

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑳ Anmeldenummer: **90103396.9**

⑤<sup>1</sup> Int. Cl.<sup>5</sup>: **C22C 38/26, C22C 38/28,**  
**F01N 7/16**

㉔ Anmeldetag: **22.02.90**

③① Priorität: **06.04.89 DE 3911104**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**10.10.90 Patentblatt 90/41**

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

⑦① Anmelder: **Krupp Stahl AG**  
**Alleestrasse 165**  
**D-4630 Bochum 1(DE)**

⑦② Erfinder: **Michel, Karl-Heinrich, Dr.-Ing.**

**Deckerstrasse 12**  
**D-6340 Dillenburg 1(DE)**  
Erfinder: **Mülders, Horst, Dipl.-Ing.**  
**Haydnstrasse 32**  
**D-4000 Düsseldorf 13(DE)**  
Erfinder: **Stellfeld, Ingo, Dipl.-Ing.**  
**Schmiedestrasse 32**  
**D 4030 Ratingen 1(DE)**

⑦④ Vertreter: **Cohausz & Florack Patentanwälte**  
**Postfach 14 01 20 Schumannstrasse 97**  
**D-4000 Düsseldorf 1(DE)**

⑤④ **Verwendung eines hitzebeständigen Stahls für korrosionsbeständige Bauteile.**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft die Verwendung eines Stahls, bestehend aus (in Gew.-%):

max. 0,02 % C

max. 1,0 % Si

max. 1,0 % Mn

max. 0,045 % P

max. 0,030 % S

14,5 bis 16,0 % Cr

max. 0,5 % Ni

max. 0,5 % Mo

max. 0,020 % N

0,4 bis 1,0 % Nb

0,2 bis 1,0 % Ti

0,10 bis 0,50 % Zr

Rest Eisen und übliche erschmelzungsbedingte Verunreinigungen, wobei das Verhältnis Niob : Titan : Zirkonium  
= 2,0 bis 3,5 : 2,0 bis 3,5 : 1,0 bis 1,5 ist und die Summe der Elemente Niob, Titan und Zirkonium höchstens  
1,8 % beträgt,

in Form von warm- und/oder kaltgewalztem Band mit guten Umform- und Schweiß Eigenschaften als Werkstoff zur  
Herstellung von korrosionsbeständigen Bauteilen, die bei Temperaturen bis 950 °C eingesetzt werden.

