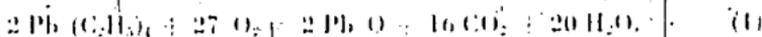


Einwirkung der beim Verbrennen von Bleibenzin entstehenden Stoffe auf austenitische Ventilkegelstäbe

Von Heinrich Cornelius und Walter Siedenburg, Berlin

I. Einleitung

Zusätze von Ethylfluid zu Kraftstoffen für Flugmotoren sind allgemein üblich. Die Wirkung des Ethylfluids als Klopfgegemittel beruht auf seinem Hauptbestandteil, dem zu 64,4 Gew.-% enthaltenen Bleitetraäthyl. Man kann sich dessen Verbrennung im Motor mit dem folgenden Reaktionsschema veranschaulichen:



Um zu verhindern, daß sich das auf der rechten Seite dieser Gleichung stehende Bleioxyd bildet und im Motor ablagert, enthält das Ethylfluid 35,7 Gew.-% Äthylendibromid. Unter Vernachlässigung der Anwesenheit weiterer Beimengungen (Anilinfarbstoff) im Ethylfluid ergibt sich für den Ablauf seiner Verbrennung im Motor folgendes Reaktionsschema:



Hiernach würden sich die Verbrennungsprodukte eines ethylfluidhaltigen von denen eines bleifreien Kraftstoffs nur durch die Anwesenheit von Bleibromid unterscheiden, das gegenüber Bleioxyd den Vorteil der Leichtflüchtigkeit (Siedepunkt etwa 920° C) bei den im Verbrennungsraum der Motoren herrschenden Temperaturen besitzt und somit wenig zu Ablagerungen neigt. An den Motorteilen, die mit den Verbrennungsgasen in Berührung stehen, sind nun Beläge festgestellt worden, die außer Bleibromid noch weitere Bleiverbindungen, und zwar Oxyd, Sulfat und Silikat enthielten. Das Vorliegen des Bleioxyds kann durch die Annahme gedeutet werden, daß die Anwesenheit von Äthylendibromid die Umsetzung des Bleitetraäthyls unter Bildung von Bleioxyd nach Gleichung (1) nicht immer vollständig unterbindet. Andererseits besteht die Möglichkeit, daß das nach der Umsetzung (2) gebildete Bleibromid bei Temperaturen ab 400 bis 500° C durch Wasserdampf zersetzt wird, wobei Bleioxyd

nchen Bromwasserstoffsäure entsteht. Bleisilikate entstehen durch die Einwirkung von Bleioxyd auf Stoffe, die Siliziumdioxid enthalten. Die Voraussetzung für die Silikatbildung im Motor kann in den Zündkerzen SiO₂-haltige Isolatoren erfüllt sein, wenn Temperaturen von etwa 600 bis 700 °C erreicht werden. Der im Brennstoff in Spuren vorkommende Schwefel verbindet sich mit Sauerstoff und beispielsweise Bleioxyd zu Bleisulfat.

Von den Stoffen, die bei der Verbrennung von Ethylflüssigkeit enthaltendem Kraftstoff im Motor entstehen können, darf die Bromwasserstoffsäure in ihrer Wirkung auf die Motorteile wohl im wesentlichen vernachlässigt werden, da sie nur in kleiner Menge gebildet wird und sich wegen ihrer Leichtflüchtigkeit (Siedepunkt -67 °C) und Unbeständigkeit in oxydierender Umgebung nicht anreichern kann. Das Vorkommen von Bleisilikaten ist auf die Zündkerzen beschränkt und auch dort nur eine Folgeerscheinung der Anwesenheit von Bleioxyd. Gegenüber diesem und dem Bleibromid tritt die Bedeutung des Bleisulfats schon deswegen zurück, weil es nur in viel kleinerer Menge entstehen kann¹⁾. Die Verbrennungsrückstände ethylflüssigkeitbaltiger Brennstoffe, deren Wirkung auf die Maschinenteile berücksichtigt werden muß, sind also praktisch nur Bleioxyd und Bleibromid. Das Vorkommen eines Bleioxydbromids, PbBr₂PbO, ist vermutet worden²⁾. Sicher ist nur, daß die Rückstände Gemische aus dem Oxyd und Bromid des Bleis enthalten können. Mit steigender Temperatur des Teils, auf dem die Ablagerung stattfindet, geht der mengenmäßige Anteil des Bromids zugunsten des Oxyds zurück. So stellten beispielsweise Widmaier und Nenninger³⁾ im Rückstand auf dem Kolbenboden neben Ölkohle nur Bleibromid fest, während Banks⁴⁾ es als gesichert ansieht, daß der verstärkte Zunderangriff des Ventilkegels in seinem heißesten Teil der Anwesenheit von Bleioxyd zuzuschreiben ist.

Die Einwirkung von Bleibromid und Bleioxyd auf die mit den Verbrennungsgasen in Berührung kommenden Motorteile kann in einer Kaltkorrosion (von hier ab als Korrosion bezeichnet) und in einer Heißkorrosion (Verzunderung) bestehen. Auf den Sonderfall bei Zündkerzen (Bildung niedrigschmelzender Silikate) wurde bereits hingewiesen. Eine Begünstigung der Korrosion von Motorteilen wäre durch Beläge sowohl aus Bleibromid wie auch aus Bleioxyd denkbar. An den der Korrosion ausgesetzten, also kühleren Motorteilen unterbleibt die Umsetzung von niedergeschlagenem Bleibromid zu Oxyd. Als Förderer der Korrosion ist also in erster Linie das Bleibromid anzusehen. Für seine Wirksamkeit als

¹⁾ S. u. a. G. Werner, M.T.Z., Bd 4 (1942/II) Nr. 2 S. 52.
²⁾ F. R. Banks, J. Roy. Aeronaut. Soc., Bd 38 (1934) S. 309.
³⁾ O. Widmaier und L. Nenninger, Kraftstoff, Bd 17 (1941) S. 258.
⁴⁾ F. R. Banks, Petroleum Technologist, Bd 23 (1937) S. 63.

Korrosionsmittel ist das Vorhandensein von Eisen an der Kontaktstelle eine Voraussetzung, die im Motor stets erfüllt ist. Außerdem ist Bleibromid nach Widmaier und Nenninger¹⁾ *hydrokaptiv*. Die Korrosion wird hauptsächlich beim Stillstand der Maschine vor sich gehen und kann z. B. die Zylinderlauffläche, den Kolben, die Kolbenringe, die Ventilkegelschäfte, Abgassammler und -leitungen gefahrdet. Zur Abhilfe für die im Verbrennungsraum liegenden Teile wird Korrosionsschutzöl vor einem längeren Stillstand in die Zylinder eingespritzt und der Motor während des Stillstands gelegentlich von Hand durchgedreht²⁾. Tumsers³⁾ empfiehlt zur Verhinderung von Korrosion nach dem Probelauf mit ethylfluoridhaltigem Brennstoff einen kurzen Nachbetrieb mit bleifreiem Kraftstoff.

