

# Schlussbericht

## zum Vorhaben

Thema:

**Korrosion in Biokraftstoffen**

Zuwendungsempfänger:

**Technische Universität Darmstadt - Fachbereich Maschinenbau - Staatliche  
Materialprüfungsanstalt Darmstadt - FG und Institut für Werkstoffkunde**

Förderkennzeichen:

**22014811 bzw. 11NR148**

Laufzeit:

01.09.2012 bis 30.06.2015

Datum der Veröffentlichung:

10.11.2015

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Ernährung  
und Landwirtschaft

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft (BMEL) über die Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR) als Projektträger des BMEL für das Förderprogramm Nachwachsende Rohstoffe unterstützt. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.



<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>I</b>
<b>1 Aufgabenstellung .....</b>	<b>3</b>
1.1 Einleitung .....	3
1.2 Wissenschaftliche und technische Arbeitsziele .....	3
<b>2 Stand der Technik.....</b>	<b>6</b>
2.1 Korrosion in Kraftstoffen .....	6
2.1.1 Elektrochemische Korrosion in Kraftstoffen .....	6
2.1.2 Alkoholatkorrosion .....	8
2.2 Kraftstoffe im Feldeinsatz .....	9
2.2.1 Kraftstoffsituation in der Europäischen Union .....	9
2.2.2 Kraftstoffsituation in Brasilien .....	11
2.2.3 Kraftstoffsituation in den USA .....	13
2.2.4 Zusammenfassende Bewertung.....	14
2.2.5 Entwicklung zukünftiger Kraftstoffe in der Europäischen Union.....	14
<b>3 Zusammenarbeit mit anderen Stellen .....</b>	<b>16</b>
3.1 Zusammenarbeit mit einer brasilianischen Forschungsstelle.....	16
3.2 Mitarbeit an der Erstellung eines ISO-Standards zur Kraftstoffprüfung .....	16
<b>4 Erzielte Ergebnisse .....</b>	<b>17</b>
4.1 Experimentelles .....	17
4.1.1 Versuchsplanung .....	17
4.1.2 Versuchsdurchführung.....	17
4.1.3 Versuchsdokumentation .....	19
4.1.4 Statistische Versuchsauswertung .....	22
4.2 Kraftstoffkorrosion von Aluminium .....	27
4.2.1 Kraftstoffseitige Einflussfaktoren in Ottokraftstoffen mit niedrigem Ethanolgehalt.....	28
4.2.2 Kraftstoffseitige Einflussfaktoren in Ottokraftstoffen mit hohem Ethanolgehalt.....	33
4.2.3 Kraftstoffseitige Einflussfaktoren in Dieselmotorkraftstoffen.....	39
4.2.4 Einfluss von Legierungselementen .....	41
4.3 Kraftstoffkorrosion von Stahl.....	56

---

4.3.1	Kraftstoffseitige Einflussfaktoren auf den Werkstoff 1.4016 .....	57
4.3.2	Kraftstoffanalysen.....	65
4.4	Kraftstoffkorrosion von Kupfer .....	66
4.5	Kraftstoffbeständigkeit technisch relevanter Beschichtungssysteme .....	68
4.5.1	Materialbeständigkeit von eloxiertem Aluminium .....	69
4.5.2	Materialbeständigkeit von chemisch Nickel-Schichten .....	71
4.5.3	Materialbeständigkeit von feuerverzinktem Stahl .....	75
4.5.4	Materialbeständigkeit von feualuminiertem Stahl .....	77
4.6	Korrosionsverhalten in Feldkraftstoffen .....	79
4.6.1	Auslagerungsversuche in europäischen Feldkraftstoffen .....	79
4.6.2	Auslagerungsversuche in brasilianischen Feldkraftstoffen .....	81
<b>5</b>	<b>Verwertung</b> .....	<b>87</b>
5.1	Gegenüberstellung der Ziele und Ergebnisse .....	87
5.2	Wissenschaftliche und technische Erfolgsaussichten .....	88
5.3	Wirtschaftliche Erfolgsaussichten .....	89
<b>6</b>	<b>Erkenntnisse von Dritten</b> .....	<b>90</b>
<b>7</b>	<b>Veröffentlichungen</b> .....	<b>90</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>90</b>
	<b>Quellenverzeichnis</b> .....	<b>91</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.

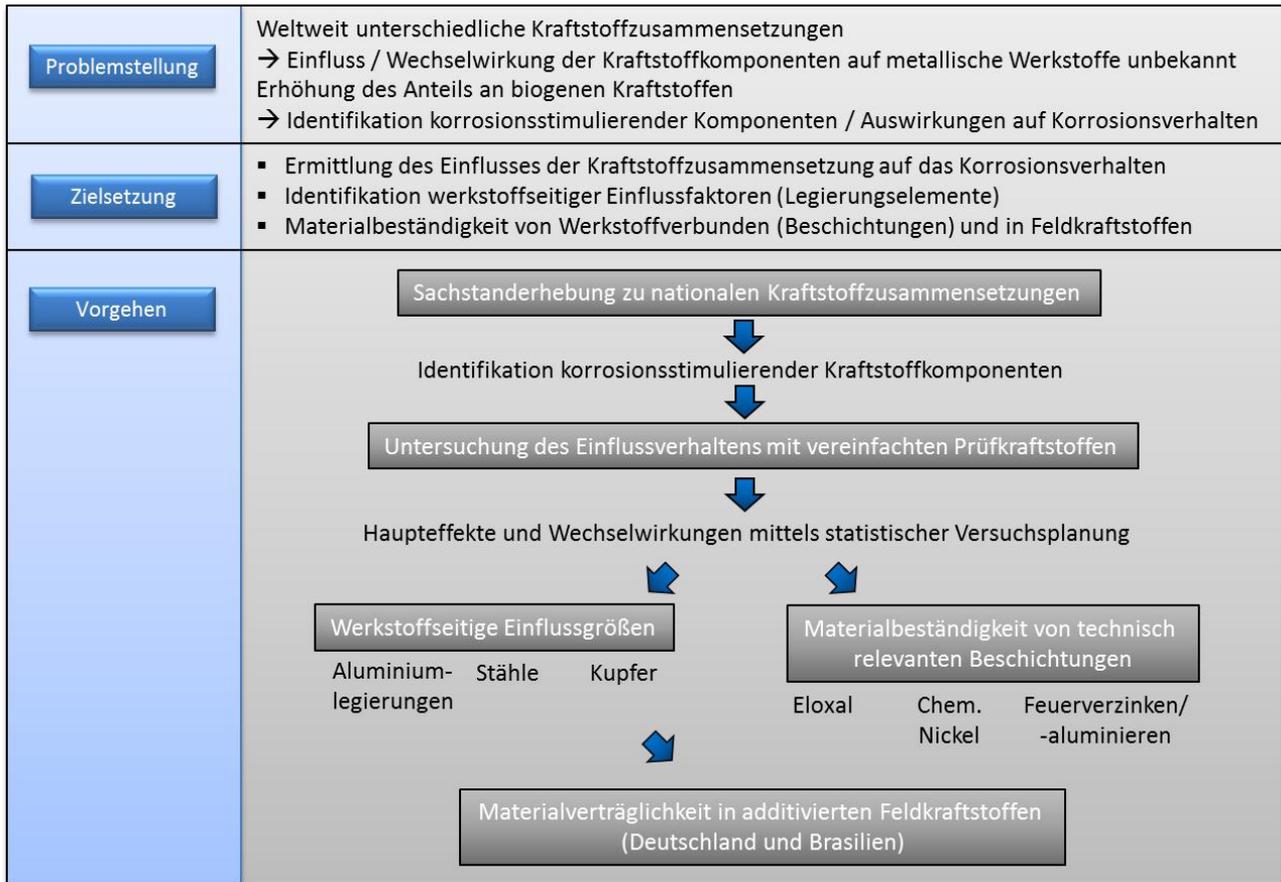
Aus vorangegangenen Forschungsarbeiten ist bekannt, dass es im Zusammenhang mit biogenen Kraftstoffen und metallischen Werkstoffen zur Korrosion kommen kann [5], [6], [7], [8], [9]. Dies kann zu Bauteilschäden infolge Werkstoffdegradation oder auch gelösten Korrosionsprodukten führen. Im Rahmen des Forschungsvorhabens 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

Aus der Problemstellung ergibt sich der Forschungsbedarf und damit die Zielsetzung, Bild 1. Ziel ist es, einen umfassenden Einblick über das Korrosionsverhalten technisch relevanter Werkstoffe und Beschichtungen in biogenen Kraftstoffen zu erhalten. 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.

---

## 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.

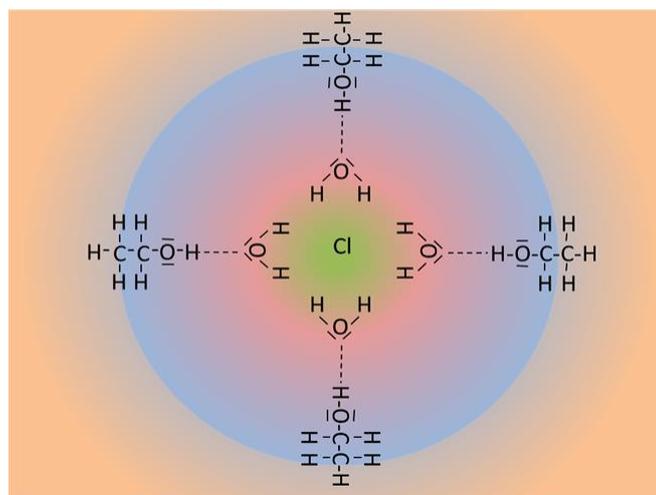


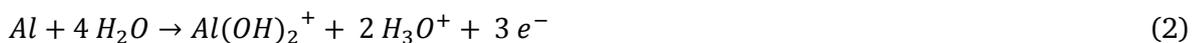
Bild 2: Mikrostruktureller Aufbau einer Solvathülle im Kraftstoff, in Anlehnung an [14]

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], [12], [13], [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], [16], [17], [18]

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

## Korrosion in Dieselkraftstoffen

Biogene Kraftstoffkomponenten in Dieselkraftstoffen bestehen aus Fettsäuremethylestern (FAME). Je nach Region kommen dabei unter anderem Rapsmethylester (RME), Sojamethylester (SME) oder Palmethylester (PME) zum Einsatz. Im Vergleich zu fossilem Diesel wiesen diese Komponenten eine erhöhte Wasserlöslichkeit auf. Ähnlich wie beim Ottokraftstoff kann es dann zu einem erhöhten Eintrag an Wasser und korrosionsstimulierenden Stoffen kommen. Aufgrund des fehlenden Ethanol ist das Wasser im Dieselkraftstoff wesentlich gröber emulgiert. Dadurch ändern sich sowohl die Struktur der Kolloide als auch die Phasengrenzflächenreaktionen und damit die Anlagerung von Wasser und Ionen an der Werkstoffoberfläche. Die nachfolgenden Korrosionsmechanismen sind mit denen in Ottokraftstoffen vergleichbar. Wasserreiche Phasen bieten zudem Lebensbedingungen für Mikroorganismen. Deren saure Stoffwechselprodukte führen zu einer Ansäuerung des Kraftstoffes. Diese Korrosion wird als Microbiological Induced Corrosion (MIC) bezeichnet. [19], [20], [21]

### 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 ( $C_2H_5OH$ ) reagiert mit Aluminium (Al) zu Aluminiummethanolat ( $(C_2H_5O)_3Al$ ) und elementarem Wasserstoff ( $H_2$ ), 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 [22]. 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 Böhmitschicht ( $\gamma-AlOOH$ ). 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.

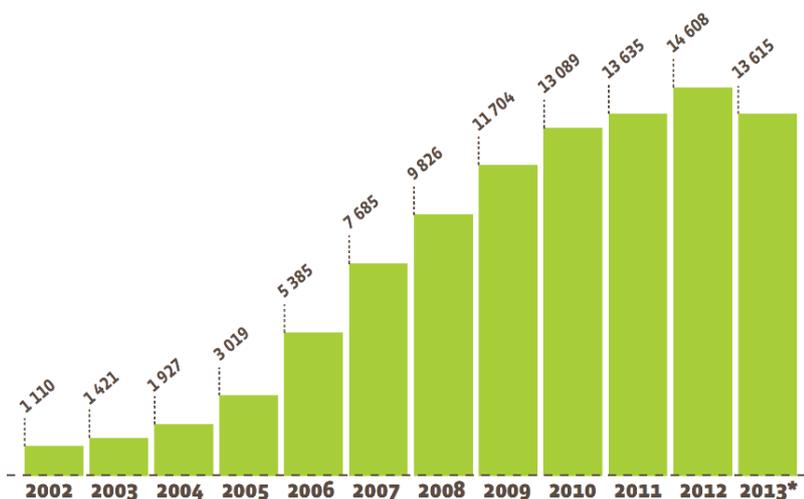
## 2.2 Kraftstoffe im Feldeinsatz

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 werden die derzeitigen Kraftstoffnormen für die Europäische Union, Brasilien und die USA dargestellt. Der Fokus liegt dabei auf der Zusammensetzung der für Korrosion relevanten Kraftstoffkomponenten von Ottokraftstoffen aufgrund der Relevanz für das Forschungsvorhaben.

### 2.2.1 Kraftstoffsituation in der Europäischen Union

In der gesamten EU wurden im Jahr 2013 im Verkehrssektor insgesamt 13,6 Mio. Tonnen Biokraftstoff verbraucht. Davon waren 2,7 Mio. Tonnen Bioethanol, 10,7 Mio. Tonnen Biodiesel, 121 Tsd. Tonnen Biogas und 27 Tsd. Tonnen andere Biokraftstoffe (reines Pflanzenöl und nicht spezifizierter Biokraftstoff). Der Gesamtverbrauch von Deutschland war mit 2,7 Mio. Tonnen am Höchsten. Die Biokraftstoff-Beimischungsquote betrug 4,7 %. Im Vergleich zum Vorjahr ist der Biokraftstoffverbrauch um 6,8 % zurückgegangen (Abnahme des Biodieselsverbrauchs größer als Zunahme von Bioethanol), jedoch stieg der Anteil des als nachhaltig zertifizierten Biokraftstoffes von 79,8 % auf 86,5 %. Die Entwicklung des Biokraftstoffverbrauchs in der EU ist in Bild 3 dargestellt.

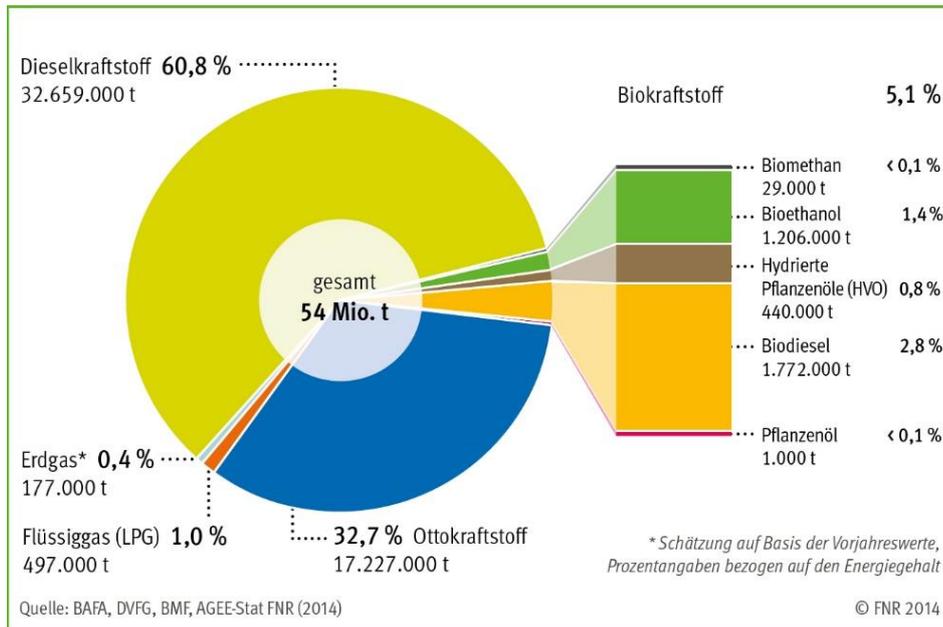


\* Schätzung. Quellen: Daten von 2002 bis 2011 (Eurostat 2013), Daten von 2012 bis 2013 (EurObserv'ER 2014).

**Bild 3: Entwicklung des Biokraftstoffverbrauchs in der EU im Verkehrssektor (in Tsd. Tonnen Öl-Äq.), [23]**

Für das Jahr 2014 haben sich insgesamt 25 EU-Staaten verbindliche Ziele für den Mindest-Beimischungsgehalt von Biokraftstoffen gesetzt. Dabei hat sich jedes Land ein eigenes Gesamtziel für die Mindest-Beimischung gesetzt (von Kroatien mit 2,06 % bis Frankreich mit 7,57 %, Deutschland liegt bei 6,25 %). Hinzu kommen Ziele für die Mindest-Beimischung für Benzin und Diesel. Es ergibt sich ein europäischer Mittelwert von 5,15 % für den Anteil an biogenen Beimischungen [23]. Bild 4 stellt den gesamten Kraftstoffverbrauch Deutschlands für das Jahr 2013 dar. Dieseldieselkraftstoff hat mit

60,8 % den größten Anteil, Ottokraftstoff liegt bei 32,7 % und Biokraftstoffe bei 5,1 % [23], [24]. Der hohe Anteil von Dieseldkraftstoff ist vermutlich auf den Transportsektor zurückzuführen.



**Bild 4: Kraftstoffverbrauch Deutschland 2013, [24]**

Für Dieseldkraftstoffe gilt die europäische Norm DIN EN 590 [25]. Darin sind sämtliche Anforderungen an den Kraftstoff definiert. Korrosionsrelevante Inhaltsstoffe und deren Grenzwerte sind in Tabelle 1 zu entnehmen.

**Tabelle 1: Korrosionsrelevante Anforderungen an Dieseldkraftstoff gemäß DIN EN 590 [25]**

Komponente	Einheit	Grenzwerte	
		min.	max.
Schwefel	mg/kg	-	10
Wasser	mg/kg	-	200
Fettsäure-Methylester	% (V/V)	-	7,0

Die Anforderungen für die Verwendung von Fettsäure-Methylester (FAME) als biogene Blendkomponente werden in der Norm DIN EN 14214 festgelegt [25]. Darin ist vermerkt, dass der Gehalt von FAME in Dieseldkraftstoffen zukünftig auf 10 % (V/V) erhöht werden soll. In Tabelle 2 sind ausgewählte, korrosionsrelevante Anforderungen an FAME-Komponenten aufgelistet.

**Tabelle 2: Korrosionsrelevante Anforderungen an FAME gemäß DIN EN 14214 [26]**

Komponente	Einheit	Grenzwerte	
		min.	max.
Fettsäure-Methylester	% (m/m)	96,5	-
Methanol	% (m/m)	-	0,20
Wasser	mg/kg	-	500
Schwefel	mg/kg	-	10,0

Für Standard-Ottokraftstoffe gilt die Norm DIN EN 228 [27]. Abhängig vom Höchstgehalt an Sauerstoff im unverbleiten Ottokraftstoff gelten unterschiedliche Anforderungen für den maximal zulässigen Ethanolanteil im Kraftstoff. Für E10-Kraftstoff gilt ein Höchstgehalt an Sauerstoff von 3,7 % m/m und für E5-Kraftstoffe ein Höchstgehalt von 2,7 % m/m.

Für die Verwendung von Ethanol als Blendkomponente in Ottokraftstoffen gilt die Norm DIN EN 15376 [28]. In Tabelle 3 sind die zulässigen Werte von korrosionsrelevanten Komponenten zu entnehmen.

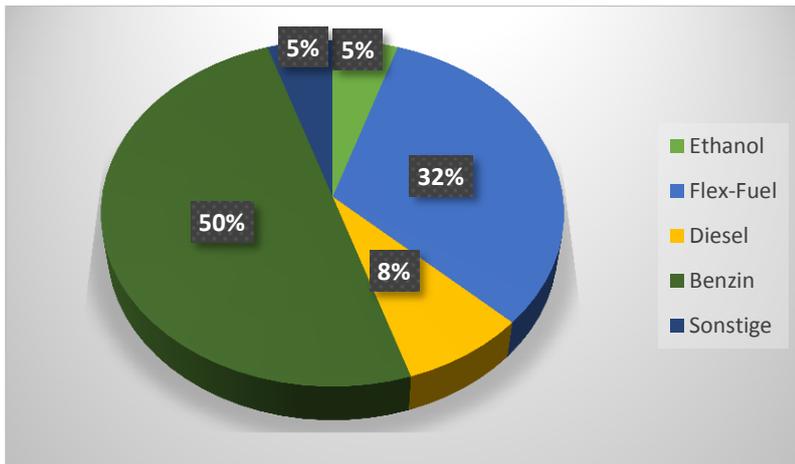
**Tabelle 3: Anforderungen für unvergälltes Ethanol gemäß DIN EN 15376 [28]**

Komponente	Einheit	Grenzwerte	
		min.	max.
Ethanol-Gehalt	% (m/m)	98,7	-
Methanol	% (m/m)	-	1,0
Wasser	% (m/m)	-	0,3
Essigsäure	% (m/m)	-	0,007
Chlorid	mg/kg	-	20
Sulfat	mg/kg	-	3,0

### 2.2.2 Kraftstoffsituation in Brasilien

In Brasilien werden bereits heute Biokraftstoffe flächendeckend eingesetzt. Die Umstellung von konventionellen Kraftstoffen auf Biokraftstoffe bzw. Gemische mit einem Anteil an Biokraftstoffen begann im Jahr 1975 mit dem Erlass des Proalcool-Gesetzes [29]. Dieses Gesetz war eine Reaktion auf die Ölkrise der 70er Jahre, sollte Brasilien unabhängiger von Ölimporten machen und die brasilianische Wirtschaft stärken. Es wurden Kraftstoffblends mit einem Ethanolgehalt zwischen 15 % V/V und 26 % V/V sowie reines Ethanol auf dem brasilianischen Markt etabliert. Dazu standen zwei Motorenkonzepte zur Verfügung. Im Jahr 2003 wurde in Brasilien die Flex-Fuel-Technologie eingeführt. Fahrzeuge können damit sowohl mit einem Benzin-Ethanol-Gemisch als auch mit reinem Ethanol betrieben werden. Der Ethanolgehalt im Kraftstoff wird dabei vom Staat vorgeschrieben und richtet sich im Wesentlichen nach dem Zuckermarkt bzw. der Ernte des Zuckerrohrs, wodurch Preisschwankungen reduziert werden. Ethanol wird in Brasilien aus Zuckerrohr hergestellt. Anbaugebiete des Zuckerrohrs befinden sich aufgrund des Klimas hauptsächlich in der Region Sao Paulo. [30]

Im Jahre 2009 hat sich Brasilien in einem Gesetz dazu verpflichtet, die THG-Emissionen bis zum Jahr 2020 um 36,1 % bis 38,9 % zu reduzieren. Der zweitgrößte Erzeuger von Treibhausgasen mit 28 % am Gesamttreibhausgasaufkommen ist innerhalb Brasiliens der Transportsektor. Die Marktanteile der Kraftstoffe in diesem Transportsektor lassen sich anhand der zugelassenen Fahrzeuge darstellen. Der größte Anteil (50 %) der brasilianischen Fahrzeuge werden mit Benzin und Ethanol-Benzin-Gemischen betrieben. 32 % der zugelassenen Fahrzeuge werden mit der FlexFuel-Technologie betrieben. Der Fahrzeuganteil, der nur mit reinem Ethanol betrieben werden kann, ist jedoch mit 5 % relativ gering. Die dieseltreibenden Fahrzeuge haben einen Marktanteil von 8 %. Des Weiteren gibt es einen Anteil von 5 %, die mit sonstigen Kraftstoffen betrieben werden. Zu diesen sonstigen Kraftstoffen zählen u.a. CNG (Compressed Natural Gas), Elektroautos und Autos, die mit Gas, Ethanol und Benzin betrieben werden können. [31]



**Bild 5: Zugelassene Fahrzeuge im Transportsektor [31]**

In Brasilien gibt es Normal- und Superbenzin, welche sich gemäß RESOLUÇÃO ANP N° 40 [32] und RESOLUÇÃO ANP N° 57 [33] jeweils in die Sorten Typ A und Typ C unterteilen. Die Benzinsorten des Typs A werden in den Raffinerien hergestellt und anschließend mit wasserfreiem Ethanol vermischt. Die entstehenden Gemische werden als Normalbenzin (Ethanolgehalt 27 % V/V) bzw. Superbenzin (Ethanolgehalt 25 % V/V) des Typs C bezeichnet. Der brasilianische Endkunde kann nur die Benzinsorten des Typs C an der Tankstelle erwerben. Der Typ A des Normal- und des Superbensins darf in Brasilien einen maximalen Ethanolgehalt (wasserfrei) von 1 % V/V enthalten. Des Weiteren sind keine Grenzwerte für den Schwefelgehalt angegeben. Der Volumenanteil des wasserfreien Ethanols in Normal- und Superbenzin des Typ C ist variabel und wird vom Staat festgelegt. Bei allen Benzinsorten in Brasilien ist ein maximaler Methanolgehalt von 0,5 % V/V zulässig.

Hinsichtlich der Zusammensetzung des Ethanols als Blendkomponente wird nach der Norm RESOLUÇÃO ANP N° 19 [34] in hydratisiertes Ethanol (EHC), hydratisiertes Premiumethanol (EHCP2) und wasserfreies Ethanol (EAC) unterschieden, Tabelle 4. Das wasserfreie Ethanol (EAC) hat einen Mindestgehalt an Ethanol von 98 % V/V und einen maximalen Wassergehalt von 0,7 % m/m. Das hydratisierte Ethanol (EHC) hat einen Ethanolgehalt von mindestens 94,5 % V/V und einen maximalen Wassergehalt von 7,5 % m/m. Das hydratisierte Premiumethanol (EHCP2) hat einen Mindestgehalt an Ethanol von 96,3 % V/V und einen maximalen Wassergehalt von 4,5 % m/m. Darüber hinaus eisen alle Ethanolarten die gleichen Grenzwerte für Methanol (0,5 % V/V), Sulfat (4 mg/l) und Chlorid (1 mg/l) auf.

**Tabelle 4: Zusammensetzung Ethanol nach RESOLUÇÃO ANP N° 19 [34]**

Komponente	Einheit	EAC	EHC	EHCP2
Ethanol [min]	% (V/V)	98	94,5	96,3
Methanol [max]	% (V/V)	0,5	0,5	0,5
Sulfat [max]	mg/l	4	4	4
Chlorid [max]	mg/kg	1	1	1
Wasser [max]	% (m/m)	0,7	7,5	4,5
pH <sub>E</sub> -Wert [max]		k.A.	6 bis 8	6 bis 8
Leitfähigkeit [max]	μS/m	300	300	300



## 2.2.4 Zusammenfassende Bewertung

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 6. 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 6: Korrosionsrelevante Komponenten in Standard-Ottokraftstoffen ausgewählter Länder**

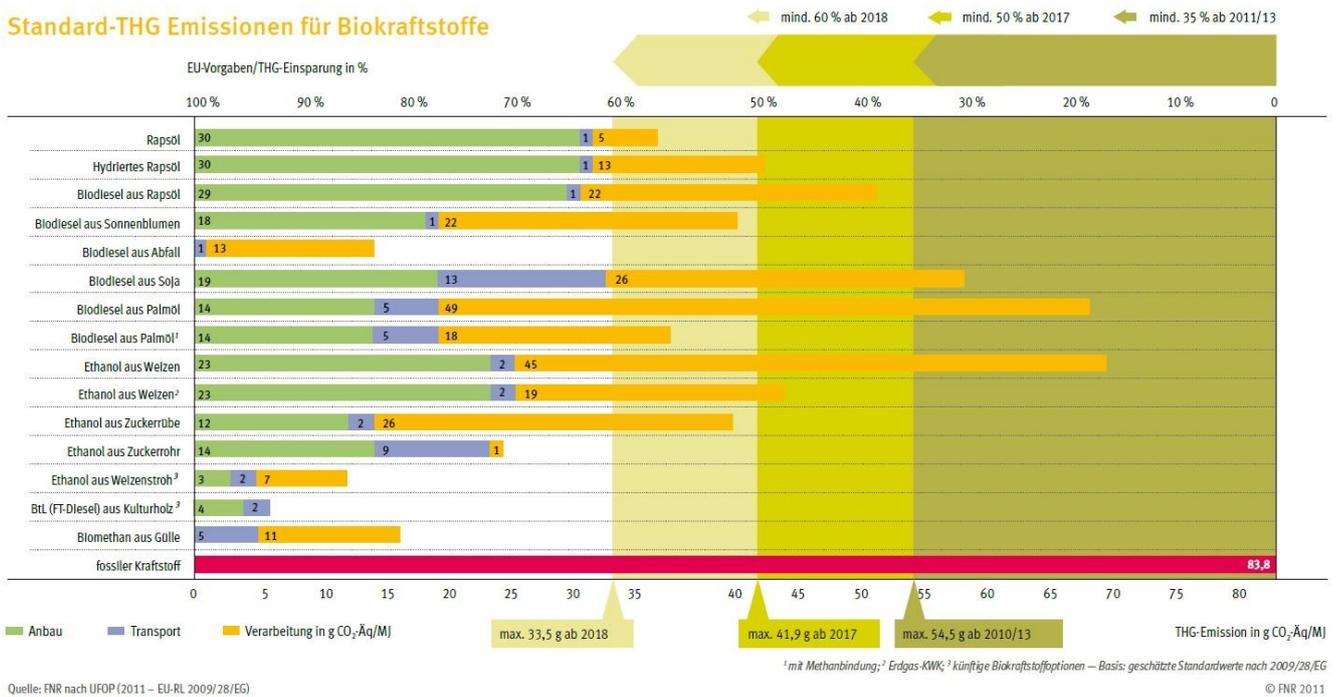
Land		Deutschland/EU	USA	Brasilien
Handelsname		Benzin Super E10	Regular unleaded	Gasolina Comum
Norm Standardkraftstoff		DIN EN 228	ASTM D 4814	ANP No7, 2011
Ethanol	[% V/V]	<10,0	<10,0 (15)	20 ... 25 (27,5)
Reinheit Ethanol	[% V/V]	>98,7	>92,1	>99,6
Wasser	[% m/m]	<0,3	<1,6	<0,4
Chlorid	[mg/l]	<20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

## 2.2.5 Entwicklung zukünftiger Kraftstoffe in der Europäischen Union

Die Entwicklung zukünftiger Kraftstoffe ist im Wesentlichen aus den gesetzlichen Vorgaben der EU abzuleiten. Die Richtlinie 2009/27/EG [2] des Europäischen Parlaments legt die Zielwerte für den Anteil von Energie aus erneuerbaren Quellen am Bruttoenergieverbrauch im Jahr 2020 fest. Insgesamt soll dieser Anteil 20 % betragen, im Verkehrssektor 10 %. In Deutschland werden diese Vorgaben über die Biokraftstoff-Nachhaltigkeitsverordnung umgesetzt. Die Herstellung von Biokraftstoffen ist demnach nur dann als nachhaltig zu bezeichnen, wenn insgesamt (Anbau, Transport und Verarbeitung) mindestens 35 % Treibhausgase (THG) im Vergleich zu fossilen Kraftstoffen eingespart werden. Ab 2017 muss dieser Betrag mindestens 50 % und ab 2018 mindestens 60 % betragen, Bild 7.

Eine positive CO<sub>2</sub>-Bilanz unter Einhaltung der von der EU definierten Grenzwerte zeigen insbesondere Biokraftstoffe der 2. Generation. Mit Ausnahme von Fischer-Tropsch (FT)-Diesel aus Kulturholz, erfüllt kein weiterer biogener Dieselkraftstoff die Vorgaben zur THG-Reduzierung bis 2018. Unter den Biokraftstoffen der 1. Generation weist die Herstellung von Ethanol aus Zuckerrohr und teilweise auch aus Zuckerrüben eine positive Treibhausgas-Bilanz auf. Zukünftig plant der brasilianische Gesetzgeber eine Erhöhung des Ethanolanteils im Standard-Ottokraftstoff auf 27,5 % sowie eine Erhöhung des Biodieselanteils auf 7 %. Vor dem Hintergrund der Einsparung von Treibhausgasen wie beispielsweise Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) [2] sowie dem Bestreben nach Unabhängigkeit von Rohölimporten weisen biogene Rohstoffe zur Kraftstoffherzeugung erhebliche Unterschiede auf, wie eine umfangreiche Studie des Fachverbandes für nachwachsende Rohstoffe [24] belegt.

## Standard-THG Emissionen für Biokraftstoffe



**Bild 7: Treibhausgas-Emissionen für Biokraftstoffe [24]**

Aufgrund der Relevanz von Ethanol als Substitut für fossile Ottokraftstoffe liegt der Schwerpunkt der Untersuchungen im Rahmen des Forschungsvorhabens auf dieser Kraftstoffart. Der Vorteil dieser Kraftstoffe ist die derzeit schnelle Integrierbarkeit in die bestehende Infrastruktur. Die Kompatibilität mit Motorkomponenten bzw. kraftstoffführenden Bauteilen muss jedoch geklärt werden.

---

### 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*

Hintergrund der Zusammenarbeit ist der Austausch von Felderfahrungen mit Biokraftstoffen sowie ein technologischer Wissenstransfer der Korrosionsprüfung. Insgesamt fanden dazu zwei Workshops statt. Das erste Treffen war im Januar 2014 in Rio de Janeiro. Gegenstand der Thematik dieses Workshops war

- Aktuelle Kraftstoffnormung in Brasilien und Deutschland
- Europäische und brasilianische Richtlinien zum Einsatz von Biokraftstoffen
- Diskussion über länderspezifische Prüfverfahren im Zusammenhang mit Korrosionsuntersuchungen in Kraftstoffen
- Wissenschaftlicher Austausch von bisherigen Versuchsergebnissen im laufenden Forschungsvorhaben und Diskussion statistischer Auswerteverfahren vor dem Hintergrund der Erfahrungen aus der Praxis
- Besprechung einer Arbeitsteilung für Untersuchungen in Feldkraftstoffen

Im Mai 2015 fand ein weiteres Treffen in Darmstadt statt. Inhaltlich ging es zunächst um eine Gegenüberstellung der bisher erzielten Ergebnisse sowie um die Entwicklung einer Strategie zur Erstellung einer entsprechenden Bewertungsmatrix zur Einstufung von Korrosivitätsklassen. Daraus soll ein direkter Nutzen für die industrielle Umsetzung bei der Werkstoffauswahl für kraftstoffführende Bauteile resultieren. Ferner wurden die unterschiedlichen Prüfverfahren gegenübergestellt. Aufgrund der positiven Erfahrungen in der Zusammenarbeit während des Forschungsvorhabens streben beide Institute eine langfristige Kooperation an.

#### 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 Experimentelles

Nachfolgend werden die Grundlagen der statistischen Versuchsplanung sowie der Versuchsdurchführung und Auswertung dargestellt. Versuchsspezifische Anpassungen sowie Angaben zum verwendeten Werkstoff und Kraftstoff werden im jeweiligen Ergebnisteil im Detail beschreiben.

#### 4.1.1 Versuchsplanung

Gemäß dem Arbeitsplan zum Forschungsvorhaben wurden grundlagenorientierte Versuche zum Korrosionsverhalten in Kraftstoffen durchgeführt. Ferner wurde darauf geachtet, die Untersuchungen nach Möglichkeit auch mit in der Automobilindustrie verwendeten Werkstoffen (Aluminiumlegierungen, hochlegierte Stähle) durchzuführen, um eine Schnittstelle für die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die Praxis zu gewährleisten. Basierend auf den Ergebnissen der Sachstanderhebung zur Situation der Biokraftstoffe auf dem Markt und unter Berücksichtigung der Gesetzeslage sowie der Bestrebungen der EU liegt der Fokus der Untersuchungen auf ethanolhaltigen Ottokraftstoffen. Dazu wurden sowohl feldübliche Ethanolkonzentrationen zwischen 10 % V/V und 30 % V/V (als Standardkraftstoffe) untersucht als auch sogenannte Ethanolkraftstoffe mit Ethanolgehalten in der Größenordnung um 80 % V/V.

Insgesamt wurden die in Tabelle 7 dargestellten Werkstoff- und Kraftstoffkombinationen untersucht.

**Tabelle 7: Überblick der insgesamt durchgeführten Werkstoff-/Kraftstoffkombinationen**

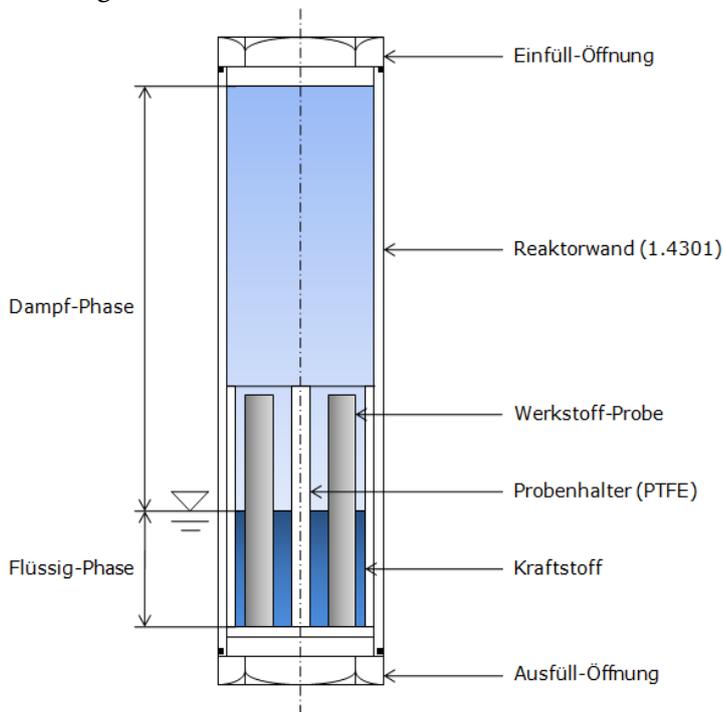
Werkstoff	Kraftstoff	Anzahl Proben	Auslegung
EN AW-1050A	E10 und E30	64	Grundlagenorientiert, Ermittlung der kraftstoffseitigen Einflussgrößen, Effektberechnung, Korrosionsmodell
EN AW-1050A	E50 und E80	64	
EN AW-1050A	B50 und B80	32	
EN AW-2xxx EN AW-3xxx EN AW-5xxx EN AW-6xxx	E50, Variation Wassergehalt	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 Feueraluminiert Chem. Nickel	E50, Variation Wassergehalt	40	Materialbeständigkeit von praxisrelevanten Werkstoffverbunden in Kraftstoffen

Insgesamt wurden im Rahmen des Vorhabens 588 Proben vorbereitet, ausgelagert und bewertet.

#### 4.1.2 Versuchsdurchführung

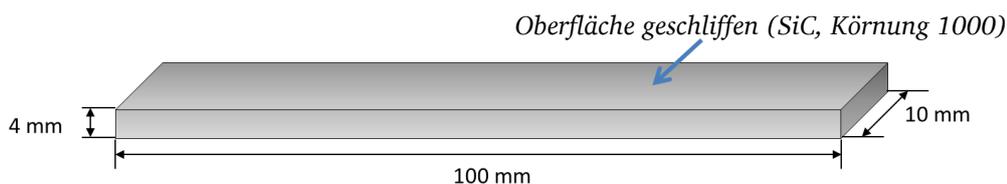
Die Untersuchungen zum Korrosionsverhalten finden als Immersionsversuche in Anlehnung an das

Prüfblatt VDA 230-207:2012 [41] 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 8. 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 8: Aufbau eines Reaktors für Immersionsversuche**

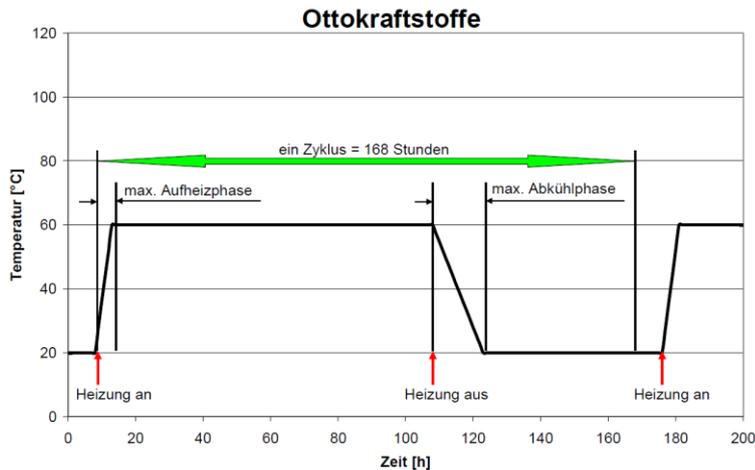
Zur Sicherstellung der Wiederholbarkeit der Ergebnisse durchlaufen werkstoffunabhängig alle Proben vor Versuch die gleiche Präparation, Bild 9. Abweichend von VDA 230-207:2012 werden für die Versuche Flachproben zur einfacheren mikroskopischen Auswertbarkeit von Korrosion gefertigt. Ebenso weisen die 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. Unterschiede hinsichtlich der Geometrie ergeben sich nur dann, wenn die Probenform halbzeugbedingt vorgegeben ist. 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 9: Probengeometrie der Werkstoffproben für Auslagerungsversuche**

Bis auf wenige Ausnahmen beträgt die Versuchsdauer für alle Versuche insgesamt 12 Wochen (abweichend von VDA 230-207:2012). Die Versuchsdauer genügt für eine belastbare Auswertung und

erlaubt die Durchführung einer größeren Probenvielfalt aufgrund reduzierter Gesamtzeit. 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), Bild 10. Diese wird dann für 100 Stunden konstant gehalten. Danach erfolgt das Abkühlen auf 21 °C und Halten für 68 Stunden bis zum Zyklusende.



**Bild 10: Temperaturzyklus gemäß VDA 230-207:2012, exemplarisch für Versuche in Ottokraftstoffen [41]**

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.

#### 4.1.3 Versuchsdokumentation

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

##### Gravimetrie

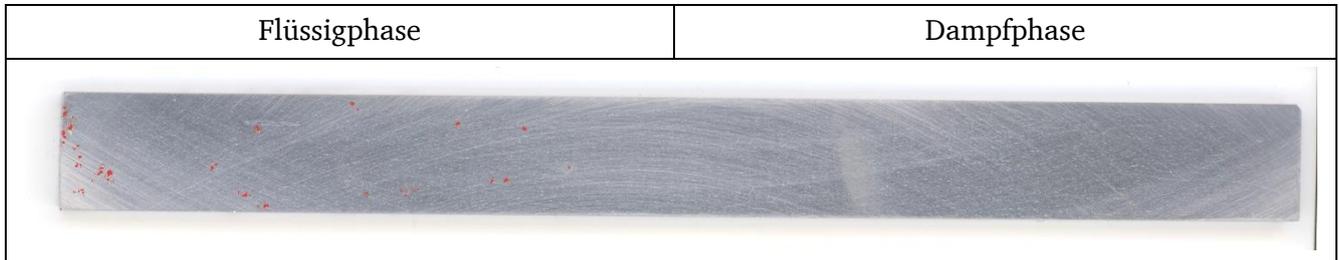
Die gravimetrische Probendokumentation erfolgte mittels einer Waage (Messunsicherheit  $\pm 0,3$  mg). Eine Massenzunahme wird hierbei als positive Differenz dargestellt, ein Massenverlust als negative Differenz. Die Massenänderung resultiert unter anderem aus dem Abtrag durch Korrosion (Massenverlust) und der Belegung mit Korrosionsprodukten (Massenzunahme).

##### Probendokumentation

Die Probendokumentation basiert auf hochauflösenden fotografischen Aufnahmen. Zur Reduzierung von lichtbedingten überlagerten Verfärbungen der Probenoberflächen werden alle Fotos mit gleicher Farbtemperatur (6.500 K) aufgenommen. Die Probendokumentation eignet sich zur Beschreibung von qualitativen Korrosionsmerkmalen wie die korrosionsmorphologische Struktur der Angriffe und Verfärbungen bzw. Ablagerungen von Korrosionsprodukten. Ferner werden die Bilder auch zur quantitativen Auswertung der Korrosion herangezogen. Es werden die Korrosionsmerkmale Angriffsdichte, Korrosionsgrad und laterale Ausdehnung dokumentiert.

### Angriffsdichte

Die Angriffsdichte beschreibt die Anzahl an voneinander unabhängigen Angriffsstellen im betrachteten Bereich der Flüssigphase und der Dampfphase. Die Einheit ist  $1/\text{cm}^2$ . Die Identifizierung von Angriffsstellen (rot markiert in Bild 11) erfolgt mittels eines Grafikprogrammes und basiert auf dem Erkennen von Kontrastunterschieden und Graustufenintensitäten.



**Bild 11: Identifizierung von Angriffsstellen**

### Korrosionsgrad

Der Korrosionsgrad gibt an, wie viel Prozent der Oberfläche im betrachteten Bereich korrodiert sind. Die Ermittlung erfolgt ebenfalls mit einem Grafikprogramm. Nach Identifizierung einer Angriffsstelle wird die Fläche des angegriffenen Bereichs durch Referenzieren auf den Maßstab ermittelt und ins Verhältnis zur Gesamtprobenfläche der jeweiligen Phase gesetzt.

### Laterale Ausdehnung

Die laterale Ausdehnung der Angriffsstellen repräsentiert die mittlere projizierte Fläche einer Angriffsstelle. Diese Größe wird rechnerisch ermittelt und ergibt sich aus dem Verhältnis von Korrosionsgrad auf die Anzahl an Angriffsstellen. Die Einheit der lateralen Ausdehnung wird in der Einheit  $\text{mm}^2$  festgelegt.

### **Lichtmikroskopie**

Die Angriffstiefe wird mit der Fokussiermethode mittels eines Lichtmikroskops bestimmt. Dazu werden nacheinander die Probenoberfläche und der Lochgrund des Angriffs bei 100-facher Vergrößerung fokussiert. Aus der Differenz der Tischhöhenverstellung des Mikroskops zum Fokussieren lässt sich die Angriffstiefe ablesen. Die Einheit der Angriffstiefe ist  $[\mu\text{m}]$ . Sofern vorhanden werden aus statistischen Gründen für jeden Werkstoff 20 voneinander unabhängige Angriffsstellen vermessen. Die Angriffstiefe beschreibt den Mittelwert der Tiefen aus jeweils fünf gemessenen Angriffsstellen auf jeder Probe. Da es sich bei lokalen Korrosionsangriffen nicht um geometrisch klar definierte Löcher handelt, wird eine Referenzebene als Kriterium für die Angriffstiefe definiert. Es wurde entschieden, die Tiefste messbare Stelle im Lochgrund als Angriffstiefe zu bezeichnen. Im Sinne einer möglichen Kerbwirkung im mechanisch belasteten Bauteil stellt dies die versagenskritischste Stelle dar.