EP 0 391 054 A1

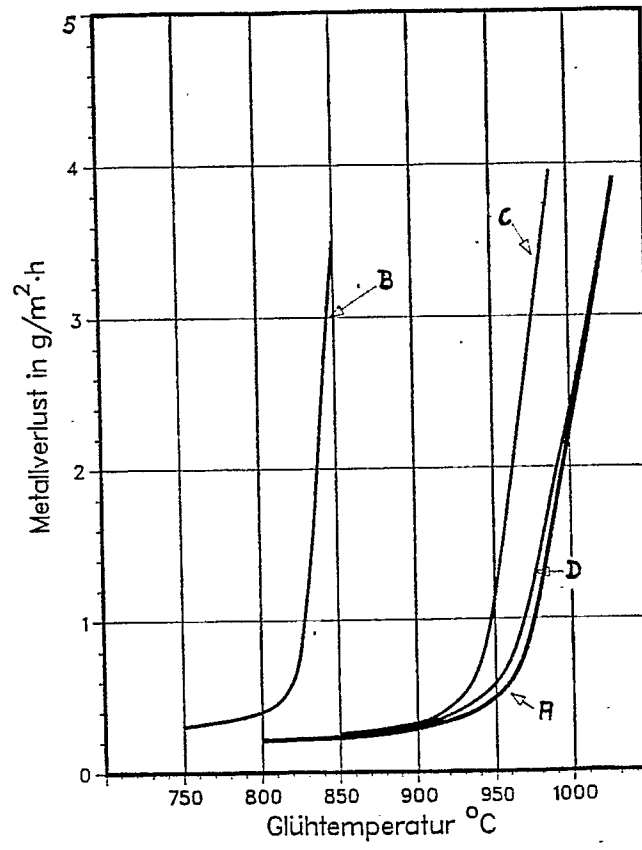


Fig. 1

## Verwendung eines hitzebeständigen Stahls für korrosionsbeständige Bauteile

Die Erfindung betrifft die Verwendung eines hitzebeständigen Stahls für korrosionsbeständige Bauteile, wie Abgasanlagen.

Sofern nichts anderes angegeben ist, stehen im folgenden %-Angaben für Gew.-%.

Bei Auspuffanlagen von Automobilen ist das Anforderungsprofil an die Werkstoffeigenschaften durch den zunehmenden Einsatz von Abgas-Katalysatoren in letzter Zeit deutlich gestiegen. Im motornahen Bereich zwischen Verbrennungsmotor und Katalysator können Temperaturen bis zu 950°C auftreten; gleichzeitig kommt es in diesem Bereich wegen des elastisch gelagerten Motors zu starken Biege- und Schwingungsbeanspruchungen.

Wegen dieser hohen mechanisch-thermischen Beanspruchung werden für diesen Bereich heute vielfach austenitische Chrom-Nickel-Stähle, z.B. die Werkstoff-Nr. 1.4878 oder 1.4828 nach der Stahl-Eisen-Liste des VdEh, Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf, 7. Auflage 1981, eingesetzt. Der Nachteil dieser austenitischen Stähle liegt vor allem in ihren hohen Wärmeausdehnungsbeiwerten.

Deshalb ist ein besonderer konstruktiver Aufwand, z. B. durch Einbau von Kompensationselementen, erforderlich. Außerdem sind solche Stähle teuer.

Im hinteren Teil der Abgasanlage tritt durch Taupunktunterschreitungen Naßkorrosion auf, die durch beim Verbrennungsprozeß anfallende Substanzen (vor allem Sulfat-Bildung) zu einer starken Korrosionsbeaufschlagung der Abgasanlage führt. Bisher werden für diesen Bereich überwiegend alumierte Stähle sowie 12 %-ige Chromstähle, z. B. die Werkstoff-Nr. 1.4512 nach Stahl-Eisen-Liste eingesetzt. Wegen der genannten Korrosionsbeanspruchung werden diese ferritischen Stähle oft überfordert, und es kommt zu vorzeitigen Ausfällen. Außerdem ist es für die Hersteller der Abgasanlagen von Nachteil, daß zwei Stahltypen mit unterschiedlichen Eigenschaften eingesetzt werden müssen.

Als Ersatz für teure hitzebeständige austenitische Stähle, deren Einsatz wegen zu großer Wärmeausdehnung Schwierigkeiten bereitet, bieten sich Stähle mit geringerer Wärmeausdehnung an, wie ferritische Chrom-Stähle, die die notwendige Hitze- und Zunderbeständigkeit durch Chrom-Gehalte von 17 bis 20 % sowie durch Zusätze weiterer, die Zunderbeständigkeit erhöhender Elemente erreichen.

So ist ein Stahl der französischen Firma UGINE-GUEUGNON mit max. 0,03 % Kohlenstoff, 16,5 bis 17,5 % Chrom und Zusätzen von 0,4 % Niob und/oder Zirkonium für den Hochtemperaturbetrieb, wie er bei Automobil-Abgasanlagen herrscht, bekannt. Ein weiterer bekannter Stahl der THYSSEN EDELSTAHLWERKE AG, Werkstoff-Nr. 1.4509, enthält 17,5 bis 19,0 % Chrom, 0,6 bis 0,9 % Niob und 0,10 bis 0,5 % Titan.

