

# Simulation des Korrosionsverhaltens von nichtrostenden Stählen in Pkw-Abgasanlagen



Pkw-Abgasanlagen stellen hohe Anforderungen an die dort eingesetzten nichtrostenden und hitzebeständigen Stähle. Kondensatbildung und elektrochemisch aktive Rußpartikel können im kälteren Bereich der Abgassysteme zu einer hohen Nasskorrosion der Innenflächen führen. Zu diesem Anforderungsprofil hat die Fachhochschule Konstanz zusammen mit der ThyssenKrupp Nirosta GmbH Simulationsversuche durchgeführt, um die Korrosionsbeständigkeit unterschiedlicher nichtrostender Stähle miteinander vergleichen zu können.

## 1 Einleitung

Pkw-Abgasanlagen sind komplexe Systeme, **Bild 1**, und stellen in ihren verschiedenen Bereichen unterschiedliche Werkstoffanforderungen. Um optimale Eigenschaftskombinationen in den verschiedenen Beanspruchungszonen zu erreichen [1-4], werden verschiedene nichtrostende und hitzebeständige Stähle mit unterschiedlicher Legierungszusammensetzung eingesetzt.

Der vordere, heiße Bereich der Abgasanlagen mit Krümmerrohr und Katalysator erfordert Stähle mit hoher Beständigkeit gegen Verzunderung und Schwingbeanspruchung durch Vibrationen sowie Stähle mit hoher Warm- und Zeitstandfestigkeit bei möglichst geringer Versprödungsneigung und niedrigem thermischem Ausdehnungskoeffizienten.

Im mittleren Bereich des Abgassystems, bestehend aus Mittelschalldämpfer und Verbindungsrohr, sind Temperatur- und Nasskorrosionsbeständigkeit gleichermaßen gefragt: Bei Vollgasbetrieb ist die Temperaturbelastung besonders hoch, bei Kurzstreckenfahrten dagegen überwiegt die Nasskorrosionsbeanspruchung.

Der hintere Bereich mit Endschalldämpfer ist vorwiegend durch Nasskorrosion belastet. Im Systeminneren entstehen kritische Bedingungen durch kondensierte Verbrennungsgase, die schwefelige Säure, Schwefelsäure und geringe Mengen an Salzsäure enthalten. Diese Kondensate, verbunden mit einer Anreicherung von Chloridionen mit zum Teil sauren pH-Werten und Ablagerungen von elektrochemisch aktiven Rußpartikeln, können zu einer erheblichen Nasskorrosionsbeanspruchung der Innenflächen führen. Dem gegenüber ist die korrosive Belastung der Außenseiten durch Witterungseinflüsse wie Regenwasser, Straßentaub, Schneematsch und Tausalz fast zu vernachlässigen.

Wegen ihrer hohen Beständigkeit sind nichtrostende und hitzebeständige Stähle die dominierenden Werkstoffe für Pkw-Abgasanlagen. Sie lassen sich gut verarbeiten und erlauben dünnwandige, gewichtssparende Konstruktionen. Vorteilhaft ist auch, dass für differierende Anforderungsprofile verschiedene Stahlsorten mit unterschiedlichen Legierungszusammensetzungen verfügbar sind, **Tabelle 1**.

Jedoch sind nichtrostende Stähle nicht unbegrenzt korrosionsbeständig und auch in Pkw-Abgasanlagen manchmal überfordert. Wie aus Schadensfalluntersuchungen bekannt, ist im hinteren, kondensatbelasteten Bereich primär mit einem Innenangriff nach dem Mechanismus chloridinduzierter Loch- und Spaltkorrosion zu rechnen. Dabei zeigen sich Lochfraßstellen, Angriffsmul-

den oder auch ein flächenmäßig begrenzter, narbiger Materialabtrag.

Nichtrostende Stähle unterliegen auch in vielen anderen Anwendungsbereichen einer Loch- und Spaltkorrosionsbeanspruchung. Die Beständigkeit verschiedener Stahlsorten gegen diese Beanspruchungen kann in der Regel anhand der Legierungszusammensetzung über den Wirksamkeitswert, Gl. (1), miteinander verglichen werden [8].

