

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 530 720 A1**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **92114808.6**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **F01L 3/14**

22 Anmeldetag: **29.08.92**

30 Priorität: **06.09.91 DE 4129519**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**10.03.93 Patentblatt 93/10**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**DE ES FR GB IT**

71 Anmelder: **TRW MOTORKOMPONENTEN  
GmbH & Co. KG  
Hannoversche Strasse  
W-3013 Barsinghausen(DE)**

72 Erfinder: **Weintz, Richard, Dr.-Ing.  
Ringstrasse 17  
W-7713 Hüfingen(DE)**

74 Vertreter: **Arendt, Helmut, Dipl.-Ing.  
Patentanwalt Bergiusstrasse 2 c  
W-3000 Hannover 51 (DE)**

54 **Hohlventil für Brennkraftmaschinen.**

57 Für ein Hohlventil für Brennkraftmaschinen wird ein Füllungszusatz vorgeschlagen, der aus einer chemischen Verbindung des Zirkoniums, nämlich Zirkoniumtetrafluorid, besteht. Der Vorteil der Verwendung dieses Füllungszusatzes ist insbesondere in der leichten, sehr unkomplizierten Handhabung zu sehen, wenn der Zusatz beispielsweise in Form von festem, kristallinem  $ZrF_4$  eingesetzt wird.

**EP 0 530 720 A1**

Die Erfindung betrifft ein Hohlventil für Brennkraftmaschinen mit einer Füllung, bestehend aus einem zumindest bei der Betriebstemperatur des Ventils flüssigen Alkalimetall aus der Gruppe 1 a, Periode 2 bis 6 des periodischen Systems der Elemente, bestehend vorzugsweise, wegen der guten Wärmeleitfähigkeit, aus Natrium, zur Verbesserung der Wärmeableitung von den heißen Bereichen des Ventilkopfes zu den kühleren Bereichen des Ventils am Ventilschaft und am Ventil Sitz in Verbindung mit einem Füllungszusatz zum Abbinden von unvermeidbaren Verunreinigungen, die bis zum Zeitpunkt des endgültigen Verschließens des Hohlraums in die Füllung gelangen.

Das deutsche Patent 32 04 986 beschreibt ein Ventil der eingangs erwähnten Gattung, für welches als Füllungszusatz eines der Elemente Zirkonium, Hafnium, Yttrium oder Uran 238 eingesetzt wird. Es sind dies Getterelemente, die in Form von aus Pulver gepreßten Tabletten zugesetzt werden. Dadurch können Verunreinigungen chemisch so abgebunden werden, daß überraschenderweise keine Sperrschicht auf den Hohlraumwänden entsteht. Als Verunreinigungen in den Hohlräumen sind bekannt: Ölrreste, Feuchtigkeit, Luftfeuchtigkeit, Sauerstoff und Stickstoff aus der Luft, Kohlenstoff und Wasserstoff als Zersetzungsprodukte des gekrackten Öles, ferner Hydroxid als Korrosionsprodukt der Alkalimetalle durch die Einwirkung von Feuchtigkeit auf das Kühlmittel, beispielsweise Natrium oder andere Alkalimetalle, die als Hohlraumfüllung Verwendung finden. Die Verunreinigungen verursachen die vorgenannten Sperrschichten, die die Wärmeleitung zwischen dem Ventil und dem flüssigen Kühlmedium behindern, es sind dies vor allem Oxid- und Zunderschichten durch oxidische Verunreinigungen. Außerdem können auf der Hohlraumoberfläche spröde, die Schwingfestigkeit des Ventils gefährdende Aufkohlungsschichten durch kohlenstoffabgebende Verunreinigungen erzeugt werden. Schließlich kann bei der Betriebstemperatur der Innendruck im Ventilhohlraum durch die Anwesenheit von Gasen wie Wasserstoff und Stickstoff so steigen, daß statische Vorspannungen ebenfalls die Schwingfestigkeit des Ventils beeinträchtigen und daß außerdem die Wärmeableitung durch die Behinderung des Shakereffektes beeinträchtigt wird. Die genannten Verunreinigungen werden in Anwesenheit des vorzugsweise aus Zirkonium bestehenden Getters in unlösliche feste Verbindungen überführt, so daß die vorgenannten Nachteile für die Wärmeabfuhr und die Gefährdungen für die Betriebsfestigkeit des Ventils vermieden werden. Die Verunreinigungen gehen mit dem Getter chemische Verbindungen ein, die so niedrige Dampfdrucke besitzen, daß der verbleibende Dampfdruck im Hohlraum des Ventils dem des Natriums entspricht, das heißt, der Hohlraum des Ventils wird

durch das Gettern zusätzlich so weitgehend wie physikalisch möglich evakuiert, wodurch die Wärmeableitung durch den Shakereffekt stark gefördert wird.