Nach der DE-PS 27 50 623 wird für Auspuffsysteme ein Stahl mit 17 bis 18 % Chrom und einem Zirkoniumzusatz bis 1,5 % bevorzugt.

Da aber gleichzeitig niedrige Stickstoffgehalte kleiner 0,015 % zwingend vorgeschrieben sind, wird durch die besonderen schmelzmetallurgischen Verfahrensschritte zur Erreichung dieser niedrigen Stickstoffgehalte (Vakuumbehandlung) dieser Stahl unwirtschaftlich teuer.

Die erwähnten ferritischen Stähle haben zwar bei Chrom-Gehalten von 17 bis 18 % eine ausreichende Hitze- und Zunderbeständigkeit. Mit steigendem Chrom-Gehalt können jedoch nachteilige Werkstoffeigenschaften auftreten. Höhere Chrom-Gehalte wirken sich nachteilig auf das Umform- und Tiefziehverhalten aus. Außerdem kann es verstärkt zu Problemen beim Schweißen kommen. Nachteilig für die hier vorgesehene Anwendung für Abgasanlagen ist vor allem, daß es zur sogenannten "475°-Versprödung" kommt. Bei höheren Temperaturen zwischen 600 bis 800 Grad Celsius tritt außerdem die sogenannte  $\sigma$ -Phasen-Versprödung auf (E. Houdremont, Handbuch der Sonderstahlkunde 1956, Band 1, Seiten 684 ff; DE-Z Tech. Mitt. Krupp-Werksberichte Band 33 (1975), Heft 2, Seiten 45 ff).

Solche unangenehmen Versprödungserscheinungen können zwar durch besondere Wärmebehandlungen wieder beseitigt werden, doch gibt es beim Abgassystem Bereiche, wo sich diese Versprödung im Langzeitgebrauch bei kritischen Temperaturen aufbaut, ohne daß die Möglichkeit besteht, diesen Vorgang wieder rückgängig zu machen. Dadurch kommt es als Folge der teilweise kritischen mechanischen Beanspruchung zu Materialschädigungen und zu Zerstörungen der Abgasanlage. In Anbetracht der Nachteile, die mit den zur Zeit für Abgasanlagen verwendeten Stählen verbunden sind, wird daher von der Automobilindustrie ein Werkstoff mit folgenden Eigenschaften gefordert:

- Gute Verarbeitbarkeit (Umformen, Schweißen usw.)
- Hohe Hitze- und Zunderbeständigkeit
- Geringer Wärmeausdehnungskoeffizient
- Gute Korrosions-Eigenschaften, auch im geschweißten Zustand
- Geringe Versprödungsneigung bis 950°C.

- Gute Schwingungs- und Dauerfestigkeits-Eigenschaften
- Niedriger Preis

Ausgehend von dieser Forderung ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Stahl zu schaffen, der das Anforderungsprofil erfüllt und die aufgeführten Nachteile vermeidet.

5 Diese Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung eines Stahls bestehend aus :

- max. 0,02 % C
- max. 1,0 % Si
- max. 1,0 % Mn
- max. 0,045 % P
- 10 max. 0,030 % S
- 14,5 bis 16,0 % Cr
- max. 0,5 % Ni
- max. 0,5 % Mo
- max. 0,020 % N
- 15 0,4 bis 1,0 % Nb
- 0,2 bis 1,0 % Ti
- 0,10 bis 0,50 % Zr

Rest Eisen und unvermeidbare Verunreinigungen in Form von warm- und/oder kaltgewalztem Band mit guten Umform- und Schweiß Eigenschaften als Werkstoff zur Herstellung von korrosionsbeständigen Bauteilen, die bei Temperaturen bis 950 °C eingesetzt werden, insbesondere von Abgasanlagen, wie Auspuffanlagen für Verbrennungsmotoren oder von Mänteln oder von Anschlußrohren für Abgaskatalysatoren.

