

# Korrosion in Biokraftstoffen

Kurzfassung zum FNR-Vorhaben FK22014811

---

Fachgebiet und Institut für Werkstoffkunde  
Prof. Dr.-Ing. Matthias Oechsner

Kompetenzbereich Oberflächentechnik  
Dr.-Ing. Georg Andersohn

**Dipl.-Ing. Rüdiger Reitz**

---



Projektlaufzeit: 01.09.2012 – 30.06.2015



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Der umfassende Schlussbericht ist verfügbar auf der Internetseite der Fachagentur  
Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR)

<http://www.fnr-server.de/ftp/pdf/berichte/22014811.pdf>

---

---

## Inhaltsverzeichnis

---

<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>I</b>
<b>1 Aufgabenstellung</b> .....	<b>2</b>
1.1 Einleitung .....	2
1.2 Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele .....	2
<b>2 Stand der Technik</b> .....	<b>5</b>
2.1 Korrosion in Kraftstoffen .....	5
2.1.1 Elektrochemische Korrosion in Kraftstoffen .....	5
2.1.2 Alkoholatkorrosion .....	7
2.2 Kraftstoffe im Feldeinsatz .....	7
<b>3 Zusammenarbeit mit anderen Stellen</b> .....	<b>8</b>
3.1 Zusammenarbeit mit einer brasilianischen Forschungsstelle .....	8
3.2 Mitarbeit an der Erstellung eines ISO-Standards zur Kraftstoffprüfung .....	8
<b>4 Erzielte Ergebnisse</b> .....	<b>9</b>
4.1 Versuchsdurchführung .....	9
4.2 Versuchsdokumentation .....	10
4.3 Statistische Versuchsauswertung .....	10
4.4 Kraftstoffkorrosion von Aluminium am Beispiel hoch-ethanolhaltiger Ottokraftstoffe .....	12
<b>5 Verwertung</b> .....	<b>19</b>
<b>6 Veröffentlichungen</b> .....	<b>20</b>
<b>7 Danksagung</b> .....	<b>20</b>
<b>Quellenverzeichnis</b> .....	<b>21</b>

---

## 1 Aufgabenstellung

---

### 1.1 Einleitung

Steigende Kraftstoffpreise, begrenzte Reserven an fossilen Energieträgern sowie das Bestreben zur Reduktion von CO<sub>2</sub> Emissionen aufgrund des Klimawandels [1] führen zu einem veränderten Bewusstsein in der Bevölkerung. Zudem fordern verschärfte gesetzliche Bestimmungen für Abgasgrenzwerte neue Technologien für regenerative Energieträger [2], [3]. Neben der konsequenten Umsetzung von Leichtbauweisen im Transportsektor hat der Einsatz von alternativen Kraftstoffen biogener Herkunft ein erhebliches Potenzial zur Einsparung von CO<sub>2</sub>. Insbesondere Biokraftstoffen der zweiten Generation aus Biomasse sowie Ethanol aus Zuckerrohr wird eine positive CO<sub>2</sub> Bilanz zugesprochen [4]. Die Substitution von Ottokraftstoffen durch Ethanol bzw. bei Dieselmotoren durch Fettsäuremethylester erfordert zudem eine nur geringe Adaption der motorischen Prozessparameter und ist entsprechend schnell umzusetzen. Zudem ist eine Integration in die bestehende Infrastruktur möglich.

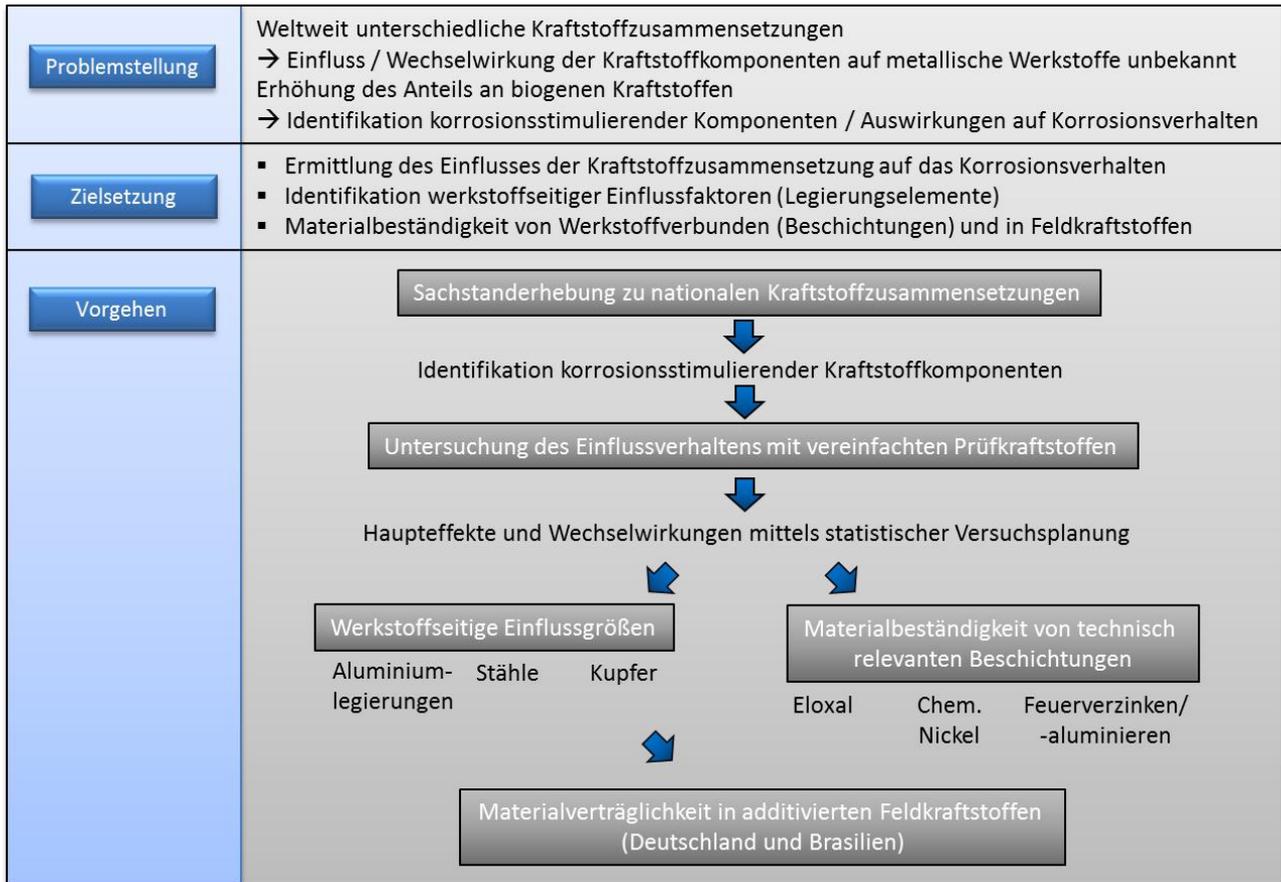
Aus vorangegangenen Forschungsarbeiten ist bekannt, dass es im Zusammenhang mit biogenen Kraftstoffen und metallischen Werkstoffen zur Korrosion kommen kann [5-9]. Dies kann zu Bauteilschäden infolge Werkstoffdegradation oder auch gelösten Korrosionsprodukten führen. Im Rahmen des Forschungsvorhabens wird grundlagenorientiert eine systematische Untersuchung des Korrosionsverhaltens am Beispiel relevanter Werkstoffe der Automobilindustrie durchgeführt. Anwendungsnahe Auslagerungsversuche mit Werkstoffverbunden in feldrelevanten Kraftstoffen ergänzen die Erkenntnisse zum Korrosionsverhalten.

### 1.2 Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele

Die Zusammensetzung von Kraftstoffen unterscheidet sich im weltweiten Vergleich. Insbesondere der Anteil an biogenen Blendkomponenten und der damit verbundene Eintrag von weiteren korrosionsstimulierenden Größen variiert deutlich. Bisher ist unklar, inwiefern diese Kraftstoffkomponenten zu einem Korrosionsangriff an kraftstoffführenden Bauteilen führen. Außerdem liegen keine Informationen darüber vor, wie diese Komponenten miteinander interagieren und wie sich dies in Hinblick auf Korrosion auswirkt. Forschungsbedarf besteht deshalb zu folgenden Fragestellungen:

- Identifikation der korrosionsbeeinflussenden Größen in Kraftstoffen
- Klärung des Korrosionseinflusses dieser Komponenten und deren Wechselwirkungen
- Korrosionsanfälligkeit von im Einsatz befindlicher und zukünftiger Werkstoffe für kraftstoffführende Bauteile (insbesondere hochlegierte Stähle und Aluminiumlegierungen)
- Materialbeständigkeit von Werkstoffverbunden (Beschichtungen)
- Materialverträglichkeit in additivierten Feldkraftstoffen

Ziel ist es, einen umfassenden Einblick über das Korrosionsverhalten technisch relevanter Werkstoffe und Beschichtungen in biogenen Kraftstoffen zu erhalten, Bild 1. Der Fokus liegt dabei auf der quantitativen Beschreibung und Bewertung kraftstoffseitiger und werkstoffseitiger korrosionsstimulierender Größen auf das Korrosionsverhalten. Die Kenntnis darüber liefert die Möglichkeit, bei gegebenem Kraftstoff eine Vorauswahl geeigneter Werkstoffe zu treffen. Dazu finden Auslagerungsversuche gemäß der industriell etablierten Prüfmethode VDA 230-207 statt, wodurch auch eine Übertragbarkeit der Ergebnisse in industrielle Anwendungen im Bereich Automotive gegeben ist.



**Bild 1: Übersicht über die Zielsetzung und Vorgehensweise des Forschungsvorhabens**

### Identifikation korrosionsbeeinflussender Größen in Kraftstoffen

Im Rahmen einer umfangreichen Sachstanderhebung zur Kraftstoffzusammensetzung mit Fokus auf Normkraftstoffe in der Europäischen Union sowie in Brasilien erfolgte eine Literaturrecherche. Neben bereits im Feld etablierten Kraftstoffen wurde dabei auch die strategische Ausrichtung für zukünftige Kraftstoffe berücksichtigt. Zudem fand ein Austausch von Felderfahrungen mit einem brasilianischen Institut im Bereich Kraftstoffkorrosion statt. Als Ergebnis der Sachstanderhebung wurde korrosionsstimulierende Komponenten identifiziert und eingeordnet.

### Klärung des Korrosionseinflusses der Kraftstoffkomponenten

In grundlagenorientierten Versuchen wurde das Einflussverhalten der korrosionsrelevanten Kraftstoffbestandteile untersucht. Die Anwendung von Strategien der statistischen Versuchsplanung ermöglichte zudem die Identifikation von Wechselwirkungen zwischen den Komponenten. Die Klärung des kraftstoffseitigen Einflusses auf das Korrosionsverhalten erfolgte an Reinaluminium (zur Vermeidung von überlagerten Einflüssen aufgrund von Legierungselementen) und an einem praxisrelevanten Stahl (Werkstoffnummer 1.4016). Alle Versuche fanden als Immersionsversuche in Anlehnung an das Prüfblatt VDA 230-207 statt. Dadurch ist eine Übertragbarkeit der Ergebnisse in industrielle Anwendungen gegeben.

