

Dissertation

Thema:

Sauergasbeständigkeit neuer hochfester Stähle für die Erdöl- und Erdgasindustrie



Ersteller:

Dipl.-Ing. Luca Moderer

Betreuer

Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Gregor Mori
Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Herbert Hofstätter

Leoben, Juni 2012

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Christian Doppler Labor für Örtliche Korrosion, am Institut für Allgemeine, Analytische Chemie der Montanuniversität Leoben in Zusammenarbeit mit den Firmen voestalpine Stahl Donawitz GmbH & Co KG und voestalpine Tubulars GmbH & Co KG durchgeführt.

Meinen Betreuer am Christian Doppler Labor für Örtliche Korrosion, Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Gregor Mori gebührt größter Dank für seinen unermüdlichen Einsatz. Auch abseits der Korrosion lernte ich hier für das Leben und durfte aufgrund der Korrosion im Zuge von Konferenzen alle Kontinente dieser schönen Welt bereisen.

Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Herbert Hofstätter danke ich herzlich für die Übernahme des Co-Referates, die Begutachtung der Arbeit und den verschafften Einblick in die Öl- und Gasindustrie.

Herrn O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Wolfhard Wegscheider und Herrn Ao.Univ.-Prof. Mag. rer. Nat. Dr. mont. Thomas Meisel danke ich für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit und die Bereitstellung der Infrastruktur des Institutes.

Für die Themenstellung und die Möglichkeit der Durchführung der Dissertation möchte ich mich an dieser Stelle bei den Firmen voestalpine Stahl Donawitz GmbH & Co KG und voestalpine Tubulars GmbH & Co KG bedanken. Insbesondere die Herren Dipl.-Ing. Dr. mont. Gerald Klösch, MBA, Dipl.-Ing. Dr. mont. Jürgen Klarner und Dipl.-Ing. Dr. mont. Robert Sonnleitner gewährten mir stets eine offene Tür für praxisbezogene Ratschläge und Hilfestellungen.

Deep thanks to Dr. David L. Sponseller, P. E. und Thomas E. Sponseller, P. E. of OMNI Metals Laboratory, Inc. in Ann Arbor (MI) for their distinct support and never-ending help in all questions regarding SSC testing.

Vielen Dank auch an Frau Dipl.-Ing. Dr.techn. Sabine Schwarz vom USTEM Wien für ihren Einsatz am TEM.

Bedanken möchte ich mich auch bei all meinen Kollegen sowohl am Christian Doppler Labor als auch am Institut für das gute Arbeitsklima. Trotz arbeitsintensiver Stunden kam der Spaß dabei nicht zu kurz und gerne blicke ich darauf zurück.

Der größte Dank gebührt jedoch meinen Eltern, die mir diese langjährige Ausbildung ermöglichten und mich dabei in jeder Lebens- und Studienlage in allen Belangen bestmöglich unterstützen. Vor allem möchte ich meinen Eltern für ihr Vertrauen in mich und meine Fähigkeiten danken.

Liebsten Dank möchte ich meiner Freundin Ingrid aussprechen, die stets hinter mir steht und auch während dieser Arbeit größtes Verständnis zeigte.

An dieser Stelle darf ich mich auch bei allen hier nicht namentlich angeführten Personen bedanken, die mich fachlich und auch privat unterstützen.

Sauergasbeständigkeit neuer hochfester Stähle für die Erdöl- und Erdgasindustrie

Kurzfassung

Die Einflüsse der Testparameter nach NACE Standard TM0177 Methode A und D wurden eingehend untersucht. Eine abnehmende Anfangsriszlänge und zunehmende Armaufweitung führen zu erhöhten $K_{IAPPLIED}$ - und K_{ISSC} -Werten. Die Chevron- und EDM-Kerbe zeigen bei gleicher Anfangsriszlänge und Armaufweitung gleiche K_{ISSC} -Werte.

Des Weiteren wurde der Einfluss der Mikrolegierungselemente Nb, V, Ti und B sowie der Wärmebehandlung auf die SSC-Beständigkeit von C110 Güten untersucht. Nb führt zu feinen globularen Ausscheidungen. Mit zunehmender Härte sinkt der K_{ISSC} -Wert. SSC beständige C110 Güten wurden durch eine optimierte Wärmebehandlung erreicht. Es ist ein Gefüge aus angelassenem Martensit und hohem Streckgrenzenverhältnis anzustreben.