Bevorzugt weist der erfindungsgemäß zu verwendende Stahl die folgende Zusammensetzung auf:

- 0,012 bis 0,018 % C
- 0,40 bis 0,60 % Si
- 25 0,40 bis 0,60 % Mn
- max. 0,035 % P
- max. 0,010 % S
- 15,0 bis 16,0 % Cr
- max. 0,016 % N
- 30 0,4 bis 0,7 % Nb
- 0,4 bis 0,7 % Ti
- 0,2 bis 0,3 % Zr

Rest Eisen und übliche erschmelzungsbedingte Verunreinigungen.

Bevorzugt wird der Stahl als Werkstoff für die Herstellung von Abgasanlagen, insbesondere von Auspuffanlagen für Verbrennungsmotoren genutzt. Er kann bevorzugt auch zur Herstellung der Mantel- und Anschlußrohre verwendet werden, die zum Abgaskatalysator gehören. Der erfindungsgemäß zu verwendende Stahl bietet aufgrund seiner Zusammensetzung und seines ferritischen Gefüges folgende Vorteile:

- Er ist im Strang vergießbar (stranggußfähig).
- Er zeigt ein gutes, problemloses Verhalten bei der Warm-Breitbandwalzung und bei der Herstellung geringer Warmbanddicken.
- Er zeigt ein gutes Kaltverarbeitungsverhalten auf allen für nichtrostende Stähle üblichen Anlagen. Für besonders kritische Umformoperationen kann es sinnvoll sein, vor der üblichen Warmbandentzunderung eine Glühung bei rund 980 ° C durchzuführen, doch ist es eine weitere vorteilhafte Eigenschaft des erfindungsgemäßen Stahles, daß für den überwiegenden Teil der Anwendungsfälle auf diese Glühung verzichtet werden kann.
- Der Stahl verfügt über gute Rekristallisations-Eigenschaften, die Entstehung von Grobkorngefüge beim Einsatz der Auspuffanlage wird jedoch gleichzeitig in Grenzen gehalten.

Mit dem erfindungsgemäß zu verwendenden Stahl ist somit ein Werkstoff gefunden, der für Bauteile geeignet ist, die bei Temperaturen bis 950 °C eingesetzt werden, und der sich gleichzeitig wegen seiner guten Korrosions-Eigenschaften für den hinteren Bereich einer Abgasanlage eignet. Entscheidend für die guten Eigenschaften des erfindungsgemäßen Stahls ist die gleichzeitige Zugabe der Elemente Niob, Titan und Zirkonium in dem beanspruchten Legierungsverhältnis.

Im folgenden wird die Erfindung näher erläutert:

In Figur 1 ist für Stähle der erfindungsgemäß zu verwendenden Zusammensetzung (Kurve A) im Vergleich zu bekannten Stählen

(Kurve B): 11 % Cr-Stahl, Werkstoff-Nr. 1.4512

(Kurve C): 17 % Cr-Stahl, Werkstoff-Nr. 1.4511

(Kurve D): 18 % Cr - 9 % Ni-Stahl Werkstoff-Nr. 1.4878 anhand von Zunderverlustkurven

(Metallverlust durch Verzunderung in g/m<sup>2</sup>h in Abhängigkeit der jeweiligen Temperatur in °C) das Verzunderungsverhalten dargestellt (Vergleiche dazu DE-Fachbuch, Werkstoffkunde Stahl, Band 2, 1985, Springer Verlag, Seite 436).

Die Prüfung erfolgte im 120 h-Versuch mit Abkühlung an Luft je 24 h gemäß den Richtlinien des Vereins

5 Deutscher Eisenhüttenwerke.

Ein Stahl gilt vereinbarungsgemäß bei einer bestimmten Temperatur als zunderbeständig, wenn das Gewicht der abgezunderten Metallmenge bei dieser Temperatur rund 1 g/m<sup>2</sup>h und bei einer um 50°C höheren Temperatur rund 2 g/m<sup>2</sup>h nicht überschreitet.

