



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Eidgenössisches Departement für
Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation UVEK
Bundesamt für Energie BFE

Schlussbericht November 2010

Insulated and Catalyst-Coated Pistons (INCA)

Auftraggeber:

Bundesamt für Energie BFE
Forschungsprogramm Verbrennung
CH-3003 Bern
www.bfe.admin.ch

Kofinanzierung:

Empa

Auftragnehmer:

Empa Abteilung Verbrennungsmotoren
Überlandstrasse 129
CH-8600 Dübendorf
www.empa.ch/abt137

Autoren:

Patrik Soltic, Empa Abteilung Verbrennungsmotoren, patrik.soltic@empa.ch
Christian Bach, Empa Abteilung Verbrennungsmotoren, christian.bach@empa.ch

BFE-Bereichsleiterin: Sandra Hermle

BFE-Programmleiter: Stephan Renz

BFE-Vertrags- und Projektnummer: 154268 / 103240

Für den Inhalt und die Schlussfolgerungen ist ausschliesslich der Autor dieses Berichts verantwortlich.

Abstract

In der Literatur wird die keramische Isolation von Kolben bei Dieselmotoren seit längerer Zeit diskutiert. Das Thema wird kontrovers dargestellt wobei die Nachteile bzgl. Wirkungsgrads zu überwiegen scheinen. Bei vorgemischter ottomotorischer Verbrennung hingegen ist in der Literatur sehr wenig zum Thema Isolation und katalytische Beschichtung im Brennraum zu finden. Die Prozesse sind anders als beim Dieselmotor und hängen zudem stärker von den Eigenschaften des Kraftstoffes ab. Speziell der Einfluss auf die Flammlöschdistanz und die dadurch entstehende bessere Energieausnutzung sowie reduzierte Emissionen von Kohlenwasserstoffen sind bei Isolation und katalytischer Beschichtung unbekannt. Dieses Projekt setzt sich zum Ziel, den Einfluss von isolierten und katalytisch beschichteten Kolben bei vorgemischter ottomotorischer Verbrennung experimentell zu untersuchen und zwar mit Benzin und Methan als Kraftstoff und mit verschiedenen Luft-/Kraftstoff Verhältnissen. Dazu wurde ein Vierzylinder Ottomotor mit 2 Litern Hubraum und der Möglichkeit, Benzin oder Methan in das Saugrohr einzubringen als Versuchsträger verwendet. Der Versuchsträger wurde am Motorenprüfstand betrieben und war mit Standardmesstechnik (Verbrauch, Temperaturen, Drücke, Schadstoffemissionen), sowie kurbelwinkelbasierter Aufzeichnung des Brennrauminnendruckes (Indizierung) sowie der Kohlenwasserstoffemissionen im Auslasskanal des Motors ausgerüstet.

Neben Versuchen mit konventionellen Aluminiumkolben wurden beschichtete Kolben eingesetzt. Die Beschichtung der Kolben bestand aus einer porösen keramischen Isolationsschicht von 0.6mm Dicke sowie einer wenige Atomlagen dicken Platinschicht. Für die Versuche wurde ein Lastpunkt bei moderater Drehzahl (2500 1/min) sowie mittlerer Last gewählt. Die beschichteten Kolben überstanden die Versuche mit etwa 1.75 Millionen Arbeitszyklen ohne erkennbare Schäden.

Bezüglich Wirkung der Kolbenbeschichtung ergab sich ein interessantes Bild. Im Benzinbetrieb hat sich eine erstaunlich hohe Verbrauchsreduktion mit den beschichteten Kolben von rund 1.5% ergeben. Im Methanbetrieb war keine Verbrauchsreduktion zu verzeichnen.

Die CO und NO_x Emissionen blieben durch die beschichteten Kolben für Benzin und Methan unverändert. Entgegen der Erwartungen an die HC-Reduktion durch die katalytisch aktive Beschichtung der Kolben wurde ein deutlicher HC-Anstieg, speziell im Methanfall, beobachtet. Eine genauere Analyse mittels kurbelwinkel aufgelöster HC Messung sowie anschließende Methan Adsorptionsisothermenversuche mit dem Kolbenbeschichtungsmaterial lassen darauf schließen, dass Methan in der Isolationsschicht während dem Verbrennungsprozess gespeichert und beim Ausstossen wieder freigegeben wird. Dieser Speichereffekt überkompensiert leider die HC-reduzierende Wirkung der katalytischen Beschichtung. Es ist ebenfalls zu vermuten, dass die erhöhten Methanemissionen den an sich durch die Isolation und katalytische Kolbenbeschichtung vorhandenen Wirkungsgradgewinn kompensiert haben.

Dieses Projekt hat aufgezeigt, dass die Isolation und katalytische Kolbenbeschichtung das Potenzial für Wirkungsgradsteigerungen sowie eine HC-Reduktion hat. Der kontraproduktive Methanzwischenspeichereffekt der Schicht müsste nun in einem nächsten Schritt durch Änderungen an der Isolationsschicht verhindert werden. Die Empa evaluiert die Möglichkeiten, eine auf der Gasseite geschlossporige TBC Schicht aufzutragen. Alternativ wird geprüft, ob eine katalytisch wirksame Beschichtung in die TBC Poren eingebracht werden kann. Sollten sich diesbezüglich realistische Möglichkeiten ergeben, würde ein Nachfolgeprojekt entwickelt.

Stand des Wissens

Die Energiebilanz eines Zylinders (zusammen mit dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik) zeigt, dass nur ein Teil der zugeführten Brennstoffenergie Q_B in Nutzarbeit W_e umgewandelt wird – der Rest wird als Abgasenthalpie H_A (abzüglich der Ansaugluftenthalpie H_E) oder als Wärme über den Zylinderkopf Q_h , die Laufbuchse Q_c und den Kolben Q_p an die Umgebung abgeführt, siehe Abbildung 1. Die Gastemperaturen im Brennraum erreichen Spitzenwerte von über 2500K. Die Maximaltemperaturen der Brennraumwand sind jedoch aus einer Reihe von Gründen (v.a. Festigkeitsgründe, Schmierung, Klopfen) auf sehr viel kleinere Werte limitiert (etwa 450K), weshalb der Zylinder und der Kolben gekühlt werden müssen¹.

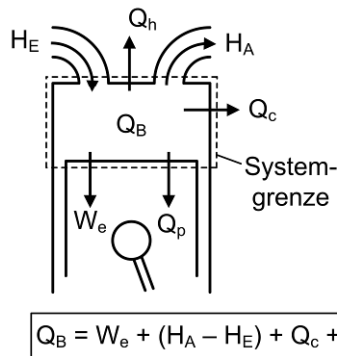


Abb. 1: Energiebilanz eines Zylinders (ohne Berücksichtigung von Leckage und der Enthalpie des eingebrachten Brennstoffes).

Keramische Isolation im Brennraum

Das Aufbringen von keramischer Isolation auf metallische Bauteile reduziert die – aus material-technischer Sicht kritische – Temperatur der so isolierten metallischen Fläche. Somit kann die kritische Temperatur der metallischen Bauteile im Idealfall ohne Kühlung unterschritten werden. Zudem weist der Einsatz aufgebrachtener, keramischer Isolation aus thermodynamischer Sicht ein Potential zur Reduktion der Wandwärmeverluste ($Q_h + Q_c + Q_p$) auf, was – isoliert betrachtet – zu einer Erhöhung des thermischen Wirkungsgrades führt².

Die (partielle) Isolation der Brennraumwand durch keramische Materialien wird in der Fachwelt allerdings kontrovers diskutiert und praktisch alle wissenschaftlichen Veröffentlichungen beziehen sich auf Dieselmotoren^{3,4,5,6,7,8}.

Unbestritten sind folgende Auswirkungen von keramischer Isolation im Brennraum im Vergleich zu herkömmlichen Materialien:

- Durch sehr viel kleinere Wärmeleitkoeffizienten und Temperaturleitfähigkeiten der keramischen Materialien werden höhere Wandtemperaturen ermöglicht.

¹ Heywood, J. B.: *Internal Combustion Engine Fundamentals*. McGraw-Hill International Editions, 1988.

² Pischinger, R., Kieß, M. und Sams, T.: *Thermodynamik der Verbrennungskraftmaschine*. Springer Verlag, 2002.

³ Woschni, G., Spindler, W., and Kolesa, K.: Heat Insulation of Combustion Chamber Walls – A Measure to Decrease the Fuel Consumption of I.C. Engines? SAE Paper No. 870339, 1987.

⁴ Buyukkaya, E. and Cerit, M.: Experimental study of NOx emissions and injection timing of a low heat rejection diesel engine. *International Journal of Thermal Sciences*, 47(8):1096–1106, 2008.

⁵ Assanis, D. N. and Heywood, J. B.: Development and Use of a Computer Simulation of the Turbo-compounded Diesel System for Engine Performance and Component Heat Transfer Studies. SAE Paper No. 860329, 1986.