Sour gas resistance of new higher strength steels for the oil and gas industry

Abstract

Several testing parameters of NACE Standard TM0177 have been investigated. A decreasing initial crack length and increasing arm displacement causes an increasing $K_{IAPPLIED}$ and K_{ISSC} value. The chevron and EDM notched specimens show same results with the same initial crack length and arm displacement.

Furthermore the influence of the microalloying elements Nb, V, Ti and B as well as the heat treatment has been investigated regarding SSC resistance of C110 grades. Fine globular carbides were obtained in alloys containing Nb. An increasing hardness causes decreasing K_{ISSC} values. SSC resistant C110 grades were obtained due to an optimized heat treatment. Microstructure shall consist of tempered martensite with a high yield strength/tensile strength ration.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre eidesstattlich, dass ich die vorliegende Doktorarbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den verwendeten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

Luca Moderer

Inhaltsverzeichnis

1.	EINLEITUNG	1
2.	SCHÄDIGUNG VON STÄHLEN UNTER SAUER GASBEDINGUNGEN	3
3.	EINFLUSSGRÖßEN AUF DIE SAUER GASBESTÄNDIGKEIT VON STÄHLEN	13
3.1	Einfluss der Stahlgüte	13
3.1.1	Chemische Zusammensetzung	13
3.1.2	Mechanische Eigenschaften	21
3.1.3	Gefüge	27
3.2	Einfluss des Mediums	34
4.	PRÜFMETHODEN FÜR STÄHLE UNTER SAUER GASBEDINGUNGEN	41
4.1	NACE Standard TM0177 Methode A	42
4.2	NACE Standard TM0177 Methode B	44
4.3	NACE Standard TM0177 Methode C	45
4.4	NACE Standard TM0177 Methode D	46
4.5	ASTM G148	50
5.	EINFLUSSGRÖßEN AUF DIE PRÜFMETHODE NACH NACE STANDARD TM0177 METHODE D	53
5.1	Anfangsrisslänge	53
5.2	Armaufweitung	54
5.3	Keil ausbringungskraft	56

5.4	Kerbgeometrie und Probengröße.....	57
5.4.1	Gegenüberstellung der Chevron- und EDM-Kerbe	57
5.4.2	Kerbspitze mit Schwingungsanriss	58
5.4.3	Subprobengröße	58
5.5	Seitliche Kerbrisse	58
6.	EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN	60
6.1	Untersuchte Werkstoffe	60
6.1.1	Werkstoff T95.....	60
6.1.2	Werkstoff C110	62
6.1.2.1	Laborserien	62
6.1.2.2	Industrieserien	63
6.1.2.3	Fremdprobe	64
6.1.2.4	Chemische Zusammensetzung	65
6.1.2.5	Wärmebehandlung.....	66
6.1.2.6	Mechanische Eigenschaften	67
6.1.2.7	Gefüge	69
6.2	Untersuchungen nach NACE Standard TM0177 Methode A und D.....	73
6.2.1	Untersuchungen nach NACE Standard TM0177 Methode A	73
6.2.2	Untersuchungen nach NACE Standard TM0177 Methode D	75
6.3	Untersuchungen nach ASTM G148	78
6.4	Bruchflächen- und Strukturuntersuchungen.....	80
6.4.1	Stereo- und Lichtmikroskopie	80
6.4.2	Mikrosonde	80
6.4.3	Rasterelektronenmikroskopie	80
6.4.4	Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie.....	80
6.4.5	Transmissionselektronenmikroskopie	80
7.	ERGEBNISSE	82
7.1	Werkstoff T95.....	82
7.1.1	Einfluss des elektrochemischen Polierens.....	82