Man erkennt, daß der erfindungsgemäß zu verwendende Stahl(A) eine dem wesentlich teureren austenitischen Chrom-Nickel-Stahl (D) vergleichbare Zunderverlustkurve aufweist. Beide Stähle ertragen eine  
10 Temperaturbeanspruchung um 950 °C Der 11 %-Chrom-Stahl (B) ist der Temperaturbeanspruchung bis 950 °C keineswegs gewachsen.

Auch der 17 %-Chrom-Stahl (C) ist dem Stahl (A) im Hinblick auf die Zunderbeständigkeit unterlegen.

15 In Tafel 1 sind die Wärmeausdehnungskoeffizienten der untersuchten Stähle A (erfindungsgemäß), B, C, und D (Vergleichsstähle) wiedergegeben.

Man erkennt, daß der erfindungsgemäß zu verwendende Stahl A im Rahmen der bekannten ferritischen Stähle B und C liegt, jedoch einen wesentlich geringeren Ausdehnungskoeffizienten aufweist als der austenitische Stahl D.

Herstellung und Weiterverarbeitung des Stahls sind im folgenden Beispiel beschrieben:

20 Ein Stahl der Zusammensetzung

0,015 % C

0,51 % Si

0,48 % Mn

0,034 % P

25 0,004 % S

15,38 % Cr

0,19 % Ni

0,13 % Mo

0,016 % N

30 0,52 % Nb

0,53 % Ti

0,26 % Zr

Rest Eisen und erschmelzungsbedingte Verunreinigungen wurde im AOD-Verfahren erschmolzen.

Das Verhältnis Niob : Titan : Zirkonium betrug 2 : 2,04 : 1 die Summe der Elemente Niob, Titan und  
35 Zirkonium betrug 1,31 %.

Der Stahl wurde im Strang zu Brammen vergossen, die anschließend zu Warmband ausgewalzt wurden. Ein Band wurde entzundert, kaltgewalzt und in einem offenen Durchziehofen bei rund 980 °C geglüht, gebeizt und anschließend leicht nachgewalzt (dressiert). Aus diesem Kaltband, Ausführung IIIc gemäß DIN 17 441, wurden bei einem Weiterverarbeiter Auspuffanlagen mit Abgaskatalysator hergestellt. Bei der Herstellung  
40 von Rohren sowie beim Tiefziehen der Katalysatorteile und beim anschließenden Zusammenschweißen der Anlage traten keine Besonderheiten auf.

Diese Auspuffanlage aus dem beanspruchten Stahl wurde im Vergleich zu einer konventionellen Auspuffanlage, deren vorderer Bereich einschließlich Katalysator aus austenitischem Stahl Werkstoff-Nr. 1.4878 hergestellt worden war und zur Kompensation der starken Wärmeausdehnung entsprechende  
45 Kompensatoren enthielt, während der hintere Bereich, wie bisher üblich, aus ferritischem Stahl, Werkstoff-Nr. 1.4512 bestand, im Labor- und Praxisversuch getestet. Das Verhalten im vorderen Hochtemperatur-Bereich war bei beiden Werkstoffen einwandfrei. Im hinteren kälteren Bereich der Abgasanlage zeigten sich beim erfindungsgemäß zu verwendenden Stahl keine nennenswerten Korrosionsangriffe, während der Werkstoff 1.4512 deutliche Schäden, vor allem durch lochartigen Korrosionsangriff, aufwies.

50 Ein zweites Band wurde im offenen Durchziehofen bei rund 980 °C geglüht und entzundert. Nach der Kaltwalzung erfolgte zur weiteren Verbesserung der Umformeigenschaften des kaltgewalzten Bandes eine Rekristallisationsglühung in einem Durchlaufofen bei rund 980 °C unter Blankglühatmosfera. Dieses Band, Zustand IIId, gemäß DIN 17 441, wurde bei einem anderen Auspuffhersteller zu einer Auspuffanlage mit Katalysator verarbeitet und getestet. Die Testergebnisse bestätigten auch in diesem Fall die guten  
55 Hochtemperatur- und Korrosions-Eigenschaften des erfindungsgemäß zu verwendenden Stahls.