Die Korrosion von Ventilkegelschäften ist wiederholt beobachtet und der Mitwirkung von Bleibromid zugeschrieben worden. Nach Banks⁴⁾ unterlagen dieser Korrosion in erster Linie Auslaßventilkegel aus martensitischen Chrom-Wolfram- und Chrom-Kobalt-Stählen. Die Korrosion nahm in manchen Fällen ein solches Ausmaß an, daß die Kegelschäfte in der Führung festsaßen. Für Ventilkegel aus den heute gebräuchlichen, austenitischen Chrom-Nickel-Wolfram-Stählen wird die Korrosion durch Bleibromid nicht als ein ernstes Problem angesehen.

Von den Motorteilen sind der Verzunderung vorwiegend die Auslaßventilkegel am Teller ausgesetzt. Als Bleiverbindung, die den Zunderangriff fördern kann, kommt das Bleioxyd als kräftiges Oxydationsmittel in Betracht. Aus schon dargelegten Gründen ist mit dem Vorhandensein von Bleibromid an dem im Motorbetriebe auf hoher Temperatur befindlichen Teil des Ventilkegels kaum zu rechnen. Ein erhöhter Zunderangriff der Auslaßventile beim Motorbetrieb mit Bleibenzin ist also der Umsetzung: Eisen oder Legierungsmetall + Bleioxyd = Oxyd von Eisen oder Legierungsmetall + Blei zuzuschreiben, wobei das Blei wahrscheinlich nicht in nennenswerter Menge als Metall auftritt, sondern im Augenblick des Entstehens durch die oxydierenden Gase größtenteils wieder zu Bleioxyd umgesetzt wird. Diese Bleiverbindung wirkt also als Sauerstoffüberträger, ohne dabei nennenswert an Menge abzunehmen. Beim Stillsetzen der Maschine und der damit verbundenen Abkühlung des Ventiltellers kann sich auch Bleibromid auf ihm absetzen und so die Voraussetzung zur Korrosion beim Stillstand der Maschine geben. — Die unmittelbaren Folgen einer verstärkten Zunderung der Ventilkegel liegen auf der Hand.

1) O. Widmaier und L. Nenninger, *Kraftstoff*, Bd 17 (1941) S. 238.
 2) F. R. Banks, *J. Roy. Aeronaut. Soc.*, Bd 38 (1934) S. 309.
 3) F. R. Banks, *Petroleum Technologist*, Bd 23 (1937) S. 63.
 4) A. A. Tumsers, *Acro digest*, Bd 39 (1941) Nr. 5 S. 155.

Als mittelbarer Nachteil ist Verbrennen der Ventile aus folgenden Ursachen zu nennen: Glühen von Zünderteilen, das zu Frühzündungen führt, Abfallen von Zünderteilen, die in die Ventilsitze eingeschlagen werden.

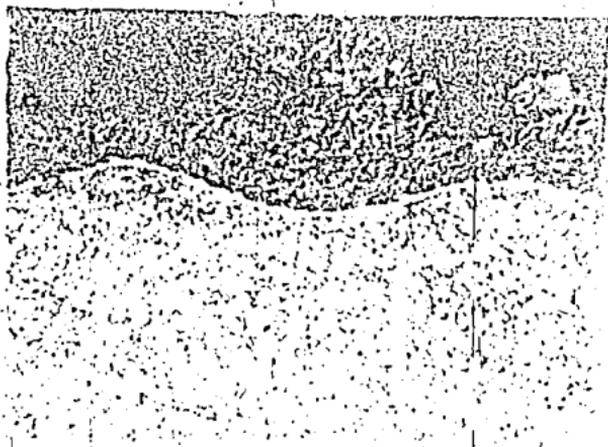


Abb. 1.
Örtlich verstärkte Verzunderung

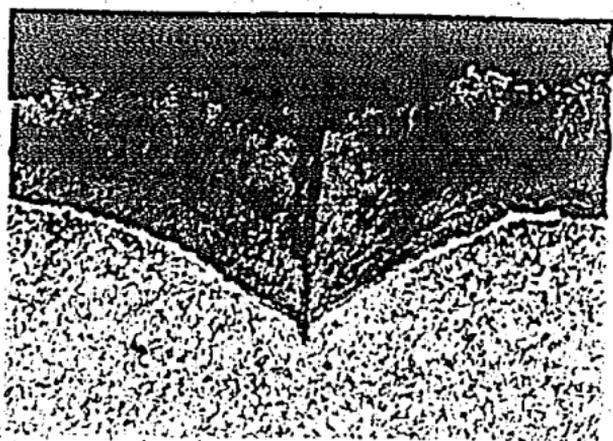


Abb. 2
Rißbildung in der Zunderschicht an einer Stelle verstärkter Verzunderung

Ein bemerkenswerter Fall der Ventilkegelerschädigung beim Betrieb mit Blausäure ist in neuerer Zeit von H. Denkmeier und A. Kerwien¹⁾ an einem Motor festgestellt worden, dessen Zylinderkopf, Fall 1, mit identischem dessen zweiter Block, Fall 2, zusammen mit einem Kraftstoff behälter wurde. Im Fall 1 hatten sich an den Ventilkegel im Übergang zum Fall 2 eine starke Abblähung²⁾ gebildet, aus der sich eine Überzugsschicht vom Schaft zum Keller im Teilernutteil gebildet hatte, die auf erheblicher starkte Zunderaufressungen. Die Abbildung in Fig. 3

