

**CEC Phosphor
Anwendung thermographischer
Phosphore zur
Oberflächentemperaturmessung im
Clean Energy Center**

Verbundprojekt Siemens Clean Energy Center
Entwicklung von Verbrennungstechnologien für
die klimaschonende Energieerzeugung
Teilprojekt 2.1/2C

Schlussbericht, Teile I + II
Vollversion



Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

CEC Phosphor – Schlussbericht

Kühlluftreduktion des evolutionären PCS Brenners

Anwendung thermographischer Phosphore zur Oberflächentemperaturmessung im Clean Energy Center

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR)

Institut für Verbrennungstechnik (VT)

Titelseite:

Mit thermographischen Phosphoren beschichtete Brennkammerwände und Abgassonde in einer Hochdruck-Erdgasflamme.

Gefördert vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

Förderkennzeichen	03ET7011M
Projektlaufzeit	01.01.2014–31.12.2016
Zuwendungsbescheid	11.12.2013
Verbundprojekt	Siemens Clean Energy Center – Entwicklung von Verbrennungstechnologien für die klimaschonende Energieerzeugung
Vorhabengruppe	2. Umsetzung
Teilprojekt	2.1 Kühlluftreduktion des evolutionären PCS Brenners
Vorhaben	2C Anwendung thermographischer Phosphore zur Oberflächentemperaturmessung im Clean Energy Center
Antragsteller	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR) Institut für Verbrennungstechnik (VT) Pfaffenwaldring 38–40 70569 Stuttgart
Projektleitung	Dr. Patrick Nau Telefon: +49 711 6862 395 E-Mail: Patrick.Nau@dlr.de
Projektmitarbeiter	Dr. Oliver Lammel, Dr. Rainer Lückerath (Projektmitarbeiter); Prof. Manfred Aigner (Gasturbinenkompetenz); Dr. Wolfgang Meier (Laserdiagnostik); Roman Schieferstein, Jochen Eichhorn, Steffen Peukert, Timo Schiek (Hochdruckprüfstand HBK-S)
Industriepartner	Siemens AG Mellinghofer Straße 55 45473 Mülheim an der Ruhr Ansprechpartner: Dr. Benjamin Witzel
Projektträger	Projektträger Jülich (PtJ) Forschungszentrum Jülich GmbH Wilhelm-Johnen-Straße 52428 Jülich Ansprechpartner: Dr. Heiko Gerhauser

Inhalt

Impressum	3
Inhalt	4
I Aufgabenstellung	5
1 Aufgabenstellung, Voraussetzungen, Planung und Ablauf	6
1.1 Aufgabenstellung	6
1.2 Arbeitsziele	7
1.3 Projektrahmenbedingungen	8
II Sachbericht	12
2 Einleitung	13
2.1 Allgemeine Zielsetzung	13
2.2 Wissenschaftliche und technische Ziele	14
2.3 Aufbau des Berichts	14
3 Ergebnisse	15
3.1 Experimenteller Aufbau und Datenauswertung	15
3.2 Auswahl und Test von Phosphoren	20
3.3 Tests unter Flammenbedingungen	28
3.4 Adaption auf Faseroptik	29
4 Zusammenfassung und Ausblick	32
Abbildungen	34
Tabellen	36
Literatur	37

Teil III: Erfolgskontrollbericht in einem separaten Dokument

CEC Phosphor
Schlussbericht
Teil I

Aufgabenstellung

1 Aufgabenstellung, Voraussetzungen, Planung und Ablauf

1.1 Aufgabenstellung

Deutschland hat mit dem Energiekonzept der Bundesregierung im Herbst 2010 eine Energiewende hin zu einer nachhaltigen Energieversorgung gefordert. Der Anteil erneuerbarer Energien an der Stromerzeugung soll von heute 17 % auf 50 % bis 2030 und sogar auf 80 % bis 2050 zunehmen. Hinzu kommt der im Juni 2011 beschlossene Ausstieg aus der Kernenergie bereits bis zum Jahr 2022. Die Auswirkungen auf die Nachfrage nach klimafreundlichen, zuverlässigen, flexiblen und bezahlbaren Stromerzeugungstechnologien werden dadurch positiv beeinflusst werden. Vor allem moderne konventionelle Kraftwerke werden als neue Brückentechnologie zunehmend in der Verantwortung stehen.

Hiermit verbunden ist eine den natürlichen Ressourcen Wind und Sonne geschuldete fluktuierende Energiewandlung, die nicht mit dem tatsächlichen Bedarf an Stromerzeugung korreliert. Zur Wahrung der Versorgungssicherheit werden zum Ausgleich Kraftwerke benötigt, die flexibel betrieben werden können. Fossile und erneuerbare Energieträger sind grundsätzlich keine Konkurrenten, sondern bedingen einander. Nur wenn fluktuierende und stete Stromerzeugungseinheiten aufeinander abgestimmt werden und intelligent mit Netz- und Stromspeicheroptionen verknüpft werden, ist eine Energiewende zu schaffen.

Gasturbinenkraftwerke ermöglichen schnelle Lastwechsel und anpassungsfähige Betriebsweisen; sie stellen Energie bei höchsten Wirkungsgraden bereit. Neue Technologien ermöglichen eine weitere Erhöhung der Effizienz, sowie eine Verbesserung und Erweiterung der Betriebs- und Brennstoffflexibilität. Die Weiterentwicklung der Verbrennungstechnik ist dabei von entscheidender Bedeutung.

Das Forschungs- und Entwicklungskonzept COORETEC *CO₂-Reduktionstechnologien* des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) konzentriert sich unter anderem auf die Verminderung von Kohlendioxidemissionen durch Effizienzsteigerung. Um höhere Kraftwerkseffizienzen zu erreichen und damit die CO₂-Emissionen weiter zu reduzieren, müssen Gasturbinen bei immer höheren Temperaturen und Drücken betrieben werden. Die Stickoxidemissionen steigen mit der Verbrennungstemperatur exponentiell an. Eine Erhöhung der Verbrennungstemperatur um 70 K verursacht, je nach Betriebsbereich, eine Verdoppelung der Emissionen. Deshalb müssen geeignete Technologien entwickelt werden, bei denen durch Vermeidung von Spitzentemperaturen mit Hilfe einer Verbesserung der Luft/Brennstoffvormischung die Stickoxidemissionen gesenkt werden können. Die Reaktivität des Luft/Brennstoffgemisches nimmt ebenfalls zu; neue Technologien müssen so ausgelegt werden, dass sie einen flammenrückschlagsfreien Betrieb erlauben.

Moderne Gasturbinenkraftwerke erlauben einen durchgehenden Teillastbetrieb bei etwa 50 %. Gegenüber einer Abschaltung der Gasturbine, insbesondere bedingt durch die Integration im GuD-Betrieb, ist eine weitere Absenkung der unteren Lastgrenze auf 20 % anzustreben. Die Kohlenmonoxidemissionen werden jedoch durch Unterdrückung der Oxidation zu Kohlendioxid bei geringeren Verbrennungstemperaturen, wie sie im Teillastbetrieb vorherrschen, erhöht. Deshalb müssen für einen emissionsarmen Teillastbetrieb Verbrennungstechnologien bereitgestellt werden, mit denen über den gesamten Bereich von 20 bis 100 % Last die CO Emissionen unter 10 ppm und gleichzeitig die NO_x Emissionen unter 15 ppm gehalten werden können.

Das Verbrennungssystem und der Turbineneintritt werden bei einer hocheffizienten Hochtemperaturgasturbine außerordentlich beansprucht. Ein direkter Einflussfaktor auf die Effizienz einer Gasturbine ist die Menge an Kühlluft, die für die einzelnen Komponenten benötigt wird. Die Kühlluft wird in einer Gasturbine aus dem

Verdichter entnommen und steht nicht für die Primärenergieumwandlung als Oxidator zur Verfügung. Zur Reduzierung des Kühlluftanteils ist es notwendig, die Materialien der belasteten Komponenten zu verbessern oder die Betriebsweise des Brennkammersystems der Gasturbine so zu verändern, dass gegebene Materialgrenzwerte nicht überschritten werden. Dazu ist die Kenntnis der Oberflächentemperaturen während des Betriebs von ausschlaggebender Bedeutung. Wandnahe kältere Zonen in der Brennkammer oder durch Kühlluftindüsung verursachte "kalte" Strahlen (wobei sich "kalt" auf die Feuerungstemperatur bezieht) sind eine Hauptursache für einen Anstieg der CO Emissionen, so dass eine Verminderung des Kühlluftbedarfs auch darauf einen unmittelbaren positiven Einfluss hat.

Die experimentelle Untersuchung von Brennkammersystemen in Hochdruckprüfständen ist ein wesentlicher Schritt im Produktentwicklungsprozess. Siemens investierte deshalb in den Aufbau des *Clean Energy Center* (CEC) in Brandenburg bei Berlin. In dieser Testeinrichtung werden Gasturbinenverbrennungssysteme entwickelt und erprobt. Das DLR Institut für Verbrennungstechnik arbeitete im Rahmen des begleitenden Verbundforschungsvorhabens *Entwicklung von Verbrennungstechnologien für die klimaschonende Energieerzeugung* unter anderem in dem Teilprojekt 2.1 *Kühlluftreduktion des evolutionären PCS Brenners* mit Siemens zusammen.

Hauptaugenmerk des vorliegenden Projekts war die Entwicklung und Erprobung eines Oberflächentemperaturmessverfahrens für die sehr hohen Temperaturen in einer Gasturbine. Hierfür sollte das Verfahren zunächst im Labor unter Hochdruckflammenbedingungen getestet werden. Ein möglicher Einsatz des Verfahrens am CEC sollte evaluiert werden und die Adaption an die Prüfstände von Siemens vorbereitet werden. Hierbei wurde zusätzlich mit dem Institut für Verbrennung und Gasdynamik - Reaktive Fluide der Universität Duisburg-Essen zusammengearbeitet.

1.2 Arbeitsziele

Die Weiterentwicklung des Hochtemperaturbrennkammersystems des evolutionären PCS Brenners wird mit diesem Vorhaben weiter vorangetrieben. Die angestrebte Reduktion des Kühlluftanteils für die hochbelasteten Komponenten steigert direkt die Effizienz der Gasturbine und hat positive Auswirkungen auf die Emissionswerte im Voll- und Teillastbetrieb. Um dieses übergeordnete Ziel zu erreichen ist die Messung der Oberflächentemperaturen, etwa an den Brennkammerwänden, im Betrieb oder Hochdrucktests entscheidend. Die notwendigen Informationen können mit vorhandenen und/oder konventionellen Messtechniken nicht mit ausreichender zeitlicher oder räumlicher Auflösung, nicht in ihrem zeitlichen Verlauf bis hin zu gar nicht ermittelt werden. Laserdiagnostische Methoden haben sich im Einsatz in Flammenumgebungen bewährt und können die angesprochenen Probleme lösen.

Im Teilprojekt 2C wurde eine Methode für die Messung von präzisen Oberflächentemperaturen an kritisch belasteten Teilen der Gasturbine (z.B. Brennkammerwände, Turbinenschaufeln, etc.) erprobt und entsprechend ihrer Machbarkeit entwickelt. Eine optische Messung unter Einsatz von phosphoreszierenden Leuchtstoffen auf der Oberfläche bietet dafür gute Voraussetzungen. Mit dem Verfahren kann ein großer Temperaturbereich abgedeckt werden und instationäre Prozesse der Wandbelastung können aufgrund der sehr kurzen Messdauer und hohen Repetitionsrate aufgelöst werden.

Für das im Rahmen des CEC Projekts geforderte Anwendungsgebiet bis 1700 K waren Materialien bekannt, jedoch bisher nur wenige Messung durchgeführt worden und entsprechende Methoden nicht zur Anwendungsreife entwickelt. Das Vorhaben gliederte sich in zwei Themenkomplexe:

1. Auswahl und Erprobung eines Phosphors und Entwicklung der Methodik für den Temperaturbereich bis 1700 K.
2. Adaption des Messverfahrens für faseroptische Anwendung.

In einem ersten Schritt wurden bisher in der Literatur bekannte thermographische Phosphormaterialien für Temperaturen bis 1700 K und entsprechende Binder für die Applikation auf der Messoberfläche ausgewählt;

es folgte eine Recherche bei Lieferanten dieser Stoffe und bei bekannten laufenden Forschungsarbeiten zur Herstellung neuer Phosphore. Gefundene geeignete Kandidaten wurden hinsichtlich ihrer Eignung als Indikatorschicht auf Brennkammerwänden mit sehr hohen Oberflächentemperaturen klassifiziert (z.B. nachteilige Beeinflussung durch die Brennkammeratmosphäre oder das Substrat). Methoden zur Applikation von Phosphorschichten auf Brennkammerwände, die anschließend sehr hohen Temperaturen ausgesetzt werden, wurden ermittelt. Möglichkeiten zur Kalibration der Messmethode in diesem Temperaturbereich wurden bewertet. Ziel dieses Arbeitspakets war es, eine obere Temperaturgrenze zu ermitteln und technologische Möglichkeiten zu erproben. Eine präzise Oberflächentemperaturmessung wurde dann unter Hochdruckflammenbedingungen im Hochdruckbrennkammerprüfstand HBK-S während laufender Experimente anderer Projekte (CEC 1.4/1D FLOX Wobbe (Förderkennzeichen 03ET7011D) und COOREFLEX-turbo 2.2.3b FLOX Öl (Förderkennzeichen 03ET7020D) evaluiert.

In einem zweiten Schritt werden mehrere Arbeitsziele verfolgt:

1. Die Messmethode soll an die faseroptischen Komponenten gekoppelt werden, die im Rahmen von CEC vom Institut für Verbrennung und Gasdynamik (IVG) der Universität Duisburg-Essen entwickelt werden. Dazu wurden Anforderungen an beide Technologien gemeinsam erarbeitet und die Machbarkeit der Kopplung geprüft und bewertet.
2. Die Messmethodik wurde bis zur Anwendungsreife entwickelt. Informationen über benötigte Geräte und durchzuführende Verfahren wurden zusammengestellt und die Auswertemethodik detailliert dokumentiert.

1.3 Projektrahmenbedingungen

Die leistungsfähigste und effizienteste Gasturbine der Welt wurde 2008 vom Siemens in Irsching in Betrieb genommen. 2011 erreichte sie im kombinierten Gas- und Dampfzyklus einen Wirkungsgrad von 60,75 %. Die SGT5-8000H stellt derzeit nicht nur den Weltrekord an Kraftwerkseffizienz, sondern ist auch der Technologieführer in der Gasturbinentechnologie.

Die Temperaturbelastung von Brennkammerwänden moderner Gasturbinen reicht bis 1620 – 1670 K; zukünftig werden für Gasturbinen maximierter Effizienz bis zu 1770 K in Betracht gezogen. Um die benötigte Kühlluftmengen und die Wärmeverluste in den Brennkammern zu minimieren und damit die Effizienz des Brennstoffeinsatzes zu steigern, müssen die Oberflächen mit hochtemperaturfesten Materialien ausgekleidet oder beschichtet werden (TBC-Beschichtung) oder aus diesen Stoffen hergestellt werden.

1.3.1 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens

Neben klassischen Methoden zur punktuellen Messung der Wandtemperaturen dieser Komponenten, etwa mittels Thermoelementen, existieren rein optische Methoden, die kontaktfrei arbeiten und prinzipiell auch Informationen über flächige Temperaturverteilungen liefern. Thermometrie mittels thermographischer Phosphore ist eine gering intrusive Methode im Bereich der berührungslosen Temperaturmessung an Oberflächen. Thermographische Phosphore sind eine Stoffgruppe von keramischen Materialien, die mit seltenen Erden oder Übergangsmetallen dotiert werden. Die Phosphoreszenz dieser Stoffe ist temperaturabhängig; sie werden mit UV Laserpulsen zur Lichtemission angeregt. Die Temperaturinformation erhält man z.B. aus der Abklingzeit oder aus dem Intensitätsverhältnis von zwei Linien.[1, 2] Die höchste Genauigkeit in der Bestimmung der Temperatur erreicht man, indem man die Temperaturabhängigkeit der Abklingzeit τ der Phosphoreszenz nach Anregung durch einen Lichtpuls nutzt.