⁶ Suzuki, T., Tsujita, M., Mori, Y., and Suzuki, T.: An Observation of Combustion Phenomenon on Heat Insulated Turbo-Charged and Inter-Cooled D.I. Diesel Engines. SAE Paper No. 861187, 1986.

⁷ Taymaz, I.: The effect of thermal barrier coatings on diesel engine performance. *Surface and Coatings Technology*, 201(9-11): 5249–5252, 2007.

⁸ Reddy, C. S., Domingo, N., Graves, R. L.: Low Heat Rejection Engine Research Status—Where Do We Go From Here? SAE Paper No. 900620, 1990.

- Die zyklischen Wandtemperaturschwankungen werden von etwa 15 bis 25K auf etwa 100K erhöht, wobei die Erhöhung von der Isolationsdicke und vom Isolationsmaterial abhängt.
- Verkleinerung der Füllung (und damit des volumetrischen Wirkungsgrades) durch stärkeres Aufheizen der Füllung beim Ladungswechsel und eine allgemein erhöhte Prozesstemperatur. Der Verkleinerung der Füllung kann mit Hilfe von Aufladung entgegengewirkt werden.

Kein Konsens hingegen besteht bei folgenden Punkten⁹:

- Auswirkung auf den thermischen Wirkungsgrad. Verschiedene Faktoren beeinflussen den thermischen Wirkungsgrad, u.a. die veränderte Prozesstemperatur, die erhöhten zyklischen Schwankungen der Wandtemperatur und die während eines Zyklus abgeführte Wandwärme ($Q_h + Q_c + Q_p$).
- Auswirkung der höheren Wandtemperatur auf die Flammlöschdistanz zur Wand und damit auf den gaseitigen Wärmeübergangskoeffizienten.
- Auswirkungen auf die Emissionen im Allgemeinen und die Stickoxid-Emissionen im Speziellen.

Ein Antriebskonzept bestehend aus Ottomotor und Drei-Wege-Katalysator ist im Vergleich zu einem Dieselmotor toleranter gegenüber einem Anstieg der Stickoxid-Rohemissionen.

Katalytische Beschichtung im Brennraum

Im Brennraum angebrachte katalytische Beschichtungen bieten grosses Potential zur Reduktion der Schadstoffemissionen. Das grösste Potential bieten solche katalytische Beschichtungen für die Reduktion von unverbrannten Kohlenwasserstoffen, da diese unter anderem in Wandnähe entstehen^{10,11}. Die Wandtemperaturen im betriebswarmen Zylinder liegen höher als typische Anspringtontemperaturen von Katalysatoren, was den Betrieb im Zylinderinnern ermöglicht. Infolge der Lage im Zylinderinnern wird die Anspringtontemperatur auch beim Kaltstart sehr schnell erreicht. Katalytisch beschichtete Flächen im Zylinder können ein Magerkonzept unterstützen, indem die erhöhten unverbrannten Kohlenwasserstoffe schon im Zylinder reduziert werden. Als nachteilig angesehen werden müssen die hohe thermische Belastung der katalytisch aktiven Schicht und die mögliche Begünstigung von Klopfen. Eine Veröffentlichung¹¹ erwähnt das theoretisch errechnete Potenzial, dass selbst die Beschichtung mittels Zirkonoxyd (typische Isolationsschicht) bei Temperaturen über rund 180 °C katalytische Wirkung haben sollte.

Projekthalt

Keramisch und katalytisch beschichtete Kolben

Die Kombination von keramischer Isolation und katalytischer Beschichtung verspricht aufgrund der erwarteten höheren Abgastemperatur eine Verkürzung der Zeit bis zum Erreichen der Anspringtontemperatur der Schadstoff-Umwandlung im Katalysator (light-off) und führt damit auch zu geringeren Kaltstart-Emissionen. Ausserdem vergrössert sich durch die Rauigkeit der keramischen Schicht die Gesamtoberfläche, womit die katalytisch aktive Fläche die Kolbengrundfläche überschreitet, die keramische Schicht verbessert auch die

⁹ Jaichandar, S., Tamilporai, P.: Low Heat Rejection Engines – An Overview. SAE Paper No. 2003-01-0405, 2003.

¹⁰ Hu, Z. and Ladommatos, N.: Reduction of unburnt hydrocarbon emissions from spark ignition engines using in-cylinder catalysts. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part D-Journal of Automobile Engineering, 210(2):123–129, 1996.

¹¹ Nedunchezhian, N. and Dhandapani, S.: Study of flame quenching and near-wall combustion of lean burn fuel-air mixture in a catalytically activated spark-ignited lean burn engine. Combustion and Flame, 144(1-2):407–409, 2006.

Haftung. Da die Simulation des kombinierten Effektes (keramische und katalytische Beschichtung) sehr kompliziert und von zu vielen Annahmen abhängig ist, sollen die Schichtdicken der kombinierten Beschichtung gemäss Plausibilität und Erfahrung festgelegt und die Effekte experimentell ermittelt werden.

Da die Zylinderlaufbuchse mechanisch sehr stark belastet ist (Reibung der Kolbenringe) und die Anbringung von Beschichtung auf den Zylinderkopf und die Ventile sehr aufwendig ist, wird die Beschichtung im Brennraum auf die Kolbenoberseiten beschränkt.

Basisversuche

Versuchsträger und Versuchsaufbau

Als Versuchsträger wurde ein Serien PKW Motor mit 2 Litern Hubraum und 4 Zylindern verwendet. Der Motor ist für die Verbrennung von Benzin und Erdgas ausgelegt. Im hier beschriebenen Projekt wurde der Zündwinkel sowie das Kraftstoff-/Luft Verhältnis verstellt, wobei die Klopfregelung, Diagnosefunktionen sowie andere hier störende Regeleinriffe ausgeschaltet wurden. Der Motor ist für die Indizierung mit einem Drehwinkelgeber zur Triggerung der Kurbelwinkelbasierten Messwerterfassung, zwei wassergekühlten piezoelektrischen Indizierquarzen (Kistler 6041) sowie zwei piezoresistiven Absolutdruckquarzen (Kistler 4045) bei Zylinder 1 und 3 ausgerüstet. Der Motor ist auf einem Motorenprüfstand (Schenck Dynas3 250LI), bestehend aus einer Asynchronmaschine und einem Steuer-/Regel-/Messdatenerfassungssystem und aufgebaut. Das Drehmoment des Motors wird zwischen Asynchronmaschine und Verbrennungsmotor mit einem Drehmomentmessflansch gemessen. Der Versuchsaufbau (Empa Abteilung „Verbrennungsmotoren“) ist in Abbildung 2 dargestellt.

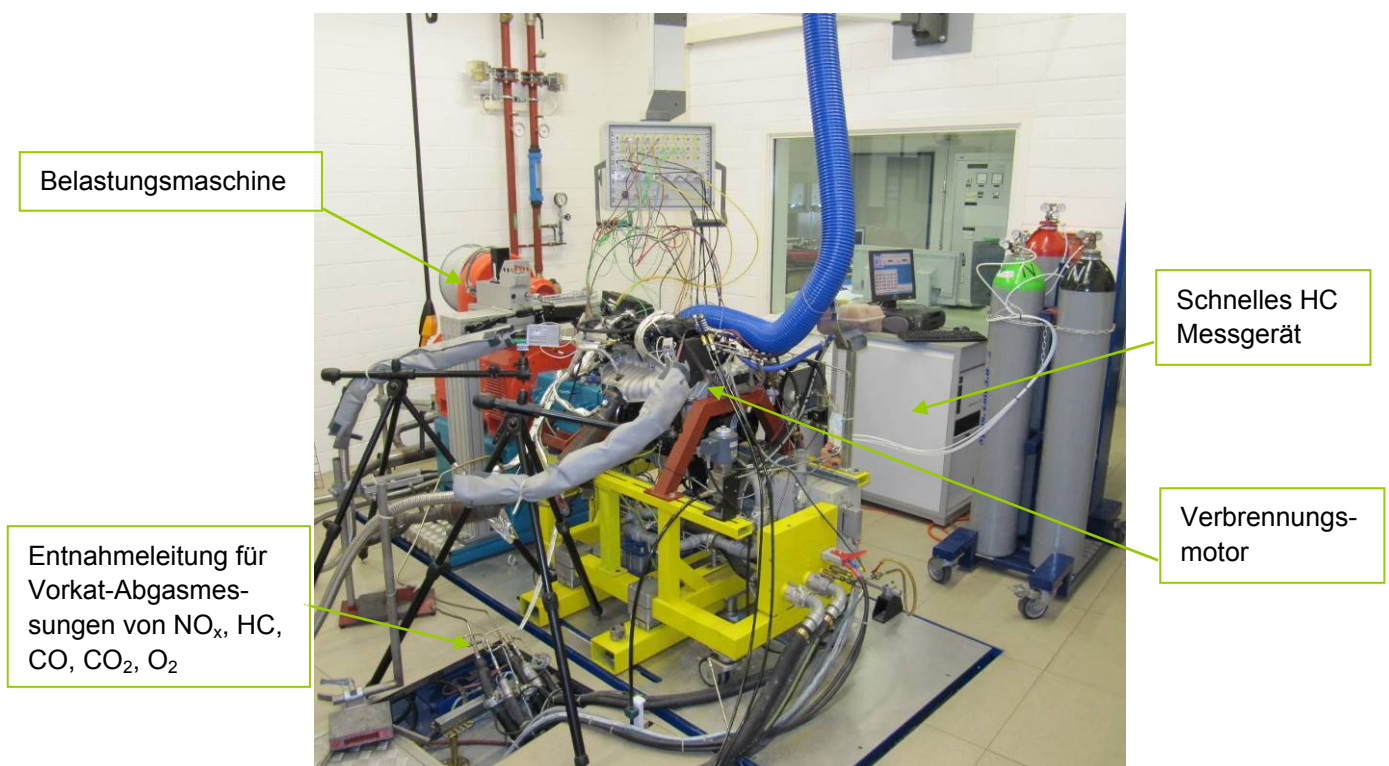


Abb. 2: Versuchsträger am Motorenprüfstand

Die gasförmigen Komponenten (CO, CO₂, O₂, NO_x, HC) im Abgas vor Katalysator werden mit einer konventionellen Horiba Mexa 9200D Abgasmessanlage bestimmt. Solch konventionelle Abgasmessanlagen bestehen aus einigen Metern langen, beheizten