### Werkstoffseitige Einflussgrößen auf das Korrosionsverhalten

Relevante Werkstoffe für kraftstoffführende Bauteile wurden mittels einer Literaturrecherche identifiziert. Aufgrund des Leichtbaupotenzials lag der Fokus dabei auf Aluminiumlegierungen. Mittels geeigneter Versuchspläne wurde für korrosionsrelevante Kraftstoffkomponenten der Einfluss von

verschiedenen Legierungselementen und Konzentrationen im Gefüge das Angriffsverhalten untersucht. Aus den Ergebnissen können geeignete Legierungszusammensetzungen für die jeweiligen Kraftstoffformulierungen abgeleitet werden.

### Materialbeständigkeit von Werkstoffverbunden

Beschichtungen können die Materialverträglichkeit in Kraftstoffen erheblich vergrößern. Es ist jedoch unklar, welche Beschichtungen sich grundsätzlich für die Anwendung an kraftstoffführenden Bauteilen eignen. Ferner ist zu klären, welche Kraftstoffkomponenten einen Einfluss auf die Beständigkeit von Beschichtungen haben. Basierend auf den Ergebnissen der grundlagenorientierten Versuche wurden verschiedene Beschichtungen in relevanten Kraftstoffblends ausgelagert und das Korrosionsverhalten bewertet.

### Materialverträglichkeit in additvierten Kraftstoffen

Zur Klärung der Übertragbarkeit der Ergebnisse aus den grundlagenorientierten Versuchen mit vereinfachten Prüfkraftstoffe auf die Anwendung im Feld fanden Auslagerungsversuche der verwendeten Werkstoffe in europäischen und brasilianischen Feldkraftstoffen statt. Berücksichtigt wurden dabei sowohl Standard-Ottokraftstoffe (E5, E10, E25) als auch Ethanolkraftstoffe wie E85 bzw. E100. Basierend auf den Ergebnissen wurde eine Bewertungsgrundlage erstellt.

Anhand des beschriebenen Lösungswegs ist es nun möglich, bei gegebener Kraftstoffformulierung Aussagen zum Korrosionsverhalten von technisch relevanten Aluminiumlegierungen und Stählen zu geben. Ferner bietet die Kenntnis über die Materialbeständigkeit von Beschichtungen die Möglichkeit, geeignete Werkstoffverbunde für kraftstoffführende Bauteile auszuwählen. Die geplante Erhöhung des biogenen Anteils in Kraftstoffen kann dadurch aus werkstofftechnischer Sicht umgesetzt werden.

Insgesamt wurden die in Tabelle 1 dargestellten Werkstoff- und Kraftstoffkombinationen untersucht.

**Tabelle 1: Überblick der insgesamt durchgeführten Werkstoff-/Kraftstoffkombinationen**

Werkstoff	Kraftstoff	Anzahl Proben	Auslegung
EN AW-1050A	E10 und E30	64	Grundlagenorientiert, Ermittlung der kraftstoffseitigen Einflussgrößen, Effektberechnung, Korrosionsmodell
EN AW-1050A	E50 und E80	64	
EN AW-1050A	B50 und B80	32	
EN AW-2xxx EN AW-3xxx EN AW-5xxx EN AW-6xxx	E50, Variation Wassergehalt	128	Grundlagenorientiert, Ermittlung des Einflusses der Hauptlegierungskomponente an praxisnahen Aluminiumlegierungen
1.4016	E10 und E30	64	Ermittlung Einflussgrößen auf praxisnahe hochlegierte Stähle
1.4418	E10 und E30	64	
1.4571	E50 und E80	32	
EN AW-1050A EN AW-3103 EN AW-5183 EN AW-6060 1.4016	Europa: E5, E10, E85 Brasilien: E25, E100	100	Korrosionsbeständigkeit in Feldkraftstoffen und Vergleich der Ergebnisse mit Grundlagenversuchen
Eloxal Feuerverzinkt Feueraluminisiert Chem. Nickel	E50, Variation Wassergehalt	40	Materialbeständigkeit von praxisrelevanten Werkstoffverbunden in Kraftstoffen

---

## 2 Stand der Technik

---

### 2.1 Korrosion in Kraftstoffen

Im Zusammenhang mit metallischen Werkstoffen und Kraftstoff sind grundsätzlich zwei Korrosionsarten zu unterscheiden. Dabei handelt es sich um die elektrochemische Korrosion und (in ethanolhaltigen Kraftstoffen) um die Alkoholatkorrosion. Nachfolgend werden diese beiden Korrosionsformen differenziert dargestellt. Aufgrund der Relevanz für die Versuche liegt der Schwerpunkt dabei auf der elektrochemischen Korrosion mit ethanolhaltigem Kraftstoff als Elektrolyten.

#### 2.1.1 Elektrochemische Korrosion in Kraftstoffen

##### Korrosion in Ottokraftstoffen

Die Korrosionsmechanismen in ethanolhaltigen Kraftstoffen unterscheiden sich grundlegend von denjenigen in rein wässrigen Medien. Aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften des Ethanols kommt es zu einer Aufnahme von Wasser. Einhergehend damit besteht die Möglichkeit, dass im Wasser gelöste Ionen wie beispielsweise Chlorid in den Kraftstoff gelangen. Dies geschieht unter anderem durch atmosphärische Austauschprozesse, bei der Ethanolherstellung oder bei der Distribution.

Bei Anwesenheit von Wasser und Ethanol wird Chlorid aus thermodynamischen Gründen vorwiegend von Wasser hydratisiert. Die dabei entstehenden Hydrathüllen werden von der polaren Hydroxygruppe des Ethanols über physikalische Bindungskräfte wie Wasserstoffbrückenbindungen solvatisiert, Bild 2. Der hydrodynamische Radius entspricht bei geladenen Teilchen dem des solvatisierten Ions. Eine Solvatisierung tritt auf, wenn Ionen in einem polaren Lösungsmittel aufgrund der elektrischen Ladungen Kräfte auf die Lösungsmitteldipole ausüben. Dadurch kommt es zu einer spezifischen, lokal geordneten Struktur des Lösungsmittels unter Bildung einer Solvathülle. Solche Mikrophasen (Cluster, Mizellen) bilden sich verstärkt bei niedrigen Ethanolgehalten. Kennzeichnend ist die hohe Chloridkonzentration in der Hydrathülle aufgrund der hohen Löslichkeit im Wasser. Der Durchmesser solcher Mikrocluster liegt in der Größenordnung von 1 nm. Über den unpolaren Teil des Ethanols kommt es dann im Zusammenhang mit dem fossilen Kraftstoff zur Ausbildung einer fein dispergierten Wasser-in-Öl (W/O)-Emulsion.

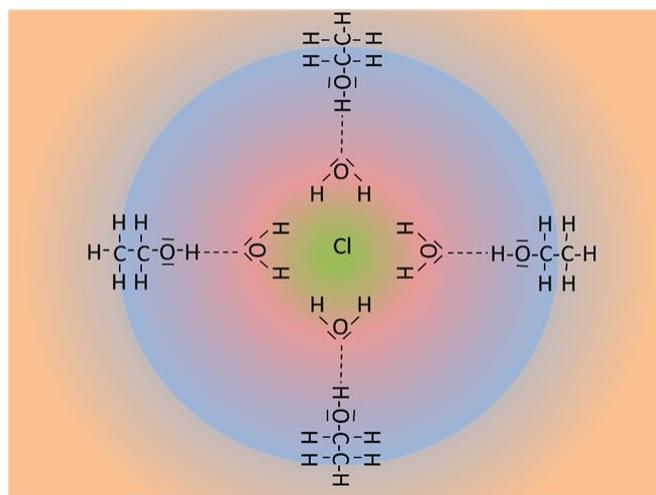


Bild 2: Mikrostruktureller Aufbau einer Solvathülle im Kraftstoff, in Anlehnung an [14]

Neben der Ausbildung solcher Clusterstrukturen und der spezifischen Diffusionskinetik im Bulkmedium sind Adsorptionsvorgänge an der Werkstoffoberfläche maßgeblich für das Korrosionsverhalten. Chloridreiche Wasserdomänen in Form von temporär stabilen Mikrophasen lagern sich aufgrund von Adsorptionsvorgängen (Physisorption) bevorzugt an der Metalloberfläche an. In Abhängigkeit des Wassergehaltes im Kraftstoff kann dies nur vereinzelt und lokal begrenzt bis hin zur Ausbildung eines persistierenden quasistatischen Films geschehen. Je nach Wasseranteil ergeben sich unterschiedliche Grenzflächenspannungen, welche einen Einfluss auf das Benetzungsverhalten haben [10]. Die lokale Überhöhung der Wasserkonzentration an der Phasengrenze zwischen Bulk-Medium und Probe kann zu einer Verfärbung der Oberfläche führen. Bei längerer Exposition kann es durch im Wasser gelöste Chlorid-Ionen zum lokalen Angriff der Oxidschicht des Aluminiums und damit zur Initiierung von lokaler Korrosion (zum Beispiel Lochkorrosion) kommen. Die weiteren Mechanismen können mit den Vorgängen in einem Evans-Element<sup>1</sup> beschrieben werden. Die Bedingungen entsprechen lokal einem sauren und chloridhaltigen wässrigen Milieu. Eine weitere Absenkung des pH<sub>e</sub>-Wertes aufgrund von Essigsäure verschärft die Bedingungen, wobei die pH<sub>e</sub>-Verschiebung aufgrund der Löslichkeit der nicht dissoziierten Essigsäure in unpolaren Kraftstoffen im Vergleich zu wässrigen Systemen geringer ausfällt. [11-14]

Die Bruttoreaktion der Metallauflösung am Beispiel von Aluminium (Al) in einem sauren wässrigen Medium verläuft unter Bildung von Aluminiumhydroxid (Al(OH)<sub>3</sub>) und elementarem Wasserstoff (H<sub>2</sub>) gemäß Gleichung (1).



Die Entstehung der Reaktionsprodukte erfolgt dabei in zwei Teilschritten. Im ersten Schritt verbindet sich ein gelöstes Aluminiumkation (Al<sup>3+</sup>) mit dem dissoziierten Wasser, Gleichung (2).



Daraufhin spaltet sich bei der Autoprotolyse des dissoziierten Wassers (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) elementarer Wasserstoff (H<sub>2</sub>) unter Entstehung von Wasser (H<sub>2</sub>O) ab, Gleichung (3).



Neben der lokalen Degradation der Oxidschicht des Aluminiums beschleunigt Chlorid die Metallauflösung von Aluminium erheblich. Gelöstes Aluminium (Al<sup>3+</sup>) verbindet sich zunächst mit einem Chlorid-Ion (Cl<sup>-</sup>) zu Aluminiumchlorid (AlCl<sub>3</sub>), Gleichung (4).



Aluminiumchlorid ist in wässriger Lösung nicht stabil und wird zu Aluminiumhydroxid (Al(OH)<sub>3</sub>) und Chlorid (Cl<sup>-</sup>) umgesetzt, Gleichung (5).



Die Reaktion verdeutlicht, dass es bei der Metallauflösung in den chloridhaltigen mizellartigen Strukturen des Elektrolyten zu einer weiteren Ansäuerung durch Bildung des Oxoniumions (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) kommt. Insbesondere in sehr sauerstoffarmen Kraftstoffen führt dies zu einer erhöhten Korrosionsrate im Zusammenhang mit lokaler Korrosion. [15-18]

<sup>1</sup> Beschreibt in der Oberflächentechnik ein Lokalelement eines (wässrigen) Elektrolyten als Grundlage der Modellbildung der Vorgänge bei der elektrochemischen Metallauflösung.