7.1.2	Einfluss der Anfangsriszlänge.....	83
7.1.3	Einfluss der Aufweitung	86
7.1.4	Einfluss der Kerbgeometrie.....	88
7.1.5	Einfluss der Härte	90
7.1.6	Einfluss seitlicher Kerbrisse	90
7.1.7	Einfluss des chemischen Polierens.....	95
7.2	Werkstoff C110	95
7.2.1	Laborserien.....	96
7.2.1.1	Untersuchungen nach NACE Standard TM0177 Methode A	96
7.2.1.2	Stereomikroskopische Untersuchungen	98
7.2.1.3	Lichtmikroskopische Untersuchungen	99
7.2.1.4	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen.....	100
7.2.1.5	Untersuchungen nach NACE Standard TM0177 Methode D.....	103
7.2.1.6	Permeationsversuche nach ASTM G148.....	110
7.2.1.7	Hochauflösende rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen	115
7.2.1.8	Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen	117
7.2.2	Industrieserien	134
7.2.2.1	Untersuchungen nach NACE Standard TM0177 Methode A	134
7.2.2.2	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen.....	136
7.2.2.3	Untersuchungen nach NACE Standard TM0177 Methode D.....	137
7.2.2.4	Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen	141
8.	DISKUSSION	144
8.1	Einflussgrößen auf den NACE Standard TM0177 Methode A und D.....	144
8.2	Einfluss der Mikrolegierungselemente	148
8.3	Einfluss der Wärmebehandlung	152
8.4	Vergleich der Laborserien mit Industrieserien.....	155
9.	ZUSAMMENFASSUNG	157
10.	AUSBLICK	159

11. LITERATUR	160
ANHANG.....	175

1. Einleitung

Seit den 1940er bzw. 1950er Jahren protokollieren Veröffentlichungen und Erfahrungsberichte die Erschwernisse der Förderung von Erdöl und Erdgas aus schwefelwasserstoffhaltigen Lagerstätten. In diesen Jahren konnten vor allem in den Gebieten Kanadas und Frankreichs zunehmende Materialschäden und steigende Korrosionsraten an den Förder- und Schutzrohren in Verbindung mit Schwefelwasserstoff H_2S verzeichnet werden. [1, 2]

Die weltweite Ölproduktion stieg seit den 1980er Jahren kontinuierlich an [3, 4] und nach heutigem Wissensstand scheint der Anstieg an erschlossenen H_2S haltigen Lagerstätten mit dem Welt-Energieverbrauch und damit auch mit der Welt-Ölproduktion sichtbar gekoppelt. [5]

Abgesehen von H_2S stellen zunehmende Lagerstättentiefen, erhöhter Lagerstättendruck, abnehmender pH-Wert und Temperatur höhere Anforderungen an das verwendete Material. [5-9] Aufgrund tiefer liegender Lagerstätten ist der Einsatz von höherfesten Werkstoffen erforderlich. Diese Werkstoffe können dann auch mit geringeren Wandstärken eingesetzt werden. [5] Des Weiteren stellen Lagerstätten mit höheren Gehalten an H_2S und Kohlendioxid CO_2 und den damit verbundenen niedrigen pH-Werten aggressivere Bedingungen gegenüber dem verwendeten Werkstoff dar. [4, 7] Aus diesem Grund wurden Normen wie die NACE MR0175/ISO 15156 [7] und die API Specification 5CT [10] entwickelt, um die mechanischen Eigenschaften und Herstellbedingungen der einzusetzenden Werkstoffe klar festzulegen und um Schäden im Einsatz präventiv entgegenzuwirken. Die aktuellste Version der API Specification 5CT [10] aus dem Jahre 2011 enthält eine neue höherfeste sauergasbeständige Güte mit der Bezeichnung „C110“. Diese niedriglegierte Kohlenstoffstahlgüte soll eine Sauer gasbeständigkeit bei einer spezifizierten Mindeststreckgrenze SMYS von 758 MPa, welches 110 ksi entspricht, aufweisen. Dementsprechend findet in der Stahlindustrie ein Wettlauf in der Herstellung und Entwicklung zu immer höherfesten sauer gasbeständigen Güten statt. Die Kombination dieser beiden Eigenschaften stellt eine besondere Herausforderung dar, da prinzipiell die Beständigkeit gegenüber Sauer gas mit zunehmender Festigkeit abnimmt. [11]

Am Anfang dieser Arbeit galt es ein Sauer gaslabor zur Untersuchung von höherfesten sauer gasbeständigen Stählen am Christian Doppler Labor für Örtliche Korrosion, Montanuniversität Leoben zu errichten und zu etablieren. Dafür wurden nach dem Aufbau des Labors die Einflüsse der verschiedenen Testparameter untersucht. Die Entwicklung einer neuen höherfesten sauer gasbeständigen C110 Güte mit besonderem Hauptaugenmerk auf die Wärmebehandlung und der chemischen Zusammensetzung, im speziellen der Mikrolegierungselemente, wurde als Ziel dieser Arbeit festgesetzt. Diese Arbeit fand aufbauend auf erste Untersuchungen von T. J. Vogl statt [12].