Zur Bestimmung der Oberflächentemperatur muss der phosphoreszierende Leuchtstoff auf das Substrat aufgetragen werden. Hierfür existieren verschiedene Verfahren. Die einfachste Möglichkeit besteht darin, eine

Suspension aus Leuchtstoff und Binder dünnsschichtig auf das Substrat aufzutragen und auszuheizen. Es sind ebenfalls bereits Phosphore direkt in die TBC-Beschichtung eingebettet worden [3, 4]. Die beschichtete Oberfläche wird dann mit kurzen Laserpulsen im UV-Bereich bestrahlt und damit die Phosphoreszenz angeregt. Die emittierte Phosphoreszenz wird mit hoher zeitlicher Auflösung mit einem Detektor (z.B. einem Photoelektronenvervielfacher) gemessen. Die Abklingzeit τ der Phosphoreszenz hängt sehr empfindlich von der Oberflächentemperatur T ab und kann somit zur Temperaturbestimmung genutzt werden.

Dieses Messverfahren wurde bei DLR-VT und in anderen Instituten erfolgreich in Flammenumgebungen eingesetzt und ist gut zur Messung von Oberflächentemperaturen geeignet. Im Projekt Limousine (EU-Projekt, Marie Curie Initial Training Networks, FP7-PEOPLE-2007-1-1-ITN) wurden am Institut instationäre Vorgänge des Wandwärmübergangs untersucht. Zur Messung auch schnell veränderlicher Prozesse und deren Auswirkungen auf die Veränderung der Oberflächentemperaturen wurden thermographische Phosphore eingesetzt. Für den dort notwendigen Temperaturbereich wurden erfolgreich Kalibrationen und Messungen durchgeführt.

Für die Anwendung in geschlossenen Gasturbinenbrennkammern bei hohem Druck, großen thermischen Leistungen und eingeschränktem optischen Zugang muss die Methode adaptiert, getestet und validiert werden. Für das im Rahmen des CEC Projekts geforderte Anwendungsgebiet bis 1700 K waren Materialien bekannt, jedoch sind bisher nur wenige Messungen durchgeführt worden und entsprechende Methoden nicht zur Anwendungsreife entwickelt. Bisherige Anwendungen in Gasturbinen nutzten eine Anregung des Phosphors mit einem Laser im Freistrahl [5, 6], welches allerdings bei der geplanten Anwendung am CEC durch den begrenzten optischen Aufbau nicht möglich ist. Hier muss Anregung und Detektion über eine Faseroptik erfolgen. Das in Phase 1 des CEC Gesamtprojekts im Rahmen der abbildenden Chemilumineszenzmessungen entwickelte Prinzip der optischen Zugänge in Form flexibler Faserbündel soll hier herangezogen werden und zur Nutzung der thermographischen Phosphore adaptiert werden. Faserbasierte Messtechniken (den aufgezeigten Anforderungen unterliegend) waren bisher nicht zur Anwendungsreife entwickelt. In der Literatur wurden faserbasierte optische Diagnostiksysteme vorwiegend für biologische und medizinische Anwendungen beschrieben. Beispiele für den Bereich der Verbrennungsmesstechnik konzentrierten sich weitgehend auf mikrooptische Systeme zur Detektion von natürlicher Lichtemission aus dem Verbrennungsvorgang oder für Absorptionsmessungen.

1.3.2 Planung und Ablauf des Vorhabens

In dem Vorhaben sollten im wesentlichen zwei Arbeitsziele erreicht werden: Die Auswahl und Erprobung thermographischer Phosphore bis 1700 K und die Adaption des Messverfahrens für faseroptische Anwendungen (siehe Abschnitt 1.2). In beiden Arbeitsschritten war eine Zusammenarbeit mit Dritten notwendig, wie in 1.3.3 dargelegt. Hieraus ergab sich folgende Gliederung für das Vorhaben:

- 2C.100: Thermographische Phosphore bis 1700 K
- 2C.200: Adaption des Messverfahrens für faseroptische Anwendungen
- 2C.300: Projektmanagement, Berichte

Die Pakete 2C.100 und 2C.200 bauen prinzipiell aufeinander auf. Für einen koordinierten Ablauf der gemeinsamen Arbeiten mit dem Forschungspartner Institut für Verbrennung und Gasdynamik (IVG) der Universität Duisburg-Essen war es jedoch notwendig das Arbeitspaket 2C.210 gegenüber der ursprünglichen Planung vorzuziehen und bereits früh die Randbedingungen für die faseroptische Sonde auszutauschen.

Im Arbeitspaket 2C.100 wurden zunächst die Anforderungen an das Messverfahren festgelegt. Hierfür wurden von Siemens Informationen zu der TBC Schicht und dem erwarteten Temperaturbereich (1000 – 1700 K mit dem Hauptaugenmerk auf 1450 – 1550 K) zur Verfügung gestellt.

Durch Literaturrecherche wurden mögliche Phosphormaterialien für den angestrebten Temperaturbereich ausgewählt und Proben beschafft. Zur Optimierung der Lichtausbeute wurden von ausgewählten Phosphoren Proben mit verschiedenen Dotierungskonzentrationen getestet. Zum Aufbringen der Phosphore auf die Oberfläche

wurden mögliche Hochtemperaturbinder ausgewählt und getestet. Der hohe Temperaturbereich erforderte die Beschaffung eines neuen Hochtemperaturofens. Dieser wurde in Betrieb genommen und der optische Aufbau für den Test der Phosphore adaptiert.

Nach Auswahl und Test geeigneter Phosphore und Binder im Ofen wurden Versuche unter Hochdruck-Flammenbedingungen (Arbeitspaket 2C.130) am Prüfstand HBK-S durchgeführt. Für den angestrebten Temperaturbereich von 1000 – 1700K konnten somit erfolgreich Wandtemperaturen unter Hochdruck-Flammenbedingungen bestimmt werden. Um weitere Tests mit dem Phosphor YAG:Eu durchführen zu können, wurden diese mit dem Faseroptik-Test von Arbeitspaket 2C.220 kombiniert, so dass es insgesamt zu keiner Verzögerung kam.

In einem weiteren Schritt wurde die faseroptische Adaption des Messsystems umgesetzt (2C.220). Hierbei erfolgte ein enger Austausch mit dem IVG der Universität Duisburg-Essen. Der Fokus am IVG lag hierbei in der Fasereinkopplung des Laserstrahls. Am Institut VT wurden mit den somit gewonnen Randbedingungen Tests mit einem Faseroptik-Prototypen durchgeführt. Die Tests erfolgten wiederum im Hochtemperaturofen und am HBK-S während Versuchen für das Teilprojekt 1.4/1D *Entwicklung von Brennstoffdüsen für erweiterte Brennstoffstabilität - Charakterisierung des Verbrennungsystems im Labormaßstab*.

Im Vorhaben 2C wurden 2 Meilensteine gesetzt und erreicht:

- 2C.MS1 Bewertung der bisherigen Ergebnisse im Hinblick auf die Ziele des Projektes abgeschlossen
- 2C.MS2 Adaption Messverfahren durchgeführt

Der Zeitplan des Vorhabens ist in Abbildung 1.1 dargestellt.

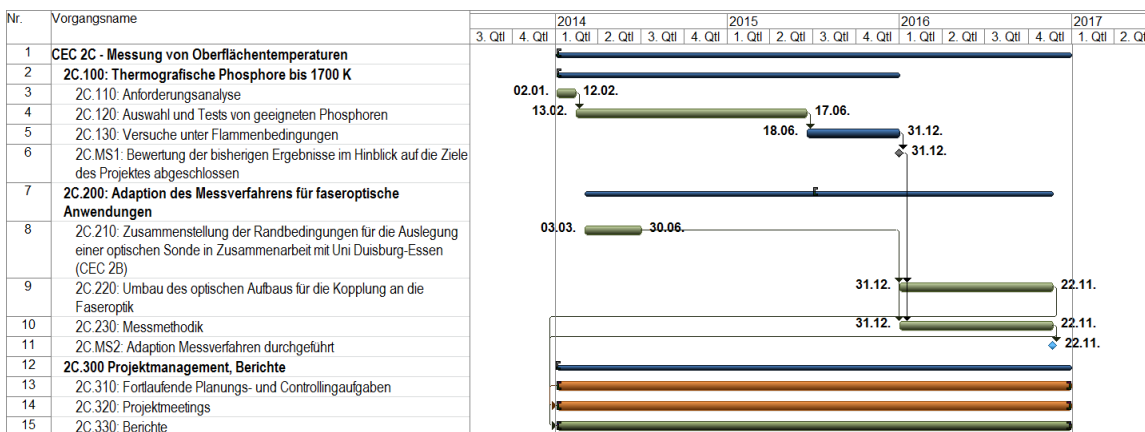


Abbildung 1.1: Projektzeitplan

1.3.3 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Der Antragsteller DLR Institut für Verbrennungstechnik arbeitete im Rahmen des hier beschriebenen Vorhabens *Anwendung thermographischer Phosphore zur Oberflächentemperaturmessung* in den folgenden Punkten eng mit dem Institut für Verbrennung und Gasdynamik (IVG) der Universität Duisburg-Essen zusammen: Spätere Messungen mit Phosphoren am CEC sollen die von der Uni Duisburg-Essen entwickelten faseroptischen Komponenten nutzen (Teilprojekt CEC 2B: *Entwicklung faseroptischer Messmethoden zur Messung von Wandtemperaturen und Untersuchung von Simulationsmethoden zur Berechnung hochfrequenter Brennkammer-Schwingungen*, Förderkennzeichen 03ET7011L). Informationen über benötigte Frontoptiken und die Zuführung des Lasers durch eine Glasfaser wurden ausgetauscht; dabei wurden Brennweiten, Sichtwinkel, Messfeldgrößen

und Grenzen der durch die Faser übertragbaren Anregungsleistung ermittelt. Das IVG der Uni Duisburg-Essen stellt für spätere Tests am CEC (außerhalb des Rahmens des beantragten Vorhabens) die erforderlichen Glasfasern und Frontoptiken zur Verfügung.

DLR VT arbeitete mit Siemens im Bereich der Brennkammerwandmaterialien zusammen. Eingesetzte Werkstoffe wurden benannt und Probestücke von Siemens bereitgestellt. Diese wurden in Kalibrationsexperimenten eingesetzt. Zudem wurde ein Einbringen der Phosphore in den Beschichtungsvorgang der TBC-Schicht geprüft. Während der Anforderungsanalyse wurden Informationen zu den geforderten Rand- und Testbedingungen ausgetauscht.

**CEC Phosphor
Schlussbericht
Teil II

Sachbericht**

2 | Einleitung

Durch die Energiewende steigt der Anteil erneuerbarer Energiequellen an der Stromerzeugung mit teilweise stark fluktuierender Leistung. Durch die resultierende steigende Komplexität des Marktes für Stromerzeugung ist eine Erhöhung der Effizienz, sowie eine erhöhte Last- und Brennstoffflexibilität von modernen Gasturbinen notwendig. Angestrebt wird ein möglicher Betrieb der Gasturbine bei 20 % des Auslegungspunktes in Volllast. Gleichzeitig müssen über den gesamten Betriebsbereich niedrige CO und NO_x Emissionen erzielt werden. Die geringeren Temperaturen im Teillastbetrieb führen jedoch oft zu erhöhten CO Emissionen. Es müssen daher Verbrennungstechnologien entwickelt werden, die sowohl ein hohes Maß an Flexibilität, als auch eine hohe Effizienz bei geringen Schadstoffemissionen bieten.

Durch die hohen Temperaturen in einer hocheffizienten Gasturbine sind vor allem die Wände starken Belastungen ausgesetzt. Daher sind die Wände entweder mit einer schützenden Schicht versehen (engl. *thermal barrier coating*, TBC) oder bestehen aus einer feuerfesten Keramik. Zudem ist eine Kühlung stark belasteter Komponenten notwendig. Eine Reduktion der Kühlluft hat direkt zwei positive Aspekte. Zum einen muss dem Verdichter weniger Luft für die Kühlung entnommen werden, so dass sich eine direkte Erhöhung der Effizienz ergibt. Zum anderen gibt es weniger kalte, wandnahe Zonen, welche zu einer erhöhten CO Emission führen können.

In dieser Hinsicht ist eine genaue Kenntnis der Wandtemperatur von entscheidender Bedeutung. Das vorliegende Projekt liefert hierfür einen wichtigen Beitrag, indem ein Messsystem für den relevanten Temperaturbereich entwickelt und getestet wurde. Das Messprinzip nutzt die Temperaturabhängigkeit des Abklingverhaltens phosphoreszierender Leuchtstoffe aus. Es wurden für den relevanten Temperaturbereich zwischen 1000 – 1700 K daher geeignete thermographische Phosphore ausgewählt, getestet und schließlich unter Flammenbedingungen eingesetzt. Zudem wurde durch Adaption auf optische Fasern ein Einsatz des Messsystems am Gasturbinenprüfstand CEC vorbereitet.

2.1 Allgemeine Zielsetzung

Ein wichtiger Parameter zur Erhöhung der Effizienz einer Gasturbine ist die Reduktion der Kühlluft. Gleichzeitig können wandnahe, kalte Zonen vermieden werden, welche zu erhöhten CO Emissionen führen können. Eine wichtige Größe um dies zu erreichen ist daher eine präzise Bestimmung der Wandtemperatur. Klassische Verfahren haben den Nachteil nicht berührungslos zu sein (Thermoelemente) oder keine Messwerte in Echtzeit (Thermofarben) liefern zu können. Thermographische Phosphore bieten eine Alternative um Wandtemperaturen mit hoher Präzision in Echtzeit bestimmen zu können.

In diesem Vorhaben wurde ein Verfahren zur Bestimmung von Wandtemperaturen bis 1700 K entwickelt und hinsichtlich einer möglichen Anwendung am Gasturbinenprüfstand CEC untersucht. Hierfür wurden geeignete Phosphore identifiziert und chemische Binder zur Auftragung der Phosphore ausgewählt und getestet. Abschließend wurde die Möglichkeit einer faserbasierten Umsetzung des Messverfahrens untersucht, welches einen Einsatz am CEC ermöglicht.

2.2 Wissenschaftliche und technische Ziele

Ziel des Vorhabens war die Entwicklung und Erprobung eines Messsystems von Wandtemperaturen bis 1700 K unter für Gasturbinen relevanten Bedingungen. Das Messprinzip nutzt die Temperaturabhängigkeit der Abklingzeit sogenannter thermographischer Phosphore aus. Es sollten daher folgende technische und wissenschaftliche Ziele erreicht werden.

- Auswahl und Test geeigneter Phosphore bis 1700 K im Labormaßstab und Test des Messsystems unter Flammenbedingungen
- Adaption des Messverfahrens für faseroptische Anwendungen

Es wurden daher zunächst durch Literaturrecherche mögliche Phosphore ausgewählt. Diese Phosphore wurden im Labor unter kontrollierten Bedingungen in einem Ofen getestet. Hierfür mussten zunächst die entsprechenden experimentellen Voraussetzungen geschaffen werden. Für die Messung von Wandtemperaturen ist ein Aufbringen des Phosphors auf die Wand notwendig. Es wurden Binder getestet und geeignete Kandidaten für die Tests unter Flammenbedingungen ausgewählt.

Die Tests unter Hochdruck-Flammenbedingungen erfolgten am HBK-S während laufender Experimente des Teilprojekts 1.4/1D *Entwicklung von Brennstoffdüsen für erweiterte Brennstoffstabilität - Charakterisierung des Verbrennungssystems im Labormaßstab*. Neben Messungen auf einer keramischen Probe wurden auch Messungen auf den Quarz-Brennkammerwänden durchgeführt.

Die Adaption des Messverfahrens für faseroptische Anwendungen erfolgte in Zusammenarbeit mit dem IVG der Universität Duisburg-Essen. Hierfür wurden die Randbedingungen (Laserenergie, Wellenlängen, Dimensionierung der Optiken) ausgetauscht. Ein entsprechender Test des faserbasierten Detektionssystems erfolgte ebenfalls am HBK-S in Stuttgart.

2.3 Aufbau des Berichts

Die wissenschaftlichen und technischen Ergebnisse werden in Kapitel 3 vorgestellt. Das Kapitel ist dabei in vier Abschnitte gegliedert. In Abschnitt 3.1 werden die verwendeten experimentellen Aufbauten sowie die Auswertungsroutinen dargelegt. Anschließend erfolgen die Ergebnisse der Auswahl und des Tests von Phosphoren bis 1700 K im Labormaßstab (Abschnitt 3.2). In Abschnitt 3.3 werden die Messungen unter Flammenbedingungen vorgestellt. Abschließend werden die Ergebnisse der Adaption des Messverfahrens auf eine Faseroptik (Abschnitt 3.4) gezeigt. Kapitel 4 fasst die Ergebnisse des Berichts im Hinblick auf die Vorhabensziele zusammen und gibt einen Ausblick für weitere Arbeiten.