Probenahmeleitungen mit Filtersystemen und den Analysatoren selbst. Sie messen die gasförmigen Komponenten sehr präzise, aber aufgrund der langen Entnahmeleitungen, der Filter sowie der vergleichsweise grossen Messzellen zeitlich schlecht aufgelöst. Die Transportzeiten betragen typischerweise um 1-2 Sekunden, dazu kommen noch Vermischungseffekte während des Transportes sowie Ansprechzeiten der Messzellen von rund 1 Sekunde. Solche Abgasmessanlage eignen sich also hervorragend für die präzise Messungen von langsamen Effekten bzw. man muss sich bewusst sein, dass schnelle Effekte durch die Physik der Anlage zeitverzögert und tiefpassgefiltert werden.

Da im Zusammenhang mit den beschichteten Kolben speziell der HC Emissionsverlauf genauer interessiert, wurde zusätzlich eine schnelle HC Messung aufgebaut. Dazu wurde ein Fast-FID Gerät HFR500 des Herstellers Cambustion verwendet. Dieses Gerät hat eine Probeentnahmeleitung von nur rund 20cm Länge und die Messzelle direkt dahinter. Damit lassen Prozesse im Millisekundenbereich messtechnisch auflösen. Abb. 3 zeigt die Positionierung der Fast-FID Entnahme. Das Signal des Gerätes wurde auf dem Indiziersystem aufgezeichnet, d.h. die HC Konzentrationen wurden (wie die Drücke vor- und im Brennraum) relativ zur Kurbelwinkelstellung erfasst.

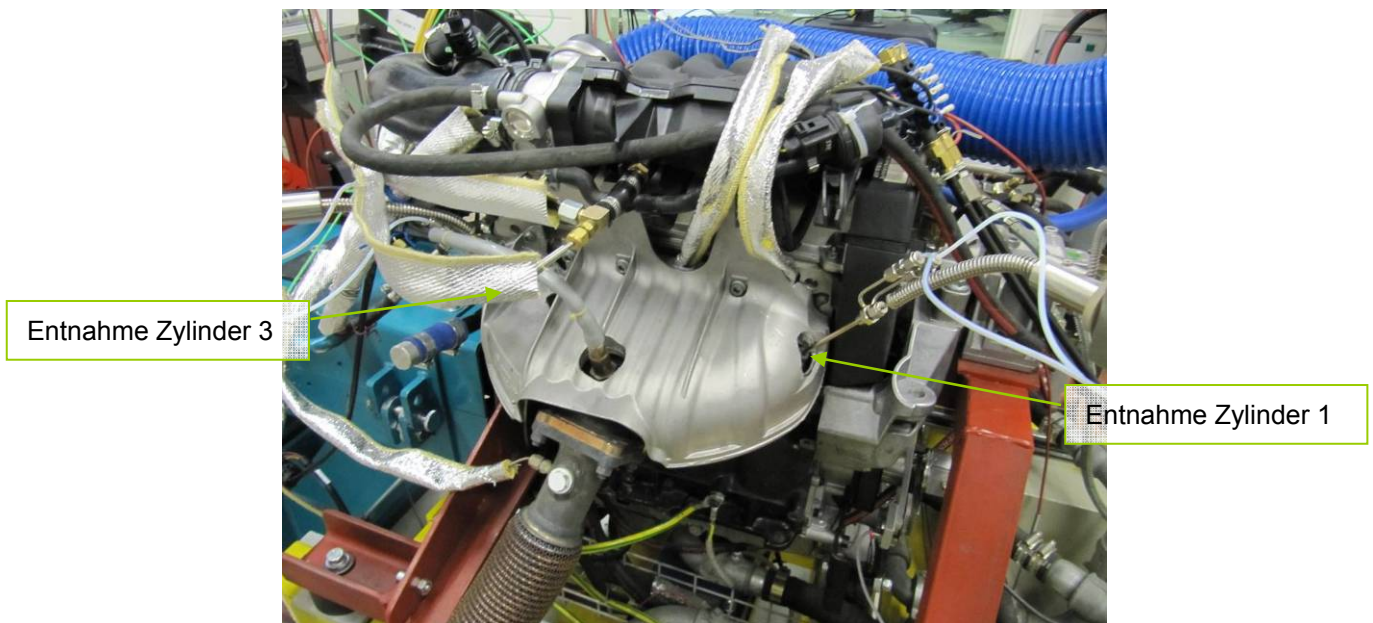


Abb. 3: Entnahme der Abgase kurz nach Auslassventil Zylinder 1+3 für Fast-FID Messungen

Kolbenbeschichtung

Ziel der Kolbenbeschichtung war, eine Isolationsschicht auf dem Kolben aufzubringen und diese dann mit katalytisch aktivem Material zu beschichten. In Diskussionen mit Keramikspezialisten der Empa hat sich Zirkonoxyd als der potenziell am besten geeignete Ansatz herausgestellt. Zirkonoxyd wird beispielsweise industriell als Isolationsschicht auf Bauteilen von Gasturbinen aufgebracht, diese Schichten nennt man TBC (Thermal Barrier Coating).

1. Generation der Beschichtung

Der gewählte Motor verfügt über komplett flache Kolben und hat keine Ventiltaschen, deshalb lässt sich die Kolbenbeschichtung vergleichsweise einfach realisieren. Um das Verdichtungsverhältnis gegenüber den konventionellen Kolben nicht zu ändern, wurde in einem ersten Versuch die Kolbenoberfläche um die Schichtdicke der Beschichtung zuerst reduziert. Danach wurde die TBC Schicht mittels thermischem Spritzverfahren an der Empa in Thun aufgebracht. Auf diese Schicht wurde anschliessend mittels Sputteringverfahren eine

rund 20nm dicke Platinschicht an der Empa in Dübendorf appliziert. Abb. 4 zeigt das fertige Resultat.



Abb. 4: Erster Beschichtungsversuch der Kolben (links ein unbeschichteter Kolben)

Die Beschichtung zeigte eine gute Haftung, wurde jedoch in Bezug auf die Festigkeit an den Kolbenrändern als kritisch beurteilt. Auf Abb. 4 sieht man, dass die Schicht sich am Kolbenrand etwas verdickt, man erkennt auch einige Ausbrüche. Abplatzungen der Schicht können kapitale Motorschäden verursachen, deshalb wurde im Projektteam entschieden, eine alternative Beschichtungsgeometrie zu versuchen und Kolben der 1. Beschichtungsgeneration nicht im Motor zu verbauen.

2. Generation der Beschichtung

Die Beschichtung musste für einen stabilen Randbereich anders ausgestaltet werden. Für die 2. Generation wurde deshalb nicht der Kolben ganzflächig abgedreht sondern es wurde ein 1 mm breiter Rand aus Aluminium stehen gelassen. Anschliessend wurde die TBC Schicht aufgespritzt. Dies wurde bei der Firma Nova Werke AG in Effretikon gemacht. Abb. 5 zeigt den Zustand der Kolben nach der TBC Beschichtung.



Abb. 5: Kolben nach dem Aufspritzen der TBC Schicht durch die Nova Werke AG

Abb. 6 zeigt den Schichtaufbau. Auf den Kolben (Aluminium-Legierung) wurde zuerst eine Haftschrift- und anschliessend die eigentliche TBC Schicht aufgebracht. Die Isolations-

wirkung ergibt sich aus der vergleichsweise schlechten Wärmeleitfähigkeit von Zirkonoxid (ca. 2 W/m/K) sowie der Porosität. Mit der aufgetragenen Schicht wurde die Wärmeleitfähigkeit der des Aluminium-Kolbenbodens von 208 W/m/K auf 60 W/m/K reduziert. Diese Messungen wurden an der Empa Abteilung Festkörperchemie und Katalyse mit Beschichtungssamples bestehend aus 5mm Aluminiumlegierung plus der TBC mittels Laser-Flash Methode bei einer Temperatur von 25.3 °C gemessen.