### **Konfokal-Interferometrie**

Mittels Konfokal-Interferometrie werden Topographien der Probenoberfläche erstellt. Dadurch ist es möglich, korrosionsmorphologische Strukturen der Angriffe darzustellen. Dieses Verfahren eignet sich zudem, um Aussagen über die Korrosionsart (zum Beispiel Lochkorrosion, Filiformkorrosion) ableiten zu können. Ferner können Ablagerungen und Korrosionsprodukte visualisiert werden.

### **Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Zur Identifikation von kleinsten Strukturen im  $\mu\text{m}$ -Bereich (zum Beispiel Korrosionsprodukte, Ausscheidungen) werden mikroskopische Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) durchgeführt. Ergänzend zu topographischen Aufnahmen bieten REM-Aufnahmen die Möglichkeit zur Charakterisierung der Korrosionsmorphologie.

## Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Im Zusammenhang mit REM-Aufnahmen wird zur Identifikation und Klärung der atomaren Zusammensetzung von Korrosionsprodukten oder Belägen die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) verwendet. Elemente ab der Ordnungszahl 6 (Kohlenstoff) können damit bestimmt werden, wobei die Genauigkeit der Messungen für Elemente mit zunehmender Atommasse zunimmt.

## Metallographischer Querschliff

Zur Klärung von Fragestellungen zur Korrosionsart, zur Darstellung der Angriffstopografie sowie zur Darstellung von Korngrenzen und Ausscheidungen im Gefüge eignen sich mikroskopische Aufnahmen in der Queransicht. Die Probe wird dazu an den zu untersuchenden Bereichen getrennt. Die getrennte Probenbereich wird eingebettet und an der Trennebene poliert. Anschließend erfolgt die mikroskopische Dokumentation. Zur Verdeutlichung von Ausscheidungen und Korngrenzen wird die Oberfläche mit einer geeigneten Lösung angeätzt. Beispielsweise lässt sich damit selektive Korrosion an Korngrenzen (Interkristalline Korrosion) identifizieren.

## Kraftstoffbegutachtung

Neben der Untersuchung der Werkstoffoberfläche auf Korrosion oder Belagsbildung können auch Veränderungen bestimmter Merkmale des Kraftstoffes Hinweise auf Korrosion geben. Deshalb wird eine umfassende Untersuchung der Kraftstoffe durchgeführt.

### Visuelle Kraftstoffdokumentation

Die visuelle Begutachtung des Kraftstoffes nach Augenschein ermöglicht die Identifikation qualitativer Veränderungen wie Verfärbungen, Trübungen, Phasenseparation und Ausfällungen. Dokumentation und Auswertung erfolgen gemäß den Vorgaben eines erstellten Schemas. Dabei werden die oben genannten Merkmalsveränderungen mit jeweils 3 Intensitätsstufen charakterisiert. Für jede Versuchsreihe ergibt sich daraus eine zeitliche Dokumentation von Veränderungen des Kraftstoffes.

### Volumetrische Karl-Fischer-Titration

Die Ermittlung des Wassergehaltes gibt Aufschluss über Wechselwirkungen von Kraftstoffkomponenten bzw. Kraftstoffalterung und Hinweise über mögliche kathodische Korrosionsvorgänge. Eine Zunahme des Wassergehaltes kann beispielsweise Hinweise auf eine mögliche Veresterung des Ethanol mit der im Kraftstoff vorhandenen Essigsäure unter Abspaltung von Wasser geben. Eine Abnahme des Wassergehaltes deutet möglicherweise auf ein Sauerstoffkorrosionsverhalten unter Bildung von Hydroxid-Ionen hin. Da eine direkte Messung des Sauerstoffpartialdruckes aufgrund unzureichender gängiger Messmethoden ungünstig ist, ist die Messung des Wassergehaltes ein verlässlicher Indikator für das kathodische Reduktionsverhalten.

Der Wassergehalt wird mittels volumetrischer Karl-Fischer-Titration ermittelt. Aufgrund der Größenordnung des im Kraftstoff vorhandenen Wasseranteils (> 0,1 % m/m) ist eine kostenintensive coulometrische Messung nicht erforderlich. Die Grundlage der Wasserbestimmung nach Karl Fischer ist die Beobachtung, dass Iod (I<sub>2</sub>) und Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) nur in Gegenwart von Wasser (H<sub>2</sub>O) zu Iodwasserstoff (HI) und Schwefelsäure (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) reagieren, Gleichung 7.



Dabei wird das elementare Iod entfärbt. Gleichung 6 wird auch als Bunsen-Reaktion bezeichnet [42].

## pH<sub>e</sub>-Messung

Die Kenntnis über den pH<sub>e</sub>-Wert gibt Hinweise über das kathodische Korrosionsverhalten. Außerdem kann dadurch eine Ansäuerung des Kraftstoffs im Zusammenhang mit Kraftstoffalterung infolge Oxidation unter thermischer Beanspruchung ermittelt werden. Aufgrund des geringen Wassergehaltes

---

ist eine Messung des pH-Wertes nicht möglich, da dieser nur für wässrige Lösungen definiert ist. Deshalb wird zur Ermittlung saurer oder basischer Eigenschaften von ethanolhaltigen Ottokraftstoffen der negative dekadische Logarithmus der Aktivität bzw. Konzentration des Ethanolats  $C_2H_5OH_2^+$  (Lyonium-Ion bei der Autoprotolyse des Ethanols) ermittelt. Die Messungen erfolgen stets bei 21 °C.

### **Ionenchromatografie**

Die Ionenaustauschchromatografie (IC) wird zur Messung des Gehaltes an Anionen (Chlorid und Sulfat) sowie von Estern (Formiat und Acetat) verwendet. Die stoffliche Trennung der Bestandteile im Kraftstoffe basiert auf der Trennung der Ladungen. Die statische Ionenextrahierung erfolgt für 15 Minuten.

### **Gaschromatografie**

Die Zusammensetzung der im Kraftstoff vorhandenen Kohlenwasserstoffe erfolgt mittels Gaschromatografie mit angeschlossener Massenspektroskopie (GC-MS). Aus der Zusammensetzung der Kraftstoffkomponenten ist es möglich, Zersetzungsprodukte infolge thermischer Beanspruchung des Kraftstoffes bzw. des Ethanolts zu identifizieren. Für die Messungen werden 0,1 µl der Kraftstoffprobe im Splitverhältnis von 20:1 über den Flüssigprobengeber des Pyrolysators auf die GC-Säule gegeben und in die Einzelkomponenten aufgetrennt. Die massenspektrometrische Identifizierung erfolgt über eine NIST-Bibliothek (NIST: National Institute of Standards and Technology). Aufgrund unterschiedlicher Empfindlichkeit bei der Detektion der einzelnen Kohlenwasserstoffe werden die Peakflächenverhältnisse korrigiert. Der Korrekturfaktor beträgt für aliphatische Kohlenwasserstoffe 1,13, für aromatische Komponenten beträgt der Faktor 1,56.

## **4.1.4 Statistische Versuchsauswertung**

### **Versuchsplanung und Effektberechnung**

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. Sofern keine Haupteffekte oder Wechselwirkungen bekannt sind, werden vollfaktorielle Versuchspläne für die Versuchsdurchführung verwendet, Tabelle 8. Jeder Faktor (A, B, C und D) wird auf zwei Stufen variiert, so dass sich insgesamt 16 Kombinationsmöglichkeiten ergeben ( $2^4=16$ ).

Gleichung 8 beschreibt die Berechnungsvorschrift zur Ermittlung von Effekten am Beispiel für den Haupteffekt des Faktors A ( $E_A$ ). Die Größe k entspricht der Anzahl an voneinander unabhängigen Faktoren ( $k = 4$ ).

$$E_A = \frac{1}{0,5 \cdot 2^k} \cdot \sum_{i=1}^{0,5 \cdot 2^k} [y(A = \max) - y(A = \min)]_{B,C,\dots = \text{const.}} \quad (8)$$

Der Effekt quantifiziert somit die mittlere registrierte Veränderung des Qualitätsmerkmals beim Wechsel der Faktoreinstellung von „Min“ nach „Max“. Das Verfahren wird als Kontrastmethode bezeichnet.

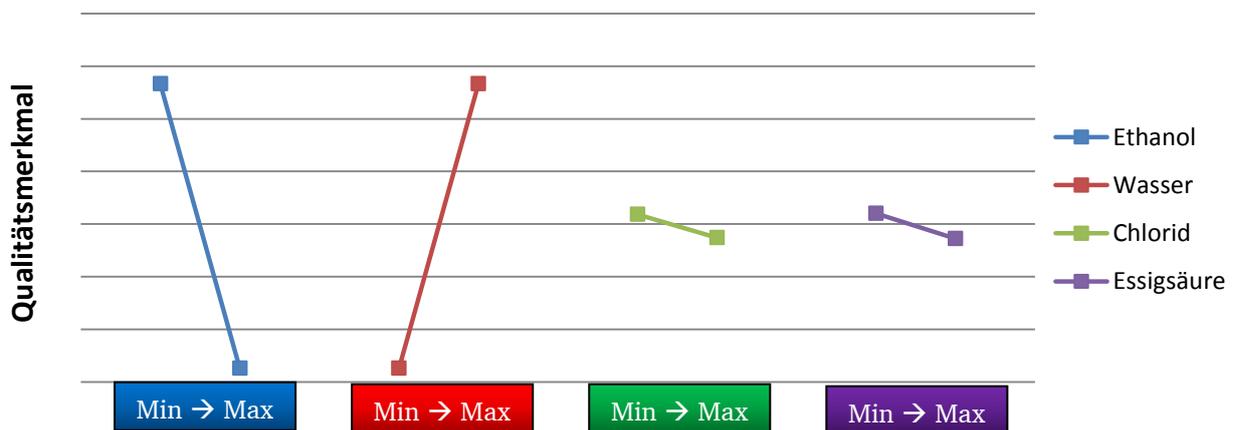
**Tabelle 8: Vollfaktorieller Versuchsplan für 4 Faktoren und ein Qualitätsmerkmal (exemplarisch)**

Faktor A (Ethanol)	Faktor B (Wasser)	Faktor C (Chlorid)	Faktor D (Essigsäure)	Qualitäts- merkmal y
-	-	-	-	y1
+	-	-	-	y2
-	+	-	-	y3
+	+	-	-	y4
-	-	+	-	y5
+	-	+	-	y6
-	+	+	-	y7
+	+	+	-	y8
-	-	-	+	y9
+	-	-	+	y10
-	+	-	+	y11
+	+	-	+	y12
-	-	+	+	y13
+	-	+	+	y14
-	+	+	+	y15
+	+	+	+	y16

Beispielhaft wird nachfolgend der Haupteffekt von Faktor A (Ethanol) berechnet. Auf minimaler Stufe befinden gemäß Tabelle 8 sich die Werte für das Qualitätsmerkmal y1, y3, y5, y7, y9, y11, y13 und y15 (blau markiert). Die Werte für y2, y4, y6, y8, y10, y12, y14 und y16 befinden sich auf maximaler Stufe (rot markiert). Gemäß Gleichung 9 berechnet sich nachfolgend der Haupteffekt.

$$E_A = \frac{(y_2+y_4+y_6+y_8+y_{10}+y_{12}+y_{14}+y_{16})}{8} - \frac{(y_1+y_3+y_5+y_7+y_9+y_{11}+y_{13}+y_{15})}{8} \quad (9)$$

Die Darstellung von Effekten erfolgt im Effektdiagramm. Bild 12 stellt exemplarisch für ein unbestimmtes Qualitätsmerkmal die Haupteffekte für vier Kraftstoffkomponenten dar.



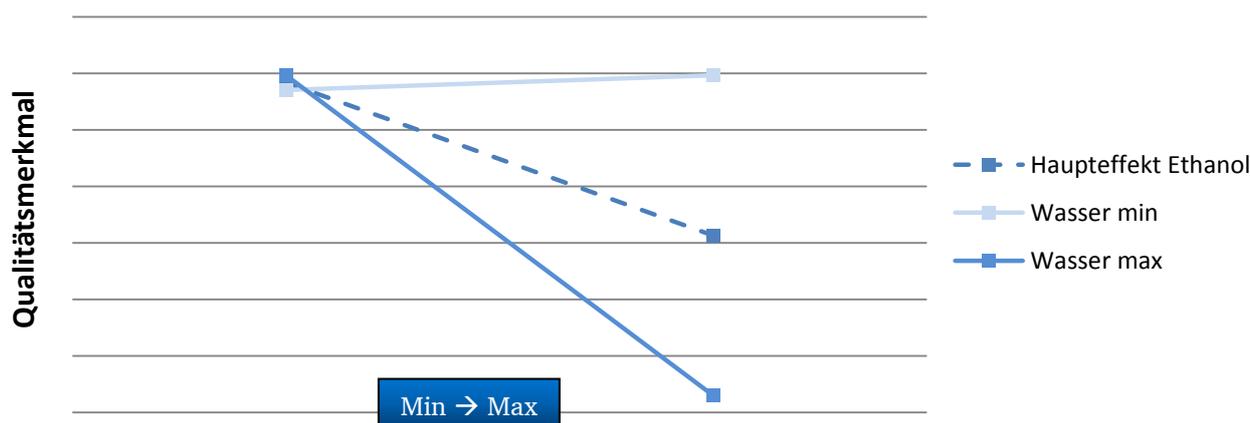
**Bild 12: Darstellung von Haupteffekten im Effektdiagramm**

Der Effekt entspricht dabei der Steigung der Linien. Es wird deutlich, dass in diesem Beispiel eine Erhöhung des Faktors Ethanol von „Min“ nach „Max“ zu einer Verringerung des Wertes des Qualitätsmerkmals führt. Die Normierung der Stufenwerte auf diese dimensionslosen Größen (Stufenkodierung) erlaubt einen Direktvergleich von Faktoren unterschiedlicher physikalischer Einheiten.

Zur besseren Differenzierbarkeit der Ergebnisse sowie zur Analyse von statistisch signifikanten Effekten

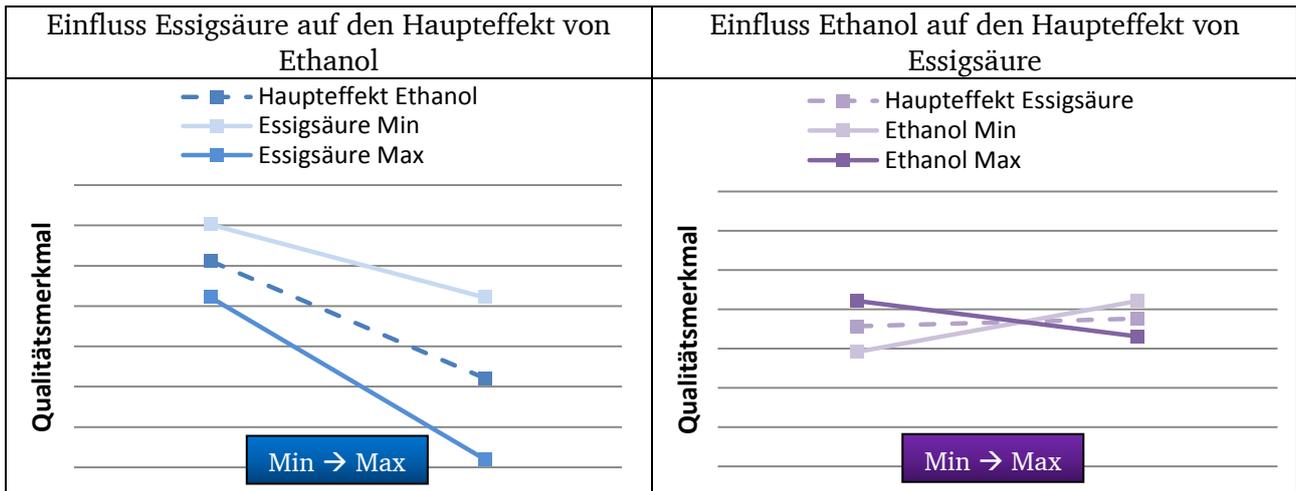
ist die Untersuchung von Haupteffekten und Zweifachwechselwirkungen hinreichend. Wechselwirkungen höherer Ordnung sind erfahrungsgemäß von untergeordneter Bedeutung [43] und werden deshalb bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Aus den verwendeten vollfaktoriellen Versuchsplänen ergeben sich für vier Faktoren auf zwei Stufen insgesamt acht unabhängige Umschaltvorgänge der Stufeneinstellung, so dass die Effekte auch eine ausgeprägte Stabilität auf Versuchsstreuungen aufweisen. Die Anpassung von ungleichen Stufenmultiplikatoren für verschiedene Faktoren bei der normierten Effektberechnung erfolgte mittels linearer Interpolation der Ergebnisse.

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 13. 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 13: Darstellung von Wechselwirkungen im Interaktionsdiagramm**

Die Interaktion zwischen zwei Faktoren kann unterschiedlich dargestellt werden. Je nachdem, für welchen Faktor der Haupteffekt größer ist, wird dieser in unterschiedlichem Maße von der jeweiligen Interaktionskomponente beeinflusst. Bild 14 stellt beispielhaft die Wechselwirkung zwischen Ethanol und Essigsäure dar. Zum Vergleich der Effekte wurden die Achsen für das Qualitätsmerkmal gleich skaliert. Der Haupteffekt des Ethanol (links, blau gestrichelte Linie) ist deutlich größer als der Haupteffekt der Essigsäure (rechts, lila gestrichelte Linie). Damit wird klar, dass der Einfluss der Essigsäure auf Ethanol (links) geringer ausfällt als der Einfluss von Ethanol auf die Essigsäure (rechts). Der Haupteffekt des Ethanol wird lediglich betragsmäßig verändert (Parallelverschiebung der Effektlinie). Der Haupteffekt der Essigsäure wird derart vom Ethanol beeinflusst, dass es bei hohem Ethanolanteil (Ethanol Max) zu einer Umkehr des Haupteffekts der Essigsäure kommt (negative Steigung).



**Bild 14: Unterschiedliches Verhalten der gleichen Wechselwirkung in Abhängigkeit des Haupteffekts**

### Varianzanalyse

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. Hintergrund der Varianzanalyse ist ein Testverfahren zur Untersuchung der Widerlegbarkeit der Nullhypothese. Die Nullhypothese geht davon aus, dass ein Faktor keinen Effekt besitzt. Zur Entscheidung, ob die Nullhypothese verworfen werden kann, müssen Grenzwerte definiert werden. Grundsätzlich können dabei zwei Fehlerarten auftreten:

- Fehler 1. Art: die Nullhypothese wird verworfen, obwohl diese richtig ist; ein nicht signifikanter Effekt wird als wichtig angesehen ( $\alpha$ -Risiko)
- Fehler 2. Art: die Nullhypothese wird beibehalten, obwohl diese falsch ist; ein signifikanter Effekt wird nicht erkannt ( $\beta$ -Risiko)

Zur Überprüfung eines hohen erklärenden Anteils des Effektes muss der Fehler 1. Art klein sein. Zur Einstufung des  $\alpha$ -Risikos wird deshalb ein Signifikanzniveau  $\alpha$  definiert. Dieses liegt für alle Versuche bei  $\alpha = 5\%$ . Um zu entscheiden, ob die Nullhypothese unterhalb des  $\alpha$ -Risikos verworfen werden kann, wird eine Prüfgröße berechnet. Damit lässt sich für jedes Versuchsergebnis ein Wahrscheinlichkeitswert (p-value) angeben. Dieser beschreibt das Risiko, bei einer Ablehnung der Nullhypothese falsch zu liegen. Für p-Werte kleiner  $\alpha = 5\%$  wird der Effekt als signifikant eingeordnet, p-Werte über  $5\%$  als nicht signifikant.

Die Varianzanalyse vergleicht Mittelwerte verschiedener Gruppen von Faktoreinstellungen auf signifikante Unterschiede. Die Gesamtvarianz aller Ergebnisse (Total Sum of Squares – TSS) setzt sich aus zwei Anteilen zusammen. Die Varianz zwischen den Gruppen (Sum of Squares between Groups – SSB) beschreibt die Varianz aufgrund der Faktoreffekte, die Varianz innerhalb der Gruppen (Sum of Squares within Groups – SSW) beschreibt das durch die Faktoren nicht erklärbare Messrauschen, Gleichung 10.

$$TSS = SSB + SSW \quad (10)$$

Durch Vergleich der beiden Varianzanteile ist es möglich, die Nullhypothese (die Faktoren haben keinen Effekt, d.h. alle Gruppen haben den gleichen Mittelwert) gegen die Alternativhypothese

(mindestens ein Faktor hat einen Effekt) zu testen. Startpunkt der Betrachtungen ist die TSS, die der Varianz der insgesamt vorhandenen Daten entspricht. So ergibt sich für insgesamt  $n_r$  Messungen  $y_1, \dots, y_{n_r}$  des Qualitätsmerkmals  $y_i$  mit Mittelwert  $y_{mittel}$  der Zusammenhang, Gleichung 11.

$$TSS = \sum_{i=1}^{n_r} (y_i - y_{mittel})^2 \quad (11)$$

Betrachtet wird demnach die quadratische Differenz aller Messungen vom Gesamtmittelwert. Die Überprüfung der Nullhypothese erfolgt über den F-Test (Prüfgröße F), Gleichung 12.

$$F = \frac{MS(Faktor)}{MS(Error)} \quad (12)$$

F stellt die Mean Squares des Faktors (erklärter Teil der Variabilität) ins Verhältnis zu den Mean Squares des Fehlers (nicht erklärter Teil der Variabilität). Die Mean Squares (MS) setzen den jeweiligen Erklärungsbeitrag SSB in Relation zu den zur Lieferung dieses Beitrags benötigten Freiheitsgraden und dienen so der endgültigen Bewertung des Einflusses einzelner Faktoren und des Fehlers. Ein Versuchsplan mit insgesamt  $n_r$  Messungen verfügt über  $n_r-1$  Freiheitsgrade. Die Mean Squares werden als durchschnittlicher Beitrag pro Freiheitsgrad aufgefasst, wodurch eine einheitliche Bewertung der Faktoren entsteht.

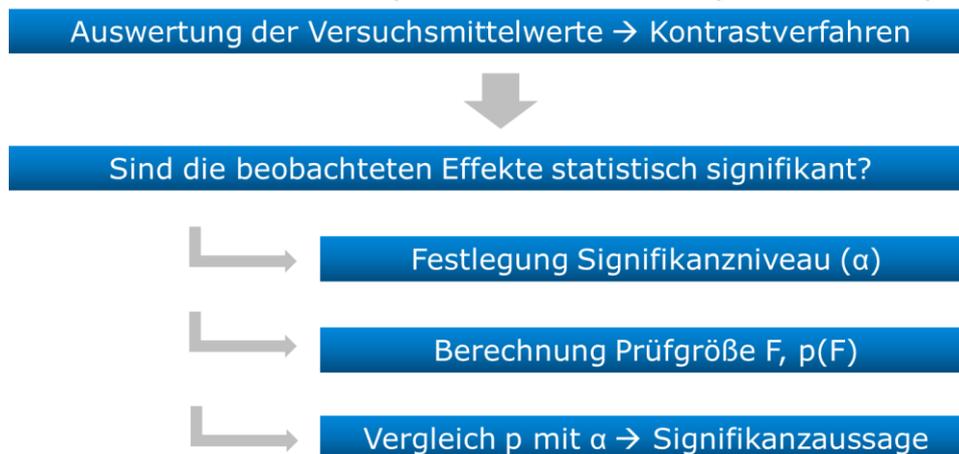
Bei Gültigkeit der Nullhypothese wird ein F-Wert kleiner 1 erwartet. Bei Gültigkeit der Alternativhypothese ist von einem F-Wert auszugehen, der bedeutend größer ist als 1. Um zu entscheiden, ob der errechnete F-Wert groß genug ist, um die Nullhypothese verwerfen zu können, wird eine Tabelle mit der Verteilungsfunktion der F-Verteilungen verwendet. Dabei wird der errechnete F-Wert mit dem kritischen F-Wert verglichen, welcher der F-Verteilung entnommen werden kann. Ist der berechnete F-Wert größer als der kritische F-Wert, kann die Nullhypothese verworfen werden. Das Ziel ist ein möglichst einfach zu erklärendes Modell zu finden, weshalb die nicht signifikanten Faktoren, die keine Erklärungskraft für das Modell besitzen, schrittweise entfernt werden. Außerdem kann geprüft werden, ob als signifikant erkannte Faktoren auch nach Entfernen der nichtsignifikanten Faktoren relevant sind. Dies wird als Faktorelimination bezeichnet.

**Tabelle 9: Beispiel für eine ANOVA-Tabelle zur Darstellung der Ergebnisse einer Varianzanalyse**

Faktor	DF	SSB	MS	DF	SSB	MS	F	p
A (Ethanol)	1	688,94	688,94	1	688,94	688,94	31,04	0,03%
B (Wasser)	1	87,70	87,70	1	87,70	87,70	3,95	7,81%
C (Chlorid)	1	384,16	384,16	1	384,16	384,16	17,31	0,24%
D (Essigsäure)	1	10,71	10,71					
AB	1	24,65	24,65					
AC	1	402,89	402,89	1	402,89	402,89	18,15	0,21%
AD	1	18,03	18,03					
BC	1	241,51	241,51	1	241,51	241,51	10,88	0,93%
BD	1	52,69	52,69					
CD	1	20,86	20,86					
ABC	1	256,40	256,40	1	256,40	256,40	11,55	0,79%
ABD	1	39,51	39,51					
ACD	1	26,38	26,38					
BCD	1	4,51	4,51					
ABCD	1	2,42	2,42					
Error	0	0		9	199,77	22,20		
Total	15	2261,36		6	2061,59			
Error (% Total)	0	0			9,69			

Die Ergebnisse der Varianzanalyse werden in einer ANOVA-Tabelle dargestellt. Tabelle 9 stellt beispielhaft die Ergebnisse einer Varianzanalyse in einer ANOVA-Tabelle dar. In der linken Spalte sind die Haupteffekte der Faktoren A, B, C und D sowie alle zweifach-, dreifach- und vierfach-Wechselwirkungen aufgetragen. Die 2. Spalte (DF) gibt den Freiheitsgrad für jeden Faktor an. Aufgrund der Orthogonalität des zu Grunde liegenden vollfaktoriellen Versuchsplans sind jeder Haupteffekte und Wechselwirkung voneinander unabhängig und besitzen damit jeweils einen eigenen Freiheitsgrad. In der Summe ergeben sich 15 Freiheitsgrade. Da alle Faktoren vorhanden sind, liegt kein Fehler in der Modellbeschreibung vor. Es folgen in Spalte 3 und 4 die den jeweiligen Effekt erklärenden Anteile SSB bzw. MS (bezogen auf den Freiheitsgrad). Ausgehend von diesen Werten wurde eine mehrfache Faktorelimination durchgeführt, bis der Gesamtfehler des Beschreibungsmodells bei unter 10 % lag. In Spalte 5 wird deutlich, dass aufgrund der Faktorelimination in Summe nur noch sechs Freiheitsgrade für die Faktoren vorliegen. Neun Freiheitsgrade werden dem Fehleranteil zugeordnet. Spalte 9 gibt nach Berechnung der Prüfgröße F die p-Werte zum Vergleich mit dem Signifikanzniveau an. Im Vorliegenden Fall wären der Haupteffekt von Faktor A und Faktor C sowie die Wechselwirkungen AC, BC und ABC signifikant. Faktor B konnte nicht eliminiert werden, da dieser in der Wechselwirkung BC vorhanden ist. Diese Wechselwirkung wäre bei Entfernen von Faktor B physikalisch nicht möglich.

Zusammenfassend ist das Vorgehen bei der Auswertung in Bild 15 dargestellt.



**Bild 15: 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. [44], [45], [46], [47]

## 4.2 Kraftstoffkorrosion von Aluminium

Einen wesentlichen Schwerpunkt der Versuchsdurchführung bildet die Untersuchung des Korrosionsverhaltens von Aluminiumwerkstoffen. 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. 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. In kleinerem Umfang wird zudem das

Korrosionsverhalten in Dieselmotoren untersucht. Im Anschluss finden Untersuchungen zur Ermittlung des Einflusses von Legierungskomponenten in ausgewählten Kraftstoffformulierungen statt.

#### 4.2.1 Kraftstoffseitige Einflussfaktoren in Ottokraftstoffen mit niedrigem Ethanolgehalt

##### Versuchsplan

Zur Sicherstellung der Wiederholbarkeit der Ergebnisse wurde ein vereinfachter Prüfkraftstoff ohne Additive gewählt. Hierbei hat sich der Kraftstoff Fuel C nach ASTM D 471 [49], 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, was bereits in abgeschlossenen Forschungsarbeiten belegt werden konnte [9]. Ethanol (99,8 % V/V, unvergällt) wurde dem Grundkraftstoff in den Konzentrationen 10 % (E10) und 30% (E30) zugemischt. Die Konzentration der hinzugefügten Verunreinigungen orientiert sich an kritischen Formulierungen der Grenzwerte für Normkraftstoffe [27], [28]. Die Versuche wurde 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. Mit Ausnahme des Ethanolgehaltes (Multiplikator 3, bedingt durch begrenzte Löslichkeit des Wassers in Ethanol-Kraftstoff-Gemischen), stellt der obere Grenzwert das 5-fache des unteren Grenzwertes dar. Tabelle 10 beschreibt die Faktoren und die Stufeneinstellungen des untersuchten Versuchsraumes.

**Tabelle 10: Einstellung der Stufenwerte für die Auslagerungsversuche**

Einflussfaktor	Ethanol [% V/V]	Wasser [mg/kg]	Chlorid [mg/kg]	Essigsäure [mg/kg]
Min	10	1000	4	5
Max	30	5000	20	25

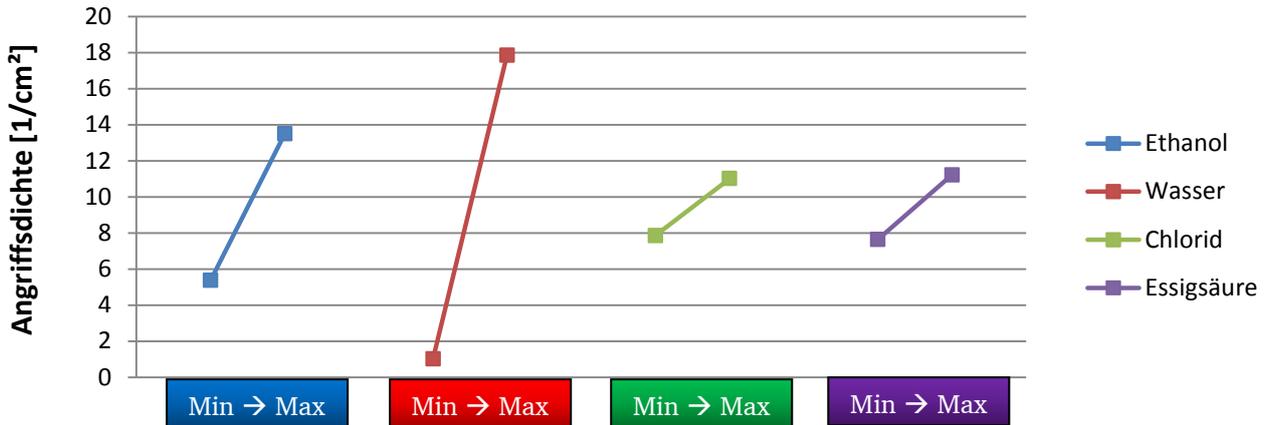
##### Auswertung der Ergebnisse

Bei keiner Probe gab es Hinweise auf Korrosion in der Dampfphase. Die Ergebnisse basieren auf der Auswertung der Flüssigphase. Relevante Signifikanzwerte sind entsprechend hinterlegt. Auf die vollständige Darstellung der ANOVA-Tabellen wird aus Gründen der Übersicht verzichtet.

##### Angriffsdichte

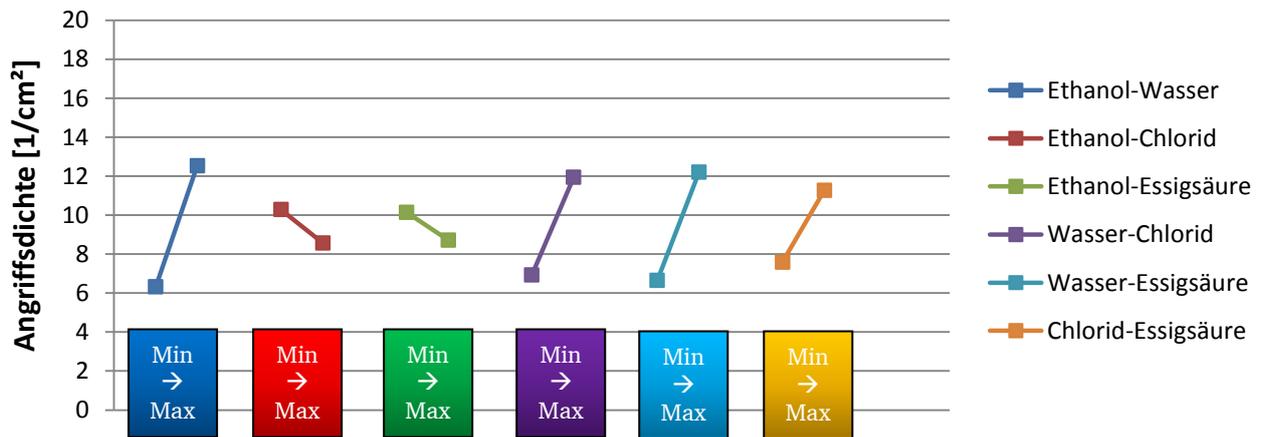
Es zeigt sich, dass eine Erhöhung des Wassergehaltes den größten Einfluss auf die Angriffsdichte hat, Bild 16 (rot markiert). Bei einer Erhöhung des Wasseranteils erhöht sich die Angriffsdichte von 1/cm<sup>2</sup> auf etwa 18/cm<sup>2</sup>. Im Rahmen einer Varianzanalyse (Faktorelimination bis zu einem Beschreibungsfehler von 4,62 %) wird der Haupteffekt des Wassers mit  $p_B=0,003$  % als hochsignifikant eingestuft. Ferner führt eine Zunahme des Ethanolanteils (blau markiert) ebenfalls zu einer deutlich erhöhten Angriffsdichte (5/cm<sup>2</sup> auf Stufeneinstellung Min und 13,5/cm<sup>2</sup> auf Stufeneinstellung Max). Der Effekt von Ethanol ist ebenfalls hochsignifikant ( $p_A = 0,79$  %). Chlorid (grün markiert) und Essigsäure (lila markiert) erhöhen die Angriffsdichte im Vergleich dazu nur geringfügig. Beide Werte liegen an der Grenze des Signifikanzniveaus mit  $\alpha = 5$  %. Eine abschließende

Signifikanzaussage ist für Chlorid ( $p_C = 4,99\%$ ) und Essigsäure ( $p_D = 5,06\%$ ) auch in Bezug auf die vergleichsweise sehr niedrigen p-Werte des Ethanols und des Wassers nicht möglich.



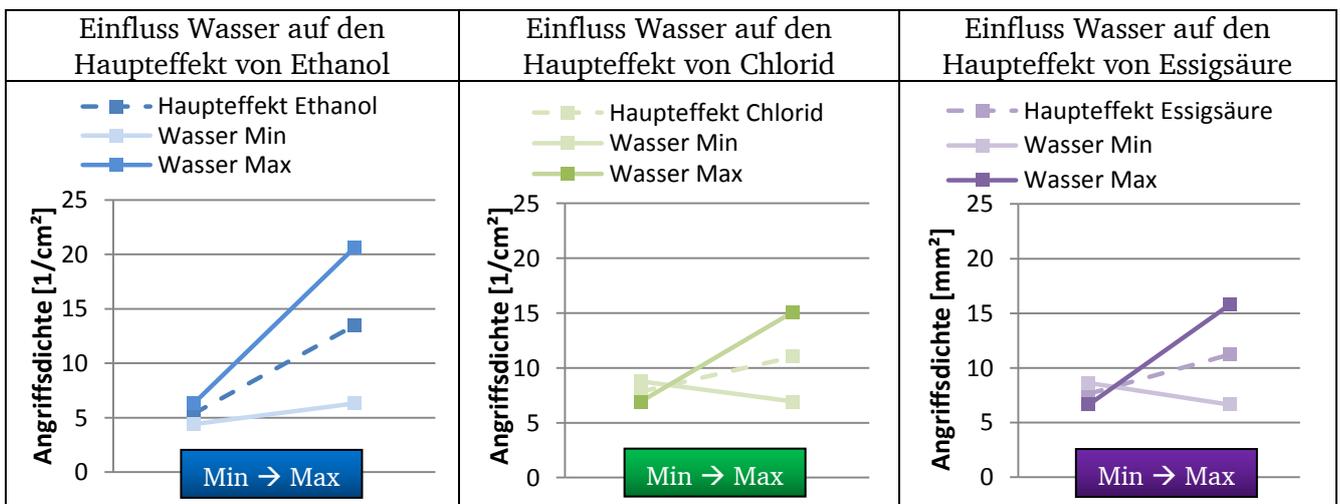
**Bild 16: Haupteffekte der Kraftstoffkomponenten auf das Qualitätsmerkmal Angriffsdichte**

Signifikante Wechselwirkungen sind für Ethanol und Wasser ( $p_{AB} = 3,45\%$ ), für Wasser und Chlorid ( $p_{BC} = 1,11\%$ ) sowie für Wasser und Essigsäure ( $p_{BD} = 1,17\%$ ) gegeben, Bild 17.



**Bild 17: Wechselwirkungen der Kraftstoffkomponenten auf das Qualitätsmerkmal Angriffsdichte**

Bild 18 stellt diese drei als signifikant identifizierten Wechselwirkungen im Detail dar.

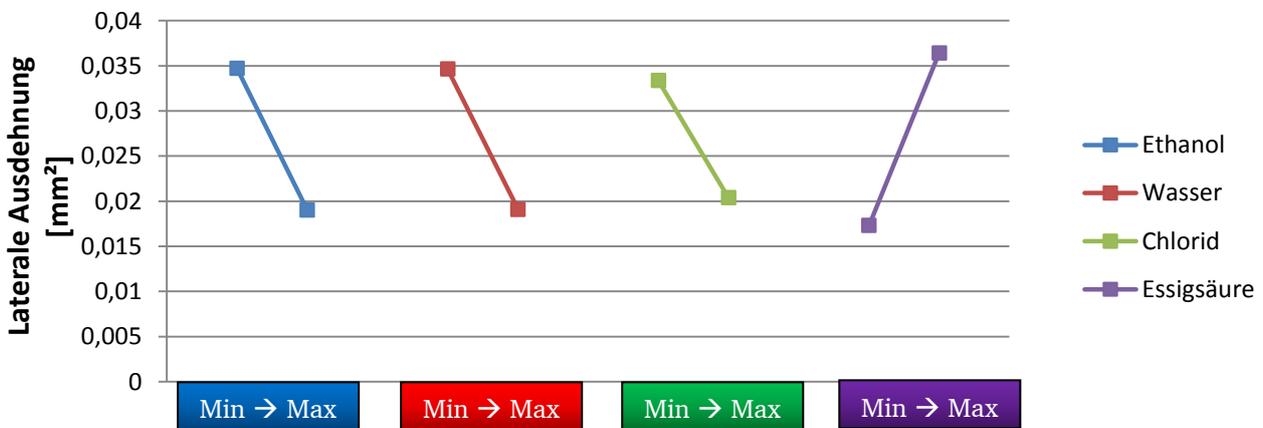


**Bild 18: Veränderung von Haupteffekten infolge Wechselwirkungen auf das Qualitätsmerkmal Angriffsdichte**

Der Haupteffekt des Ethanols wird mit zunehmender Konzentration des Ethanolanteils maßgeblich vom Wassergehalt im Kraftstoff beeinflusst (Bild 18 links). Bei niedrigem Wassergehalt hat Ethanol einen nur sehr geringfügigen Effekt auf die Angriffsdichte. Bei hohem Wasseranteil kommt es zu einer deutlichen Zunahme des Haupteffekts. Ein vergleichbares Verhalten ist auch für den Haupteffekt von Chlorid (Bild 18 Mitte) und Essigsäure (Bild 18 rechts) erkennbar. Eine Interaktion ist bei hoher Konzentration an Chlorid bzw. Essigsäure vorhanden.

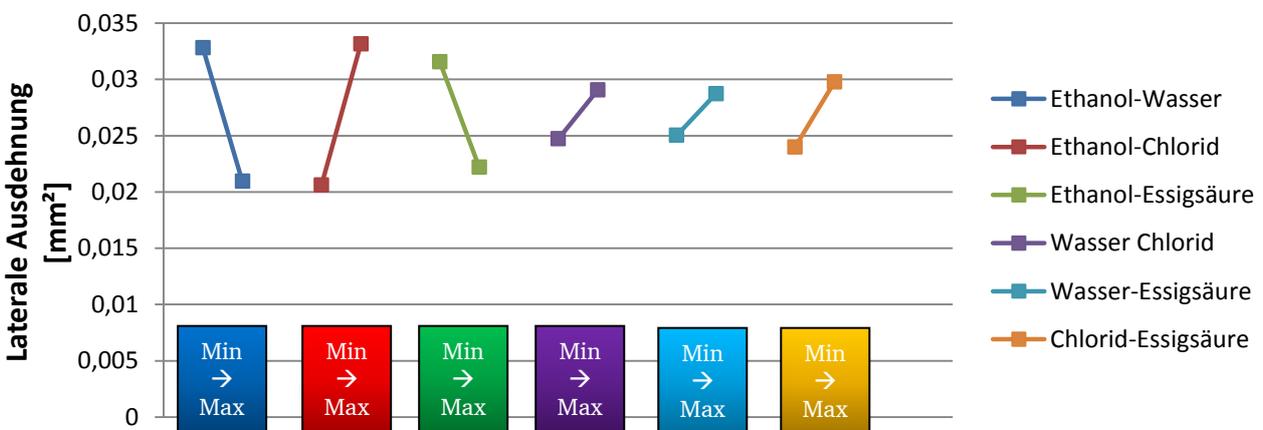
### Laterale Ausdehnung

Ethanol, Wasser und Chlorid führen bei einer Erhöhung des jeweiligen Anteils im Kraftstoff zu einer geringeren lateralen Ausdehnung der Angriffsstellen, Bild 19. Als statistisch signifikant einzustufen sind die Haupteffekte von Ethanol ( $p_A = 3,50\%$ ) und Wasser ( $p_B = 3,63\%$ ). Der Gesamtfehler der zu Grunde liegenden Varianzanalyse liegt bei  $7,92\%$ . Essigsäure zeigt den größten Einfluss auf die laterale Ausdehnung der Angriffsstellen. Der Haupteffekt ist signifikant ( $p_D = 1,75\%$ ). Bei einer Erhöhung des Anteils an Essigsäure ist eine Zunahme der lateralen Ausdehnung zu beobachten.



**Bild 19: Haupteffekte der Kraftstoffkomponenten auf das Qualitätsmerkmal laterale Ausdehnung**

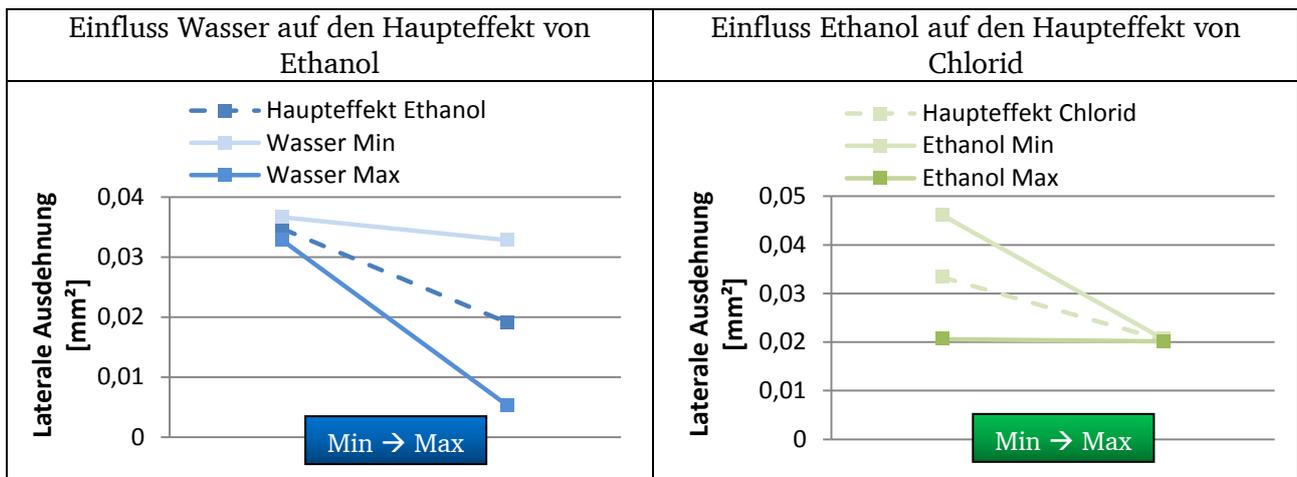
Statistisch relevante Wechselwirkungen sind für Ethanol und Wasser ( $p_{AB} = 8,24\%$ ) sowie für Ethanol und Chlorid ( $p_{AC} = 7,12\%$ ) erkennbar, Bild 20. Die p-Werte liegen jedoch über dem Signifikanzniveau, so dass eine eindeutige Signifikanzaussage (auch im Vergleich zur Wechselwirkung zwischen Ethanol und Essigsäure) nicht möglich ist.



**Bild 20: Wechselwirkungen der Kraftstoffkomponenten auf das Qualitätsmerkmal laterale Ausdehnung**

Wasser beeinflusst den Haupteffekt von Ethanol mit zunehmendem Ethanolgehalt im Kraftstoff, Bild 21 links. Bei hohem Wassergehalt wird der Haupteffekt vergrößert, bei niedrigem Wassergehalt

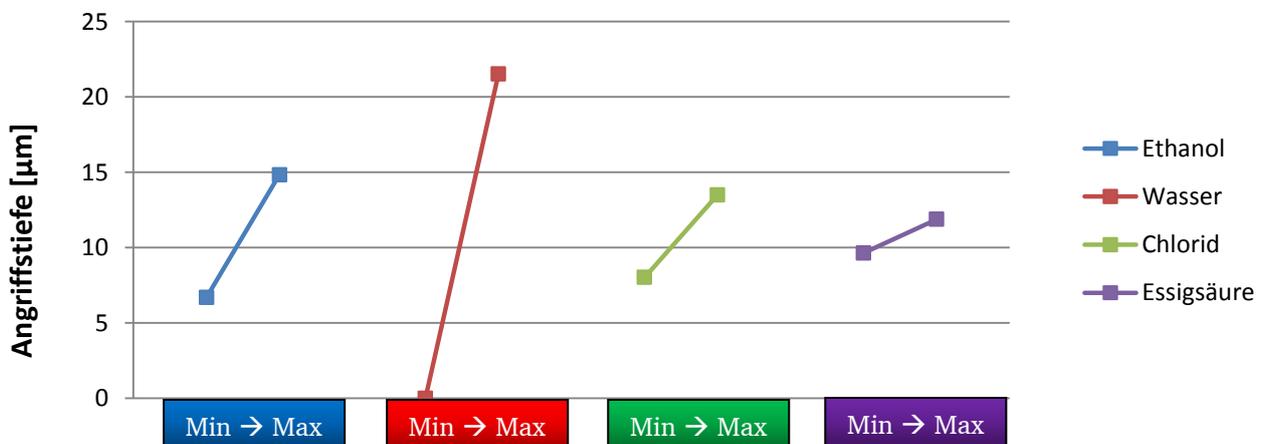
verringert. Der Haupteffekt von Chlorid hängt maßgeblich vom Ethanolgehalt ab, Bild 21 rechts. Bei hohem Ethanolgehalt ist die laterale Ausdehnung der Angriffsstellen unabhängig vom Chloridgehalt.



