



Bilder: Dorner-Reisel

45 Prozent des Rapsöls für die Europäische Biodiesel-Produktion werden in Deutschland erzeugt.

# DLC-Schichten mögen Biodiesel

## Tribologische Eigenschaften von DLC-Schichten unter dem Einfluss unterschiedlicher Biodiesel-Sorten

2015 wurden Millionen Tonnen Produktionsvolumen an Biodiesel und Bioethanol in Deutschland erreicht. Deshalb widmete sich die Hochschule Schmalkalden und die Firma Plasotec aus Wuppertal der Frage, wie sich Bio-Kraftstoffe auf tribologische Fragestellungen mit DLC-Schichten auswirken.

Biodiesel und Bioethanol sind Kraftstoffe, die aus natürlichen und nachwachsenden Ressourcen wie Pflanzen- und Tierprodukten hergestellt werden können [1-7]. Schon 1989 begann die weltweit erste großtechnische Biodieselherstellung aus Rapsöl in Aspershofen, Österreich. Sie steigt seitdem kontinuierlich jährlich um 60 Prozent. 2015 sind 45 Millionen Tonnen Produktionsvolumen erreicht, was 50 Prozent des Dieselbedarfs in Europa entspricht. Auch wenn manche Aspekte der Herstellung von Biodiesel aktuell in der Diskussion sind, trägt er zur Umwelt- und Ressourcenschonung bei, weil schädliche Emissionen gegenüber mineralölbasierten Dieselsorten deutlich niedriger sein können. Gemäß dem World Energy Council [2] kann optimierter Biodiesel zur Verringerung des CO<sub>2</sub>-Ausstoßes von 65 bis 90 Prozent im Vergleich zu mineralölbasiertem Diesel beitragen. Dies hängt natürlich sehr stark von dem biogenen Ausgangsmaterial des Biodiesels, seiner Herstellung und Addi-

tivierung ab [2,7]. Ein möglicher Weg zur Verringerung der Partikelemissionen aus der Verbrennung konventioneller mineralölbasierter Dieselsorten könnte das Beimischen von sauerstoffreichen Anteilen wie etwa Biodiesel sein [6].

Wichtig für Effizienz und Reduzierung der Schadstoffemissionen ist eine optimierte Anpassung der chemischen Zusammensetzung von Biodiesel. Die Einflüsse der Zusammensetzung und verschiedener Biodiesel auf das Verschleißverhalten sind zwar für empfindliche Tribosysteme – dazu gehören viele Komponenten des Motors und des Antriebsstranges – von hoher Relevanz, dennoch gibt es hierzu noch relativ wenig fundierte Untersuchungen.

### DLC: Strukturelle Vielfalt bietet Chancen und Risiken

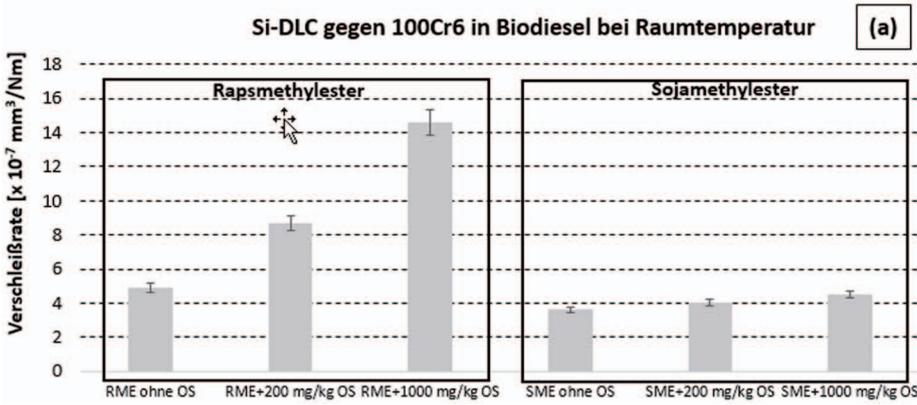
Biodiesel kann sich schnell zersetzen. Metallische Oberflächen und Temperaturexposition fördern das, woraus negati-

ve Auswirkungen auf Motorleistung und Schadstoffemission folgen. Eine Oberflächenbeschichtung mit einer chemisch inerten diamantähnlichen Kohlenstoffschicht wirkt dagegen wenig katalytisch und hemmt folglich Zersetzungsprozesse.

