der detektierten Signalintensität von der Schichtdicke. Nach der Erläuterung der Vorarbeiten werden im letzten Teil der Arbeit Ergebnisse von Schichtdickenmessungen wässriger Filme dargestellt und diskutiert. Neben der simultanen Detektion des LIF- und Raman-Signals unter anderem für verdampfende Systeme, werden LIF-Einzelschussmessungen vorgestellt, die es ermöglichen Oberflächeneffekte wie eine Wellenbildung auf der Filmoberfläche zu visualisieren.

---

## 2. Literaturüberblick

Im Folgenden soll ein Überblick über verschiedene in der Literatur beschriebene Flüssigfilm-Messmethoden gegeben werden, der auf die in dieser Arbeit angestrebten Anwendungen in technischen Systemen beschränkt ist.

### 2.1. Kohlenwasserstoff-basierte Systeme

Insbesondere für die Messung von Filmdicken in motorischen Anwendungen wurden zahlreiche optische Messmethoden zur Visualisierung und Charakterisierung von Kraftstofffilmen entwickelt. Diese zielen auf die Messung von Filmen im Bereich des Saugrohres [1-2] mittels der Schattenwurf- sowie der Fluoreszenzmesstechnik ab. Die selben Techniken wurden ebenfalls zur Bestimmung von Kraftstofffilmen auf der Zylinderlaufbahn von Versuchsmotoren angewendet [3-4]. Zur Messung von Flüssigkeitsfilmen auf dem Kolbenboden von Verbrennungsmotoren [5-6] wurde neben der bekannten Fluoreszenzmethode ein Verfahren verwendet, das die Veränderung des Brechungsindex in der Grenzfläche Glas/Luft bei der Benetzung einer Oberfläche ausnutzt [7]. Neben zweidimensionalen Messmethoden, die räumliche Informationen hinsichtlich der Filmgeometrie liefern [8-9], existieren punktuelle Messmethoden die die Schichtdickeninformation für einen definierten Messpunkt aufbereiten [10-11]. Eine detaillierte Erläuterung der Verfahren ist in den folgenden Abschnitten zu finden.

Drake et al. [7] bestimmten die räumliche Verteilung von flüssigem Kraftstoff auf einer rauen Quarzglasoberfläche. In Bereichen, in denen sich Kraftstoff auf der Oberfläche befindet, füllen sich die Rauigkeiten der Oberfläche mit Flüssigkeit aus und es kommt zu einer Anpassung der Brechungsindizes von Flüssigkeit (vorher: Luft) und Glas. Die Durchstrahlung der Oberfläche mit Licht liefert so verschiedene Intensitäten in Bereichen mit und ohne Film, welche die Autoren als Maß für die Filmdicke nutzten.

Felton et al. [12] benutzten einen gepulsten frequenzverdreifachten Nd:YAG-Laser (355 nm) für die Fluoreszenzanregung von Standardkraftstoff zur Messung der zweidimensionalen Schichtdickenverteilung von Kraftstofffilmen im Saugrohr eines Verbrennungsmotors. Die Detektion wurde mittels einer intensivierten CCD Kamera durchgeführt. Die Signalintensitäten wurden anhand von Signalintensitäten bekannter Schichtdicken einer Kalibrationsmessung in absolute Schichtdickeninformationen umgerechnet.

Kull et al. [13] visualisierten Kraftstofffilme auf dem Quarzring, der als Teil der Zylinderlaufbahn als optischer Zugang eines Versuchsmotors diente. Dazu benutzten sie einen XeCl-Excimer Laser (308 nm) zur Fluoreszenzanregung von Standardkraftstoff. Der Strahl wurde so in den Quarzring eingekoppelt, dass er sich unter Totalreflexion an den Grenzflächen des Ringes bzw. des Kraftstofffilms ausschließlich im Quarz und im Kraftstofffilm ausbreitete. Eine Fluoreszenzanregung von Tropfen außerhalb des Films sowie auch der sich darüber befindlichen Gasphase konnte somit vermieden werden.