5 Die beschriebene Gettertechnologie ist seit mehr als 6 Jahren im Einsatz und hat sich funktionell entsprechend den Erwartungen voll und ganz bewährt. Es wurden bislang rund 15 Millionen natriumgefüllte Hohlventile nach dieser Technologie erfolgreich gegettert. Die zusätzliche Temperaturabsenkung gegenüber sonst identischen, jedoch nicht gegetterten und mit den beschriebenen Nachteilen mehr oder weniger behafteten Ventilen konnte meßtechnisch mit über 50 ° C erfaßt werden.

10 Die Handhabung des metallischen, aus Gründen der erforderlichen hohen Reaktionsfähigkeit und des erforderlichen hohen Ausnutzungsgrades in dem als geschlossenes System vorliegenden Hohlraum notwendigerweise sehr feinkörnigen Zirkoniummetallpulvers und das Befüllen der Ventile mit Gettertabletten war jedoch nur unter Inkaufnahme von erheblichen Problemen möglich. So ist es auch nicht gelungen, einen Tablettenlieferanten für die Herstellung von Tabletten, beispielsweise auch nicht von solchen mit einem Gewicht von nur 20 Milligramm, ausfindig zu machen, weil das Zirkoniumpulver sehr anfällig ist für die Selbstentzündung durch Reibung, Schlag, Elektrizität oder elektrische Entladung und die Handhabung deshalb ganz besondere Sicherheitsvorkehrungen erforderlich macht, unter anderem die Bereitstellung von Spezialfeuerlöschern auf Graphitbasis oder wasserfreier Salze, weil zum Löschen von brennenden Zirkonium keinesfalls Wasser, CO<sub>2</sub> oder Chlorkohlenstoffverbindungen verwendet werden dürfen, da diese mit Zirkoniumpulver stark reagieren. Auch Sand ist als Löschmittel nur dann angezeigt, wenn dieser sehr zuverlässig trocken gehalten wird.

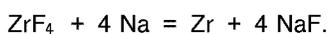
Die Randbedingungen zum Gettern von Hohlventilen mit erforderlicherweise sehr feinkörnigem und deshalb auch bei der Handhabung sehr reaktivem Zirkoniumpulver sind somit ungleich schwieriger Natur als die, die beispielsweise zum Gettern von Natrium in Kühlkreisläufen von Kraftwerken zu berücksichtigen sind oder beim Evakuieren von elektronischen Röhren oder zum Evakuieren von Thermosgefäßen, die alle, dem Stand der Technik entsprechend, Zirkonium oder ähnliche Getterelemente in metallischer Form verwenden, in Form von Folien, Gittern, Netzen, Metallschwamm oder gröber gemahlene und zu Formlingen gepreßten Pulvern.

Aufgabe der Erfindung ist es, entgegen dem derzeitigen Stand der Technik und dem zugrundeliegenden Verständnis, daß zur Getterung ein reines Metall verwendet werden muß, ein Hohlventil der eingangs genannten Gattung zu schaffen, dessen Füllungszusatz beim Einbringen in das Ventil

keine Probleme bereitet, insbesondere mit keiner Gefahr durch Selbstentzündung verbunden ist. Die Erfindung als Lösung dieser Aufgabe zeichnet sich im Gegensatz zum bisherigen Verständnis dadurch aus, daß der Füllungszusatz aus einer chemischen Verbindung des Zirkoniums, nämlich Zirkoniumtetrafluorid besteht. Aufgrund der engen chemischen Verwandtschaft des Hafniums mit dem Zirkonium kann auch Hafniumtetrafluorid in Betracht gezogen werden.