**Bild 21: Veränderung von Haupteffekten infolge Wechselwirkungen auf das Qualitätsmerkmal Angriffsdichte**

### Angriffstiefe

Die Angriffstiefe der Angriffsstellen wird maßgeblich vom Wasseranteil im Kraftstoff bestimmt, Bild 22. Bei niedrigem Wassergehalt sind die Angriffstiefen sehr geringfügig. Bei hohem Wassergehalt liegen die Angriffstiefen bei 22  $\mu\text{m}$ . Der Haupteffekt des Wassers ist statistisch hochsignifikant. Die Faktoren Ethanol, Chlorid und Essigsäure führen ebenfalls mit Zunahme der Konzentration im Kraftstoff zu tieferen Angriffsstellen, wobei eine statistische Signifikanz nur für den Haupteffekt des Ethanols vorliegt.



**Bild 22: Haupteffekte der Kraftstoffkomponenten auf das Qualitätsmerkmal Angriffstiefe**

Eine ausgeprägte Interaktion ist für Ethanol und Wasser zu dokumentieren, Bild 23. Ferner besteht eine signifikante Wechselwirkung zwischen Wasser und Chlorid sowie zwischen Wasser und Essigsäure. Die Haupteffekte von Ethanol, Chlorid und Essigsäure hängen in großem Maße vom Wassergehalt ab, Bild 24. Bei niedrigem Wassergehalt im Kraftstoff sind die Angriffstiefen unabhängig vom Anteil der jeweiligen Wechselwirkungskomponente. Bei hohem Wassergehalt wird der Haupteffekt dieser Komponenten deutlich vergrößert. Ferner ist festzustellen, dass bei niedriger Konzentration von Ethanol, Chlorid bzw. Essigsäure keine Interaktion mit Wasser vorliegt.

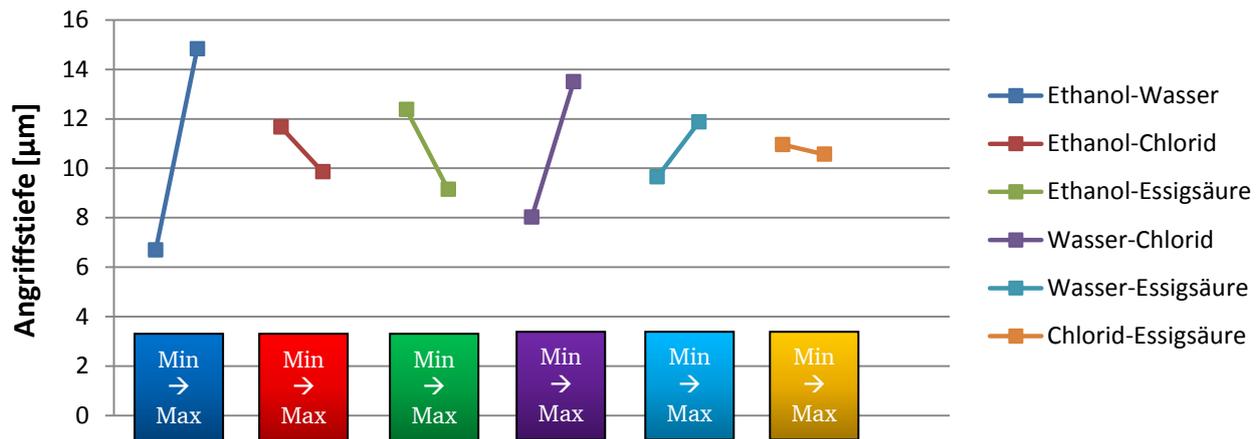


Bild 23: Wechselwirkungen der Kraftstoffkomponenten auf das Qualitätsmerkmal Angriffstiefe

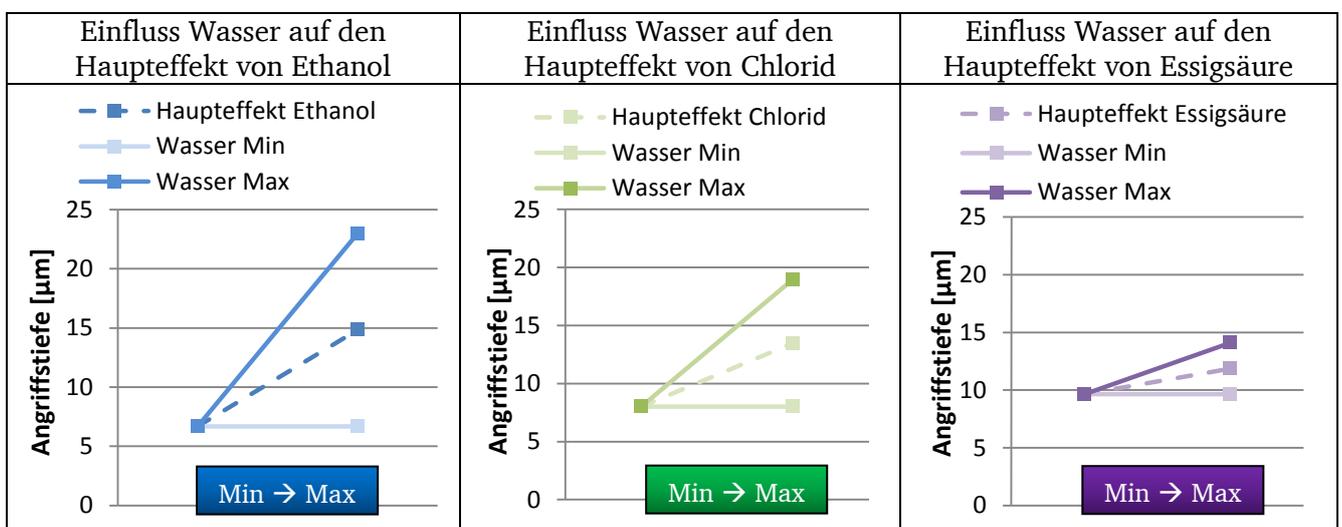


Bild 24: Veränderung von Haupteffekten infolge Wechselwirkungen auf das Qualitätsmerkmal Angriffstiefe

### Zusammenfassende Bewertung

Wasser stellt sich als größter Einflussfaktor auf die Angriffsichte dar. Bild 25 dokumentiert exemplarisch den Einfluss des Wassers auf die Angriffsichte. Bei Erhöhung des Wasseranteils im Kraftstoff – bei sonst gleicher Konzentration von Ethanol, Chlorid und Essigsäure – kommt es zu einer signifikanten Zunahme der Angriffsichte.

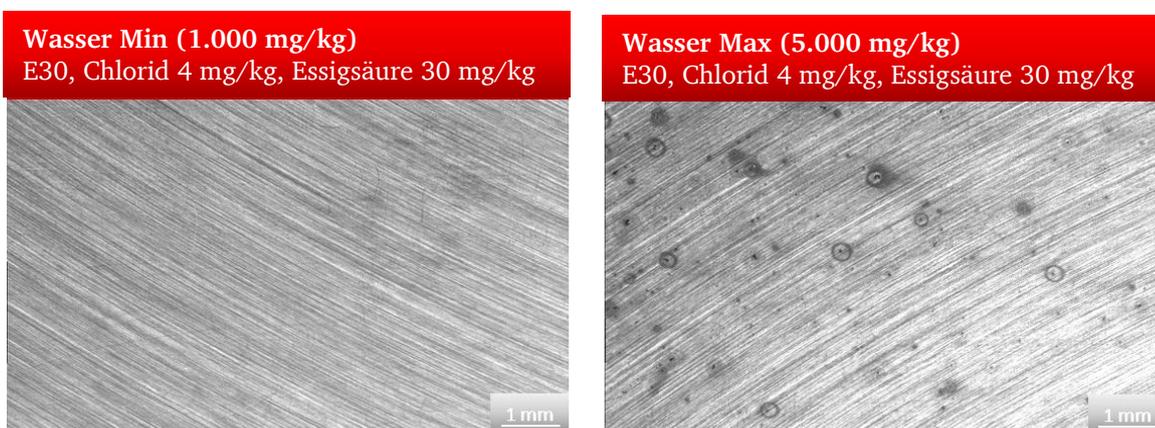


Bild 25: Einfluss des Wassers auf die Angriffsichte

Aufgrund von Phasengrenzreaktionen und der damit verbundenen Affinität des Wassers zu metallischen Oberflächen kommt es zur adsorptiven Anlagerung von Wasserdomänen am Werkstoff. In Abhängigkeit des Chloridgehaltes führt dies dann zur Anlagerung von hochkonzentrierten chloridhaltigen Aquakomplexen. Mit zunehmendem Ethanolanteil im Kraftstoff liegen diese als fein emulgierte, mizellartige Strukturen vor. Dies führt zu einem fein verteilten Angriff und damit zu einer hohen Angriffsdichte. Ferner ist zu beobachten, dass die Angriffsstellen mit zunehmender Angriffsdichte kleiner werden, was wiederum auf die gleichmäßigere Verteilung des Chlorids in fein strukturierten Aquakomplexen bei höherem Ethanolgehalt zurückzuführen ist. Erwartungsgemäß zeigt sich bei Erhöhung der Konzentration an Chlorid eine erhöhte Anzahl an Korrosionsstellen aufgrund des Angriffs der Aluminiumoxidschicht, Gleichung (4) und Gleichung (5). Eine Erhöhung der Konzentration an Essigsäure verändert die morphologische Struktur nicht, führt aber mit zunehmender Konzentration zu einer größeren lateralen Ausdehnung der Angriffsstellen. Ebenso ist eine geringfügig erhöhte Angriffsdichte und Angriffstiefe zu beobachten, was auf die erhöhte Aktivität an  $H^+$ -Ionen zurückzuführen ist.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass es trotz einer Erhöhung des Ethanolgehaltes im Kraftstoff von 10 % V/V auf 30 % V/V möglich ist, elektrochemische Korrosion an Aluminiumwerkstoffen zu vermeiden, wenn gewisse Grenzwerte hinsichtlich Wasser, Chlorid und Essigsäure eingehalten werden. Aufgrund der Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten ist es möglich, solche Grenzwerte an eine dennoch wirtschaftliche Herstellung und Distribution solcher Kraftstoffe anzupassen. Je nach Auslegungskriterium der Werkstoffoberfläche kann auch das Schädigungsverhalten eingegrenzt werden. So ist es möglich, den Kraftstoff derart zu variieren, dass der Angriff bevorzugt an der Oberfläche ohne erhebliche Angriffstiefe verläuft.

#### 4.2.2 Kraftstoffseitige Einflussfaktoren in Ottokraftstoffen mit hohem Ethanolgehalt

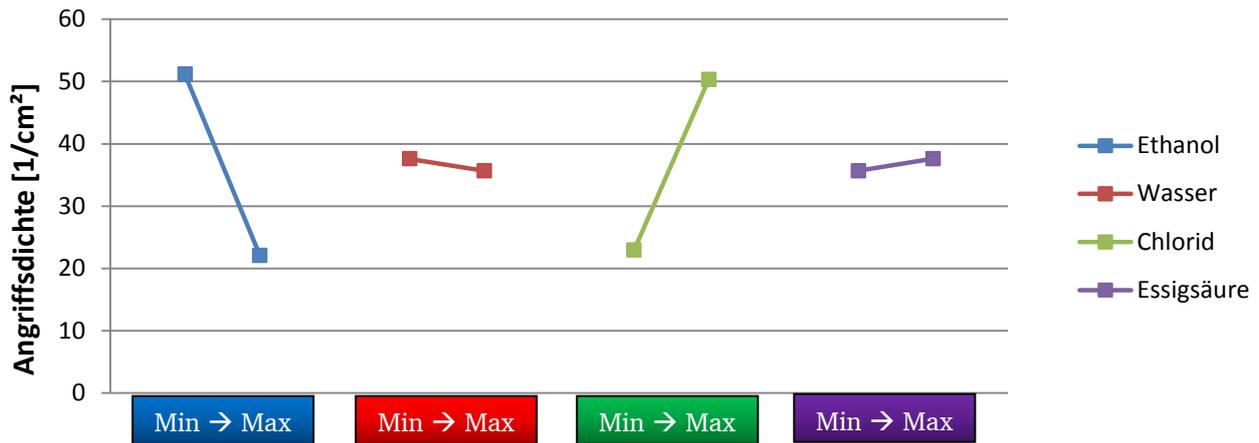
Die Auslagerungsversuche in Kraftstoffen mit einem hohen Ethanolgehalt wurden ebenfalls am Werkstoff EN AW-1050A durchgeführt. Die Kraftstoffzusammensetzung orientiert sich an der europäischen Kraftstoffnorm für Ethanolkraftstoffe [28]. Als Referenzkraftstoff wurde erneut Fuel C gemäß ASTM D 471 [49] verwendet.

**Tabelle 11: Einstellung der Stufenwerte für die Auslagerungsversuche**

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

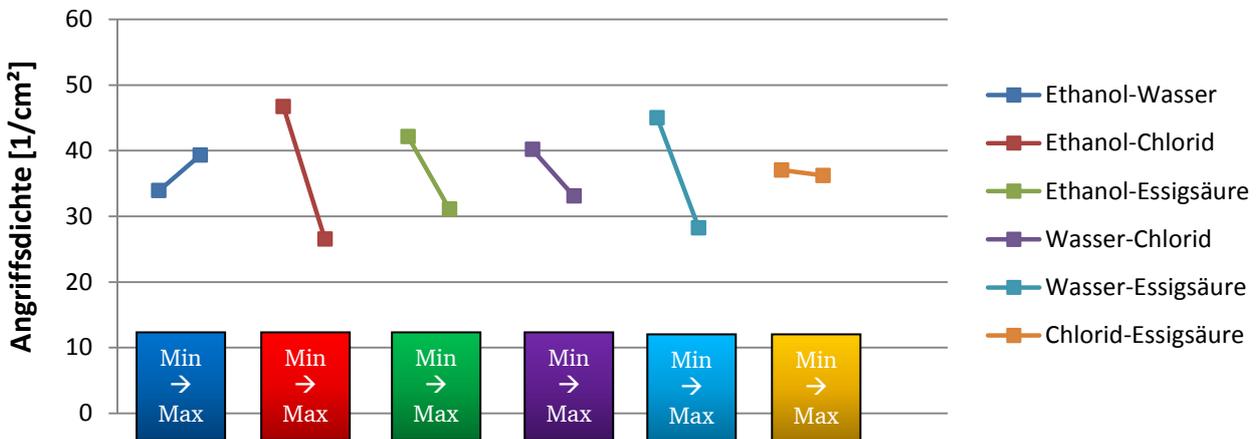
#### Angriffsdichte

Ethanol und Chlorid weisen den größten Einfluss auf die Angriffsdichte auf, Bild 26. 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.



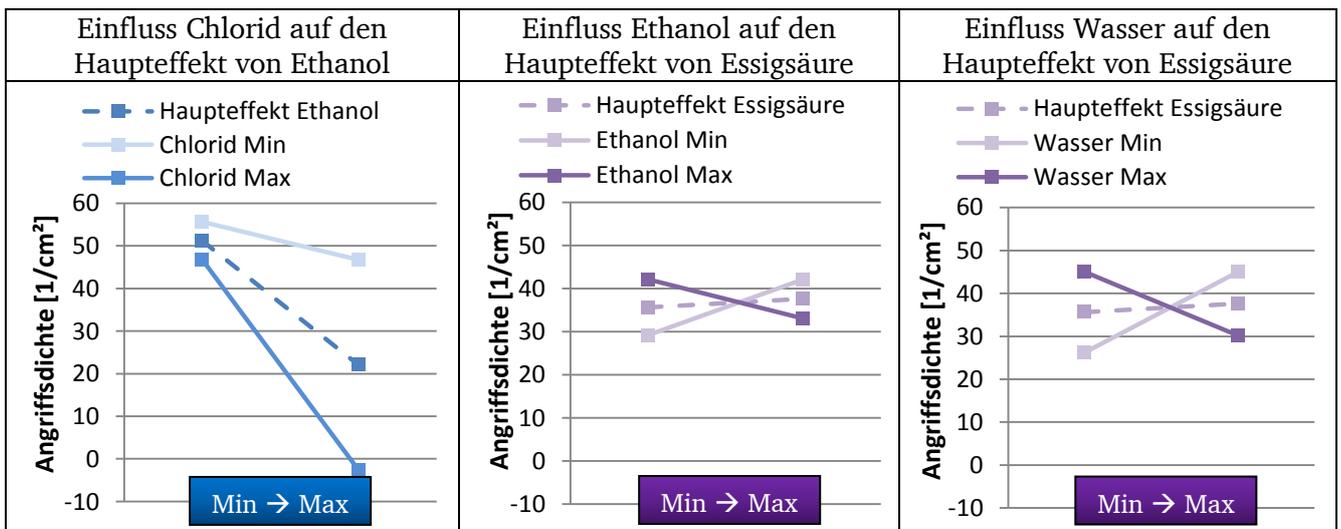
**Bild 26: Haupteffekte der Kraftstoffkomponenten auf das Qualitätsmerkmal Angriffsdichte**

Wasser und Essigsäure sind jedoch als Interaktionskomponenten relevant, Bild 27. Neben der Wechselwirkung zwischen Ethanol und Chlorid besteht eine Wechselwirkung zwischen Ethanol und Essigsäure sowie zwischen Wasser und Essigsäure.



**Bild 27: Wechselwirkungen der Kraftstoffkomponenten auf das Qualitätsmerkmal Angriffsdichte**

Chlorid beeinflusst den Haupteffekt des Ethanols maßgeblich, Bild 28 links.



**Bild 28: Veränderung von Haupteffekten infolge Wechselwirkungen auf das Qualitätsmerkmal Angriffsdichte**

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 28 Mitte) als auch von Wasser (Bild 28 rechts) verändert. Bei niedriger Konzentration der jeweiligen Wechselwirkungskomponente ist eine Vergrößerung des Effekts erkennbar, bei hoher Konzentration kommt es zu einer Umkehrung des Haupteffektes auf die Angriffsdichte (negative Steigungsänderung).

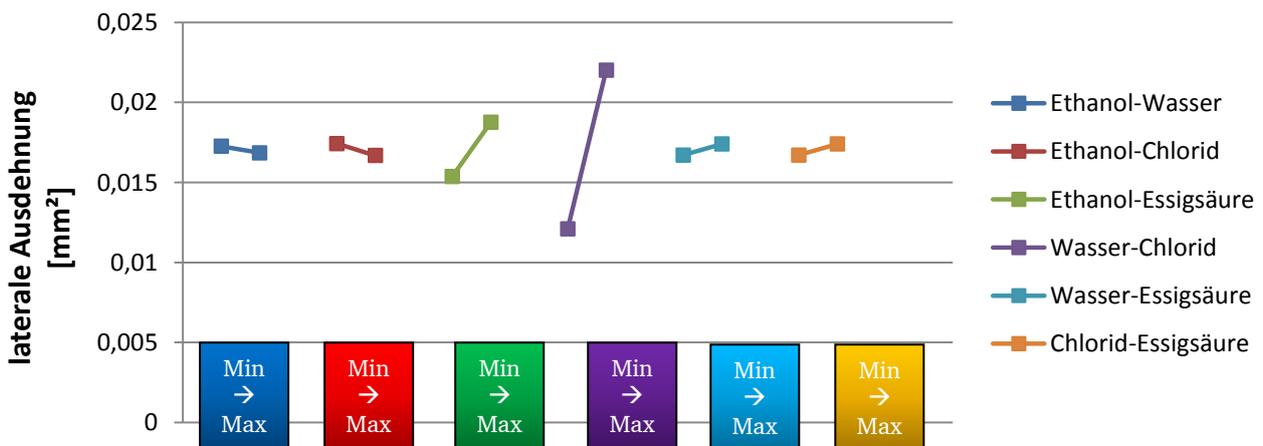
### Laterale Ausdehnung

Im Vergleich zur Angriffsdichte weist Ethanol auf die laterale Ausdehnung der Angriffsstellen einen nur sehr geringfügigen Einfluss auf, Bild 29. 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 29: Haupteffekte der Kraftstoffkomponenten auf das Qualitätsmerkmal laterale Ausdehnung**

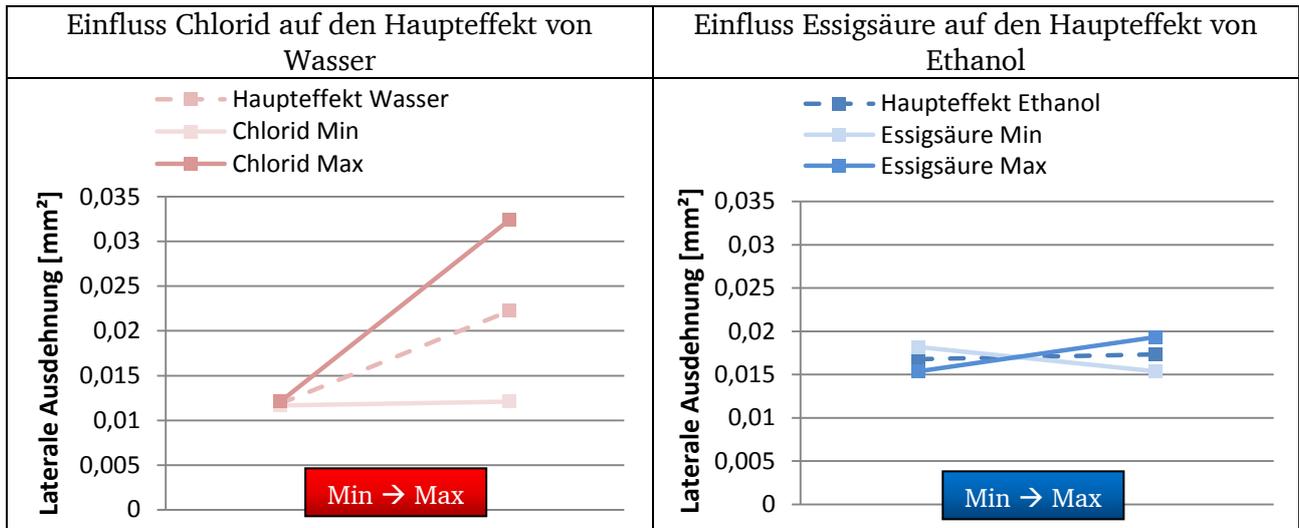
Eine statistisch hochsignifikante Wechselwirkung ist für Wasser und Chlorid vorhanden ( $p_{BC} = 0,04 \%$ ), Bild 30. Außerdem ist eine vergleichsweise geringfügige Wechselwirkung zwischen Ethanol und Essigsäure erkennbar.



**Bild 30: Wechselwirkungen der Kraftstoffkomponenten auf das Qualitätsmerkmal laterale Ausdehnung**

Der Haupteffekt des Wassers wird mit zunehmendem Wassergehalt deutlich vom Chloridanteil beeinflusst, Bild 31 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

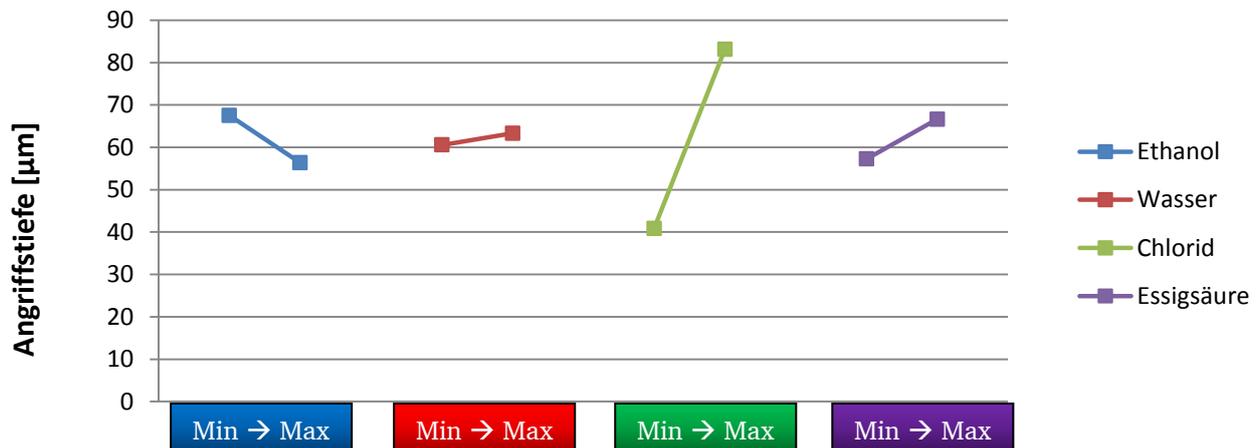
Vergrößerung des Haupteffekts des Wassers. Die Wechselwirkung zwischen Ethanol und Essigsäure ist vergleichsweise geringfügig, Bild 31 rechts.



**Bild 31: Veränderung von Haupteffekten infolge Wechselwirkungen auf das Qualitätsmerkmal Angriffsdichte**

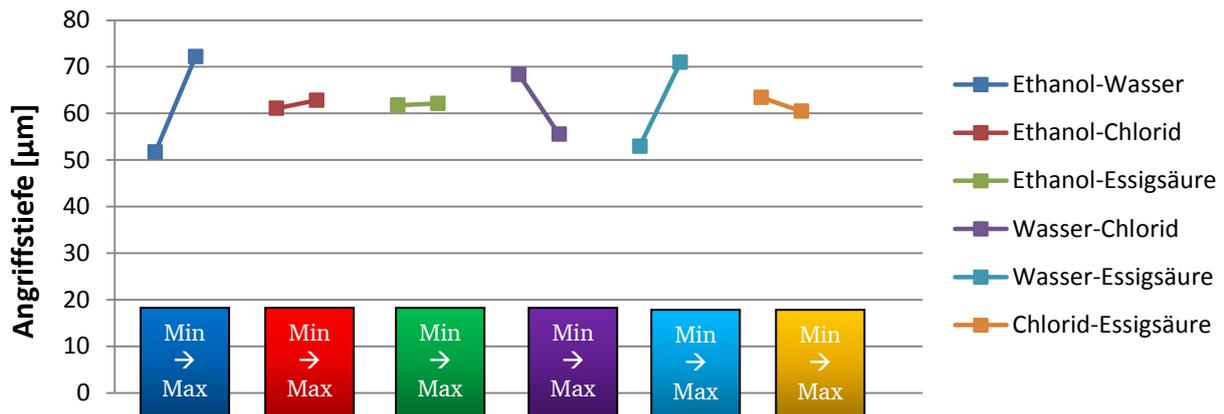
### Angriffstiefe

Die Angriffstiefe wird maßgeblich von Chlorid beeinflusst, Bild 32. Eine Erhöhung des Chloridanteils führt zu einer deutlichen Zunahme der Angriffstiefe. Der Haupteffekt von Chlorid ist mit  $p_C = 0,001 \%$  als hochsignifikant einzuordnen. 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.



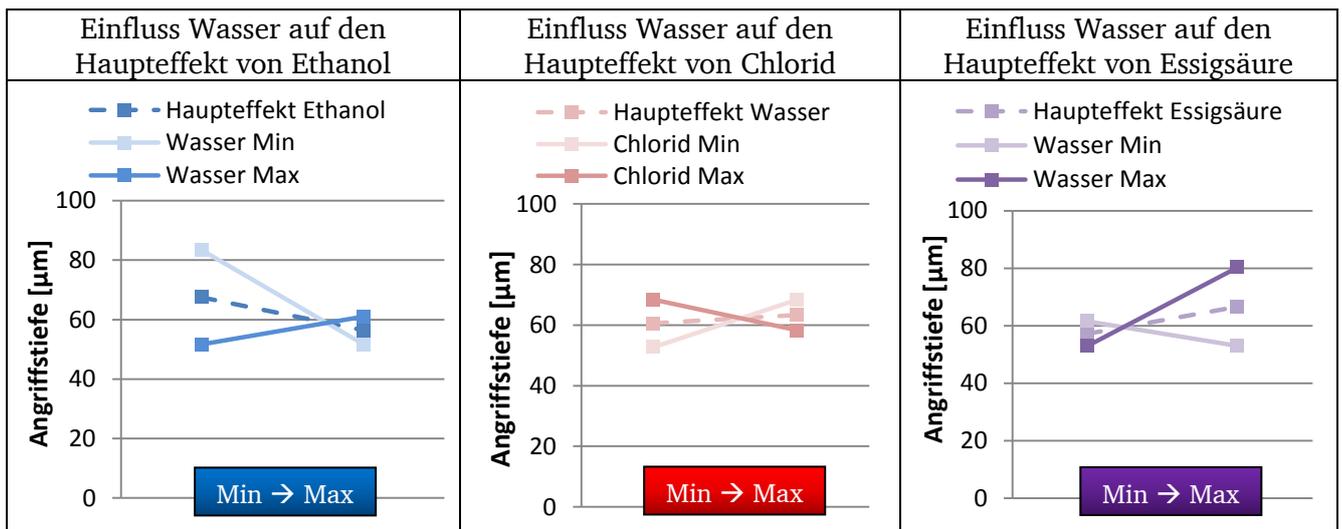
**Bild 32: Haupteffekte der Kraftstoffkomponenten auf das Qualitätsmerkmal Angriffstiefe**

Statistisch hochsignifikante Wechselwirkungen bestehen zwischen Ethanol und Wasser ( $p_{AB} = 0,11 \%$ ) sowie zwischen Wasser und Essigsäure ( $p_{BD} = 0,23 \%$ ), Bild 33. Wasser und Chlorid weisen eine signifikante Interaktion auf ( $p_{BC} = 1,25 \%$ ).



**Bild 33: Wechselwirkungen der Kraftstoffkomponenten auf das Qualitätsmerkmal Angriffstiefe**

Bei niedrigem Ethanolgehalt hängt der Haupteffekt des Ethanols deutlich vom Wassergehalt ab, Bild 34 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 34 rechts. Der Haupteffekt von Wasser wird vom Chloridanteil im Kraftstoff beeinflusst, Bild 34 Mitte. Bei niedrigem Chloridgehalt führt eine Zunahme des Wassergehaltes zu einer Zunahme der Angriffstiefe. Bei hohem Chloridanteil verringert sich die Angriffstiefe.



**Bild 34: Veränderung von Haupteffekten infolge Wechselwirkungen auf das Qualitätsmerkmal Angriffsdichte**

### 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 35 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 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.

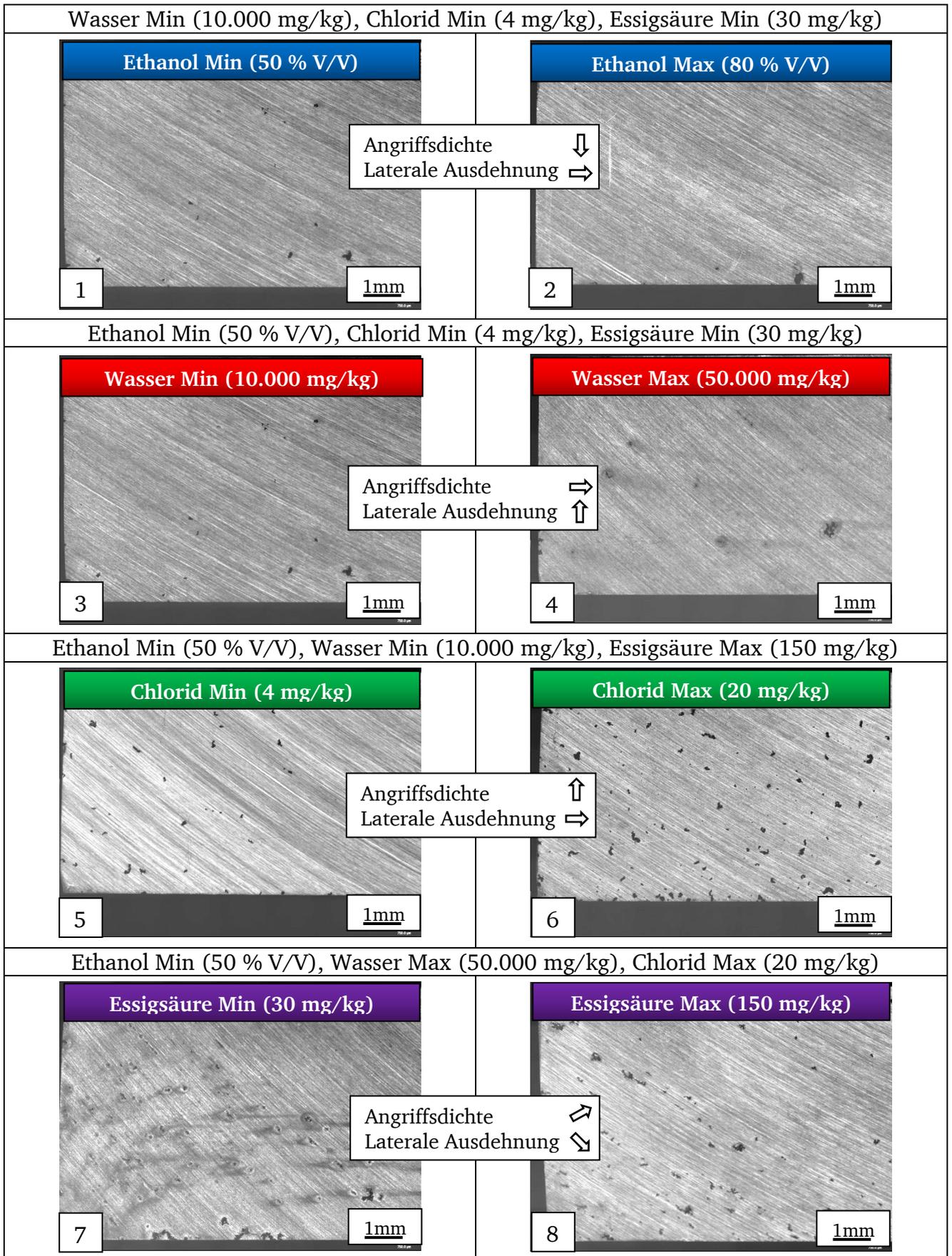


Bild 35: Mikroskopische Probendokumentation zur Darstellung von Effekten an ausgewählten Proben des Werkstoffs EN AW-1050A

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.

#### 4.2.3 Kraftstoffseitige Einflussfaktoren in Dieseldieselkraftstoffen

Gemäß dem Arbeitsplan des laufenden Forschungsvorhabens wurden in begrenzter Anzahl Versuche zum kraftstoffseitigen Einflussverhalten von Dieseldieselkraftstoffen am Beispiel des Reinaluminiums EN AW-1050A durchgeführt. Die Probenpräparation und Versuchsdurchführung erfolgte analog zu den Versuchen in Ottokraftstoffen. Die Kraftstoffe sind gemäß der in Tabelle 12 beschriebenen Zusammensetzung formuliert. Als Fettsäuremethylester (FAME) wurde Rapsmethylester (RME) gewählt, da dieser auch in Deutschland in Feldkraftstoffen Anwendung findet. Bei dem fossilen Referenzkraftstoff handelt es sich um den Prüfkraftstoff CEC-Rf-06-08. Dieser ähnelt der Zusammensetzung gemäß DIN EN 590, enthält jedoch keine biogenen Anteile (FAME) und keine Additive.

**Tabelle 12: Zusammensetzung Dieseldieselkraftstoffe für Grundlagenversuche**

<b>Einflussfaktor</b>	<b>RME</b> [% V/V]	<b>Wasser</b> [mg/kg]	<b>Chlorid</b> [mg/kg]
Min	50	100	2
Max	80	500	5

Wassergehalt und Chloridkonzentration orientieren sich an DIN EN 590 und stellen eine kritische Formulierung dar. Der Wasseranteil wurde derart festgelegt, dass dieser in Form einer Mikroemulsion gelöst ist, es jedoch nicht zu einer makroskopischen Phasenseparation kommt. Vor Versuch wurden die Kraftstoffe für 10 Minuten im Ultraschallbad kavitiert, damit das Wasser möglichst fein emulgiert im Kraftstoff vorliegt.

Die Versuchsplanung und Auswertung der Ergebnisse erfolgte mittels statistischer Methoden im

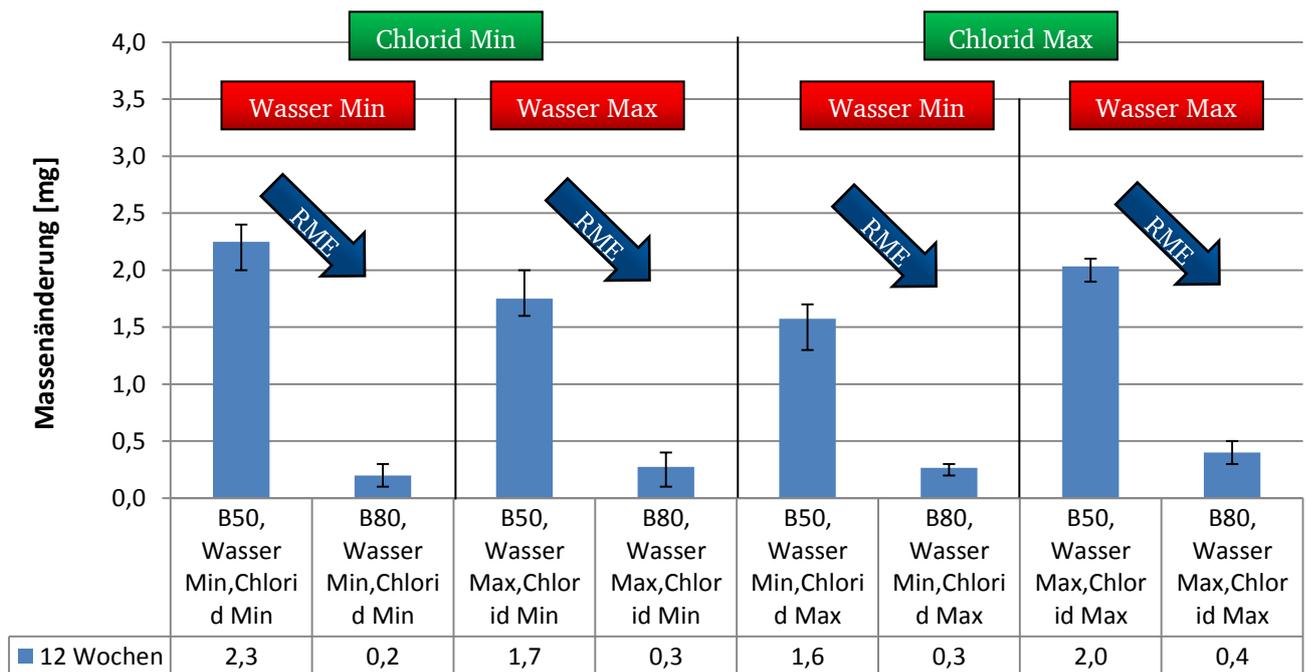
Rahmen eines vollfaktoriellen Versuchsplans. Es wurden die als korrosionsrelevant identifizierten Kraftstoffkomponenten RME, Wasser und Chlorid jeweils auf zwei Stufen variiert. Daraus ergibt sich ein orthogonaler vollfaktorieller Versuchsplan gemäß Tabelle 8 mit acht voneinander unabhängigen Kombinationen.

### Ergebnisse

Auf keiner der ausgelagerten Proben konnte ein Korrosionsangriff nachgewiesen werden. Es sind jedoch gelbliche Verfärbungen der Dampfphase bei allen Kraftstoffen mit einem RME-Anteil von 50 % V/V erkennbar, exemplarisch dargestellt in Bild 36.



**Bild 36: Verfärbungen der Dampfphase in Abhängigkeit des Anteils an RME**



**Bild 37: Übersicht Massenänderung in Abhängigkeit der Kraftstoffzusammensetzung**

Bei den Verfärbungen handelt es sich um Ablagerungen des Kraftstoffes. Die Ergebnisse der gravimetrischen Untersuchung dokumentieren für alle Proben mit niedrigem RME-Anteil eine Massenzunahme (positive Massenänderung) in etwa gleicher Größenordnung (zwischen 1,7 mg und 2,3 mg), Bild 37. Bei hohem Anteil an RME sind sehr geringfügige Massenzunahmen im Bereich der Messunsicherheit festzustellen. Die Streuungen der Proben innerhalb eines Reaktors liegen ebenfalls im Bereich der Messunsicherheit. Die beobachteten Unterschiede der Massenänderungen hängen nur vom Anteil an RME ab. Der Einfluss auf die Massenänderung konnte im Rahmen der Versuche nicht

abschließend geklärt werden. Ein Einfluss von Wasser bzw. Chlorid ist nicht erkennbar. Eine statistische Auswertung ist aufgrund der nicht vorhandenen Korrosion nicht durchführbar.

#### 4.2.4 Einfluss von Legierungselementen

In technischen Anwendungen werden Aluminium zum Beispiel zur Steigerung der Festigkeit oder der Zerspanbarkeit Legierungselemente hinzugefügt. Unklar ist, inwiefern sich durch das Zulegieren von Elementen wie Kupfer, Mangan, Magnesium und Silizium die Anfälligkeit gegenüber kraftstoffinduzierter Korrosion verändert.

Die Untersuchungen der Haupteffekte der kraftstoffseitigen Einflussgrößen haben am Beispiel des Werkstoffes EN AW-1050A gezeigt, dass das Korrosionsverhalten maßgeblich vom Wasseranteil im Kraftstoff bestimmt wird. Um den Einfluss von Legierungselementen in Aluminiumwerkstoffen zu untersuchen, wurde deshalb entschieden, für die Auslagerung kraftstoffseitig den Wassergehalt zu variieren und die Komponenten Ethanol, Chlorid und Essigsäure konstant zu halten. Das Einflussverhalten dieser Komponenten wurde mittels vollfaktoriellen Versuchsplänen bereits ausführlich analysiert. Die jeweilige Zusammensetzung orientiert sich an einer sehr kritischen, jedoch auch im Feld möglichen Kraftstoffformulierung, Tabelle 13.

**Tabelle 13: Versuchsmatrix zur Ermittlung des Legierungseinflusses**

Werkstoff		Kraftstoff				Versuchsdauer [Wochen]
Nummer	Legierung	Ethanol [% V/V]	Wasser [mg/kg]	Chlorid [mg/kg]	Essigsäure [mg/kg]	
2618A	AlCu2Mg1.5Ni	50	10.000	20	30	12
		50	50.000	20	30	12
2024	AlCu4Mg1	50	10.000	20	30	12
		50	50.000	20	30	12
3105	AlMn0.5Mg0.5	50	10.000	20	30	12
		50	50.000	20	30	12
3103	AlMn1	50	10.000	20	30	12
		50	50.000	20	30	12
5747	AlMg3	50	10.000	20	30	12
		50	50.000	20	30	12
5182	AlMg4.5Mn	50	10.000	20	30	12
		50	50.000	20	30	12
6060	AlMgSi0.5	50	10.000	20	30	12
		50	50.000	20	30	12
6082	AlSiMgMn	50	10.000	20	30	12
		50	50.000	20	30	12

Bei den Legierungen handelt es sich um Aluminiumknetlegierungen, die Anwendung in der Automobilindustrie zum Beispiel in kraftstoffführenden Bauteilen finden. Darüber hinaus werden insbesondere die Legierungen EN AW-2024 und EN AW-2618A in der Luftfahrt verwendet. Variiert wurde jeweils die Hauptlegierungskomponente (HLE) Kupfer, Mangan, Magnesium und Silizium. Zu beachten ist, dass aus Gründen der Verfügbarkeit und der Praxisrelevanz der Werkstoffe jedoch auch weitere Elemente hinzulegiert sind.

## Hauptlegierungselement Kupfer

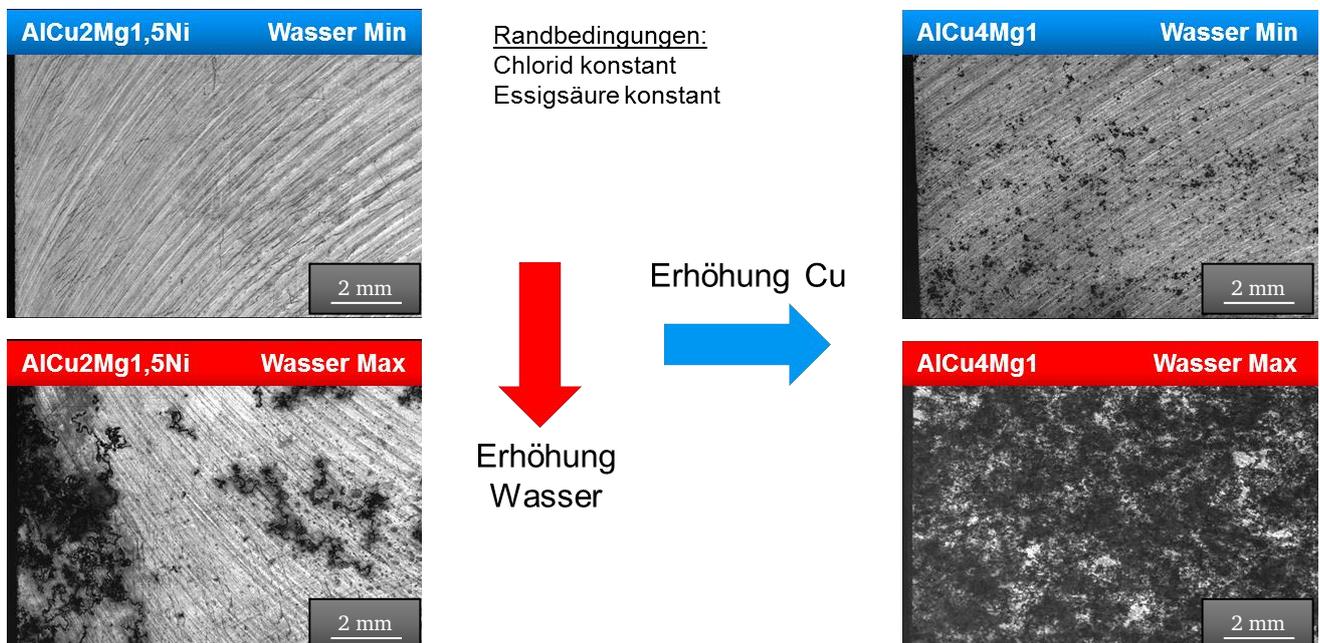
Bei Aluminium-Kupfer-Legierungen handelt es sich um mittel- bis hochfeste Aluminiumwerkstoffe. Ferner ist im kaltausgehärteten Zustand eine hohe Risszähigkeit und damit auch ein erhöhter Widerstand gegenüber Rissfortschritt bei Ermüdung gegeben [18]. Solche Legierungen finden deshalb bevorzugt Anwendung beim Bau von Luftfahrzeugen. Aluminium-Kupfer-Legierungen sind warmaushärtbar, wobei die Aushärtung auf die Bildung von binären und ternären intermetallischen Phasen zurückzuführen ist. Nach dem Lösungsglühen und anschließenden Abschrecken folgt eine Warmauslagerung mit Ausscheidung von  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . Dabei kommt es insbesondere zu Ausscheidungen von Kupfer an den Korngrenzen.