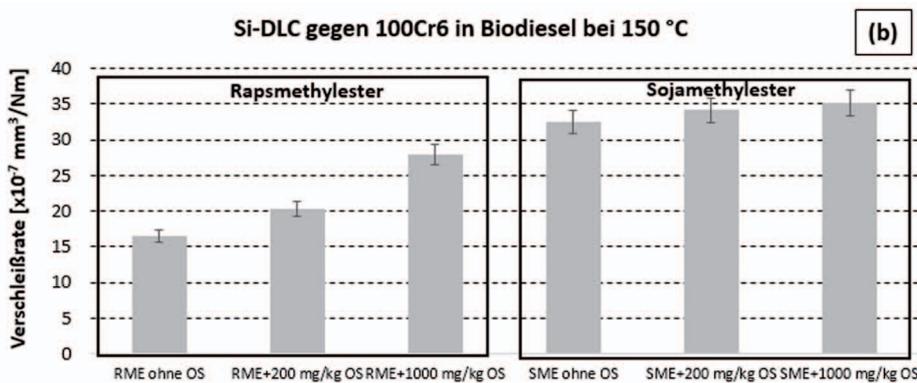
Mit dem Ziel des Verschleißschutzes werden heute in besonders beanspruchten Segmenten des Motors und des Antriebsstranges verschleißbeständige Dünnschichtsysteme eingesetzt. Diamantähnliche Kohlenstoffschichten (diamond-like carbon: DLC) werden häufig für besonders stark tribologisch beanspruchte motorische und Antriebskomponenten eingesetzt. Sie enthalten graphit- und diamantähnliche Bindungsanteile. Anteil und Anordnung der Graphit- und Diamantbindungen prägen das Eigenschaftsprofil des jeweiligen DLCs. Häufig sind die stabileren graphitähnlichen Bindungsanteile in einer Nahordnung zu Clustern formiert. Ein wichtiger Vorteil der DLCs ist die einzigartige Kombination aus hoher bis sehr hoher Härte und niedrigem Reibungskoeffizienten. Sie sind außerdem extrem schadenstolerant und weisen eine gewisse elastische Rückfederung auf. Einen Überblick zur strukturellen Vielfalt der DLCs gibt die VDI-Richtlinie 2840 [8].

### Rapsmethyl- oder Sojamethylester?

Niedrige Reibungskoeffizienten tragen zu geringem Verschleiß bei. Liegen die Reibungskoeffizienten unter 0,1, dann wird der Ausdruck ultrageringe Reibung (engl.: ultra-low friction) genutzt. In einer Studie von Makowski [9] wurden bereits für ta-C Schichten in Biodiesel Reibungskoeffizienten unter 0,1 in Biodiesel nachgewiesen. Kano [10] erklärt die ultrageringe Reibung an ta-C mit der Belegung der Oberfläche durch -OH-Gruppen. Allerdings wurden die tribologischen Untersuchungen in GMO (Glycerol-Mono-Oleat) durchgeführt. Auch in Biodiesel sind funktionelle Gruppen und Sauerstoff hinreichend verfügbar. Die Reaktivität des Biodiesels und der reibungsindu-



Die Verschleißraten von Si-DLC Scheiben gegen von 100Cr6 Kugel in Biodiesel bei Raumtemperatur zeigen, dass die Verschleißrate in Sojamethylester deutlich geringer ist.



Das ändert sich bei 150°C, dann zeigen die Si-DLC Scheiben in Rapsmethylester niedrigere Verschleißraten. Zugaben von Stabilisatoren wirken in allen Fällen verschleißfördernd.

zierte Energieeintrag während der tribologischen Beanspruchung wirken sich günstig auf eine derartige Funktionalisierung der Oberfläche aus.

Zur Untersuchung wurden die Si-DLCs auf standardisierten Prüfkörpern (DIN 51834-1) abgeschieden. Die Verschleißprüfungen erfolgten mit den SRV-Testern III/IV der Firma Optimol (SRV: Schwinggreibverschleiß). Als Gegenkörper fanden unbeschichtete 100Cr6 Kugeln mit einem Durchmesser von 10 mm Verwendung. Die in einer Prüfkammer des SRV-Prüfgerätes eingebauten, mit Biodiesel benetzten Prüfkörper wurden bei vorgegebener Prüfkraft  $F_N$  10N mit einer Prüffrequenz von 10 Hz und einem Schwingungsweg von einem Millimeter mechanisch beansprucht. Die Verschleißrate wurde gemäß DIN 51834-3 berechnet.

Zugemischt wurden zur Verzögerung der Zersetzung des Biodiesels Oxidationsstabilisatoren wie zum Beispiel 2,2'-Methylenbis(6-tert-butyl-4-methylphenol),  $C_{23}H_{32}O_2$ . Die Testung erfolgte in Rapsmethyl- (RME) oder Sojamethylestern (SME) ohne und mit Oxidationsstabilisator bei Raumtemperatur und bei 150°C.