2. Schädigung von Stählen unter Sauerogasbedingungen

Zahlreiche Schäden in der Industrie lassen sich auf wasserstoffinduzierte Korrosion zurückführen. Durch die Erschließung von sauerghaltigen Lagerstätten ist insbesondere auch die Erdöl- und Erdgasindustrie betroffen. Wasserstoff wird dabei in den Fördersträngen bei Anwesenheit von Sauerogas durch dissoziiertes H_2S angeboten und Letzteres selbst verhindert die Rekombination. [13] Nachfolgend werden die elektrochemischen Teilschritte der wasserstoffinduzierten Korrosion beschrieben sowie die verschiedenen auftretenden Schädigungsmechanismen mit und ohne externe Spannung.

Wasserstoff ist in Form von Hydroniumionen im Wasser gelöst. Diese adsorbieren an der Oberfläche einer engetauchten Metallelektrode. Der adsorbierte Wasserstoff erfährt an der Phasengrenze Metall/Lösung eine Entladung durch die Elektronen des Metalls und wird dort absorbiert und diffundiert in das Metall (Schritt III und IV in Abbildung 2-1) bzw. findet eine Rekombination an der Metalloberfläche und anschließende Desorption statt. [13-18]

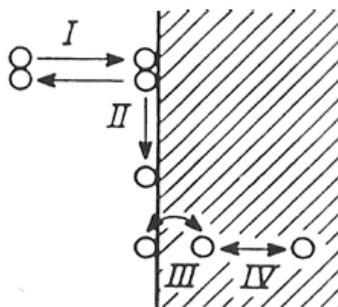


Abbildung 2-1: Ablauf der Dissoziation und Absorption des Wasserstoffs [14]

Der Vorgang nach Abbildung 2-1 zeigt eine vereinfachte Darstellung und soll nun genauer erklärt werden. Zunächst beschreibt Gleichung (1) die Entstehung von Wasserstoffionen durch die Entladung von Hydroniumionen in sauren Lösungen nach Volmer. [13-18]



Nach der Dissoziation gelangen die Wasserstoffionen H^+ der Lösung an die Nähe der Metalloberfläche und werden zum besseren Verständnis mit $(\text{H}^+)_*$ beschrieben. An der Metalloberfläche werden die atomaren Teilchen $(\text{H}^+)_*$ entladen und adsorbiert (Gleichung (2)). [13-18]



Die adsorbierten Wasserstoffatome rekombinieren zu molekularem Wasserstoff nach den Mechanismen von Volmer-Tafel, Gleichung (3) und Volmer-Heyrovsky, Gleichung (4). [13-18]



Im Falle einer Verhinderung der Rekombination kann eine Absorption des zuvor adsorbierten Wasserstoffs an der Metalloberfläche eintreten. Die Volmer-Tafel- und Volmer-Heyrovsky-Reaktion unterscheiden sich im Ablauf der Rekombination. Nach Volmer-Tafel verbinden sich zwei adsorbierte atomare Wasserstoffatome zu einem Molekül (Abbildung 2-2 a)), hingegen tritt bei Volmer-Heyrovsky die Rekombination eines adsorbierten atomaren Wasserstoffes mit einem Wasserstoffion aus der Lösung ein (Abbildung 2-2 b)). [13-18]