Untersucht wurden die Werkstoffe EN AW-2618A ( $\text{AlCu}_2\text{Mg}_{1,5}\text{Ni}$ ) und EN AW-2024 ( $\text{AlCu}_4\text{Mg}_1$ ), woraus sich eine Variation des Hauptlegierungselementes Kupfer in der Größenordnung von 2 % m/m auf 4 % m/m ergibt, Tabelle 14.

**Tabelle 14: Zusammensetzung der Aluminiumknetlegierungen mit Hauptlegierungselement Kupfer**

Werkstoff	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Al
2618A	Min	0,9	1,8		1,2		0,8			Rest
	Max	0,25	2,7	0,2	1,8	-	1,4	0,1	0,2	
2024	Min		3,8	0,30	1,3					Rest
	Max	0,5	4,9	0,9	1,8	0,10	-	0,25	0,15	

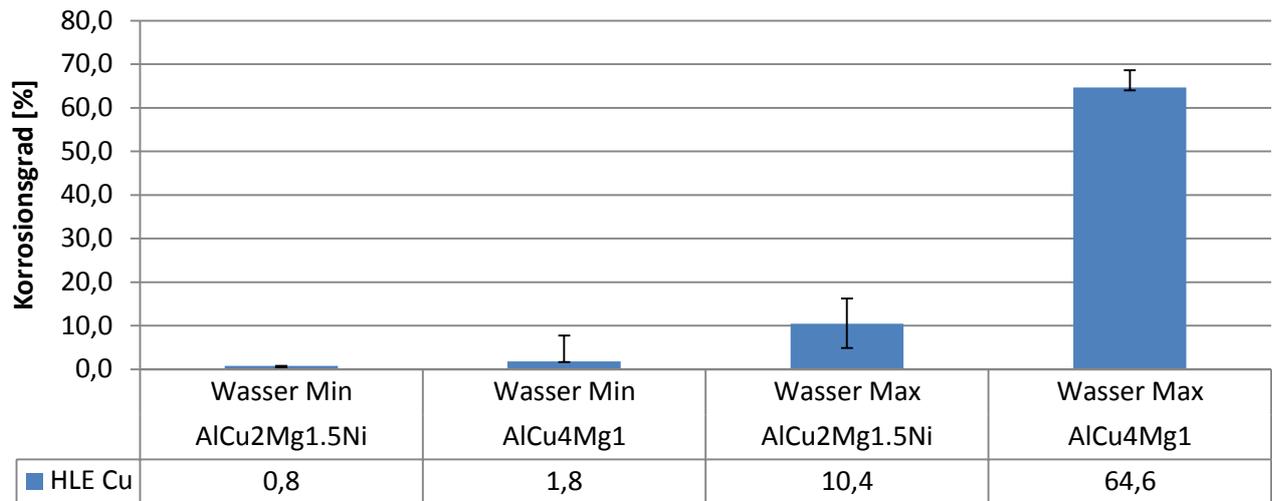
Eine Erhöhung des Kupferanteils in der Aluminiummatrix von 2 % auf 4 % führt zu einer erheblichen Zunahme der Korrosion, Bild 38. Mit zunehmendem Wassergehalt wird sowohl die Angriffsdichte als auch die laterale Ausdehnung der Angriffsstellen größer. Die Korrosion bekommt damit einen flächigeren Charakter.



**Bild 38: Einfluss des Kupferanteils auf die Angriffsdichte und Korrosionsmorphologie**

Aufgrund der Vielzahl an Angriffsstellen ist eine Zählung der einzelnen Korrosionsstellen auf Basis der Auswertung von Fotos nicht möglich und kann deshalb nur im Zusammenhang mit der Auswertung des Korrosionsgrades erfasst werden. Bild 39 zeigt für beide Kupferlegierungen und Wassergehalte den prozentualen Anteil der korrodierten Fläche zur Gesamtfläche (Korrosionsgrad) in der Flüssigphase

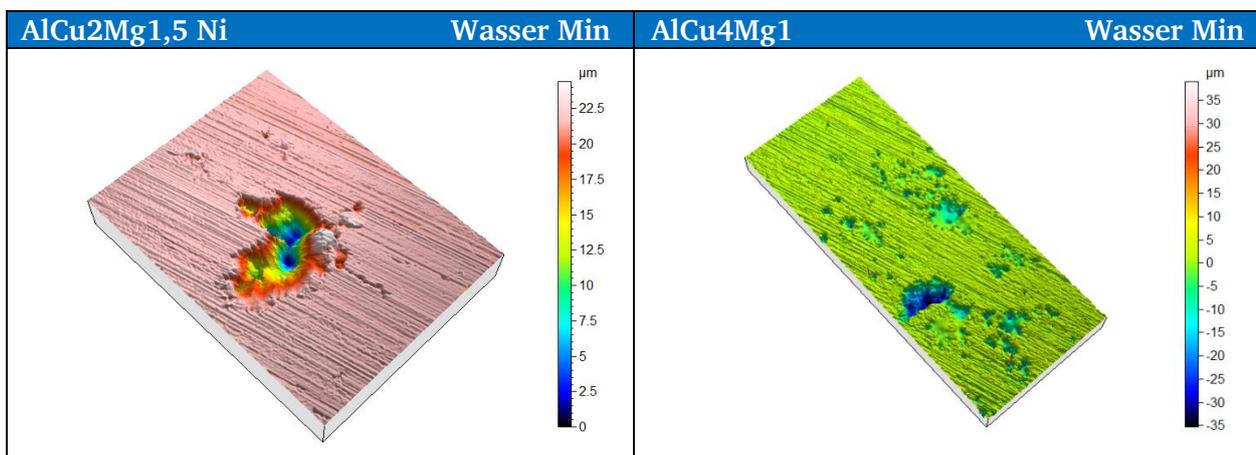
aus dem Mittelwert von vier Proben. Zusätzlich sind der niedrigste und höchste gemessene Wert dargestellt.

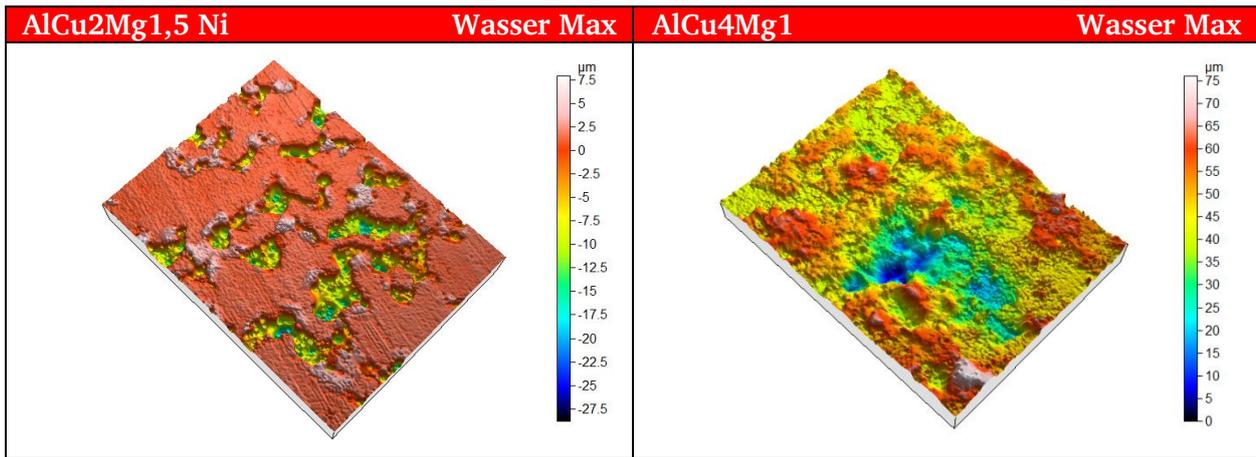


**Bild 39: Korrosionsgrad in Abhängigkeit des Kupferanteils und Wassergehaltes**

Bei niedrigen Wassergehalten (Min) weist der Werkstoff AlCu2Mg1,5Ni mit dem geringeren Kupfergehalt einen Korrosionsgrad im Mittel von 0,8 % auf, während bei dem mit Kupfer höher legierten Werkstoff AlCu4Mg1 ein etwa doppelt so großer Korrosionsgrad von 1,8 % vorzufinden ist. Bei Erhöhung des Wasseranteils (Max) ist eine erhebliche Steigerung des Korrosionsgrades bei beiden Legierungen festzustellen. Dieses Verhalten konnte bereits bei Reinaluminium nachgewiesen werden, Bild 29. Die korrodierte Fläche im Verhältnis zur Gesamtfläche beträgt beim Werkstoff AlCu2Mg1,5Ni 10,4 %. Beim Werkstoff AlCu4Mg1 ist ein Korrosionsgrad von 64,7 % zu dokumentieren. Damit ist auch der Unterschied des Korrosionsgrades zwischen den beiden Werkstoffen bei hohem Wassergehalt im Kraftstoff mit etwa Faktor 6 höher als bei niedrigem Wasseranteil.

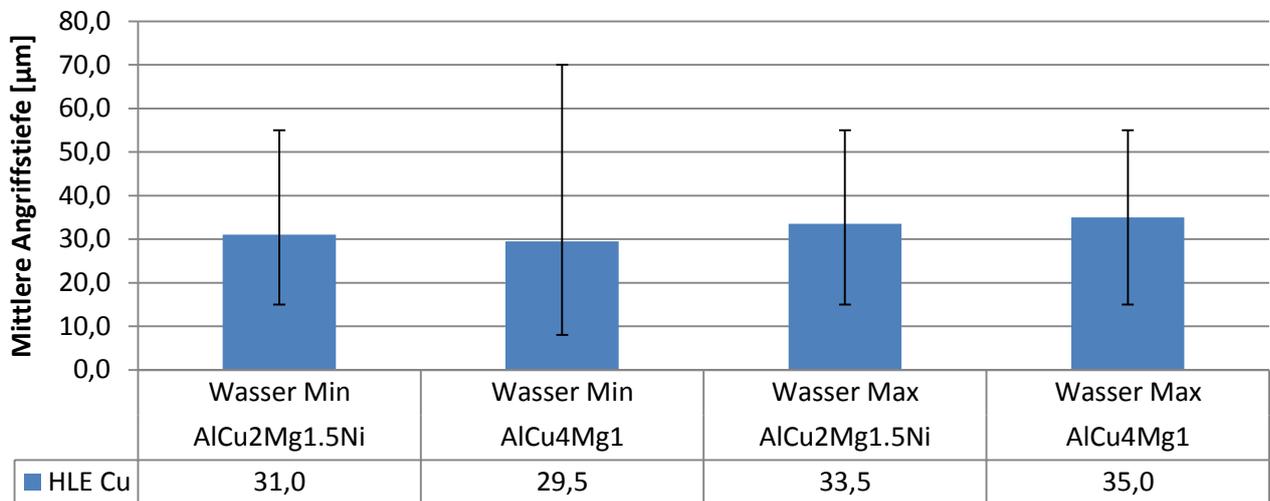
Die korrosionsmorphologische Struktur der Angriffe hängt bei beiden Legierungen maßgeblich vom Wassergehalt ab, Bild 40. Bei niedrigem Wassergehalt (Min) liegt bei beiden Legierungen ein lokaler Korrosionsangriff in Form von Lochkorrosion vor. Eine Erhöhung des Wassergehaltes (Max) führt zu einer flächigeren Ausdehnung der Angriffsstellen insbesondere beim Werkstoff AlCu4Mg1 mit hohem Kupferanteil.





**Bild 40: Topografie des Korrosionsangriffs in Abhängigkeit des Kupferanteils und Wassergehaltes**

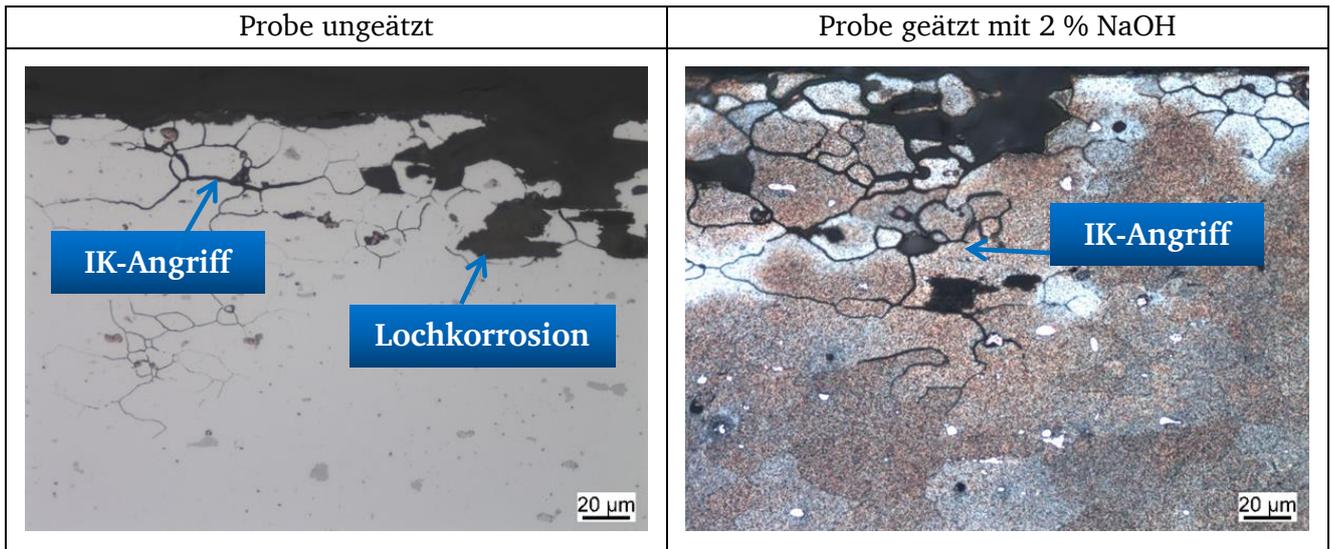
Die Angriffstiefen sind im Mittel für beide Legierungen und beide Wasserkonzentrationen in gleicher Größenordnung von etwa 30 µm, Bild 41.



**Bild 41: Mittlere Angriffstiefen in Abhängigkeit des Kupferanteils und Wassergehaltes**

Aufgrund der Vielzahl an Angriffsstellen konnte mit einer Messung von jeweils 20 Angriffen pro Probensatz im Reaktor nicht die Korrosion in der Gesamtheit analysiert werden. Daraus ergeben sich Streuungen der Angriffstiefe, die das Doppelte des Mittelwertes betragen können.

Neben der beobachteten lokalen Korrosion ist – aufgrund von Kupferausscheidungen entlang an Korngrenzen – eine selektive Korrosion denkbar. Zur Klärung dessen wurde ein metallografischer Querschliff beispielhaft bei dem im Kraftstoff mit hohem Wassergehalt (Max) ausgelagerten Werkstoff AlCu4Mg1 angefertigt, Bild 42. Das linke Schliffbild zeigt den Probenquerschnitt im ungeätzten Zustand, beim rechten Bild wurde die Probe mit 2 % Natronlauge (NaOH) zur Verdeutlichung der Kornstruktur geätzt. Neben der bereits aus der Topografie bekannten Lochkorrosion ist ein interkristalliner Angriff entlang der Korngrenzen deutlich erkennbar. Die zu beobachtende Lochkorrosionsstelle resultiert aus der Überlagerung eines klassischen lokalen Angriffs in Tiefenrichtung und dem Herausbrechen des Werkstoffes an Korngrenzen.



**Bild 42: Metallografischer Querschliff am Werkstoff AlCu4Mg1 (Wassergehalt Max). Links Probe ungeätzt, rechts Probe geätzt mit 2 %-iger Natronlauge**

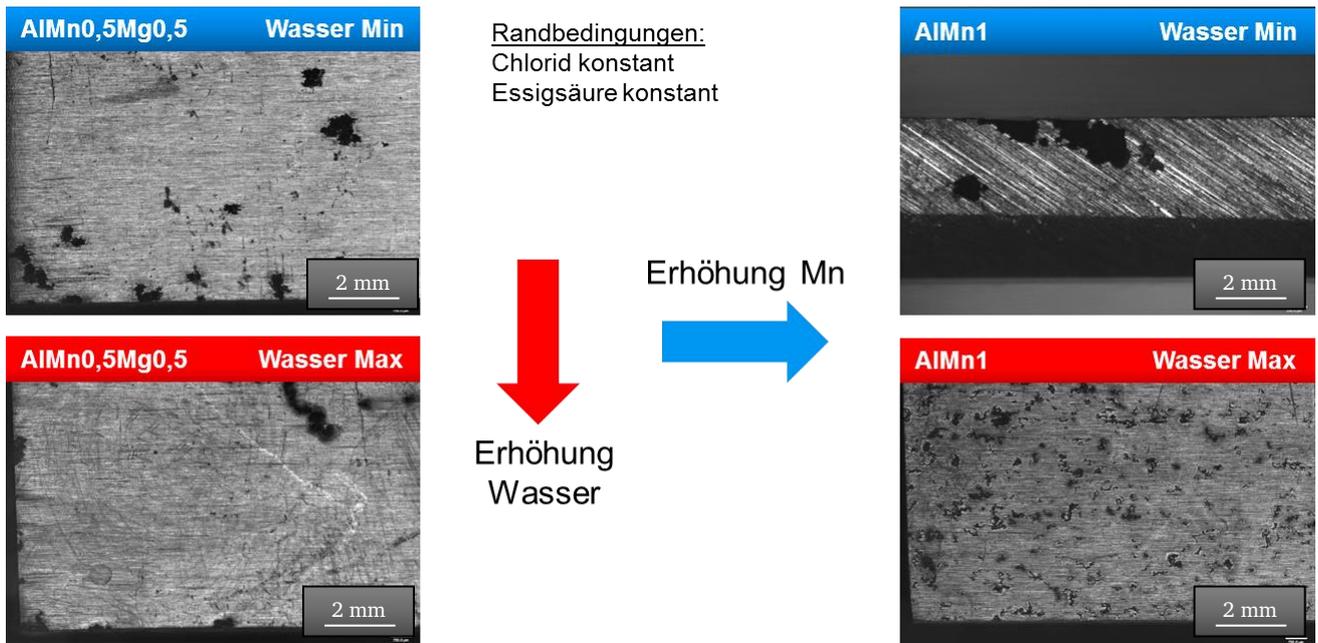
### Hauptlegierungselement Mangan

Aluminium-Mangan-Werkstoffe werden aufgrund der guten Umformbarkeit als auch der im Allgemeinen hohen Korrosionsbeständigkeit bevorzugt im Automobilbereich eingesetzt [18]. Im Rahmen der Untersuchungen zum Einfluss des Anteils an Mangan auf das Korrosionsverhalten in Kraftstoffen wurden die beiden Werkstofflegierungen EN-AW-3105 (AlMn0,5Mg0,5) und EN AW-3103 (AlMn1) verwendet. Es ergibt sich daraus ein Unterschied des Mangangehaltes von 0,5 % (Min) auf 1 % (Max). Die Legierungszusammensetzung der einzelnen Elemente ist Tabelle 15 zu entnehmen.

**Tabelle 15: Zusammensetzung der Aluminiumknetlegierungen mit Hauptlegierungselement Mangan**

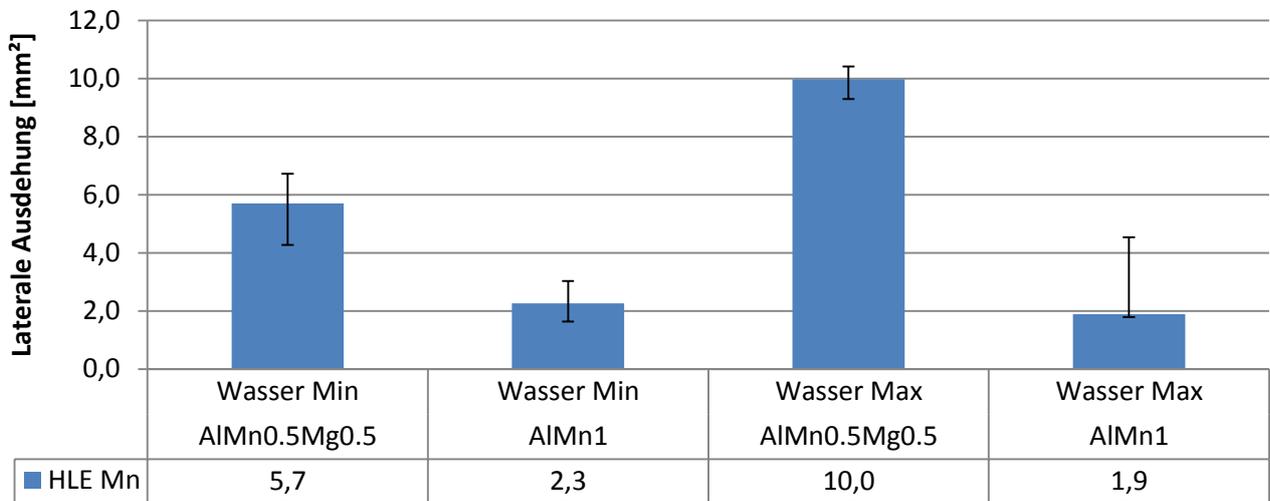
Werkstoff	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Al
3105	Min			0,30	0,20					
	Max	0,60	0,70	0,30	0,80	0,20	-	0,40	0,1	Rest
3103	Min			0,90						
	Max	0,50	0,70	0,10	1,50	0,30	0,10	-	0,20	-

Die Art des Korrosionsanriffes sowie die Angriffsdichte bei den untersuchten manganhaltigen Aluminiumlegierungen hängt maßgeblich vom Wasseranteil im Kraftstoff ab, Bild 43.



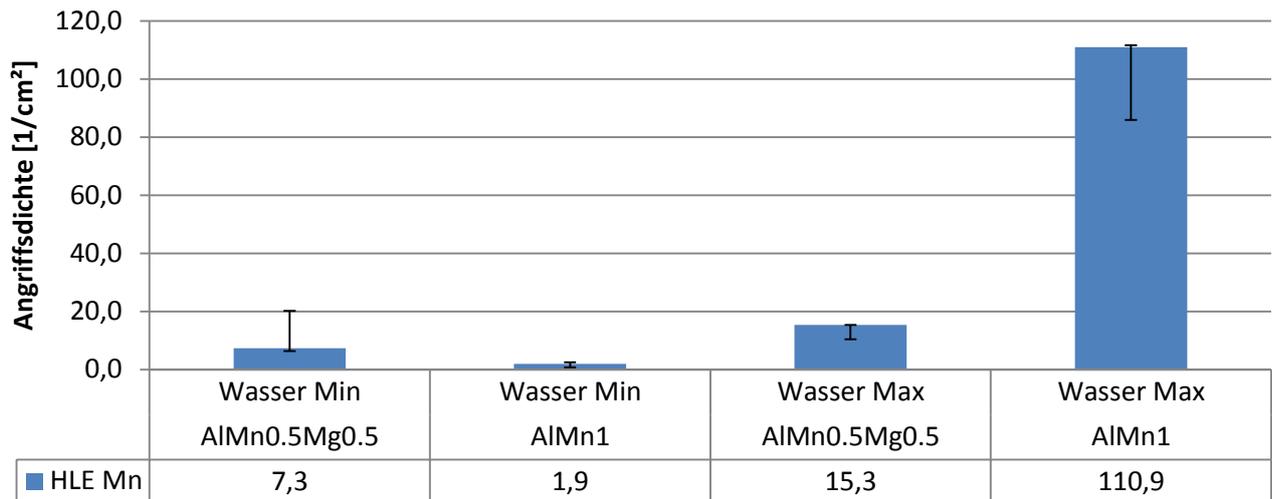
**Bild 43: Einfluss des Mangananteils auf die Angriffsdichte und Korrosionsmorphologie**

Sowohl bei geringem Wasseranteil (Min) als auch bei hohem Wassergehalt (Max) führt eine Erhöhung des Mangananteils zu einer geringeren lateralen Ausdehnung der Angriffsstellen, Bild 44. Ferner zeigt sich, dass bei geringem Mangangehalt (AlMn0,5Mg0,5) eine Erhöhung des Wasseranteils zu einer deutlichen Zunahme der lateralen Ausdehnung der Angriffsstellen von im Mittel 5,7 mm<sup>2</sup> auf 10,0 mm<sup>2</sup> führt.



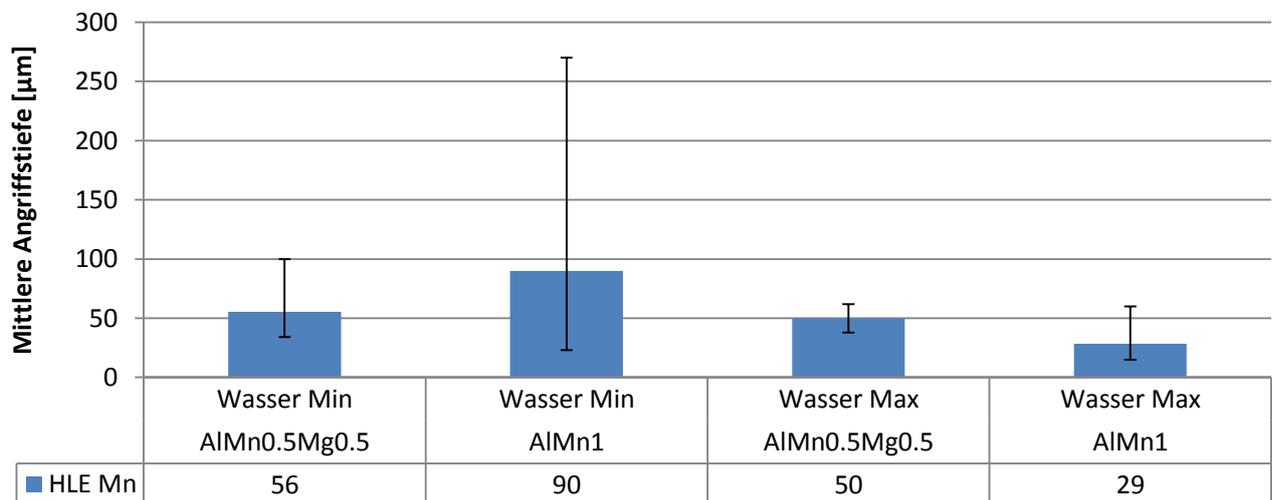
**Bild 44: Laterale Ausdehnung der Angriffe in Abhängigkeit des Mangananteils und des Wassergehaltes**

Beim Werkstoff mit geringem Mangangehalt (AlMn0,5Mg0,5) ist bei einer Erhöhung des Wassergehaltes eine geringfügige Zunahme der Angriffsdichte von im Mittel 7,3/cm<sup>2</sup> auf 15,3/cm<sup>2</sup> zu beobachten, Bild 45. Eine Zunahme des Wasseranteils im Kraftstoff führt jedoch bei dem Werkstoff mit hohem Mangangehalt (AlMn1) zu einer erheblichen Zunahme der Angriffsdichte von 1,9/cm<sup>2</sup> auf 110,9/cm<sup>2</sup>.



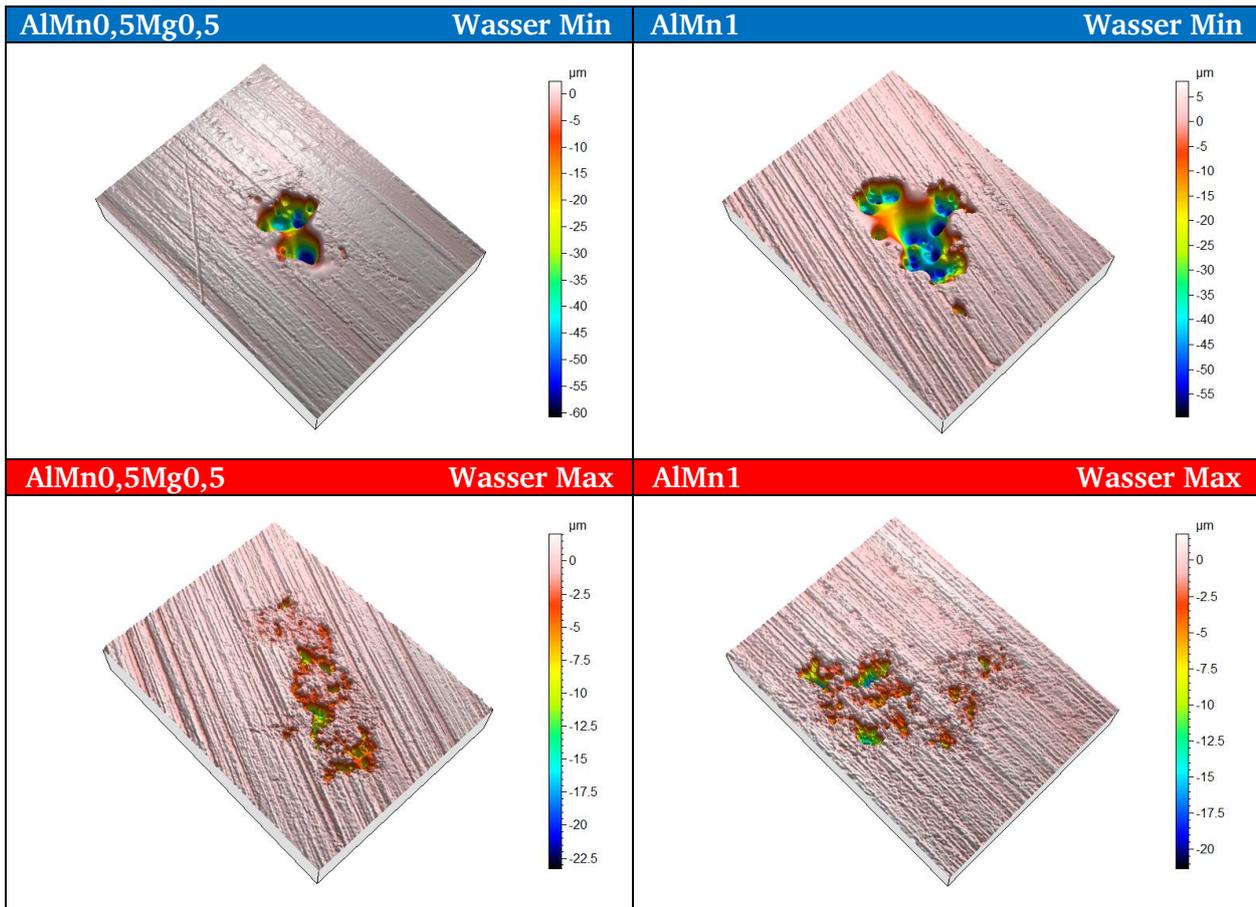
**Bild 45: Angriffsdichte in Abhängigkeit des Mangananteils und des Wassergehaltes**

Die Auswertung der mittleren Angriffstiefen ergibt, dass eine Erhöhung des Mangananteils bei geringem Wassergehalt im Kraftstoff zu einer Vergrößerung der Angriffstiefen von  $56 \mu\text{m}$  auf  $90 \mu\text{m}$  führt, Bild 46. Ferner zeigt sich auch eine größere Streuung der gemessenen Angriffstiefen. Bei geringem Wassergehalt und hohem Mangananteil sind Angriffstiefen von bis zu  $270 \mu\text{m}$  feststellbar. Bei hohem Wassergehalt ist eine Verringerung der mittleren Angriffstiefe von  $50 \mu\text{m}$  auf  $29 \mu\text{m}$  bei Erhöhung des Mangananteils zu beobachten. Dabei ist anzumerken, dass die tiefsten gemessenen Stellen jedoch bei beiden Mangangehalten in etwa gleicher Größenordnung liegen. Bei Reinaluminium ist die Angriffstiefe nahezu unabhängig vom Wassergehalt. Unklar ist, inwiefern Mangan Ausscheidungen bzw. Mangan-reiche Phasen im Gefüge zu einer erhöhten Auflösung der Aluminiummatrix im Zusammenhang mit einem niedrigen Wassergehalt führen können. Dazu bedarf es weiterführender Untersuchungen.



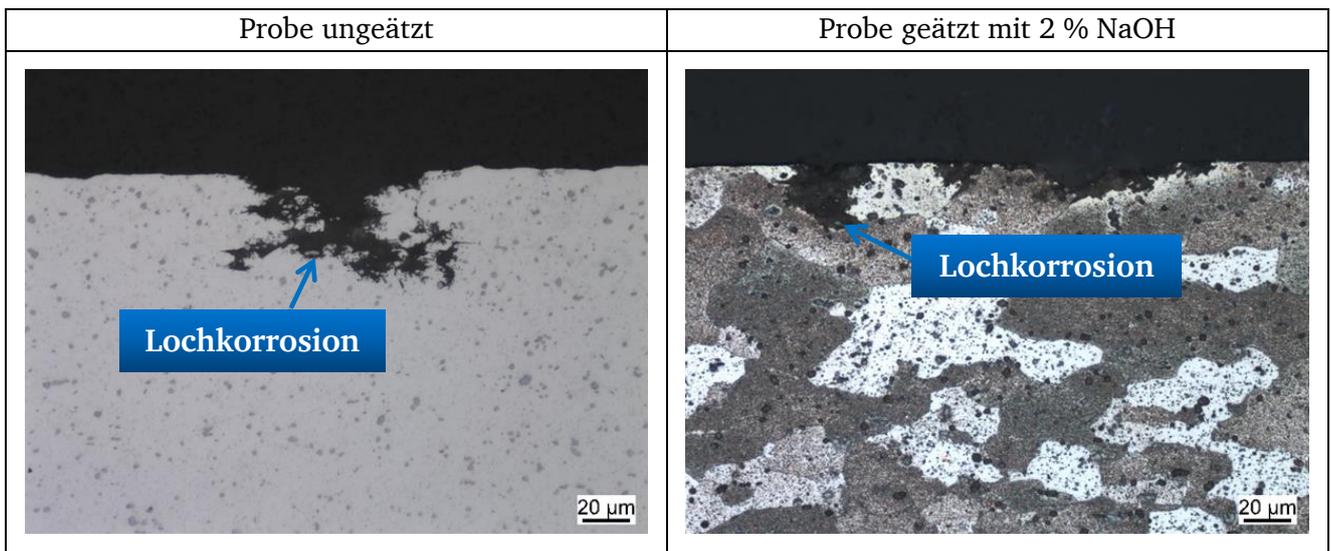
**Bild 46: Mittlere Angriffstiefen in Abhängigkeit des Mangananteils und des Wassergehaltes**

Ferner ändert sich die korrosionsmorphologische Struktur bei erhöhtem Wasseranteil. Ein vergleichbares Einflussverhalten des Wassers wurde bereits bei den Versuchen mit Reinaluminium beobachtet und ist im Wesentlichen auf die veränderten Solvatisierungs- und Adsorptionseigenschaften unter Ausbildung von mizellartigen Kolloiden im Kraftstoff zurückzuführen.



**Bild 47: Topografie des Korrosionsangriffs in Abhängigkeit des Mangananteils und des Wassergehaltes**

Exemplarisch dargestellt für den Werkstoff AlMn1 bestätigt ein metallografischer Querschliff die aus der Topographie erkennbare Lochkorrosion, Bild 48 links. Zu Klärung einer möglichen überlagerten selektiven Korrosion wurde der Schliff mit 2 %-iger Natronlauge geätzt, so dass die Kornstrukturen des Mischgefüges sowie intermetallische Phasen hervortreten, Bild 48 rechts. Es zeigt sich erneut Lochkorrosion. Ein Verlauf der Korrosion entlang an Korngrenzen ist nicht eindeutig erkennbar. Eine überlagerte interkristalline Korrosion ist damit nicht auszuschließen.



**Bild 48: Metallografischer Querschliff am Werkstoff AlMn1 (Wassergehalt Max). Links Probe ungeätzt, rechts Probe geätzt mit 2 %-iger Natronlauge**

Zu Klärung bedarf es weitere Querschliffe sowie einer Auswertung der Phasen beispielweise mittels EDX und Vergleich mit Literatur.

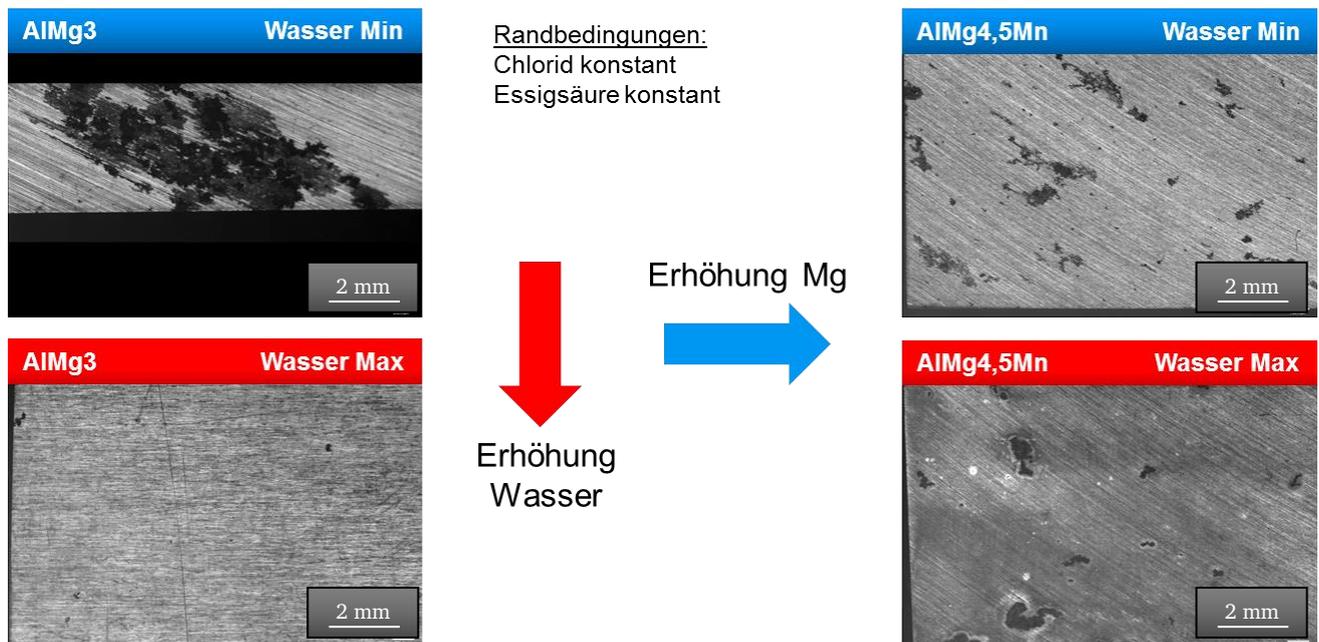
### Hauptlegierungselement Magnesium

Magnesiumhaltige Aluminiumknetlegierungen weisen die höchsten Festigkeitswerte unter den nicht aushärtbaren Aluminiumwerkstoffen auf. Außerdem sind diese schweißbar, so dass sich Legierungen dieser Hauptgruppe zum Beispiel für Anwendungen im Automobilbau eignen. Im Rahmen der Auslagerungsuntersuchungen wurden die Werkstoffe EN AW-5747 (AlMg3) sowie EN AW-5182 (AlMg4,5Mn) aufgrund der Relevanz für den Automobilbau verwendet, Tabelle 16.

**Tabelle 16: Zusammensetzung der Aluminiumknetlegierungen mit Hauptlegierungselement Magnesium**

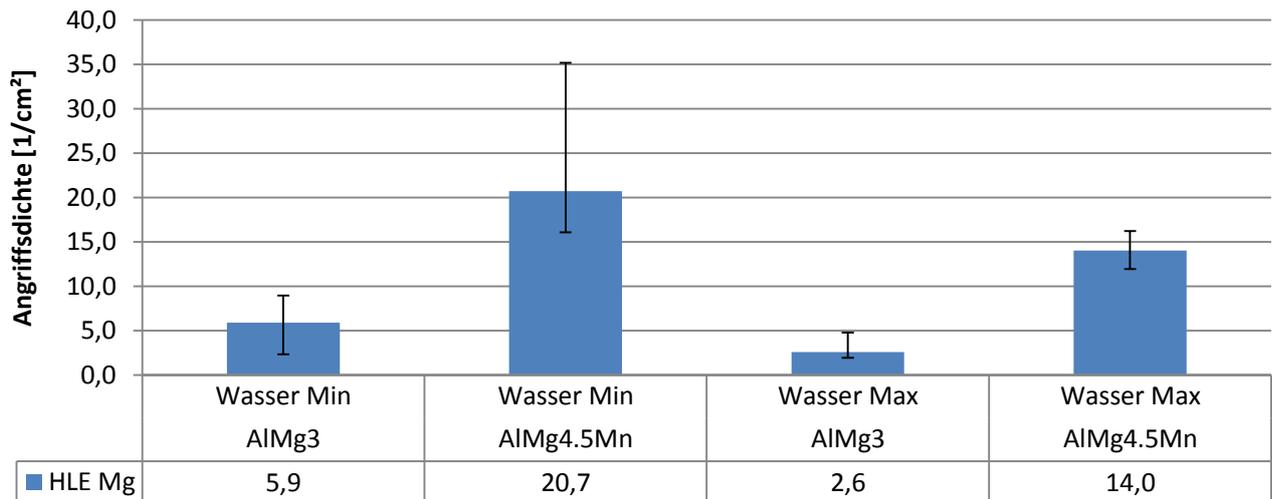
Werkstoff	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Al
5747	Min				2,6					Rest
	Max	0,40	-	0,10	0,50	0,30	-	0,20	0,15	
5182	Min				4,0					Rest
	Max	0,2	0,35	-	0,5	-	-	0,25	-	

Die Auswertung der magnesiumhaltigen Legierungen AlMg3 und AlMg4,5Mn ergibt, dass es bei geringem Wasseranteil eine Zunahme des Magnesiumgehaltes zu kleineren und auf der Oberfläche verteilteren Angriffen kommt, Bild 49.



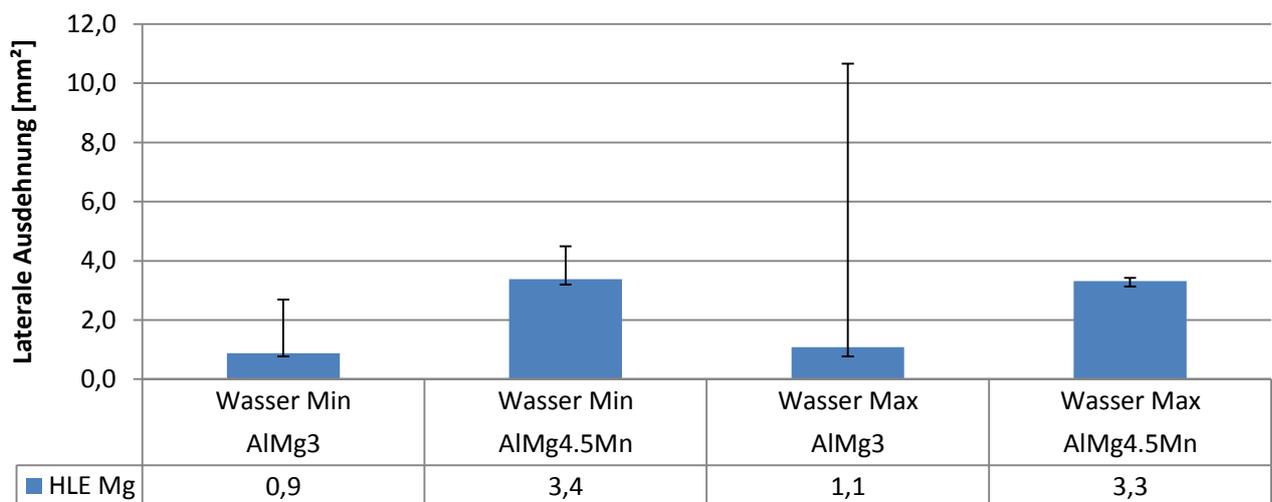
**Bild 49: Einfluss des Magnesiumanteils auf die Angriffsdichte und Korrosionsmorphologie**

Bei beiden Wassergehalten führt eine Erhöhung des Magnesiumanteils zu einer Zunahme der Angriffsdichte, Bild 50. Die Zunahme der Angriffsdichte von im Mittel 5,9/cm<sup>2</sup> auf 20,7/cm<sup>2</sup> bei geringem Wassergehalt ist größer als bei hohem Wassergehalt. Eine Erhöhung des Wasseranteils führt demnach bei beiden Legierungen zu einer Verringerung der Angriffsdichte.



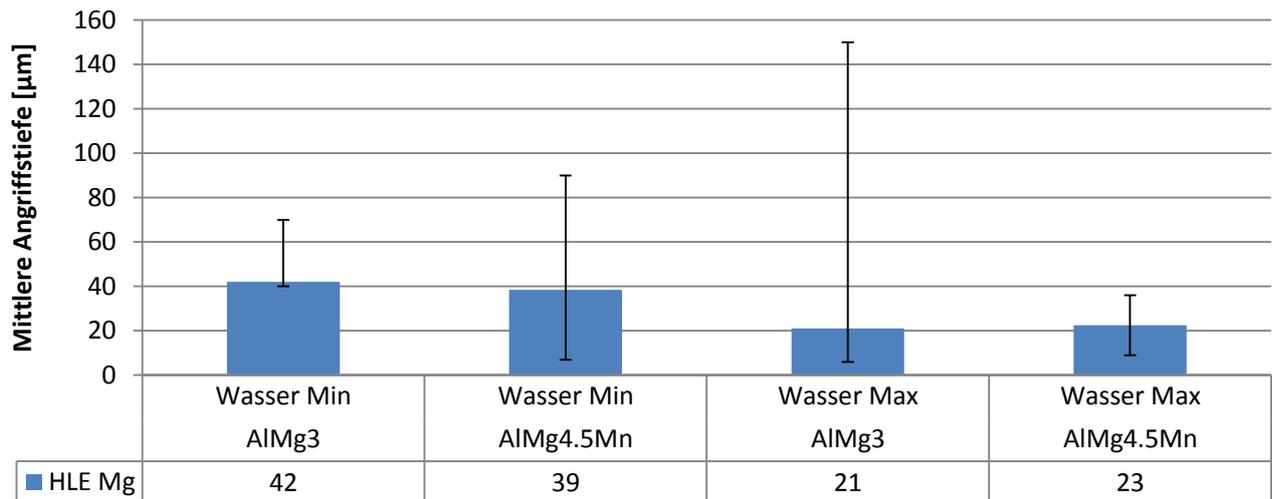
**Bild 50: Angriffsdichte in Abhängigkeit des Magnesiumanteils und des Wassergehaltes**

Ein vergleichbares Verhalten ist auch bei der mittleren lateralen Ausdehnung der Angriffsstellen zu beobachten, Bild 51. Die Auswertung der gemessenen Mittelwerte dokumentiert bei Erhöhung des Magnesiumanteils für beide Wassergehalte eine Zunahme der lateralen Ausdehnung von etwa 1 mm<sup>2</sup> (AlMg3) auf 3 mm<sup>2</sup> (AlMg4,5Mn). Es ist jedoch anzumerken, dass für den Werkstoff AlMg3 bei hohem Wassergehalt die größte Fläche einer Angriffsstelle von 11 mm<sup>2</sup> dokumentiert wurde.