Tafel 1

5

10

Lineare Ausdehnungsbeiwerte einiger nichtrostender und hitzebeständiger Stähle			
	Werkstoff-Nr.	Gefügezustand	Werte gelten zwischen 20 ° und 500 °
C	1.4511	"	$11,0 \cdot 10^{-6} \text{ m/m} \cdot ^\circ \text{C}$
B	1.4512	"	$12,4 \cdot 10^{-6} \text{ m/m} \cdot ^\circ \text{C}$
D	1.4878	austenitisch	$18,0 \cdot 10^{-6} \text{ m/m} \cdot ^\circ \text{C}$
A	Erfindungsgemäßer Stahl	ferritisch	$11,0 \cdot 10^{-6} \text{ m/m} \cdot ^\circ \text{C}$

15

**Ansprüche**

1. Verwendung eines Stahls, bestehend aus (in Gew.-%):

max. 0,02 % C

20 max. 1,0 % Si

max. 1,0 % Mn

max. 0,045 % P

max. 0,030 % S

14,5 bis 16,0 % Cr

25 max. 0,5 % Ni

max. 0,5 % Mo

max. 0,020 % N

0,4 bis 1,0 % Nb

0,2 bis 1,0 % Ti

30 0,10 bis 0,50 % Zr

Rest Eisen und übliche erschmelzungsbedingte Verunreinigungen, wobei das Verhältnis Niob : Titan : Zirkonium = 2,0 bis 3,5 : 2,0 bis 3,5 : 1,0 bis 1,5 ist und die Summe der Elemente Niob, Titan und Zirkonium höchstens 1,8 % beträgt,

in Form von warm- und/oder kaltgewalztem Band mit guten Umform- und Schweiß Eigenschaften als

35 Werkstoff zur Herstellung von korrosionsbeständigen Bauteilen, die bei Temperaturen bis 950 °C eingesetzt werden.

2. Verwendung eines Stahls bestehend aus (in Gew.-%):

0,012 bis 0,018 % C

0,40 bis 0,60 % Si

40 0,40 bis 0,60 % Mn

max. 0,035 % P

max. 0,010 % S

15,0 bis 16,0 % Cr

max. 0,016 % N

45 0,4 bis 0,7 % Nb

0,4 bis 0,7 % Ti

0,2 bis 0,3 % Zr

Rest Eisen und übliche erschmelzungsbedingte Verunreinigungen für den Zweck nach Anspruch 1.

50 3. Verwendung eines Stahls nach Anspruch 1 oder 2 als Werkstoff zur Herstellung von Abgasanlagen, insbesondere von Auspuffanlagen für Verbrennungsmotoren.

4. Verwendung eines Stahls nach Anspruch 1 oder 2 als Werkstoff zur Herstellung von Mänteln oder von Anschlußrohren für Abgaskatalysatoren.