Ein ähnliches Verfahren benutzten Alonso et al. [14] zur Messung von Kraftstofffilmen auf einer Quarzglasoberfläche. Sie koppelten einen Laserstrahl mit 266 nm Wellenlänge unterhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion durch eine Quarzplatte in einen Flüssigkeitsfilm aus Isooktan ein. Die Fluoreszenz des als Fluoreszenzmarker zugesetzten 3-Pentanon (10 Vol.-%) diente nach Kalibration als quantitatives Maß für die Filmdicke. Der Strahl drang von der Unterseite in den Film ein und wurde unter der Annahme einer ideal glatten Filmoberfläche an der Flüssig-Gas-Grenzfläche total reflektiert. Somit konnten Signalbeiträge von Tropfen oberhalb des Films vermieden werden.

Hentschel et al. [10] benutzten 2,3-Hexandion (4%) in dem nicht fluoreszierenden Ersatzkraftstoff Isooktan zur Bestimmung der Filmdicke an einem Punkt mittels eines kombinierten faserbasierten Anregungs- und Detektionssystems, das bündig in die Oberfläche eingelassen ist, auf der der Film auftritt. Als Anregungslaser diente ein Argon-Ionen Laser (457,9 nm) der in eine Anregungsfaser eingekoppelt wird. Die Detektion wird über eine zweite, benachbarte Faser durchgeführt und das Fluoreszenzsignal mit einem Photomultiplier aufgenommen. Die Bestimmung von Absolutwerten der Schichtdicke wird über eine Kalibration durchgeführt. Hierfür wurde eine Kalibrierzelle entwickelt, die es ermöglicht Filme mit Schichtdicken von 0 bis 2500  $\mu\text{m}$  mit einer Genauigkeit von 2  $\mu\text{m}$  stufenlos einzustellen.

### 2.2. Wässrige Systeme

Neben motorischen Anwendungen mit Kraftstofffilmen, wurden für Wasserfilme ebenfalls eine Reihe unterschiedlicher Messtechniken entwickelt. Diese beinhalten auf der einen Seite räumlich aufgelöste Messmethoden für nicht verdampfende Wasserfilme, bei denen die Fluoreszenz von zugesetzten, nicht verdampfenden Farbstoffen detektiert wird [15]. Auf der anderen Seite existieren Methoden, die die Absorption eines Lichtstrahls innerhalb des Flüssigkeitsfilms als Maß für die Schichtdicke eines sich zeitlich ändernden Wasserfilms ausnutzen. Als Absorber wird hierfür entweder ein Farbstoff zugegeben [16], oder es wird die Absorption des Lösungsmittels selbst in einem geeigneten Wellenlängenbereich ausgenutzt [17].

Schagen et al. [15] bestimmten die Schichtdicke im Bereich von 0,4 bis 2,5 mm eines Wasserfilms über die Fluoreszenzintensität von zugegebenem Biacetyl. Als Anregung diente ein Laser bei einer Wellenlänge von 405 nm, dessen Strahl in einen Lichtleiter eingekoppelt und der senkrecht zur Flüssigfilmoberfläche ausgerichtet wurde. Die Fluoreszenz wurde in Rückwärtsstreuung mittels derselben Faser detektiert, vom Anregungslicht spektral separiert und von einem Photomultiplier aufgenommen. Zusätzlich wurde simultan mit einem zweiten Photomultiplier die Phosphoreszenzabklingzeit und darüber die Filmtemperatur ermittelt.

Evers et al. [18] benutzten einen Lichtkegel, der aus mehreren optischen Fasern über einen Reflektor geformt wird, die in einem Kreis angeordnet sind, zur Messung der lokalen Schichtdicke eines Flüssigkeitsfilms. Dieser Lichtkegel wurde in den Flüssigkeitsfilm eingekoppelt und das aufgrund der Totalreflexion an der Filmoberfläche rückreflektierte Licht detektiert.

Über eine konzentrisch zu den Anregungsfasern montierte Detektionsfaser wurde das rückreflektierte Licht aufgenommen und stellt ein Maß für die Schichtdicke des Films dar.