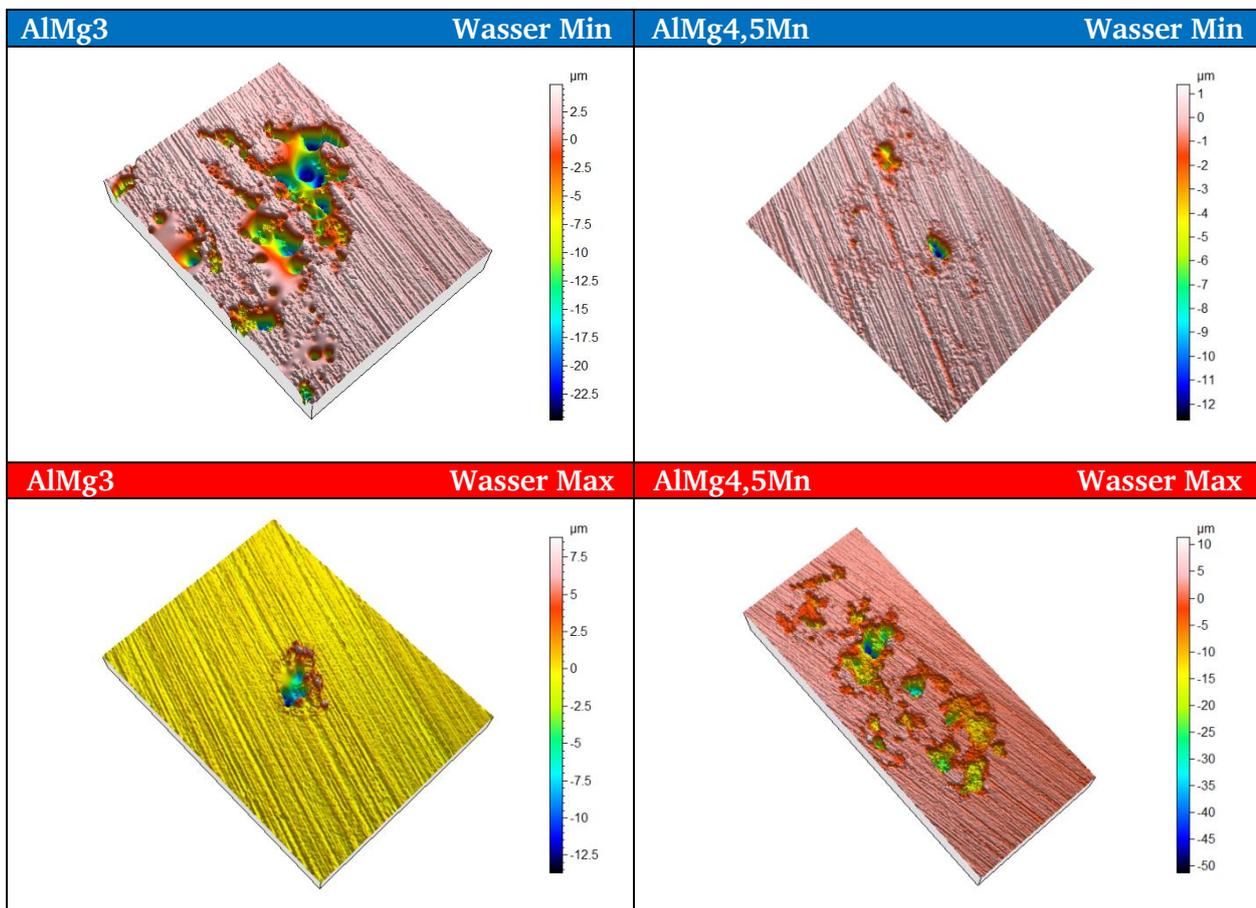
**Bild 51: Laterale Ausdehnung in Abhängigkeit des Magnesiumanteils und des Wassergehaltes**

Eine Erhöhung des Wassergehaltes führt bei beiden Legierungen zu einer geringeren mittleren Angriffstiefe, Bild 52. Zudem ist festzustellen, dass die mittlere Angriffstiefe bei Erhöhung des Magnesiumanteils in gleicher Größenordnung liegt. Bei geringem Wassergehalt betragen die mittleren Angriffstiefen 42 µm (AlMg3) bzw. 39 µm (AlMg4,5Mn). Für hohe Wasseranteile sind mittlere Angriffstiefen von 21 µm (AlMg3) bzw. 23 µm (AlMg4,5Mn) zu erfassen. Anzumerken ist, dass die tiefsten gemessenen Angriffsstellen erheblich tiefer liegen.



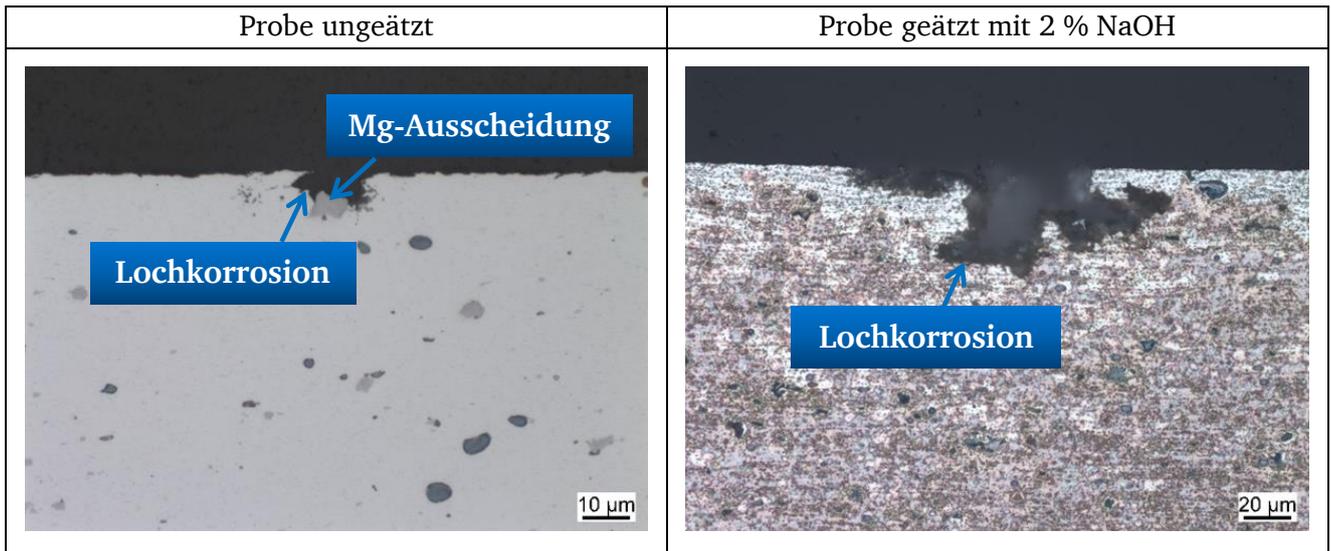
**Bild 52: Mittlere Angriffstiefen in Abhängigkeit des Magnesiumanteils und des Wassergehaltes**

Die Auswertung der Oberflächentopografie zeigt die lokal lochkorrosionsartige Struktur der Angriffsstellen insbesondere beim Werkstoff AlMg3, Bild 53.



**Bild 53: Topografie des Korrosionsangriffs in Abhängigkeit des Magnesiumanteils und des Wassergehaltes**

Exemplarisch für den Werkstoff AlMg4,5Mn mit hohem Wassergehalt wurde ein metallografischer Querschliff erstellt, Bild 54. Es wird deutlich, dass es zur Auflösung der Aluminiummatrix bevorzugt um Magnesiumausscheidungen kommt. Magnesium ist zwar unedler als Aluminium, jedoch kam es aufgrund der Ausscheidung möglicherweise zu einer lokalen Störung der Passivschicht. Auch dazu sind weitere Untersuchungen erforderlich. Interkristalline Korrosion ist nicht erkennbar.



**Bild 54: Metallografischer Querschliff am Werkstoff AlMg4,5Mn (Wassergehalt Max). Links Probe ungeätzt, recht Probe geätzt mit 2 %-iger Natronlauge**

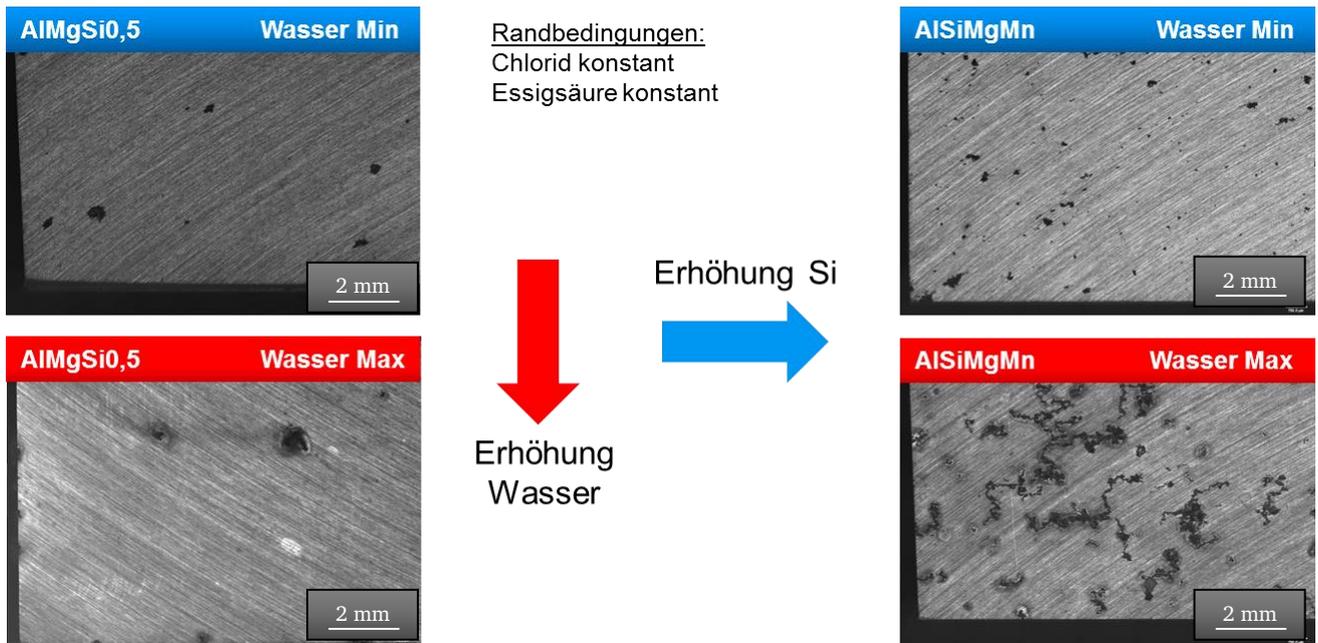
### Hauptlegierungselement Silizium

Aluminiumwerkstoffe mit Hauptlegierungselement Silizium sind aushärtbar und verfügen dementsprechend über hohe Festigkeitswerte. Daraus ergeben sich Anwendungen für tragende und mechanisch höher beanspruchte Bauteile zum Beispiel im Automobilbau. Eine Wärmebehandlung (Lösungsglühen, Abschrecken und Warmauslagern) führt zur Bildung von intermetallischen  $Mg_2Si$ -Phasen, worauf die Aushärtung zurückzuführen ist. Einschlägige Fachliteratur [18] beschreibt einen Zusammenhang zwischen Korrosionsanfälligkeit und einem Überschuss an Silizium zur Erreichbarkeit höherer Festigkeitswerte. Es besteht eine Tendenz zu interkristalliner Korrosion infolge heterogener Ausscheidungen von Silizium an Korngrenzen. Zur Klärung dieses für wässrige Medien beobachteten Korrosionsverhaltens wurden im Rahmen der Untersuchungen in Kraftstoffen der mit Silizium niedrig legierte Aluminiumwerkstoff EN AW-6060 (AlMgSi0,5) sowie der höher legierte Werkstoff EN AW-6082 (AlSi1MgMn) ausgewählt. Die Zusammensetzung beider Werkstoffe ist Tabelle 17 zu entnehmen.

**Tabelle 17: Zusammensetzung der Aluminiumknetlegierungen mit Hauptlegierungselement Silizium**

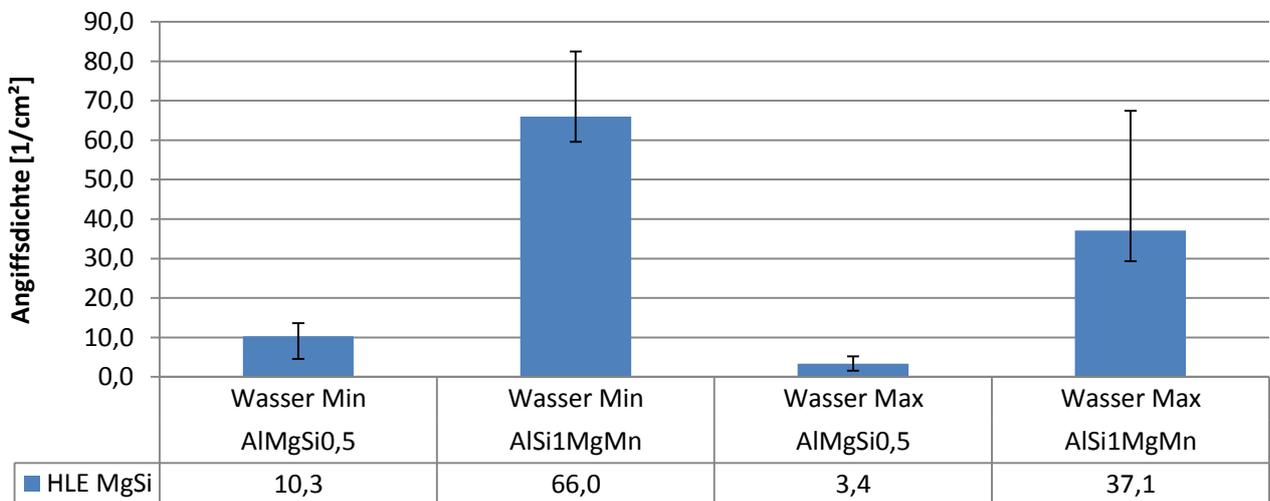
Werkstoff		Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Al
6060	Min	0,30	0,10			0,35					Rest
	Max	0,60	0,30	0,10	0,10	0,6	0,05	-	0,15	0,10	
6082	Min	0,7			0,40	0,6					Rest
	Max	1,3	0,50	0,10	1,0	1,2	0,25	-	0,20	0,10	

Eine Zunahme des Siliziumgehalts im Aluminium führt bei niedriger Wasserkonzentration im Kraftstoff zu einem fein verteilten Angriff, Bild 55. Dieses Verhalten zeigt sich auch bei Erhöhung des Wassergehalts, jedoch nimmt die laterale Ausdehnung bei beiden Legierungstypen zu. Außerdem geht der Lochkorrosionsangriff in eine filiformartige Struktur über.



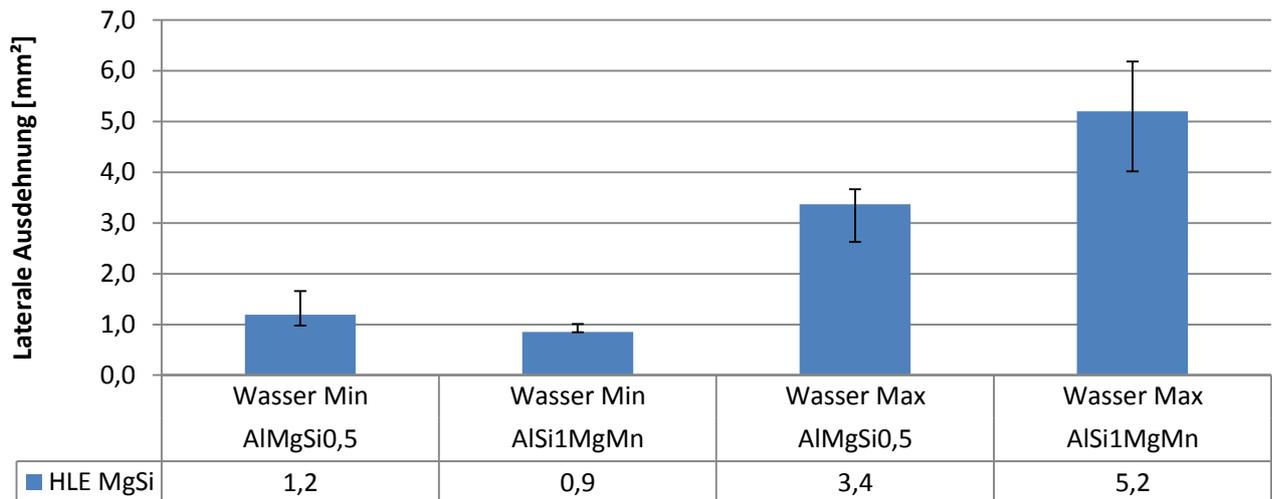
**Bild 55: Einfluss des Siliziumanteils auf die Angriffsdichte und Korrosionsmorphologie**

Für beide Wassergehalte ist bei einer Erhöhung des Anteils an Silizium eine Zunahme der Angriffsdichte zu beobachten, Bild 56. Bei geringem Wassergehalt (Min) erhöht sich die Angriffsdichte im Mittel von 10,3/cm<sup>2</sup> bei niedrigem Siliziumanteil (AlMgSi<sub>0,5</sub>) auf 66,0/cm<sup>2</sup> bei hohem Siliziumgehalt (AlSi1MgMn). Bei hohem Wassergehalt (Max) liegen die Angriffsdichten im Mittel bei niedrigeren Werten. Für den Werkstoff AlMgSi<sub>0,5</sub> beträgt die Angriffsdichte 3,4/cm<sup>2</sup>, für den Werkstoff AlSi1MgMn ist eine Angriffsdichte von 37,1/cm<sup>2</sup> zu verzeichnen.



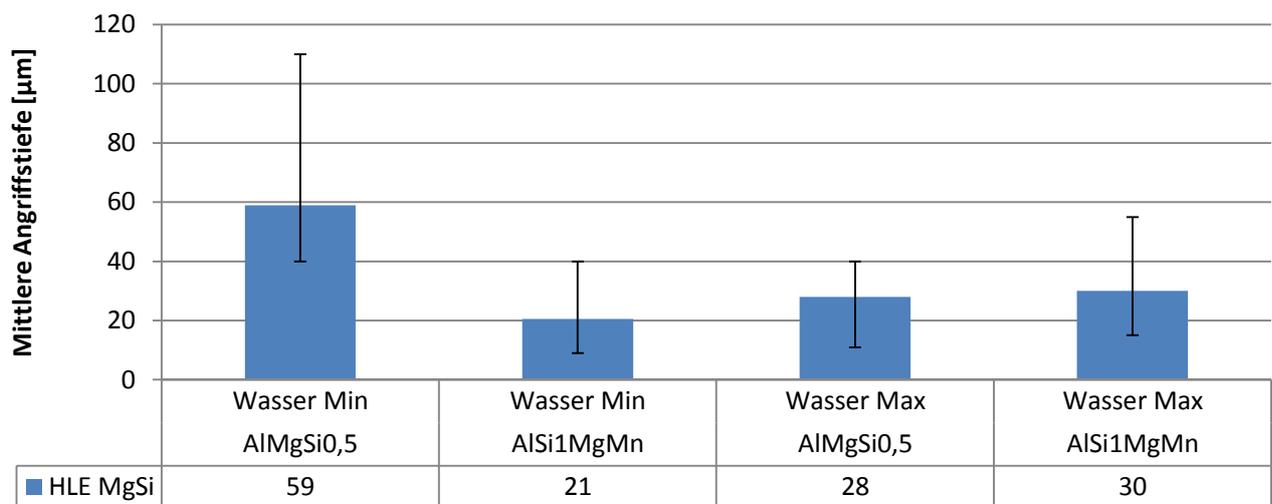
**Bild 56: Angriffsdichte in Abhängigkeit des Siliziumanteils und des Wassergehaltes**

Die Auswertung der mittleren lateralen Ausdehnung der Angriffsstellen ergibt, dass diese bei niedrigem Wassergehalt in etwa gleicher Größenordnung liegt und damit nahezu unabhängig vom Siliziumanteil ist, Bild 57. Für den Werkstoff AlMgSi<sub>0,5</sub> beträgt die laterale Ausdehnung 1,2 mm<sup>2</sup>, beim Werkstoff AlSi1MgMn beträgt diese 0,9 mm<sup>2</sup>. Eine Erhöhung des Wassergehaltes im Kraftstoff führt zu einer deutlichen Zunahme der lateralen Ausdehnung der Angriffsstellen bei beiden Siliziumanteilen, wobei die Werte für den höher legierten Werkstoff AlSi1MgMn mit 5,2 mm<sup>2</sup> größer sind als beim Werkstoff AlMgSi<sub>0,5</sub> (3,4 mm<sup>2</sup>).



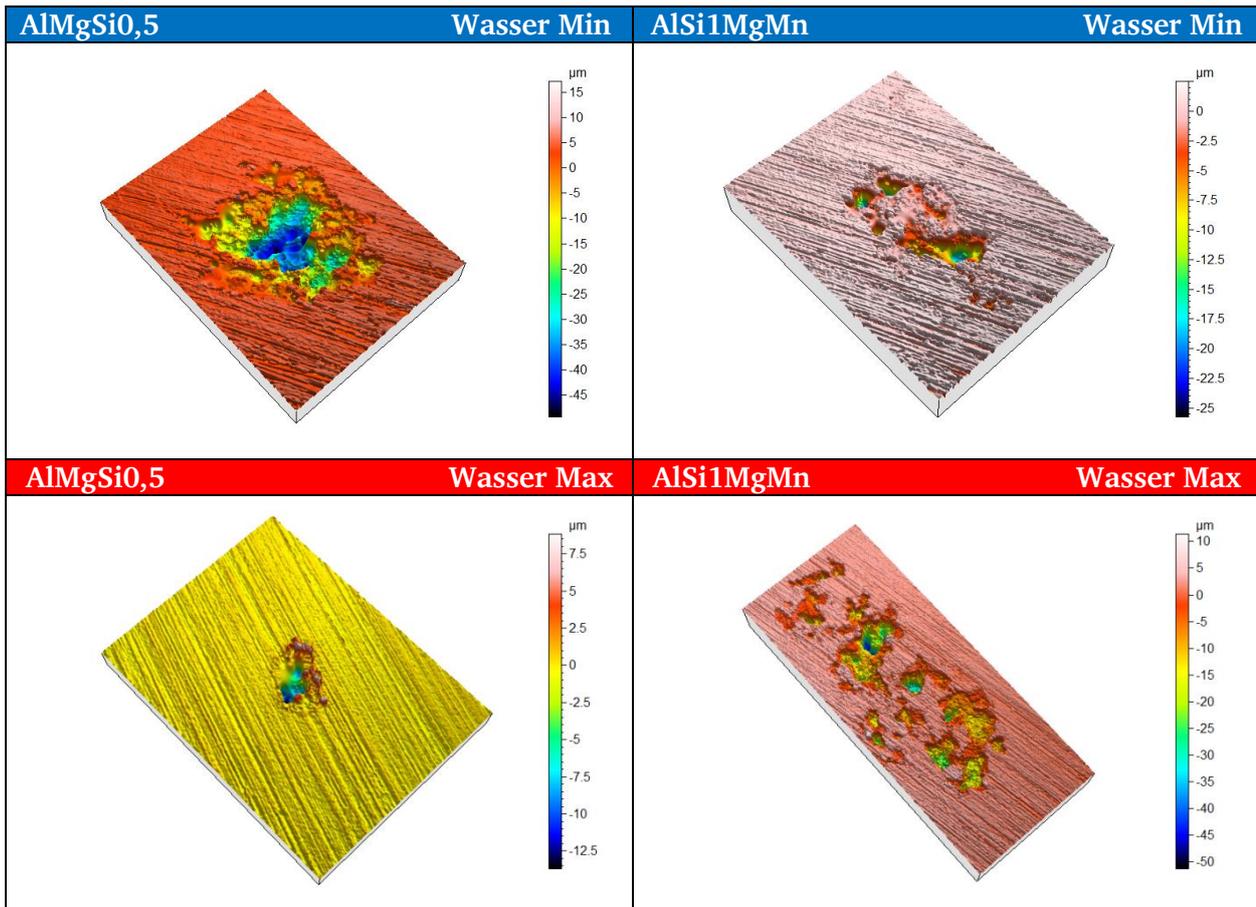
**Bild 57: Laterale Ausdehnung in Abhängigkeit des Siliziumanteils und des Wassergehaltes**

Bei geringem Wassergehalt ist für den mit Silizium niedrig legierten Werkstoff AlMgSi<sub>0,5</sub> eine mittlere Angriffstiefe von 59  $\mu\text{m}$  zu dokumentieren, wobei die tiefsten Angriffsstellen bei 112  $\mu\text{m}$  liegen, Bild 58. Mit zunehmenden Legierungsanteil (Werkstoff AlSi1MgMn) verringert sich die mittlere Angriffstiefe auf 21  $\mu\text{m}$ . Bei hohem Wassergehalt liegen die mittleren Angriffstiefen für beide Legierungen in etwa gleicher Größenordnung von 28  $\mu\text{m}$  (AlMgSi<sub>0,5</sub>) und 30  $\mu\text{m}$  (AlSi1MgMn).



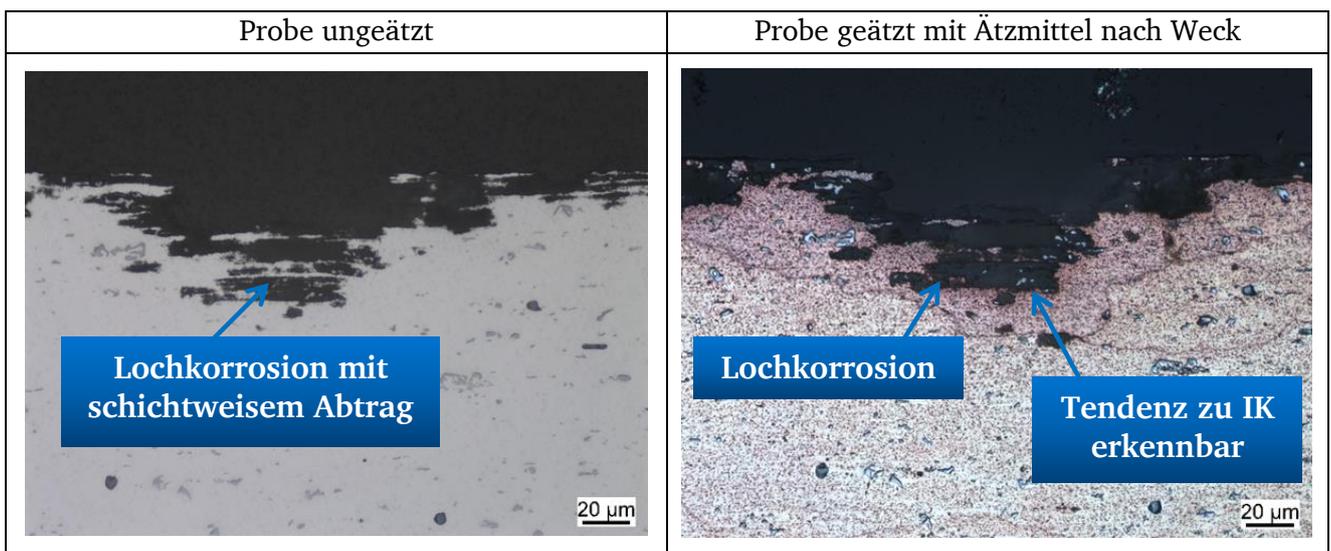
**Bild 58: Mittlere Angriffstiefe in Abhängigkeit des Siliziumanteils und des Wassergehaltes**

Die Auswertung der topografischen Angriffsstruktur ergibt bei niedrigem Wassergehalt für beide Legierungen Lochkorrosion. Die gleiche korrosionsmorphologische Struktur der Angriffe ist auch bei hohem Wassergehalt für den niedrig legierten Werkstoff AlMgSi<sub>0,5</sub> zu beobachten. Die Angriffe des hochlegierten Werkstoffes (AlSi1MgMn) weisen mikroskopisch jedoch eine filiformartige Struktur auf.



**Bild 59: Topografie des Korrosionsangriffs in Abhängigkeit des Siliziumanteils und des Wassergehaltes**

Zur Klärung der Korrosionsmorphologie in Tiefenrichtung wurde ein metallographische Schliff angefertigt, Bild 60. Klassische Filiformkorrosion mit anodischer Auflösung entlang der Probenoberfläche und Abscheidung von Korrosionsprodukten ist nicht erkennbar. Die in Bild 60 links dargestellte Angriffsstelle entspricht einem Lochkorrosionsangriff, jedoch mit schichtweise metallauflösendem Abtrag.



**Bild 60: Metallografischer Querschliff am Werkstoff AlSi1MgMn (Wassergehalt Max). Links Probe ungeätzt, recht Probe geätzt mit einem Ätzmittel nach Weck**

Schichtkorrosion ist in der Literatur [48] bekannt für Aluminiumlegierungen mit

Hauptlegierungselement Kupfer oder Zink, weshalb diese Korrosionsform für die AlSi-Legierung ausgeschlossen werden kann. Zur Klärung von interkristalliner Korrosion (IK) wurde die Probe mit einem Ätzmittel nach Weck geätzt, Bild 60 rechts. Es ist eine Tendenz zu selektiver Korrosion entlang von Korngrenzen erkennbar, jedoch überwiegt der klassische Lochkorrosionsangriff in Tiefenrichtung.

### Weiterführende Untersuchungsmöglichkeiten

Zusammenfassend konnte ein Einblick über das Korrosionsverhalten verschiedener Aluminiumlegierungen mit den Legierungselementen Kupfer, Mangan, Magnesium und Silizium gegeben werden. Es wurde zudem deutlich, inwiefern diese mit verschiedenen Kraftstoffformulierungen interagieren. Metallographische Schliffe ergeben Hinweise über selektive Korrosion. Zur vertieften Bewertung der beobachteten Korrosion sind weiterführende Untersuchungen erforderlich. Mit lokalen elektrochemischen Versuchen ist es beispielsweise möglich, die Korrosion an einzelnen Phasen bzw. Gefügebestandteilen zu bewerten. Solche Untersuchungen waren allerdings nicht Gegenstand des Forschungsvorhabens, dessen Schwerpunkt ein umfassender Überblick über das Korrosionsverhalten verschiedener Werkstoffe in Kraftstoffen bildet.

### 4.3 Kraftstoffkorrosion von Stahl

In einer ausführlichen Recherchearbeit wurden praxisrelevante Stähle identifiziert, die als kraftstoffführende Bauteile in hochbelasteten und korrosionskritischen Applikationen, wie zum Beispiel in Einspritzsystemen im Bereich Automotive, Anwendung finden. Die Werkstoffe 1.4418 (X4CrNiMo16-5-1), 1.4571 (X6CrNiMoTi17-12-2) sowie 1.4016 (X6Cr17) erwiesen sich dabei von höchster Bedeutung. Aufgrund des martensitisch-austenitisch-ferritischen Mischgefüges und der hohen Festigkeitswerte eignet sich der Stahl 1.4418 für oben beschriebene Konstruktionsanwendungen. Ferner ist aufgrund des hohen Chromanteils von 15 % bis 17 % und des Anteils an Molybdän aufgrund Passivität grundsätzlich von einer guten Korrosionsbeständigkeit zumindest in wässrigen Systemen auszugehen. Gleiches gilt auch für den ferritischen Stahl 1.4016 sowie für den mit Titan stabilisierten austenitischen CrNi-Stahl 1.4571. Dennoch ist unklar, wie sich der Werkstoff unter dem Einfluss von Kraftstoffen verhält. Aufgrund der löslichkeitsbedingten inhomogenen Wasser- und Chloridverteilung kommt es zur Ausbildung von lokal hochkonzentrierten chloridhaltigen und sauren Kolloiden, die aufgrund der Adsorptionseigenschaften als Evans-Elemente angesehen werden können. Aufgrund dessen sind ein lokaler Angriff der Passivschicht sowie eine metallische Auflösung der Werkstoffmatrix möglich, was bereits am Beispiel Aluminium dokumentiert werden konnte.

Aufgrund des unbekanntenen Korrosionsverhaltens und der komplexen Interaktion mit dem Kraftstoff wurde entschieden, eine vollfaktorielle Versuchsmatrix zur Ermittlung sämtlicher Wechselwirkungen der korrosionsrelevanten Kraftstoffkomponenten zu verwenden. Dazu wurde der bereits erfolgreich eingesetzte vereinfachte Ottokraftstoff Fuel C nach ASTM D 471 verwendet und hinsichtlich der Zusammensetzung der Komponenten Ethanol, Wasser, Chlorid und Essigsäure auf zwei Stufen variiert, Tabelle 18.

**Tabelle 18: Einstellung der Stufenwerte für die Auslagerungsversuche**

Einflussfaktor	Ethanol [% V/V]	Wasser [mg/kg]	Chlorid [mg/kg]	Essigsäure [mg/kg]
Min	10	1000	4	5
Max	30	5000	20	25

In Vorwegnahme der Ergebnisse ist festzuhalten, dass keine der ausgelagerten Proben des Werkstoffes 1.4418 und 1.4571 bei der gegebenen Kraftstoffformulierung Korrosion aufwiesen. Möglicherweise müssten dazu die korrosionsstimulierenden Größen im Kraftstoff in unrealistischer und praxisfremder Größenordnung erhöht werden. Beim Werkstoff 1.4016 ist Korrosion erkennbar, weshalb sich die statistische Auswertung auf diesen Stahl bezieht. Die Zusammensetzung der Legierungskomponenten im Detail gemäß DIN 10088 ist Tabelle 19 zu entnehmen

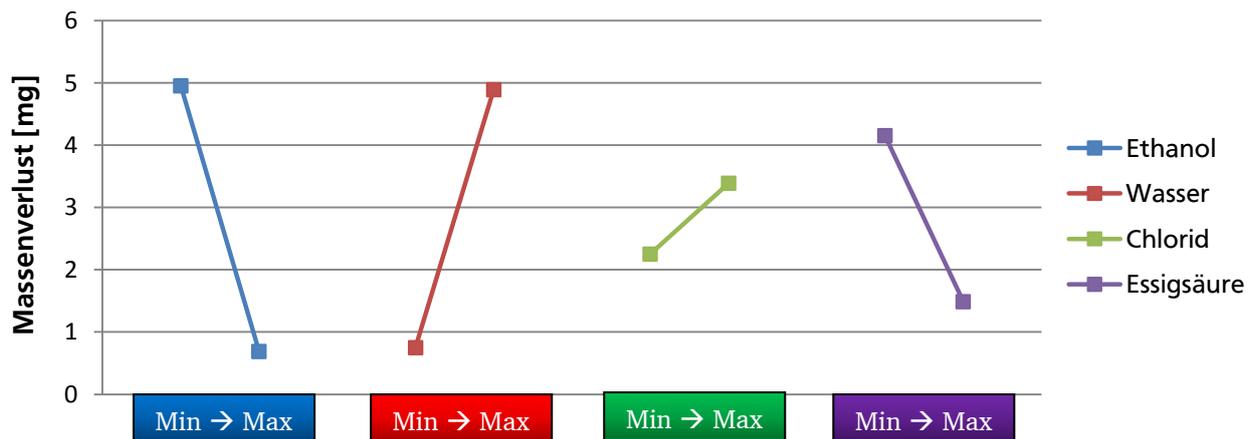
**Tabelle 19: Legierungszusammensetzung des Werkstoffs 1.4016 gemäß DIN 10088**

Element	C	Cr	Mn	S	P	Si	Fe
DIN 10088 [% m/m]	≤ 0,08	16 ... 18	≤ 1	≤ 0,015	≤ 0,04	≤ 1	Rest

#### 4.3.1 Kraftstoffseitige Einflussfaktoren auf den Werkstoff 1.4016

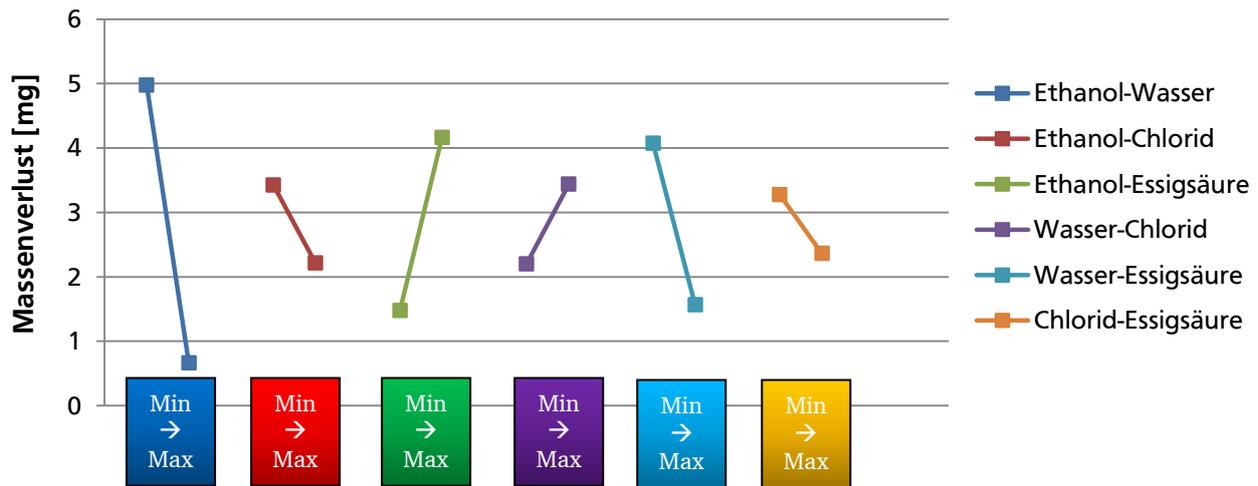
##### Einfluss der Kraftstoffkomponenten auf den Massenverlust

Bei allen ausgelagerten Werkstoffproben ist ein Massenverlust zu beobachten. Dieser wird im Folgenden als positive Massendifferenz dargestellt. Die erhobenen Wägedaten sind um den verfahrensbedingten Nullabtrag des Beizverfahrens zum Entfernen der Korrosionsprodukte bereinigt. Das Beizen (Beizdauer 10 Minuten) erfolgte in Salzsäure 10 % V/V mit Propargylalkohol (2-Propin-1-ol) 0,1 % V/V als Korrosionsinhibitor für den Grundwerkstoff.



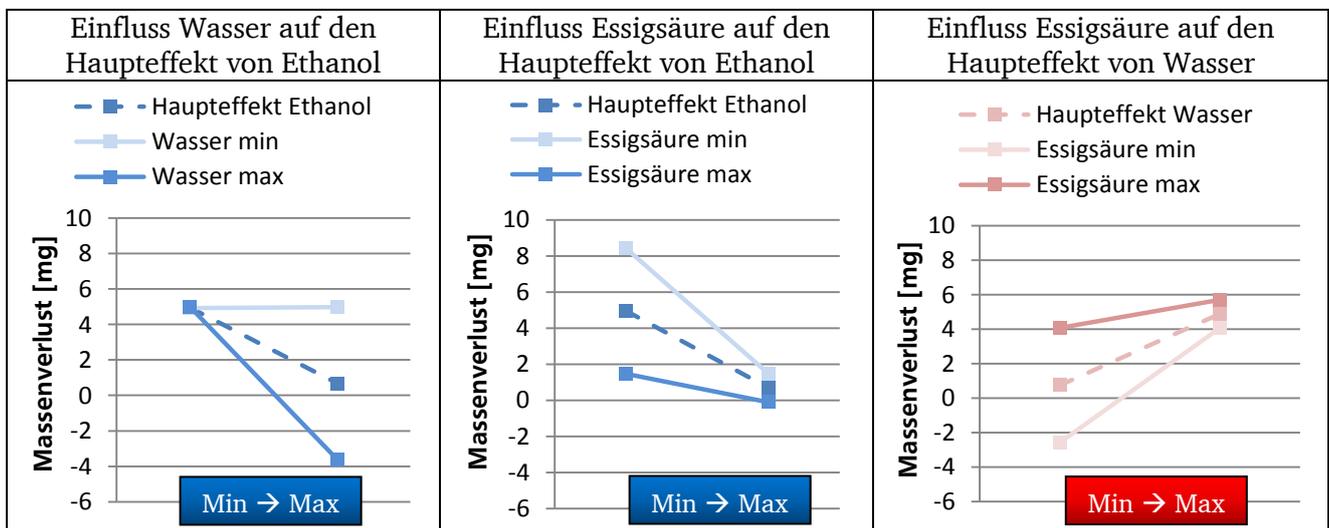
**Bild 61: Haupteffekte der Kraftstoffkomponenten auf das Qualitätsmerkmal Massenverlust**

Mit zunehmendem Ethanolgehalt kommt es zu einem geringeren Massenverlust, Bild 61. Der Effekt des Wassers liegt in gleicher Größenordnung wie der des Ethanol, verhält sich jedoch umgekehrt. Mit zunehmendem Wassergehalt erhöht sich auch der Massenverlust. Chlorid zeigt einen geringeren Einfluss auf den Massenverlust. Ein zunehmender Chloridgehalt führt dennoch zu einem höheren Massenverlust. Eine Erhöhung der Konzentration an Essigsäure resultiert in einem geringeren Massenverlust. Die Auswertung der Zweifach-Wechselwirkungen ist Bild 62 zu entnehmen. Die größten Wechselwirkungen sind zwischen Ethanol und Wasser (blau markiert), zwischen Ethanol und Essigsäure (grüne Linie) sowie zwischen Wasser und Essigsäure (hellblaue Linie) zu beobachten.



**Bild 62: Zweifach-Wechselwirkungen der Kraftstoffkomponenten auf das Qualitätsmerkmal Massenverlust**

Bild 63 stellt die Veränderungen der Haupteffekte vor dem Hintergrund der Stufeneinstellung des jeweiligen Wechselwirkungsfaktors dar.



**Bild 63: Veränderung von Haupteffekten infolge Wechselwirkungen auf das Qualitätsmerkmal Massenverlust**

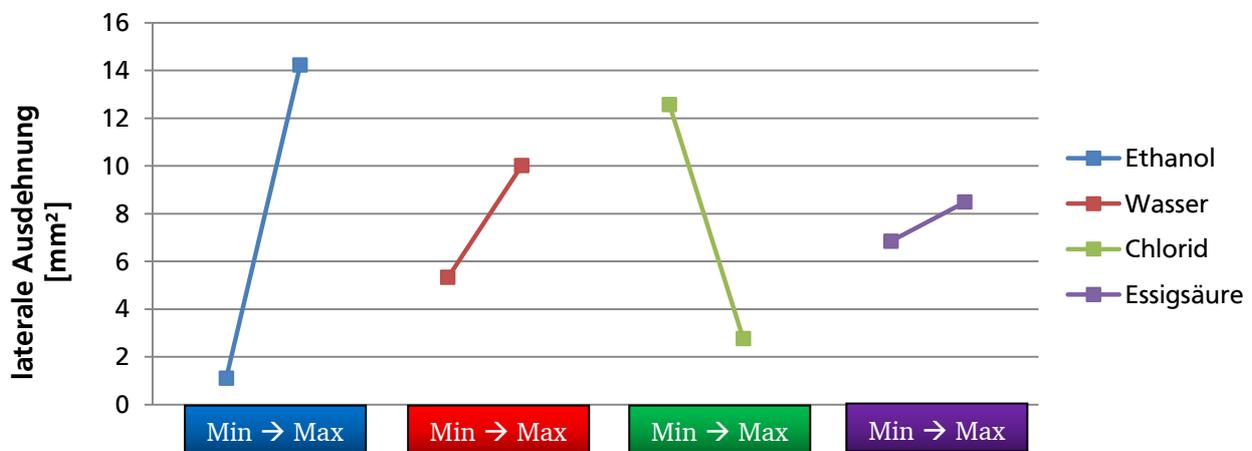
Es wird deutlich, dass der Haupteffekt des Ethanols bei geringem Wassergehalt nahezu Null wird, Bild 63 links. Bei niedrigem Wassergehalt hat eine Veränderung des Ethanolanteils keinen Einfluss auf den Massenverlust. Bei hohem Wassergehalt kommt es jedoch zu einer deutlichen Vergrößerung des Haupteffektes von Ethanol. Bei niedrigem Ethanolgehalt zeigt sich zudem eine Wechselwirkung mit der Essigsäure, Bild 63 Mitte. Der Massenverlust aufgrund des Ethanols ist bei niedriger Konzentration an Essigsäure höher. Bei hohem Essigsäureanteil verringert sich der Haupteffekt des Ethanols. Bei hohem Ethanolgehalt im Kraftstoff liegt eine Wechselwirkung mit der Essigsäure nicht mehr vor. Der Haupteffekt des Ethanols ist dann unabhängig vom Anteil an Essigsäure im Kraftstoff. Essigsäure zeigt zudem bei niedrigem Wassergehalt eine Wechselwirkung mit Wasser, Bild 63 rechts. Bei hoher Konzentration an Essigsäure ist der Haupteffekt des Wassers größer als bei niedrigem Essigsäureanteil. Bei hohem Wassergehalt ist diese Wechselwirkung nicht zu beobachten.

Zur Überprüfung der statistischen Signifikanz der beobachteten Effekte wurde eine ANOVA nach Fischer durchgeführt. Es erfolgte zudem eine Faktorelimination bis zu einem Gesamtfehler des Beschreibungsmodells von 9,98 %. Die in Bild 61 dargestellten Haupteffekte weisen auch eine statistische Signifikanz auf. Die Wahrscheinlichkeit, dass die beobachteten Effekte fälschlicherweise als

signifikant identifiziert werden (p-value) liegt für Ethanol bei  $p_A = 0,29\%$  und für Wasser bei  $p_B = 0,35\%$ . Diese beiden Haupteffekte sind deshalb als statistisch hochsignifikant ( $p < 1\%$ ) einzustufen. Eine Signifikanz liegt auch für den Haupteffekt der Essigsäure vor ( $p_D = 2,99\% < 5\%$ ). Ferner sind die in Bild 62 dokumentierten Wechselwirkungen zwischen Ethanol und Wasser ( $p_{AB} = 0,27\%$ ), Ethanol und Essigsäure ( $p_{AD} = 2,88\%$ ) sowie zwischen Wasser und der Essigsäure ( $p_{BD} = 3,76\%$ ) statistisch signifikant.