Die Ergebnisse zeigen, dass zunehmende Anteile der Oxidationsstabilisatoren sowohl im RME als auch im SME Kraftstoff verschleißerhöhend wirken. Die Grad der möglichen Verschleißreduzierung durch Biodiesel hängt weiterhin von der Sorte des Biodiesels ab. Sojabasierter Biodiesel bewirkt bei Raumtemperatur mit  $3,6 \pm 0,1$  [ $\times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ] die niedrigste Verschleißrate. Rapsbasierter Biodiesel als Zwischenmedium erzielt bei Raumtemperatur  $4,9 \pm 0,3$  [ $\times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ].

Der Reibungskoeffizient sinkt für Si-DLC gegen 100Cr6 in RME ohne  $C_{23}H_{32}O_2$  bei Raumtemperatur auf Werte um 0,06 nach 70.000 Zyklen (140 m Verschleißweg). Die Grenze zu ultraniedriger Reibung wird schon nach 50.000 Zyklen (100 m Verschleißweg) erreicht. In sojabasiertem Biodiesel lagen die Reibungskoeffizienten bei etwa 0,15. Beide Biodieselsorten, RME und SME, erfüllen die Anforderungen der DIN EN ISO 14214.

Die Intensität der Verschleißreduzierung durch Biodiesel bleibt für SME bei Raumtemperatur auch mit steigendem Anteil Oxidationsstabilisator deutlich niedriger gegenüber RME. Dahingegen übersteigt bei

150°C die Verschleißrate an Si-DLC/100Cr6 im sojabasierten Biodiesel den Abtrag an Rapsmethylester geschmierten System. In der Fachliteratur werden eine Vielzahl an Einflüssen auf die hervorragende Schmierfähigkeit von Bio-Dieselmotoren diskutiert. Seifenbildung an metallischen Oberflächen, Anteil der -OH terminierten Fettsäuren, Sättigung und Kettenlänge nach der Veresterung der Bio-Öle sind dabei von Bedeutung [11].

Ein auffälliger Unterschied ist der Wassergehalt beider Biokraftstoffe. Obwohl die Wassergehalte unter dem normativ (DIN EN ISO 12937 und DIN EN ISO 14214) geforderten Wert von 500 mg/kg bleiben, hat SME mit 127 mg/kg doppelt so viel Wasser wie RME mit 64 mg/kg. Generell verhalten sich Biodiesel gegenüber fossilen Kraftstoffen stärker hygroskopisch [12].

Si-DLC entwickelt unter feuchter und wasserhaltiger Umgebung besonders geringe Reibungswerte, weil sich ein Si-OH Sol-Gel-Transferfilm bilden kann. In Wasser und unter Bereitstellung geeigneter funktioneller Gruppen, wie -OH, bleibt der Reibungskoeffizient  $\leq 0,1$  [13,14]. Si-dotierte DLCs könnten daher gerade für Biodiesel hervorragend zu Einstellung ultrageringer Reibungszustände geeignet sein. In der aktuellen Studie enthält SME bei Raumtemperatur mehr Wasser als RME und zeigt den geringeren Verschleißabtrag. 150°C Temperaturexposition eines dünnen Films Biodiesel sind förderlich für eine rasche Desorption des Wasseranteils. Reibung und Verschleiß am System Si-DLC/100Cr6 können hierdurch steigen. Die ultrageringe Reibung durch RME Schmierung bei Raumtemperatur mit  $\mu = 0,06$  nach einer Einlaufphase (50.000 Zyklen, 100 m Verschleißweg) tritt nach einer längeren Aktivierung mit Akkumulation von Energie während der tribologischen Beanspruchung auf. Inwieweit Wasser oder andere grenzflächenaktive Substanzen des RME Biodiesels wirksam werden, bleibt Gegenstand weiterer Untersuchungen.

### Schlussfolgerungen und Ausblick

Si-dotierte DLC zeigen in Wasser oder unter Zufuhr polarer Gruppen, wie -OH, geringe und ultrageringe Reibungskoeffizienten. Biodiesel ist generell stärker hygroskopisch als fossiler Dieselmotorenkraftstoff. Wasseranteile und polare funktionelle Gruppen im Biodiesel können in Wechselwirkung mit speziellen Beschichtungen zu ausgesprochen geringen Reibungskoeffizienten und niedrigem Verschleiß führen. Unter feuchter Atmosphäre und/oder bei Vorhandensein polarer, funk-

tioneller Gruppe sowie niedriger Flächenpressung ( $< 1$  GPa) kann Si-DLC geringste Reibung ( $< 0,1$ ) und hohe Verschleißbeständigkeit bieten ( $< 10^{-7}$  mm<sup>3</sup>/Nm) [12,14].

Der Oxidationsstabilisator 2,2'-Methylenbis(6-tert-butyl-4-methylphenol), C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub> bewirkte in RME und SME bei Raumtemperatur und bei 150°C eine Erhöhung der Verschleißrate. Dies gilt für Untersuchungen an Werkstoffpaarungen aus Si-DLC gegen 100Cr6.