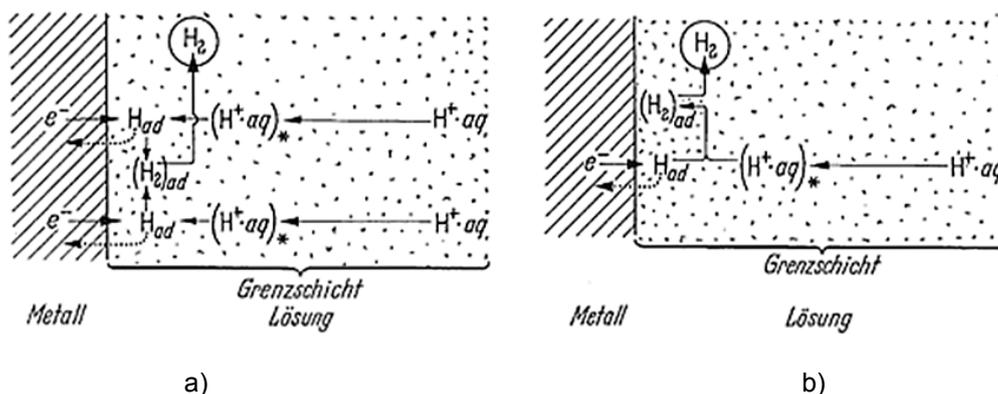


Abbildung 2-2: Mechanismen nach a) Volmer-Tafel und nach b) Volmer-Heyrovsky [16]

Häufig sind Risse in der Schicht bzw. Spalte im Material vorzufinden. Diese stellen eine zusätzliche Gefahr dar, denn damit ist eine hydrolytische Ansäuerung der Elektrolytlösung im Spalt bzw. Riss möglich. Abbildung 2-3 zeigt schematisch einen Spalt mit anodischer Eisenauflösung in Kontakt mit neutraler Kochsalzlösung. Elektrochemische Untersuchungen zeigen, dass das Elektrodenpotential von der Spaltöffnung bis zur Spitze vom positiven Bereich in den negativen Bereich abnimmt. Dies bedeutet, dass die Spaltöffnung noch passiv, die Risspitze hingegen bereits aktiv ist und daher eine Eisenauflösung stattfindet. Der Sauerstoff im Spaltelektrolyten wird verbraucht und es besteht kein ausreichender Austausch des Elektrolyten im Spalt. Dadurch erfolgt eine beschleunigte Eisenauflösung. Bei Bildung von Eisenionen sinkt der pH-Wert und es erfolgt eine Ansäuerung. [15, 19, 20]

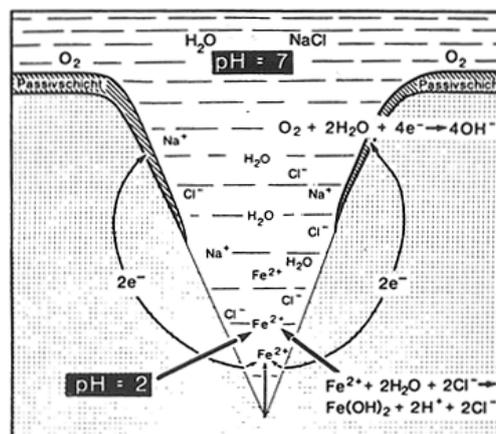


Abbildung 2-3: Ablauf der Ansäuerung der Lösung in einem Spalt [15, 19]

Der pH-Wert im Spalt hat einen großen Einfluss auf den Gehalt der sich bildenden Wasserstoffionen. Mit abnehmendem pH-Wert steigt der Gehalt an Wasserstoff deutlich (Abbildung 2-4 a)). Dies ist darauf zurückzuführen, dass mit sinkendem pH-Wert die Korrosionsrate und in weiterer Folge die Eisenauflösung zunimmt (Abbildung 2-4 b)). Es findet auch eine zunehmende Wasserstoffreduktion statt und mit sinkendem pH-Wert nimmt das Löslichkeits- und Diffusionsvermögen des Wasserstoffs im Elektrolyten zu (Abbildung 2-4 b)). [15, 19-22]