3 Ergebnisse

3.1 Experimenteller Aufbau und Datenauswertung

Im folgenden werden die verwendeten experimentellen Aufbauten und Messtechniken vorgestellt und die Methoden zur Datenauswertung dargelegt.

3.1.1 Messprinzip und Datenauswertung

Wird ein Atom oder Molekül mit einem Laserpuls angeregt, so kann dieser unter Emission eines Photons in den Grundzustand zurückkehren. Dieser Prozess wird als Laserinduzierte-Fluoreszenz bezeichnet. Ist der Übergang in den Grundzustand quantenmechanisch verboten, findet dieser auf einer längeren Zeitskala statt und der Vorgang wird als Phosphoreszenz bezeichnet. Während Fluoreszenz eine Dauer von einigen Nanosekunden aufweist, findet Phosphoreszenz typischerweise im Zeitbereich von Mikro- oder Millisekunden statt. Zusätzlich kann es zu einem strahlungslosen Übergang in den Grundzustand kommen, sogenanntes Quenching.

Thermographische Phosphore bestehen üblicherweise aus einem keramischen Host-Material, welches mit einer geringen Menge von Übergangsmetall oder Seltenen Erden dotiert sind. Diese sind verantwortlich für die Phosphoreszenz. Je nach Temperatur und Lage der Energieniveaus können Energietransferprozesse stattfinden, welche die Dauer der Phosphoreszenz beeinflussen. Bei sogenannten thermographischen Phosphoren kommt es ab einer bestimmten Temperatur zum Quenching der Phosphoreszenz, welches zu einer Verkürzung der Lebensdauer führt. Mit steigender Temperatur verkürzt sich die Abklingzeit immer mehr, so dass diese als Indikator für die Temperatur genutzt werden kann. Die genauen Energietransferprozesse sind dabei bei jedem Phosphor unterschiedlich und auch abhängig vom Host-Material.

Zur Bestimmung der Abklingzeit der Phosphoreszenz muss das exponentielle Abklingensignal analysiert werden. Hierfür existieren mehrere Verfahren. Einen guten Überblick gibt Fuhrmann *et.al.* [7]. Die Abklingkurve kann im einfachsten Fall mathematisch beschrieben werden durch

$$I(t) = o + A \cdot e^{-t/\tau} \quad (3.1)$$

mit dem Signal I zum Zeitpunkt t , dem offset o , der Amplitude A und der Abklingzeit τ . In dieser Arbeit werden im wesentlichen zwei Verfahren eingesetzt. Ein sehr schnelles Verfahren verwendet die lineare Regression der Summe (LRS) um die Abklingzeit über ein einfaches lineares Gleichungssystem zu ermitteln.[8, 9] Dieser Ansatz wurde in dieser Arbeit im Wesentlichen zur schnellen Bestimmung von Startwerten eingesetzt. Die Anpassung erfolgte anschließend durch nichtlineare Anpassung mit einem Levenberg-Marquardt (LM) [10, 11] Algorithmus. Durch den iterativen Charakter des Optimierungsprozesses ist dieser Ansatz allerdings in etwa um den Faktor 100 langsamer als die LRS-Methode, bietet aber mehr Flexibilität beispielsweise bei der Wichtung von Messpunkten und dem Setzen von Parametergrenzen bei der Anpassung. Auch ist die Genauigkeit etwas höher. Der offset wird vor der Anpassung aus dem kurzen Zeitfenster direkt vor dem Beginn der Abklingkurve ermittelt. Bei der Anpassung wird der offset nicht angepasst, sondern nur Abklingzeit τ und Amplitude A . Eine gleichzeitige Anpassung des offsets führt zu einer höheren Standardabweichung der ermittelten Abklingzeit, da die Anzahl der Anpassungsparameter steigt und ist daher nicht empfehlenswert.

In den meisten Fällen ist die Abklingkurve der Phosphoreszenz durch komplizierte Energietransferprozesse jedoch nicht monoexponentiell, sondern multiexponentiell. Bei einer multiexponentiellen Anpassung steigt die

Anzahl der freien Parameter allerdings stark an, so dass im Allgemeinen keine Verbesserung im Vergleich zu einer einfachen mono-exponentiellen Anpassung erzielt werden kann. Wird eine mono-exponentielle Anpassung verwendet hängt die ermittelte Abklingzeit auch vom Anpassungsfenster ab, d.h. der Bereich der Abklingkurve, welcher angepasst wurde. Der Beginn der Abklingkurve ist oftmals von schnellen Prozessen und Laserstreulicht überlagert und sollte daher nicht mit angepasst werden. Im hinteren Bereich der Abklingkurve wiederum ist das Signal-zu-Rausch Verhältnis niedrig und sollte daher ebenfalls ausgeklammert werden.

Bei schwach ausgeprägten multiexponentiellen Verhalten kann das Anpassungsfenster als Zeitbereich angegeben werden, bei dem die Intensität auf einen gewissen Prozentsatz des Maximalwertes abgesunken ist (beispielsweise zwischen 60 – 2 % der Amplitude). Dieser Ansatz wird beispielsweise oft für Cavity Ring-down Spektroskopie verwendet.[12]

Ist die Abklingkurve stark multiexponentiell geprägt bietet sich ein iteratives Verfahren von Brübach *et.al.* [13] an. In diesem Fall wird das Anpassungsfenster als vielfaches der Abklingzeit τ definiert. Konkret bedeutet dies, dass zunächst ein Startwert für τ geraten werden muss. Hieraus ergibt sich ein Zeitfenster für die Anpassung ($t_{\text{Start}} = c1 \cdot \tau$; $t_{\text{Ende}} = c2 \cdot \tau$). Der in diesem Fenster ermittelte Wert für τ dient als Wert zur Bestimmung des Anpassungsfensters für den nächsten Durchlauf. Nach einigen Durchläufen (typischerweise 3-5) konvergiert die Anpassung auf einen Wert für τ . Nachteil der Methode ist jedoch, dass die Anpassung länger dauert, da das Anpassungsfenster iterativ angepasst werden muss. Gerade wenn der Anfangsbereich von einem sehr kurzen, starken Signal überlagert ist (z.B. Laserstreulicht oder Fluoreszenz), welches oft der Fall ist, bietet sich dieses Verfahren an, da es deutlich robuster ist. Für das Zeitfenster haben sich Werte von $c1 = 0,4-1$ und $c2 = 2-3$ bewährt. In Abbildung 3.1 a ist eine Abklingkurve beispielhaft dargestellt.

Da die bestimmte Abklingzeit neben der Art des Phosphors und der Temperatur auch von anderen Faktoren abhängig ist, wie z.B. der Laserenergie und der Wahl der oben genannten Auswertungsroutine, ist eine Kalibration notwendig. Hierfür wird der Phosphor in einen Ofen bei bekannter Temperatur gegeben und bei ansonsten möglichst gleichen Bedingungen, wie im späteren Experiment, das Abklingverhalten untersucht. Durch Auftragung der so bestimmten Abklingzeiten kann eine Kalibrierkurve, wie in Abbildung 3.1 b beispielhaft gezeigt, erhalten werden. An diese kann ein Polynom angepasst werden, welches eine einfache Umrechnung der Abklingzeit in Temperatur ermöglicht.

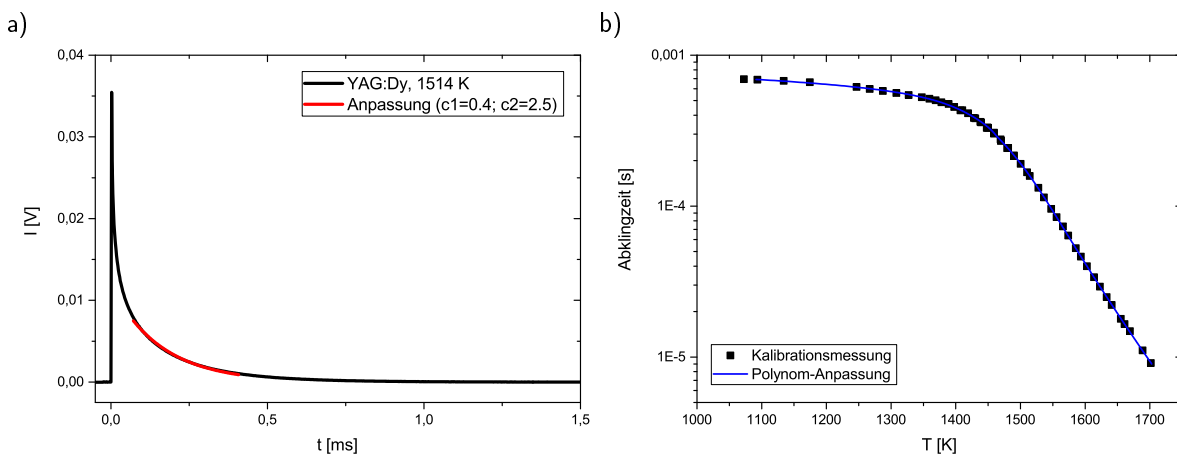


Abbildung 3.1: Abklingkurve und exponentielle Anpassung von YAG:Dy bei 1514 K (a). Kalibrationsdatensatz für YAG:Dy mit Polynom-Anpassung (b).

Neben der Abklingzeit kann bei einigen Phosphoren auch das Intensitätsverhältnis zweier Emissionslinien verwendet werden. Ursache hierfür ist die temperaturabhängige Besetzung verschiedener Energieniveaus, welches im Temperaturgleichgewicht durch die Boltzmann-Verteilung gegeben ist. Der mit dieser Methode zugängliche Temperaturbereich kann sich von der Abklingzeitmethode unterscheiden. Wie bei der Abklingzeitmethode muss zur Bestimmung der Temperatur zunächst eine Kalibrationsmessung unter definierten Bedingungen in

einem Ofen erfolgen. Nachteil dieser Methode ist die geringere Sensitivität und damit geringere Genauigkeit der Messmethode. Darüber hinaus ist die Methode anfälliger für systematische Messfehler.

3.1.2 Laser- und Detektionssystem

Für die Anregung der untersuchten Phosphore wurde ein Nd:YAG Laser eingesetzt (Innolas GmbH, Spitlight600, 15 Hz). Zur Erzeugung von UV-Licht wurde die Fundamentale des Lasers (1064 nm) frequenzverdrei- bzw. vierfacht um so Laserlicht bei 355 bzw. 266 nm zu erzeugen. Der Laseraufbau wurde dabei so gestaltet, dass beide Wellenlängen gleichzeitig erzeugt werden können. Je nach Phosphor ist dadurch ein schneller Wechsel zur optimalen Anregungswellenlänge möglich (siehe Abb. 3.2 I). Über Lochblenden wird der Laserstrahl auf eine Größe von üblicherweise 1,5 mm eingestellt.

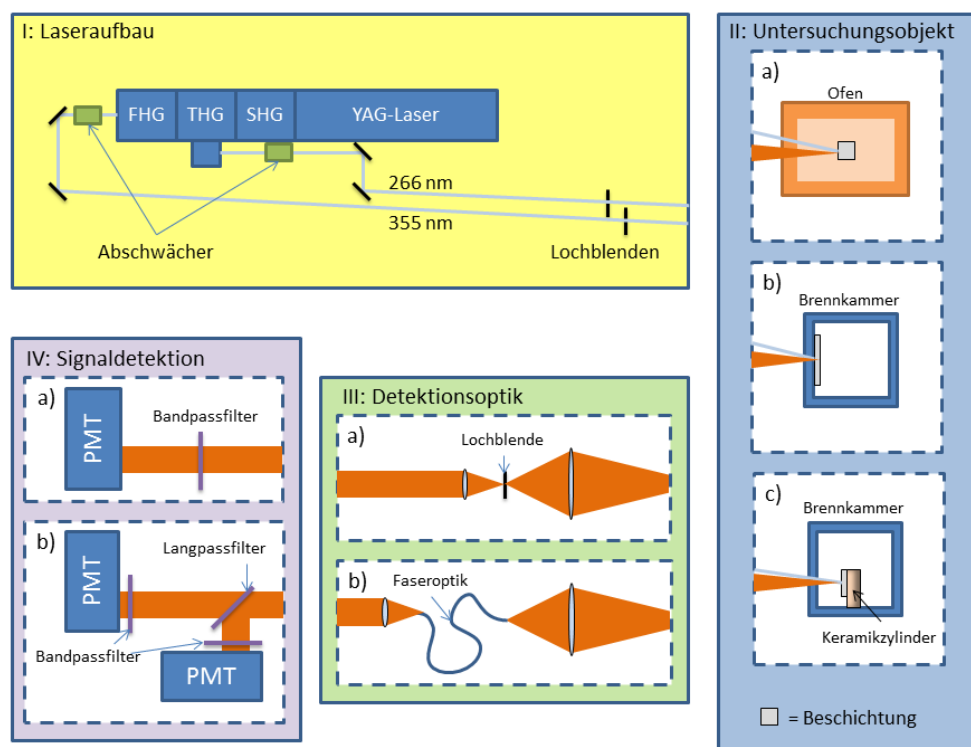


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des verwendeten experimentellen Aufbaus. Die Anregung erfolgt mit einem Lasersystem (I) wahlweise bei 355 nm oder 266 nm. Der Phosphor wird wahlweise als Probe im Hochtemperaturofen (II a), Beschichtung auf einer Brennkammerwand (II b) oder beschichteter Keramikzylinder in der Brennkammer (II c) angeregt. Als Probe im Ofen können sowohl beschichtete Substrate als auch reines Pulver eingesetzt werden (siehe Abschnitt 3.1.3). Die Brennkammer wird in Abschnitt 3.1.4 erläutert. Die Phosphoreszenz wird mit einer Detektionsoptik im Freistrah (II a) oder faserbasiert (III b) eingesammelt. Die Signaldetektion erfolgt entweder direkt mit einem Photoelektronenvervielfacher (PMT) hinter einem entsprechenden Bandpassfilter (IV a), oder das Signal wird zur Bestimmung des Intensitätsverhältnisses bei unterschiedlichen Detektionswellenlängen über einen dichroitischen Langpassfilter aufgeteilt und mit zwei Photoelektronenvervielfachern detektiert (IV b).

Für die Detektion der Phosphoreszenz kamen im wesentlichen zwei Aufbauten zum Einsatz. Für die Detektion im Freistrahlaufbau wurde das Licht mit einer Sammellinse (Durchmesser $d=50\text{ mm}$, Brennweite $f=100\text{ mm}$) auf eine Blende ($d=300\text{ }\mu\text{m}$) abgebildet und mit einer zweiten Linse ($d=25\text{ mm}$, $f=15\text{ mm}$) kollimiert. Die Blende dient der Verkleinerung des Detektionsvolumens um die Detektion von unerwünschten Licht (im wesentlichen Schwarzkörperstrahlung) zu minimieren (siehe Abb. 3.2 IIIa).

Darüberhinaus wurde ein Aufbau mit einer lichtleiterbasierten Detektion eingesetzt (siehe Abb. 3.2 IIIb). In diesem Fall wird das Phosphoreszenzlicht mit einer einzelnen Linse (plankonvex, $f=50\text{ mm}$, $d=25\text{ mm}$) in einen Lichtleiter (Kerndurchmesser $1000\text{ }\mu\text{m}$, Länge 2 m) eingekoppelt. Die Rekollimation erfolgt mit einer asphärischen Linse ($f=20,1\text{ mm}$, $d=25\text{ mm}$).

Das kollimierte Licht passiert einen Langpassfilter (GG400 Farbglasfilter oder dielektrischer Filter FELH0400, Thorlabs GmbH) und Bandpassfilter (KG3 Farbglasfilter, Transmission $315\text{--}710\text{ nm}$) um Wärmestrahlung zu minimieren. Die Detektion erfolgt mit einem Photoelektronenvervielfacher¹ (Hamamatsu, R3896) hinter einem schmalen Bandpassfilter (Bandbreite typischerweise 10 nm) (siehe Abb. 3.2 IV). Die Wahl des Bandpassfilters erfolgt passend zum Emissionsspektrum des jeweiligen Phosphors. Tabelle 3.1 in Abschnitt 3.2 gibt einen Überblick über die verwendeten Phosphore und die entsprechenden Anregungs- und Emissionswellenlängen.