### 2.1.2 Alkoholatkorrosion

Unter bestimmten Voraussetzungen kann es in ethanolhaltigen bzw. in methanolhaltigen Kraftstoffen zur Alkoholatkorrosion kommen. Eine Anfälligkeit ist für die Werkstoffe Aluminium, Magnesium und Blei bekannt. Bei der Alkoholatkorrosion handelt es sich um eine chemische Korrosionsart. Für technische Anwendungen relevant ist diese Korrosion im Zusammenhang mit Aluminium und Ethanol. Ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) reagiert mit Aluminium (Al) zu Aluminiumethanolat (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Al und elementarem Wasserstoff (H<sub>2</sub>), Gleichung 6.



Die Initiierung der Alkoholatkorrosion hängt maßgeblich von der Temperatur ab. Je nach Werkstoff und Ethanolgehalt im Kraftstoff, sind unterschiedlich hohe Temperaturen erforderlich. Im Rahmen einiger Forschungsarbeiten wurden Temperaturschwellwerte für verschiedene Aluminiumlegierungen und Kraftstoffformulierungen ermittelt [19]. Neben der Temperatur ist auch die thermische Beanspruchungsdauer ein Kriterium für die Initiierung von Alkoholatkorrosion. In Versuchen mit methanolhaltigen Ottokraftstoffen gelang es, den Zusammenhang zwischen Beanspruchungsdauer und thermischer Belastung darzustellen.

Die Initiierung von Alkoholatkorrosion ist auf Defekte der Passivschicht von Aluminium zurückzuführen. Solche Defekte können beispielsweise durch im Kraftstoff gelöste Ionen wie Chlorid oder Sulfat begünstigt werden. An Defektstellen kann Ethanol aufgrund der intermolekularen Ladungsverschiebung mit dem Aluminium interagieren. Eine Möglichkeit zur Inhibierung von Alkoholatkorrosion liegt in der Erhöhung der Beständigkeit der Passivschicht zum Beispiel durch Ausprägung einer Böhmschicht (γ-AlOOH). Außerdem führen ein hoher Sauerstoffpartialdruck sowie eine Erhöhung des Wassergehaltes im Kraftstoff – im Zusammenhang mit der Affinität des Wassers zur bevorzugten Anlagerung an metallischen Oberflächen – zu einer erhöhten Repassivierung der Hydroxidschicht. In Forschungsarbeiten wurden werkstoffabhängig die benötigten Wasseranteile zur Erhöhung der Temperaturschwellwerte ermittelt [5].

Schwerpunkt der Untersuchungen des Vorhabens war elektrochemische Korrosion in Kraftstoffen mit Wassergehalten entsprechend der geltenden Kraftstoffnormen. Alkoholatkorrosion kann für die verwendeten Aluminiumlegierungen und Kraftstoffe bei den Versuchstemperaturen gemäß VDA 230-207 ausgeschlossen werden.

## 2.2 Kraftstoffe im Feldeinsatz

Im Rahmen des Vorhabens wurde eine Sachstandserhebung der gegenwärtigen Kraftstoffzusammensetzungen in Form einer umfangreichen Literaturrecherche sowie in Workshops mit der brasilianischen Forschungsstelle INT durchgeführt. Ziel war die Identifikation und Bewertung korrosionsstimulierender Kraftstoffkomponenten. Berücksichtigt wurden zudem die politischen und gesellschaftlichen Rahmenbedingungen sowie die Umweltverträglichkeit der einzelnen Kraftstoffarten, die Einfluss auf die zukünftige Kraftstoffsituation haben werden. Ferner erfolgte eine Recherche relevanter Werkstoffe und Beschichtungen in Hinblick auf die Anwendbarkeit für gegenwärtige kraftstoffführende Bauteile. Aufgrund des Leichtbaupotenzials und der Relevanz für zukünftige Bauteilkonzepte in der Automobilindustrie, wurde der Fokus auf Aluminium gelegt.

Nachfolgend ein Überblick der Zusammensetzung korrosionsstimulierender Bestandteile in Kraftstoffen für ausgewählte Länder. Eine umfassende Beschreibung der Rechercheergebnisse ist dem Abschlussbericht des Vorhabens zu entnehmen.

Die Recherchen haben ergeben, dass sich die Kraftstoffzusammensetzungen weltweit unterscheiden. Dies liegt unter anderem an den regionalen Rohstoffen zur Herstellung von Ethanol als Blendkomponente sowie an strategischen, politischen Zielen zur Erhöhung des Anteils an regenerativen Kraftstoffen. Es wird deutlich, dass die Komponenten Ethanol, Wasser, Chlorid und Essigsäure in unterschiedlichen Konzentrationen vorliegen, Tabelle 2. Insbesondere hinsichtlich des Wassergehaltes und der Chloridkonzentration sind deutliche Unterschiede festzustellen. Es ist unklar, inwiefern sich dies im Detail auf das Korrosionsverhalten eines Werkstoffes auswirkt. Ferner sind Wechselwirkungen der Komponenten untereinander möglich. Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden diese Fragestellungen aufgegriffen und geklärt.

**Tabelle 2: Korrosionsrelevante Komponenten in Standard-Ottokraftstoffen ausgewählter Länder**

Land		Deutschland/EU	USA	Brasilien
<b>Handelsname</b>		Benzin Super E10	Regular unleaded	Gasolina Comum
<b>Norm Standardkraftstoff</b>		DIN EN 228	ASTM D 4814	ANP No7, 2011
<b>Ethanol</b>	[% V/V]	<10,0	<10,0 (15)	20 ... 25 (27,5)
<b>Reinheit Ethanol</b>	[% V/V]	>98,7	>92,1	>99,6
<b>Wasser</b>	[% m/m]	<0,3	<1,6	<0,4
<b>Chlorid</b>	[mg/l]	<20	<32	<1
<b>Essigsäure</b>	[mg/l]	<50	<50	<30

### 3 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

#### 3.1 Zusammenarbeit mit einer brasilianischen Forschungsstelle

Die Durchführung des Forschungsvorhabens erfolgte in Zusammenarbeit mit dem Instituto Nacional de Tecnologia (INT) in Rio de Janeiro, Brasilien. Das INT ist ein Forschungsinstitut des brasilianischen Staates und verfügt über einen langjährigen Erfahrungshorizont auf dem Gebiet der Kraftstoffkorrosion. Weitere Forschungsschwerpunkte sind im Bereich der Öl- und Gaschemie, erneuerbare Energieträger, umweltverträgliche Technologien und Verteidigung. Mit über 21 Laboratorien und insgesamt 652 Mitarbeitern verfügt das Institut über große Ressourcen.

*Instituto Nacional de Tecnologia (INT)*

*Divisão de Corrosão e Degradação*

*Laboratório de Corrosão e Proteção*

*Setor de Biocombustíveis*

*Ansprechpartner: Dr. Eduardo H. de S. Cavalcanti*

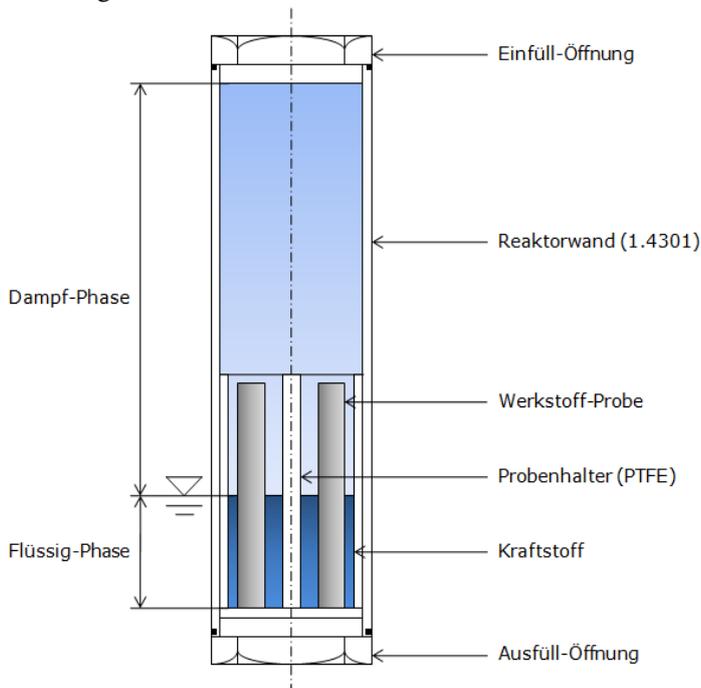
#### 3.2 Mitarbeit an der Erstellung eines ISO-Standards zur Kraftstoffprüfung

Im Rahmen einer Beteiligung des IfW und des INT an der Entwicklung eines internationalen ISO-Standards mit Gegenstand Korrosionsprüfung in Kraftstoffen fand ein Treffen im Deutschen Institut für Normung (DIN) am 13. Mai 2015 in Berlin statt. Das IfW stellte die Prüfverfahren nach VDA 230-207:2012 sowie das selbst entwickelte Verfahren für Versuche zur Ermittlung der Materialbeständigkeit gegenüber Alkoholatkorrosion vor. Für das weitere Vorgehen ist die Einreichung eines New Work Item Proposals mit dem Titel „Petroleum Products – Ethanol – Determination of corrosiveness“ (ISO TC28/SC07/WG04) bei der International Organization for Standardization (ISO) in Zusammenarbeit mit den Teilnehmern geplant.

## 4 Erzielte Ergebnisse

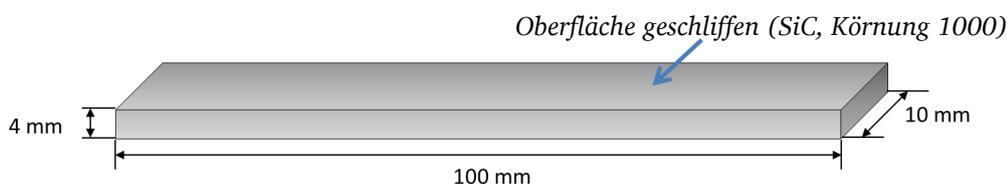
### 4.1 Versuchsdurchführung

Die Untersuchungen zum Korrosionsverhalten finden als Immersionsversuche in Anlehnung an das Prüfblatt VDA 230-207:2012 [20] statt. Dazu werden jeweils vier Proben gleichen Werkstoffs in einem druckdichten Reaktor für einen definierten Zeitraum ausgelagert. Die Proben sind derart positioniert, dass sich diese etwa hälftig in der Flüssigphase und Dampfphase befinden, Bild 3. Dadurch kann die Materialverträglichkeit in zwei Phasen des Kraftstoffes untersucht werden. Ein Probenhalter aus Polytetrafluorethylen (PTFE) verhindert Bimetallkorrosion zwischen den Proben und dem Reaktorgehäuse.



**Bild 3: Aufbau eines Reaktors für Immersionsversuche**

Zur Sicherstellung der Wiederholbarkeit der Ergebnisse durchlaufen werkstoffunabhängig alle Proben vor Versuch die gleiche Präparation, Bild 4. Abweichend von VDA 230-207:2012 werden für die Versuche Flachproben zur einfacheren mikroskopischen Auswertbarkeit von Korrosion gefertigt. Ebenso weisen die meisten Werkstoffproben nahezu gleiche Geometrie auf, damit die Verhältnisse zwischen der Probenoberfläche und dem Volumen von Flüssig- und Dampfphase des Kraftstoffes konstant sind und damit einen Vergleich der Ergebnisse erlauben. Die Probenvorbereitung umfasst das Zuschneiden der Proben, das Schleifen mit SiC-Papier der Körnung 600 und 1000 mit Zugabe von deionisiertem Wasser und anschließend Ethanol (96 % V/V, vergällt mit MEK) sowie das Reinigen der Proben im Ultraschallbad (in Aceton 99,8 % p.a. und in Ethanol 96 % V/V, vergällt mit MEK). Die Trocknung der Proben erfolgt mittels eines Laborgebläses. Gelagert werden die Proben in einem Exsikkator (20 % rel. Luftfeuchte, 21 °C).