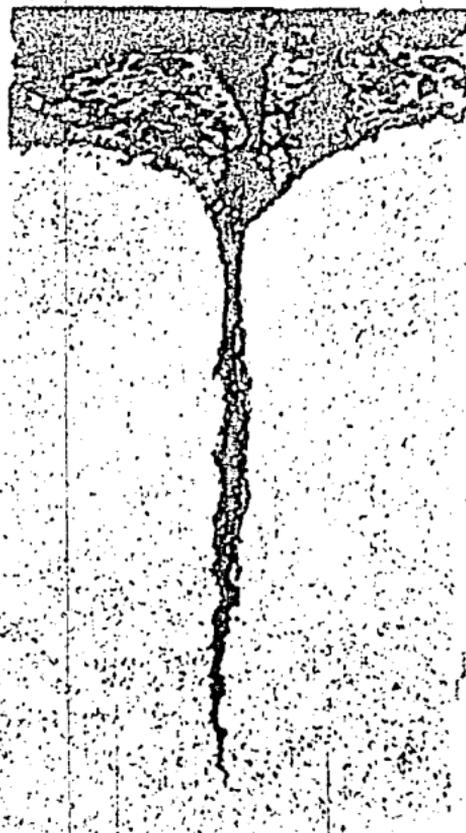


Abb. 3

Rißbildung im Stahl an einer Stelle verstärkter Verzunderung

Abb. 1 bis 3

Radialschnitte durch Auslassventilkegelteller nach Betrieb mit ethylfluidhaltigem Kraftstoff. Geätzt mit V2A-Beize. $V = 200$

¹⁾ H. Denkmeier u. A. Kerwien. Bisher unveröffentlichte Versuche in der DVL.

zeigen auf Radialschnitten diese Aufressungen und ihre Ausweitung zu Rissen. Zwischen dem Oxydbelag und dem Ventilkegelstahl ist in den Abbildungen ein heller Bestandteil zu erkennen, der wahrscheinlich aus Nickel, dem edelsten Bestandteil des Ventilstahls, oder einer hochnickelhaltigen Eisenlegierung besteht. Als erste Ursache der Ribbildung ist eine örtlich verstärkte Oxydation anzusehen. Die Biegebeanspruchung des Tellers führt zum Einreißen der Oxydschicht (und der Nickelschicht) an diesen stärker oxydierten Stellen, so daß hier die Verzunderung weiter verschärft wird und schließlich die Spannungserhöhung in den durch Zunderung gebildeten Kerben zum Rib führt. Offen bleibt die Frage nach der Ursache für die örtlich verstärkte Oxydation.

Das neuzeitliche Auslaßventil muß, da im Flugmotor nur bleihaltige Kraftstoffe Verwendung finden, so beschaffen sein, daß es der Verzunderung widersteht. Neben der Wahl zunderbeständiger, austenitischer Stähle mit einem genügend hohen Chromgehalt oder einem entsprechenden Oberflächenschutz sind konstruktive Maßnahmen (Luftkühlung des Ventilkegels, Aufschweißen von Hartlegierungen und kohlenstoffhaltigen Nickel-Chrom-Legierungen) zur Erreichung dieses Ziels meist erfolgreich gewesen. Auf die Zweckmäßigkeit der Erhöhung des Chromgehalts der Ventilkegelstähle ist von der Werkstoffseite her schon frühzeitig aufmerksam gemacht worden.

Während die geschilderten Wirkungen der Verbrennungsprodukte bleihaltiger Kraftstoffe auf Auslaßventilkegel nachgewiesen wurden, waren bei Verzunderungsversuchen von Bollenrath, Cornelius und Bungardt¹⁾ an einer Anzahl von austenitischen Werkstoffen bei 800, 900 und 1000° C. die Zunderverluste in den Verbrennungsprodukten von bleihaltigem Kraftstoff nicht größer als in denen von bleifreiem. Die Versuchsdurchführung war dadurch gekennzeichnet, daß das Brennstoff-Luftgemisch in einer besonderen Verbrennungskammer verbrannte und die Verbrennungsgase in die von außen zusätzlich beheizte Prüfstrecke mit den Proben geleitet wurden. In der gleichen Versuchseinrichtung wurden auch Versuche an zahlreichen Aufschweißhartlegierungen bei 1000° C durchgeführt²⁾. Auch hierbei war ein Einfluß des Zusatzes von Ethylfluid zum Brennstoff auf das Zunderverhalten der Versuchslegierungen nicht eindeutig erkennbar. Zur Klärung der Abweichungen einerseits zwischen dem Verhalten der Ventilkegel im Motor und andererseits der Proben aus Ventilkegelwerkstoffen im Verzunderungsversuch gegenüber den Verbrennungsprodukten bleihaltiger Brennstoffe wurden die Verzunderungsversuche mit einer neuen Versuchseinrichtung noch einmal

¹⁾ F. Bollenrath, H. Cornelius u. W. Bungardt, *Luftf.-Forschg.*, Bd 15 (1938) S. 505.

²⁾ H. Cornelius, *Arch. Eisenhüttenwes.* 15 (1941/42) S. 47.

aufgenommen. Über die Versuche, die auch die Korrosion der Versuchswerkstoffe durch Bleibromid behandeln, soll nachfolgend berichtet werden.

2. Versuchsstähle und Versuchsdurchführung

Die chemische Zusammensetzung der austenitischen Versuchsstähle ist in Zahlentafel I angegeben. Die Stähle 1 bis 3 sind Chrom-Nickel-Stähle mit Zusätzen von Wolfram oder Titan. In Stahl 2 ist der zur Stabilisie-

Stahl	C	Si	Mn	Ni	Cr	W	Ti	N ₂
"	"	"	"	"	%	%	%	%
1	0,44	1,8	1,1	9,1	17,6	1,1	—	0,038
2	0,47	2,0	1,5	7,0	17,4	1,2	—	0,23
3	0,48	2,0	1,4	9,0	18,3	—	0,18	0,039
4	0,45	3,2	6,7	5,1	12,6	1,2	—	0,16
5	0,45	3,5	6,6	6,1	11,7	—	—	0,029
6	0,44	3,1	6,3	5,5	12,7	—	—	0,16

Zahlentaf. I

Chemische Zusammensetzung der Versuchsstähle

rung des Austenits erforderliche Nickelgehalt teilweise durch Stickstoff ersetzt¹⁾. Während die Stähle 1 bis 3 rund 18% Cr enthalten, besitzen die Chrom-Mangan-Nickel-Stähle 4 bis 5 einen Chromgehalt von rund 12% bei erhöhtem Siliziumgehalt. Stahl 4 weist an weiteren Zusätzen Wolfram und Stickstoff, Stahl 5 nur Stickstoff auf. Alle Versuchsstähle wurden im 8-kg-Hochfrequenzofen erschmolzen und nach dem Fertigschmelzen bei etwa 1050° C zu Stangen mit 18 mm Durchmesser in Luft abgekühlt und drei Stunden bei 800° C geglüht. Außer in dem so gekennzeichneten Ausgangszustand fanden die Stähle bei einem Teil der Versuche auch mit inchromierter Oberfläche²⁾ Verwendung.

Die Versuche befaßten sich mit der Korrosion und der Verzunderung der Versuchsstähle. Die für die Verzunderungsversuche benutzte Versuchsanlage ist in ihrem grundsätzlichen Aufbau durch die Forderung

¹⁾ Über die Eigenschaften stickstoffhaltiger Ventilkegelstähle wird in Kürze ausführlich berichtet.