Das Signal des PMTs wurde mit einem Oszilloskop aufgezeichnet (Agilent, DSO7034B, 350 MHz), auf einen PC übertragen und dort mit einem LabVIEW Programm aufgezeichnet und abgespeichert. Das Programm ermöglicht die Datenauswertung in Echtzeit, so dass bei vorhandener Kalibrationsdatei für den entsprechenden Phosphor direkt die Temperaturen angezeigt werden können.

3.1.3 Hochtemperaturofen

Für Kalibrationsmessungen und Test der thermographischen Phosphore wurde ein Hochtemperatur-Kammerofen (Boldt Wärmetechnik, BVP 10/16) eingesetzt. Die Maximaltemperatur des Ofens beträgt $1600\text{ }^\circ\text{C}$. Der Ofen ist mit einem optischen Zugang (Durchmesser 50 mm) ausgestattet um optische Messungen an den Phosphoren zu ermöglichen.

¹engl. *photomultiplier tube*, PMT

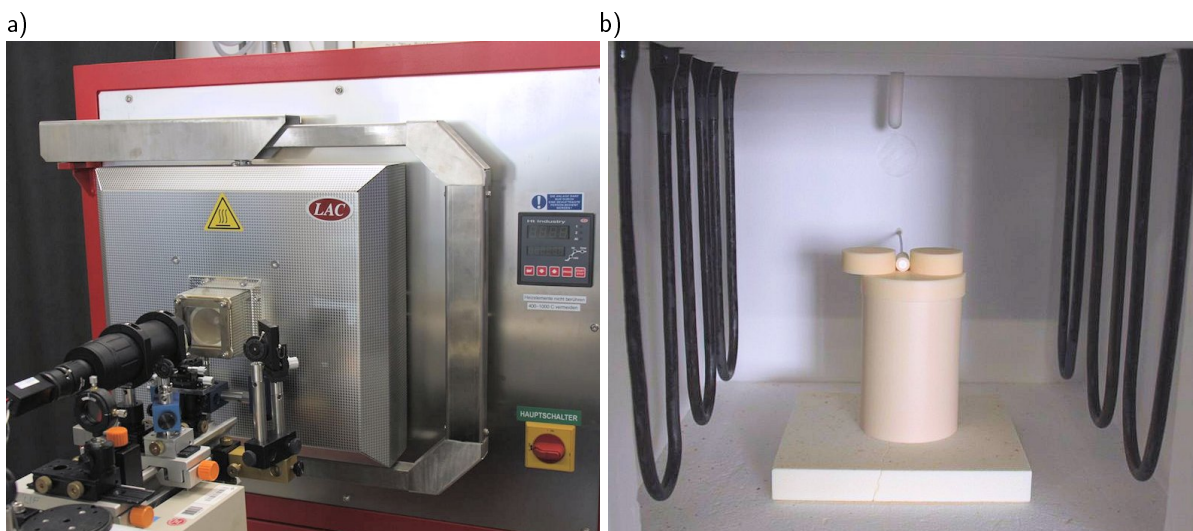


Abbildung 3.3: Hochtemperaturofen mit optischem Zugang und Detektionsoptik (a). Phosphorprobe im Ofen (b)

Zur Bestimmung der Temperatur des Phosphors im Ofen wurde ein Typ B Thermoelement verwendet. Beschichtete Substrate wurden mittig in den Ofen gestellt und das Thermoelement möglichst nah an der Probe platziert. Für Messungen an Phosphorpulver wurde dieses in ein Aluminiumoxidröhrchen gefüllt um so eine Pille mit 4 mm Durchmesser und ca. 1 mm Tiefe zu erhalten. Das Thermoelement wurde in diesem Fall rückseitig in das Röhrchen gesteckt bis es Kontakt zum Pulver hat.

3.1.4 Hochdruckprüfstand

Untersuchungen unter Flammenbedingungen erfolgten am Hochdruckprüfstand HBK-S in Stuttgart. Eine detaillierte Beschreibung des Prüfstands findet sich im Schlussbericht zum Teilprojekt *FLOX Wobbe, Entwicklung von Brennstoffdüsen für erweiterte Brennstoffflexibilität - Charakterisierung des Verbrennungssystems im Labormaßstab*. An dieser Stelle soll nur eine kurze Übersicht erfolgen.

Der Prüfstand ist für die Untersuchung von Brennern unter Gasturbinenbedingungen ausgelegt. Der Maximaldruck beträgt 40 bar und der maximale Luftmassenfluss 1,2 kg/s, welche auf bis zu 1000 K vorgeheizt werden kann. Herausstechendes Merkmal ist der große optische Zugang für optische Messtechnik. Auf vier Seiten können Druckfenster aus Quarz eingesetzt werden. Das erste hat eine Größe von 441x140 mm² und die folgenden zwei Zugänge betragen 160x140 mm². Der Versuchsträger wird in diese Druckkammer geschoben. In den vorgestellten Experimenten wies die Brennkammer eine Querschnittsfläche von 95x95 mm², bei einer Länge von 843 mm auf. Zur Bestimmung der Abgaszusammensetzung können Abgasproben mit Sonden aus der Brennkammer entnommen werden. Das gequenschte Abgas wird dann mit einem Abgasanalysestystem der Firma ABB analysiert.

Für die Wandtemperaturmessungen unter Flammenbedingungen wurden zwei Aufbauten verwendet. Zum Einen wurden Temperaturen auf einem Aluminiumoxid-Keramikzylinder (Friatec GmbH, Material Al₂O₃, Außendurchmesser 20 mm, Länge 41 mm) gemessen. Für die Halterung des Zylinders im Abgas des Brenners wurde der Zugang einer Abgassonde genutzt und entsprechend modifiziert. Als Halterung für den beschichteten Keramikzylinder diente ein ungekühltes Keramikrohr (Durchmesser 4 mm). Versuche mit einer wassergekühlten Halterung erwiesen sich als ungünstig, da es vermutlich durch den starken Temperaturgradienten zu Brüchen in der Keramik kam.

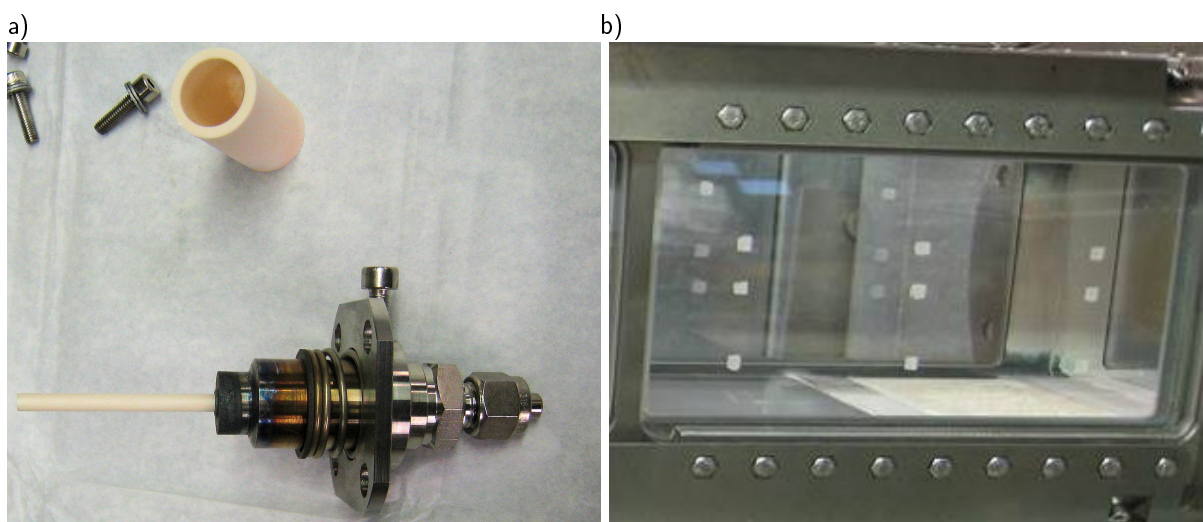


Abbildung 3.4: a): Halterung für das Keramikrohr im Hochdruckprüfstand HBK-S. b): Beschichtetes Brennkammerfenster am HBK-S. Die Beschichtung ist als weiße Punkte erkennbar.

Zum Anderen wurden die Brennkammerwände an ausgewählten Positionen beschichtet. Diese bestehen aus poliertem Quarzglas. Die Anregung der Phosphorschicht erfolgte in diesem Fall von der Rückseite, so dass Laserstrahl und Phosphoreszenz die eigentliche Brennkammer nicht passieren mussten. In Abbildung 3.4 sind Fotos der Keramikalterung und der beschichteten Brennkammerwand dargestellt.

3.1.5 Beschichtung

Zur Beschichtung eines Substrats mit dem Phosphor wurde das Phosphorpulver mit einem flüssigen Binder vermischt. Die Mischung wurde mit einer Luftsprühpistole (Badger 100, Düse L, Vordruck 2 bar) auf das Substrat gesprüht. Um die Homogenität der Beschichtung zu erhöhen und um die Schichtdicke besser kontrollieren zu können, wurden mehrere Schichten aufgetragen und nach jeder Schicht mit einer Heißluftpistole getrocknet. Nach der Beschichtung wurde das Substrat für eine Stunde bei 350 °C und eine weitere Stunde bei 1000 °C ausgeheizt.

Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde ein Schichtdickenmessgerät (Sauter, TE 1250-0.1 FN) verwendet. Die Genauigkeit beträgt ca. 5 µm. Das Messgerät kann Schichtdicken auf metallischen Substraten bestimmen. Bei Beschichtungen auf nichtmetallischen Substraten wurde daher ein Stück Stahlblech im gleichen Beschichtungsvorgang beschichtet. Die Schichtdicke wurde jeweils so eingestellt, dass sie etwa 20 µm beträgt. In früheren Studien wurde festgestellt, dass bis zu dieser Schichtdicke kein Unterschied in der Temperatur zwischen Vorder- und Rückseite festgestellt werden kann.[14]

3.2 Auswahl und Test von Phosphoren

Im Austausch mit dem Projektpartner Siemens wurde ein erwarteter Temperaturbereich von 1000–1700 K festgelegt. Um diesen Temperaturbereich abzudecken wurden in der Literatur mögliche geeignete Phosphore identifiziert. Neben Phosphoren wurden Binder getestet, welche sich zur Aufbringung der Phosphore auf die Brennkammerwand in dem gewünschten Temperaturbereich eignen.

Die ausgewählten Phosphore nutzen als Host-Material Yttrium-Aluminium-Granat (YAG, $Y_3Al_5O_{12}$). Dieses Material hat einen hohen Schmelzpunkt (1950 °C) und ist chemisch relativ inert, so dass es gut geeignet ist. Als besonders vielversprechend haben sich YAG:Eu und YAG:Tb für den Temperaturbereich von 1000–1400 K und YAG:Dy für den Bereich 1400 K–1700 K erwiesen. Im Falle von YAG:Dy ist zusätzlich die Intensitätsverhältnismethode für Temperaturen unterhalb von 1400 K möglich, so dass der mit diesem Phosphor nutzbare Temperaturbereich erweitert werden kann. Allerdings ist die Kalibrierkurve in diesem Fall nicht eindeutig, so dass zusätzlich beispielsweise die Abklingzeit benötigt wird. Einen Überblick über den mit den Phosphoren zugänglichen Temperaturbereich und die Emissionsspektren gibt Abbildung 3.5.

Die Emissionsspektren helfen bei der Wahl eines geeigneten Bandpassfilters. Die Spektren wurden mit einem Echelle Spektrometer (LLA Instruments GmbH, ESA 4000EV/i) aufgenommen. Für YAG:Dy bieten sich die beiden Linien bei 458 nm und 483 nm oder 497 nm an. Diese liegen zum Einen im blauen Spektralbereich und sind damit weniger durch Schwarzkörperstrahlung beeinflusst; Zum Anderen kann über das Intensitätsverhältnis die Temperatur bestimmt werden. YAG:Tb hat die stärkste Emissionslinie bei 543 nm. Alternativ kann auch die Bande bei 490 nm verwendet werden. Diese ist allerdings nur etwa halb so stark. YAG:Eu weist nur Emissionslinien im roten Spektralbereich auf. Die stärkste Linie liegt bei 614 nm.

Um den gesamten Temperaturbereich abzudecken ist es möglich YAG:Eu oder YAG:Tb mit YAG:Dy zu mischen und zusammen aufzutragen. Durch die Wahl der Anregungs- und Emissionswellenlänge kann der gewünschte Phosphor selektiv detektiert werden. Alternativ könnte mit YAG:Dy durch Kombination der Intensitätsverhältnis- mit der Abklingzeitmethode der Bereich von 1000–1700 K abgedeckt werden.

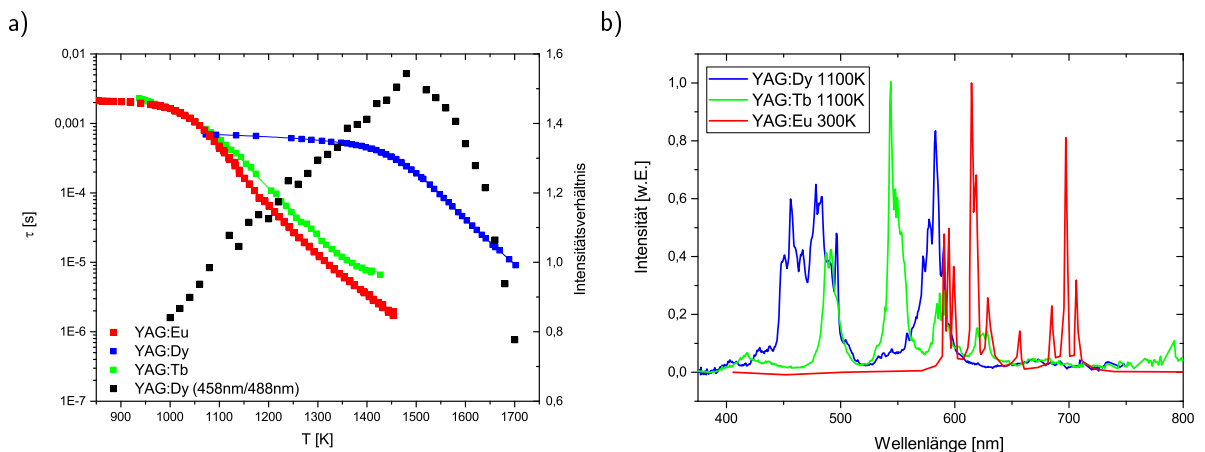


Abbildung 3.5: a): Ausgewählte Kalibrationskurven einiger untersuchter Phosphore. b): Ausgewählte Emissionsspektren der untersuchten Phosphore. Das Spektrum von YAG:Eu wurde der Literatur[15].

Bezeichnung	Hersteller	Anregung	Detektion
YAG:Dy	Phosphor Technology	355 nm	458 nm & 490 nm
YAG:Dy:Er	Phosphor Technology	355 nm	458 nm & 490 nm
YAG:Eu	Phosphor Technology	266 nm	614 nm
YAG:Tb	Leuchtstoffwerk	266 nm	543 nm

Tabelle 3.1: Untersuchte Phosphore und deren Anregungs- und Detektionswellenlängen.

3.2.1 YAG:Tb und YAG:Eu - Temperaturbereich 1000–1400 K

Einen großen Einfluss auf die Lichtausbeute des Phosphors hat die Dotierungskonzentration. Von YAG:Tb wurden Proben mit Dotierungskonzentrationen von 3 % (Phosphor Technology) und 5 %, 7,5 % und 10 % (Leuchtstoffwerk GmbH) untersucht. Eine Auftragung der Signalintensität gegen die Dotierungskonzentration zeigt einen praktisch linearen Anstieg der Intensität mit steigender Dotierungskonzentration (Abb. 3.6). Mit noch höheren Dotierungskonzentrationen könnte eventuell eine noch höhere Lichtausbeute erzielt werden. Ein Vergleich zwischen YAG:Eu und YAG:Tb zeigt ein etwas stärkeres Signal im Falle von YAG:Tb.