Für die besonderen Verhältnisse in Pkw-Abgasanlagen mit ihren häufigen Feucht-Trocken-Wechseln und ihren im Vergleich zur Gesamtlebensdauer nur kurzen Betriebszeiten ist der Wirksamkeitsvergleich aber nur bedingt hilfreich. Denn nicht nur die Beständigkeit gegen das Auftreten von Korrosion, wie sie das Wirksamkeitskonzept beschreibt, ist wichtig, sondern im Sinne langer Anlagenlebensdauer sind vielmehr auch niedrige Korrosionsgeschwindigkeiten von Bedeutung. Falls ein Angriff eingesetzt hat, sollte daher die Auflösungs geschwindigkeit niedrig und insbesondere die Fähigkeit, in Stillstandzeiten wieder schnell zu repassivieren, vorhanden sein. In diesem Sinne wirkt zum Beispiel auch das Legierungselement Nickel günstig, obwohl es in der Wirksamkeitsberechnung unberücksichtigt bleibt.

Um die Eignung verschiedener nichtrostender Stähle für den Nassbereich von Pkw-Abgasanlagen vergleichen zu können, sind Versuche nötig, die das Besondere dieser Korrosionsbeanspruchung erfassen. Zu berücksichtigen sind hierbei

- Feucht-Trocken-Wechsel
- die Einwirkung eines chloridionenhaltigen, sauren Mediums

## 1 Einleitung

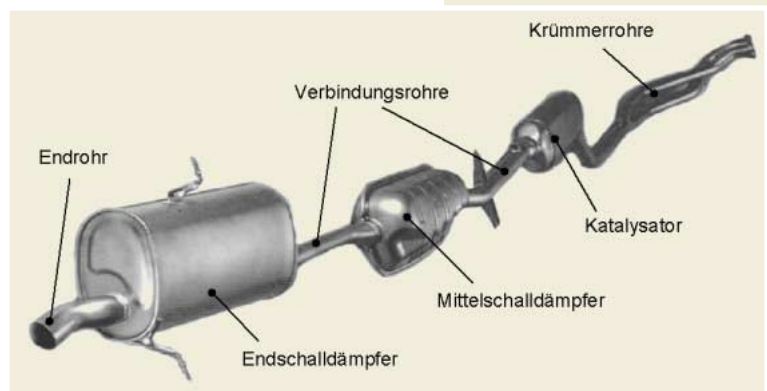


Bild 1: Die Bauteile eines Pkw-Abgassystems [1]  
Figure 1: Components of an auto exhaust system [1]

## Die Autoren



Prof. Dr.-Ing. Paul Gümpel vertritt die Fachgebiete Werkstoffkunde, Werkstoffprüfung und Oberflächentechnik an der

Fachhochschule Konstanz in Forschung und Lehre.



Dipl.-Ing. (FH) Daniel Schiller ist seit Mai 2002 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Fachhochschule Konstanz und tätig in

Forschungsprojekten zum Korrosionsverhalten nichtrostender Stähle.



Dr. rer. nat. Norbert Art leitet das Korrosions- und Metallographielabor bei Thyssen-Krupp Nirosta in Düsseldorf.



Dipl.-Ing. Douglas Bouchholz betreut in der technischen Kundenberatung bei Thyssen-Krupp Nirosta in Krefeld den Bereich Automobiltechnik.

## 1 Einleitung

Tabelle 1: Nichtrostende Stähle für Pkw-Abgasanlagen und Versuchswerkstoffe  
 Table 1: Stainless steels for passenger car exhaust systems