Hurlburt et al. [19] und Shedd et al. [20] koppelten den Lichtkegel einer Punktlichtquelle durch eine transparente Oberfläche in den Flüssigkeitsfilm ein und detektierten das an der Filmoberfläche rückreflektierte Licht mittels einer CCD Kamera. Der Abstand des ersten totalreflektierten Lichtstrahls relativ zum Einkopplungspunkt wurde gemessen und kann über Winkelbeziehungen bei Kenntnis der Brechungsindizes von Oberflächenmaterial, Flüssigkeit sowie der Luft oberhalb des Films in eine Schichtdicke umgerechnet werden.

Die Absorption von sichtbarem Licht eines Diodenlasers (635 nm), das durch einen Flüssigkeitsfilm gestrahlt wird und dessen transmittierter Anteil mit einer Photodiode aufgenommen wird, diente Mouza et al. [16] als Maß für die Schichtdicke eines fließenden und mit dem Farbstoff Methylblau versetzten Wasserfilms. Die Kalibration mittels einer Kalibrierzelle lieferte Schichtdickeninformationen bis zu minimalen Dicken von 1 mm.

Ähnlich dem Verfahren von Mouza et al. [16] benutzten Wittig et al. [21] Laserstrahlung im Nahinfraroten (NIR) Spektralbereich bei 1523 nm um die Schichtdicke eines Wasserfilms ohne Zugabe eines Farbstoffes zu messen. Zur Berücksichtigung von Absorptionsbeiträgen von Fenstern etc., die nicht vom Wasserfilm herrührten, wurde zeitgleich ein zweiter Laserstrahl bei einer Wellenlänge von 633 nm eingekoppelt und dessen Transmission, die nicht von der Schichtdicke abhängt, separat gemessen.

Yang et al. [17] beschreiben ein Punktmessverfahren, basierend auf der NIR-Diodenlaser Absorptionsspektroskopie zur Messung der Schichtdicke von verdampfenden Wasserfilmen im Bereich von 5 bis 1000  $\mu\text{m}$  auf einer transparenten Quarzplatte. Es wurden dazu zwei Laser mit Wellenlängen von 1392 und 1469 nm verwendet. Die Absorption innerhalb des Wasserfilms diente wiederum als Maß für die Schichtdicke. Durch Berechnung der Verhältnisse der beiden Signale können Störeinflüsse eliminiert werden. Über einen dritten Laser (1353 nm), der resonant mit hoher Frequenz über eine Absorptionslinie des Wasserdampfes abgestimmt wird, kann in Kombination mit dem Laser der Wellenlänge 1392 nm über die Zweilinienthermometrie die Dampftemperatur oberhalb des Wasserfilms gemessen werden.

Hidrovo und Hart [22] präsentierten eine Emissions-Reabsorptions LIF Technik zur Messung von Schichtdicken in einem Bereich von 5 bis 400  $\mu\text{m}$  mit einer Genauigkeit von 1%. Hierzu verwendeten sie einen Laser bei einer Wellenlänge von 532 nm zur Anregung der optisch dichten Lösung, die aus einer Mischung der beiden Farbstoffe Pyrromethene 567 und Pyrromethene 650 mit einer jeweiligen Konzentration von  $8 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  besteht. Der Überlapp des Emissions- und Absorptionsspektrums der beiden Farbstoffe erlaubt die Bestimmung der Schichtdickeninformation durch Verhältnisbildung der beiden LIF-Signale. Während diese Technik für nicht verdampfende Systeme eine sehr hohe Genauigkeit bietet, kann sie für verdampfende Flüssigkeitsfilme nicht verwendet werden, da es während des Verdampfungsprozesses zu einer stetigen Anreicherung des Farbstoffes in der Lösung kommen würde.

Weitere Techniken, die auf mechanischen oder thermodynamischen Prinzipien basieren, nutzen zum Beispiel die Änderung des Wärmeübergangs während des Verdampfungsprozesses, der zu einem Temperatursprung in dem vom Film benetzten Bereich der Oberfläche führt.