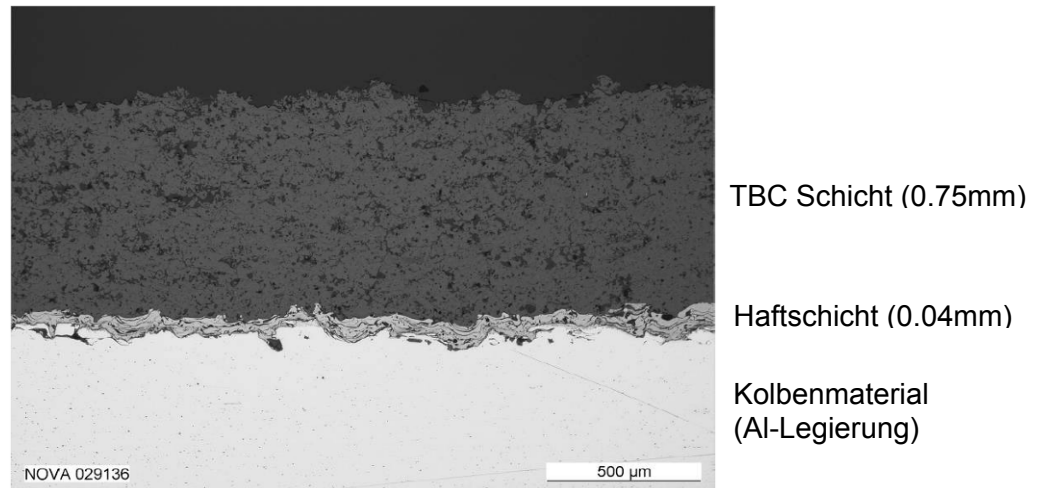


Abb. 6: Schliff durch Kolben und Beschichtung

Die aufgespritzte TBC Schicht wurde anschliessend bis auf den Originalrand der Kolben abgeschliffen. Abb. 7 zeigt den Schleifprozess sowie das Resultat.



Abb. 7: Überschleifen der Kolben (Empa Werkstatt)

Die Kolben wurden darauf mittels Sputtering-Verfahren an der Empa Abteilung „Nanoscale Materials Science“ mit einer rund 20nm dicken Platinschicht versehen. Abb. 8 zeigt die Anlage (vor dem Verschiessen und Evakuieren) sowie das Endresultat. Sputtering ist ein gerichtetes Beschichtungsverfahren: das Platin wird auf alle von der Platinquelle direkt erreichbare Flächen abgelagert, d.h. die inneren Poren in der TBC Schicht werden nicht mit Platin beschichtet.



Abb. 8: Kolben in der Sputtering-Anlage (Empa Abteilung „Nanoscale Materials Science“), fertig beschichteter Kolben

Resultate der Motorenversuche

Der Motor wurde am Motorenprüfstand mit einer Drehzahl von 2'500 1/min und einem Drehmoment von 94.7 Nm betrieben. Dieses Drehmoment entspricht 6 bar effektivem Mitteldruck, die Motorleistung in diesem Betriebspunkt beträgt 20 kW.

Die Messungen wurden immer bei komplett aufgewärmtem Motor durchgeführt. Verstellt wurden

- der Zündwinkel im Bereich des besten Wirkungsgrades (bzw. durch klopfende Verbrennung limitiert)
- das Luft-zu-Kraftstoff Verhältnis, gefahren wurde ein Lambda von 0.9, 1.0 sowie 1.1 (d.h. 10% Luftmangel, perfekt stöchiometrisch, 10% Luftüberschuss)

Die Versuche wurden mit handelsüblichem Benzin (95 Oktan) sowie reinem Methan gefahren. Tabelle 1 zeigt einige Eigenschaften

Tabelle 1: Eigenschaften der verwendeten Kraftstoffe

Kraftstoff	Benzin 95 Oktan	Methan (130 Oktan)
Dichte	738.7 kg/m ³ (bei 15°C)	0.7175 kg/m ³ (1.013bar, 0°C)
Schwefelgehalt	9.4 mg/kg	0
Sauerstoffgehalt	0.55 Massen-%	0
Kohlenstoffgehalt	86.5 Massen-%	74.9 Massen-%
Wasserstoffgehalt	12.95 Massen-%	25.1 Massen-%
Unterer Heizwert	43.05 MJ/kg	50.0 MJ/kg

Abb. 9 zeigt den Verlauf des effektiven Wirkungsgrades versus eingestelltem Zündwinkel (0 °KW entspricht dem oberen Totpunkt der Kompression, negative Werte sind als Zündwinkel vor oberem Totpunkt zu verstehen). Im Benzinbetrieb bei $\lambda=1.0$ sowie $\lambda=1.1$ erkennt man, dass der Zündwinkel aufgrund von Klopfen nicht wirkungsgradoptimal eingestellt werden

konnte. Dieses Klopfproblem war mit Methan nicht vorhanden (reines Methan hat eine Oktanzahl von 130). Eine Befürchtung war, dass aufgrund der Isolationsschichtbedingten höheren Kolbentemperaturen sich Klopfprobleme ergeben würden. Dies liess sich in den Versuchen nicht beobachten; die klopfende Verbrennung setzte im Benzinbetrieb mit beschichteten und unbeschichteten Kolben bei gleichen Zündwinkeln ein.

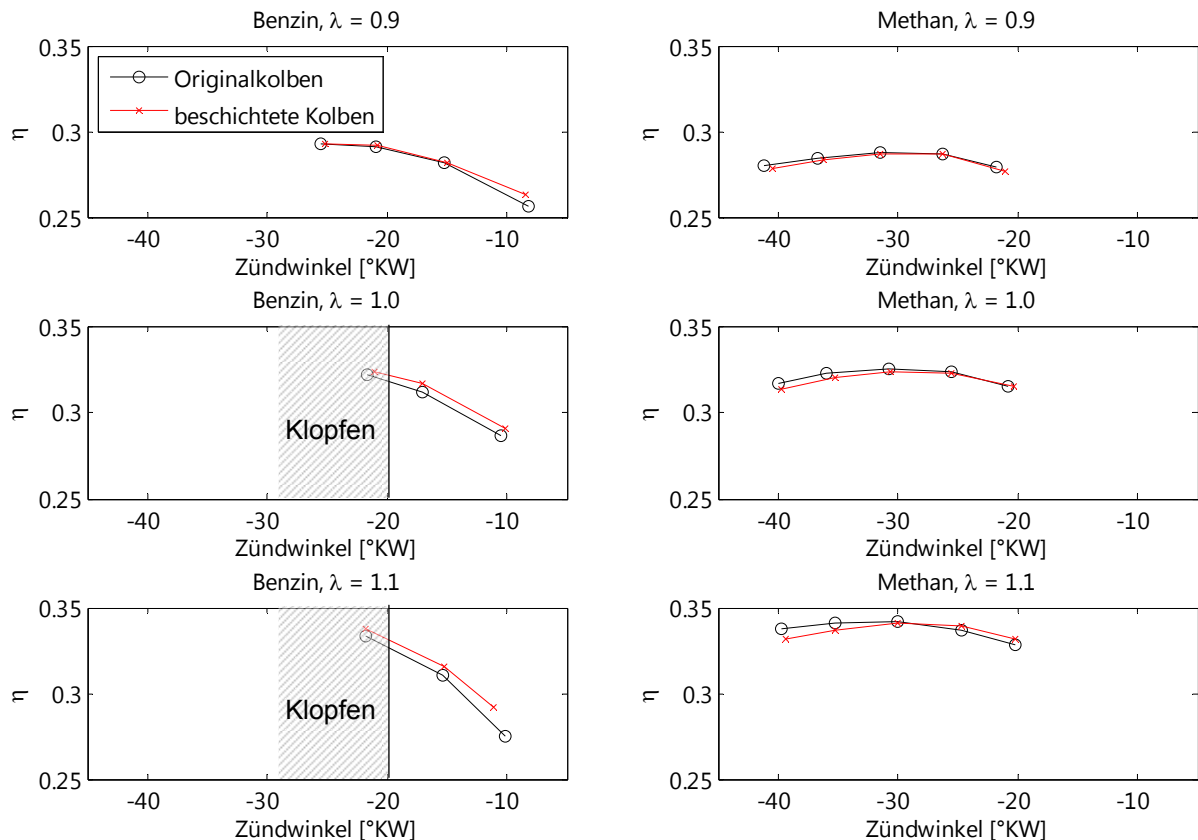


Abb. 9: Wirkungsgrad (unterer Heizwert bis Arbeit am Schwungrad) versus Zündwinkel für Benzin und Methan mit unbeschichteten sowie beschichteten Kolben

Interessant ist, dass im Benzinfall die Beschichtung zu einer recht deutlichen Wirkungsgrad-erhöhung führt. Im Betriebspunkt mit bestem Wirkungsgrad bei $\lambda=1.0$ und ohne Klopfen beträgt die Wirkungsgradsteigerung 1.2 % (0.5 Prozentpunkte). Die Messunsicherheit bei Vergleichsmessungen liegt bei rund 0.2 Prozentpunkten Wirkungsgrad. Eine solche Wirkungsgradsteigerung lässt sich im Methanbetrieb erstaunlicherweise nicht beobachten, eine Erklärung für das unterschiedliche Verhalten bei Benzin- und Methanbetrieb folgt bei der Diskussion der HC Ergebnissen.