In Abbildung 3.6 sind Kalibrationskurven für die untersuchten Phosphore dargestellt. Es zeigt sich, dass mit steigender Tb-Konzentration die Abklingzeit bei gleicher Temperatur kürzer ist. Wahrscheinlich kommt es zu sogenannten Konzentrationsquenching, wie es auch in der Literatur in ähnlichen Substraten beschrieben wird[16].

Zusätzlich zu den Versuchen der Pulverproben wurden Messungen an beschichteten Substraten für die späteren Tests unter Flammenbedingungen durchgeführt. Neben Quarz wurde eine Aluminiumoxidkeramikprobe beschichtet (HPC-Binder, 0,1 g Phosphor / 1 ml Binder). Überraschend war der deutliche Unterschied der Kalibrationskurven auf Quarz im Vergleich zu den anderen beiden Kurven. Möglicherweise kommt es hier zu einer Beeinflussung des Phosphors durch das Substrat. Ein ähnlicher Effekt wurde von Pareja *et al.* [17] für Chrom-dotiertes Gadolinium-Gallium-Granat (GGG) beobachtet. Erklärt wurde dies durch eine mögliche Veränderung der atomaren Zusammensetzung der Schicht während des Beschichtungsprozesses (RF magnetron sputtering). Dies ist für das hier eingesetzte Beschichtungsverfahren mit Bindern jedoch nicht zu erwarten. Eventuell kommt es bei erhöhten Temperaturen zu Diffusionsprozessen, welche das aktive Zentrum des Phosphors beeinflussen. Eine ähnlicher Schluss wurde von Brübach *et al.* für $Mg_4FeO_6:Mn$ bei Beschichtungen auf Stahl gezogen.[18]

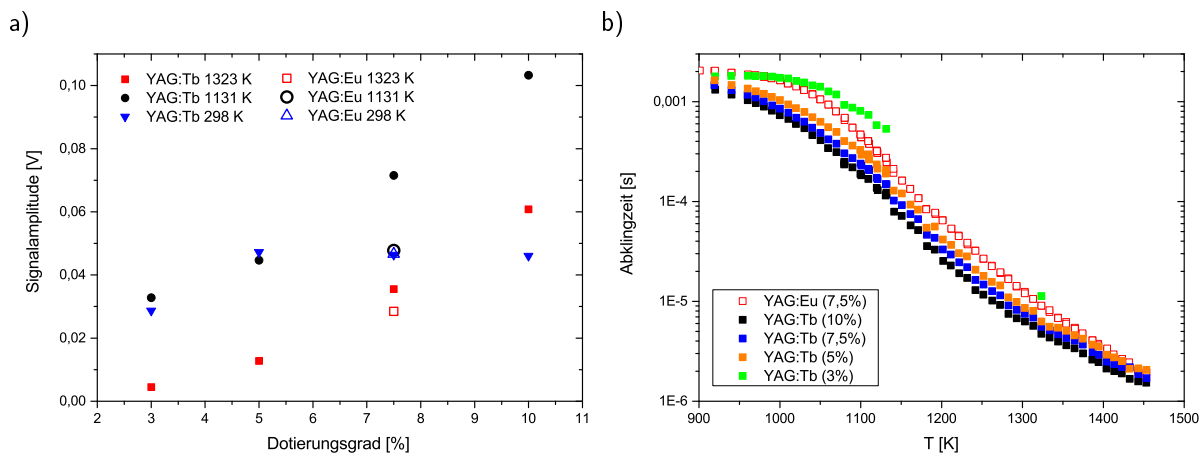


Abbildung 3.6: a): Signalintensität bei verschiedenen Dotierungskonzentrationen von YAG:Eu und YAG:Tb bei 1323, 1131 und 298 K. b): Kalibrationskurven der untersuchten Phosphore. Die Anregung erfolgte bei 266 nm mit 1 mJ Pulsenergie.

YAG:Eu deckt einen vergleichbaren Temperaturbereich ab, wie YAG:Tb. Mit diesem Phosphor wurden vergleichbare Untersuchungen durchgeführt. Im Gegensatz zu YAG:Tb zeigt sich hier kein Einfluss durch das Substrat auf die Abklingzeit (siehe Abb. 3.7). Die Kalibrationskurven liegen innerhalb der Messunsicherheit übereinander. Die beiden Messungen für die Pulver- und Quarzprobe wurden jeweils an unterschiedlichen Tagen durchgeführt, wobei der Ofen jeweils aufgeheizt und dann schrittweise abgekühlt wurde. Ein Einfluss durch wiederholte Abkühl- und Aufheizrampen (Alterung) kann daher ebenfalls nicht beobachtet werden.

Auch zeigt die Abklingkurve von YAG:Eu ein weniger ausgeprägtes multiexponentielles Verhalten, als bei YAG:Tb. Dies ermöglicht eine bessere Bestimmung der Abklingzeit. In Abbildung 3.8 wird dies sehr deutlich dargestellt. Zum Einen ist an der Abklingkurve selbst das ausgeprägte multiexponentielle Verhalten bei YAG:Tb direkt sichtbar. Die Wahl des Anpassungsfensters hat in diesem Fall einen sehr starken Einfluss auf die ermittelte Abklingzeit, was in den beiden Falschfarbendarstellungen besonders deutlich wird. Dargestellt ist die ermittelte Abklingzeit für Anpassungsfenster zwischen $c_1=0,1-1$ und $c_2=2-4$. Während der Unterschied in der kürzesten

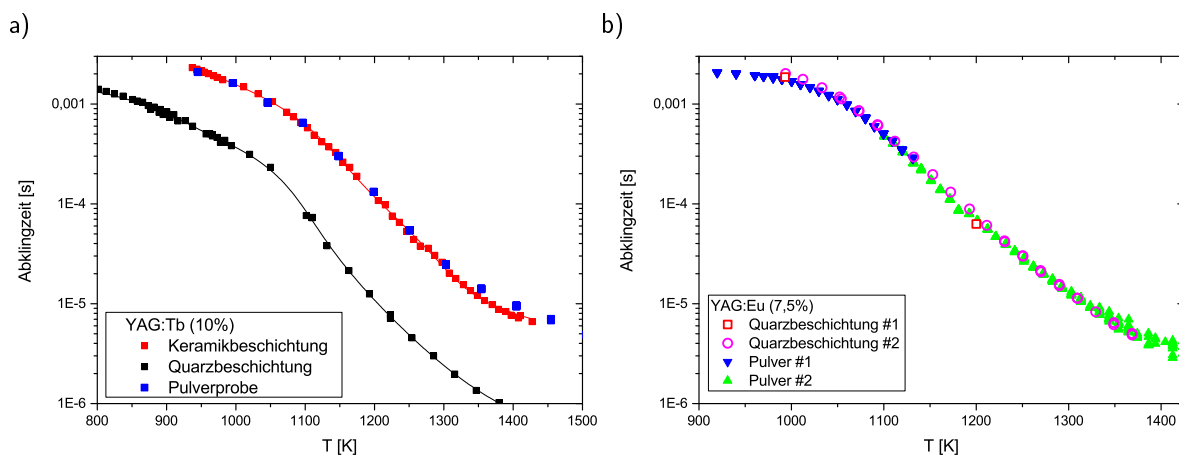


Abbildung 3.7: a): Kalibrationsmessungen von YAG:Tb als Beschichtung auf Quarz und Aluminiumoxid und als Pulverprobe. Anregung bei 266 nm mit 1,6 mJ Pulsenergie. b): Kalibrationsmessungen von YAG:Eu als Beschichtung auf Quarz und als Pulverprobe. Anregung bei 266 nm mit 1 mJ Pulsenergie.

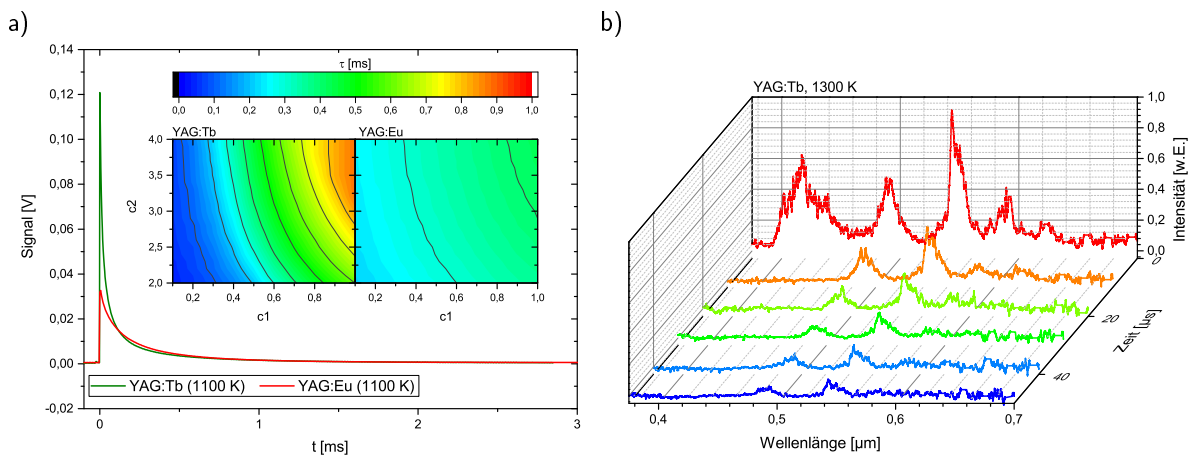


Abbildung 3.8: a): Abklingkurven von YAG:Eu (Dotierungsgrad 7,5 %) und YAG:Tb (Dotierungsgrad 10 %) bei 1100 K. In der 2D-Konturabbildung ist die Abhängigkeit der Abklingzeit von der Wahl des Anpassungsfensters über die Parameter c_1 und c_2 dargestellt. b): Zeitabhängige Emissionsspektren von YAG:Tb-Pulver bei 1300 K. Kameragate 10 μs .

und längsten Abklingzeit für YAG:Tb Faktor 22 beträgt, ändert sie sich im Falle von YAG:Eu nur um den Faktor zwei.

Zusätzlich wurden von YAG:Tb zeitabhängige Emissionsspektren aufgenommen. Dies erlaubt es den zeitlichen Verlauf der Emission und damit Energietransferprozesse zu untersuchen. In Abbildung 3.8 ist dies bei 1300 K dargestellt. Während die Struktur zwischen 400–450 nm nur in den ersten Mikrosekunden sichtbar ist, klingen die übrigen Emissionslinien auf einer deutlich langsameren Zeitskala ab. Hierbei handelt es sich um das eigentliche Phosphoreszenzsignal.

Dies macht nochmals deutlich, dass die Energietransferprozesse in YAG:Tb kompliziert sind und erklärt den recht starken multiexponentiellen Charakter der Abklingkurven von YAG:Tb. Für die Bestimmung der Temperatur aus der Abklingzeit bedeutet dies einen deutlich erhöhten Aufwand für die Kalibration. Systematische Fehler bei der Bestimmung der Temperatur sind möglich und können zu einem relativ großen Fehler in der Temperatur von bis zu 100 K führen.

Für den Temperaturbereich bis 1400 K ist YAG:Eu daher besser geeignet, auch wenn das Emissionsspektrum weiter im roten Spektralbereich liegt und damit ein größerer Einfluss durch Schwarzkörperstrahlung besteht.

3.2.2 YAG:Dy - Temperaturbereich bis 1700 K

Für die Auswahl eines geeigneten Bandpassfilters wurden temperaturabhängige Emissionsspektren aufgenommen (siehe Abb. 3.9). Die Linie bei 458 nm ist bei Raumtemperatur praktisch nicht sichtbar und wird erst bei höheren Temperaturen intensiver, während die Linien bei Wellenlängen oberhalb von ca. 470 nm auch bei Raumtemperatur schon deutlich sichtbar sind. Es wurden zwei Bandpassfilter bei 458 nm und 488 nm verwendet und mit diesen das temperaturabhängige Intensitätsverhältnis bestimmt. Das Verhältnis von 458 nm/488 nm steigt bis etwa 1500 K kontinuierlich an und erreicht dann eine Art Plateau. Ab etwa 1600 K beginnt der Wert wieder zu sinken. Das Verhältnis ist somit nicht mehr Eindeutig, so dass zusätzlich die Abklingzeit herangezogen werden muss, um die tatsächliche Temperatur zu bestimmen. Eine sinnvolle Bestimmung der Temperatur über das Intensitätsverhältnis ist daher nur bis zu etwa 1450 K möglich.

Die Abklingzeit ist für die beiden Emissionslinien wiederum praktisch identisch. Die Abklingzeit ändert sich sehr sensitiv für Temperaturen oberhalb von 1450 K. Im Hochtemperaturofen konnten Messungen bis 1800 K

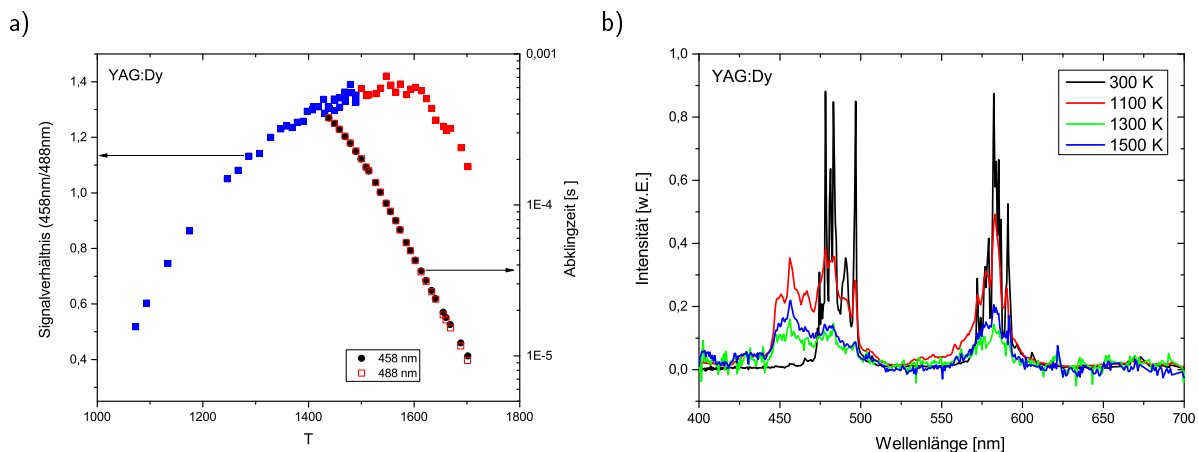


Abbildung 3.9: a): Temperaturabhängiges Intensitätsverhältnis und Abklingzeiten der Detektion bei 458 nm und 488 nm und von YAG:Dy. b): Emissionsspektren von YAG:Dy bei verschiedenen Temperaturen. Anregung bei 355 nm mit 1 mJ Pulsenergie.

erfolgreich durchgeführt werden (siehe Abb. 3.11, rechts). Damit liegt der zugängliche Temperaturbereich noch deutlich über den angestrebten Temperaturbereich bis 1700 K.

Durch Kombination der Abklingzeit- und der Intensitätsverhältnismethode ist es möglich den gesamten Temperaturbereich von 1000–1800 K abzudecken. Allerdings ist die Bestimmung über die Abklingzeit wesentlich präziser und weniger Fehleranfällig.

Wie im vorherigen Abschnitt wurden auch für YAG:Dy Proben mit verschiedenen Dotierungskonzentrationen untersucht. In Abbildung 3.10 ist die Signalintensität in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt. Bis zu einem Wert von 3% steigt die Intensität an. Von Chepyga *et.al.* wurde dies als optimale Konzentration identifiziert, da es bei höheren Konzentrationen bereits zu Konzentrationsquenching kommt[19].