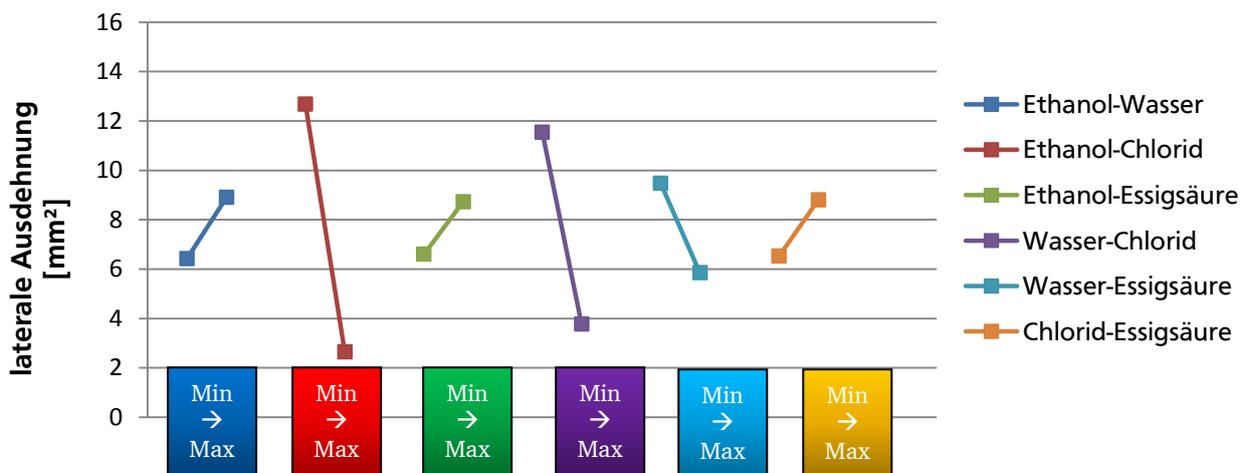
### Einfluss der Kraftstoffkomponenten auf die laterale Ausdehnung

Ethanol hat den größten Einfluss auf die laterale Ausdehnung der Angriffsstellen, Bild 64. Eine Erhöhung des Ethanolgehaltes führt zu einer deutlichen Vergrößerung der Angriffsstellen. Wasser und Essigsäure weisen ein ähnliches Einflussverhalten auf, jedoch sind diese Haupteffekte niedriger als die des Ethanols. Eine Erhöhung des Chloridgehaltes führt zu einer geringeren lateralen Ausdehnung der Angriffsstellen.



**Bild 64: Haupteffekte der Kraftstoffkomponenten auf das Qualitätsmerkmal laterale Ausdehnung**

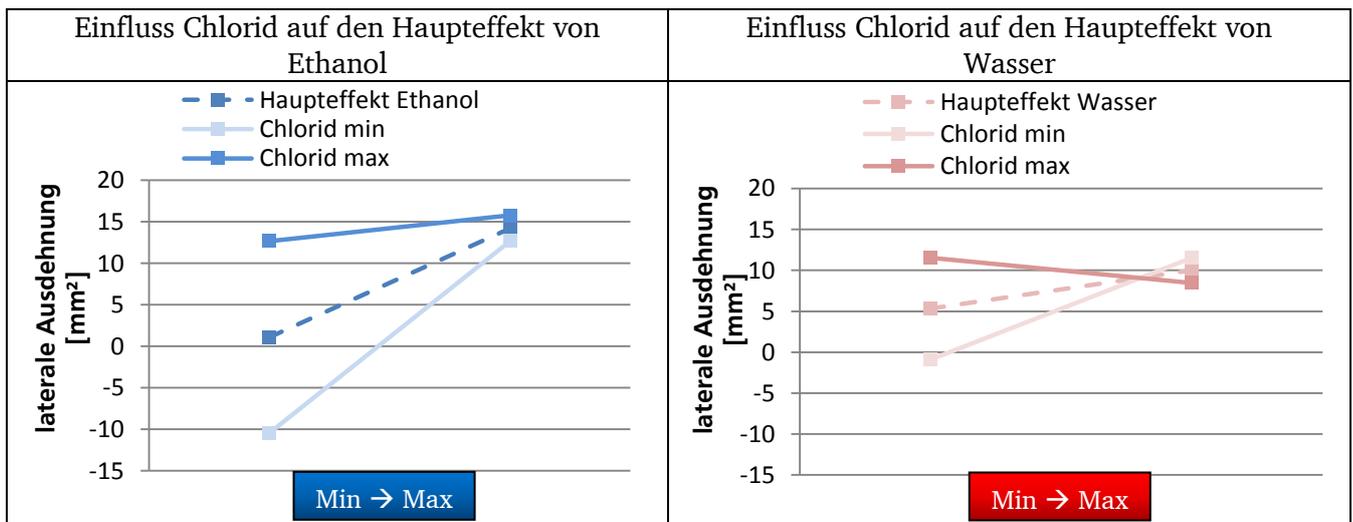
Neben den Haupteffekten liegen einige Wechselwirkungen zwischen den Faktoren vor, Bild 65. Hervorzuheben sind insbesondere die Wechselwirkungen zwischen Ethanol und Chlorid (rot markiert) sowie zwischen Wasser und Chlorid (lilafarben markiert).



**Bild 65: Zweifach-Wechselwirkungen der Kraftstoffkomponenten auf das Qualitätsmerkmal laterale Ausdehnung**

Bild 66 beschreibt die beiden Wechselwirkungen im Detail. Es wird deutlich, dass der Haupteffekt des

Ethanol bei niedrigem Ethanolgehalt maßgeblich vom Anteil an Chlorid abhängt, Bild 66 links. Bei hohem Chloridgehalt ist die Ethanol-induzierte laterale Ausdehnung der Angriffsstellen infolge Ethanol größer und bei niedrigem Chloridgehalt kleiner. Bei hohem Ethanolgehalt liegt keine Interaktion mit der Essigsäure vor. Zu beachten ist, dass es sich um berechnete Größen aus Mittelwerten handelt und stellt eine Extrapolation dar. In diesem Zusammenhang sind negative Werte für die laterale Ausdehnung dahingehend zu interpretieren, der niedrigste Wert in der Realität Null liegt. Der Haupteffekt des Wassers wird ebenfalls von Chlorid beeinflusst, Bild 66 rechts. Bei niedrigem Wassergehalt führt eine Erhöhung der Chloridkonzentration zu einer Vergrößerung der Wasser-induzierten lateralen Ausdehnung der Angriffsstellen. Bei niedrigem Chloridanteil ist die laterale Ausdehnung infolge des Haupteffektes von Wasser beim Wert Null. Mit zunehmendem Wassergehalt im Kraftstoff ist eine Umkehr der Interaktion mit Chlorid erkennbar.

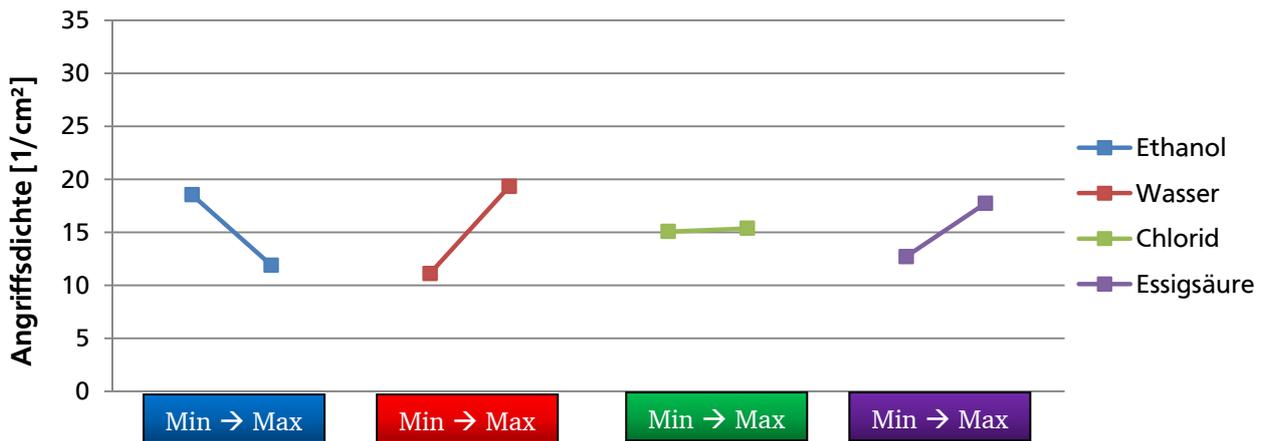


**Bild 66: Veränderung von Haupteffekten infolge Wechselwirkungen auf das Qualitätsmerkmal laterale Ausdehnung**

Die in beobachteten Haupteffekte (Bild 64) und Wechselwirkungen Bild 65 bestätigen sich auch im Ergebnis einer ANOVA. Für den Haupteffekt von Ethanol ( $p_A = 0,03 \%$ ) und Chlorid ( $p_C = 0,24 \%$ ) ist eine statistische Hochsignifikanz zu dokumentieren. Gleiches gilt auch für die Interaktion zwischen Ethanol und Chlorid ( $p_{AC} = 0,21 \%$ ). Der Haupteffekt des Wassers erfüllt mit  $p_B = 7,81 \%$  nicht die Bedingung für technisch relevante Signifikanz ( $p < 5 \%$ ), wird jedoch aufgrund der signifikanten Wechselwirkung mit Chlorid ( $p_{BC} = 0,93 \%$ ) nicht aus dem Beschreibungsmodell entfernt. Abschließend ist anzumerken, dass eine Faktorelimination bis zu einem Gesamtfehler von 9,69 % durchgeführt wurde.

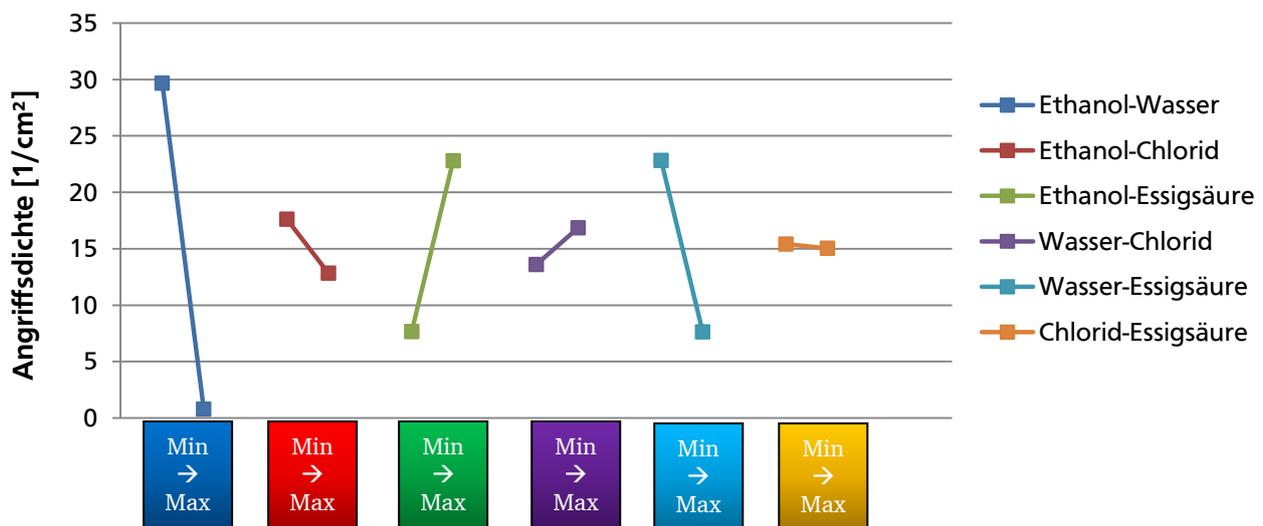
### Einfluss der Kraftstoffkomponenten auf die Angriffsdichte

Eine Erhöhung des Ethanolanteils führt zu einer Verringerung der Angriffsdichte, Bild 67. Die Erhöhung des Wassergehalt und des Anteils an Essigsäure führt im Haupteffekt zu einer Erhöhung der Angriffsdichte. Die Beträge der genannten Haupteffekte liegen in etwa gleicher Größenordnung. Chlorid hat im Haupteffekt keinen Einfluss auf die Angriffsdichte.

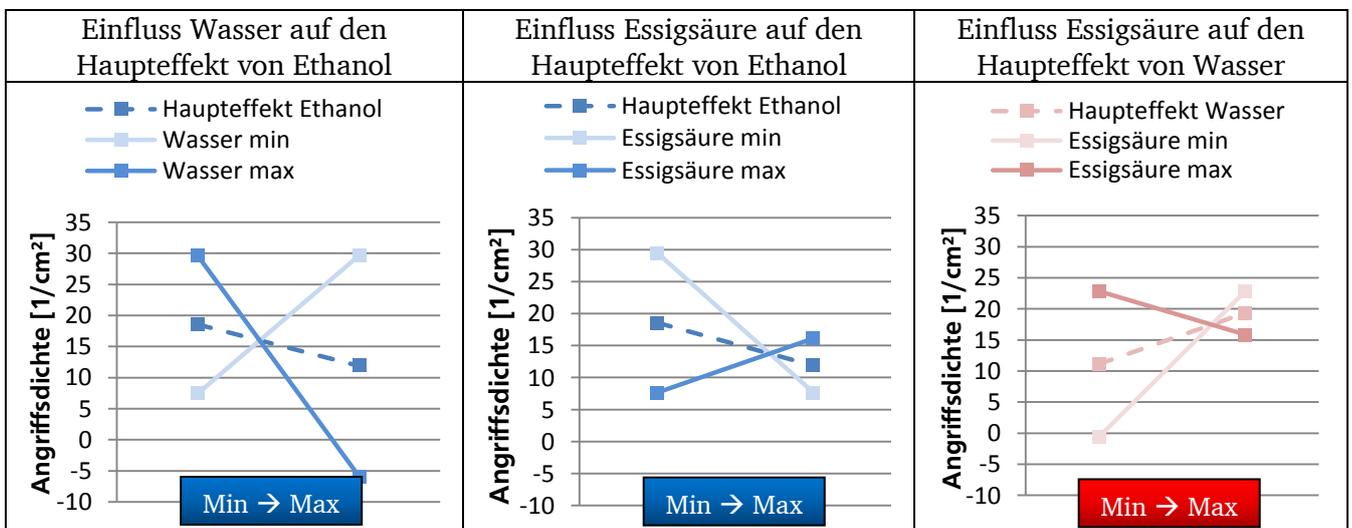


**Bild 67: Haupteffekte der Kraftstoffkomponenten auf das Qualitätsmerkmal Angriffsdichte**

Deutliche Wechselwirkungen sind für Ethanol und Wasser, Ethanol und Essigsäure sowie für Wasser und Essigsäure zu dokumentieren, Bild 68. Ethanol und Wasser zeigen dabei die größte Wechselwirkung. Die Wechselwirkung ist sogar größer als die Haupteffekte der beiden Komponenten alleine. Eine klare Interaktion mit Chlorid ist für keine Kraftstoffkomponente erkennbar.



**Bild 68: Zweifach-Wechselwirkungen der Kraftstoffkomponenten auf das Qualitätsmerkmal Angriffsdichte**



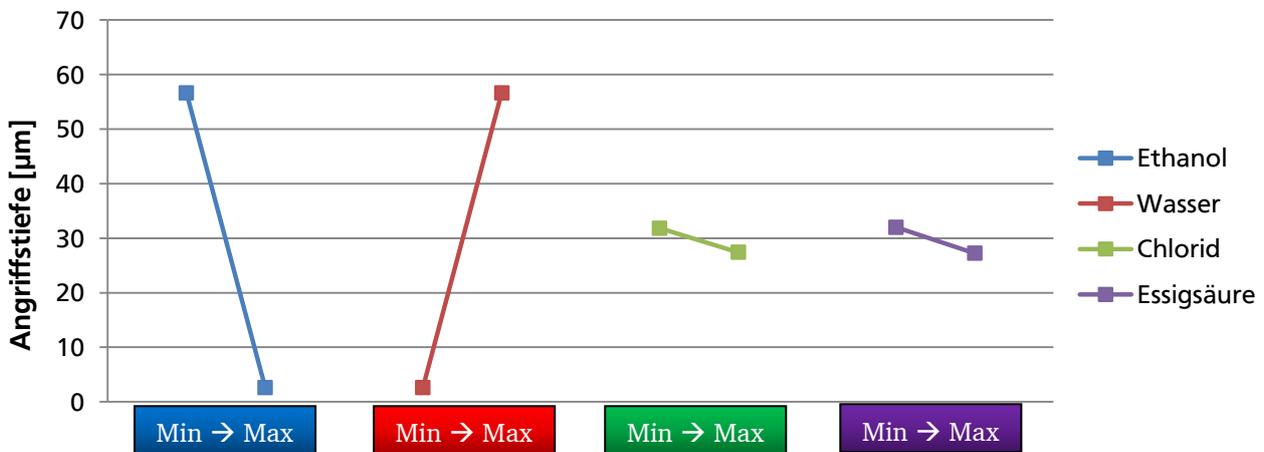
**Bild 69: Veränderung von Haupteffekten infolge Wechselwirkungen auf das Qualitätsmerkmal Angriffsdichte**

Bild 69 stellt die Wechselwirkungen im Detail dar. Der Haupteffekt des Ethanol hängt maßgeblich vom Wassergehalt im Kraftstoff ab, Bild 69 links. Bei hohem Wassergehalt wird der Haupteffekt des Ethanol verstärkt (Angriffsdichte nimmt weiter ab). Bei niedrigem Wasseranteil führt eine Erhöhung des Ethanolgehaltes zu einer deutlichen Zunahme der Angriffsdichte und damit zu einer Umkehr des Haupteffektes. Ein ähnliches Einflussverhalten auf den Haupteffekt von Ethanol liegt auch für die Interaktion mit Essigsäure vor (Bild 69 Mitte). Der Haupteffekt des Wassers hängt ebenfalls von der Konzentration an Essigsäure ab (Bild 69 rechts). Bei beiden Wechselwirkungen ist eine Umkehr des Haupteffektes bei hohem Anteil der jeweiligen Wechselwirkungskomponente zu verzeichnen.

Die beobachteten Haupteffekte Ethanol und Wasser sind auch statistisch signifikant ( $p_A = 3,36\%$  und  $p_B = 1,3\%$ ). Der Haupteffekt der Essigsäure liegt mit  $p_D = 9,09\%$  deutlich über dem Signifikanzniveau von  $5\%$ . Es zeigt sich, dass der in Bild 68 erkennbare Haupteffekt offensichtlich von weiteren Größen überlagert wird und nicht mittels ANOVA bestätigt werden kann. Aufgrund der Bedeutung der Essigsäure als Wechselwirkungskomponente wird diese nicht durch weitere Faktorelimination aus der Tabelle entfernt. Die Wechselwirkungen zwischen Ethanol und Wasser ( $p_{AB} < 0,00\%$ ), Ethanol und Essigsäure ( $p_{AD} = 0,03\%$ ) sowie Wasser und Essigsäure ( $p_{BD} = 0,03\%$ ) sind als statistisch hochsignifikant einzustufen. Der Gesamtfehler nach Faktorelimination liegt bei  $4,45\%$ .

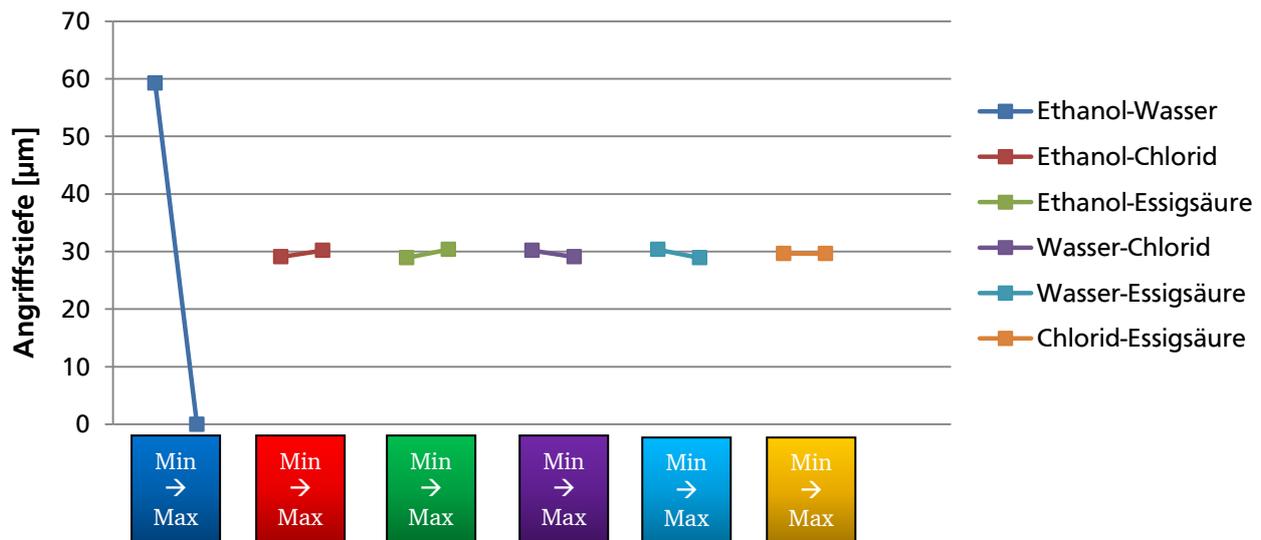
### Einfluss der Kraftstoffkomponenten auf die Angriffstiefe

Die Angriffstiefe wird maßgeblich vom Ethanolgehalt und Wasseranteil bestimmt, Bild 70. Eine Erhöhung des Ethanol führt im Haupteffekt zu einer deutlichen Verringerung der Angriffstiefe. Mit zunehmendem Wassergehalt ist eine deutliche Zunahme der Angriffstiefe feststellbar. Chlorid und Essigsäure weisen keine klaren Haupteffekte auf.



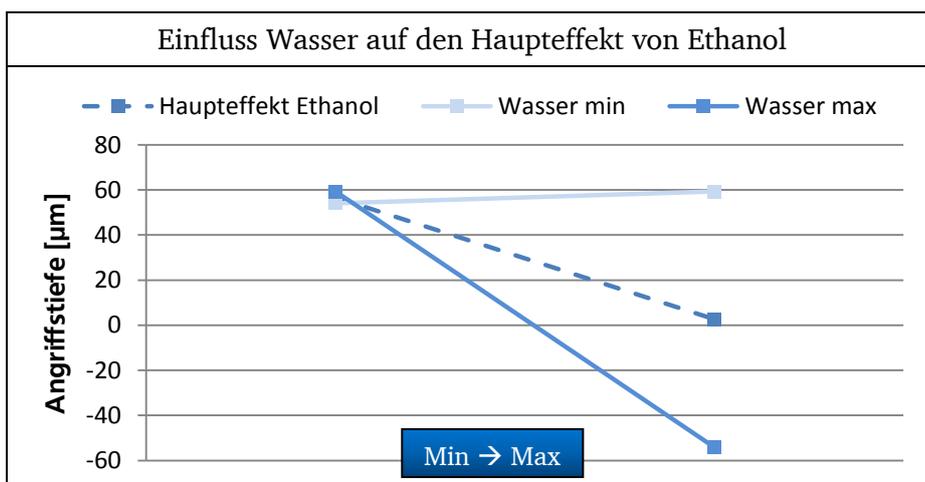
**Bild 70: Haupteffekte der Kraftstoffkomponenten auf das Qualitätsmerkmal Angriffstiefe**

Bild 71 verdeutlicht, dass lediglich eine Wechselwirkung zwischen Ethanol und Wasser auf die Angriffstiefe stattfindet.



**Bild 71: Zweifach-Wechselwirkungen der Kraftstoffkomponenten auf das Qualitätsmerkmal Angriffstiefe**

Bei näherer Betrachtung wird deutlich, dass diese Wechselwirkung bei hohem Ethanolgehalt stattfindet, Bild 72. Bei niedrigem Ethanolanteil hat Wasser keinen Einfluss auf den Haupteffekt des Ethanols. Bei hohem Wassergehalt ist zudem festzustellen, dass Ethanol keinen Effekt auf die Angriffstiefe hat. Bei niedrigem Wassergehalt wird der Haupteffekt des Ethanols verstärkt.



**Bild 72: Veränderung von Haupteffekten infolge Wechselwirkungen auf das Qualitätsmerkmal Angriffstiefe**

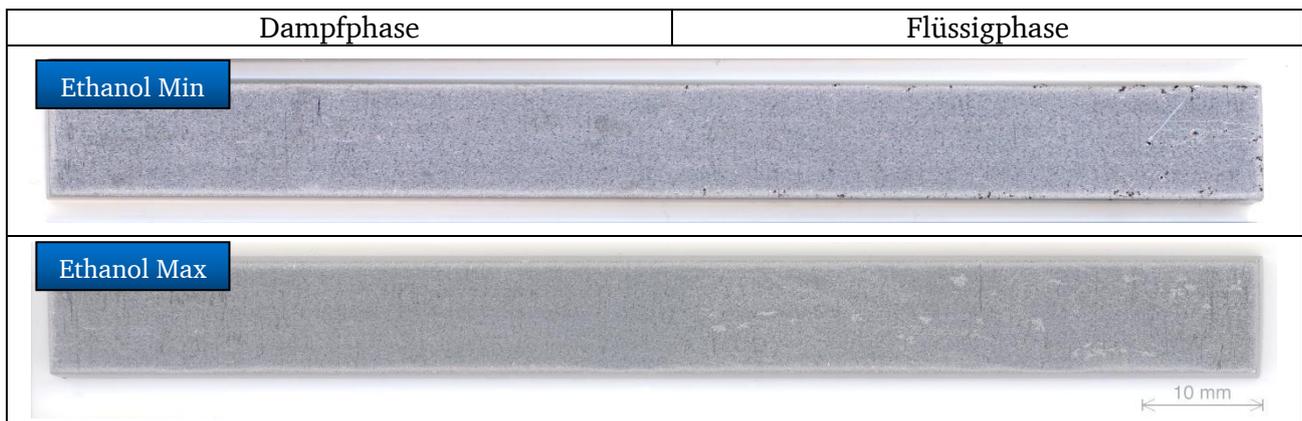
Die Anwendung einer ANOVA bestätigt die beobachteten Effekte. Sowohl die Haupteffekte von Ethanol und Wasser als auch deren Interaktion miteinander sind als statistisch hochsignifikant einzustufen. Trotz Elimination aller anderen Faktoren und Wechselwirkungen liegt der Fehler des Beschreibungsmodells bei 1,57 %.

## Zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse

### Einfluss Ethanol

Der Haupteffekt des Ethanols ist für alle Qualitätsmerkmale signifikant. Eine Erhöhung des Ethanolanteils von 10 % V/V auf 30 % V/V führt zu Angriffen mit größerer lateraler Ausdehnung und geringerer Angriffstiefe, Bild 74. Zudem ist die Angriffsdichte erheblich verringert, woraus auch ein geringerer Massenverlust resultiert. Ethanol zeigt eine deutliche Wechselwirkung mit Wasser. Mit

zunehmendem Ethanolgehalt hängen der Massenverlust, die Angriffsdichte und die Angriffstiefe maßgeblich vom Wassergehalt ab. Die Angriffstiefe wird sogar ausschließlich von dieser Wechselwirkung bestimmt. Diese Beobachtungen sind mit der Modellvorstellung von kolloidalen Strukturen im Kraftstoff erklärbar. Bei geringem Ethanolgehalt können hohe Wasseranteile nur als Microcluster mit großem Kolloidradius gelöst bzw. grob emulgiert werden. Insbesondere bei niedrigem Ethanolgehalt ist ferner eine ausgeprägte Interaktion mit Essigsäure hinsichtlich des Massenverlustes und der Angriffsdichte erkennbar. Im Zusammenhang mit Chlorid zeigt sich bei niedrigem Ethanolgehalt eine ausgeprägte Wechselwirkung auf die laterale Ausdehnung.



**Bild 73: Einfluss Ethanol auf die Angriffsdichte und laterale Ausdehnung, exemplarisch dargestellt**

### **Einfluss Wasser**

Wasser hat einen deutlich erkennbaren Einfluss auf alle vier Qualitätsmerkmale. Mit zunehmendem Wassergehalt erhöhen sich der Massenverlust, die laterale Ausdehnung der Angriffsstellen und die Angriffstiefe. Zudem zeigt sich eine Verringerung der Angriffsdichte. Signifikante Interaktionen sind sowohl mit Ethanol, mit Chlorid als auch mit Essigsäure zu beobachten. Bei niedrigem Wassergehalt im Kraftstoff hängt der Haupteffekt des Wassers auf den Massenverlust und die Angriffsdichte von der Konzentration an Essigsäure ab. Ebenfalls bei niedrigem Wassergehalt ist eine Interaktion mit Chlorid auf die laterale Ausdehnung zu beobachten. Bei niedriger Chloridkonzentration verringert sich die Wasser-induzierte laterale Ausdehnung auf den Wert Null.

### **Einfluss Chlorid**

Chlorid hat einen ausgeprägten und signifikanten Haupteffekt auf die laterale Ausdehnung der Angriffsstellen. Mit zunehmendem Chloridgehalt verringert sich die laterale Ausdehnung. Für die anderen Qualitätsmerkmale konnte kein signifikanter Haupteffekt des Chlorids nachgewiesen werden. Des Weiteren besteht eine signifikante Interaktion zwischen Wasser und Chlorid auf die laterale Ausdehnung der Angriffsstellen, wobei Chlorid den Haupteffekt des Wassers beeinflusst. Eine umgekehrte Wechselwirkung ist nicht zu beobachten.

### **Einfluss Essigsäure**

Essigsäure weist einen signifikanten Haupteffekt auf den Massenverlust auf. Mit zunehmender Konzentration an Essigsäure verringert sich der Massenverlust. Zudem ist ein geringfügiger Einfluss auf die Angriffsdichte zu dokumentieren. Auf die Angriffstiefe und die laterale Ausdehnung der Angriffsstellen ist kein signifikanter Haupteffekt festzustellen.

### 4.3.2 Kraftstoffanalysen

Es wurde deutlich, dass die Angriffstiefe maßgeblich von der Interaktion zwischen Ethanol und Wasser abhängt. Insbesondere bei niedrigem Ethanolgehalt und hohem Wasseranteil ist eine Zunahme der Angriffsdichte, der lateralen Ausdehnung sowie der Angriffstiefe zu beobachten, was auf eine hohe anodische Metallauflösungsrate zurückzuführen ist. Zur Klärung der Frage, welche kathodische Teilreaktionsform vorliegt (Wasserstofftyp / Sauerstofftyp), wurden sowohl der Wassergehalt als auch der  $\text{pH}_E$ -Wert vor Versuch sowie bei jedem Kraftstoffwechsel analysiert. Tabelle 22 stellt exemplarisch beide Werte vor Versuch und nach 14-tägiger Auslagerung gegenüber.

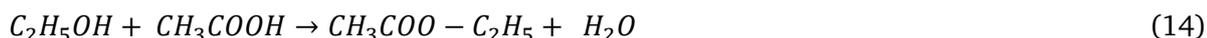
**Tabelle 20: Vergleich Wassergehalt und  $\text{pH}_E$ -Wert vor Versuch und nach 14-tägiger Auslagerung**

Wert	Vor Versuch	Nach 14-tägiger Auslagerung
Wasser [% m/m]	0,71	0,54
$\text{pH}_E$	6,01	7,30

Es zeigt sich, dass es zu einer Abnahme des Wassergehaltes von 0,71 % m/m auf 0,54 % m/m nach einer Auslagerungsdauer von 14 Tagen kommt. Ferner ist ein Anstieg des  $\text{pH}_E$ -Wertes von 6,01 auf 7,30 zu dokumentieren. Dieses Verhalten lässt auf den Sauerstoffkorrosionstyp schließen. Bei der kathodischen Teilreaktion wird Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) mit den aus der anodischen Metallaufklärung freigesetzten Elektronen ( $e^-$ ) zu Hydroxid-Ionen ( $\text{OH}^-$ ) reduziert, Gleichung 13.



Es wird demnach Wasser umgesetzt und der pH-Wert steigt an. Der erhöhte Wassergehalt von 0,71 % m/m vor Versuch (Sollwert 0,50 % m/m) ist möglicherweise auf die hygroskopischen Eigenschaften des Ethanols und der Essigsäure zurückzuführen. Bei der Herstellung des Prüfkraftstoffs und während der Messung ist ein atmosphärischer Wassereintrag nicht auszuschließen. Außerdem hat Ethanol einen Reinheitsgrad von >99,8 % V/V. Ein Wassereintrag von bis zu 0,2 % V/V ist realistisch. Ferner kommt es zu einer Veresterungsreaktion zwischen Ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) und Essigsäure ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) unter Bildung von Ethylacetat / Essigsäureethylester ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ) und Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ), Gleichung 14.



Die Reaktionsrate steigt mit zunehmender Temperatur. Mittels Ionenchromatografie (IC) wurde überprüft, inwiefern eine Veresterung im Kraftstoff während der Auslagerung bei 60 °C für 14 Tage stattfindet. Tabelle 21 stellt den Acetatgehalt nach Auslagerung für zwei verschiedene Kraftstoffformulierungen dar.

**Tabelle 21: Vergleich des Acetatgehaltes in Abhängigkeit des Ethanolgehaltes und des Wasseranteils**

Wert	E10, Essigsäure 5 mg/kg	E30, Essigsäure 15 mg/kg
Acetat [mg/l]	2,9	43,5

Bei niedrigem Ethanolgehalt (10 % V/V) und niedriger Konzentration an Essigsäure (5 mg/kg) wurde ein Acetatgehalt von 2,9 mg/l ermittelt. Bei hohem Ethanoanteil (30 % V/V) und hoher Essigsäurekonzentration (25 mg/kg) ist im Kraftstoff nach Auslagerung ein Acetatgehalt von 43,5 mg/l vorhanden. Bei Variation des Ethanolgehalts um den Faktor 3 und der Essigsäure um den Faktor 5 ergibt sich eine Zunahme des Acetatanteils in der Größenordnung von Faktor 15, was mit Gleichung 14 nicht abschließend erklärbar ist.

Es sind weitere Analysen zur Klärung des gemessenen Wasseranteils. Bei der kathodischen Teilreaktion wird Wasser umgesetzt und bei der temperaturgesteuerten Veresterungsreaktion zwischen Ethanol und Essigsäure wird Wasser abgespalten. Unklar ist, inwiefern sich beide Reaktionen überlagern.

#### 4.4 Kraftstoffkorrosion von Kupfer

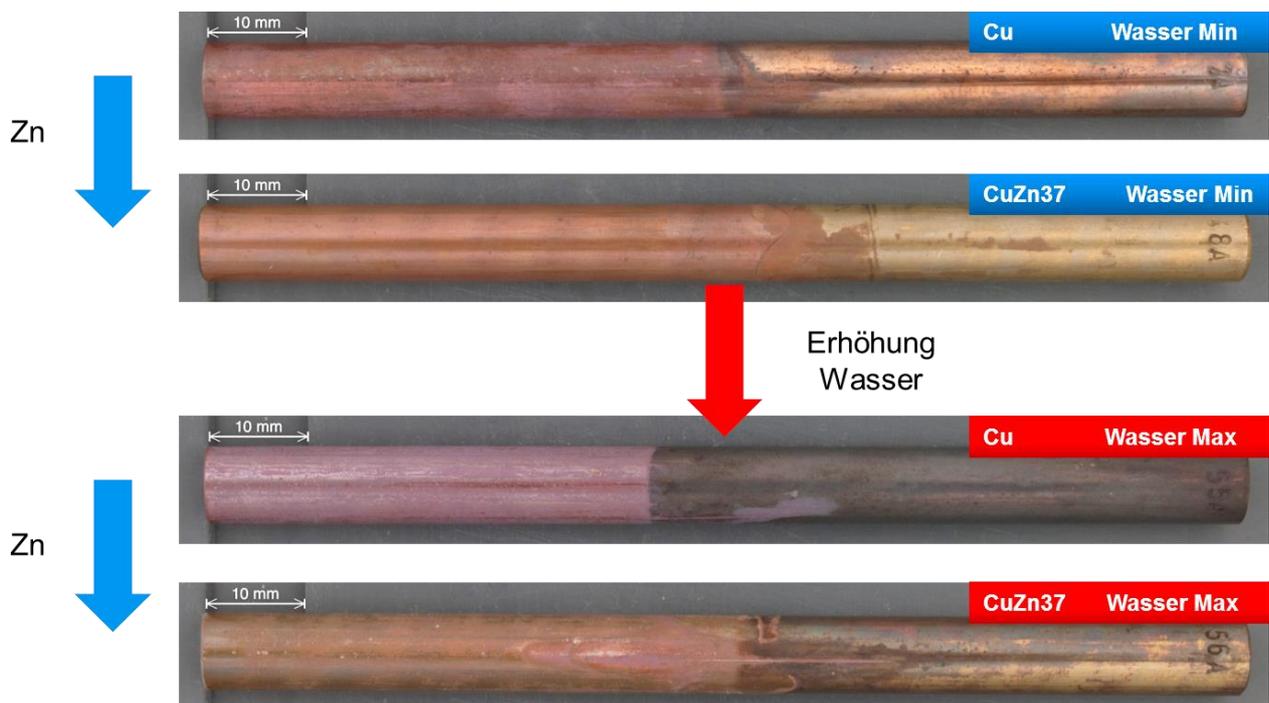
Kupferlegierungen finden in kraftstoffführenden Bauteilen im Automobilbereich derzeit unter anderem als Kolbenringe und als Lot an Fugestellen Anwendung. Wissenschaftlich unerforscht ist bislang die Interaktion von Kupferwerkstoffen und ethanolhaltigen Ottokraftstoffen. Deshalb wurde entschieden, im Rahmen dieses Forschungsvorhabens die beiden praxisrelevanten Kupferlegierungen Kupfer (Cu) und Messing (CuZn37) zu untersuchen.

Aus den Grundlagenuntersuchungen zum Einflussverhalten der Kraftstoffkomponenten wurde Wasser als maßgebliche Größe auf die Angriffsdichte und korrosionsmorphologische Struktur der Angriffsstellen identifiziert. Für die Auslagerungsversuche der beiden Kupferlegierungen wurde deshalb wieder der bereits aus den Versuchen mit Aluminium etablierte E50-Kraftstoff mit zwei verschiedenen Wassergehalten verwendet, Tabelle 22.

**Tabelle 22: Kraftstoffzusammensetzung für Auslagerungsversuche von Kupferlegierungen**

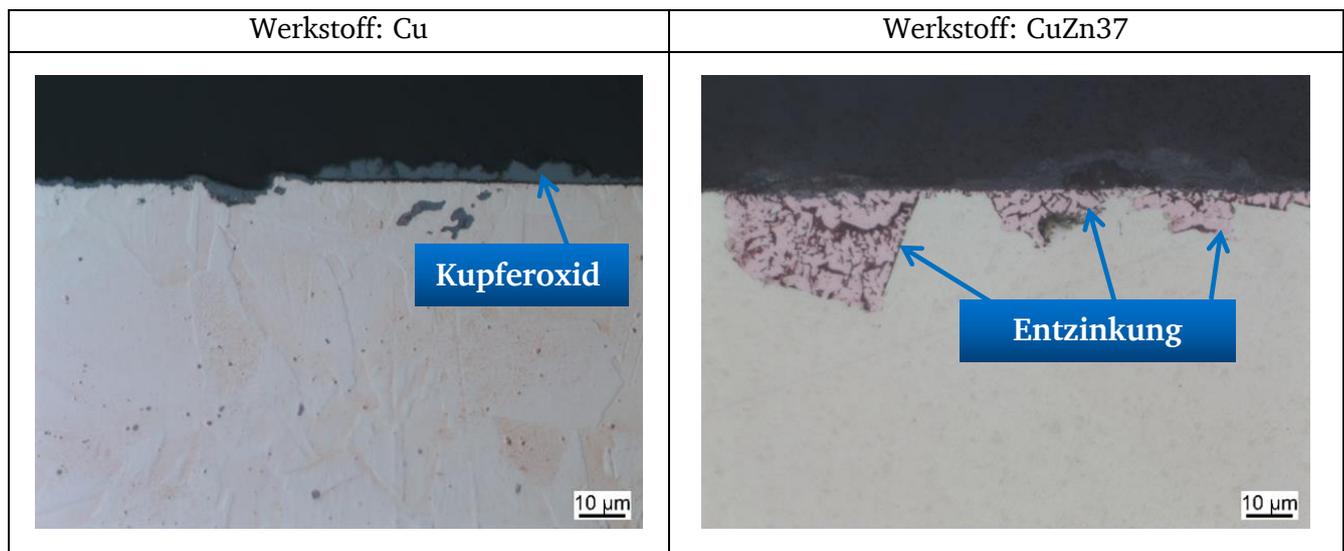
Einflussfaktor	Ethanol [% V/V]	Wasser [mg/kg]	Chlorid [mg/kg]	Essigsäure [mg/kg]
Min	50	10.000	20	30
Max	50	50.000	20	30

Die Begutachtung der Werkstoffproben nach Augenschein nach einer Versuchsdauer von 12 Wochen dokumentiert – unabhängig von der Legierungszusammensetzung und des Wasseranteils im Kraftstoff – eine Verfärbung insbesondere der Flüssigphase, Bild 74.



**Bild 74: Einfluss des Wassergehaltes an Kupfer und Messing**

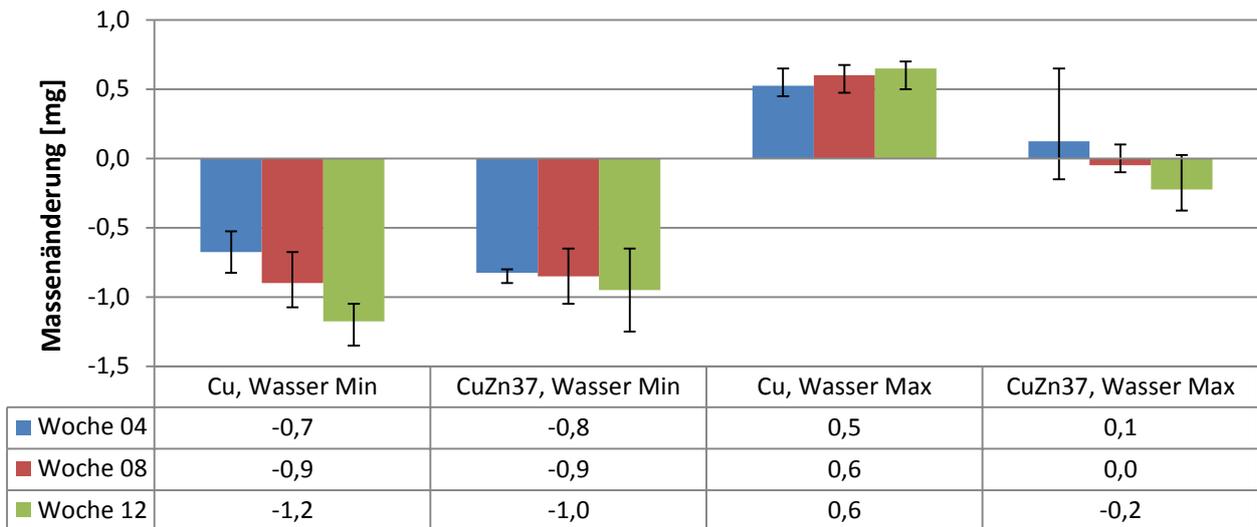
Dabei ist die Verfärbung des Kupferwerkstoffes im Vergleich zum Messing deutlich erhöht. Mit zunehmendem Wassergehalt kommt es zu einer Intensivierung der Verfärbung und zu einer Ausweitung auch auf die Dampfphase. Es sind flächige Veränderungen erkennbar. Dies bestätigen auch die Ergebnisse der gravimetrischen Analysen. Dargestellt sind die mittleren Massenänderungen aus jeweils 4 Proben sowie die Angabe der minimal und maximal gemessenen Werte des Probensatzes zu verschiedenen Versuchszeitpunkten und Wassergehalte. Negative Massenänderungen dokumentieren eine Massenabnahme, positive Werte zeigen eine Massenzunahme an. Bei niedriger Wasserkonzentration kommt es bei den Kupferproben zu einer kontinuierlichen Massenabnahme über die Versuchsdauer. Zudem zeigen sich innerhalb der vier Proben nur geringfügige Streuungen um den Mittelwert. Dieses Verhalten bestätigt einen flächigen metallischen Abtrag und deckt sich mit den Beobachtungen der fotografischen Dokumentation. Ein ähnliches Verhalten – bei niedriger Wasserkonzentration im Kraftstoff – ist auch für den Messingwerkstoff erkennbar, wobei sich offensichtlich ein von der Versuchsdauer unabhängiger Massenabtrag einstellt. Mit zunehmendem Wassergehalt zeigt Kupfer eine geringfügige Massenzunahme. Daraus kann eine Wechselwirkung des Wassers mit dem Werkstoff abgeleitet werden. Denkbar ist die Ausbildung einer stabilen oxidischen Deckschicht im Zusammenhang mit dem Wasser und dem damit verbundenen erhöhten Sauerstoffpartialdruck. Zu Klärung dieser Fragestellung wurden metallografische Untersuchungen durchgeführt. Mittels eines Querschliffes konnte die Bildung und Ablagerung von Kupferoxid auf der Probenoberfläche nachgewiesen werden, Bild 75 (links). Diese Ablagerungen sind flächig auf der Probenoberfläche verteilt. Kupferoxide sind zudem in Angriffsstellen mit Materialabtrag des Grundwerkstoffes vorzufinden.



**Bild 75: Ablagerung von Kupferoxid auf der Oberfläche des Kupferwerkstoffes (links) und Entzinkung des Messingwerkstoffes mit Wiederabscheidung von Kupfer an Korrosionsstellen (rechts)**

Beim Messingwerkstoff ist im Querschliff eine Entzinkung festzustellen, Bild 75 (rechts). Einer Entzinkung geht zunächst eine gemeinsame Auflösung des Kupfers und Zinkanteils im Messing voraus. Darauf folgend kommt es zu einer Wiederabscheidung von Kupfer in Form einer schwerlöslichen Kupfersalzphase. Die im Querschliff erkennbare Entzinkung bevorzugt entlang von Korngrenzen ist auf die kubisch-raumzentrierte  $\beta$ -Phase des Mischgefüges zurückzuführen [51]. Diese liegt ab einem Zinkanteil von 37 % im Messing vor.