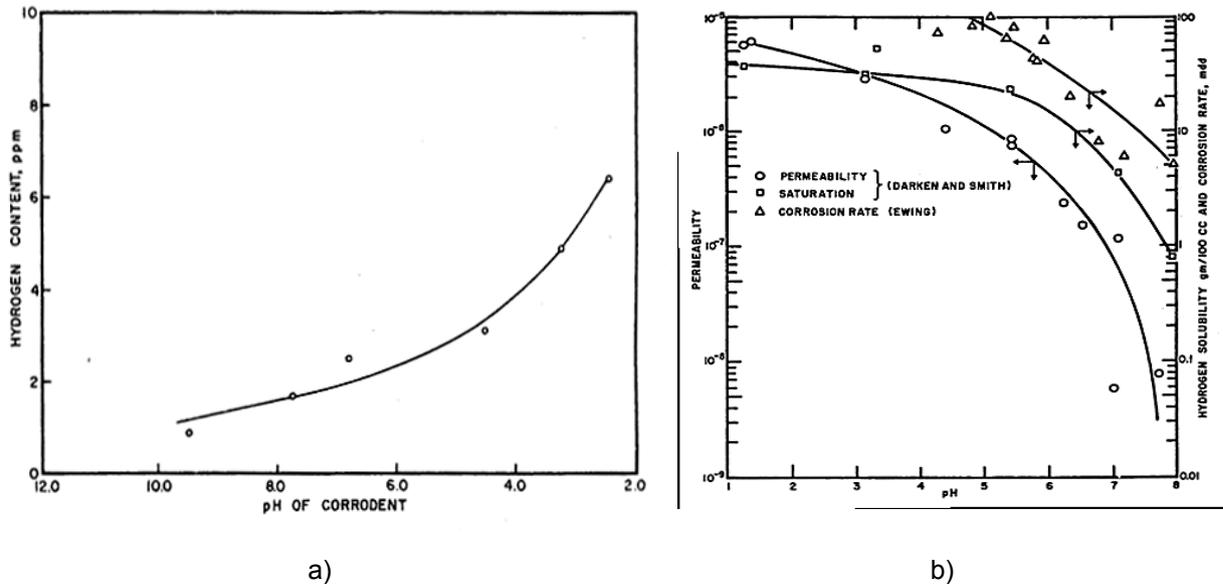


Abbildung 2-4: Einfluss des pH-Wertes auf den Wasserstoffgehalt (a) (N80, Raumtemperatur, Lösung: 3,5 % NaOH, 0,5 % CH₃COOH, Einstellen des pH-Wertes mit NaOH oder CH₃COOH) [21] und auf Diffusionsvermögen und Löslichkeit des Wasserstoffs und die Korrosionsrate (b) [22]

Grundsätzlich herrscht ein Gleichgewicht zwischen dem im Metall gelösten Wasserstoff und dem adsorbierten Wasserstoff an der Metalloberfläche. Nimmt aber der Gehalt an Letzteren zu, so erhöht sich auch der Gehalt an Wasserstoff im Metall (Sievertsches Gesetz). Es muss dabei bedacht werden, dass an der Metalloberfläche die Reaktion der Rekombination vorherrscht. Die Rekombination an der Metalloberfläche kann aber durch sogenannte Promotoren, wie H₂S, verhindert werden (Abbildung 2-5). Bei Anwesenheit von H₂S steigt der Gehalt an atomarem Wasserstoff an der Metalloberfläche und die Absorption wird wesentlich gefördert. Die Rekombination des Wasserstoffes im Metall verursacht Druckspannungen und Schäden des verwendeten Bauteils. Die unterschiedlichen Mechanismen der wasserstoffinduzierten Rissbildung mit und ohne Anwesenheit von Spannungen werden nach genauerer Betrachtung des H₂S-Einflusses beschrieben. [15, 23, 24]

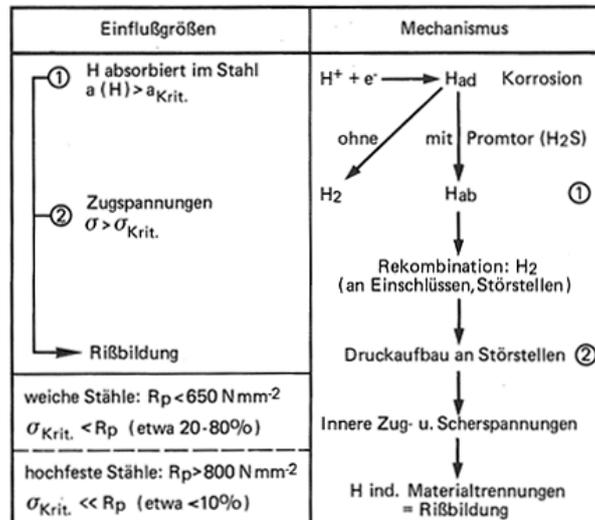


Abbildung 2-5: Einfluss von H_2S in Bezug auf die Rekombination des Wasserstoffes und der damit verbundenen Rissbildung [15, 23]