**Bild 4: Probengeometrie der Werkstoffproben für Auslagerungsversuche**

---

Die Versuchsdauer beträgt insgesamt 12 Wochen (abweichend von VDA 230-207:2012) und genügt für eine belastbare Auswertung. Die Versuchstemperatur ist zyklisch (ein Zyklus ist 168 Stunden) gemäß VDA 230-207:2012. Der Zyklus beginnt mit einer Aufheizphase von 21 °C auf die maximale Temperatur (60 °C für Ottokraftstoffe, 100 °C für Dieselmotoren). Diese wird dann für 100 Stunden konstant gehalten. Danach erfolgt das Abkühlen auf 21 °C und Halten für 68 Stunden bis zum Zyklusende. Im Abstand von jeweils 14 Tagen erfolgt ein Kraftstoffwechsel. Dies ist aus Gründen der Kraftstoffalterung (Zersetzung, Ansäuerung) und der Zufuhr von Sauerstoff erforderlich. Bei dieser Gelegenheit erfolgt die Dokumentation sowohl der Proben als auch des Kraftstoffes. Beim Ausbau aus dem Reaktor werden die Proben in Ethanol 96 % V/V (vergällt mit MEK) gereinigt und luftgetrocknet. Nach Versuchsende werden die Werkstoffproben in Salpetersäure (65 %) zur Entfernung der oxidischen Korrosionsprodukte für 5 Minuten gebeizt. Die Zwischenlagerung der Proben erfolgt im Exsikkator (21 °C, Luftfeuchte 20 % rel.).

Die Anwendung der in der Industrie etablierten Prüfmethode nach VDA 230-207:2012 hinsichtlich Temperaturzyklus und Kraftstoffwechsel ermöglicht eine Einordnung der Versuchsergebnisse in die industrielle Anwendung bzw. Forschung zur Kraftstoffkorrosion.

## 4.2 Versuchsdokumentation

Die Versuchsdokumentation umfasst die Auswertung des Oberflächenzustands der Werkstoffproben sowie die Untersuchung des Kraftstoffes hinsichtlich

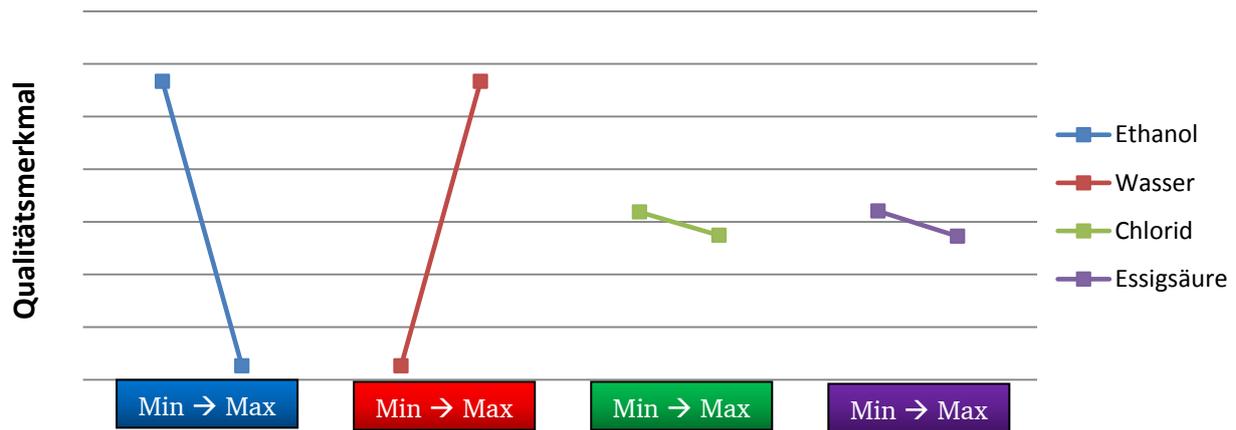
- Gravimetrie
- Probendokumentation (Angriffsdichte, Korrosionsgrad, laterale Ausdehnung)
- Lichtmikroskopie (angriffstiefe mittels Fokussiermethode)
- Konfokal-Interferometrie (Oberflächentopografie, Korrosionsmorphologie)
- Rasterelektronenmikroskopie (REM)
- Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)
- Metallographischer Querschliff (zum Beispiel selektive Korrosion, IK)
- Kraftstoffbegutachtung (visuell, vol. KF-Titration, pHe, elektrische Leitfähigkeit, GC-MS, IC)

## 4.3 Statistische Versuchsauswertung

Die statistische Versuchsplanung ermöglicht eine Untersuchung des Einflusses der Kraftstoffkomponenten (Faktoren) auf das Korrosionsverhalten eines bestimmten Werkstoffes. Die Wirkung eines Faktors wird dabei als Haupteffekt des Faktors bezeichnet. Effekte sind stets auf ein Qualitätsmerkmal bezogen. Dabei handelt es sich um quantitative Beschreibungsgrößen von Korrosionsmerkmalen wie zum Beispiel der lateralen Ausdehnung der Angriffsstellen oder der Angriffstiefe. Daneben existieren Wechselwirkungen zwischen den Faktoren, d.h. der Haupteffekt eines Faktors wird von einem anderen Faktor beeinflusst.

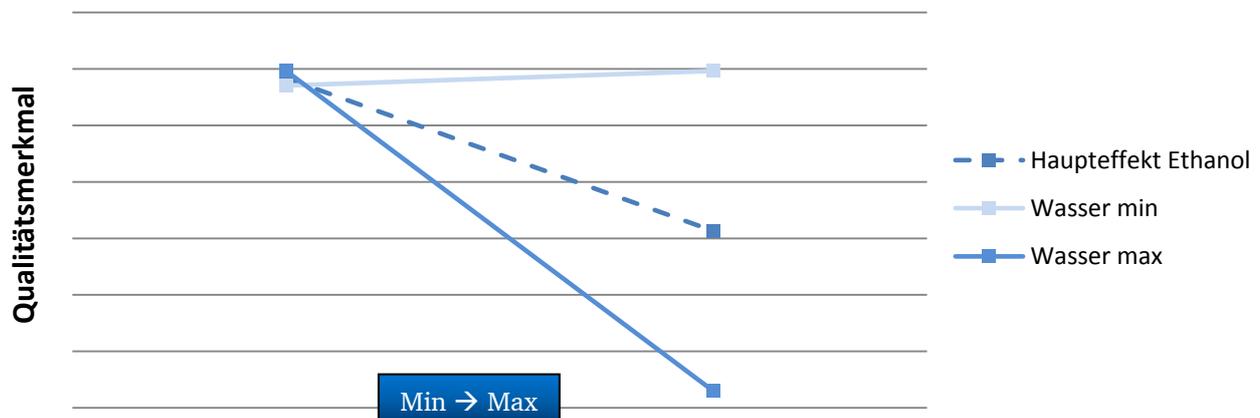
Die Ermittlung eines Effektes basiert auf einem Vergleich der Mittelwerte des entsprechenden Faktors auf minimaler (–) und maximaler (+) Stufe. Das Verfahren wird als Kontrastmethode bezeichnet.

Die Darstellung von Effekten erfolgt im Effektdiagramm. Bild 5 stellt exemplarisch für ein unbestimmtes Qualitätsmerkmal die Haupteffekte für vier Kraftstoffkomponenten dar. Der Effekt entspricht dabei der Steigung der Linien. Die Normierung der Stufenwerte auf diese dimensionslosen Größen (Stufenkodierung) erlaubt einen Direktvergleich von Faktoren unterschiedlicher physikalischer Einheiten.



**Bild 5: Darstellung von Haupteffekten im Effekt diagramm**

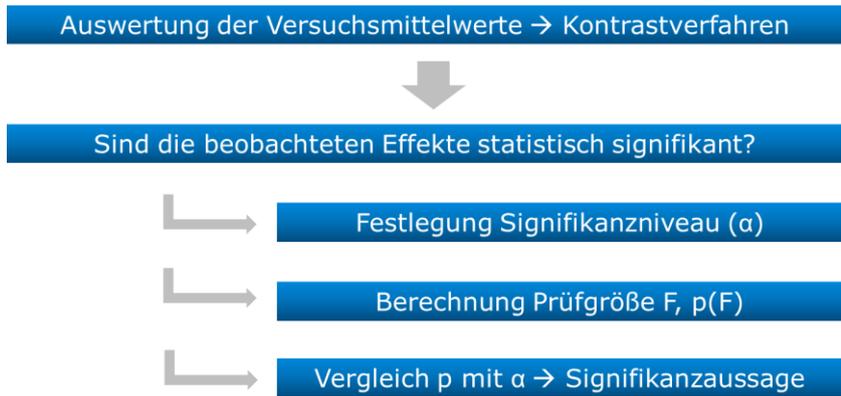
Neben der Kenntnis von Haupteffekten können mit diesem Verfahren auch Wechselwirkungen berechnet werden. Unter einer Wechselwirkung ist zu verstehen, wie sich der Haupteffekt eines Faktors aufgrund der Interaktion mit einem weiteren Faktor verändert. Die Darstellung erfolgt im Interaktionsdiagramm, Bild 6. Beispielhaft dargestellt ist der Einfluss des Wassergehaltes auf den Haupteffekt des Ethanol (gestrichelte Linie). Bei niedrigem Wassergehalt (hellblaue Linie) verringert sich der Haupteffekt des Ethanol erheblich. Der Einfluss des Ethanol auf das Qualitätsmerkmal ist dann nahezu unabhängig von der Stufeneinstellung, also dem Ethanolanteil im Kraftstoff. Bei hohem Wassergehalt (dunkelblaue Linie) zeigt sich eine Erhöhung des Haupteffektes des Ethanol. Die Steigung dieser Linie nimmt zu. Aus dem Interaktionsdiagramm ist zudem eine weitere Information abzulesen. Bei niedrigem Ethanolgehalt ist der Effekt des Ethanol nahezu unabhängig vom Wasseranteil. Mit zunehmenden Ethanolgehalt hängt der Effekt maßgeblich vom Wasseranteil ab (Spreizung der Kurven).



**Bild 6: Darstellung von Wechselwirkungen im Interaktionsdiagramm**

Die beobachteten Effekte und Wechselwirkungen setzen sich zusammen aus einem den Effekt erklärenden Anteil (wahrer Effekt) und der Überlagerung von systemischen Störgrößen bzw. Messrauschen (scheinbarer Effekt). Zur Ermittlung des den Effekt erklärenden Anteils und damit der Aussagefähigkeit des beobachteten Effektes, bedarf es eines Signifikanztests. Im Rahmen der Konfiguration der Versuchspläne hat sich der F-Test nach Fischer mit Varianzanalyse (Analysis of Variances-ANOVA) als geeignetes Instrument erwiesen. Die Varianzanalyse vergleicht Mittelwerte verschiedener Gruppen von Faktoreinstellungen auf signifikante Unterschiede. Die Ergebnisse der Varianzanalyse werden in einer ANOVA-Tabelle dargestellt. Dabei wurde auch eine mehrfache

Faktorelimination durchgeführt, bis der Gesamtfehler des Beschreibungsmodells bei unter 10 % lag.