²⁾ Die Inchromierung der Stahlproben durch die Metall-Diffusions-Gesellschaft, Düsseldorf, veranlaßt Herr K. Daevos (Kohle- und Eisenforschungsgesellschaft, Düsseldorf), wofür hier noch einmal verbindlich gedankt sei.

festgelegt, die Verzunderungsproben unmittelbar dem in der Verbrennung begriffenen Luft-Brennstoff-Gemisch statt wie bei den früheren Versuchsreihen¹⁾ dem ausgeheizten Verbrennungsgasen auszusetzen. In Abbildung 1 ist die Verzunderungsanlage schematisch dargestellt. Durch durchgezielte Preßluft wird nach deren Durchtritt durch einen Druckausgleichbehälter in einem Flugmotorenvergaser das Brennstoff-Luft-Gemisch erzeugt. Dieses wird in einem beheizten Rohkrümmer mit eingeleiteter Wendel durchwürgelt und auf rund 200° C vorgewärmt. Die Vorwärmtemperatur liegt also weit unter der Temperatur (400° C) der beginnenden Zersetzung des Bleitetraäthyls. Nach dem Durchtritt durch drei Filter aus Glaswolle und Metallpänen mit zwischengeschalteten Druckausgleichskammern wird das Gemisch in dem Brenner mit 64 Brenndüsen, die nach Art der Bunsenbrenner gebaut und wassergekühlt sind, verbrannt. In der zylindrischen, wärmeisolierten Brennkammer sind die Proben in einem Halter aufgehängt, dessen Abstand vom Brenner einstellbar ist. Hinter dem Probenhalter befindet sich eine gelochte Stauplatte, die sich zur Erzielung einer gleichmäßigen Verbrennung und einer in den Grenzen von 1:5° übereinstimmenden Temperatur der verschiedenen Proben als notwendig erwies. Die Verbrennungsgase werden durch Saugzug ins Freie befördert.

Nach Ermittlung der Temperaturverteilung über die verschiedenen in den Probenhalter eingebauten Versuchsproben brauchte die Temperatur während der eigentlichen Verzunderungsversuche nur noch in der Mitte des Mittelträgers des Probenhalters gemessen zu werden. Brennstoff- und Luftmenge können mittels eines Nadelventils in der Preßluftleitung eingestellt werden.

Für die Verzunderungsversuche wurde vorwiegend ein Brennstoff A mit einem Aromatengehalt von rund 60%, 39% Naphthenen und 3% Paraffinen mit Ethylfluidzusätzen von 0 bis 1,2 Vol% benutzt. Für Vergleichsversuche wurde noch ein Kraftstoff B mit kleinerem, 10% betragendem Aromatengehalt, 40% Naphthenen, 50% Paraffinen und 0,12% Ethylfluid herangezogen. Die Zusammensetzung der trockenen Verbrennungsgase lag bei den Verzunderungsversuchen bei 10 bis 14% CO₂ und 7 bis 1% CO. Es wurde mit Luftüberschuß gearbeitet.

Die Versuchsproben wurden jeweils den für einen bestimmten Versuch gewählten Bedingungen gleichzeitig ausgesetzt. Die gesamte Verzunderungsdauer betrug 50 Stunden. Jeweils nach 5 Stunden wurde der Versuch durch Abstellen des Brenners für 19 Stunden, nach 20 und 45 Stunden Versuchsdauer für 43 Stunden unterbrochen. Die Proben blieben bei

¹⁾ F. Bollenrath, H. Cornelius u. W. Bhangardt, Luft-Forschg., Bd 15 (1938) S. 505.

²⁾ H. Cornelius, Arch. Eisenhüttenwes., 15. (1941/42) S. 47.