Die Wirkungsgradsteigerung im Benzinbetrieb ist auf einen verbesserten Arbeitsgewinn (d.h. mehr Druck in der Verbrennung) im Hochdrucktakt zurückzuführen. Dies zeigt Abb. 10 wo die Zylinderdruckverläufe versus dem Zylindervolumen dargestellt sind. Die ausgeschnittenen Flächen sind direkt proportional zu der am Kolben geleisteten Arbeit. Man erkennt im Benzin-Hochdrucktakt, dass am Kolben mit den beschichteten Kolben etwas mehr Arbeit geleistet wird, dies führt zu der beobachteten Wirkungsgradsteigerung. Dieser beobachtete höhere Druck ist gegen Ende der Verbrennung zu beobachten, d.h. die Isolation des Kolbens führt zu messbar weniger Wärmeverlusten im Bereich, wo die Flamme auf den Kolben trifft. Dieser positive Effekt wird im Methanbetrieb durch einen weiter unten diskutierten negativen Effekt kompensiert.

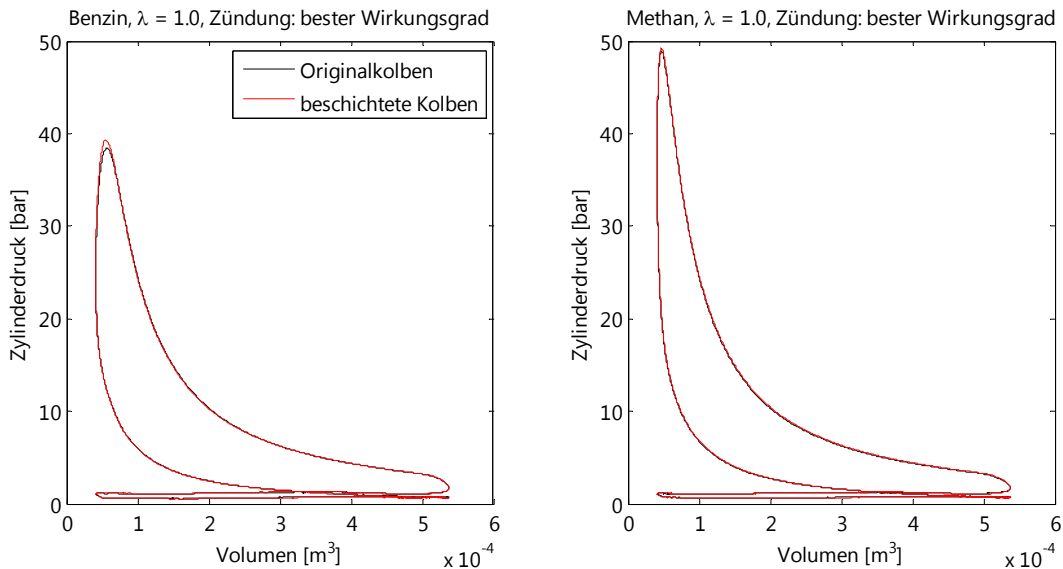


Abb. 10: Zylinderdruckverläufe (Mittelung aus 580 aufeinanderfolgenden Motorumdrehungen)

Die Stickoxydemissionen sind in Abb. 11 dargestellt. Man erkennt eine äusserst leichte Zunahme der NO_x Emissionen bei den beschichteten Kolben, welche mit den durch die Isolationswirkung leicht höheren Verbrennungstemperaturen begründet werden kann. Diese leichte Erhöhung ist aber als unbedeutend zu bezeichnen.

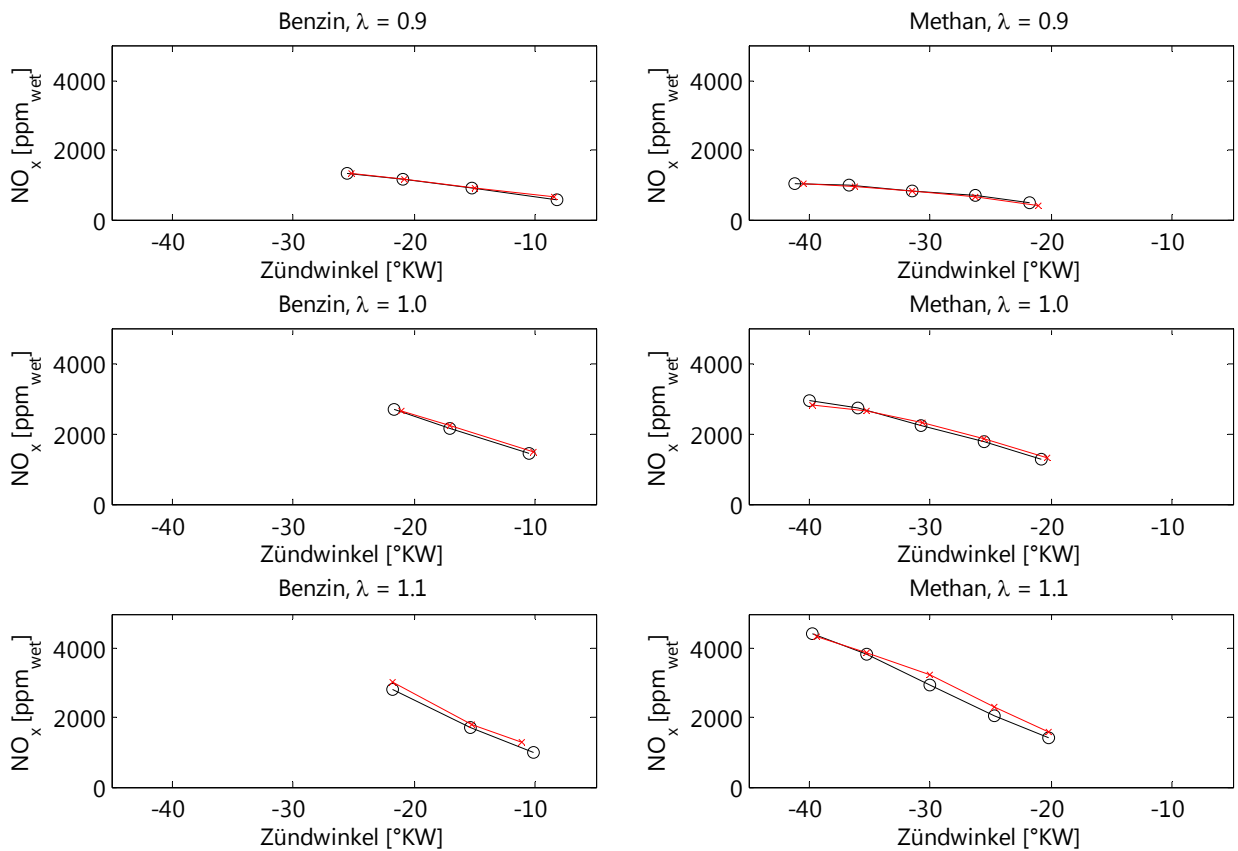


Abb. 11: NO_x Emissionen versus Zündwinkel für Benzin und Methan mit unbeschichteten (schwarz) sowie beschichteten Kolben (rot)

Abb. 12 stellt die CO Emissionen dar. Diese werden durch die beschichteten Kolben kaum beeinflusst.