**Bild 7: Zur Ermittlung der Signifikanz von Effekten**

Ausgehend von den ermittelten Effekten (Vergleich der Versuchsmittelwerte) erfolgt die Berechnung einer Prüfgröße F bzw.  $p(F)$  zur Klärung des den Effekt erklärenden Anteils. Der Vergleich mit dem festgelegten Signifikanzniveau gibt Auskunft über die Signifikanz des Effekts. [21-25]

#### 4.4 Kraftstoffkorrosion von Aluminium am Beispiel hoch-ethanolhaltiger Ottokraftstoffe

Aufgrund der besonderen Relevanz von ethanolhaltigen Ottokraftstoffen fanden grundlagenorientiert Versuche zur Ermittlung der kraftstoffseitigen Einflussgrößen von Ottokraftstoffen statt. Bei der Auswertung der Ergebnisse wird zwischen Ottokraftstoffen mit niedrigem und hohem Anteil an Ethanol differenziert, wobei letztere nachfolgend ausführlich dargestellt werden. Diese Gliederung wird aufgrund der vergleichbaren Eingruppierung für Feldkraftstoffe vorgenommen. Aus Sicht der statistischen Versuchsplanung unterscheiden sich die jeweiligen Normzusammensetzungen für Standardkraftstoffe (niedriger Ethanolgehalt) und Ethanolkraftstoffe (hoher Ethanolgehalt) erheblich, so dass eine Trennung der Versuchspläne erforderlich ist.

Zur Sicherstellung der Wiederholbarkeit der Ergebnisse wurde ein vereinfachter Prüfkraftstoff ohne Additive gewählt. Hierbei hat sich der Kraftstoff Fuel C nach ASTM D 471 [26], bestehend aus Toluol und Isooktan zu jeweils 50 % V/V, als besonders geeignet erwiesen. Dieser Referenzkraftstoff bildet einen ethanolfreien Normkraftstoff hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften hinreichend nach. Zudem weist der Kraftstoff ein aus Korrosionssicht inertes Verhalten auf. Ethanol (99,8 % V/V, unvergällt) wurde dem Grundkraftstoff in den Konzentrationen 50 % V/V (E50) und 80 % V/V (E80) zugemischt. Die Versuche wurden mit der Aluminiumlegierung EN AW-1050A durchgeführt.

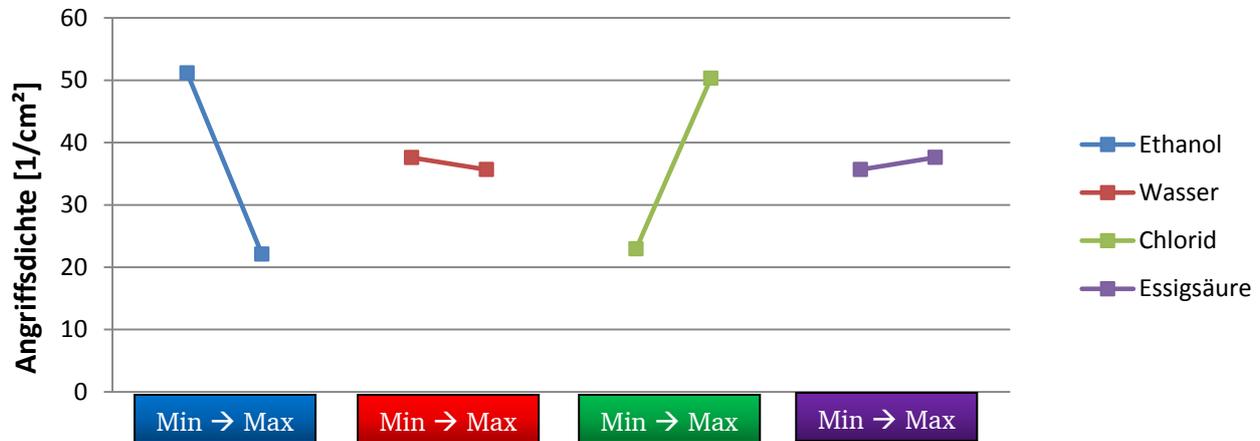
Zur Ermittlung der Haupteffekte der korrosionsrelevanten Einflussgrößen Ethanol, Wasser, Chlorid und Essigsäure sowie deren Wechselwirkungen miteinander wurde ein vollfaktorieller Versuchsplan gemäß den Methoden der statistischen Versuchsplanung angewandt. Zur Vereinfachung des Korrosionsmodells wurde ein linearer Ansatz gewählt. Der untere Stufenwert orientiert sich an den maximal zulässigen Werten für Standard-Ottokraftstoffe in den Kraftstoffnormen. Tabelle 3 beschreibt die Faktoren und die Stufeneinstellungen des untersuchten Versuchsraumes.

**Tabelle 3: Einstellung der Stufenwerte für die Auslagerungsversuche**

Einflussfaktor	Ethanol [% V/V]	Wasser [mg/kg]	Chlorid [mg/kg]	Essigsäure [mg/kg]
Min	50	10000	4	30
Max	80	50000	20	150

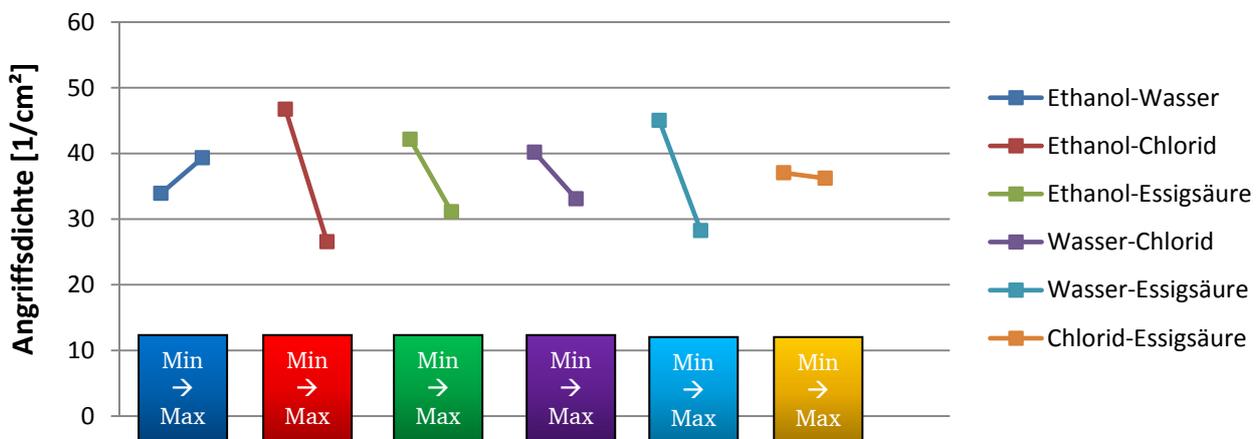
## Angriffsdichte

Ethanol und Chlorid weisen den größten Einfluss auf die Angriffsdichte auf, Bild 8. Beide Haupteffekte sind signifikant und liegen in etwa gleicher Größenordnung. Eine Erhöhung des Ethanolanteils resultiert in einer verringerten Angriffsdichte. Mit zunehmender Chloridkonzentration im Kraftstoff erhöht sich die Angriffsdichte. Wasser und Essigsäure haben nur einen sehr geringfügigen Einfluss.



**Bild 8: Haupteffekte der Kraftstoffkomponenten auf das Qualitätsmerkmal Angriffsdichte**

Wasser und Essigsäure sind jedoch als Interaktionskomponenten relevant, Bild 9. Neben der Wechselwirkung zwischen Ethanol und Chlorid besteht eine Wechselwirkung zwischen Ethanol und Essigsäure sowie zwischen Wasser und Essigsäure.



**Bild 9: Wechselwirkungen der Kraftstoffkomponenten auf das Qualitätsmerkmal Angriffsdichte**

Chlorid beeinflusst den Haupteffekt des Ethanols maßgeblich, Bild 10 links. Insbesondere bei hohen Ethanolgehalten kommt es mit zunehmendem Chloridanteil zu einer Vergrößerung des Haupteffektes von Ethanol. Der Haupteffekt der Essigsäure wird sowohl von Ethanol (Bild 10 Mitte) als auch von Wasser (Bild 10 rechts) verändert. Bei niedriger Konzentration der jeweiligen Wechselwirkungskomponente ist eine Vergrößerung des Effektes erkennbar, bei hoher Konzentration kommt es zu einer Umkehrung des Haupteffektes auf die Angriffsdichte (negative Steigungsänderung).

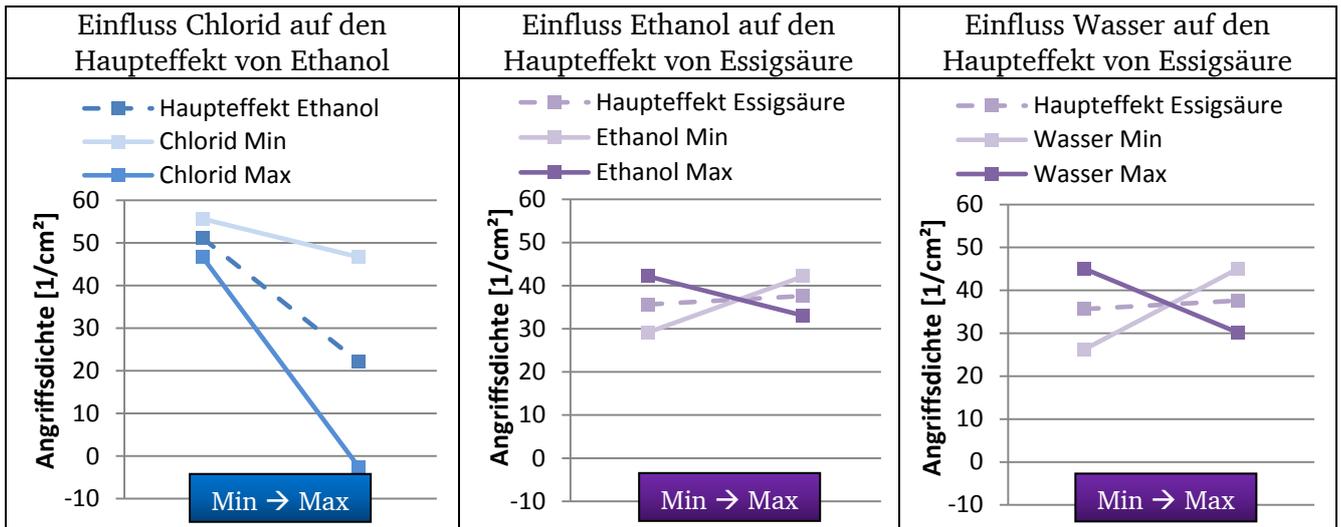


Bild 10: Veränderung von Haupteffekten infolge Wechselwirkungen auf das Qualitätsmerkmal Angriffsdichte

### Laterale Ausdehnung

Im Vergleich zur Angriffsdichte weist Ethanol auf die laterale Ausdehnung der Angriffsstellen einen nur sehr geringfügigen Einfluss auf, Bild 11. Die laterale Ausdehnung hängt in besonderem Maße vom Wassergehalt ab. Mit zunehmendem Wassergehalt kommt es zu einer größeren lateralen Ausdehnung. Der Haupteffekt des Wassers ist hochsignifikant ( $p_B = 0,03 \%$ ). Der Gesamtfehler des Beschreibungsmodells liegt bei 8,55 %. Chlorid und Essigsäure besitzen einen vergleichsweise mäßigen Einfluss, wobei der Haupteffekt der Essigsäure dennoch als hochsignifikant eingestuft werden kann ( $p_D = 0,86 \%$ ). Der Haupteffekt von Chlorid ist statistisch nicht signifikant ( $p_C = 13,67 \%$ ). Mit zunehmendem Anteil von Chlorid und Essigsäure im Kraftstoff verringert sich die laterale Ausdehnung.