Die Metallauflösung und Wiederabscheidung des Kupfers äußert sich in einer nur sehr geringfügigen Massenänderung im Bereich der Messunsicherheit der Waage ( $\pm 0,2$  mg), Bild 76.



**Bild 76: Gravimetrische Dokumentation der Kupfer- und Messingproben nach verschiedener Auslagerungsdauer und in Abhängigkeit des Wassergehalts**

#### 4.5 Kraftstoffbeständigkeit technisch relevanter Beschichtungssysteme

Zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit werden Tanks und kraftstoffführende Bauteile beschichtet. In Anlehnung an die bisher untersuchten Werkstoffe wurden technisch relevante Beschichtungen identifiziert. Für Aluminiumwerkstoffe handelt es sich um Eloxalschichten sowie um chemisch Nickel-Schichten. Niedrig legierte Stähle werden vorwiegend feuerverzinkt / feueraluminiert oder erhalten ebenfalls eine chemisch Nickel-Schicht. Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurde deshalb entschieden, exemplarisch genannte Werkstoffverbunde hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit in ethanolhaltigen Ottokraftstoffen zu untersuchen. Es ist nicht Gegenstand der Untersuchung eine abschließende Bewertung der jeweiligen Beschichtungen zu geben. Dazu bedarf es zusätzlicher Versuche und weiterführender metallografischer Analysen.

**Tabelle 23: Versuchsmatrix zur Untersuchung der Beständigkeit relevanter Beschichtungen**

Werkstoff		Kraftstoff				Dauer [Wochen]
Grundwerkstoff	Beschichtung	Ethanol [% V/V]	Wasser [mg/kg]	Chlorid [mg/kg]	Essigsäure [mg/kg]	
EN AW-1050A	Technisch eloxiert	50	10.000	20	30	12
		50	50.000	20	30	12
EN AW-1050A	Chemisch Nickel	50	10.000	20	30	12
		50	50.000	20	30	12
DX53D	Feuerverzinkt	50	10.000	20	30	12
		50	50.000	20	30	12
DX53D	Feuer-aluminiert	50	10.000	20	30	12
		50	50.000	20	30	12
DD13	Chemisch Nickel	50	10.000	20	30	12
		50	50.000	20	30	12

Da sich Wasser als ein entscheidender Faktor für das Korrosionsverhalten in Kraftstoffen herausgestellt hat, wird für die Versuche diese Größe auf zwei Stufen variiert, Tabelle 23. Auf minimaler

Stufeneinstellung enthält der Kraftstoff einen Wasseranteil von 10.000 mg/kg, auf maximaler Stufe wurde ein Wassergehalt von 50.000 mg/kg festgelegt. Die Bestandteile Ethanol (50 % V/V), Chlorid (20 mg/kg) und Essigsäure (30 mg/kg) sind bei allen Versuchen gleich. Als fossiler Referenzkraftstoff wurde erneut der vereinfachte Prüfkraftstoff Fuel C gemäß ASTM D 471 gewählt.

#### 4.5.1 Materialbeständigkeit von eloxiertem Aluminium

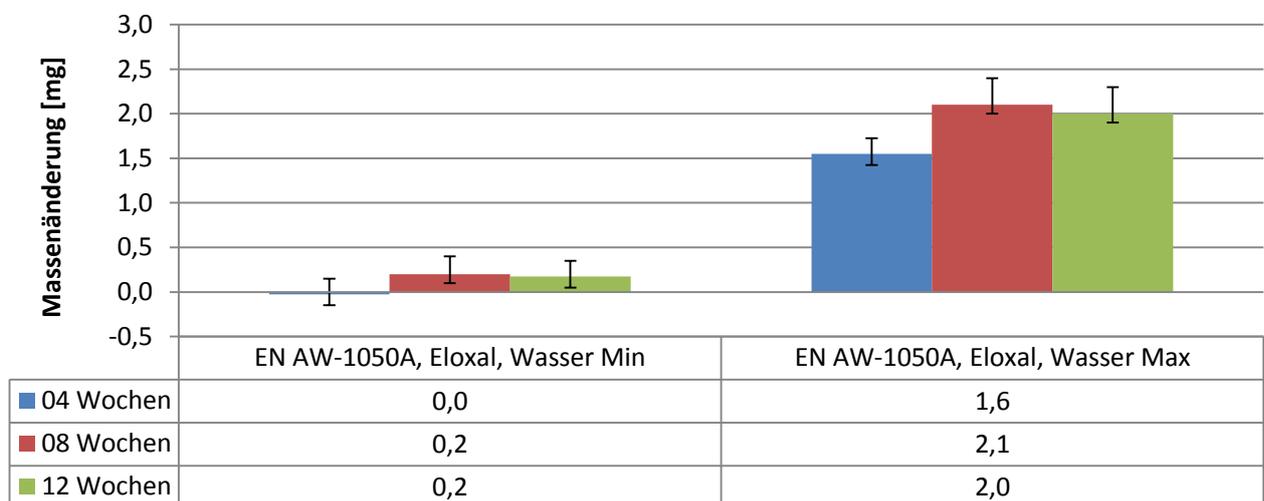
Ein vielseitiges Oberflächenbehandlungsverfahren für Aluminium stellt die anodische Oxidation dar. Mittels des Eloxal-Verfahrens (elektrolytisch oxidiertes Aluminium) wird eine verhältnismäßig dicke und dichte Oxidschicht künstlich erzeugt. Nach einer Vorbehandlung (Beizen und Dekapieren) wird Aluminium elektrolytisch als Anode aufgelöst. Die Aluminium-Ionen reagieren mit dem sich im Elektrolyten befindenden Wasser zu Aluminiumoxid und Wasserstoff.

Eloxalschichten zeichnen sich durch gute Hafteigenschaften, einen gleichmäßigen Aufbau sowie eine hohe Härte (bis zu 600 HV beim Harteloxieren) und damit eine gute Verschleißbeständigkeit aus. Im pH-Bereich von 5 bis 8 ist generell von einer guten Korrosionsbeständigkeit auszugehen. Die Herstellung von Eloxalschichten ist kostengünstig. Die toxische Unbedenklichkeit ermöglicht zudem einen Einsatz im Lebensmittelbereich. [18]

Da intermetallische Phasen bzw. Einschlüsse einen Einfluss auf das Oxidschichtwachstum haben und zu Fehlstellen der Schicht führen können, wurde für die Versuche Reinaluminium EN AW-1050A als Grundwerkstoff gewählt. Dadurch werden überlagerte Effekte durch Schichtfehlstellen bei den Beständigkeitsuntersuchungen in Kraftstoffen reduziert.

#### Versuchsergebnisse

Bei geringem Wassergehalt (Min) im Kraftstoff ist eine sehr geringfügige Massenzunahme im Bereich der Messunsicherheit zu dokumentieren, Bild 77.



**Bild 77: Massenänderung EN AW-1050A technisch eloxiert in Abhängigkeit des Wassergehaltes**

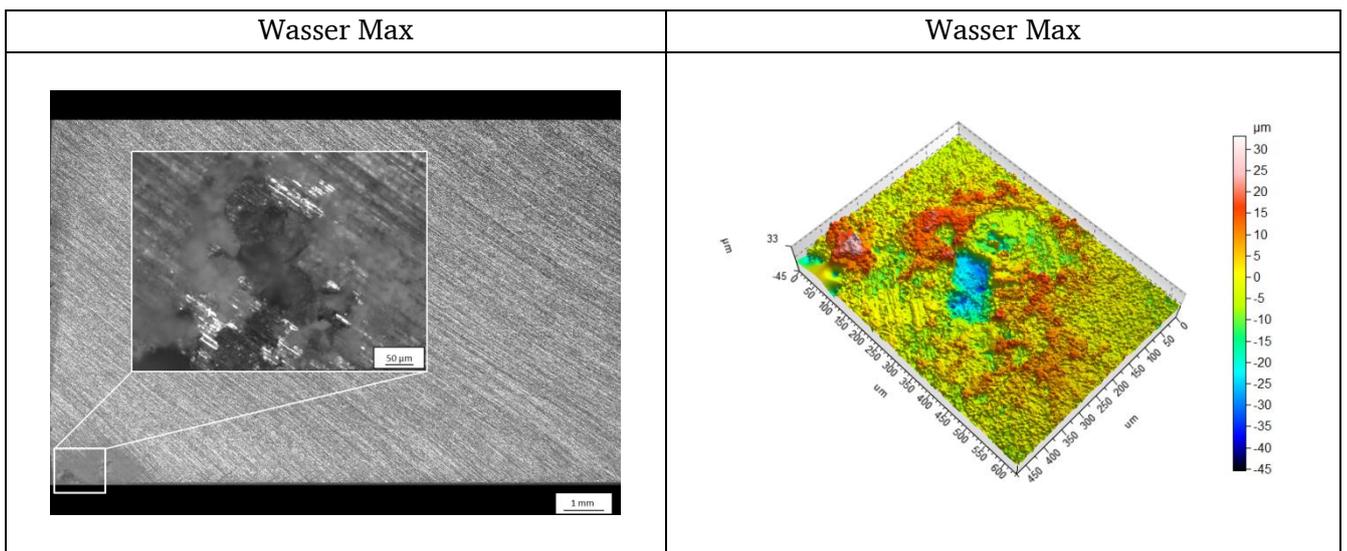
Die im Kraftstoff mit hohem Wasseranteil (Max) ausgelagerten Proben weisen eine Massenzunahme von im Mittel 2,0 mg nach einer Versuchsdauer von 12 Wochen auf. Bereits nach einer vierwöchigen Auslagerungsdauer ist eine Massenzunahme von 1,6 mg ermittelt worden.

Die geringfügigen Massenzunahmen sind möglicherweise auf Ablagerungen zurückzuführen. Die Probendokumentation nach Augenschein zeigt bei keiner der Proben eine Verfärbung, Bild 78.

Wo	H <sub>2</sub> O	Flüssigphase	Dampfphase
00	Min		
12	Min		
00	Max		
12	Max		

**Bild 78: Fotodokumentation EN AW-1050A technisch eloxiert in Abhängigkeit des Wassergehaltes**

Zur Klärung der Massenzunahme wurden deshalb mikroskopische Aufnahmen und Topografien der Oberfläche erstellt. Bild 79 dokumentiert exemplarisch die jeweilige Flüssigphase der Proben bei den zwei Wassergehalten. Bei niedrigem Wasseranteil sind vereinzelt im Bereich der Probenkante Ablagerungen erkennbar. Bei hohem Wasseranteil sind lokale Angriffe der Eloxalschicht und des Grundwerkstoffes zu erkennen. Die maximalen Angriffstiefen liegen bei 35  $\mu\text{m}$ . Im Bereich um den Angriff sind Ablagerungen von Korrosionsprodukten erkennbar.



**Bild 79: Mikroskopische Darstellung der eloxierten Proben in Abhängigkeit des Wassergehaltes**

Die Beständigkeit der Eloxalschicht hängt maßgeblich vom Wassergehalt ab. Mit zunehmendem Wassergehalt zeigen sich vereinzelt lokale Korrosionsangriffe. Weiterführende Untersuchungen müssen klären, inwiefern ein Auflösen der Schicht im Zusammenhang mit dem Wasseranteil und damit auch

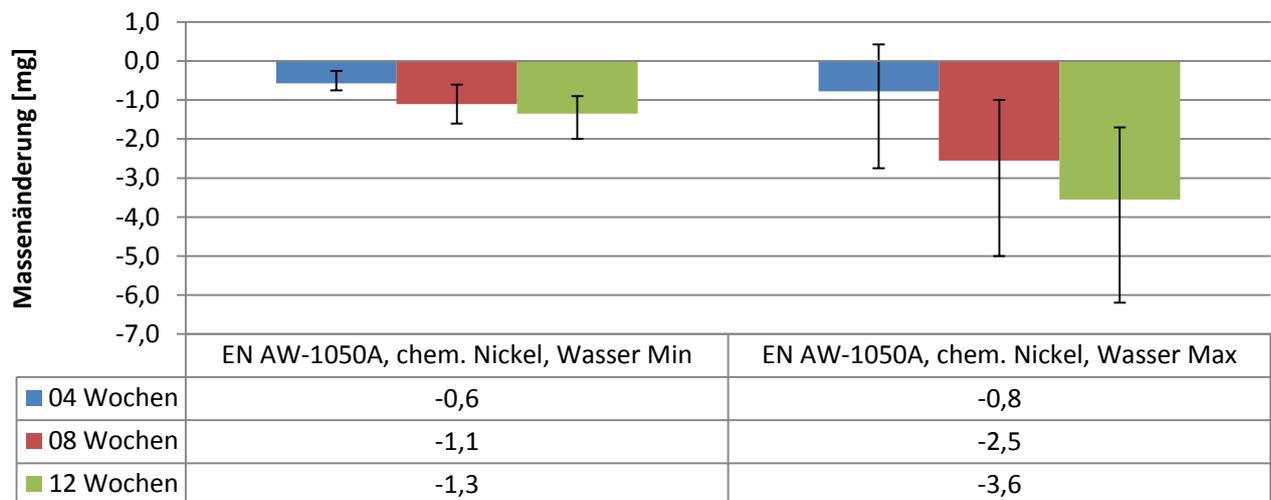
der lokalen Chloridkonzentration steht. In den Grundlagenversuchen zu den kraftstoffseitigen Einflussfaktoren am Beispiel der Werkstoffs EN AW-1050A wurde deutlich, dass der Haupteffekt von Wasser in Interaktion mit einem Chloridgehalt von 20 mg/kg vergrößert wird. Dieses Verhalten bestätigt sich auch im Zusammenhang mit der Eloxalschicht.

#### 4.5.2 Materialbeständigkeit von chemisch Nickel-Schichten

Bei Auftrag von chemisch Nickel-Beschichtungen handelt es sich um ein galvanisches außenstromloses Abscheidungsverfahren. Der Überzug wird dabei autokatalytisch mittels eines Reduktionsmittels abgeschieden. Im Elektrolyten befinden sich u.a. die Nickel-Ionen sowie ein Reduktionsmittel (Natriumhypophosphit). In wässrigen Medien sind mit chemisch Nickel überzogene Bauteile bei pH-Werten größer pH 3 korrosionsbeständig, sofern die Schicht dicht aufgetragen wurde. Für die im Rahmen der Untersuchungen verwendeten Proben wurde eine Cr(VI)-freie chemisch Nickel-Schicht mit einer Schichtdicke von 8  $\mu\text{m}$  aufgetragen.

##### Versuchsergebnisse für Grundwerkstoff EN AW-1050A

Bei beiden Wassergehalten ist eine über die Versuchsdauer lineare Massenabnahme zu beobachten, Bild 80. Die im Kraftstoff mit niedrigem Wasseranteil ausgelagerten Proben weisen einen Massenverlust von -1,3 mg nach einer Versuchsdauer von 12 Wochen auf. Im Vergleich dazu kommt es bei hohem Wasseranteil zu einem deutlich größeren Massenverlust von -3,6 mg nach gleicher Auslagerungsdauer.



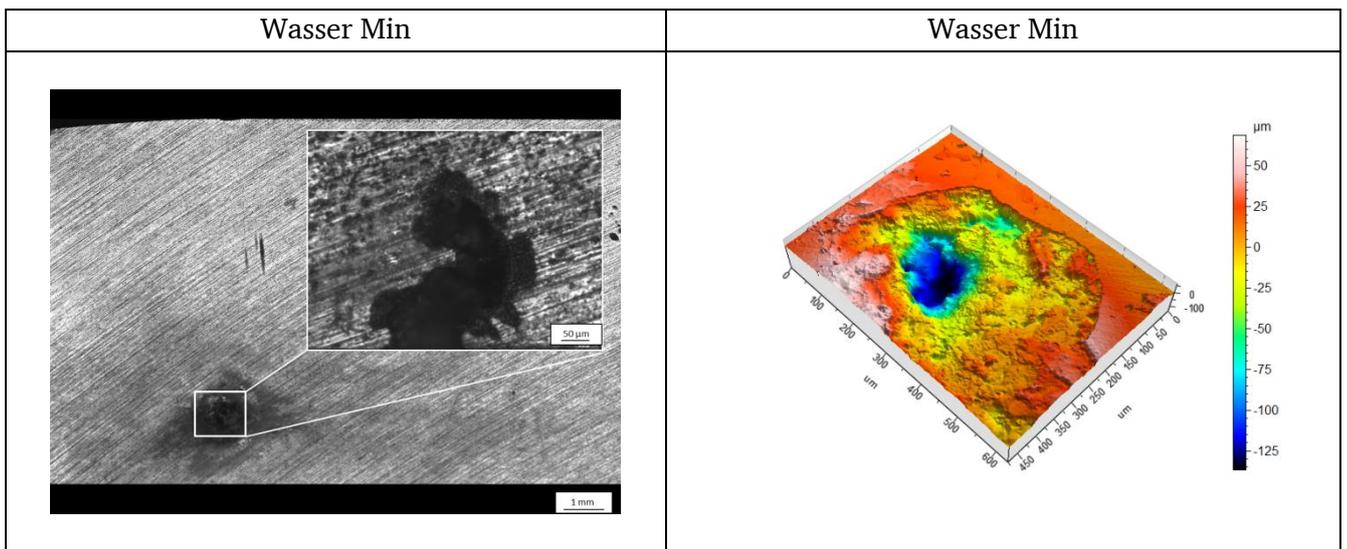
**Bild 80: Massenänderung EN AW-1050A chem. Nickel in Abhängigkeit des Wassergehaltes**

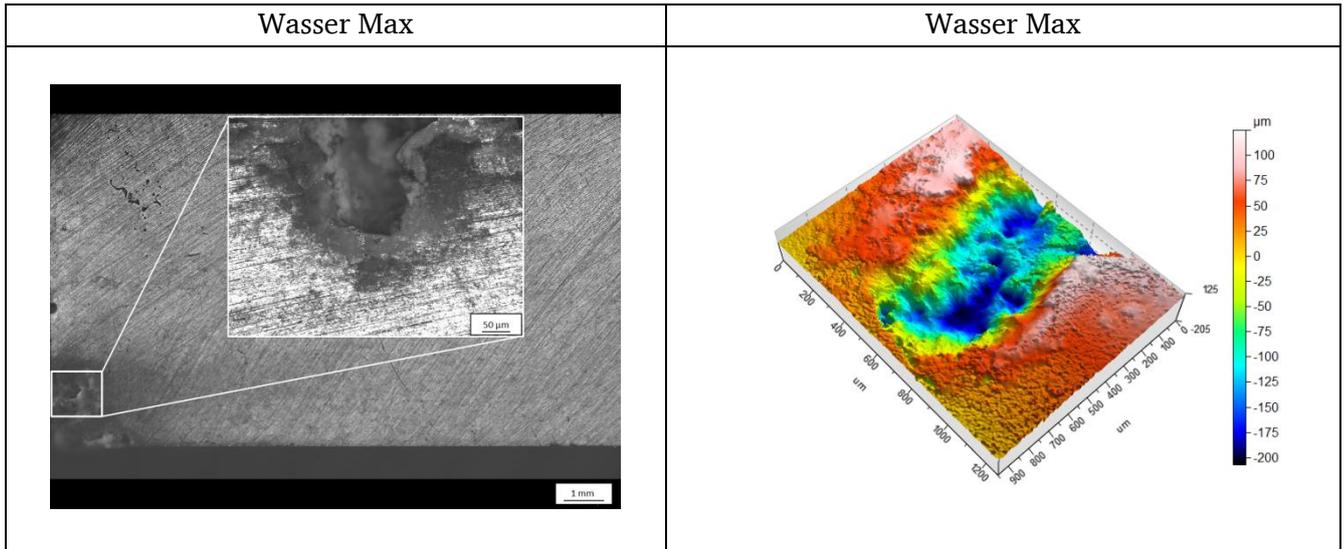
Die Probendokumentation nach Augenschein nach 12-wöchiger Auslagerung dokumentiert für beide Wassergehalte eine geringfügige bräunliche Verfärbung beider Phasen, Bild 81. Vereinzelt finden sich für die mit niedrigem Wasseranteil ausgelagerten Proben punktförmige weiße Stellen. Im Vergleich dazu ist bei hohem Wassergehalt im Kraftstoff im Bereich der Flüssigphase lokal eine weiße Verfärbung mit deutlich größerer lateraler Ausdehnung erkennbar.

Wo	H <sub>2</sub> O	Flüssigphase	Dampfphase
00	Min		
12	Min		
00	Max		
12	Max		

**Bild 81: Fotodokumentation EN AW-1050A chem. Nickel in Abhängigkeit des Wassergehaltes**

Die mikroskopische Begutachtung der genannten weiß erscheinenden Bereiche zeigt, dass es sich dabei um einen lokalen korrosiven Angriff handelt, Bild 82. Die maximalen Angriffstiefen betragen für beide Wassergehalte bis zu 150  $\mu\text{m}$  und liegen damit in etwa gleicher Größenordnung. Bei hohem Wasseranteil ist eine größere laterale Ausdehnung des Angriffs erkennbar. Dies korreliert mit der erhöhten Massenabnahme dieser Proben.



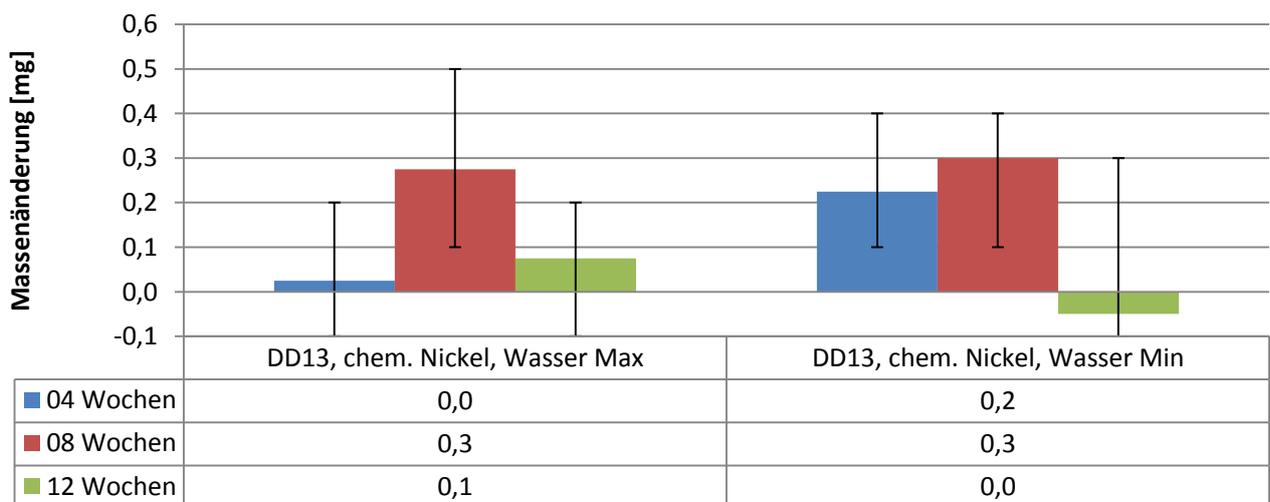


**Bild 82: Mikroskopische Darstellung der EN AW-1050A chem. Nickel Proben in Abhängigkeit des Wassergehaltes**

Abschließend ist festzustellen, dass es - unabhängig vom Wassergehalt - zu einem lokalen Angriff sowohl der Nickel-Schicht als auch des Grundwerkstoffes kommt. Die erheblichen Lochtiefen deuten auf einen hohen Massenumsatz und damit auf hohe Korrosionsstromdichten hin. Da es nur vereinzelt zu Angriffen der Schicht kommt, bietet die restliche funktionsfähige edlere Schicht eine große Kathodenfläche. Bei gleichen anodischen und kathodischen Strömen sind dann die anodischen Stromdichten sehr hoch und führen entsprechend zu einer hohen Metallauflösungsrate.

### Versuchsergebnisse für Grundwerkstoff DD13

Neben Aluminium wurde auch ein Stahl mit chemisch Nickel beschichtet. Bei dem Grundwerkstoff handelt es sich um den Tiefziehstahl DD13 gemäß DIN EN 10111 (Werkstoffnummer 1.0335), welcher sich durch eine sehr hohe Umformbarkeit auszeichnet und damit auch Anwendung im Automobilbau findet. Im Vergleich zum Aluminiumgrundwerkstoff sind für den Stahl DD13 sehr geringfügige Massenzunahmen im Bereich der Messunsicherheit zu dokumentieren, Bild 83.



**Bild 83: Massenänderung DD13 chem. Nickel in Abhängigkeit des Wassergehaltes**

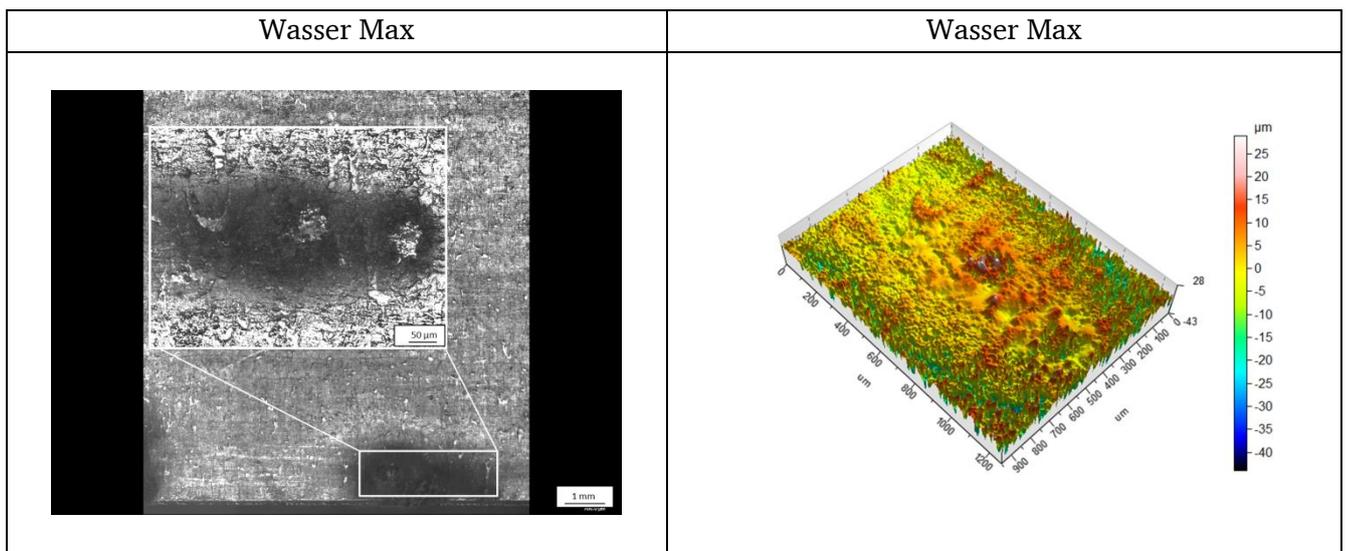
Die Probenbegutachtung nach Augenschein ergibt bei beiden Wassergehalten im Kraftstoff eine geringfügige bräunliche Verfärbung beider Phasen, wobei diese bei dem hohem Wasseranteil intensiver

ausgeprägt ist, Bild 84. Ferner ist bei hohem Wasseranteil in der Flüssigphase ein lokaler Korrosionsangriff mit Ablagerung von rot-braunen Korrosionsprodukten erkennbar.

Wo	H <sub>2</sub> O	Flüssigphase	Dampfphase
00	Min		
12	Min		
00	Max		
12	Max		

**Bild 84: Fotodokumentation DD13 chem. Nickel in Abhängigkeit des Wassergehaltes**

Anhand der mikroskopischen Aufnahme bestätigen sich diese Beobachtungen. Bei niedrigem Wassergehalt ist keine Korrosion erkennbar, Bild 85. Die sehr geringfügige Massenzunahme steht im Zusammenhang mit der Verfärbung des Grundwerkstoffes. Bei hohem Wassergehalt ist ein korrosiver Angriff erkennbar. In der topografischen Darstellung werden die Ablagerungen der Korrosionsprodukte deutlich. Aufgrund des rot-braunen Farbtons ist von einer Bildung von Eisenoxiden auszugehen.



**Bild 85: Mikroskopische Darstellung der DD13 chem. Nickel Proben in Abhängigkeit des Wassergehaltes**

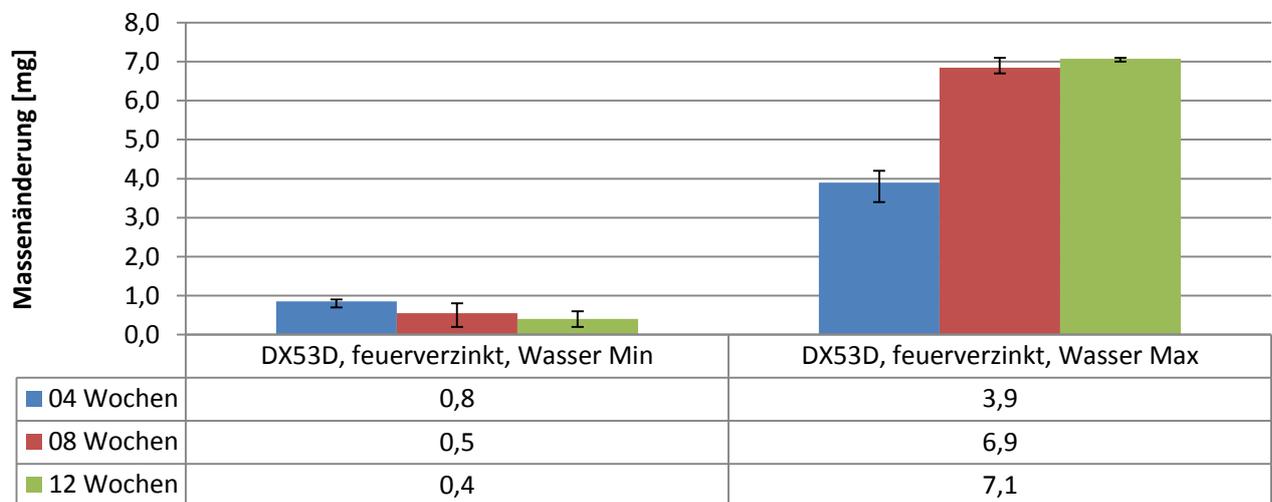
Es wird deutlich, dass die Beständigkeit der Beschichtung vom Wassergehalt im Kraftstoff abhängt. Bei hohem Wassergehalt kommt es zur lokalen Zerstörung der Schicht und zu einem metallauflösenden Angriff des Grundwerkstoffes.

#### 4.5.3 Materialbeständigkeit von feuerverzinktem Stahl

Beim Feuerverzinken scheidet sich auf dem Grundwerkstoff beim Eintauchen in ein erhitztes Zinkbad eine fest anhaftende Zinkschicht als Überzug ab. Der Korrosionsschutz des Substrats besteht in der bevorzugten anodischen Auflösung des Zinks. Die verwendeten verzinkten Proben haben eine Schichtdicke von 5 bis 10  $\mu\text{m}$ . Bei dem Grundwerkstoff handelt es sich um DX53D (Werkstoffnummer 1.0226) gemäß DIN EN 10346.

#### Versuchsergebnisse

Die Auswertung der gravimetrischen Analyse ergibt für beide Wassergehalte eine Massenzunahme, Bild 86. Bei hohem Wasseranteil ist diese jedoch erheblich höher. Die mittlere Massenzunahme für diese Proben nach einer Auslagerungsdauer von 12 Wochen beträgt 7,1 mg.



**Bild 86: Massenänderung DX53D feuerverzinkt in Abhängigkeit des Wassergehaltes**

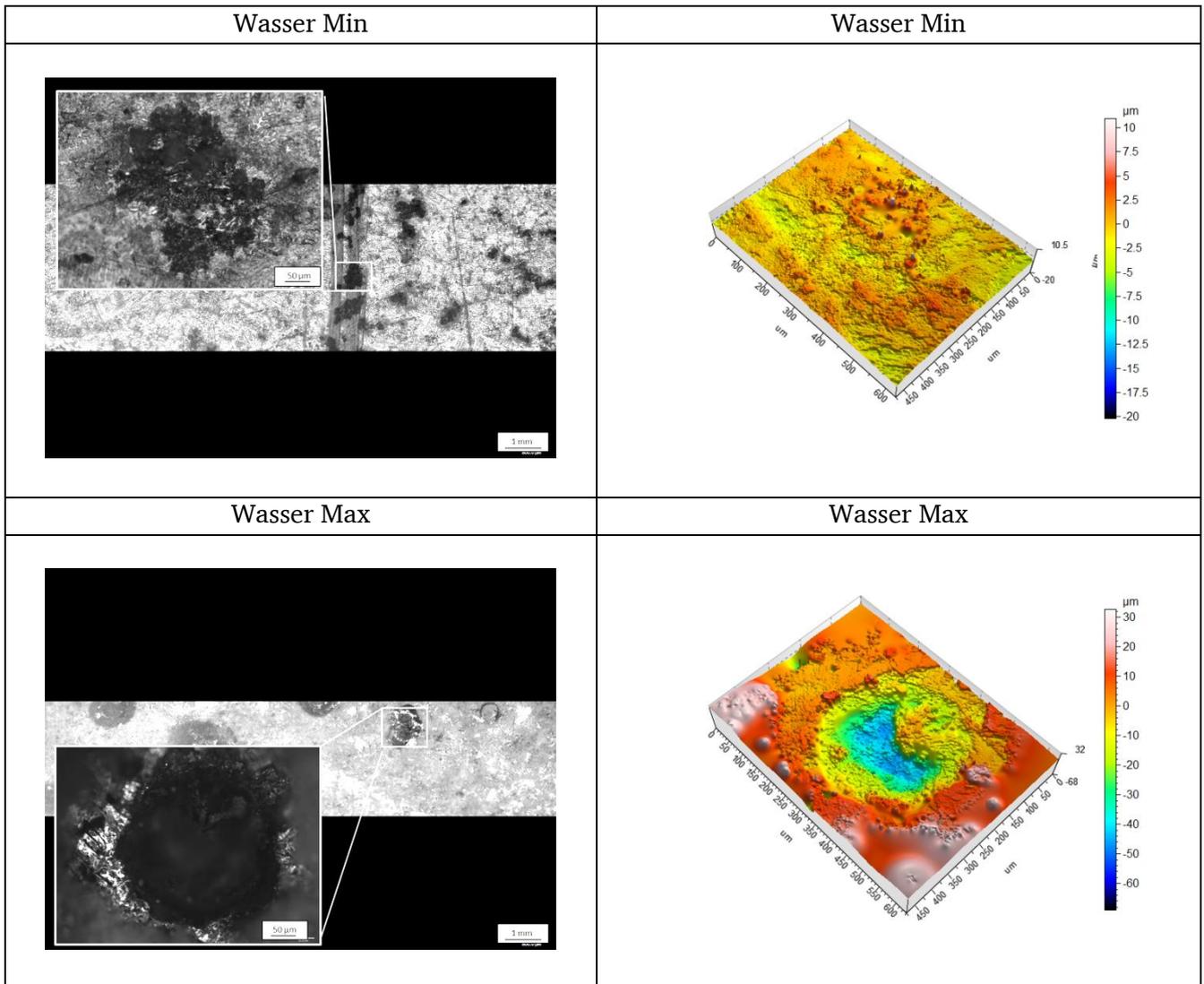
Sowohl bei niedrigem als auch bei hohem Wassergehalt kommt es in der Flüssigphase zu einem Angriff der Schicht, Bild 87. Der Angriff ist bei niedrigem Wassergehalt feiner verteilt und die Angriffsstellen weisen eine geringfügigere laterale Ausdehnung auf im Vergleich zu den im Kraftstoff mit hohem Wassergehalt ausgelagerten Proben. Zudem sind bei niedrigem Wasseranteil keine rot-braunen Korrosionsprodukte erkennbar, die auf einen Angriff des Grundwerkstoffes hindeuten. Dies ist jedoch bei hohem Wasseranteil zu beobachten.

Wo	H <sub>2</sub> O	Flüssigphase	Dampfphase
00	Min		
12	Min		

00	Max	
12	Max	

**Bild 87: Fotodokumentation DX53D feuerverzinkt in Abhängigkeit des Wassergehaltes**

Die mikroskopische Betrachtung der Angriffsstellen bestätigt diese Beobachtungen. Bei niedrigem Wassergehalt sind geringfügige Vertiefungen von bis zu  $5\ \mu\text{m}$  erkennbar, Bild 88. Der Schichtangriff in Tiefenrichtung reicht damit nicht bis zum Grundwerkstoff vor. Bei hohem Wassergehalt werden Angriffstiefen von  $40\ \mu\text{m}$  deutlich. Außerdem sind Ablagerungen von Korrosionsprodukten vorhanden. Dabei handelt es sich um rot-braune Eisenoxide infolge Korrosion des Grundwerkstoffes.



**Bild 88: Mikroskopische Darstellung der DX53D feuerverzinkten Proben in Abhängigkeit des Wassergehaltes**

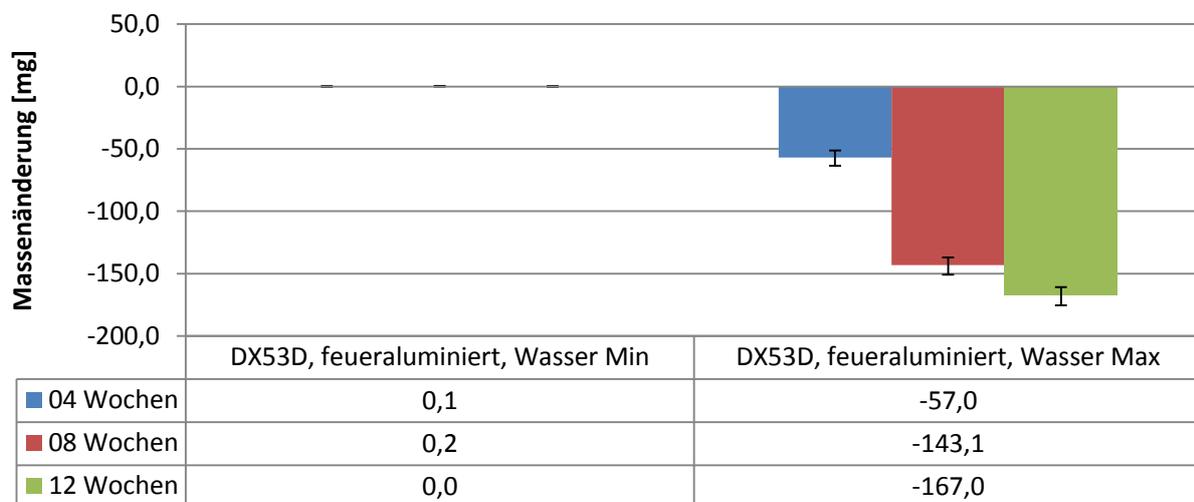
Zusammenfassend ist festzuhalten, dass bei beiden Wassergehalten ein Angriff der Feuerverzinkung vorliegt. Mit zunehmendem Wassergehalt kommt es bei gleicher Auslagerungsdauer zu einer deutlich höheren Auflösungsrate der Schicht bis hin zum Grundwerkstoff. Da die Schichtauflösung lokal vorliegt, ist bei Freilegung des Grundwerkstoffes von hohen Angriffstiefen auszugehen. Die beobachteten Massenzunahmen stehen in Zusammenhang mit Ablagerungen der aufgelösten Schicht. Die deutlich größere Massenzunahme bei hohem Wasseranteil ist auf die Ablagerung von Eisenoxiden zurückzuführen.

#### 4.5.4 Materialbeständigkeit von feueraluminiertem Stahl

Beim Feueraluminieren handelt es sich wie beim Feuerverzinken um ein Schmelztauchverfahren. Der Korrosionsschutz besteht in der bevorzugten anodischen Auflösung des Aluminiums. Vorteile gegenüber dem Feuerverzinken sind vor allem in der höheren thermischen Belastbarkeit zu finden. Die Schichtdicke beträgt 6-10  $\mu\text{m}$  und ist aus AlSi (AS060). Bei dem Grundwerkstoff handelt es sich um den Stahl DX53D (Werkstoffnummer 1.0226) gemäß DIN EN 10346.

##### Versuchsergebnisse

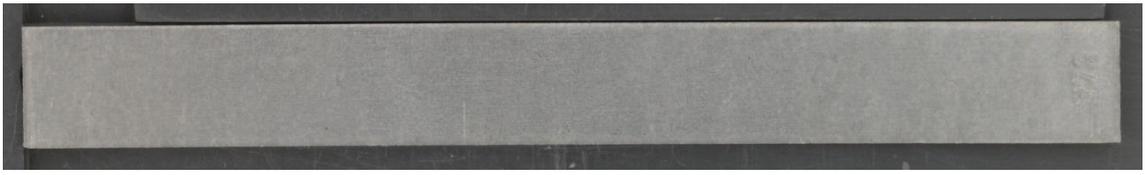
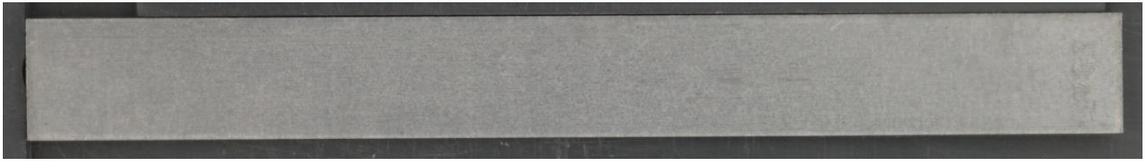
Bei niedrigem Wassergehalt ist keine Massenänderung während der Auslagerung erkennbar, Bild 89. Die im Kraftstoff mit hohem Wasseranteil ausgelagerten feueraluminierten Proben weisen jedoch einen erheblichen Massenverlust auf. Bereits nach einer Auslagerungsdauer von 4 Wochen ist ein mittlerer Massenverlust von -57,0 mg zu beobachten. Diese erhöht sich auf -167,0 mg nach 12 Wochen.



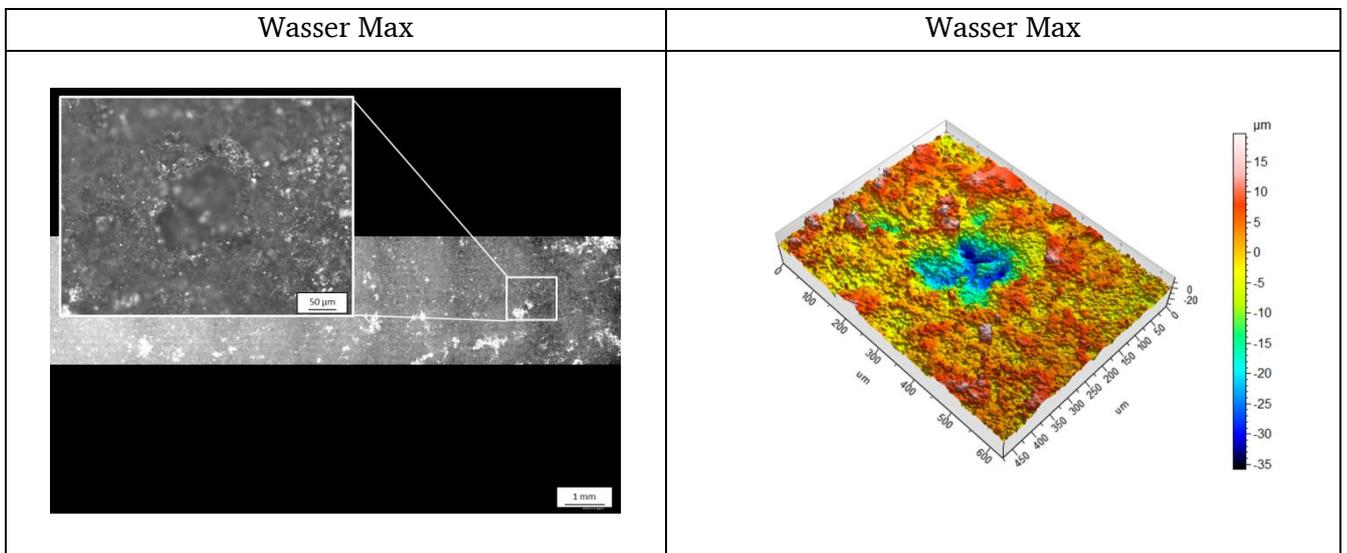
**Bild 89: Massenänderung DX53D feueraluminiert in Abhängigkeit des Wassergehaltes**

Bei niedrigem Wasseranteil sind weder Verfärbungen noch Korrosionsangriffe erkennbar, Bild 90. Bei hohem Wasseranteil zeigt sich ein erheblicher flächiger Korrosionsangriff in der Flüssigphase. In der Dampfphase ist ein lokaler Angriff zu dokumentieren.

Die mikroskopische Auswertung bestätigt den Befund. Bei niedrigem Wassergehalt findet nur eine geringfügige Korrosion statt, Bild 91. Die im Kraftstoff mit hohem Wasseranteil ausgelagerten Proben weisen einen deutlichen Angriff und Bildung von Korrosionsprodukten auf. Die Angriffstiefen betragen bis zu 30  $\mu\text{m}$ . Verglichen mit dem feuerverzinktem Stahl sind die Werte deutlich niedriger, was auf die flächigere Korrosion und die damit niedrigeren Korrosionsstromdichten an der Anode zurückzuführen ist.

Wo	H <sub>2</sub> O	Flüssigphase	Dampfphase
00	Min		
12	Min		
00	Max		
12	Max		

**Bild 90: Fotodokumentation DX53D feueraluminiert in Abhängigkeit des Wassergehaltes**



**Bild 91: Mikroskopische Darstellung der DX53D feueraluminierten Proben in Abhängigkeit des Wassergehaltes**

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die feueraluminierten Proben bei niedrigem Wasseranteil eine hohe Korrosionsbeständigkeit der Schicht aufweisen. Bei hohem Wasseranteil kommt es jedoch zu einer vollständigen Auflösung der Schicht insbesondere in der Flüssigphase. Infolge dessen führt dies zu einem flächigen Korrosionsangriff des nicht passiven Grundwerkstoffes.

## 4.6 Korrosionsverhalten in Feldkraftstoffen

Für die grundlagenorientierten Untersuchungen zu kraftstoffseitigen und werkstoffseitigen Einflussfaktoren auf das Korrosionsverhalten wurden vereinfachte und definierte Prüfkraftstoffe verwendet. Es stellt sich die Frage, wie sich metallische Werkstoffe in handelsüblichen Feldkraftstoffen verhalten. Diese bestehen aus einer Vielzahl an Kohlenwasserstoffen und sind zudem additiviert. Feldkraftstoffe müssen den Anforderungen der jeweiligen nationalen Kraftstoffnormen genügen. Darüber hinaus ist die Zugabe an Additiven zulässig und muss von den Herstellern nicht im Detail angegeben werden. Aus Sicht der Korrosion sind insbesondere Metalldeaktivatoren und Korrosionsinhibitoren relevant. Aufgrund der erhöhten korrosiven Wirkung von ethanolhaltigen Kraftstoffen liegen Studien und Empfehlungen für die Zugabe an Korrosionsinhibitoren vor [50].