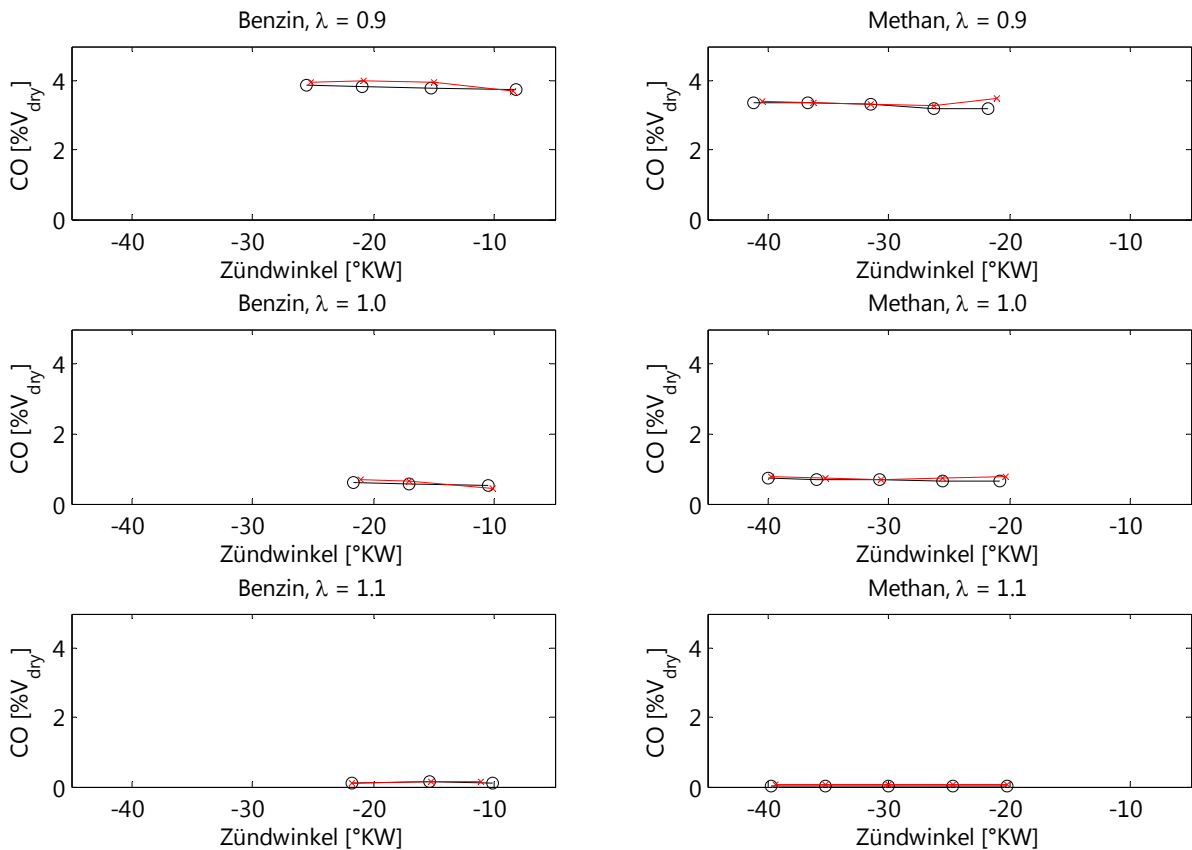


Abb. 12: CO Emissionen versus Zündwinkel für Benzin und Methan mit unbeschichteten (schwarz) sowie beschichteten Kolben (rot)

Am Meisten interessiert der Effekt der katalytischen Schicht auf die Kohlenwasserstoff (HC) Emissionen. Diese sind in Abb. 13 dargestellt. Die Resultate zeigen ein unerwartetes Bild. Die HC Emissionen sind, anstatt wie gewünscht durch die katalytische Wirkung im Brennraum abzusinken, angestiegen. Der Anstieg ist bei Benzin kleiner als bei Methan.

Bei $\lambda=1$ Verbrennung von Benzin bestehen die unverbrannten Kohlenwasserstoffe um die 20-30% aus Methan, bei der $\lambda=1$ Verbrennung von Methan bestehen die unverbrannten Kohlenwasserstoffe typischerweise um die 97% aus Methan. Die HC Erhöhung durch die beschichteten Kolben zeigt demnach eine Methansensitivität; dort wo mehr Methan vorhanden ist, ist die HC Erhöhung stärker. Der Verlauf der HC Emissionen legt die Vermutung nahe, dass es eine Art additive Methanemissionen gibt. Speziell im Methanbetrieb sind die HC Kurven sehr schön parallel verschoben, im Methanfall bei $\lambda=1$ beträgt diese Verschiebung im Mittel 845 ppm.

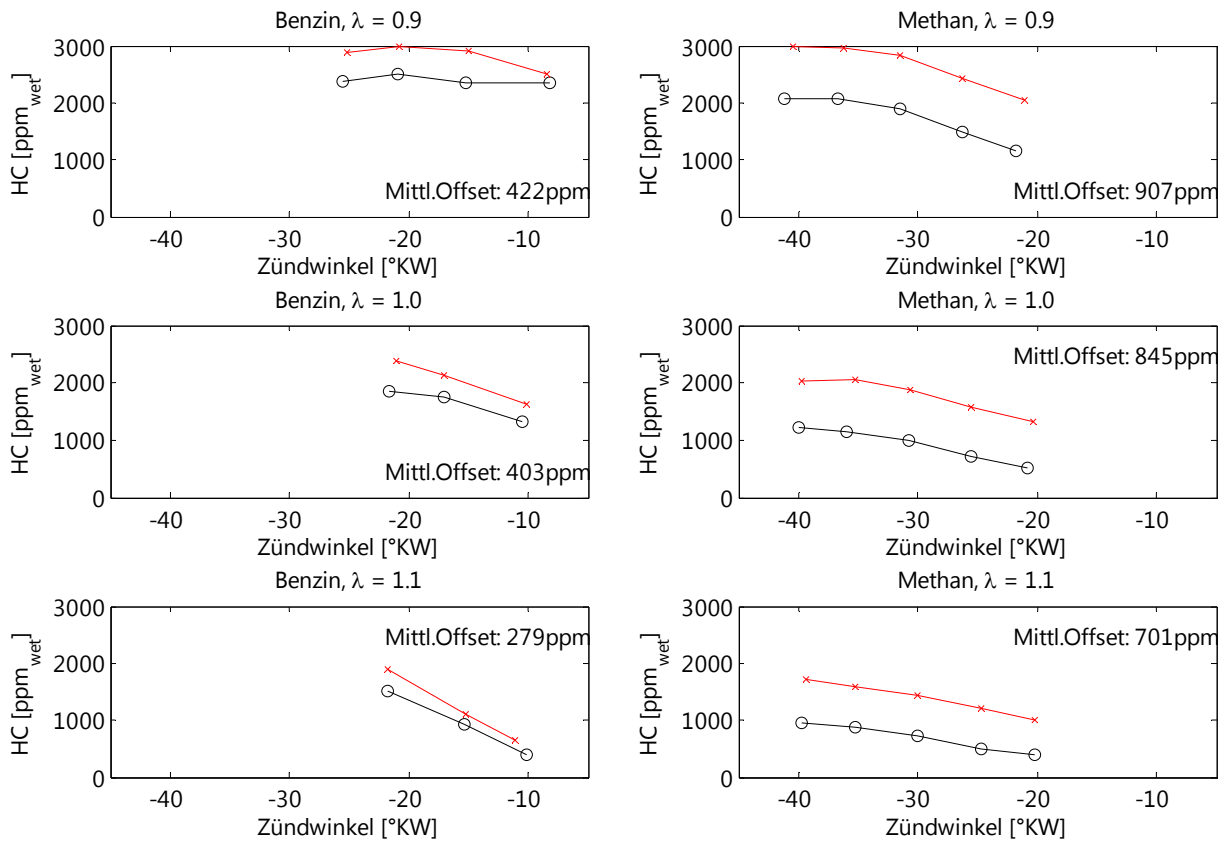


Abb. 13: HC Emissionen versus Zündwinkel für Benzin und Methan mit unbeschichteten (schwarz) sowie beschichteten Kolben (rot)

Die Vermutung liegt nahe, dass durch die Beschichtung der Kolben ein ungewollter Methanspeichereffekt aufgetreten ist. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass während der Verbrennung bei hohem Brennraumdruck Methan in der Zirkonoxidschicht adsorbiert wird und dieses gespeicherte Methan bei abfallendem Druck (Expansion, Öffnen des Auslassventils) wieder desorbiert und (zumindest teilweise) den Brennraum unverbrannt verlässt.

Um diese These zu überprüfen dienen die schnellen, kurbelwinkelbasierten HC Messungen direkt nach dem Auslassventil. Um diese interpretieren zu können, wird hier zunächst der erwartete HC Verlauf nach dem Auslassventil beschrieben. Abb. 14 zeigt schemenhaft den Ausstossprozess. Hohe HC Konzentration sind symbolisch gelb markiert. In Phase (a) beim Öffnen des Auslassventils verlassen in Spalten um die Zündkerze und um das Auslassventil gespeicherte HCs den Brennraum. Danach folgt mit Phase (b) die vergleichsweise HC-arme Hauptladung des Zylinders. Gegen Ende des Ausstossprozesses erreichen in der Phase (c) nochmals hohe HC Konzentrationen den Auslasskanal. Diese stammen aus dem sogenannten Feuersteg, dies ist die Zone zwischen der Kolbenoberfläche und dem ersten Kolbenring. Da die Flamme diese Zone bei den während der Verbrennung herrschenden hohen Drücken nicht erreicht, ist im Feuersteg eine recht grosse Masse an unverbrannten HCs gespeichert. Ein Teil davon verlässt den Brennraum wenn der Kolben in der Nähe des oberen Totpunktes abbrems.