Bild 11: Haupteffekte der Kraftstoffkomponenten auf das Qualitätsmerkmal laterale Ausdehnung

Eine statistisch hochsignifikante Wechselwirkung ist für Wasser und Chlorid vorhanden ( $p_{BC} = 0,04 \%$ ), Bild 12. Außerdem ist eine vergleichsweise geringfügige Wechselwirkung zwischen Ethanol und Essigsäure erkennbar. Der Haupteffekt des Wassers wird mit zunehmendem Wassergehalt deutlich vom Chloridanteil beeinflusst, Bild 13 links. Bei niedrigem Wassergehalt ist keine Wechselwirkung mit Chlorid feststellbar. Bei niedriger Chloridkonzentration ist der Effekt auf die laterale Ausdehnung unabhängig vom Wassergehalt. In Wechselwirkung mit einem hohen Chloridanteil kommt es zu einer Vergrößerung des Haupteffekts des Wassers. Die Wechselwirkung zwischen Ethanol und Essigsäure ist vergleichsweise geringfügig, Bild 13 rechts.

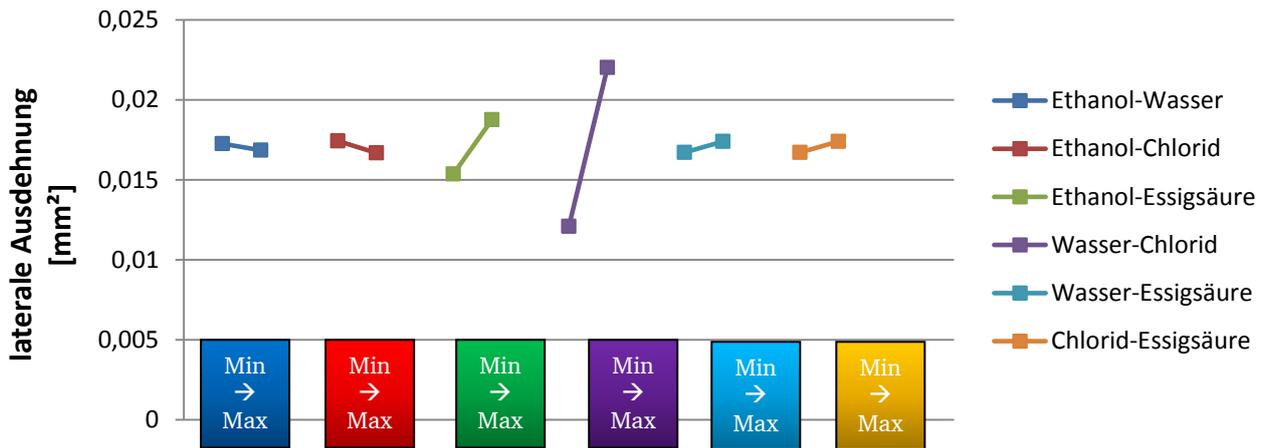


Bild 12: Wechselwirkungen der Kraftstoffkomponenten auf das Qualitätsmerkmal laterale Ausdehnung

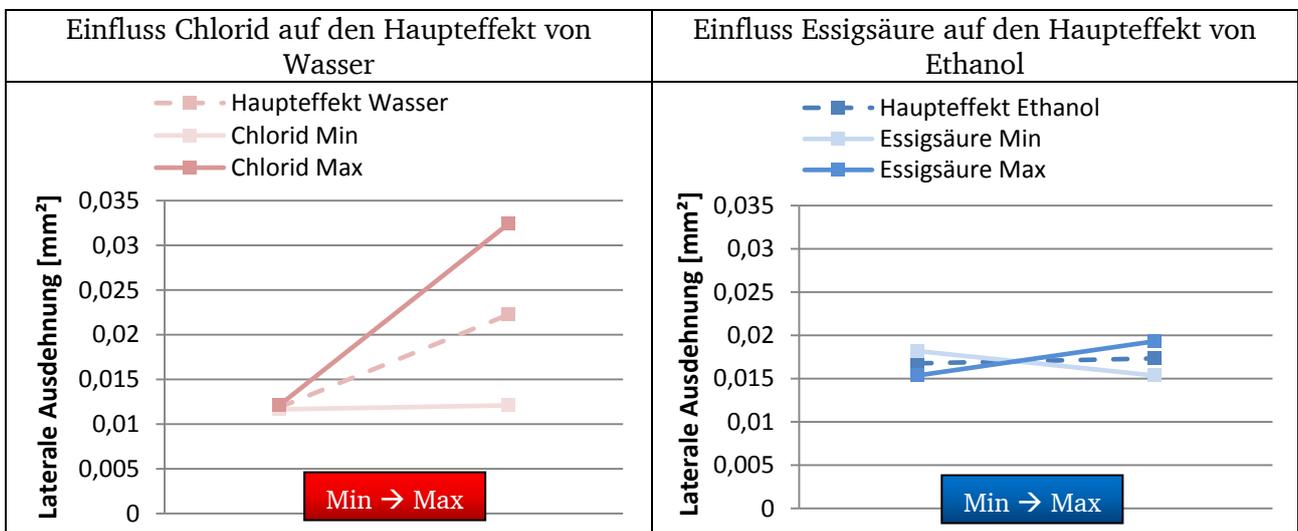


Bild 13: Veränderung von Haupteffekten infolge Wechselwirkungen auf die laterale Ausdehnung

### Angriffstiefe

Die Angriffstiefe wird maßgeblich von Chlorid beeinflusst, Bild 14. Eine Erhöhung des Chloridanteils führt zu einer deutlichen Zunahme der Angriffstiefe. Der Haupteffekt von Chlorid ist mit  $p_C = 0,001$  % als hochsignifikant einzuordnen.

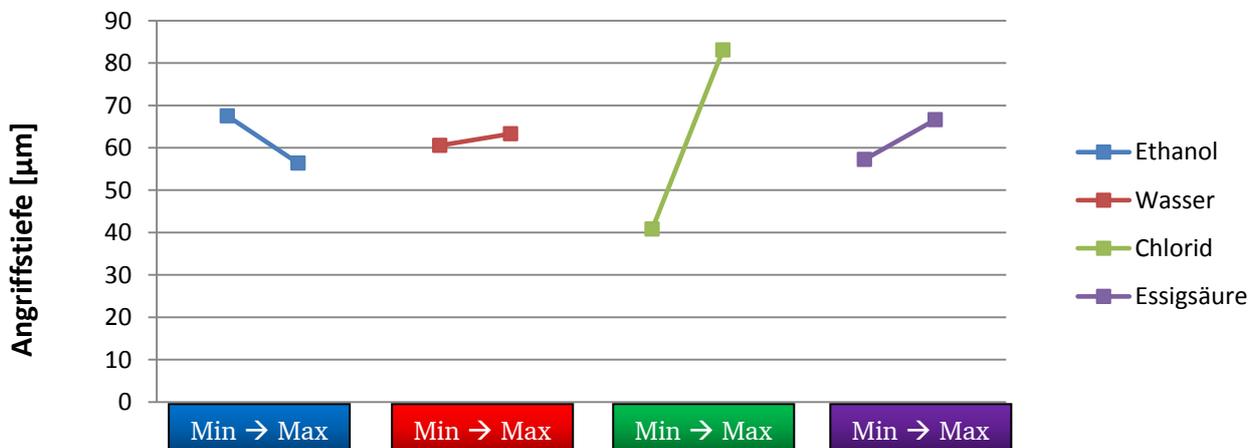
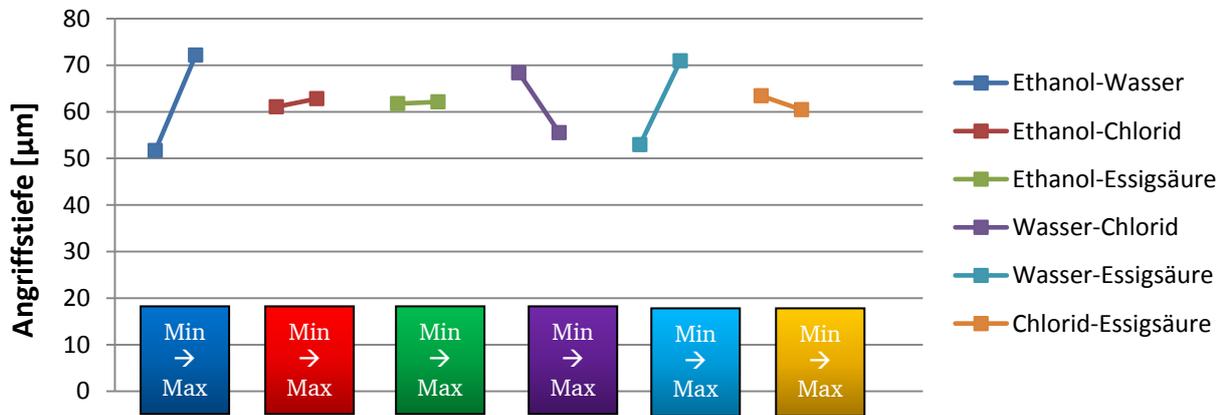


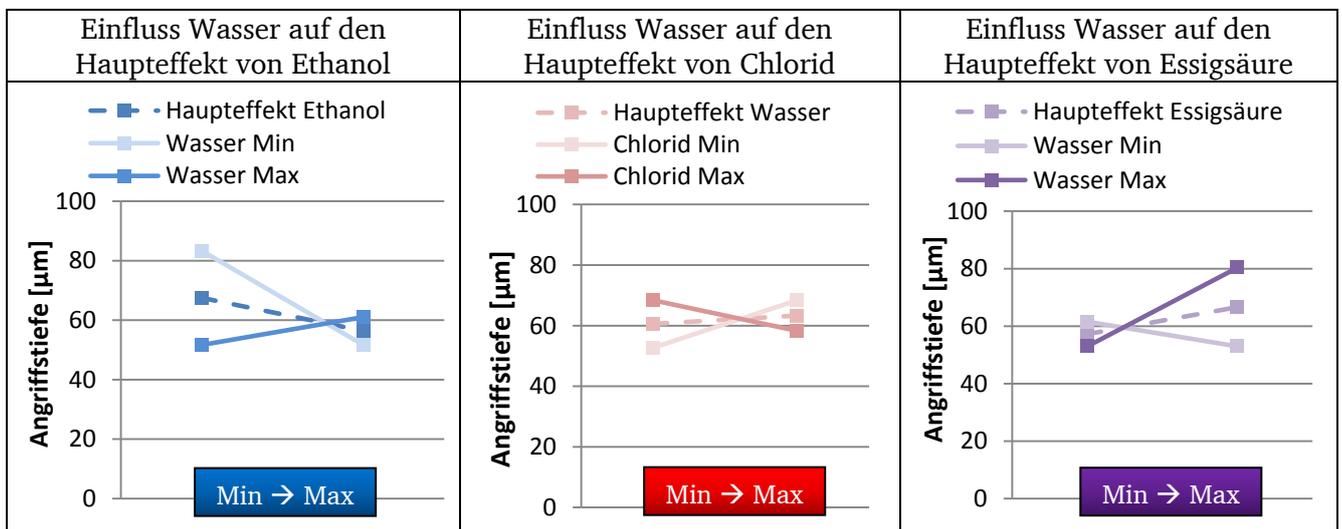
Bild 14: Haupteffekte der Kraftstoffkomponenten auf das Qualitätsmerkmal Angriffstiefe

Bei einem Gesamtmodellfehler von 3,46 % nach Faktorelimination ist der Effekt von Chlorid als außerordentlich hoch anzusehen. Signifikante Haupteffekte liegen auch für Ethanol ( $p_A = 2,35 \%$ ) sowie für Essigsäure ( $p_D = 4,54 \%$ ) vor. Mit zunehmendem Ethanolanteil verringert sich die Angriffstiefe. Eine Zunahme der Angriffstiefe ist bei einer Erhöhung der Konzentration an Essigsäure gegeben. Statistisch hochsignifikante Wechselwirkungen bestehen zwischen Ethanol und Wasser ( $p_{AB} = 0,11 \%$ ) sowie zwischen Wasser und Essigsäure ( $p_{BD} = 0,23 \%$ ), Bild 15. Wasser und Chlorid weisen eine signifikante Interaktion auf ( $p_{BC} = 1,25 \%$ ).