Legierungstyp	Ferrit/ Austenit	Werkstoff nummer	Zusammensetzung [in %]							Einsatzgebiete	
			C max	Cr	Mo	Ni	Ti	Nb	Andere	Nass- korrosion	Heiß- korrosion
12% Cr	Ferrit	4512	0,030	10,50-12,50	-	-	6x (C+N) -0,65	-	-	x	x
17% Cr	Ferrit	4509	0,030	17,50-18,50	-	-	(3x (+0,30) -0,60	0,30-1,00	-	-	x
		4510	0,05	18,00-18,00	-	-	(4x (C+N) +0,15)	-	-	-	x
		4520	0,025	16,00-18,00	-	-	-0,80	0,30-0,60	-	-	x
17% Cr, 1% Mo	Ferrit	4513	0,025	16,00-18,00	0,90-1,40	-	-	(7x (C+N) +0,10)	-	x	x
								-1,00			
18% Cr, 9% Ni	Austenit	4301	0,07	17,00-19,50	-	8,00-10,50	-	-	-	x	x
		4541	0,08	17,00-19,00	-	9,00-12,00	5x C -0,70	-	-	x	x
17% Cr, 12% Ni, 2% Mo	Austenit	4404	0,030	16,50-18,50	2,00-2,50	10,00-13,00	5x C -0,70	-	-	x	x
		4571	0,08	16,50-18,50	2,00-2,50	10,50-13,50	5x C -0,70	-	-	x	
20% Cr, 12% Ni, 2% Si	Austenit	4828	0,20	19,00-21,00	-	11,00-13,00	-	-	-		x
18% Cr, 7% Mn, 2% Ni	Austenit	4376 <sup>2)</sup>	0,10	17,00-19,50	-	max. 3,5	-	-	Mn 6,0- 9,0		

1) In den Versuchen eingesetzte Werkstoffe  
 2) 4376 dient hier nur als Versuchswerkstoff, spielt in Abgasanlagen keine Rolle

■ das Vorliegen von elektrochemisch aktivem Kohlenstoff (als Rußpartikel in den Anlagen auftretend).

Ziel ist dabei, ein Werkstofffranking für diese Beanspruchungsarten zu erstellen. Anlagenspezifische Besonderheiten müssen unberücksichtigt bleiben. In der vorliegenden Arbeit wird ein Korrosionstest vorgeschlagen, mit dessen Hilfe ein Werkstoffvergleich für derartige Anwendungsfälle möglich sein sollte.

## 2 Versuchsdurchführung

Für die Versuche werden aus Bandmaterial hergestellte, tiefgezogene Tiegel, **Bild 2**, aus sieben der in Tabelle 1 aufgeführten Stahlwerkstoffe verwendet. In diese Tiegel werden 10 ml eines Korrosionsmediums entsprechend der in **Tabelle 2** angegebenen Zusammensetzung eingefüllt. Anschließend werden die befüllten Tiegel in einem Wärmeschrank bei definierter Temperatur beziehungsweise in einer Klimakammer bei definierter Temperatur und Feuchte ausgelagert. Die Tiegel durchlaufen mehrere Zyklen aus Zugabe von Korrosionsmedium und anschließendem Trocknen. Nachdem die Probe eine vorgegebene Zyklenzahl absolviert hat, wird sie gereinigt, ihr Massenverlust gemessen und das opti-

## 2 Versuchsdurchführung



Bild 2: Ansichtsaufnahme einer tiefgezogenen Probe (Kalotte)  
 Figure 2: View of a deep-drawn specimen

## 2 Versuchsdurchführung

Chemikalie	Zugaben berechnet auf 1 l Korrosionsmedium
Natriumacetat (0,2 M)	90 ml
Essigsäure (0,1 M)	410 ml
Natriumchlorid (NaCl)	1,649 g
Aktivkohle	1 g
Entionisiertes Wasser	500 ml
HCl (1 M)	ca. 10 ml

Tabelle 2: Zusammensetzung des Korrosionsmediums

## 3 Versuche und Versuchsergebnisse

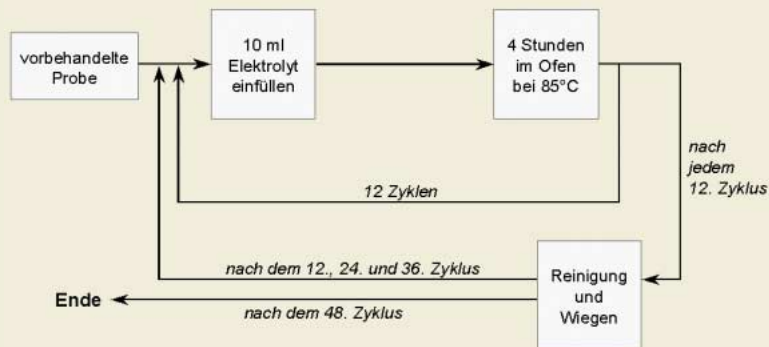


Bild 3: Versuche an Kalotten mit forcierter Trocknung in einem Wärmeschrank  
Figure 3: Tests on specimens with accelerated drying in an oven