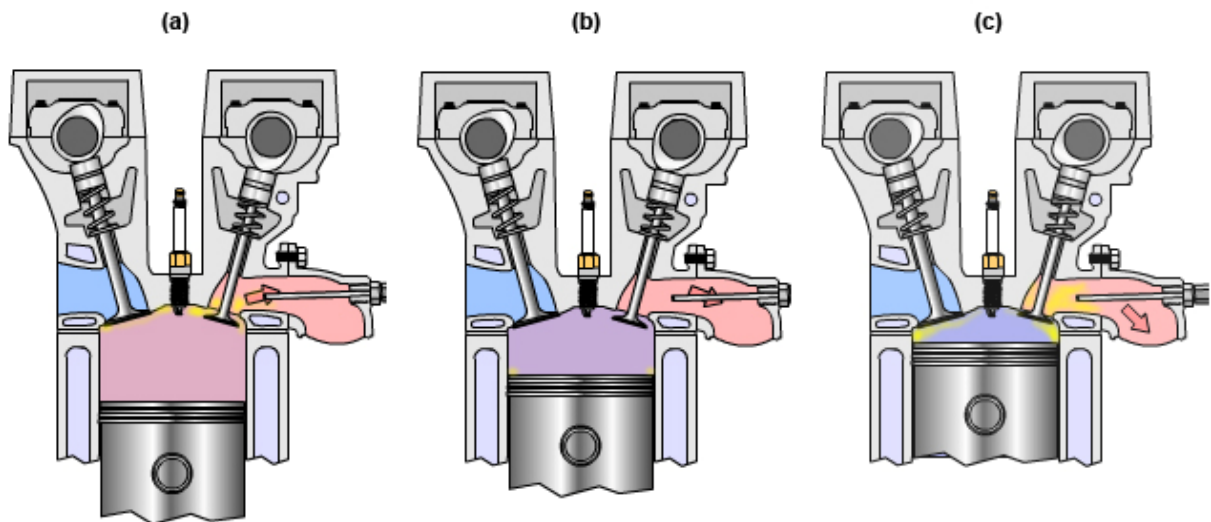


Abb. 14: Verlauf des Ausstossprozesses, aufgeteilt in drei Phasen (a) bis (c)
 (Bildquelle: www.cambustion.com, angepasst)

Abb. 15 stellt die mit dem schnellen HC Analysator gemessenen Verläufe für Benzin- und Methanbetrieb dar (um die Zuordnung zum Motorprozess zu vereinfachen sind die Druckverläufe ebenfalls aufgetragen). Man erkennt zwei Dinge:

- Die Hauptladung der Phase (b) hat im Falle der Kolbenbeschichtung tiefere HC Emissionen, d.h. die katalytische Beschichtung der Kolben wirkt und reduziert die HC Emissionen. Im Methanfall beträgt die Reduktion in dieser Phase rund 20%.
- Am Ende des Ausstossprozesses (Phase (c)) steigen im Falle der Kolbenbeschichtung die HC Emissionen viel stärker an als ohne Beschichtung. Bei Methanbetrieb ist dies viel stärker ausgeprägt als bei Benzinbetrieb. Dies deutet sehr stark darauf hin, dass die Hypothese der Methandadsorption / Desorption stimmt.

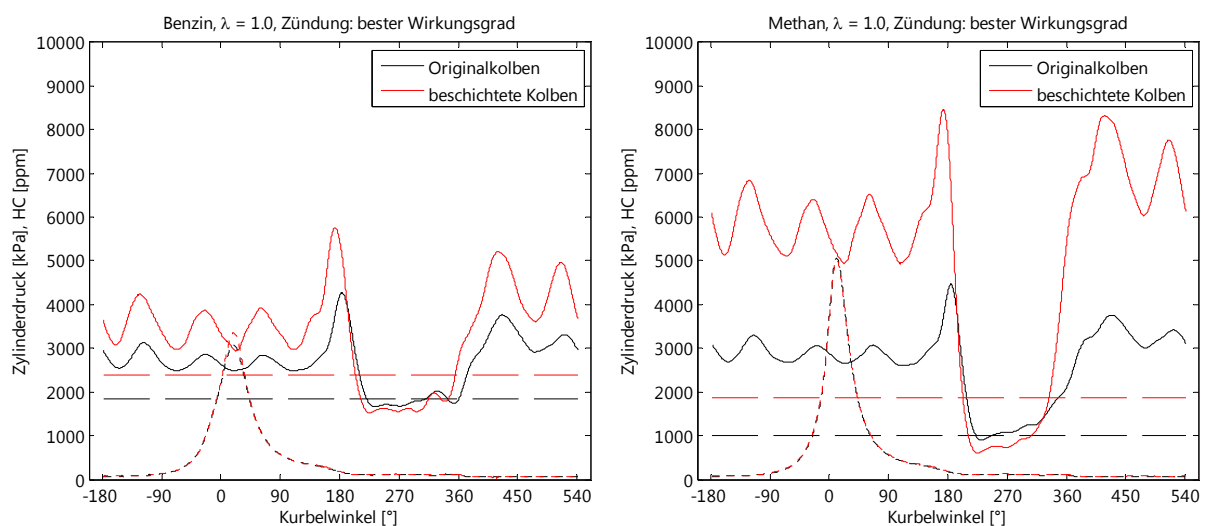


Abb. 15: HC Emissionsverläufe (die Signalschwankungen vor Öffnen bzw. nach Schliessen des Auslassventils werden von benachbarten Zylindern verursacht)

Untersuchungen an den beschichteten Kolben

Thermogravimetrische Untersuchung der Beschichtung

Um die These der Methanspeicherung in der Kolbenbeschichtung zu verifizieren, wurde an der Empa Abteilung „Wasserstoff & Energie“ eine Thermogravimetrische Untersuchung durchgeführt. Dazu wurde die Kolbenbeschichtung weggemeißelt (Abb. 16) und die Adsorption von Methan wurde bei einer konstanten Temperatur (gewählt wurde 150°C und 300°C) und variierendem Druck bestimmt. Abb. 17 zeigt das Resultat. Man erkennt, dass die Schicht von einem Kolben bei einer Druckänderung auf über rund 20 bar rund 0.025-0.035 % an Masse zulegt. Dies entspricht der Grössenordnung von 1.75 mg Methan pro Kolben. Vergleicht man diese 1.75 mg Methan ($1.08 \cdot 10^{-4}$ mol) pro Zylinder mit der ganzen Zylinderladung ($2.19 \cdot 10^{-3}$ mol), so ergibt sich eine über alles gemittelte Konzentrationszunahme von etwa 5'000 ppm. Da dieses bei der Druckabsenkung desorbierte Methan sich wahrscheinlich nicht innert der kurzen Zeit perfekt mit dem gesamten Brennrauminhalt mischt können sich in einer Schicht auf dem Kolben weit höhere Konzentrationserhöhungen bilden. Die Grössenordnung stimmt jedenfalls sehr gut mit dem beobachteten Methananstieg bei Ausstossende (Abb. 15) überein.



Abb. 16: Für die Thermogravimetrische Messungen mechanisch entfernte Kolbenbeschichtung

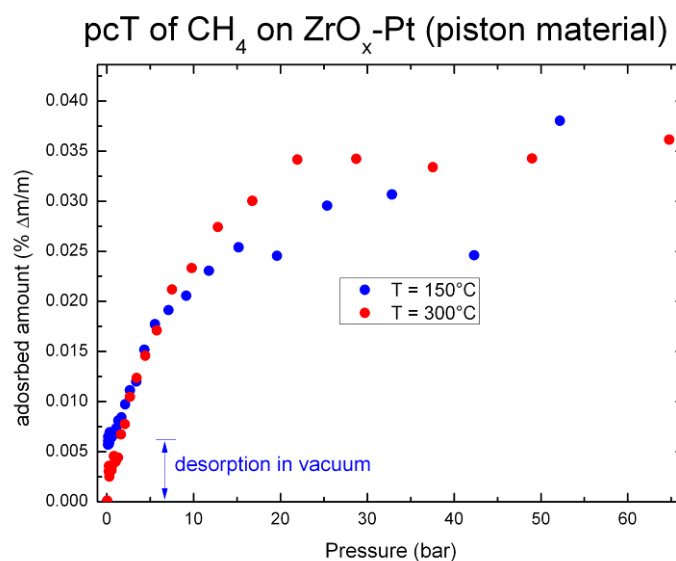


Abb. 17: Thermogravimetrische Verläufe für 150°C und 300°C

Bestimmung der gaszugänglichen Oberfläche

Durch die poröse Zirkonoxydschicht wird die dem Gas zugängliche Fläche vergrößert. Um zu quantifizieren, wie groß die tatsächliche Oberfläche der Kolben ist, wurde an der Empa Abteilung „Wasserstoff & Energie“ eine sogenannte BET-Messung durchgeführt. Beim BET-Verfahren wird mittels Gasadsorption die Oberfläche indirekt bestimmt. Als Gas wurde Stickstoff gewählt. Aus der Adsorptionsisotherme (gemessen bei 78K) kann dann in gewissen Druckbereichen auf die Oberfläche geschlossen werden. Abb. 18 zeigt die gemessene Adsorptionsisotherme. Die daraus für einen Kolben errechnete gaszugängliche Oberfläche beträgt etwa 1.46 m^2 . Der Kolben hat einen Durchmesser von 82.5mm, dies ergibt eine geometrische Oberfläche von 0.0053 m^2 . Durch die Beschichtung wird die gaszugängliche Oberfläche des Kolbens also auf rund das 270-Fache der geometrischen Oberfläche erhöht.