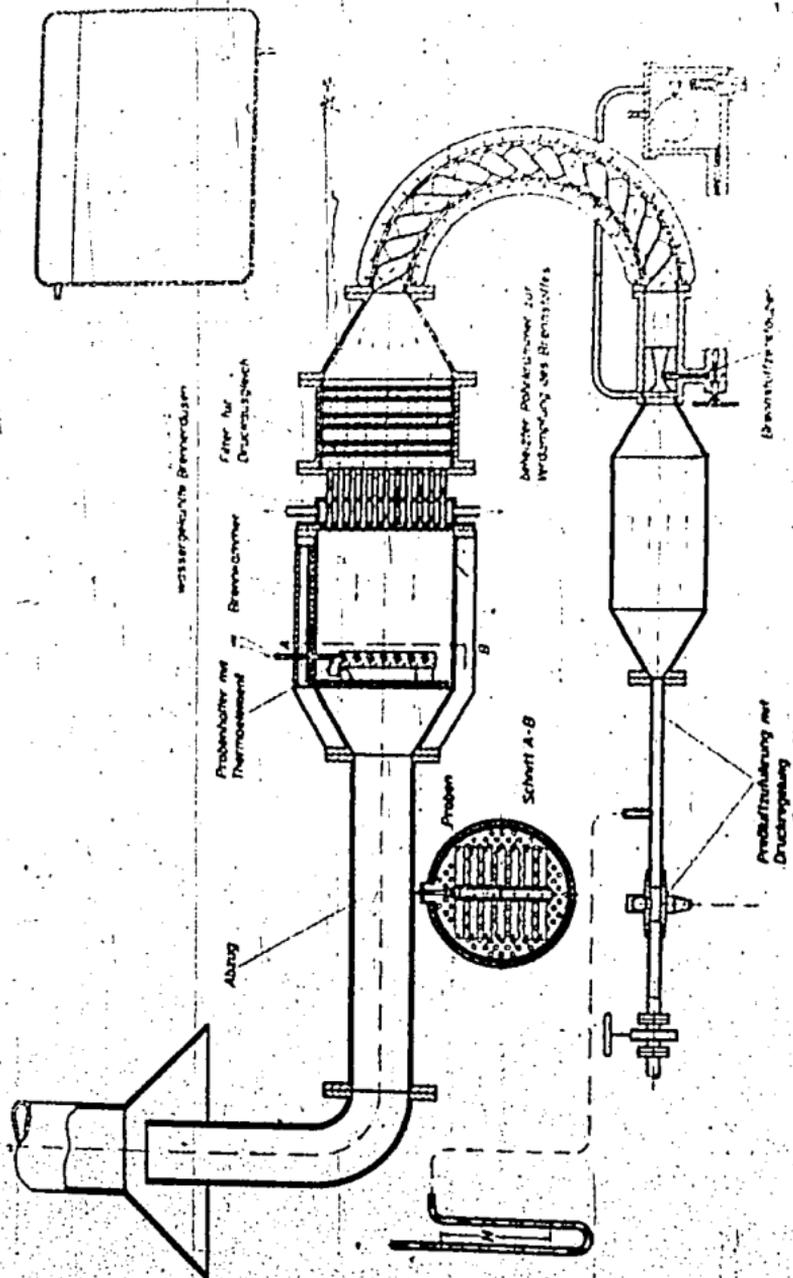


Abb. 1

Schematische Darstellung der Versuchseinrichtung für die Verwitterungsversuche

diesen Unterbrechungen in der Brennkammer. Durch die Unterbrechungen sollte der Einfluß der Haltfähigkeit des Zunders und der mögliche Einfluß einer Kaltkorrosion erfaßt werden. Wie aus den vorstehenden Angaben abzuleiten ist, erstreckte sich jeder Verzugversuch über 11 Tage. Außerdem wurden Versuche mit einer nicht unterbrochenen Glühdauer von 20 Stunden in Bleioxyd angestellt.

Die Auswertung der Verzugversuche geschah durch Ermittlung des Gewichtsverlustes und metallographische Untersuchung. Die für die Bestimmung des Gewichtsverlustes erforderliche Entzunderung der Proben wurde nach den Angaben von Wetternik¹⁾ vorgenommen.

Korrosionsversuche in einer gesättigten (15% ige) siedenden, wässrigen Bleibromidlösung, wurden als Wechseltauchversuche mit blanken und im Verzugversuch oxydierten Proben ausgeführt. Die Proben wurden jeweils 9 Stunden in die siedende Lösung eingetaucht und verblieben 15 Stunden an Luft von Raumtemperatur. Die Versuchsdauer betrug 30 Tage.

3. Versuchsergebnisse

a) Korrosionsversuche

Im 30-tägigen Wechseltauchversuch mit siedender Bleibromidlösung war bei den blanken, nicht inchromierten und inchromierten Proben aus den Versuchsstählen kein Korrosionsangriff festzustellen. Die nicht inchromierten Proben erfuhren weder eine Veränderung des Oberflächenansehens noch eine meßbare Gewichtsabnahme. Von den inchromierten Proben blätterte örtlich eine dünne, metallische Schicht ab. Die Ursache hierfür ist nicht in einem Korrosionsangriff, sondern in dem Temperaturwechseleinfluß zu sehen, dessen Wirkung auf der unterschiedlichen Wärmeausdehnung des austenitischen Stahls und der unter der äußersten, teilweise fehlenden, chromreichen Schicht der Oberfläche örtlich Chromkarbid und Martensit neben Austenit enthaltenden Inchromierungsschicht beruht. Das Gefüge einer an der Probenoberfläche so ausgebildeten Inchromierungsschicht zeigt Abbildung 5. Diese Gefügeausbildung trat örtlich bei allen inchromierten Stahlproben auf, jedoch meist mit nur kleiner Schichtdicke. Im letzten Fall war die Probenoberfläche glatt. Nach dem Probeinnern zu schließt sich eine Zone an mit einer starken Vergrößerung des Austenitkorns und einer bedeutend verminderten Menge der ausgeschiedenen Karbide. Offenbar wandert der Kohlenstoff z. T. dem Chrom entgegen und bildet so verstärkt Chromkarbide in der

¹⁾ L. Wetternik, *Korrosion und Metallschutz*, Bd 18 (1942) S. 130, besonders S. 131, Zahlent. 2, und S. 133, Zahlent. 9.

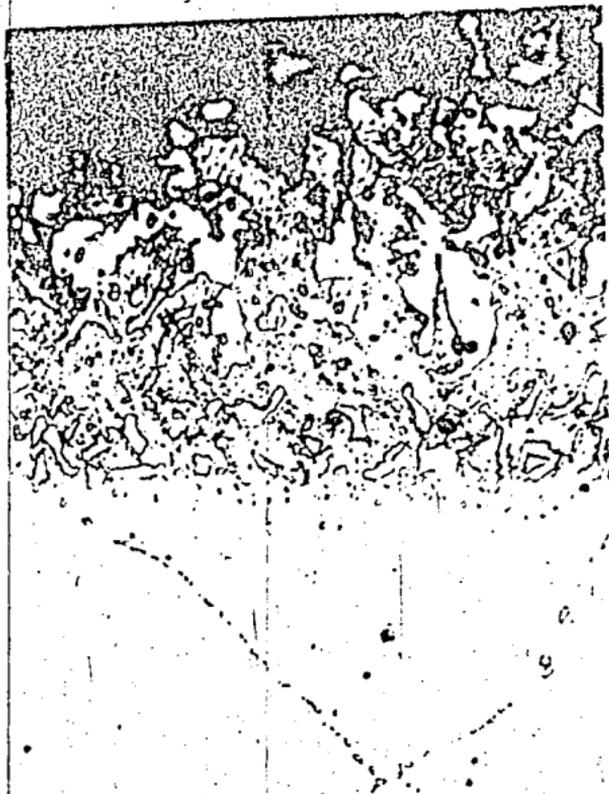


Abb. 5

Nur örtlich auftretendes Gefüge einer Inchromierungsschicht auf Stahl 4.
Geätzt mit V2A-Beize. $V = 500$

Randschicht. Die Unterschiede dieses Randgefüges und des Kerngefüges zeigen für Stahl 4 die Abbildungen 5 und 6. Es ist noch zu erwähnen, daß die eigentlichen kohlenstoffarmen Inchromierungsstähle, zu denen die Versuchsstähle nicht gehören, eine einwandfreie Oberfläche aus dem Chrom-Eisen- δ -Mischkristall besitzen.