55

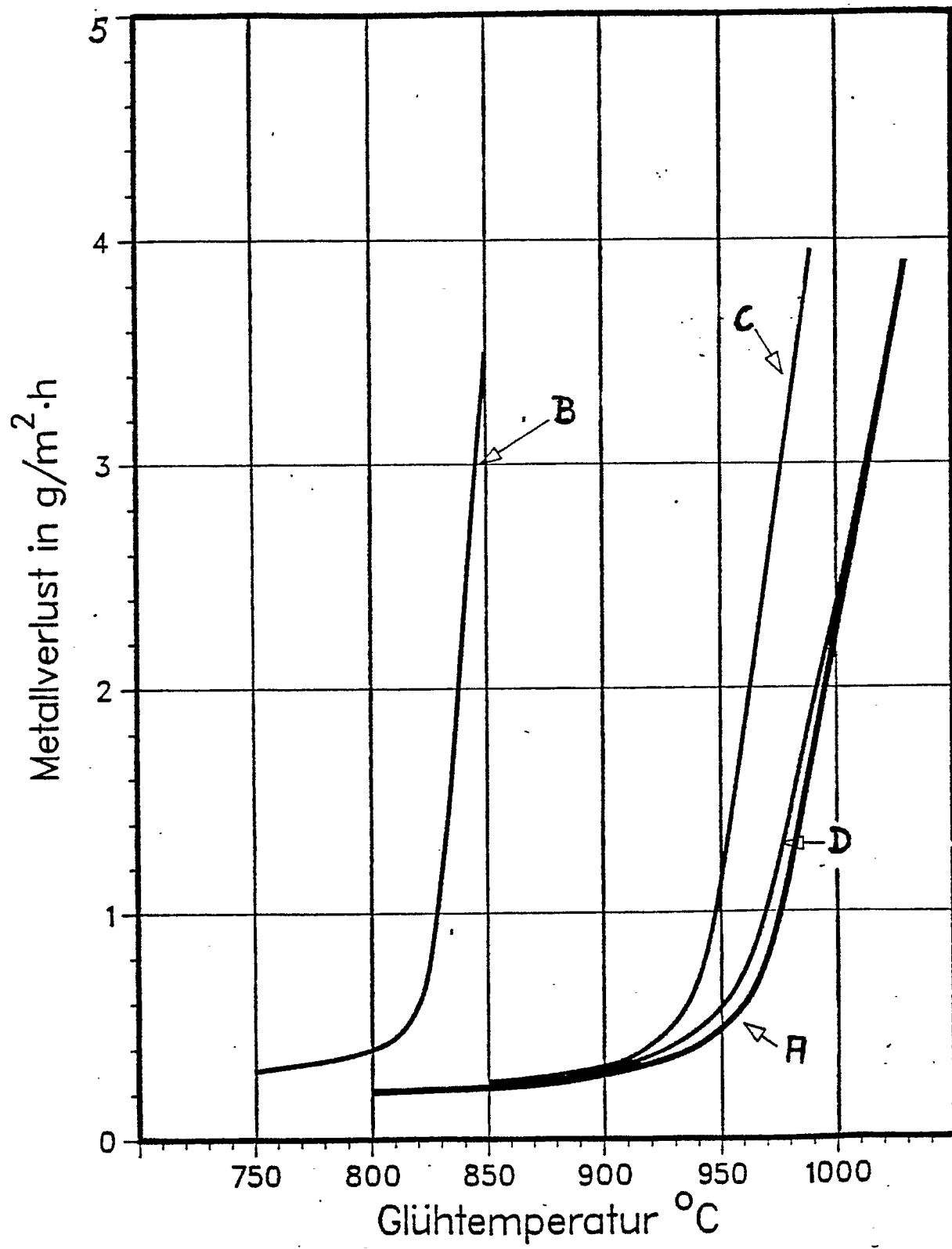


Fig. 1



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 10 3396

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	FR-A-2 192 185 (NIPPON STEEL CORP.) * Patentansprüche 1-3 * ---	1-4	C 22 C 38/26 C 22 C 38/28 F 01 N 7/16
A	GB-A-2 058 133 (ARMCO) * Patentansprüche 1,2,6-13 * ---	1-4	
A	EP-A-0 225 263 (UGINE GUEUGNON S.A.) * Patentansprüche 1-3 * ---	1-4	
A	EP-A-0 306 578 (ALLEGHENY LUDLUM CORP.) * Patentansprüche 1,7,18 * -----	1-4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 22 C 38
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 12-07-1990	Prüfer LIPPENS M.H.
<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	