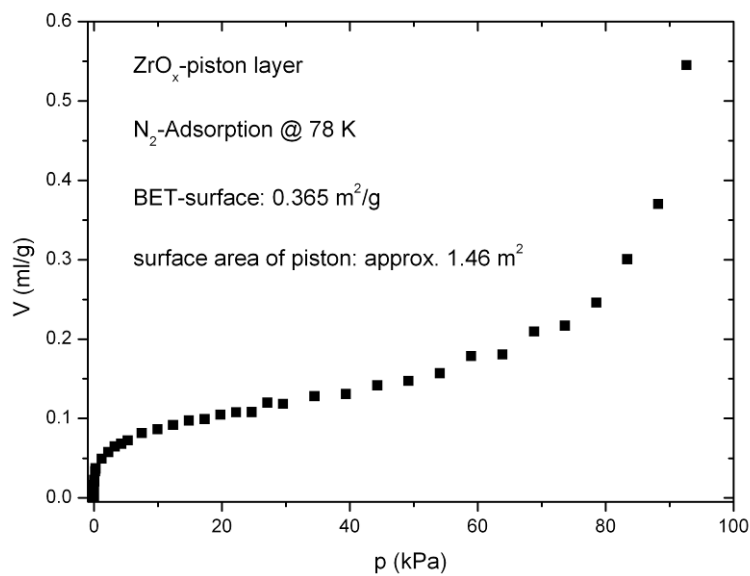


Abb. 18: BET Messung des Beschichtungsmaterials

Untersuchung des Zustandes der Beschichtung nach dem Einsatz im Motor

Die beschichteten Kolben haben rund 28 Betriebsstunden mit rund $1.75 \cdot 10^6$ Betriebszyklen (ein Betriebszyklus = 4 Motortakte = 2 Motorumdrehungen) unbeschädigt überstanden. Abb. 19 zeigt die vier eingesetzten Kolben nach der Demontage.



Abb. 19: Beschichtete Kolben nach dem Einsatz im Motor

Alle vier Kolben haben den Betrieb im Motor ohne erkennbaren Schaden überstanden. Die Schicht haftete immer noch hervorragend, sie liess sich nur sehr schwer für die Schichtuntersuchungen (Abb. 16) entfernen.

Man erkennt in Abb. 19 in der Mitte der Kolben helle Bereiche mit direkt zugänglicher katalytischer Beschichtung. An den Rändern erkennt man dunklere sowie auch nasse Bereiche. Die nassen Bereiche stammen von der Demontage, man kann beim Abheben des Zylinderkopfes nicht verhindern, dass etwas Motorenöl auf die Kolben fliesst. Im Betrieb waren diese nassen Bereiche also nicht vorhanden. Die dunkleren Bereiche deuten jedoch auf abgelagerte Verbrennungsrückstände hin.

Um zu eruieren, was sich auf der Oberfläche nach dem Motorbetrieb befindet, wurden zwei Bereiche von je rund 100 μm Durchmesser mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) von der Empa Abt. Verbrennungsmotoren untersucht. Mit diesem Verfahren konnten die vorhandenen Elemente von der Oberfläche bis etwa 10 nm darunter bestimmt werden. Abb. 20 zeigt die zwei analysierten Stellen sowie einen Schnitt durch die Beschichtung.



Abb. 20: Stellen der XPS Analyse (links) sowie Schnitt durch die Beschichtung (rechts)

Die XPS Analyse zeigte, dass an Stelle 1 die Platinbeschichtung durch Kohlenstoff überdeckt ist. Dies kann auf unvollständige Verbrennung infolge wandnahen Flammlöschens zurückgeführt werden.

Die XPS Analyse zeigte an Stelle 2 hauptsächlich Platin und kein Zirkonoxyd, d.h. die katalytische Schicht blieb komplett intakt. Auf dieser Schicht waren Spuren von Phosphor, Zink und Calcium zu finden. Diese Elemente waren nicht in nennenswerten Mengen in den verwendeten Kraftstoffen Benzin und Methan enthalten, sind aber typische Bestandteile der Motoröladitivierung. Es findet also ein gewisser Transport von Motorölbestandteilen auf die Kolbenoberfläche statt.

Es kann nicht abschliessend beurteilt werden, wie weit diese beobachteten Kohlenstoffablagerungen praxisrelevant sind, da während den Versuchen relativ lange mit fettem Gemisch ($\lambda=0.9$) gefahren wurde, was die unvollständige Verbrennung bzw. Russbildung enorm fördert. Würde man einen Motor wie üblich strikte bei $\lambda=1.0$ betreiben, so wären die beobachteten Ablagerung vermutlich deutlich weniger ausgeprägt oder (infolge der katalytischen Wirkung der Beschichtung) bei Überschreiten einer gewissen Oberflächentemperatur gar nicht vorhanden.

Zusammenfassung, Schlussfolgerungen, Ausblick

Im Rahmen des INCA Projektes konnte gezeigt werden, dass die gewählte TBC/Platin Beschichtung von Kolben die mechanischen und thermischen Belastungen im verwendeten Motor problemlos über 28 Betriebsstunden überstehen. Die ausgebauten Kolben gaben keinen Hinweis, dass die Beschichtung durch den Betrieb mechanisch beschädigt wurde.

Die Versuche zeigten, dass im Benzinbetrieb im betrachteten Betriebspunkt durch die Kolbenbeschichtung eine Wirkungsgradsteigerung (und damit eine Verbrauchsreduktion) um 1.5 % erzielt wurde. Diese Wirkungsgradsteigerung ist beachtlich hoch und auf die isolierende Wirkung der Beschichtung zurückzuführen. Im Methanbetrieb konnte keine Wirkungsgradsteigerung erzielt werden.

Die CO und NO_x Emissionen wurden durch die Isolation / Platinbeschichtung kaum verändert. Entgegen dem Projektziel, wurden die HC Emissionen im Benzinbetrieb deutlich- und im Methanbetrieb massiv erhöht. Als Grund für diese Erhöhung konnte die methan-spezifische Adsorption/Desorption in der Isolationsschicht (Zirkonoxyd) identifiziert werden. Methan wird in der Hochdruckphase in Zirkonoxyd zwischengespeichert und nach Verbrennungsende wieder freigegeben. Mittels schneller HC Messung im Auslasskanal des Motors konnte gezeigt werden, dass die Hauptladung des Zylinders im Falle der beschichteten Kolben weniger HC als im Falle der Originalkolben enthält. Die katalytische Wirkung der Beschichtung scheint also grundsätzlich zu funktionieren, nur wird sie leider wieder durch den beschriebenen Methanspeichereffekt deutlich überkompensiert. Würden keine erhöhten Methanemissionen im Methanbetrieb auftreten, so liesse sich auch im Methanbetrieb eine Wirkungsgradverbesserung realisieren. Die Projektergebnisse wurden an einer Tagung¹² vorgestellt.

Aus diesem Projekt kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Isolation und katalytische Beschichtung von Kolben ein vielversprechender Ansatz ist, den Wirkungsgrad zu erhöhen und die HC Emissionen zu senken. Es muss allerdings beachtet werden, dass man mit der Isolationsschicht keinen Speicher für Kohlenwasserstoffe baut. Die Empa evaluiert die Möglichkeiten, eine auf der Gasseite geschlossoporige TBC Schicht aufzutragen. Alternativ wird geprüft, ob eine katalytisch wirksame Beschichtung in die TBC Poren eingebracht werden kann. Sollten sich diesbezüglich realistische Möglichkeiten ergeben, würde ein Nachfolgeprojekt entwickelt.

¹² Soltic P, Bach Ch, Katalytische Kolbenbeschichtung in Gasmotoren, 5. Tagung Gasfahrzeuge, 30.9.-1.10.2010, Berlin

Danksagung

Das Projekt INCA wäre ohne vielseitige Unterstützung und interdisziplinäre Zusammenarbeit nicht möglich gewesen. Grosser Dank gilt

- Dem BfE (Forschungsprogramm Verbrennung) für die Projektbegleitung und die finanzielle Unterstützung
- Der Empa Abteilung „Werkstofftechnologien“ in Thun für die 1. Generation der TBC Beschichtung
- Stephan Siegmann von der Nova Werke AG Effretikon für die 2. Generation der TBC Beschichtung
- Den folgenden Mitarbeitern der Empa Abteilung Verbrennungsmotoren in Dübendorf:
 - Walter Brüllmann, Markus Hauser, Roland Graf, David Mauke für die Motoraufbauten sowie die Vorbereitung der Experimentellen Umgebung
 - Alexander Winkler und Jacqueline Tschudin für Probenpräparationen sowie XPS Analysen
- Jörg Patscheider der Empa Abteilung „Nanoscale Materials Science“ in Dübendorf für die Platinbeschichtung der Kolben mittels Sputtering
- Paul Hug der Empa Abteilung „Festkörperchemie und Katalyse“ in Dübendorf für die Wärmedurchgangsmessungen mittels Laser Flash Methode
- Andreas Borgschulte der Empa Abteilung „Wasserstoff & Energie“ in Dübendorf für die Thermogravimetrischen Untersuchungen sowie die BET Messung