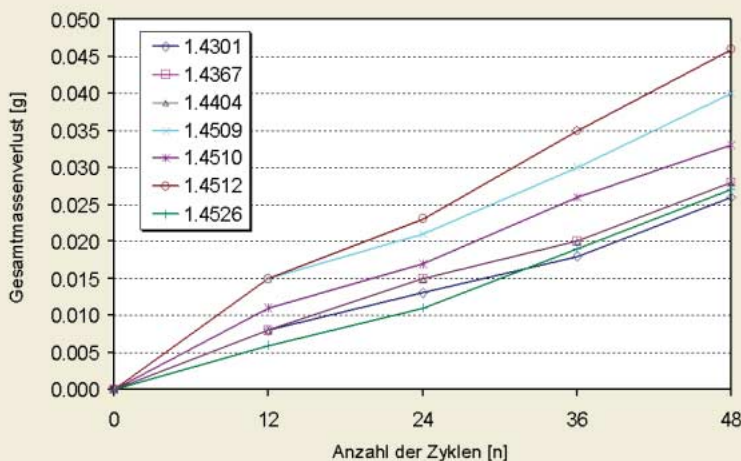


Bild 4: Die Gesamtmassenverluste der ersten Versuchsreihe mit forcierter Trocknung in einem Wärmeschrank  
Figure 4: Total mass losses in the first series of tests with accelerated drying in an oven

sche Erscheinungsbild des Korrosionsangriffes beurteilt. Um die Verfahrensweise zu optimieren, werden die Auslagerungsbedingungen und die Zusammensetzung des Korrosionsmediums variiert.

## 3 Versuche und Versuchsergebnisse

### 3.1 Trocknungsversuche bei definierter Temperatur ohne Feuchtigkeitskontrolle

In einem Wärmeschrank wurde der in die Kalotten eingefüllte Elektrolyt bei 85 °C verdunstet und anschließend nachgefüllt. Nach zwölf Durchläufen wurde die Probe gereinigt, auf Korrosionsangriff untersucht und gewogen. Der Versuchsablauf mit dieser forcierten Trocknung des Korrosionsmediums ist schematisch in **Bild 3** dargestellt. Die Ergebnisse der Versuche zeigen einen annähernd linearen Anstieg des Massenverlusts mit der Zahl der Versuchszyklen, **Bild 4**. Dabei entspricht das Angriffsbild mit Lochfraß und muldenförmiger örtlicher Korrosion dem von realen Schadensfällen an Pkw-Abgasanlagen. Die Angriffsintensität nimmt vom nichtrostenden Stahl des Typs 1.4512 über den 1.4509 zum 1.4510 ab. Die höchste Beständigkeit erreichen die Stahlsorten 1.4526, 1.4376, 1.4301 und 1.4401, die sich in ihren Massenverlusten nicht signifikant unterscheiden. Diese fehlende Differenzierung zwischen den besser resistenten Stählen widerspricht einerseits der eigenen Erwartungshaltung, gibt aber auf der anderen Seite auch nicht die Ergebnisse einer früheren, an einer anderen Stelle durchgeführten, ähnlich gelagerten Untersuchung wieder [5]. Eine derartige Versuchsdurchführung mit den hier vorliegenden Randbedingungen erscheint daher für die Beurteilung der Werkstoffe nicht geeignet zu sein.

Um den Angriff zu verstärken, wurde in einer weiteren Versuchsreihe das Korrosionsmedium länger feucht gehalten. Dazu wurden die Proben mit 10 ml Elektrolyt befüllt und sechs Stunden in eine temperaturgeregelte Klimakammer bei Raumtemperatur (zirka 28 °C) gelegt. Danach kamen sie vier Stunden lang bei 85 °C in einen Wärmeschrank wie in den zuvor beschriebenen Versuchen. Der Versuchsablauf ist in **Bild 5** dargestellt.

Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe, **Bild 6**, zeigen bereits nach den ersten zwölf Zyklen höhere Massenverluste und auch optisch einen gegenüber den Versuchen mit forcierter Ofentrocknung verstärkten Korrosionsangriff. Nach 48 Zyklen liegen sie aber nicht mehr deutlich höher als bei den Versuchen mit forcierter Trocknung. Insgesamt führt die zusätzliche Feuchte-

## 2 Versuchsdurchführung

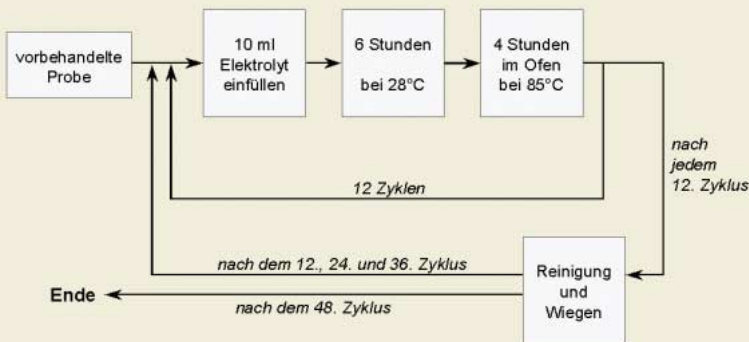


Bild 5: Versuche an Kalotten mit verzögerter Trocknung in einem Wärmeschrank

Figure 5: Tests on specimens with delayed drying in an oven

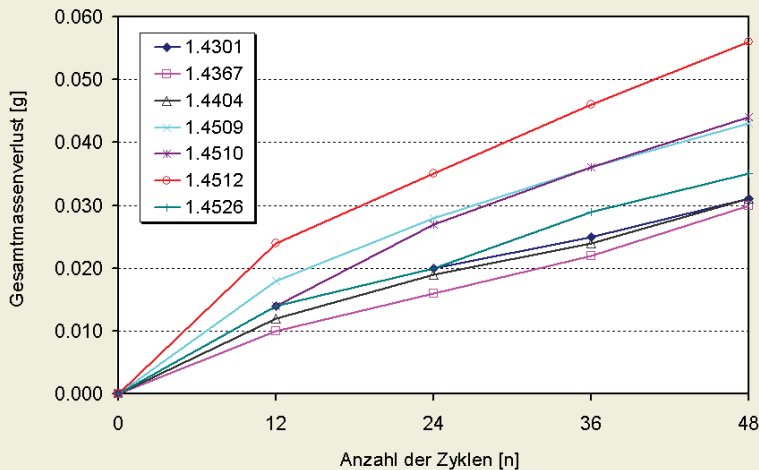


Bild 6: Die Gesamtmassenverluste der ersten Versuchsreihe mit verzögerter Trocknung in einem Wärmeschrank

Figure 6: Total mass losses of the first test series with delayed drying in an oven

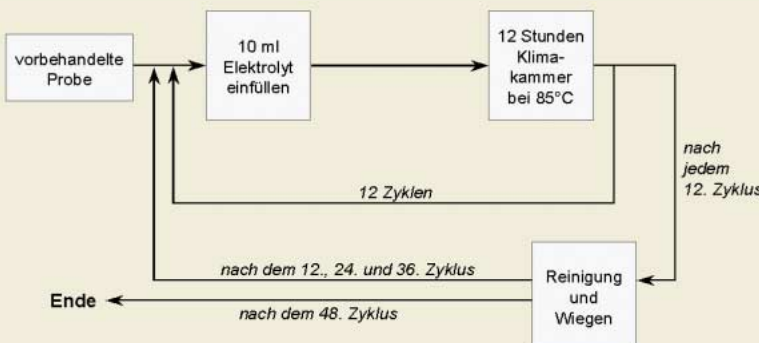


Bild 7: Der Versuchsablauf für Klimakammerversuche mit definierter Temperatur und Feuchtigkeit

Figure 7: Test procedure for climate chamber tests with defined temperature and humidity

phase zu etwas stärkerem Angriff, aber nicht zu einem grundlegend anderen Verhalten. Auch hier lässt sich zwischen den höher beständigen Stahlsorten praktisch nicht differenzieren.

### 3.2 Auslagerungsversuche bei definierter Temperatur und Feuchtigkeit

Bei dieser Versuchsreihe wird die Luftfeuchte als wesentlicher Parameter definiert und ihr Einfluss untersucht. Weiterhin werden verschieden beschaffene Aktivkohlen einbezogen und miteinander verglichen. Nach Einfüllen des Korrosionsmediums wurden die Kalotten in einer temperatur- und feuchtegeregelten Klimakammer ausgelagert. Die Auslagerung erfolgte analog zu den Ofenversuchen mit forcierter Trocknung bei einer Temperatur von 85 °C und verschiedenen Feuchtegrade entsprechend dem in **Bild 7** dargestellten Versuchsablauf.