Der Vorteil der Verwendung beispielsweise von festem, kristallinem  $ZrF_4$  ist insbesondere in der leichten, sehr unkomplizierten Handhabung dieses stabilen Salzes, einerseits bei Handel und Transport und zum anderen bei der Herstellung von Tabletten und bei deren Einbringen in den Hohlraum der beschriebenen Ventile zu sehen. Es ist sicher, daß mit der Verwendung von  $ZrF_4$  anstelle von metallischem Zirkonium- oder Hafniumpulver sich auch ein wirtschaftlicher Vorteil einstellt, einmal wegen der leichteren Handhabung und zum anderen wegen der Gestehungskosten des Ausgangsmaterials. Es ist ferner sichergestellt, daß sich  $ZrF_4$  problemlos zu Tabletten jeder erforderlichen Abmessung und Menge auf herkömmlichen Tablettiermaschinen verarbeiten läßt.

Die dennoch positive Wirkung des zunächst chemisch als Fluorid gebundenen Zirkoniums beruht darauf, daß sich  $ZrF_4$  nach dem Erreichen einer bestimmten Temperatur, die deutlich unter der Betriebstemperatur von Auslaßventilen in Brennkraftmaschinen liegt, im Hohlraum von natriumgekühlten Hohlventilen wie metallisches Zirkonium verhält, weil offenbar das mit dem Natrium in den Hohlraum verbrachte Zirkoniumtetrafluorid mit Hilfe des Natriums dann in der Wärme zu metallischem Zirkonium reduziert wird nach der Summengleichung



In Versuchen mit  $ZrF_4$  als Getterzusatz statt metallischem Zirkonium wurde festgestellt, daß dieselben Wirkungen erreicht werden, nämlich metallisch reine Hohlraumwandungen und freie, unbehinderte Beweglichkeit der Natriumfüllung im Betriebstemperaturbereich.

In gleicher Weise kann für die Reduktion des Zirkoniumtetrafluorids zu metallischem Zirkonium anstelle des Natriums auch eines der anderen Alkalimetalle Lithium, Kalium, Rubidium und Cäsium benutzt werden. Aus Gründen der erheblich günstigeren Wärmeleitfähigkeit des Natriums im Vergleich zu den übrigen Alkalimetallen und aus preislichen Gründen wird Natrium als Wärmeübertragungsmedium in Hohlventilen jedoch eindeutig bevorzugt. Auch Legierungen des Natriums mit anderen Alkalimetallen oder Metallen der Gruppe der

Erdalkalien bringen nur Nachteile durch den bei Legierungen generell zu verzeichnenden, zum Teil sehr erheblichen Abfall der Wärmeleitfähigkeit.

## 5 Patentansprüche

1. Hohlventil für Brennkraftmaschinen mit einer Füllung, bestehend aus einem zumindest bei Betriebstemperatur des Ventils flüssigen Alkalimetall, insbesondere Natrium, zur Verbesserung der Wärmeableitung von den heißen Bereichen des Ventilkopfes zu den kühleren Bereichen des Ventils am Ventilschaft und am Ventilsitz und mit einem Füllungszusatz zum Abbinden von Verunreinigungen in der Füllung, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllungszusatz aus der chemischen Verbindung Zirkoniumtetrafluorid besteht.
2. Hohlventil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllungszusatz durch das Alkalikühlmetall zu metallischem Zirkonium reduziert wird und dieser metallische Anteil des Füllungszusatzes als Getter zur chemischen Abbindung der aus den Elementen C, O, H, N und Korrosionsprodukten der Alkalikühlmetalle bestehenden Verunreinigungen in der Füllung dient.
3. Hohlventil nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch eine Menge des Füllungszusatzes, welche den Hohlraum durch die Getterung bis auf den Dampfdruck des Natriums evakuiert, wobei diese Menge eine gewisse Reserve vorhält.



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 4808

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D,A	DE-C-3 204 986 (TRW THOMPSON) * Spalte 1, Zeile 28 - Zeile 42 * * Spalte 2, Zeile 61 - Spalte 3, Zeile 4 *  -----	1	F01L3/14
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			F01L H01J
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchemort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 16 NOVEMBER 1992	Prüfer LEFEBVRE L.J.F.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)