Für den 30-tägigen Wechseltauchversuch in siedender Bleibromidlösung an den Versuchsstählen mit oxydierter Oberfläche wurden solche nicht inchromierte Proben gewählt, die vorher einer 50-stündigen Verzunderung in den Verbrennungsprodukten des Kraftstoffs B mit 0,12% Ethylfluid ausgesetzt worden waren. Zum Vergleich wurden weitere Proben ledig-

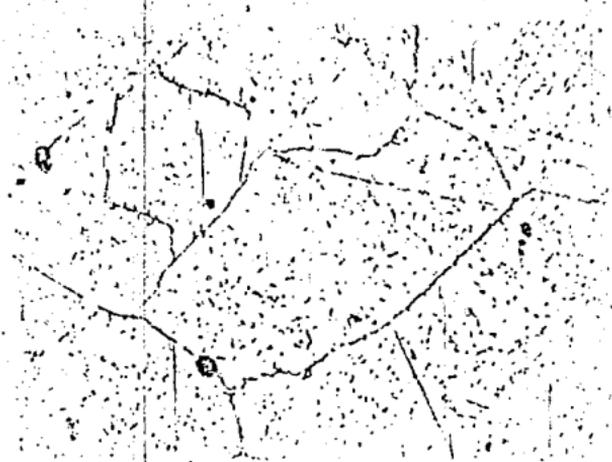


Abb. 6
Korngefüge des inchromierten Stahles 4. Geätzt mit V2A-Beize. V 500

lich diesem Verzunderungsversuch unterworfen. Aus Abbildung 7, in der die Gewichtsverluste für die nur verzunderten und die zusätzlich dem Wechseltauchversuch ausgesetzten Stahlproben dargestellt sind, ist zu entnehmen, daß die verzunderten im Gegensatz zu den blanken Proben eine Korrosion durch Bleibromid im Wechseltauchversuch erfahren. Dies er-

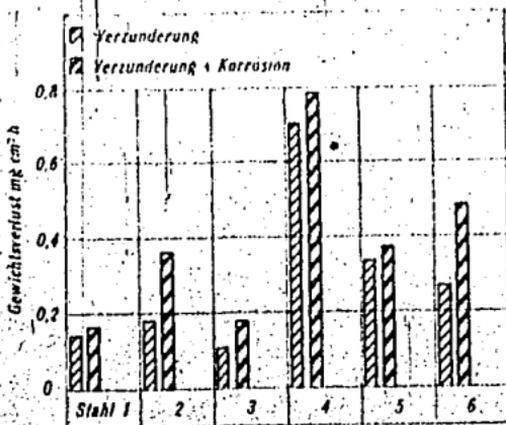


Abb. 7
Gewichtsverluste der nicht inchromierten Versuchsstäbe nach 50stündiger Verzungung in den Verbrennungsprodukten des Kraftstoffs B mit 0.12% Ethylfluid und nach zusätzlichem 30tägigem Wechseltauchen in siedender Bleibromidlösung

gebnis steht in Übereinstimmung mit der bekannten Tatsache, daß die Korrosionsbeständigkeit rostfreier Stähle durch Anwesenheit von Zunder auf ihrer Oberfläche erheblich beeinträchtigt wird und daß

Die Korrosionsversuche führen zu dem Schluß, daß die Verwendung ethylfluidhaltiger Kraftstoffe keine Kaltkorrosion der Ventilkugelschäfte mit sich bringt, sofern die Kugel aus Stählen von der Art der Versuchsstähle bestehen, während die einem Zunderangriff unterworfenen Teile des Ventilkügels auch einer Kaltkorrosion unterliegen können. Wie weiter oben bereits begründet wurde, kommt als Korrosionsmittel praktisch nur Bleibromid, die Anwesenheit von Feuchtigkeit vorausgesetzt, in Betracht. Da die heißen Teile der Ventilkugel nur beim Abstellen des Motors die Voraussetzung für das Absetzen von Bleibromid erfüllen dürfte, der Kaltkorrosionsangriff auch an den Ventiltellern nur von untergeordneter Bedeutung sein, da die Zeit für das Absetzen des Bleibromids kurz, die abgesetzte Menge also klein ist.

b) Verzunderungsversuche

Die Verzunderungsversuche wurden hauptsächlich mit Brennstoff A durchgeführt, der 0, 0,12, 0,36 und 1,2% Ethylfluid enthielt. Die Versuchstemperatur war 900° C. Die für nicht inchromierte und inchromierte Proben aus den Versuchsstählen ermittelten Gewichtsverluste sind in Abbildung 8 in Abhängigkeit vom Ethylfluidgehalt des Brennstoffs wiedergegeben. Im nicht inchromierten Zustand steigen die Gewichtsverluste der Stähle 1 und 2 mit dem Ethylfluidgehalt des Brennstoffs an, während sie bei Stahl 3, der einen um rund 1% höheren Chromgehalt hat, unabhängig vom Ethylfluidgehalt sind. Da die Gewichtsverluste der inchromierten Stähle 1 bis 3, die eine stark mit Chrom angereicherte Oberfläche haben, praktisch unabhängig vom Ethylfluidgehalt des Brennstoffs sind, darf man das im Vergleich zu den nicht inchromierten Stählen 1 und 2 günstigere Verhalten des Stahls 3 im nicht inchromierten Zustand seinem höheren Chromgehalt zuschreiben. Die nicht inchromierten Stähle 4 bis 6 haben bei kleineren Chromgehalten und höheren Siliziumgehalten als die Stähle 1 bis 3 bei Verwendung von Kraftstoff ohne und mit 1,2% Ethylfluid bedeutend größere Zunderverluste als die Stähle 1 bis 3. Ein eindringlicher Beweis für die überragende Wirkung des Chromgehalts der Stähle auf ihre Zunderbeständigkeit gegenüber den bei der Verbrennung bleihaltiger Kraftstoffe entstehenden Stoffe ist darin zu erblicken, daß die inchromierten im Gegensatz zu den nicht oberflächengeschützten Chrom-Mangan-Nickel-Stählen 4 bis 6 in Abhängigkeit vom Ethylfluidgehalt des Kraftstoffs die gleichen, kleinen Gewichtsverluste aufweisen wie die inchromierten Chrom-Nickel-Stähle 1 bis 3. Auffällig

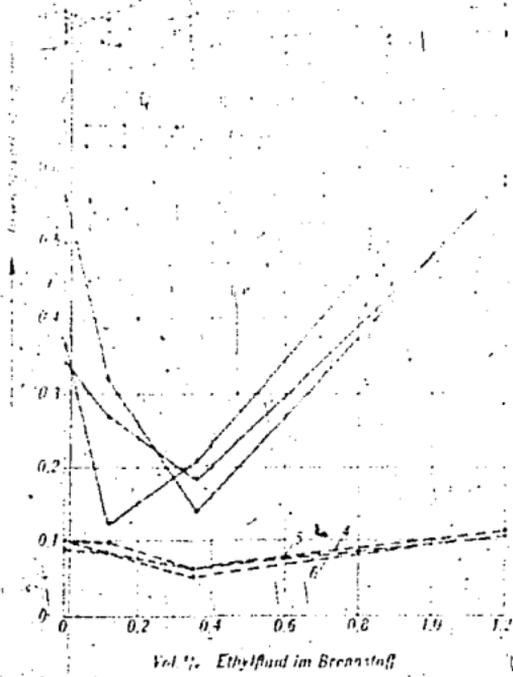


Abb. 8

Gewichtsverluste der nicht inchromierten und inchromierten Versuchsstähle bei 900° in den Verbrennungsprodukten des Kraftstoffs A ohne und mit Ethylfluidgehalten bis 1,2%

und vorläufig unerklärlich ist die Beobachtung, daß die Gewichtsverluste der Chrom-Mangan-Nickel-Stähle bei Ethylfluidgehalten des Brennstoffs von 0,12 und 0,36% kleiner sind als bei bleifreiem Brennstoff. Erst bei dem Ethylfluidgehalt von 1,2% ist auch die Verzunderung dieser Stähle, mit Ausnahme von Stahl 5, bedeutend größer als bei Verwendung des bleifreien Kraftstoffs.