Es zeigt sich erneut ein mit der Versuchsdauer annähernd linearer Anstieg der Massenverluste. Die Angriffsstärke hängt dabei maßgeblich von der Art der eingesetzten Aktivkohle und dem Luftfeuchtewert ab, Bild 8. Die höchsten Massenverluste ergeben sich bei einer mittleren relativen Feuchte von 50 %. Die ausgeprägteste Differenzierung zwischen unterschiedlich beständigen Stahlsorten zeigt sich aber bei 80 % relativer Feuchte; hier finden sich deutliche Abstufungen in der Angriffssintensität zwischen den Stählen 1.4512, 1.4301 und 1.4401.

Der Korrosionsangriff an den Proben erfolgt uneinheitlich. Es kann sowohl klassischer Lochfraß als auch eine flächige Korrosion beobachtet werden. Ein Beispiel für den Angriffsverlauf ist in **Bild 9** dargestellt. Aufgrund dieser unterschiedlichen Angriffsmechanismen sollte eine Ergebnisbewertung nicht nur anhand von Massenverlustwerten erfolgen, sondern auch von Kenngrößen örtlicher Korrosion (zum Beispiel Angriffstiefen). Im vorliegenden Fall konnte allerdings eine relativ gute Übereinstimmung zwischen dem optischen Erscheinungsbild der Proben und den Massenverlusten festgestellt werden.

### 3.3 Versuche mit Feucht-Trocken-Wechseln im Vergleich zu konventionellen Lochfraßpotenzialmessungen

Die vorher beschriebenen Versuche mit wiederholtem Eintrocknen des Korrosionsmediums in Kalotten simulieren wesentliche Aspekte der Nasskorrosion in Pkw-Abgasanlagen: Sie erzeugen ein ähnliches Angriffsbild wie im Abgassystem; außerdem zeigen sie die Unterschiede in der Bestän-

## 2 Versuchsdurchführung

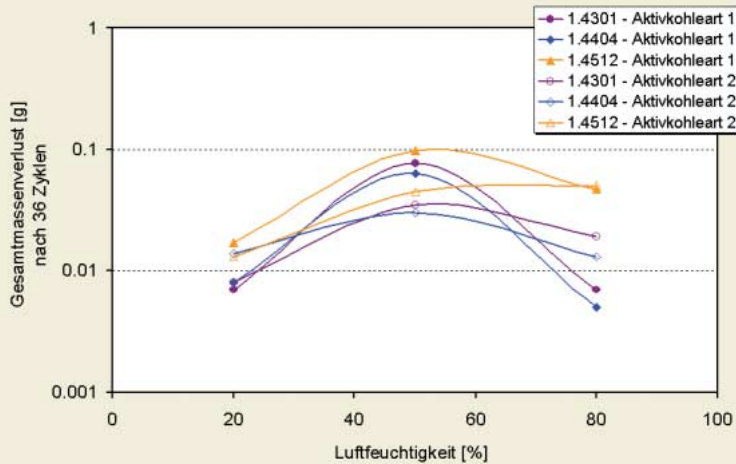


Bild 8: Einfluss von Luftfeuchtigkeit und Aktivkohle  
Figure 8: Influence of humidity and kind of active carbon