Eine Co-Dotierung mit Erbium, wie in der Literatur vorgeschlagen[20, 21], führt lediglich zu einer moderaten Erhöhung der maximalen Signalamplitude, während die Signalfäche sogar abnimmt. Zusätzlich steigt der

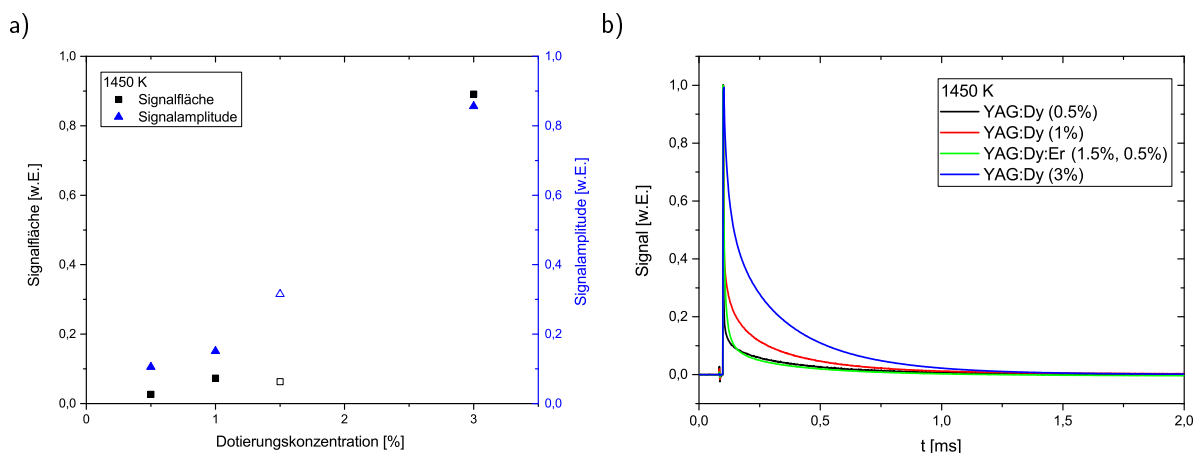


Abbildung 3.10: a): Signalintensität bei verschiedenen Dotierungskonzentrationen von YAG:Dy. Anregung bei 355 nm und Detektion bei 458 nm. Punkte mit offenen Symbolen mit zusätzlicher Co-Dotierung mit Erbium (0,5%). b): Normierte Abklingkurven der untersuchten YAG:Dy-Phosphorproben bei 1450 K.

multiexponentielle Charakter der Abklingkurve, welches sich auch an den Abklingkurven direkt erkennen lässt (siehe Abb. 3.10). Dieser Phosphor scheint daher für die Bestimmung der Temperatur aus der Abklingzeit weniger gut geeignet zu sein.

3.2.3 Messgenauigkeit und Fehlerquellen

Zur Charakterisierung der Sensitivität der Phosphore bietet sich die Auftragung der normierten Steigung der Kalibrationskurve $(d\tau/dT)/(\tau/T)$ an. Ein hoher Wert bedeutet eine hohe Temperatursensitivität und daraus resultierend ein geringer Fehler in der Temperaturbestimmung. Beträgt der Fehler in der Abklingzeit τ beispielsweise 1 %, so resultiert dies bei einer Sensitivität von 10 in einen Fehler in der Temperatur T von 0,1 %.

Unter Verwendung der Abklingzeitmethode beträgt der Sensitivitätsfaktor im sensitiven Bereich der Kalibrationskurve 20–30 und erlaubt damit eine sehr präzise Temperaturbestimmung. Ab ca. 1450 K ist YAG:Dy sensitiver als YAG:Eu und sollte daher ab dieser Temperatur verwendet werden. Zudem sinkt die Signalintensität von YAG:Eu bei gleichzeitig steigenden Untergrundsignal durch Schwarzkörperstrahlung bei höheren Temperaturen. YAG:Dy ist daher durch die Emissionslinien im blauen Spektralbereich besser geeignet. Die Standardabweichung der bestimmten Abklingzeit ist typischerweise kleiner als 5 %. Damit beträgt die Messunsicherheit in der Temperatur weniger als 0,25 %. Die Intensitätsverhältnismethode von YAG:Dy (490 nm/458 nm) ist deutlich weniger sensitiv (Sensitivitätsfaktor maximal 2) und höchstens bis etwa 1400 K einsetzbar.

Um die Genauigkeit des Kalibrationsverfahrens zu charakterisieren kann die Differenz zwischen dem Polynom und der mit dem Referenzthermoelement gemessenen Temperatur bei der entsprechenden Abklingzeit gebildet werden (Abb. 3.11 b unten). Hier spiegelt sich wiederum die geringere Sensitivität der Intensitätsverhältnismethode wieder. Die Abklingzeitmethode hat etwa um eine Größenordnung geringere Abweichungen. Während mit der Abklingzeitmethode die Standardabweichung der Abweichung mit 4 K etwa so groß ist, wie die Genauigkeit des Thermoelements, sind es für die Intensitätsverhältnismethode 50 K. Vor allem bei höheren Temperaturen (ab ca. 1100 K) verschlechtert sich das Signal-zu-Rausch-Verhältnis durch steigendes Schwarzkörperuntergrundsignal, gleichzeitig sinkt die Sensitivität. Ein ähnliches Ergebnis wurde bereits für den Phosphor $Mg_4FGeO_6:Mn$ für Temperaturen bis 900 K gefunden [22].

Neben den Einstellungen für die exponentielle Anpassung (siehe Abschnitt 3.1.1), haben auch experimentelle Faktoren einen Einfluss auf die Abklingzeit.[23] Während die Datenauswertung während Kalibration und

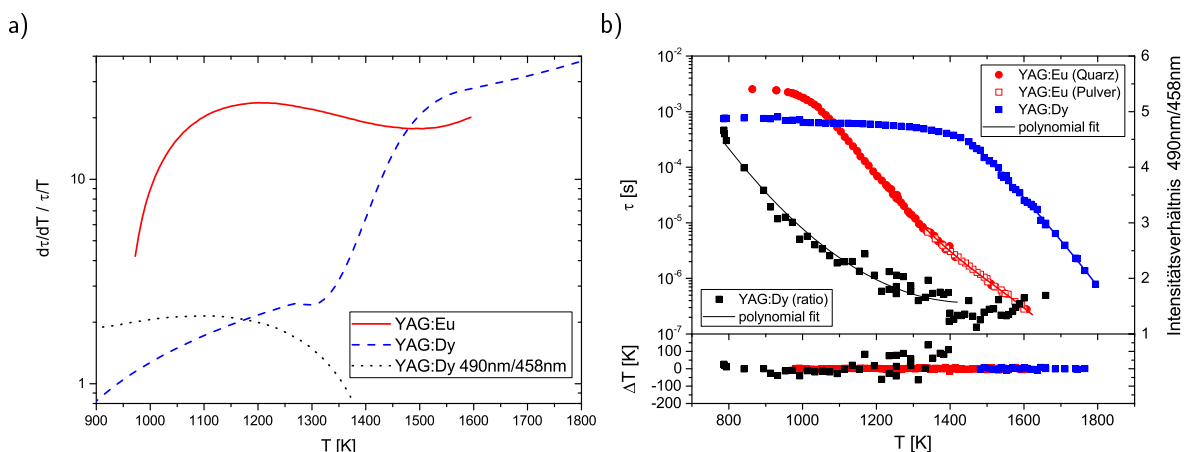


Abbildung 3.11: a): Sensitivität von YAG:Eu und YAG:Dy (Abklingzeit- und Intensitätsverhältnismethode). b): Kalibrationskurven für YAG:Eu und YAG:Dy mit der Abklingzeitmethode und der Intensitätsverhältnismethode (nur YAG:Dy).

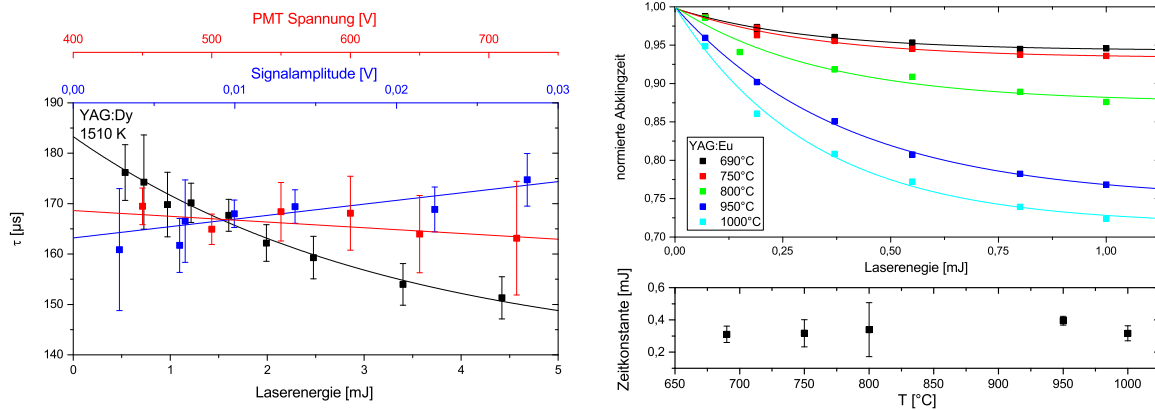


Abbildung 3.12: Einflüsse auf die Abklingzeit durch Signalamplitude, Verstärkungsspannung und Laserenergie. Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung der Einzelmessungen. Für YAG:Eu ist für verschiedene Temperaturen die relative Abklingzeit (normiert auf den Wert bei 0 mJ Laserenergie) dargestellt.

Messung auch im Nachhinein noch abgeglichen werden kann, müssen experimentelle Faktoren bereits während des Experiments berücksichtigt werden. Einen Einfluss hat beispielsweise die Laserleistungsdichte über physikalische Prozesse, welche die Abklingzeit beeinflussen. Darüber hinaus kann das verwendete Detektions- und Datenaufnahmesystem einen Einfluss haben, beispielsweise durch nichtlineares Ansprechverhalten. Daher wurden folgende Parameter variiert und die anderen Faktoren jeweils konstant gehalten: Laserenergie, Verstärkungsspannung des PMT und die Signalamplitude. Für YAG:Dy wurden dabei folgende Grundeinstellungen verwendet: Eine Laserenergie von 2 mJ, eine PMT-Verstärkungsspannung von 575 V und eine Signalamplitude von 15 mV. Die Signalamplitude wurde so gewählt um Sättigungseffekte des PMT zu vermeiden. Um die Signalamplitude einzustellen wurde eine Blende verwendet, während die Laserenergie mit einem variablen Abschwächer (Kombination aus Halbwellenplatte und Polarisator) eingestellt wurde. Die Abklingkurven wurde jeweils bei konstanter Temperatur bei einer Messung im Ofen aufgenommen.

Für YAG:Dy und YAG:Eu sind die Ergebnisse in Abb. 3.12 dargestellt. Die Verstärkungsspannung des PMT und die Signalamplitude haben innerhalb der Messunsicherheit praktisch keinen Einfluss auf die Abklingzeit. Die dargestellte lineare Anpassung verdeutlicht den Verlauf der Messpunkte. Die Laserenergie hingegen hat einen signifikanten Effekt. Der Zusammenhang zwischen Abklingzeit und Laserenergie kann sehr gut mit einer exponentiell abklingenden Kurve beschrieben werden. Für YAG:Dy bei 1510 K führt beispielsweise eine Erhöhung der Laserenergie von 2 auf 3 mJ zu einer Verringerung der Abklingzeit um etwa 4 %. Bei einem Sensitivitätsfaktor von über 20 ist der resultierende Fehler in der Temperatur $<0,2\%$ oder 4 K und damit immer noch sehr niedrig.

Die Temperaturabhängigkeit des Laserenergieeinflusses auf die Phosphoreszenz-Abklingzeit ist in Abb. 3.12 für YAG:Eu dargestellt. Durch die großen Unterschiede in den Abklingzeiten bei den verschiedenen Temperaturen wurden diese zur besseren Übersicht jeweils auf den extrapolierten Wert bei 0 mJ Pulsenergie normiert. Für jede Temperatur wurde an die gemessenen Werte jeweils eine exponentielle Abklingkurve angepasst. Die Zeitkonstante der Abklingkurven ist unabhängig von der Temperatur und beträgt für YAG:Eu 0,34 mJ. Für YAG:Dy (Dotierungsgrad 3 %) wurde die Konstante der Laserenergieabhängigkeit auf 2,4 mJ bestimmt. Damit ist der Einfluss der Laserenergie kleiner, als bei YAG:Eu. Bei hohen Laserenergien spielt der Einfluss der Laserenergie eine geringere Rolle, so dass beispielsweise Puls-zu-Puls Schwankungen weniger ins Gewicht fallen. Da die Laserenergie aber insgesamt gut kontrolliert werden kann und auch die Puls-zu-Puls Schwankung der Laserenergie deutlich besser als 10 % ist, ist der Einfluss der Laserenergie insgesamt gut beherrschbar. Werden nur die Puls-zu-Puls Fluktuationen der Laserenergie betrachtet ist der Fehler auf die bestimmte Temperatur weniger als 1 K, wenn während Experiment und Kalibration die gleichen Einstellungen verwendet werden. Im hypothetischen Fall einer Änderung der Laserenergie von 0 auf 1 mJ ergibt sich für YAG:Eu bei 1273 K eine

Änderung der Abklingzeit von 27 %. Dies entspricht einem Fehler in der Temperatur von 1,2 % oder 15 K. Dies entspricht in etwa der maximalen Unsicherheit in der Temperatur, wenn die Laserenergie nicht bekannt ist.

Bei der Betrachtung der Gesamtmessunsicherheit müssen zusätzlich systematische Fehler bei der Kalibration betrachtet werden. Dies ist zum einen die Genauigkeit des Referenzthermoelements (Grenzabweichung 0,25 %) und ein möglicher Temperaturgradient zwischen Thermoelement und dem Phosphor (Geschätzt auf 0,2 %). Damit ergibt sich insgesamt ein maximaler Fehler von 0,8 % oder für den Temperaturbereich von 1000–1700 K ein Fehler von 8–14 K.

3.2.4 Binder

Zur Auftragung der Phosphore auf die Brennkammerwand wurden zunächst mögliche Binder ausgewählt. Die Binder wurden nach folgenden Kriterien ausgewählt:

- Beständigkeit bei Temperaturen bis 1700 K.
- Beständigkeit in oxidierender und reduzierender Atmosphäre.
- Gutes Vermögen zur Suspension der Phosphore.
- Chemisch inert gegenüber Substrat und Phosphoren.
- Wenn möglich nicht giftig.

Es wurden fünf Binder ausgewählt und zunächst Beschichtungen auf Quarz, Edelstahl und Magnesiumoxid erzeugt. In Tabelle 3.2 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Die besten Ergebnisse ließen sich mit dem HPC-Binder erzielen, welcher auf allen drei Substraten eine gute Haltbarkeit zeigte und sich zudem gut versprühen ließ um homogene Schichten zu erzeugen. Der LRC-Binder zeigte ebenfalls gute Ergebnisse, neigt aber je nach Substrat eher zum Ablättern der Schicht. Dies zeigte sich im wesentlichen auf Quarz und Edelstahl. Die beiden Binder Gel-P und BNSL ließen sich schlecht versprühen, so dass die Auftragung mit einem Pinsel erfolgen musste, womit sich allerdings nur inhomogene Schichten erzielen lassen. Die Haltbarkeit der Schichten war zudem schlecht. Im Falle von Gel-P und ZAP kam es bei hohen Temperaturen zur chemischen Reaktion mit dem Magnesiumoxid-Substrat, weshalb diese Binder für weitere Tests nicht in Frage kamen. Der Binder ZAP lieferte nur auf Quarz zufriedenstellende Schichten. Die Lagerungsfähigkeit dieses Binders ist mit 3–6 Monaten allerdings begrenzt.

Name	Haltbarkeit auf					Handhabung
	Quarz 1300 K	Edelstahl 1300 K	MgO 1300 K	MgO 1700 K	TBC 1700 K	
Gel-P	-	-	+	-	-	-
HPC	+	+	+	+	o	+
LRC	o	o	+	+	+	+
BNSL	o	-	-	-	-	-
ZAP	+	-	o	-	-	o

Tabelle 3.2: Qualitative Ergebnisse der Haltbarkeit verschiedener Binder des Herstellers Zyp Coatings. + = gut, o = mittel, - = schlecht.

Aus diesen ersten Ergebnissen wurden HPC und LRC für weitere Versuche auf einer TBC-Probe ausgewählt. Die TBC-Probe wurde von einem beschichteten Stahlsubstrat (zur Verfügung gestellt von Siemens) mit Königswasser (konzentrierte Salzsäure und konzentrierte Salpetersäure, im Verhältnis 3:1) abgelöst. Auf diese Weise wurde ein reines TBC-Plättchen von ca. 25x40 mm² Fläche und 1 mm Materialstärke gewonnen. Für die

Beschichtung wurden 2 mg YAG:Dy mit 1 ml Binder gemischt. Der LRC Binder zeigte hier eine etwas bessere Stabilität als der HPC-Binder.