Abb. 9

Gewichtsverluste der nicht inchromierten Versuchsstähle bei 1030 bis 1040° C in den Verbrennungsprodukten des Brennstoff-A ohne und mit 0,12% Ethylfluid

In Abbildung 9 ist das Ergebnis von Verzunderungsversuchen dargestellt, die mit dem bleifreien sowie dem 0,12% Ethylfluid enthaltenden Brennstoff A bei 1030 bis 1040° C an nicht oberflächengeschützten Proben der Versuchsstähle durchgeführt wurden. Die Zunderverluste aller Stähle sind naturgemäß bedeutend größer als bei 900° C. Eine verhältnismäßig hohe Zunderbeständigkeit hat auch bei 1035° C noch der Chrom-Nickel-Stahl 3, was man als weitere Bestätigung für die hinsichtlich seines guten Verhaltens gegen die Verbrennungsprodukte des bleihaltigen Kraftstoffs bei 900° C (Abbildung 8) gezogene Schlußfolgerung (Chromgehalt) ansehen darf. Ein eindeutiger Unterschied im Zunderverhalten der Versuchsstähle bei 1035° C wurde bei Verwendung von Brennstoff ohne und mit 0,12% Ethylfluid nach Abbildung 9 nicht beobachtet.

Faßt man das Ergebnis der bisher beschriebenen Verzunderungsversuche zusammen, so ergibt sich neben der Bestätigung für die ausschlaggebende Bedeutung des Chromgehalts in Ventilkegelstählen, die der Wirkung von Verbrennungsprodukten bleihaltiger Brennstoffe ausgesetzt sind, die Feststellung, daß sich beim Verzunderungsversuch erst Ethylfluidgehalte im Kraftstoff, die weit über den im Flugmotorbetrieb üblichen liegen, wirklich eindeutig in einer verstärkten Verzunderung bemerkbar machen. Es ist somit erklärlich, daß bei den früheren Verzun-

derungsversuchen¹⁾ mit nicht genügend hohem Ethylflüssigkeitsgehalt der Kraftstoffe kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Ethylflüssigkeitsgehalt und der Zunderbeständigkeit der Ventile festzustellen war. Die bei derartigen Versuchen mit nicht genügend hoch gehaltenen Zunderbeständigkeiten verzeichneten, auf das Ventilschaden verursachenden Verzunderungsversuch mit hochhaltigen Kraftstoffen zu Hauptbestandteilen zu erwarten werden kann, wenn die Versuchsbedingungen bei den Versuchsversuchen auch in den Verbrennungsgasen bleibender Bleiverbindungen nicht mehr völlig zunderfest sind, d. h. die Versuchsbedingungen nicht zu weit unter der Zunderbeständigkeitsgrenze der Versuchskraftstoffe, beispielsweise in Luft oder bleifreien Verbrennungsgasen, liegen. Die in Motoren bisher beobachteten und auf den Bleigehalt des Brennstoffs zurückgeführten Ventilschaden sind bei Ethylflüssigkeitszusätzen aufgetreten, die im Zünderversuch noch nicht zu einer eindeutigen Verstärkung der Oxydation führten. Man muß daher annehmen, daß im Motor die Vorbedingungen für das Absetzen von Bleiverbindungen auf dem Ventilkegel günstiger sind. Außerdem können im Motor die Verzunderung oder Verbrennung des Ventils fördernde Verhältnisse vorliegen, die im Verzunderungsversuch ganz fehlen, wie z. B. Frühzündungen an glühenden Zünderteilen und Einschlagen von Zunder in die Ventilsitzfläche, das zur Undichtheit führt.

Verzunderungsversuche bei 900 °C mit den verschieden zusammengesetzten Kraftstoffen A und B mit je 0,12% Ethylflüssigkeit ergaben bei den nicht inchromierten Versuchsstählen, mit Ausnahme von Stahl 4, innerhalb der Versuchungenauigkeiten übereinstimmende Gewichtsverluste. Es zeigte sich also erwartungsgemäß kein Einfluß der Art des Kraftstoffs auf den Verzunderungsvorgang. (Dieses Ergebnis darf nicht auf Motorverhältnisse [Klopfen] übertragen werden.) Stahl 4 zunderter in den Verbrennungsgasen von Brennstoff B etwa fünfmal so stark wie in denen von Brennstoff A. Der Grund hierfür ist im Werkstoff selbst zu sehen. Ein Stahl mit 0,46% C, 2,6% Si, 6,7% Mn, 3,2% Ni, 14,8% Cr, 1,1% W und 0,18% N₂ zeigte bei allen Verzunderungsversuchen derartige Streuungen der Gewichtsabnahmen, daß auf die Behandlung der Versuchsergebnisse hier verzichtet wurde. Die Versuche geben Grund zu der Annahme, daß mit derartigen Streuungen (vgl. auch Abbildung 8) besonders bei austenitischen Stählen, die mit Mangan legiert sind, zu rechnen ist, wenn die Beanspruchungstemperatur nahe bei der Zunderbeständigkeitsgrenze liegt.

Wie einleitend ausgeführt wurde, kommt für den verstärkten Zunderangriff von Auslassventilen im Flugmotor in erster Linie die oxydierende Wirkung des Bleioxyds in Betracht. Versuche, bei denen Proben aus

¹⁾ F. Bollenrath, H. Cornelius u. W. Bungardt, Luft.-Forsch. Bd 15 (1938) S. 505.