Anteil und Verteilung der grenzflächenaktiven, den Si-O-OH Transferfilm fördernden, polaren Gruppen sollten jeweils im Biodiesel angepasst, kontrolliert und gleichmäßig sowie stabil über einen großen Temperaturbereich sein – das zu erreichen, ist keine leichte Aufgabe und erfordert die Zugabe von geeigneten ober- und grenzflächenaktiven Additiven und Stabilisatoren. Hierzu könnten auch natürliche Zusätze [15,16] gehören. Letztendlich bietet Biodiesel nach den Versuchsergebnissen einen interessanten Ansatzpunkt, um Effizienz und Verschleiß moderner Motoren weiter zu verbessern. Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass sich Biodiesel nicht nur ausgesprochen verschleißmindernd bei Raumtemperatur, sondern ebenfalls bei 150°C auswirkt.

## Danksagung

Für die finanzielle Förderung des Projektes „Biokraft-TriC“, Nr.03FH026I2 sei gedankt der AiF Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. und dem Bundesministerium für Bildung und Forschung BMBF. Weiterhin sei der Firma ASG Analytik-Service Gesellschaft mbH Neusäss für die freundliche Bereitstellung von Materialien gedankt.

### Autoren:

Annett Dorner-Reisel, Zeynep Burcu Kavaklioglu, Silvio Werner, Stefan Svoboda (Hochschule Schmalkalden); Jürgen Engemann (PlascoTec)

## Literatur

- [1] Guo, M., W. Song, J. Buhain, Bioenergy and biofuels, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 42 (2015) 712-725
- [2] Azeem, M., W. M. A. Hanif, J. N. Al-Sabahi, A.A. Khan, A. Ljaz, Production of biodiesel from low priced, renewable and abundant date seed oil, Renewable Energy 86 (2016) 124-132
- [3] Arbab, M.I., M. Varman, H.H. Masjuki, M.A. Kalam, S. Imtenan, H. Sajjad, I.M. Rizwanul Fattah, Evaluation of combustion, performance, and emissions of optimum palm-coconut blend in turbocharged and non-turbocharged conditions of a diesel engine, Energy Conversion and Management 90 (2015) 111-120
- [4] Licht, F.O., C. Berg, Trend in world biofuel production, World Biofuels 2006, Serville
- [5] World Energy Council (www.worldenergy.org)
- [6] Lapuerta, M., Armas, O., Rodríguez-Fernández, Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions, Prog. Energy Combust. Sci. 34 (2008) 198-223
- [7] Ghazali, W.N.M.W., R. Mamat, H.H. Masjuki, G. Najafi, Effect of biodiesel from different feedstocks on engine performance and emissions: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews (2015) 585-602
- [8] VDI-Richtlinie 2840: Kohlenstoffschichten, Grundlagen, Schichttypen, Eigenschaften, 2012-06
- [9] Makowski, S., V. Weihnacht, F. Schaller, A. Leson, Ultra-low friction of biodiesel lubricated ta-C coatings, Tribology International 71 (2014) 120-124
- [10] Kano, M., Y. Yasuda, Y. Okamoto, u.a., Ultra-low friction of DLC in presence of glycerol mono-oleate (GMO), Tribol. Lett. 18, 2 (2005) 245-251
- [11] Geller, D.P., J.W. Goodrum, Effects of specific fatty acid methyl esters on diesel fuel lubricity, Fuel 83 (2004) 2351-2356
- [12] Lapuerta, M., J. Sánchez-Valdepanas, E. Sukjit, Effect of ambient humidity and hygroscopy on the lubricity of diesel fuels, Wear 309 (2014) 200-207
- [13] Neerincq, D., P. Persoone, M. Sercu, A. Goel, C. Venkatraman, D. Kester, C. Halter, P. Swab, D. Bray, Diamond-like carbon nanocomposite coatings for low - wear and low friction applications in humid environments, Thin Solid Films 317 (1998) 402-404
- [14] Oguri, K., T. Arai, Two different low friction mechanism of diamond-like carbon with silicon coatings formed by plasma-assisted chemical vapor deposition, J. Mater. Res. 7 (1992) 1313-1316
- [15] Spacino, K.R., E. T. da Silva, K. Gomes Angilelli, I. Moreira, O. F. Galao, D. Borsato, Relative protection factor optimisation of natural antioxidants in biodiesel B100, Industrial Crops and Products 80 (2016) 109-114
- [16] Bashirzhad, K., M. Mehregan, S. A. Kebriyae, Experimental analysis of the influence of urea injection in internal combustion engines fuels with biodiesels, Journal of the Energy Institute 89 (2016) 115 -120

 Prof. Dr. Anett Dorner-Reisel  
a.dorner-reisel@hs-schmalkalden.de  
www.hs-schmalkalden.de  
Prof. Dr. Jürgen Engemann  
info@plascotec.ch  
www.plascotec.de