Zusätzlich wurden mit HPC und LRC Tests unter Flammenbedingungen am HBK-S durchgeführt. Wie schon bei den Versuchen im Ofen konnten hier mit HPC auf Quarz bessere Ergebnisse erzielt werden als mit LRC (siehe Abb. 3.13). Während mit dem HPC-Binder alle Beschichtungsvarianten eine gute Haltbarkeit zeigten, war dies bei LRC nur partiell der Fall. Ein Aufrauen des polierten Quarzfensters mit Sandpapier hatte für LRC einen negativen Effekt auf die Haltbarkeit, wohingegen für HPC ein Aufrauen mit einem Korundschleifwerkzeug eine leichte Verbesserung erzielte. Das Mischungsverhältnis (10 % oder 20 %) hat keinen eindeutigen Effekt auf die Haltbarkeit der Schicht.

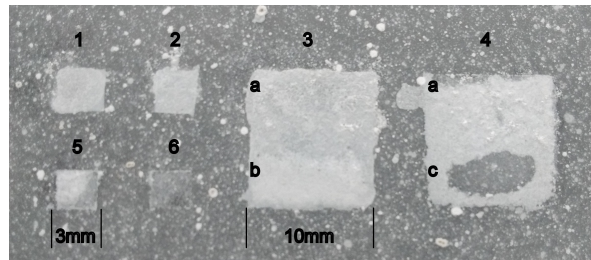


Abbildung 3.13: Beschichtetes Quarzfenster nach einigen Betriebstagen am HBK-S unter Hochdruckflammenbedingungen. 1 und 3: HPC + 10 % Phosphor, 2: HPC + 20 % Phosphor, 4 und 6: LRC + 10 % Phosphor, 5: LRC + 20 % Phosphor, 3a und 4a: poliertes Quarz, 3b: aufgeraut mit Korundschleifwerkzeug, 4c: aufgeraut mit Sandpapier.

3.3 Tests unter Flammenbedingungen

Die Tests unter Flammenbedingungen erfolgten am Hochdruckprüfstand HBK-S. Hierfür wurden sowohl eine Brennkammerwand aus Quarz beschichtet, als auch ein Keramikzylinder. Der Keramikzylinder wurde mittig in der Brennkammer platziert und soll somit die Bedingungen für den geplanten Einsatz am CEC besser widerspiegeln, als die Brennkammerwände aus Quarz.

Für die Beschichtung wurde jeweils 1 g Phosphorpulver in 10 ml HPC-Binder gemischt. Das Mischungsverhältnis beträgt damit etwa 10 %. Die Detektion der Phosphoreszenz erfolgte in diesem Fall bereits über eine Faseroptik (siehe Abschnitt 3.4), während die Anregung mit einem Laser im Freistrahl erfolgte (Strahldurchmesser ca. 1,5 mm).

Messungen auf der Brennkammerwand wurden im Betriebszustand C1 des Vorhabens *FLOX Wobbe, Entwicklung von Brennstoffdüsen für erweiterte Brennstoffflexibilität - Charakterisierung des Verbrennungssystems im Labormaßstab* (siehe Abschnitt 5.1 im Schlussbericht) durchgeführt. Es handelt sich hierbei um eine unpilotierte FLOX[®]-Erdgasflamme bei 8 bar und einer Luftzahl von $\lambda = 1,83$.

Durch Verschieben des Anregungs- und Detektionssystems über Schrittmotoren konnten auf der Brennkammerwand mehrere Punkte vermessen werden um so eine zweidimensionale Temperaturverteilung zu bestimmen (siehe Abbildung 3.14 a). Limitierend bei der Bestimmung höherer Temperaturen weiter stromab waren hauptsächlich zwei Faktoren. Zum einen war die Phosphoreszenz von einem störenden Fluoreszenzsignal, vermutlich durch das Quarzfenster selbst, überlagert. Vor allem bei hohen Temperaturen und damit kurzen Abklingzeit ist eine Unterscheidung zwischen Fluoreszenz- und Phosphoreszenzsignal nicht mehr möglich. Zum Anderen sank die Intensität des Signals im Laufe des Betriebs. Ursache hierfür war teilweise eine Ablösung der Beschichtung, aber auch eine Strukturveränderung des Quarzfensters. Ab Temperaturen oberhalb von etwa 1400 K kommt es im Betrieb zur Trübung der Quarzfenster. Durch das starke, störende Fluoreszenzsignal war es auch nicht

möglich die Verstärkung des PMT weiter zu Erhöhen um das Phosphoreszenzsignal zu verstärken, da es andernfalls zur Sättigung durch die Fluoreszenz gekommen wäre. Eine Lösung wäre die Verwendung eines PMT mit Gate-Funktion um das Fluoreszenzsignal abzuschneiden. Eine Bestimmung von Temperaturen auf Quarz war aus diesen Gründen nur bis etwa 1400 K möglich.

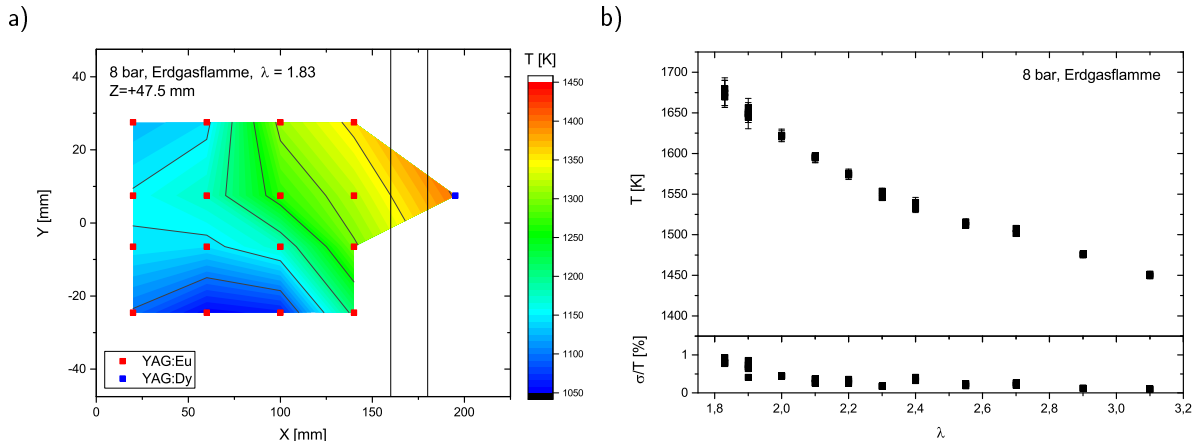


Abbildung 3.14: a): Temperaturen auf der Quarz-Brennkammerwand bei 8 bar und $\lambda = 1,83$. Rote Punkte markieren Messpositionen mit YAG:Eu und der blaue Punkt mit YAG:Dy. b): Temperaturen auf dem Keramikzylinder bei $X=680$ mm, $Y=-14,2$ mm und $Z=10$ mm unter Variation der Luftzahl λ .

Auf dem Keramikzylinder traten die oben genannten Schwierigkeiten nicht auf. In diesem Fall war es daher problemlos möglich Temperaturen bis 1700 K zu bestimmen (siehe Abbildung 3.14 b). Es wurden verschiedene Betriebszustände angefahren und somit Temperaturen zwischen 1450 – 1700 K auf dem Keramikzylinder erhalten. Einige Betriebszustände wurden hierfür mehrmals angefahren um eine Hysterese auszuschließen. Sehr gut ist erkennbar, dass die Temperatur innerhalb der Messgenauigkeit sehr reproduzierbar bestimmt werden kann. Die Standardabweichung der Temperatur lag für alle untersuchten Betriebszustände unter 1%.

Anders als bei der Messung auf den Brennkammerwänden musste der Laserstrahl und das Emissionslicht in dieser Konfiguration auf der Strecke von der Oberfläche der Keramik bis zum Brennkammerfenster die heiße Atmosphäre des Brenners passieren. Negative Einflüsse durch Strahlablenkung verursacht durch fluktuierende Temperatur- und Dichtegradien, welche sich in erhöhter Fluktuation der Signalstärke äußern würden, konnten in dieser Konfiguration nicht beobachtet werden. Die Fluktuation der Signalstärke beträgt ca. 10–20% und ist damit genauso groß, wie während der Kalibrationsmessungen im Hochtemperaturofen.

3.4 Adaption auf Faseroptik

Die Adaption auf Faseroptik erfolgte im Austausch mit dem IVG der Universität Duisburg-Essen. Neben verschiedenen Faserbündel-Konfigurationen wurde die Verwendung einer einzelnen Faser mit großen Durchmesser für die gleichzeitige Transmission von Laserstrahlung und Phosphoreszenzsignal als am besten umsetzbare Lösung identifiziert (siehe hierzu den Schlussbericht zu CEC Teilprojekt 2B *Entwicklung faseroptischer Messmethoden für den Einsatz im Clean Energy Center zur Oberflächentemperaturmessung*).

Zum Test der Einkoppeleffizienz des Laserstrahls in einer optische Faser wurde der Laserstrahl (355 nm, Durchmesser 4 mm) mit einem Teleskop ($f_1=+175$ mm und $f_2=-10$ mm) zu einem annähernd parallelen Strahl mit 0,36 mm Durchmesser geformt. Die Laserenergie wurde mit einem variablen Abschwächer eingestellt und jeweils vor und hinter der optischen Faser (Laser Components, FDP600660710, $NA=0,22$, Kerndurchmesser 600 μm , Länge 1 m) gemessen (siehe Abbildung 3.15). Die Einkoppeleffizienz beträgt für den untersuchten

Energiebereich 57 %. Eine Leistung von 2,7 mJ am Ausgang der Faser konnte so problemlos eingestellt werden.

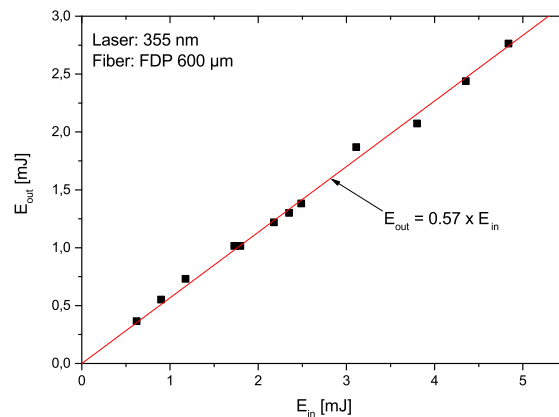


Abbildung 3.15: Einkoppeleffizienz bei 355 nm in eine optischer Faser mit 600 µm Kerndurchmesser. Auftragung der Laserenergie hinter der Faser E_{out} gegen die Energie vor der Faser E_{in} .

Als Prototyp des faserbasierten Detektionssystems wurde das Phosphoreszenzlicht mit einer plankonvexen Sammellinse ($f=50$ mm, Durchmesser 25 mm) in eine Quarzfaser (Thorlabs GmbH, FT1000EMT, $NA=0,39$, Kerndurchmesser 1000 µm, Länge 2 m) eingekoppelt. Die Rekollimation erfolgte mit einer asphärischen Linse ($f=20$ mm). Das rekollimierte Licht wurde anschließend mit dem gleichen Detektionssystem wie für den Freistrahlaufbau detektiert. Das Verhältnis zwischen Lichtintensität bei Freistrahlaufbau und Faseraufbau beträgt etwa 0,4. Obwohl für den Freistrahlaufbau eine Linse mit 50 mm Durchmesser verwendet wurde beträgt der Verlust nur 60 %. Dies liegt zum Großteil daran, dass für die Faserdetektion kein zusätzlicher Ortsfilter verwendet wurde. Das Detektionsvolumen wird dabei vom Abbildungsmaßstab definiert, welcher bei einem Arbeitsabstand von 500 mm etwa 10:1 entspricht. Daher ergibt sich bei einem Faser-Kerndurchmesser von 1000 µm ein Detektionsvolumen von ca. 10 mm Durchmesser im Gegensatz zu ca. 1 mm für den Freistrahlaufbau.

Mit einem größeren Faserdurchmesser wird auch ein erhöhter Einfluss von Schwarzkörperstrahlung erwartet. Daher wurden Versuche mit verschiedenen Faserdurchmessern (1000 µm, 600 µm und 400 µm) durchgeführt. Als Phosphor kam YAG:Dy bei 1700 K zum Einsatz. Dies ist die maximale erwartete Temperatur für den geplanten Einsatz am CEC, so dass hier der stärkste Einfluss durch Schwarzkörperstrahlung besteht.

Wie erwartet steigt mit steigenden Faserdurchmesser die Sammeleffizienz und damit auch das detektierte Phosphoreszenzsignal an (siehe Abbildung 3.16 a). Gleichzeitig steigt das Untergrundsignal (offset) durch den wachsenden Schwarzkörperanteil. Das Verhältnis von Signalamplitude zu offset verhält sich bei gleichbleibender Laseranregung daher proportional zum Kehrwert der Faserendfläche (Abbildung 3.16 b). Für die Detektion bei 458 nm ist der Einfluss der Schwarzkörperstrahlung geringer als bei 488 nm, und damit auch das Verhältnis von Phosphoreszenzsignal zu Untergrund.

Messungen unter Flammenbedingungen wurden am HBK-S mit der Faseroptik erfolgreich durchgeführt (siehe Abschnitt 3.3). Die Anregung erfolgte in dieser Konfiguration noch mit einem Freistrahllaseraufbau. Für einen zukünftigen Einsatz am CEC würden Laserstrahlung und Phosphoreszenz über einen dichroitischen Spiegel überlagert. Eine erfolgreiche Demonstration dieses Aufbaus wurde vom IVG der Universität Duisburg-Essen durchgeführt (siehe hierzu den Schlussbericht zu CEC Teilprojekt 2B *Entwicklung faseroptischer Messmethoden für den Einsatz im Clean Energy Center zur Oberflächentemperaturmessung*).

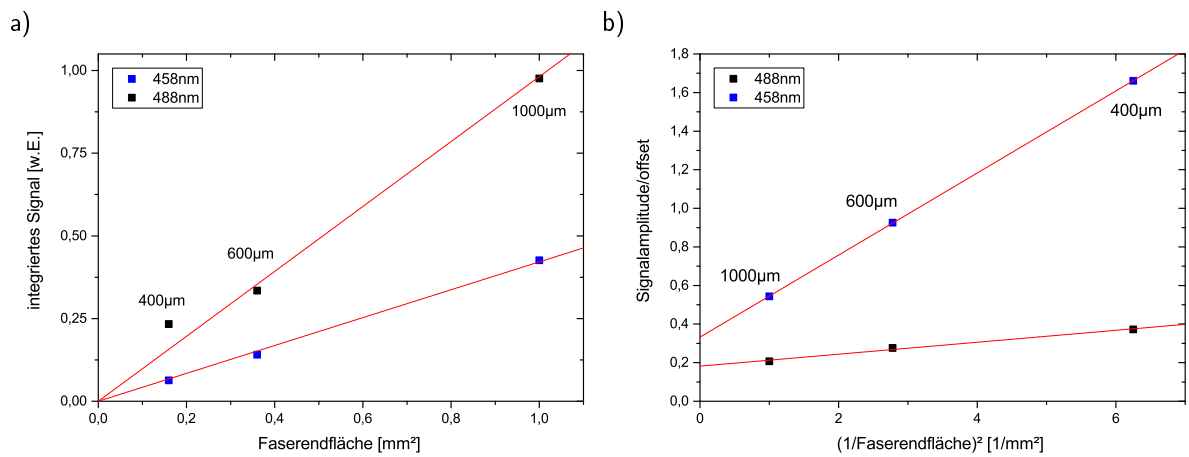


Abbildung 3.16: Ergebnisse der faserbasierten Detektion mit YAG:Dy bei 1700 K. a): Zusammenhang zwischen Signalstärke und Faserdurchmesser. b): Zusammenhang zwischen Untergrundsignal und Faserdurchmesser.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ein wichtiger Parameter zur Erhöhung der Effizienz einer Gasturbine ist die Reduktion der Kühlluft, welche zur Kühlung thermisch stark belasteter Komponenten benötigt wird. Gleichzeitig können wandnahe, kalte Zonen vermieden werden, welche zu erhöhten CO Emissionen führen können. Die präzise Bestimmung der Wandtemperatur ist aus diesen Gründen außerordentlich wichtig.