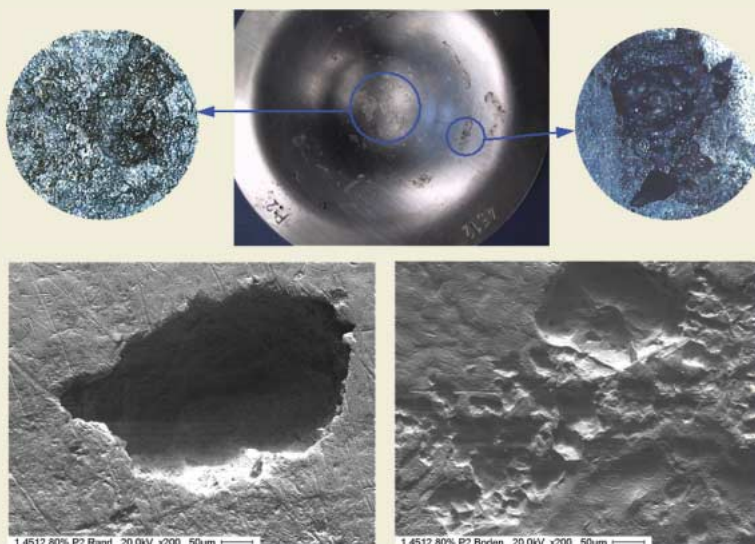


Bild 9: Angriffsverlauf am Werkstoff 1.4512 bei 80 % Luftfeuchtigkeit

- Übersicht und Detail im Video-Mikroskop
- REM-Aufnahme einer Korrosionsstelle im Bodenbereich
- REM-Aufnahme einer Korrosionsstelle im Randbereich

Figure 9: Pattern of attack on material 1.4512 at 80 % humidity

- Overview and detail under the VIDEO microscope
- SEM photograph of a corrosion site in the bottom area
- SEM photograph of a corrosion site in the edge area

### Formel

$$W = \% \text{Cr} + 3,3 \cdot \% \text{Mo} + X \cdot \% \text{N}$$

W: Wirksummenwert, der Wirkfaktor des Legierungselementes Gl. (1)  
N schwankt je nach Stahltyp zwischen 0 und 30 ( $0 \leq X \leq 30$ )

digkeit verschiedener Stahlsorten und zwar unter Bedingungen, unter denen Korrosionsfortschritt und -repassivierung immer wieder wechseln.

Da die Art der verwendeten Aktivkohle und die Luftfeuchte in der Eintrocknungsphase den Korrosionsangriff entscheidend beeinflussen, müssen diese Parameter bei der Versuchskonzeption definiert werden. Hohe Werte relativer Feuchte im Bereich von 80 % sind dabei eher geeignet, Beständigkeitsunterschiede zwischen verschiedenen Werkstoffen erkennen zu lassen.

Konventionelle Verfahren zur vergleichenden Messung der Loch- und Spaltkorrosionsbeständigkeit nichtrostender Stähle zielen nicht auf Bedingungen mit wechselnden Phasen von Korrosionsfortschritt und -stillstand, sondern versuchen, die Resistenz gegen das Eintreten eines Korrosionsangriffs überhaupt zu bestimmen. Eine gängige und bewährte Methode hierfür ist die Messung kritischer Lochkorrosionspotenziale, **Bild 10**: Je höher der Potenzialwert ist, bis zu dem ein Werkstoff im Vergleich zu einem anderen gegen das Auftreten von Lochkorrosion unter Versuchsbedingungen beständig ist, desto höher ist seine Resistenz einzuschätzen.

Die Ergebnisse von elektrochemischen Messungen kritischer Potenzialwerte und der Versuche zur Simulation der Bedingungen in Abgasanlagen ergeben etwas unterschiedliche Bilder. In den Versuchen an Kalotten mit immer wieder eintrocknendem Korrosionsmedium zeigen etwa die nickelfreien ferritischen Stähle 1.4509 und 1.4510 eine deutlich geringere Beständigkeit als zum Beispiel die Sorte 1.4301, die Messwerte kritischer Lochfraßpotenziale weisen dagegen keinen Beständigkeitsabfall in dieser Größenordnung auf. Damit sind solche elektrochemischen Messungen weniger gut geeignet, um die Korrosionsbeständigkeit unterschiedlicher nichtrostender Stähle in Abgassystemen miteinander zu vergleichen.

## 4 Schlussfolgerungen

Die Untersuchungsergebnisse können folgendermaßen zusammengefasst werden: Kritische Lochfraßpotenziale und der Wirksummenwert sind weniger gut geeignet, um verschiedene nichtrostende Stähle auf ihre Korrosionsbeständigkeit im Nassbereich von Pkw-Abgasanlagen miteinander zu vergleichen.

Vorzuziehen sind Simulationsversuche mit Feucht-Trocken-Wechseln, die die besonderen Korrosionsverhältnisse des Abgassystems besser widerspiegeln.