Im Rahmen des Forschungsvorhabens werden Materialverträglichkeitsversuche in Feldkraftstoffen durchgeführt. Aufgrund der Relevanz von ethanolhaltigen Ottokraftstoffen werden Versuche sowohl in Standardkraftstoffen mit niedrigem Ethanolgehalt als auch in ausgewählten Ethanolkraftstoffen wie E85 und E100 durchgeführt. Die Versuche fanden in Zusammenarbeit mit der brasilianischen Forschungsstelle INT statt. Ziel der Untersuchungen war es, einen Überblick über die generelle Korrosionsbeständigkeit technisch relevanter Legierungen in Feldkraftstoffen zu geben. Das Bauteilverhalten kann damit nicht abgebildet werden.

### 4.6.1 Auslagerungsversuche in europäischen Feldkraftstoffen

Die Auslagerung in europäischen Kraftstoffen fand mit den Standard-Ottokraftstoffen E5 und E10 (gemäß DIN EN 228) sowie dem Ethanolkraftstoff E85 (gemäß DIN EN 51625) statt. Aufgrund des niedrigen Ethanolgehaltes ist von einer hohen Korrosionsbeständigkeit des Kraftstoffes E5 auszugehen, weshalb dieser als Vergleichsbasis (Referenz) für die Auswertung herangezogen wird. Zur Vergleichbarkeit mit den grundlagenorientierten Versuchen mit vereinfachten Prüfkraftstoffen wurden die gleichen Werkstoffe verwendet, Tabelle 24.

**Tabelle 24: Versuchsmatrix zur Untersuchung in europäischen Feldkraftstoffen**

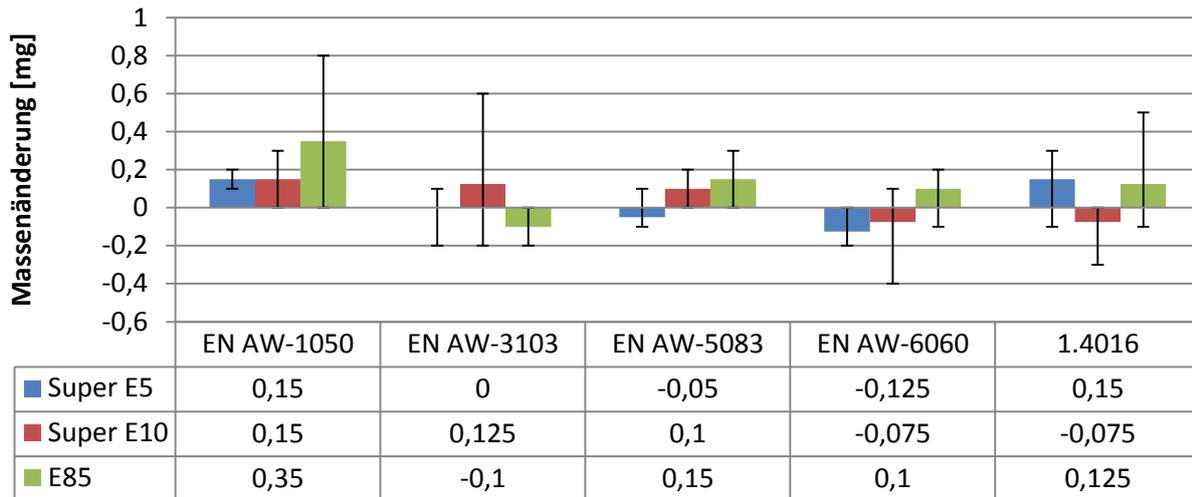
Werkstoff	Kraftstoff	Norm	Temperatur [°C]	Dauer [Wochen]
EN AW-1050A	Super E5	DIN EN 228	60, nicht zyklisch	4
	Super E10	DIN EN 228	60, nicht zyklisch	4
	E85	DIN EN 51625	60, nicht zyklisch	4
EN AW-3103	Super E5	DIN EN 228	60, nicht zyklisch	4
	Super E10	DIN EN 228	60, nicht zyklisch	4
	E85	DIN EN 51625	60, nicht zyklisch	4
EN AW-5082	Super E5	DIN EN 228	60, nicht zyklisch	4
	Super E10	DIN EN 228	60, nicht zyklisch	4
	E85	DIN EN 51625	60, nicht zyklisch	4
EN AW-6060	Super E5	DIN EN 228	60, nicht zyklisch	4
	Super E10	DIN EN 228	60, nicht zyklisch	4
	E85	DIN EN 51625	60, nicht zyklisch	4
1.4016	Super E5	DIN EN 228	60, nicht zyklisch	4
	Super E10	DIN EN 228	60, nicht zyklisch	4
	E85	DIN EN 51625	60, nicht zyklisch	4

Es handelt sich dabei um die Aluminiumlegierungen EN AW-1050A, EN AW-3103, EN AW-5082 und

EN AW-6060 sowie den ferritischen Stahl 1.4016. Aufgrund der begrenzten Versuchskapazitäten wurde die Versuchsdauer auf 4 Wochen festgelegt. Die Versuchstemperatur beträgt 60 °C (ohne Zyklus). Aufgrund der verkürzten Versuchsdauer fand der Kraftstoffwechsel in einwöchigen Abständen statt, wodurch ein erhöhtes Sauerstoffangebot die Korrosionsrate erhöht.

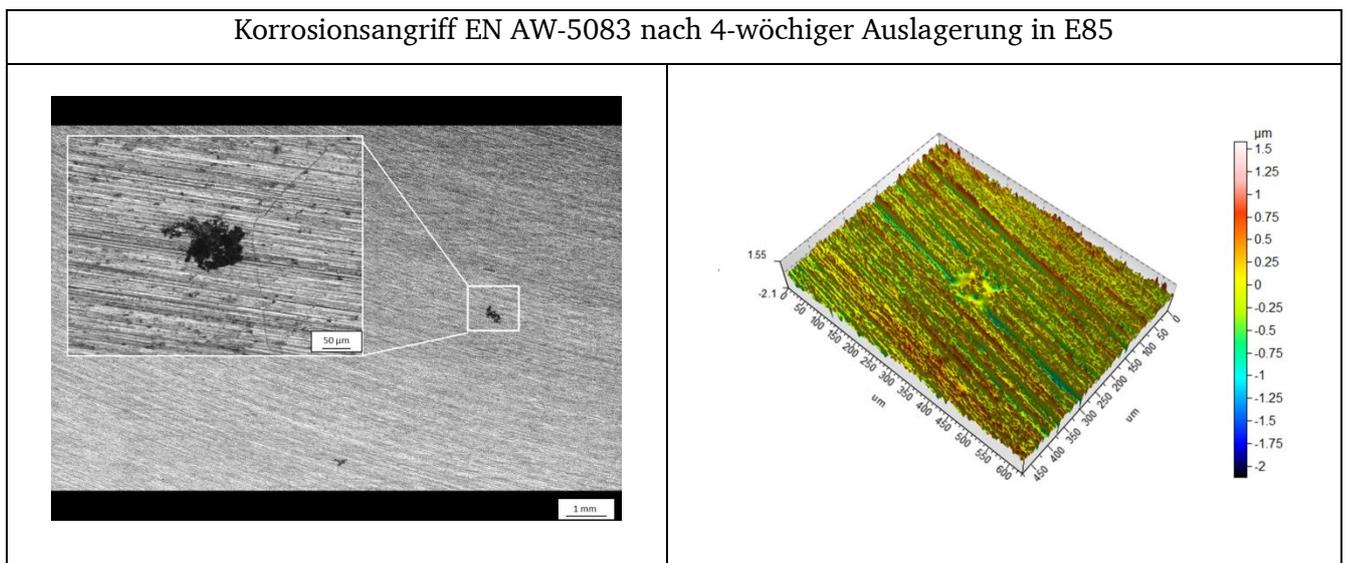
### Versuchsergebnisse

Keiner der untersuchten Werkstoffe weist im Kraftstoff E5 und E10 eine signifikante Massenänderung auf, Bild 92. Die beobachteten mittleren Massenänderungen in E5 (blau markiert), E10 (rotmarkiert) und E85 (grün markiert) liegen im Bereich der Messunsicherheit.

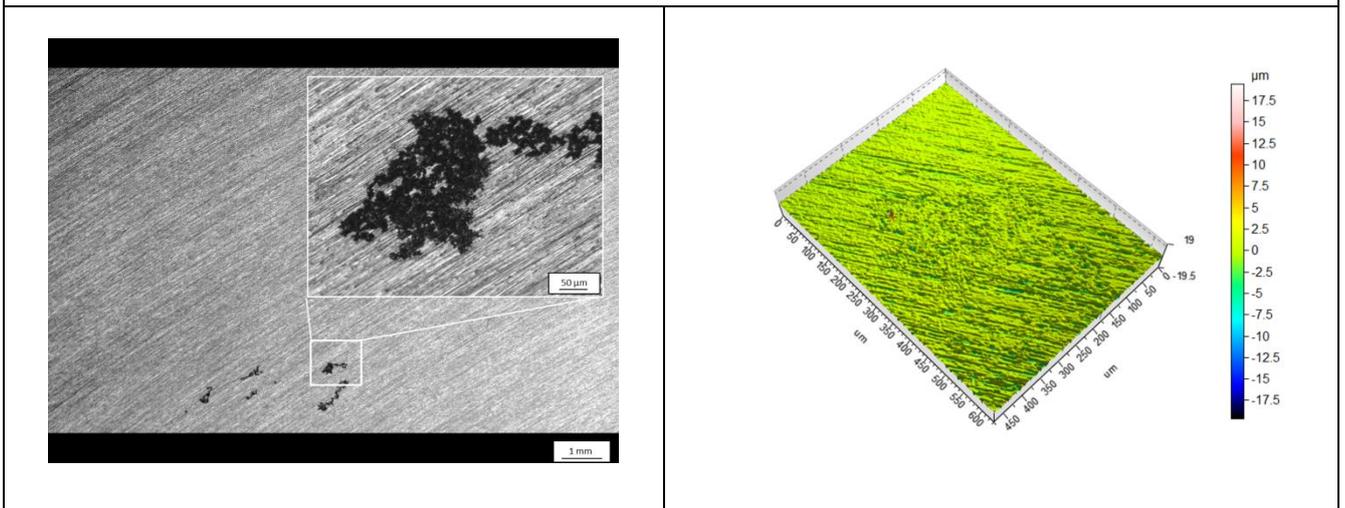


**Bild 92: Massenänderungen nach 4-wöchiger Auslagerung in europäischen Feldkraftstoffen**

Die Begutachtung nach Augenschein sowie die mikroskopischen Aufnahmen geben keine Hinweise auf einen Korrosionsangriff der im Kraftstoff E5 und E10 ausgelagerten Proben. Im Kraftstoff E85 ist jedoch lokale Korrosion an den Werkstoffen EN AW-5083 und EN AW-6060 erkennbar, Bild 93. Die korrosionsmorphologische Struktur der Angriffsstellen ist vergleichbar mit den Ergebnissen der Grundlagenversuche des gleichen Werkstoffes mit Kraftstoff E80. Dies bestätigt die direkte Übertragbarkeit der Ergebnisse in vereinfachten Prüfkraftstoffen auf handelsübliche Feldkraftstoffe.



## Korrosionsangriff EN AW-6060 nach 4-wöchiger Auslagerung in E85



**Bild 93: Mikroskopische Darstellung von Korrosionsangriffen an EN AW-5082 und EN AW-6060 im europäischen Kraftstoff E85**

### 4.6.2 Auslagerungsversuche in brasilianischen Feldkraftstoffen

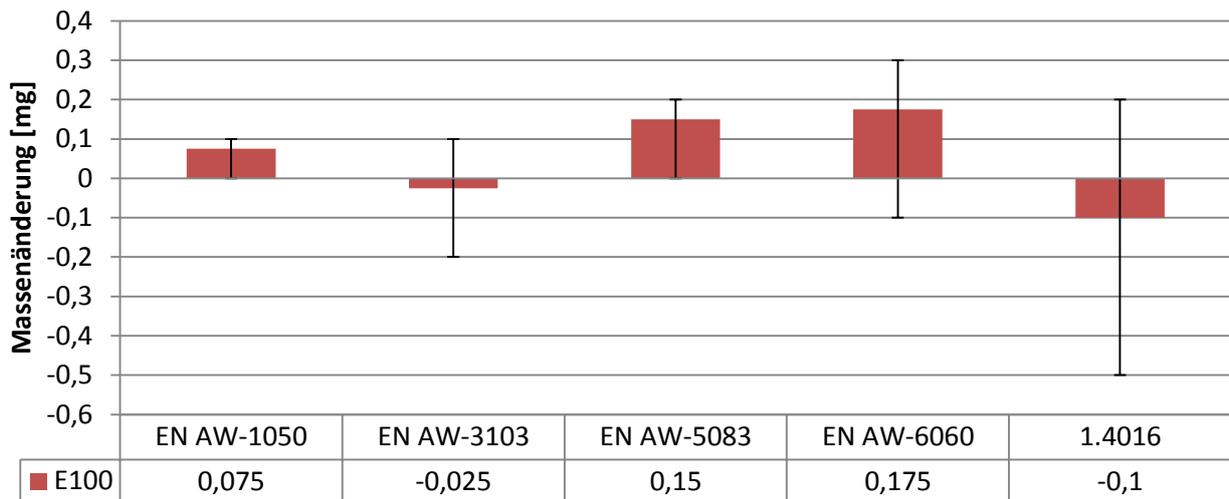
Am IfW wurden Auslagerungsversuche im brasilianischen Ethanolkraftstoff E100 durchgeführt. Untersucht wurden erneut vier relevante Aluminiumlegierungen (EN AW-1050A, EN AW-3103, EN AW-5083 und EN AW-6060) sowie der hochlegierter Stahl 1.4016, Tabelle 25. Die Versuche fanden als Immersionsversuche bei 60 °C für insgesamt vier Wochen statt. Kraftstoffwechsel und Probendokumentation erfolgten wöchentlich.

**Tabelle 25: Versuchsmatrix zur Untersuchung im brasilianischen Feldkraftstoff E100**

Werkstoff	Kraftstoff	Norm	Temperatur [°C]	Dauer [Wochen]
EN AW-1050A	E100	ANP No.19, EHCP2	60, nicht zyklisch	4
EN AW-3103	E100	ANP No.19, EHCP2	60, nicht zyklisch	4
EN AW-5083	E100	ANP No.19, EHCP2	60, nicht zyklisch	4
EN AW-6060	E100	ANP No.19, EHCP2	60, nicht zyklisch	4
1.4016	E100	ANP No.19, EHCP2	60, nicht zyklisch	4

### Versuchsergebnisse E100

Die gravimetrische Auswertung nach einer Versuchsdauer von 4 Wochen dokumentiert bei allen Proben eine mittlere Massenänderung im Bereich der Messunsicherheit, Bild 94.



**Bild 94: Massenänderung nach 4-wöchiger Auslagerung in brasilianischen Kraftstoffen**

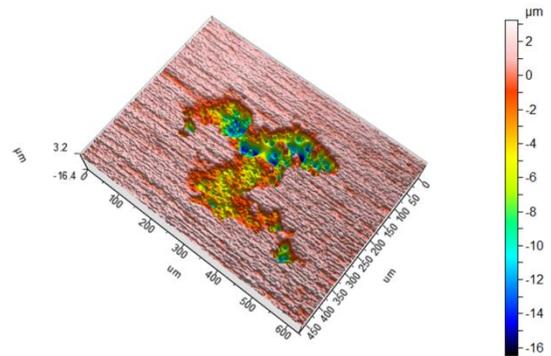
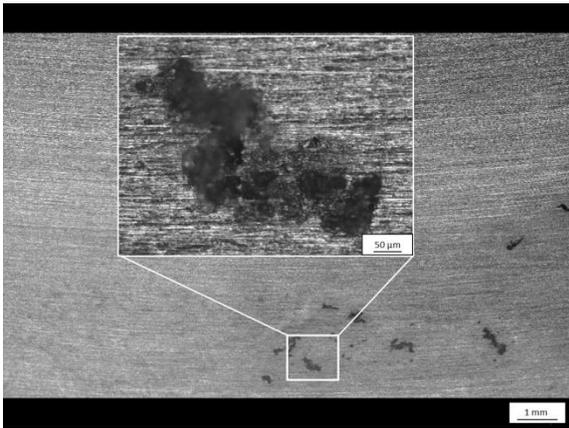
Die Probenbegutachtung nach Augenschein zeigt einen Korrosionsangriff in der Flüssigphase an den Probenwerkstoffen EN AW-1050A, EN AW-5083 und EN AW-6060, Bild 95. Exemplarisch sind lokale Angriffsstellen weiß markiert.

Werkstoff	Flüssigphase	Dampfphase
1050A		
5083		
6060		

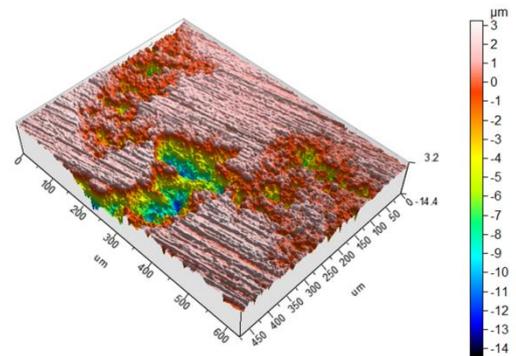
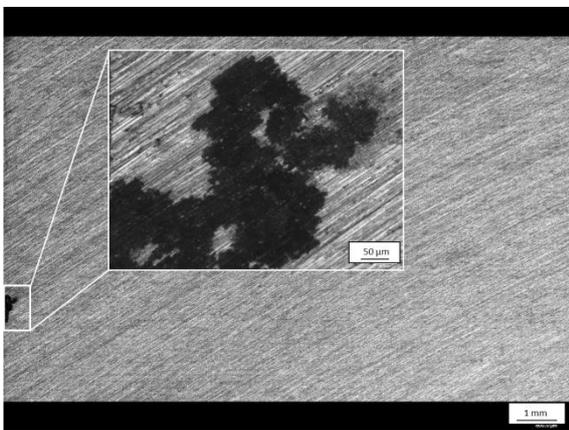
**Bild 95: Probendokumentation der Werkstoffproben mit lokaler Korrosion in E100**

Die mikroskopische Auswertung der Oberflächentopografie dokumentiert beim Werkstoff EN AW-1050A einen lokalen Korrosionsangriff mit beginnender filiformartiger Angriffsstruktur. Die Werkstoffe EN AW-5083 und EN AW-6060 weisen lochkorrosionsähnliche Angriffe auf. Die Korrosionsmorphologie ist vergleichbar mit den Ergebnissen der grundlagenorientierten Versuche im E50-Kraftstoff.

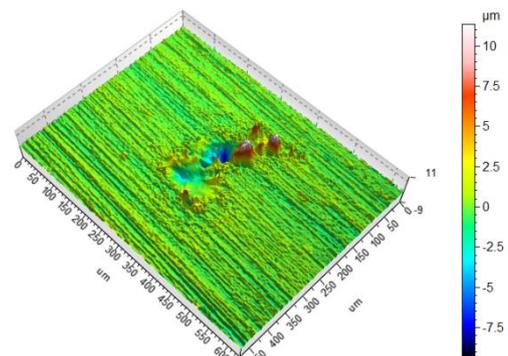
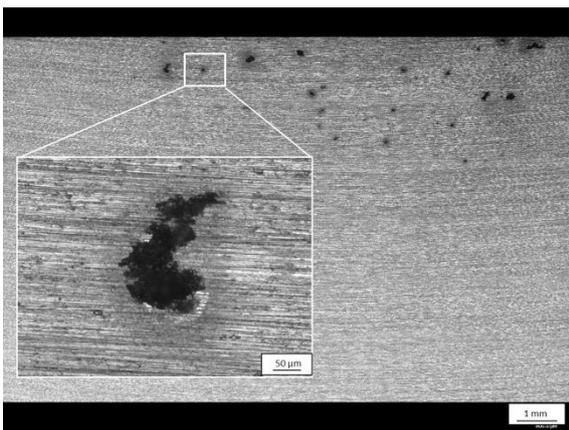
Korrosionsangriff EN AW-1050A nach 4-wöchiger Auslagerung in E100



Korrosionsangriff EN AW-5083 nach 4-wöchiger Auslagerung in E100



Korrosionsangriff EN AW-6060 nach 4-wöchiger Auslagerung in E100



**Bild 96: Mikroskopische Darstellung von Korrosionsangriffen an EN AW-1050A, EN AW-5082 und EN AW-6060 im brasilianischen Kraftstoff E100**

Die korrosionsmorphologische Struktur der Angriffsstellen der Werkstoffe EN AW-5083 und EN AW-6060 ist vergleichbar mit den Ergebnissen der Versuche im europäischen Kraftstoff E85. Jedoch ist eine größere Angriffstiefe von bis zu 10 µm zu dokumentieren. Ein Vergleich der

Kraftstoffzusammensetzung zeigt, dass der Wassergehalt im E100 mit 7.000 mg/kg mehr als doppelt so groß ist wie im E85-Kraftstoff mit einem Wasseranteil von 3.000 mg/kg. In den Grundlagenversuchen zum Einfluss der Legierungskomponenten wurde jedoch gezeigt, dass die Angriffstiefe sich mit zunehmendem Wasseranteil und Ethanolgehalt verringert. Allerdings besteht zwischen diesen beiden Komponenten eine signifikante Wechselwirkung (Bild 34). Der Haupteffekt des Ethanols ändert sich bei zunehmendem Wassergehalt derart, dass dieser zu einer Erhöhung der Angriffstiefe führt. In diesem Zusammenhang ist zu erklären, dass es im E100-Kraftstoff – trotz des höheren Wassergehaltes – zu einer vergrößerten Angriffstiefe kommt. An diesem Beispiel wird deutlich, wie bisher unbekanntes Korrosionsverhalten nun mittels der Grundlagenergebnisse zu Haupteffekten und Wechselwirkungen erklärt werden kann.

## Versuchsergebnisse E25

Die brasilianische Forschungsstelle INT hat im Rahmen der Zusammenarbeit Auslagerungsversuche eines Stahls im Feldkraftstoff E25 (Gasolina Comum) durchgeführt. Bei dem Werkstoff handelt es sich um den ferritischen Stahl 1.0402 (UNS G 10220). Die chemische Werkstoffzusammensetzung wurde mittels GDS (Glow Discharge Atomic Emission Spectroscopy) ermittelt und ist Tabelle 26 zu entnehmen.

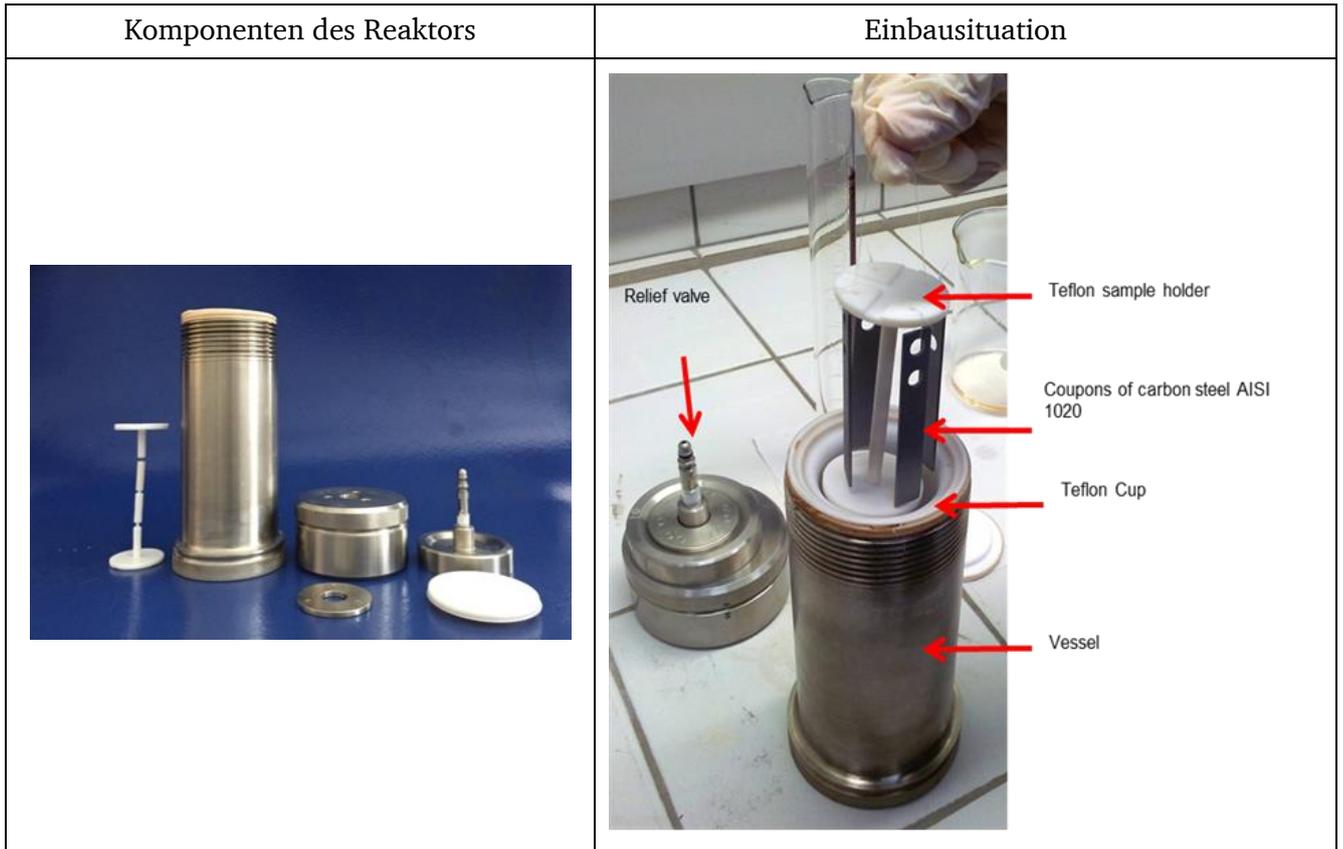
**Tabelle 26: Chemische Zusammensetzung der Werkstoffproben**

Si	Mn	Cu	P	C	S	Fe
0,02	0,43	0,02	0,02	0,24	0,02	Rest

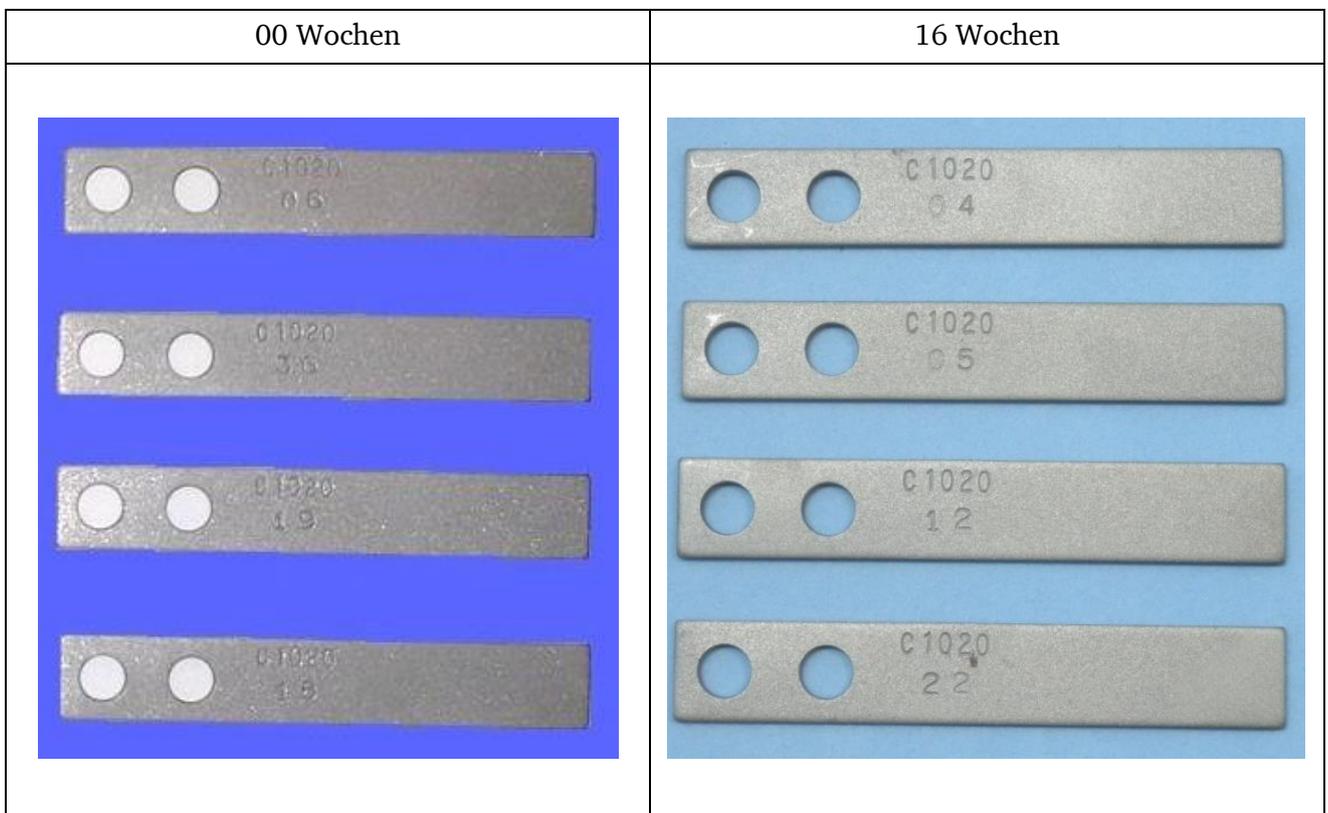
Die Proben wurden vor Versuch gestrahlt (Glasdurchmesser 212  $\mu\text{m}$  bis 425  $\mu\text{m}$ ). Nach dem Strahlen lag eine Oberflächenrauheit von  $R_a < 3,2 \mu\text{m}$  vor. Die Probengeometrie ist gemäß den Angaben aus ASTM G31. Bei den Proben handelt es sich um Flachproben mit jeweils zwei Bohrungen (für die Aufhängung der Proben im Reaktor). Die Probenlänge beträgt 76 mm, die Breite beträgt 12 mm ( $\pm 0,01\text{mm}$ ) und die Dicke beträgt 12 mm (Toleranz jeweils  $\pm 0,01 \text{ mm}$ ). Der Bohrungsdurchmesser liegt bei 6,5 mm ( $\pm 0,01 \text{ mm}$ ). Vor Versuch wurden die Proben in einem Ultraschallbad in einem Gemisch aus Aceton, Ethanol und Kerosin (jeweils 1/3 anteilig) gereinigt. Danach erfolgte die fotografische Probendokumentation sowie die Erhebung der gravimetrischen Daten.

Bei dem Kraftstoff handelt es sich um kommerziellen E25 Feldkraftstoff (Gasoline type C). Dieser besteht aus einem Gemisch aus fossilem Kraftstoff (Gasoline type A) und trockenem (anhydrous) Ethanol mit einem Anteil von 25 % V/V.

Die Auslagerung erfolgt in Anlehnung an VDA 230-207. Es werden vier Werkstoffproben in einem druckdichten Reaktor ausgelagert, Bild 97. Abweichend davon beträgt die Gesamtversuchsdauer 16 Wochen. Kraftstoffwechsel und Begutachtung der Werkstoffproben fanden im Abstand von 4 Wochen statt. Die Versuchstemperatur ist zyklisch zwischen Raumtemperatur und 60 °C gemäß VDA 230-207. Zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse werden insgesamt 5 Reaktoren mit gleichen Werkstoffproben ausgelagert.

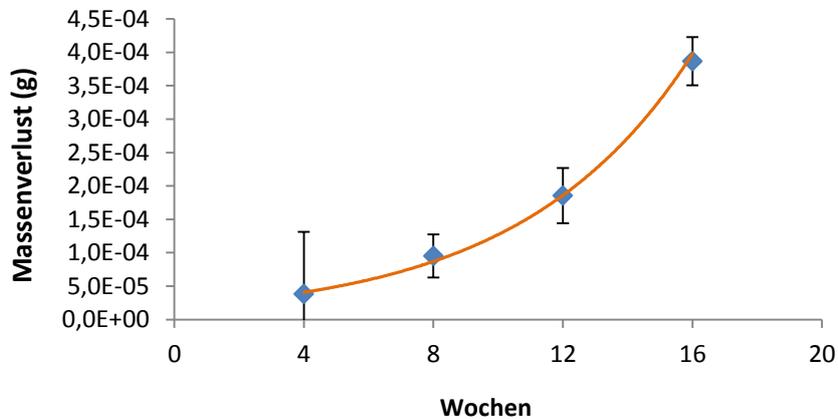


**Bild 97: Reaktor für Auslagerungsversuche am INT (links) und Einbausituation der Werkstoffproben (rechts)**  
Keine der Proben weist einen Korrosionsangriff auf. Bild 98 dokumentiert den Oberflächenzustand exemplarisch für Proben aus verschiedenen Reaktoren.



**Bild 98: Probendokumentation vor Versuch und nach einer Auslagerung von 16 Wochen**

Die Auswertung der gravimetrischen Analyse ergibt einen über die Versuchsdauer sehr geringfügigen Massenverlust, Bild 99. Dargestellt ist der mittlere Massenverlust einschließlich der jeweiligen Standardabweichung. Nach einer Auslagerungsdauer von 16 Wochen beträgt der Massenverlust 0,4 mg und liegt damit im Bereich der Messunsicherheit.



**Bild 99: Mittlerer Massenverlust der Proben in Abhängigkeit der Versuchsdauer**

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass der Werkstoff 1.0402 im brasilianischen Feldkraftstoff E25 Type C eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit im Versuch aufweist. Im Rahmen der Zusammenarbeit zwischen den beiden Forschungsstellen haben sich zudem Erkenntnisse zur Versuchsdurchführung und zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse ergeben. Die Auslagerung in Anlehnung an VDA 230-207 ermöglicht den Vergleich der Versuchsergebnisse unabhängig vom Ort der Versuchsdurchführung. Ein Vorteil der modifizierten Versuchsdurchführung am INT ist die Vermeidung von Spaltbedingungen aufgrund der Aufhängung der Proben. Unklar ist jedoch die Vergleichbarkeit der Ergebnisse nach der jeweiligen Versuchsdauer. Da die Kraftstoffwechsel 4-wöchig stattfinden (nach VDA 230-207 allerdings 14-tägig), kommt es zu keiner Zufuhr von Sauerstoff. Es ist zu klären, inwiefern der vorhandene Sauerstoff für Korrosion und Kraftstoffalterung verbraucht wurde. Möglicherweise wird der Korrosionsfortschritt in diesem Zusammenhang verlangsamt.

---

## 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.

### 5.1 Gegenüberstellung der Ziele und Ergebnisse

Nachfolgend werden die Ziele des Vorhabens im Einzelnen dargestellt und den erreichten Ergebnissen gegenübergestellt.

- 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 könnte bestätigt werden. Zudem war es möglich, bislang nicht erklärbares Korrosionsverhalten mit dem Kenntnis über Interaktionen zwischen den Kraftstoffkomponenten zu deuten. Trotz unbekannter Korrosionsschutzadditive kann das Korrosionsverhalten abgeschätzt werden.

## 5.2 Wissenschaftliche und technische Erfolgsaussichten

Zur Erreichung der Klimaschutzziele hat die EU in der Richtlinie 2009/28/EC eine sukzessive THG-Einsparung bis 2020 festgelegt. Eine Bewertung der Nachhaltigkeit derzeitiger und möglicher zukünftiger biogener Kraftstoffe hat ergeben, dass lediglich FT-Dieselmkraftstoffe aus Kulturholz sowie Ethanol aus Zuckerrohr und Weizenstroh diese THG-Vorgaben erfüllen. Aufgrund der hohen Rohstoffkosten für Holz, ist ein Einsatz von synthetischen FT-Kraftstoffen bzw. Lignocellulose-basierten BtL-Kraftstoffen (Biomass-to-Liquid) derzeit nur regional sinnvoll. Ethanol wird bereits großindustriell hergestellt und kann problemlos in die bestehende Infrastruktur als Beimischung zu fossilen Ottokraftstoffen integriert werden. Ferner ist eine hervorragende Kompatibilität mit der bestehenden Motortechnologie gegeben. Herstellungsbedingt lässt sich der Eintrag von Wasser und Ionen wie Chlorid bzw. Sulfat nicht vermeiden. Ferner führen oxidative Prozesse mit dem Luftsauerstoff zu einer Ansäuerung des Ethanols. Diese Faktoren haben einen korrosionsstimulierenden Einfluss. Im Rahmen des Forschungsvorhabens war es möglich, dieses Einflussverhalten im Detail für einige technisch relevante Werkstoffe und Beschichtungen zu ermitteln. Durch Anwendung von statistischer Versuchsplanung gelang ferner die quantitative Bestimmung des Einflusses auf Korrosionsmerkmale wie Angriffsdichte und Angriffstiefe. Es wird dadurch möglich, Aussagen zum Korrosionsverhalten von Kraftstoffen unterschiedlicher Qualität zu formulieren. Der Nutzen für die Entwicklung kraftstoffführender Systeme ist erheblich. Fahrzeughersteller können die Werkstoffauswahl bzw. die Zusammensetzung der Legierung an die jeweils bestehende Kraftstoffqualität anpassen. Ferner wurde klar, welche Beschichtungen sich in verschiedenen Kraftstoffen grundsätzlich eignen.

### Weitere Forschung zur Umsetzung der Ergebnisse

#### Grundlagenforschung

Haupteffekte und Wechselwirkungen der kraftstoffseitigen Einflussgrößen auf das Korrosionsverhalten wurden ermittelt. Im nächsten Schritt ist es erforderlich, ein mathematisches Beschreibungsmodell aufzustellen. Dadurch wäre es möglich, Aussagen zur Korrosion bei einer beliebigen Kraftstoffformulierung innerhalb des untersuchten Versuchsraums zu geben. Zur Umsetzung dazu bedarf es einer multivariaten linearen Regression. Weitere Versuchspunkte ermöglichen zudem eine Reduktion des Fehleranteils aufgrund der Linearisierung. Im Rahmen der Ergebnisse wurde klar, dass die ermittelten Werte mit einer großen Varianz verbunden sind. Bereits erarbeitete Modellgleichungen zeigten, dass nur ein bestimmter Teil der beobachteten Varianz von dem Modell erklärt werden kann.

---

Dies äußerte sich in kleinen Werten des multiplen Determinationskoeffizienten. Es sind deshalb Wiederholungen von Versuchspunkten erforderlich, damit die Versuchsstreuung sinnvoll eingegrenzt werden kann.

### Anwendungsnahe Forschung

Da der Fokus dieses Vorhabens auf der grundlagenorientierten Bewertung der kraftstoffseitigen Einflussgrößen auf das Korrosionsverhalten lag, sind weiterführende Untersuchungen zum werkstoffseitigen Einfluss erforderlich. Es wurde bereits deutlich, dass das Korrosionsverhalten maßgeblich von Legierungselementen beeinflusst wird. Beispielsweise zeigte Kupfer als Hauptlegierungselement in Aluminium eine Erhöhung des Korrosionsangriffes bei gleichem Kraftstoff im Vergleich zu Reinaluminium. Außerdem kam es zu selektiver Korrosion entlang von Korngrenzen. Unklar ist jedoch, welche Phasen bevorzugt angegriffen werden und welche Art von Ausscheidungen interkristalline Korrosion begünstigt. Zur Klärung sind zusätzliche metallografische Untersuchungen erforderlich. Außerdem müssen weitere Versuche mit gezielter Variation von Kraftstoffkomponenten durchgeführt werden.

Die grundsätzliche Korrosionsbeständigkeit technisch relevanter Beschichtungen konnte erfolgreich nachgewiesen werden. Es fehlen jedoch Informationen über die Art des Schichtangriffes. Ohne dieses Verständnis können nur bedingt Aussagen über die Schichtbeständigkeit in Kraftstoffen unterschiedlicher Qualität gegeben werden. Neben Beschichtungen sind Fügeverbindungen zentraler Bestandteil von kraftstoffführenden Bauteilen. Insbesondere bei Schweißverbindungen kommt es zu Gefügeveränderungen des Werkstoffes im Bereich der Wärmeeinflusszone. Es liegen bisher keine Informationen vor, wie sich diese Fügestellen in verschiedenen Kraftstoffformulierungen verhalten. Aufgrund der geplanten Erhöhung des Ethanolanteils in Standardkraftstoffen auf bis zu 20 % V/V sollten Versuche zur Beständigkeit von Bauteilkomponenten bevorzugt in solchen Kraftstoffen stattfinden. Die Kenntnis über geeignete kraftstoffbeständige Werkstoffe, Beschichtungen und Fügeverfahren würde eine schnelle Umsetzung der THG-Ziele der EU erheblich begünstigen.

### **5.3 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten**

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 Erkenntnisse von Dritten

---

Während der Laufzeit des Vorhabens wurden keine Ergebnisse von Dritten bekannt. Untersuchungsergebnisse der brasilianischen Forschungsstelle INT wurden im Bericht dargestellt.

---

## 7 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.

Geplant ist eine weitere abschließende Veröffentlichung in der Zeitschrift „Materials and Corrosion“ nach Einreichung des Abschlussberichts zum Forschungsvorhaben bei der FNR.

Ferner wird eine Veröffentlichung der Ergebnisse auf der Webseite von MPA/IfW erfolgen.

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

ASTM	American Society for Testing and Materials
DIN	Deutsches Institut für Normung
FAME	Fettsäuremethylester
FNR	Fachagentur für nachwachsende Rohstoff e. V.
GC	Gaschromatografie
HLE	Hauptlegierungselement
IC	Ionenchromatografie
IfW	Institut für Werkstoffkunde
INT	Instituto Nacional de Tecnologia
ISO	International Organization for Standardization
KMU	Kleine und mittelständige Unternehmen
NACE	National Association of Corrosion Engineers
RFA	Renewable Fuels Association
RME	Rapsmethylester
THG	Treibhausgase

---

## 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] F.M. Bento, G. E. Englert, C. C. Gaylarde, I. L. Muller: Influence of aqueous phase on electrochemical biocorrosion tests in diesel/water systems, Materials and Corrosion, 55, No. 8, 2004
- [20] E. Hu, Y. Xu, X. Hu, L. Pan, S. Jiang: Corrosion behaviors of metals in biodiesel from rapeseed oil and methanol, Hefai University of Technology, China, 2011
- [21] W. Wang, P. E. Jenkins, Z. Ren: Heterogeneous corrosion behavior of carbon steel in water contaminated biodiesel, University of Colorado, Denver, USA, 2010
- [21] 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
- [23] EurObservEr: Biokraftstoff Barometer, 2014
- [24] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR): Basisdaten Bioenergie Deutschland 2014, OT Gülzow, 2014
- [25] DIN EN 590:2013: Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Dieselkraftstoff – Anforderungen und Prüfverfahren, Deutsches Institut für Normung e.V. (DIN), Berlin, 2014
- [26] DIN EN 14214:2012: Flüssige Mineralölerzeugnisse - Fettsäure-Methylester (FAME) zur Verwendung in Dieselmotoren und als Heizöl - Anforderungen und Prüfverfahren, Deutsches Institut für Normung e. V. (DIN), Berlin, 2014
- [27] DIN EN 228:2012: Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Unverbleite Ottokraftstoffe – Anforderungen und Prüfverfahren, Deutsches Institut für Normung e.V. (DIN), Berlin, 2014
- [28] DIN EN 15376:2014: Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge – Ethanol zur Verwendung als Blendkomponente in Ottokraftstoff – Anforderungen und Prüfverfahren, Deutsches Institut für Normung e.V. (DIN), Berlin, 2014
- [29] A. S. A. , V. J. F. J. Regina C.O.B. Delgado: Properties of Brazilian gasoline mixed with hydrated ethanol for flex-fuel technology, Fuel Processing Technology 88, p. 365–368, 2007
- [30] Nachhaltigkeit im Vergleich: Deutschland und Brasilien Stand, interkulturelle Unterschiede und Perspektiven, Berlin, ISBN: 978-3-89404-795-5, 2010.
- [31] A. Atabani, A. Silitonga, I. Badruddin, T. Mahlia, H. Masjuki und S. Mekhilef: A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012.
- [32] Agencia Nacional do Petroleo, Gas Naturale Biocombustiveis, RESOLUÇÃO ANP Nº 40
- [33] Agencia Nacional do Petroleo, Gas Naturale Biocombustiveis, RESOLUÇÃO ANP Nº 57
- [34] Agencia Nacional do Petroleo, Gas Naturale Biocombustiveis, RESOLUÇÃO ANP Nº 19
- [35] EPA: Comparison of Federal and California Reformulated Gasoline, EPA, California, USA, 2007
- [36] O. o. T. a. A. Q. (OTAQ): EPA - Reformulated Gasoline (RFG), EPA, Atlanta, USA, 2005
- [37] Environmental Protection Agency 40 CFR Part 80: Regulation of Fuel and Fuel Additives: Reformulated Gasoline Requirements [EPA-HQ-OAR-2006-0318;FRL-9907-91-OAR], EPA, Atlanta, USA, 2006
- [38] US Department of Energy: Alternative Fuels Data Center, 2015
- [39] ASTM D 4806: Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2001
- [40] ASTM D 5798: Fuel Ethanol (Ed75-Ed85) Automotive Spark-Ignition Engine Fuel, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 1999
- [41] VDA 230-207:2012: Beständigkeit gegen Korrosion metallischer Werkstoffe durch Kraftstoffe – Werkstoffliche und oberflächentechnische Untersuchungsmethode, Verband der Automobilindustrie e. V., Frankfurt, 2012
- [42] E. Scholz: Karl-Fischer-Titration, Springer-Verlag, Berlin, 1984
- [43] JK. Siebertz, D. Bebbler, T. Hochkirchen: Statistische Versuchsplanung, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2010.
- [44] Bortz, J. u. Schuster, C.: Statistik für Human- und Sozialwissenschaftler. Springer-Lehrbuch. Berlin: Springer 2010
- [45] Sachs, L. u. Hedderich, J.: Angewandte Statistik. Berlin, Heidelberg [u.a.]: Springer 2006
- [46] Kohn, W.: Statistik. Datenanalyse und Wahrscheinlichkeitsrechnung. Statistik und ihre

- 
- Anwendungen. Berlin [u.a.]: Springer 2005
- [47] H. Dette, W. Härdle: Statistik und ihre Anwendungen, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2005
- [48] F. Ostermann: Anwendungstechnologie Aluminium, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007
- [49] ASTM D 471: Standard Test Methods for Rubber Property – Effect of Liquids, ASTM International, West Conshohocken, PA, USA, 2012
- [50] RFA: Evaluation Protocol for Corrosion Inhibitors for Fuel Ethanol, Renewable Fuels Association (RFA), USA, 2010
- [51] S. Köhler: Selektive Korrosion von Kupfer-Zink-Legierungen, Materials and Corrosion No. 47, 1996