In diesem Vorhaben wurde ein Verfahren zur Bestimmung von Wandtemperaturen bis 1700 K weiterentwickelt und hinsichtlich einer möglichen Anwendung am Gasturbinenprüfstand CEC untersucht. Hierfür wurden geeignete Phosphore identifiziert und chemische Binder zur Auftragung der Phosphore ausgewählt und getestet. Abschließend wurde die Möglichkeit einer faserbasierten Umsetzung des Messverfahrens untersucht, welches einen Einsatz am CEC ermöglicht.

Bei dem Messverfahren werden phosphoreszierende Leuchtstoffe mit einem Laserpuls angeregt. Die Temperatur kann entweder über das temperaturabhängige Abklingverhalten der Phosphore oder über das Intensitätsverhältnis zweier Emissionslinien bestimmt werden. Als geeignete Phosphore für den angestrebten Temperaturbereich von 1000–1700 K haben sich unter Verwendung der Abklingzeitmethode YAG:Eu (1000–1450 K) und YAG:Dy (1400–1700 K) herausgestellt. Beide haben einen hohen Schmelzpunkt und sind chemisch inert. YAG:Tb deckt einen ähnlichen Temperaturbereich wie YAG:Eu ab, weist aber eine höhere Fehleranfälligkeit auf. Die Bestimmung der Abklingzeit weist einen deutlich multiexponentiellen Charakter auf und wird von der Art des Substrats beeinflusst.

Die Verwendung des Intensitätsverhältnisses kann bei YAG:Dy für den Temperaturbereich von 1000–1400 K verwendet werden. Die Genauigkeit ist jedoch um eine Größenordnung schlechter als bei der Abklingzeitmethode. Zudem ist der Kalibrationsaufwand höher um systematische Fehler zu vermeiden. Die Methode bietet sich daher nur an, wenn nur ein Phosphor eingesetzt werden soll, da durch Kombination mit der Abklingzeitmethode mit YAG:Dy der komplette Temperaturbereich von 1000–1700 K abgedeckt werden kann. Soll der gesamte Bereich mit einer Beschichtung abgedeckt werden ist es präziser YAG:Eu und YAG:Dy zu mischen und die Temperatur über die Abklingzeitmethode zu bestimmen. Über die Wahl der Anregungs- und Detektionswellenlänge ist die selektive Detektion des Signals eines Phosphors ohne Interferenz durch den anderen möglich.

Für die Auftragung der Phosphore auf eine Wand wurden chemische Binder getestet. Als am besten geeignet stellten sich HPC und LRC (Zyp Coatings) heraus. Der LRC-Binder lieferte für Keramiksubstraten die besten Ergebnisse, während der HPC-Binder vor allem für glatte Oberflächen (Quarz, Stahl) geeignet war.

Tests unter Hochdruckflammenbedingungen wurden am Hochdruckprüfstand HBK-S bei 8 bar Erdgasflammen durchgeführt. Die Bedingungen sind nah an den erwarteten Bedingungen am CEC Gasturbinenprüfstand. Wandtemperaturen konnten erfolgreich auf einem Keramiksubstrat für Temperaturen bis 1700 K bestimmt werden. Das Keramiksubstrat diente als Testsubstrat für eine TBC-beschichtete Gasturbinenbrennkammerwand.

Zusätzlich wurden Wandtemperaturen auf den Quarz-Brennkammerwänden bestimmt. Hierbei stellte sich jedoch das Quarzmaterial als limitierend für erfolgreiche Messungen bei höheren Temperaturen heraus. Grund hierfür war ein starkes Fluoreszenzsignal, welches die Phosphoreszenzmessungen überlagerte. Eine Möglichkeit dies zu umgehen wäre ein Detektor mit schneller Gate-Funktion. Da die geplante Anwendung Messungen auf Gasturbinenwänden umfasst, tritt dort diese Limitierung nicht auf.

Für die Evaluierung einer faserbasierten Umsetzung des Messverfahrens wurde die Einkopplung der Laserstrahlung und des Phosphoreszenzsignals untersucht. Die Einkopplung der Laserstrahlung wurde für Laserenergien

bis 3 mJ demonstriert. Da für die Phosphoreszenzmessungen typischerweise Energien kleiner als 2 mJ benötigt werden, ist die demonstrierte Laserenergie hierfür ausreichend.

Die Detektion über eine Faseroptik wurde mit einem optischen System durchgeführt, welches ähnlich dem vom Projektpartner IVG der Universität Duisburg-Essen entwickelten System ist. Hiermit wurden erfolgreich Messungen im Hochtemperaturofen und unter Flammenbedingungen durchgeführt.

Abbildungen

1.1	Projektzeitplan	10
3.1	Abklingkurve und exponentielle Anpassung von YAG:Dy bei 1514 K (a). Kalibrationsdatensatz für YAG:Dy mit Polynom-Anpassung (b).	16
3.2	Schematischer Aufbau des verwendeten experimentellen Aufbaus. Die Anregung erfolgt mit einem Lasersystem (I) wahlweise bei 355 nm oder 266 nm. Der Phosphor wird wahlweise als Probe im Hochtemperaturofen (II a), Beschichtung auf einer Brennkammerwand (II b) oder beschichteter Keramikzylinder in der Brennkammer (II c) angeregt. Als Probe im Ofen können sowohl beschichtete Substrate als auch reines Pulver eingesetzt werden (siehe Abschnitt 3.1.3). Die Brennkammer wird in Abschnitt 3.1.4 erläutert. Die Phosphoreszenz wird mit einer Detektionsoptik im Freistrahl (II a) oder faserbasiert (III b) eingesammelt. Die Signaldetektion erfolgt entweder direkt mit einem Photoelektronenvervielfacher (PMT) hinter einem entsprechenden Bandpassfilter (IV a), oder das Signal wird zur Bestimmung des Intensitätsverhältnisses bei unterschiedlichen Detektionswellenlängen über einen dichroitischen Langpassfilter aufgeteilt und mit zwei Photoelektronenvervielfachern detektiert (IV b).	17
3.3	Hochtemperaturofen mit optischen Zugang und Detektionsoptik (a). Phosphorprobe im Ofen (b)	18
3.4	a): Halterung für das Keramikrohr im Hochdruckprüfstand HBK-S. b): Beschichtetes Brennkammerfenster am HBK-S. Die Beschichtung ist als weiße Punkte erkennbar.	19
3.5	a): Ausgewählte Kalibrationskurven einiger untersuchter Phosphore. b): Ausgewählte Emissionsspektren der untersuchten Phosphore. Das Spektrum von YAG:Eu wurde der Literatur entnommen[15].	21
3.6	a): Signalintensität bei verschiedenen Dotierungskonzentrationen von YAG:Eu und YAG:Tb bei 1323, 1131 und 298 K. b): Kalibrationskurven der untersuchten Phosphore. Die Anregung erfolgte bei 266 nm mit 1 mJ Pulsenergie.	22
3.7	a): Kalibrationsmessungen von YAG:Tb als Beschichtung auf Quarz und Aluminiumoxid und als Pulverprobe. Anregung bei 266 nm mit 1,6 mJ Pulsenergie. b): Kalibrationsmessungen von YAG:Eu als Beschichtung auf Quarz und als Pulverprobe. Anregung bei 266 nm mit 1 mJ Pulsenergie.	22
3.8	a): Abklingkurven von YAG:Eu (Dotierungsgrad 7,5 %) und YAG:Tb (Dotierungsgrad 10 %) bei 1100 K. In der 2D-Konturabbildung ist die Abhängigkeit der Abklingzeit von der Wahl des Anpassungsfensters über die Parameter c1 und c2 dargestellt. b): Zeitabhängige Emissionsspektren von YAG:Tb-Pulver bei 1300 K. Kameragate 10 μ s.	23
3.9	a): Temperaturabhängiges Intensitätsverhältnis und Abklingzeiten der Detektion bei 458 nm und 488 nm und von YAG:Dy. b): Emissionsspektren von YAG:Dy bei verschiedenen Temperaturen. Anregung bei 355 nm mit 1 mJ Pulsenergie.	24
3.10	a): Signalintensität bei verschiedenen Dotierungskonzentrationen von YAG:Dy. Anregung bei 355 nm und Detektion bei 458 nm. Punkte mit offenen Symbolen mit zusätzlicher Co-Dotierung mit Erbium (0,5 %). b): Normierte Abklingkurven der untersuchten YAG:Dy-Phosphorproben bei 1450 K.	24

3.11 a): Sensitivität von YAG:Eu und YAG:Dy (Abklingzeit- und Intensitätsverhältnismethode). b): Kalibrationskurven für YAG:Eu und YAG:Dy mit der Abklingzeitmethode und der Intensitätsverhältnismethode (nur YAG:Dy).	25
3.12 Einflüsse auf die Abklingzeit durch Signalamplitude, Verstärkungsspannung und Laserenergie. Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung der Einzelmessungen. Für YAG:Eu ist für verschiedene Temperaturen die relative Abklingzeit (normiert auf den Wert bei 0 mJ Laserenergie) dargestellt.	26
3.13 Beschichtetes Quarzfenster nach einigen Betriebstagen am HBK-S unter Hochdruckflammenbedingungen. 1 und 3: HPC + 10 % Phosphor, 2: HPC + 20 % Phosphor, 4 und 6: LRC + 10 % Phosphor, 5: LRC + 20 % Phosphor, 3a und 4a: poliertes Quarz, 3b: aufgeraut mit Korundscheifwerkzeug, 4c: aufgeraut mit Sandpapier.	28
3.14 a): Temperaturen auf der Quarz-Brennkammerwand bei 8 bar und $\lambda = 1,83$. Rote Punkte markieren Messpositionen mit YAG:Eu und der blaue Punkt mit YAG:Dy. b): Temperaturen auf dem Keramikzylinder bei X=680 mm, Y=-14,2 und Z=10 mm unter Variation der Luftzahl λ .	29
3.15 Einkoppeleffizienz bei 355 nm in eine optischer Faser mit 600 μm Kerndurchmesser. Auftragung der Laserenergie hinter der Faser E_{out} gegen die Energie vor der Faser E_{in} .	30
3.16 Ergebnisse der faserbasierten Detektion mit YAG:Dy bei 1700 K. a): Zusammenhang zwischen Signalstärke und Faserdurchmesser. b): Zusammenhang zwischen Untergrundsignal und Faserdurchmesser.	31

Tabellen

3.1	Untersuchte Phosphore und deren Anregungs- und Detektionswellenlängen.	21
3.2	Qualitative Ergebnisse der Haltbarkeit verschiedener Binder des Herstellers Zyp Coatings. + = gut, o = mittel, - = schlecht.	27

Literatur

- [1] Aldén, M., Omrane, A., Richter, M., and Särner, G., 2011. "Thermographic phosphors for thermometry: A survey of combustion applications". *Prog. Energ. Comb. Sci.*, **37**(4), pp. 422 – 461.
- [2] Brübach, J., Pflitsch, C., Dreizler, A., and Atakan, B., 2013. "On surface temperature measurements with thermographic phosphors: A review". *Prog. Energ. Comb. Sci.*, **39**(1), pp. 37 – 60.
- [3] Steenbakker, R. J. L., Wellman, R. G., Nicholls, J. R., and Feist, J. P., 2008. "Sensor tbc's: Remote in-situ condition monitoring of eb-pvd coatings at elevated temperatures". In ASME Turbo Expo 2008, pp. 269–278. ASME Paper No. GT2008-51192,.
- [4] Clarke, D., and Gentleman, M., 2007. "Luminescence sensing of temperatures in thermal barrier coatings". *Surf. Coat. Technol.*, **202**, pp. 681 – 687.
- [5] Feist, J. P., Sollazzo, P. Y., Berthier, S., Charnley, B., and Wells, J., 2012. "Application of an industrial sensor coating system on a rolls-royce jet engine for temperature detection". *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, **135**(1), Nov., pp. 012101–012101.
- [6] Seyfried, H., Särner, G., Omrane, A., Richter, M., Schmidt, H., and Aldén, M., 2005. "Optical diagnostics for characterization of a full-size fighter-jet afterburner". In ASME, pp. 813–819. GT2005-69058.
- [7] Fuhrmann, N., Brübach, J., and Dreizler, A., 2014. "On the mono-exponential fitting of phosphorescence decays". *Applied Physics B*, **116**(2), pp. 359–369.
- [8] Everest, M. A., and Atkinson, D. B., 2008. "Discrete sums for the rapid determination of exponential decay constants". *Rev. Sci. Instrum.*, **79**(2), p. 023108.
- [9] Matheson, I. B. C., 1987. "The method of successive integration - a general technique for recasting kinetic-equations in a readily soluble form which is linear in the coefficients and sufficiently rapid for real-time instrumental use". *Anal. Instrum. (NY)*, **16**(3), pp. 345–373.
- [10] Levenberg, K., 1944. "A method for the solution of certain problems in least squares.". *Quart. Appl. Math.*, **2**, pp. 164–168.
- [11] Marquardt, D. W., 1963. "An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters". *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, **11**(2), pp. 431–441.
- [12] Yalin, A. P., and Zare, R. N., 2002. "Effect of laser lineshape on the quantitative analysis of cavity ring-down signals". *Laser Phys.*, **12**(8), p. 1065.
- [13] Brübach, J., Janicka, J., and Dreizler, A., 2009. "An algorithm for the characterisation of multi-exponential decay curves". *Opt. Lasers Eng.*, **47**(1), pp. 75 – 79.
- [14] Knappe, C., Algotsson, M., Andersson, P., Richter, M., Tunér, M., Johansson, B., and Aldén, M., 2013. "Thickness dependent variations in surface phosphor thermometry during transient combustion in an HCCI engine". *Combust. Flame*, **160**(8), pp. 1466 – 1475.
- [15] Kissel, T., Brübach, J., Euler, M., Frotscher, M., Litterscheid, C., Albert, B., and Dreizler, A., 2013. "Phosphor thermometry: On the synthesis and characterisation of Y3Al5O12:Eu (YAG:Eu) and YAlO3:Eu (YAP:Eu)". *Materials Chemistry and Physics*, **140**(2–3), pp. 435–440.

-
- [16] Zhao, Y., Xu, H., Zhang, X., Zhu, G., Yan, D., Ling, Q., Chen, M., and Yu, A., 2016. “Optical performances of YAG:Re³⁺ (Re = Ce, Eu) phosphor films with co-doping Tb³⁺ as energy-transfer sensitizer”. *J. Am. Ceram. Soc.*, **99**(3), pp. 756–759.
- [17] Pareja, J., Litterscheid, C., Kaiser, B., Euler, M., Fuhrmann, N., Albert, B., Molina, A., Ziegler, J., and Dreizler, A., 2014. “Surface thermometry in combustion diagnostics by sputtered thin films of thermographic phosphors”. *Applied Physics B*, **117**(1), pp. 85–93.
- [18] Brübach, J., Feist, J. P., and Dreizler, A., 2008. “Characterization of manganese-activated magnesium fluorogermanate with regards to thermographic phosphor thermometry”. *Meas. Sci. Technol.*, **19**(2), p. 025602.
- [19] Chepyga, L. M., Jovicic, G., Vetter, A., Osvet, A., Brabec, C. J., and Batentschuk, M., 2016. “Photoluminescence properties of thermographic phosphors YAG:Dy and YAG:Dy, Er doped with boron and nitrogen”. *Appl. Phys. B*, **122**(8), pp. 1–10.
- [20] Jovicic, G., Zigan, L., Pfadler, S., and Leipertz, A., 2012. “Simultaneous two-dimensional temperature and velocity measurements in a gas flow applying thermographic phosphors”. *16th Int Symp on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics*, July 9–12.
- [21] Jaber, A., Zigan, L., Sakhrieh, A., and Leipertz, A., 2012. “Laser-induced phosphorescence in combustion diagnostics: Calibration at extremely high temperatures”. *11th Int. Conference on Combustion and Energy Utilization (ICCEU)*, May 09–13.
- [22] Fuhrmann, N., Brübach, J., and Dreizler, A., 2013. “Phosphor thermometry: A comparison of the luminescence lifetime and the intensity ratio approach”. *Proc. Combust. Inst.*, **34**(2), pp. 3611 – 3618.
- [23] Abou Nada, F., Knappe, C., Aldén, M., and Richter, M., 2016. “Improved measurement precision in decay time-based phosphor thermometry”. *Applied Physics B*, **122**(6), pp. 1–12.

CEC Phosphor– Schlussbericht – Teile I + II (Ende)

Anwendung thermographischer Phosphore zur Oberflächentemperaturmessung im Clean Energy Center

Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR)
Institut für Verbrennungstechnik (VT)