²⁾ H. Cornelius, Arch. Eisenhüttenwes. 15 (1941/42) S. 47.

durch die in den Vergrößerungsbildern von bleichem Kalkblei der Verzunderung zu ersichtlichen Verunreinigungen, Vorzeichen der Oxidation entlang den Korngrenzen, die sich ebenfalls in den Vergrößerungsbildern der in Abbildung 10 gezeigten Probe feststellen. Die Bleisulfidpartikel, die sich bei fast allen Versuchsstäben in nicht sehr geringer Menge vorfinden, sind bei der Verzunderung, längs den Korngrenzen nach oben, von einer Oxidation ausgeprägter, tritt diese Erscheinung beim Glühen der Stäbe in Bleioxyd hervor. Abbildung 10 läßt erkennen, wie durch den Korngrenzenangriff



Abb. 10

Korngrenzenangriff in der Inchromierungsschicht von Stahl 5 beim Verzunderungsversuch bei 900° mit 1,2% Ethylfluid enthaltendem Brennstoff.
Grätzt mit V2A-Beize. V = 500

beim Verzunderungsversuch mit 1,2% Ethylfluid enthaltendem Brennstoff der Rest eines groben Kornes aus dem Kornverband der Inchromierungsschicht von Stahl 5 herausgelöst wird. Zum Vergleich zeigt Abbildung 11 den Korngrenzenangriff des gleichen, inchromierten Stahls nach dem Glühen in Bleioxyd. Die bevorzugte Verzunderung entlang den



Abb. 11

Korngrößenangriff in der Inchromierungsschicht von Stahl 5 beim Glühen bei 900
in Bleioxyd. Geätzt mit V2A-Beize. $V = 500$

Korngrößen kann durch Herauslösen der einzelnen Körner zu Grübchenbildungen an der Stahloberfläche führen, was nach dem Versuch mit 1,2% Ethylfluid beispielsweise bei dem nicht inchromierten Stahl 4, Abbildung 12, beobachtet wurde. Der am stärksten ausgeprägte Korngrößenangriff lag nach dem Glühen in Bleioxyd bei dem nicht inchromierten Stahl 1 vor, Abbildung 13.

Der qualitativ gleichartige Angriff der Versuchsstähle im Verzunderungsversuch mit ethylfluidhaltigem Brennstoff und mit Bleioxyd gibt eine Bestätigung für die bisher schon vorherrschende Auffassung, daß der verstärkte Zunderangriff, der an den heißen Teilen der Ventile im Motor bei Betrieb mit verbleitem Kraftstoff beobachtet worden ist, wohl fast ausschließlich auf die Wirkung von Bleioxyd zurückzuführen ist. Dieses kann neben einer erhöhten, allgemeinen Werkstoffabtragung auch einen bevorzugten Korngrößenangriff erzeugen, wodurch einzelne Körner aus dem Kristallitenverband herausgelöst werden. Die durch das Vorellen der Verzunderung auf den Korngrößen und das Herauslösen von Körnern an der Stahloberfläche entstehenden Fehlstellen beeinträchtigen

durch ihre Kerbwirkung mit anderem die Dauerfestigkeit. Die Kerbe
bei den dynamisch auf Biegung beanspruchten Ventilkopfblechen sind die
Ursachen für einen Bruch sein



Abb. 12

Bildung von Grubchen infolge des Korngrenzenangriffs von Stahl V im Verzunderungs-
versuch bei 900° mit 1,2% Ethylfluid enthaltendem Brennstoff.
Geätzt mit V2A-Beize. V = 500

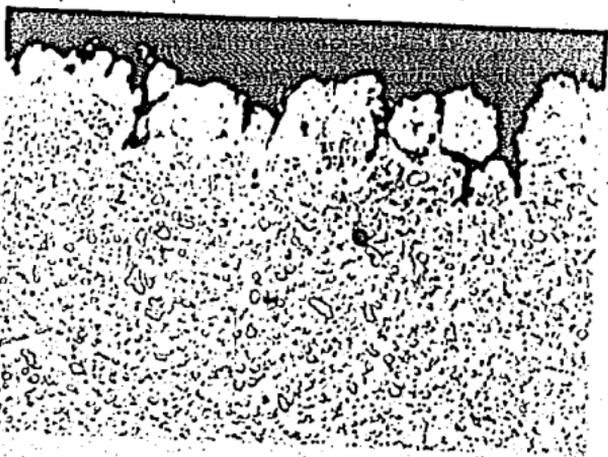


Abb. 13

Ausgeprägter Korngrenzenangriff von Stahl I durch Bleioxyd bei 900°.
Geätzt mit V2A-Beize. V = 500

1. Zusammenfassung

Erlaubend wird auf die in Teil II, S. 10, erwähnten Versuchsbedingungen verzinnter Benzine unterschiedlichen Bleiverbindungsgehalt hin auf die Teile auszuweichen können. — Korrosionsversuche mit Bleibromid an einer Reihe austenitischer, nicht oberflächenbehandelter und inchromierter Ventilkegelstäbe mit 12 bis 16% Chrom führen zu dem Schluß, daß dieserartige Stähle im blanken Zustand nicht durch Bleibromid angegriffen werden. Ein Korrosionsangriff der schon verzünderten Stähle durch Bleibromid ist dagegen als sehr wahrscheinlich nachgewiesen worden. Somit besteht die Möglichkeit, daß die der Verzunderung ausgesetzten Teile, nicht aber beispielsweise die Schäfte der Ventilkegel — unter Voraussetzung von Stählen von der Art der Versuchsstäbe — bei niedrigen Temperaturen einer Korrosion durch Bleibromid unterliegen. — Verzunderungsversuche unter Verwendung bleifreier und verbleiter Kraftstoffe sowie Glühversuche in Bleioxyd beweisen erneut die überragende Bedeutung des Chromgehalts austenitischer Ventilstähle für ihre Zunderbeständigkeit beim Angriff durch die im Motor auftretenden Bleiverbindungen. Diese Folgerung wird besonders noch durch das gute Verhalten der inchromierten Versuchsstäbe gestützt. — Unter den Bleiverbindungen kommt, wie aus dem qualitativ gleichartigen Zunderangriff der Stähle in den Verbrennungsprodukten bleihaltiger Kraftstoffe und in Bleioxyd hervorgeht, dem Bleioxyd die wesentliche Bedeutung zu. Sein Einfluß tritt bei Verzunderungsversuchen erst bei viel höheren Ethylfluidgehalten des Brennstoffs als im Motorbetrieb auf. Hierin wird die Erklärung dafür gesehen, daß bei früheren Verzunderungsversuchen im Gegensatz zu den Verhältnissen im Motor kein Einfluß des Ethylfluidzusatzes beobachtet wurde. — Verschiedene Benzine mit gleichem Ethylfluidgehalt führen im Verzunderungsversuch (hier nicht auf Motorverhältnisse übertragbar) erwartungsgemäß nicht zu merkbar unterschiedlichem Angriff der Versuchsstäbe.

Der Deutschen Akademie der Luftfahrtforschung
vorgelegt am 15. März 1943