Der Einfluss von H_2S kann auch anhand von Stromspannungskurven erklärt werden. Ein Vergleich des Verhaltens von Armco-Eisen in Medien mit und ohne H_2S -Sättigung zeigt, dass die Überspannung der Wasserstoffabscheidung in der nicht gesättigten Lösung höher ist. Demnach ist die Korrosionsgeschwindigkeit in der H_2S gesättigten Lösung höher. Das H_2S wird nach Gleichung (5) und (6) dissoziiert und zeigt Dissoziationskonstanten von $1,1 \cdot 10^{-7}$ nach Gleichung (5) und $1,0 \cdot 10^{-14}$ nach Gleichung (6). Diese liegen im Bereich schwacher Säuren. [12, 16]



Vor allem die HS^- -Ionen hemmen die Rekombination nach Volmer-Tafel und Volmer-Heyrovsky und beschleunigen die Volmer-Reaktion. Die H_2S -Reduktion nach dem Mechanismus von Volmer-Tafel (Gleichungen 7 und 8) und Volmer-Heyrovsky (Gleichungen 9 und 10) sind nachfolgend beschrieben. Durch die beschleunigte Bildung von atomarem Wasserstoff ist auch eine höhere Adsorption und Diffusion an bzw. in das Metall möglich. Die durch rekombinierten Wasserstoff verursachten Drücke in der Atmosphäre und im Metall sind im Normalfall gleich. Bei Anwesenheit von H_2S steigt der Druck im Metall und verursacht Schäden. [12, 16]



Der in das Metall diffundierte Wasserstoff verursacht unterschiedliche Schädigungen die nachfolgend beschrieben werden und in Abbildung 2-6 dargestellt sind:

- Drucktheorie [12, 13, 15, 20]:
Dies ist der älteste Mechanismus und erklärt die Blasenbildung und die wasserstoffinduzierte Risskorrosion. Der diffundierte Wasserstoff rekombiniert im Metall und verursacht Druckspannungen. Dies führt zu Porenbildung und Mikrorissen im Werkstoff.
- Adsorptionstheorie [12, 13, 15, 20]:
Durch Adsorption des atomaren Wasserstoffes wird die nötige Energie zur Bildung einer neuen Oberfläche an der Rissspitze gesenkt. Durch diese Abnahme wird die Rissbildung begünstigt, da die erforderliche kritische Spannung für den Rissfortschritt erniedrigt wird.
- Versetzungstheorie [12, 13, 15, 20]:
Wasserstoff reichert sich an Versetzungen an und behindert unter Bildung von „Cottrell-Wolken“ die Versetzungsbewegung. Das Material an der Rissspitze verfestigt sich und es resultiert zumeist ein Sprödbruch.
- Dekohäsionstheorie [12, 13, 15, 20, 25]:
Durch den atomaren Wasserstoff im Metall wird die Bindungskraft der Metallatome bei Anwesenheit von mechanischen Spannungen gesenkt. Der Riss entsteht nahe der Rissspitze im Metall, genauer im Übergang des plastischen und elastischen Bereichs an der Rissspitze im Werkstoff.

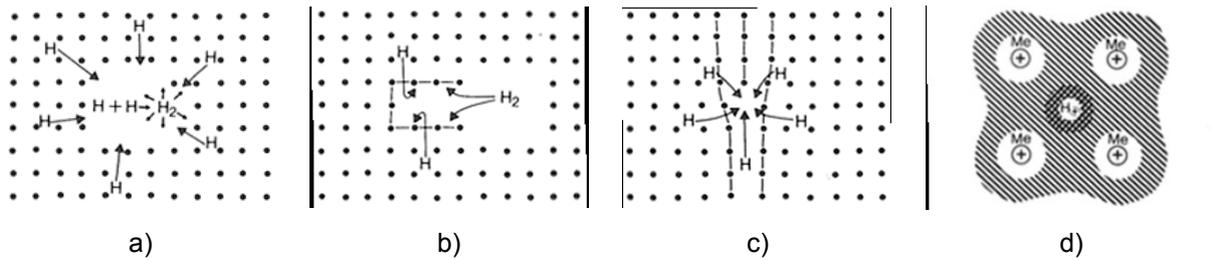
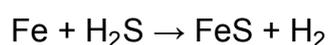