Bei den Kalottenversuchen ist sicherzustellen, dass der Feuchtigkeitsgehalt in der

**2 Versuchsdurchführung**

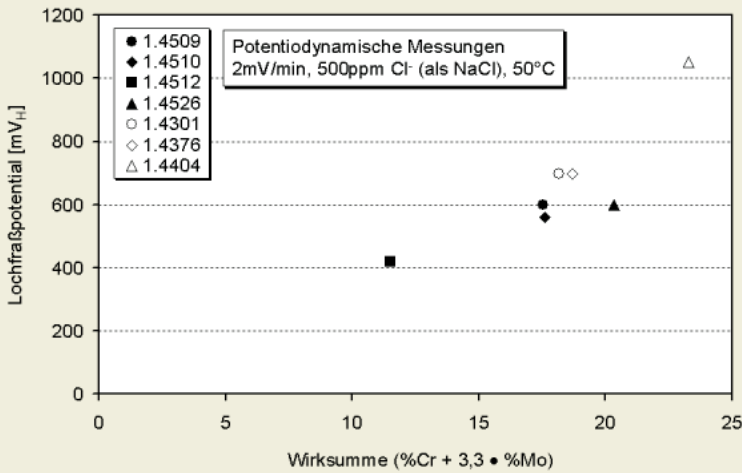


Bild 10: Kritische Lochfraßpotentialwerte in Abhängigkeit von der Wirksumme  
 Figure 10: Critical pitting potential as a function of pitting resistance equivalent

per presented on: Euro Inox Presentation Stainless Steel in Structural Automotive Applications – Properties and Case Studies. Paris Motor Show Mondial de l'Automobile, 2nd October 2000

[4] Lagier, J.; Rombeaux, P.; Ragot, J.; Vaugeois, P.: Ferritic Stainless Steels in Exhaust Systems: Innovation Stainless Steel, Florence, Italy, 11-14 October 1993  
 [5] Lüttschwager, F.: Einfluss aggressiver Anionen auf die Passivschicht von Fe-Cr-Legierungen, Diplomarbeit, Heinrich Heine Universität Düsseldorf, Juni 2001  
 [6] Perez Soriano, E. M.: Diplomarbeit, FH-Konstanz 2002  
 [7] Kamrol Amri, M.: Diplomarbeit, FH-Konstanz 2002  
 [8] Gümpel, P.: Rostfreie Stähle, 3. Auflage. Renningen-Malmsheim: Expert Verlag, 2001

Luft während der Auslagerung konstant ist und dass eine einheitliche Aktivkohle (Körnung, Porenvolumen) eingesetzt wird.

Für gute Werkstoffdifferenzierungen sind relativ hohe Feuchtwerte um 80 % anzustreben.

Austenitische Stähle mit hohem Nickelgehalt verhalten sich bei gleichen Gehalten an Chrom und Molybdän günstiger.

**Literaturhinweise**

[1] Nichtrostende Stähle für Abgassysteme im Automobil, Firmenschrift der ThyssenKrupp Nirosta  
 [2] Cunat, P.-J.: Stainless Steel Properties for Structural Automotive Applications. Paper presented on: Metal Bulletin International Automotive Materials Conference, Cologne, 21st to 23rd June 2000  
 [3] Kemppainen, J.: Stainless Steel – A New „Light Metal“ for the Automotive Industry: Pa-

For an English version of this article, see **ATZ worldwide**  
 For information on subscriptions, just call us or send an email or fax.



**ATZ** Vieweg Verlag Postfach 1546 D-65173 Wiesbaden  
 Hotline 06 11/78 78-151 Fax 06 11/78 78-423  
 email: vieweg.service@gvw-fachverlage.de

**Morgen ist Heute!**

[www.all4engineers.com](http://www.all4engineers.com)

Das Wissensportal für Automobil-Ingenieure

**Bestellen Sie jetzt Ihr persönliches Newsletter-Abo – kostenlos!**

Mit dem all4engineers-Newsletter entgeht Ihnen kein Branchen-Highlight: Top-Infos, Trends und Termine, die Ingenieure interessieren, motivieren und inspirieren. Jede Woche neu. Unter [www.all4engineers.com](http://www.all4engineers.com) oder [all4engineers@gvw-fachverlage.de](mailto:all4engineers@gvw-fachverlage.de).

**all4engineers**

**ATZ**

**MTZ**

AutoTechnology

**AUTOMOTIVE ENGINEERING PARTNERS**