**Bild 15: Wechselwirkungen der Kraftstoffkomponenten auf das Qualitätsmerkmal Angriffstiefe**

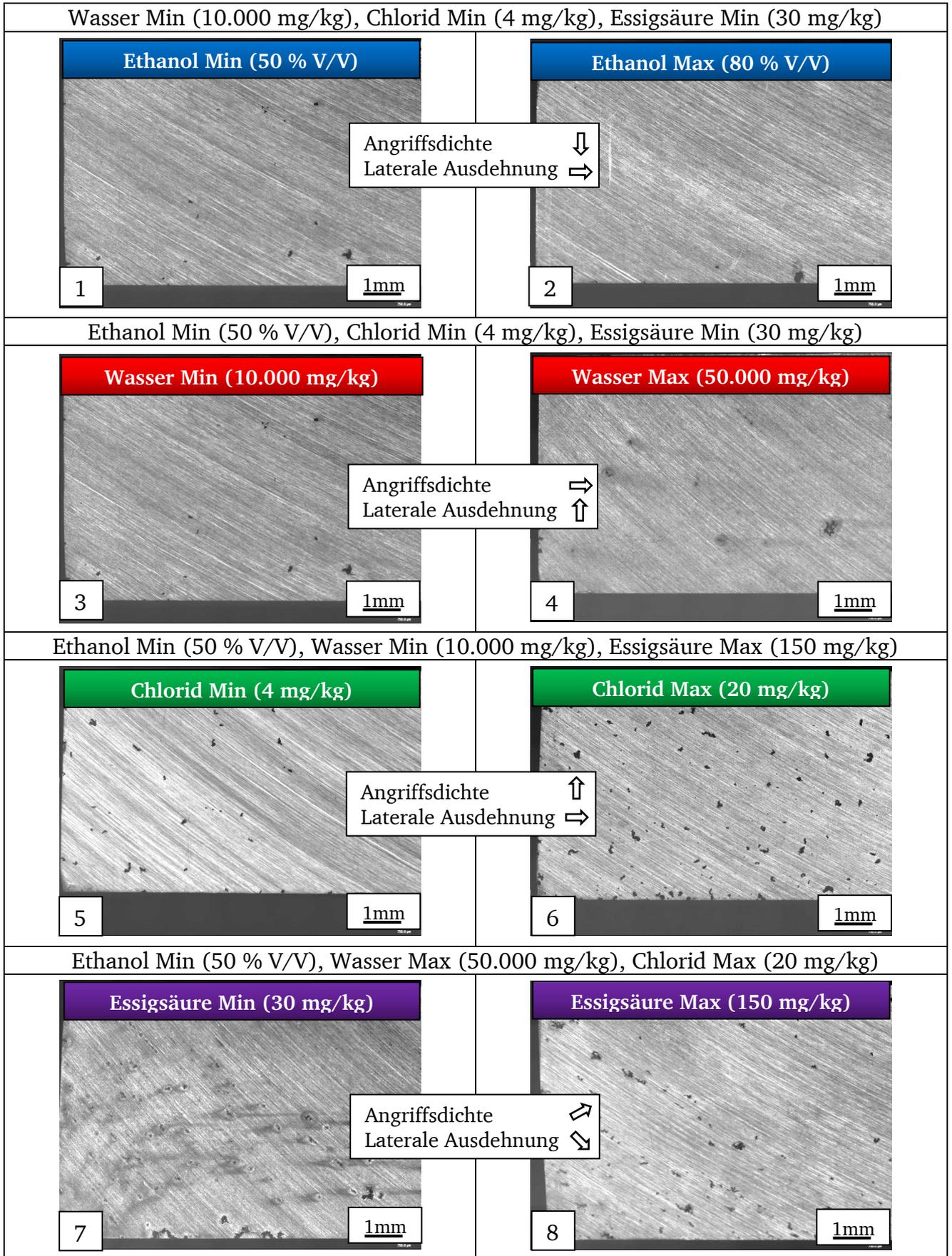
Bei niedrigem Ethanolgehalt hängt der Haupteffekt des Ethanols deutlich vom Wassergehalt ab, Bild 16 links. Mit zunehmendem Wassergehalt kommt es zu einer Umkehrung des Effektes. Ein vergleichbares Einflussverhalten ist auch für die wasserinduzierte Änderung des Haupteffektes der Essigsäure erkennbar, Bild 16 rechts. Der Haupteffekt von Wasser wird vom Chloridanteil im Kraftstoff beeinflusst, Bild 16 Mitte. Bei niedrigem Chloridgehalt führt eine Zunahme des Wassergehaltes zu einer Zunahme der Angriffstiefe. Bei hohem Chloridanteil verringert sich die Angriffstiefe.



**Bild 16: Veränderung von Haupteffekten infolge Wechselwirkungen auf das Qualitätsmerkmal Angriffstiefe**

### Zusammenfassende Bewertung

Da sich Effekte aus den Mittelwerten aller Proben der jeweiligen Kombination ergeben können, ist es nicht möglich, den Effekt über einen Vergleich von Probenfotos zu visualisieren. Jedoch gibt es den Effekt repräsentierende Proben. Bild 17 stellt mikroskopische Aufnahmen dieser Proben unter Angabe der jeweiligen Kraftstoffformulierung qualitativ gegenüber. Variiert wird jeweils eine Kraftstoffkomponente. Die anderen Komponenten bleiben bei der Variation gleich. Eine Erhöhung des



**Bild 17: Mikroskopische Probendokumentation zur Darstellung von Effekten an ausgewählten Proben des Werkstoffs EN AW-1050A**

---

Ethanolgehaltes (blau markiert, Teilbild 1 und 2) führt zu einer Verringerung der Angriffsdichte. Die laterale Ausdehnung der Angriffsstelle bleibt gleich. Mit zunehmendem Wassergehalt (rot markiert, Teilbild 3 und 4) wird deutlich, dass die laterale Ausdehnung der Angriffe bei gleich bleibender Angriffsdichte deutlich zunimmt. Eine Erhöhung des Chloridgehaltes (grün markiert, Teilbild 5 und 6) führt zu einer erheblichen Zunahme der Angriffsdichte. Die laterale Ausdehnung der Angriffsstellen bleibt unverändert. Eine geringfügige Zunahme der Angriffsdichte und Abnahme der lateralen Ausdehnung ist bei einer Erhöhung der Konzentration an Essigsäure (lila markiert, Teilbild 7 und 8) festzustellen. Abschließend ist anzumerken, dass die korrosionsmorphologische Struktur der Angriffsstellen bei der Variation des jeweiligen Einflussfaktors unverändert bleibt.

Aufgrund des hohen Ethanolgehaltes im Kraftstoff, sind die verwendeten Wassergehalte von bis zu 50.000 mg/kg weit oberhalb der Löslichkeitsgrenze. Das Phasensystem weist dann eine erhöhte Stabilität in Bezug auf eine Phasenseparation mit Wasser auf. Das Wasser liegt mit zunehmendem Ethanolgehalt als sehr fein dispergierte Emulsion vor. Es ist davon auszugehen, dass die von Wasser bevorzugt benetzte metallische Oberfläche unabhängig vom Wasseranteil mit einem feinen Wasserfilm überzogen ist. An der Werkstoffoberfläche liegt dann ein wässriges System mit Chloridionen vor. Mit zunehmendem Chloridgehalt findet ein Angriff der Aluminium-Hydroxidschicht statt. Daraus resultiert eine Erhöhung der Angriffsdichte. Bei hohem Ethanolanteil verringert sich die Angriffsdichte, da aufgrund der sehr feinen Verteilung der chloridhaltigen Aquakomplexe die lokale Chloridkonzentration für die Zerstörung der Hydroxidschicht ausreichend hoch genug ist. Nach Freilegung des Grundwerkstoffes kommt es zur erhöhten Aluminiumauflösung in Tiefenrichtung unter Bildung von Aluminiumchlorid (Gleichung 4). Daraus resultiert der signifikante Einfluss des Chlorids auf die Angriffstiefe.

Die mit zunehmendem Gehalt an Essigsäure zu beobachtende Erhöhung der Angriffsdichte ist auf die lokale Ansäuerung zurückzuführen. Erkennbar sind ferner eine Zunahme der Angriffstiefe und eine Verringerung der lateralen Ausdehnung der Angriffsstellen. Aufgrund der lokalen Ansäuerung im Lochgrund und der hohen anodischen Korrosionsstromdichte kommt es bevorzugt zur Metallauflösung in Tiefenrichtung.

Die Ergebnisse zum Angriffsverhalten von Aluminium und Stahlwerkstoffen in ethanolhaltigen Ottokraftstoffen mit niedrigem Blendanteil (E10-E30) sowie der Einfluss von Legierungselementen in Aluminium- und Kupferwerkstoffen sind dem ausführlichen Schlussbericht zum Vorhaben zu entnehmen. Außerdem enthält der Bericht die Ergebnisse zu den Auslagerungsversuchen von beschichteten Werkstoffen sowie Werkstoffproben, welche in Dieselmotorkraftstoffen bzw. in europäischen und brasilianischen Feldkraftstoffen untersucht wurden. Der Schlussbericht ist u.a. auf der Internetseite der Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) veröffentlicht:

<http://www.fnr-server.de/ftp/pdf/berichte/22014811.pdf>

---

## 5 Verwertung

---

Gegenstand des Projektes war es, einen umfassenden Überblick über die Beständigkeit technisch relevanter metallischer Werkstoffe und Werkstoffverbunde in weltweit unterschiedlichen Kraftstoffzusammensetzungen zu geben. Hervorzuheben ist insbesondere der Wissenstransfer mit dem Projektpartner in Brasilien vor dem Hintergrund einer langjährigen Felderfahrung mit Kraftstoffen biogener Herkunft. Ferner bestand die Aufgabe darin, mittels statistischer Versuchsplanung Aussagen zum Einfluss der Kraftstoffkomponenten auf das Korrosionsverhalten abzuleiten. Beide Zielsetzungen wurden vollständig erfüllt. Aus den Ergebnissen ergibt sich ein direkter Nutzen für industrielle Anwendungen, was auch eine Stärkung der Wirtschaft und des deutschen Standortes einschließt.

- Identifikation korrosionsstimulierender Einflussgrößen

Im Rahmen einer Literaturrecherche wurden weltweit Kraftstoffqualitäten miteinander verglichen und hinsichtlich des Einflusses auf Korrosion bewertet. In diesem Zusammenhang fanden zwei Workshops mit der brasilianischen Forschungsstelle INT statt. Darüberhinausgehend konnten Felderfahrungswerte ausgetauscht werden. Ferner wurden technisch relevante Werkstoffe insbesondere für den Automobilbereich in Europa und Brasilien identifiziert.

- Kraftstoffseitige Einflussfaktoren auf das Korrosionsverhalten

Mittels statistischer Versuchsplanung gelang es, den Einfluss der Kraftstoffkomponenten Ethanol, Wasser, Chlorid und Essigsäure auf das Korrosionsverhalten zu klären. Die quantitative Charakterisierung von Korrosion basiert auf der Auswertung der Qualitätsmerkmale Massenänderung, Angriffsdichte, laterale Ausdehnung und Angriffstiefe. Es liegen sowohl Ergebnisse für niedrig ethanolhaltige Standard-Ottokraftstoffe (Ethanolgehalt zwischen 10 % V/V und 30 % V/V) als auch für hochethanolhaltige Kraftstoffe (Ethanolgehalt 50 % V/V und 80 % V/V). Die Ergebnisse wurden für die Werkstoffe AN AW-1050A sowie für den Stahl 1.4016 ausführlich dargestellt. Damit wurde der kraftstoffseitige Korrosionseinfluss für zwei technisch bedeutsame Werkstoffklassen ermittelt. Die Auswertung der Versuche hat ergeben, dass eine Erhöhung des Ethanolanteils im Kraftstoff nicht zwangsläufig mit einer vergrößerten Korrosion einhergehen muss. Relevant ist das Zusammenwirken der Komponenten Ethanol, Wasser, Chlorid und Essigsäure. Ferner konnte gezeigt werden, dass die korrosionsmorphologische Struktur der Angriffe maßgeblich von der Kraftstoffformulierung abhängt. Es wird dadurch möglich, Kraftstoffgrenzwerte für eine akzeptable Korrosionsbeanspruchung festzulegen.

- Werkstoffseitige Einflussfaktoren

Mittels Variation der Hauptlegierungselemente technisch relevanter Aluminiumwerkstoffe gelang es, die Korrosionsanfälligkeit der Werkstoffe in Abhängigkeit des Wasseranteils im Kraftstoff zu beschreiben. Es wurde deutlich, inwiefern das Korrosionsverhalten durch die jeweilige Legierung beeinflusst wird. Bei gegebener Kraftstoffformulierung können damit gezielt Werkstoffe korrosionsgerecht ausgelegt werden. Ferner wurden Beschichtungen hinsichtlich der Beständigkeit in Kraftstoffen untersucht. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die Beständigkeit maßgeblich vom Wassergehalt im Kraftstoff abhängt. Eine Vorauswahl geeigneter Werkstoffverbunde ist dadurch möglich.

---

- Übertragung Ergebnisse Grundlagen Feldkraftstoffe

Da sämtliche grundlagenorientierten Versuche zum Korrosionsverhalten aufgrund der Komplexität handelsüblicher Feldkraftstoffe mit vereinfachten Prüfkraftstoffen durchgeführt wurden, erfolgte die Überprüfung der Ergebnisse an europäischen (E5, E10 und E85) sowie an brasilianischen (E25 und E100) Feldkraftstoffen. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse konnte bestätigt werden. Zudem war es möglich, bislang nicht erklärbares Korrosionsverhalten mit der Kenntnis über Interaktionen zwischen den Kraftstoffkomponenten zu deuten. Trotz unbekannter Korrosionsschutzadditive kann das Korrosionsverhalten abgeschätzt werden.

Die Ergebnisse des Vorhabens sind von hohem Nutzen für die Wirtschaft. Aufgrund der Anwendung des in der Industrie etablierten Prüfblatts VDA 230-207 bei der Versuchsdurchführung, sind die Ergebnisse direkt übertragbar auf industrielle Fragestellungen hinsichtlich der Materialbeständigkeit. Das Vorhaben gibt einen umfassenden Überblick über die das Korrosionsverhalten beeinflussenden kraftstoffseitigen und werkstoffseitigen Einflussgrößen, so dass eine geeignete Werkstoffvorauswahl bei gegebener Kraftstoffqualität möglich ist. Kostenintensive Vorversuche seitens der Industrie können dadurch deutlich reduziert werden. Aufgrund der Finanzierung des Vorhabens mit öffentlichen Mitteln, stellen die Erkenntnisse insbesondere eine Stärkung für kleine und mittelständische Unternehmen (KMU) dar. Kostenintensive eigene Forschungsanstrengungen solcher Unternehmen können dadurch erheblich reduziert werden. Mit den Ergebnissen dieses Vorhabens ist es möglich, Produkte aus Sicht der Kraftstoffkorrosion beanspruchungsgerecht auszulegen und damit die Qualität zu erhöhen. Eine Anpassung der Produkte an biogene Kraftstoffe zur Erreichung der Klimaschutzziele ist direkt möglich. Neben dem Vorsprung auf dem Gebiet des Klimaschutzes stellt die Erhöhung der Materialbeständigkeit in Biokraftstoffen eine Stärkung des Standortes Deutschland dar. Im Rahmen des globalen Marktes können damit auch KMU maßgeblich von der Entwicklung betriebssicherer Produkte profitieren.

---

## 6 Veröffentlichungen

---

Im Rahmen des Forschungsvorhabens fand eine Veröffentlichung (Paper und Vortrag) der Ergebnisse aus den Grundlagenuntersuchungen auf der Konferenz NACE CORROSION 2015 (15. Bis 19. März 2015 in Dallas, USA) statt. Dazu wurde ein wissenschaftlicher Beitrag in Form eines Papers mit dem Titel „Impact and Interaction of Water, Chloride, and Acetic Acid on the Corrosion Behavior of Aluminum in Ethanol Blended Gasoline Fuels“ bei dem Veranstalter NACE International (National Association of Corrosion Engineers) veröffentlicht.

---

## 7 Danksagung

---

Das FNR-Vorhaben (FK 22014811) des Fachverbandes Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) wurde gefördert vom Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestags. Die Forschungsstelle dankt der FNR für die ausgezeichnete Zusammenarbeit während des Projekts sowie dem BMEL für die finanzielle Unterstützung.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

---

## Quellenverzeichnis

---

- [1] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC): Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation, Cambridge University Press, New York, USA, 2012
- [2] European Union: Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC, Brüssel, Belgien, 2009
- [3] Kommission der Europäischen Gemeinschaften: Mitteilung der Kommission – Eine EU-Strategie für Biokraftstoffe, Brüssel, Belgien, 2006
- [4] Shell Deutschland Oil: Welche Rolle für E10? Trends, Fakten, Perspektiven, Heidelberg, 2012
- [5] G. Andersohn, R. Reitz, M. Oechsner: Influence of Temperature, Test Duration, and Water Content on Dry Corrosion of Aluminum in Alcohol Blended Fuels, CORROSION 2014, Paper No. 4459, NACE, Houston, TX, USA, 2014
- [6] R. Reitz, G. Andersohn, M. Oechsner: Impact of the Fuel Composition on the Corrosion Behavior of Aluminum Materials in Ethanol-containing Fuels, Eurocorr 2014, Paper No. 7460, European Federation of Corrosion, 2014
- [7] R. Reitz, G. Andersohn, M. Oechsner: Impact and Interaction of Water, Chloride, and Acetic Acid on the Corrosion Behavior of Aluminum in Ethanol Blended Gasoline Fuels, CORROSION 2015, Paper No. 6153, NACE, Houston, TX, USA, 2015
- [8] K. Bauer, G. Andersohn, H. Kaufmann, T. Troßmann: Influence of superimposed mechanical loading on the susceptibility of aluminum alloys to alcoholate corrosion in alcohol blended biofuels, Eurocorr 2012, European Federation of Corrosion, 2012
- [9] M. Scholz: Korrosionsverhalten von metallischen Werkstoffen und Beschichtungen in Kraftstoffen, Dissertation, Institut für Werkstoffkunde, Technische Universität Darmstadt, 2008
- [10] de Oliveira, E., Barker, J.F., Chatzis, I.: Gasoline-Water-Ethanol Interactions and Fluid Properties, University of Sao Paulo, Hidroplan – Hidrogeologia e Panejamento Ambiental S/C Ltda. Sao Paulo, Brazil, University of Waterloo, ON Canada, 1997
- [11] H. Dörfler: Grenzflächen- und Kolloidchemie, VCH Verlag, Weinheim, 1994
- [12] A. Brink, C. F. P. Jordaan, J. H. Le Roux, N. H. Loubster: Carburettor Corrosion – the effect of alcohol petrol blends, 7. Symposium on Alcohol Fuels, Inst. Français du Petrol, Paris, 1986
- [13] D. Myers: Surfaces, Interfaces, and Colloids, VCH-Verlag, New York, USA, 1991
- [14] J. Abel: Korrosionsverhalten Korrosion nichtrostender Stähle in ethanolhaltigen Ottokraftstoffen, Dissertation, Technische Fakultät, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2009
- [15] A. Groysman, Corrosion for Everybody, (Dordrecht, Heidelberg, London, New York: Springer Science + Business Media, 2010).
- [16] C.Vargel, Corrosion of Aluminum, (Oxford, UK: Elsevier-Ltd., 2004).
- [17] E. Wendler-Kalsch, H. Gräfen, Korrosionsschadenskunde, (Berlin, Heidelberg, Germany: Springer Verlag, 1998).
- [18] E. Kunze: Korrosion und Korrosionsschutz, Wiley-VCH, Weinheim, 2001
- [19] K. Wagner, G. Andersohn, T. Troßmann, K. Bauer: Korrosion von Aluminiumlegierungen in bioethanolhaltigen Kraftstoffen, Abschlussbericht zum IGF-Forschungsvorhaben 15978 N/1, AiF-Forschungsvereinigung, Deutsche Forschungsgesellschaft für Oberflächenbehandlung e. V. (DFO), 2012
- [20] VDA 230-207:2012: Beständigkeit gegen Korrosion metallischer Werkstoffe durch Kraftstoffe – Werkstoffliche und oberflächentechnische Untersuchungsmethode, Verband der Automobilindustrie e. V., Frankfurt, 2012
- [21] JK. Siebertz, D. Bebbber, T. Hochkirchen: Statistische Versuchsplanung, Springer Verlag, Berlin

- 
- Heidelberg, 2010.
- [22] Bortz, J. u. Schuster, C.: Statistik für Human- und Sozialwissenschaftler. Springer-Lehrbuch. Berlin: Springer 2010
- [23] Sachs, L. u. Hedderich, J.: Angewandte Statistik. Berlin, Heidelberg [u.a.]: Springer 2006
- [24] Kohn, W.: Statistik. Datenanalyse und Wahrscheinlichkeitsrechnung. Statistik und ihre Anwendungen. Berlin [u.a.]: Springer 2005
- [25] H. Dette, W. Härdle: Statistik und ihre Anwendungen, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2005
- [26] ASTM D 471: Standard Test Methods for Rubber Property – Effect of Liquids, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2012