Abbildung 2-6: Mechanismen der Drucktheorie (a)), Adsorptionstheorie (b)), Versetzungstheorie (c)) und Dekohäsionstheorie (d)) [13]

Durch die Anwesenheit von S^{2-} und H_2S entsteht eine Eisensulfidschicht, beispielsweise nach Gleichung (11), an der Metalloberfläche, die aber als durchlässig und porös gilt. [23, 26, 27] Dennoch nimmt der gemessene Wasserstoffgehalt an und in der Probe nach Ausbildung der Schicht etwas ab. [28] Ein Grund dafür könnte sein, dass Eisensulfide stark mit anderen Schwefelverbindungen wechselwirken. Daher haftet der H_2S an der Eisensulfidschicht über Wasserstoffbrückenverbindungen. [29] Andere Messungen zeigen, dass die Dichte der Eisensulfide etwa 5 g/cm^2 beträgt. Damit herrscht in der Schicht eine größere Durchlässigkeit als bei Eisen (Dichte von $7,9 \text{ g/cm}^2$). Des Weiteren werden die anodische und kathodische Reaktion bei Bildung dieser Schicht beschleunigt, da das Potential der Schicht höher als jenes des Eisens ist. [27, 30] Am Anfang bildet sich eine metastabile Mackinawit-Phase $FeS_{(1-x)}$ und bei gegebenen Voraussetzungen von Temperatur, Druck und chemischer Zusammensetzung bilden sich die stabilen Phasen Pyrit FeS_2 und Pyrrhotin $Fe_{(1-x)}S$. Pyrit und Pyrrhotin zeigen eine bessere Schutzwirkung gegenüber Korrosion als Mackinawit. [31] Allgemein gilt, dass eine Sulfidschicht geringere Schutzwirkungen im Vergleich zu einer Oxidschicht zeigt. [32] Bei Zugaben von bis zu 0,3 Gew.-% Molybden Mo in einem X70/X80 konnten auch Molybdendisulfide MoS_2 in der Eisendisulfidschicht FeS_2 detektiert werden. Die Bildung des MoS_2 wird durch die etwas niedrigere freie Enthalpie ΔG , im Gegensatz zu FeS_2 , ermöglicht. Chromsulfide haben beispielsweise ein ähnliches ΔG wie FeS_2 . Bei Anwesenheit von MoS_2 in der Schicht konnte ein etwas höherer Korrosionsstrom am Beginn gemessen werden. Des Weiteren weist FeS_2 eine kubische und MoS_2 eine hexagonale Struktur auf. Damit resultiert bei Anwesenheit von MoS_2 eine Verzerrung der FeS_2 -Schicht und führt zu einer Instabilität der Schicht. [33]



(11) [26]

Bei Anwesenheit von Wasserstoff können Werkstoffschäden in Form von Oberflächenblasen, Innenrisen und Spannungsrisskorrosion auftreten. Bereits Wasser ist für manche Stähle ausreichend, um derartige Schäden hervorrufen zu können. Diverse Schadensformen ohne Zugspannungen lassen sich dabei in Hydrogen Induced Cracking HIC, Stepwise Cracking SWC und Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking SOHIC einteilen und zeigen sich durch Oberflächenblasen und Innenrisse. Bei Auftreten von Zugspannungen sind die Mechanismen in Hydrogen Induced Stress Corrosion Cracking HSCC und Sulfide Stress Cracking SSC klassifizierbar. [23, 34]

HIC tritt durch Rekombination des im Metall diffusiblen atomaren Wasserstoffs auf. Der atomare Wasserstoff liegt gelöst im Gitter (Abbildung 2-7, a) vor bzw. sammelt sich an Legierungselementen (Abbildung 2-7, b) und anderen Gitterfehlern (Abbildung 2-7, c bis f) und rekombiniert dort. Liegt der Wasserstoff molekular vor, ist er nicht mehr diffusionsfähig und verursacht Spannungen im Metall. Dies führt zu Blasen in weicheren Stählen und zu Innenrisen in höherfesten Stählen. [14-17, 24]

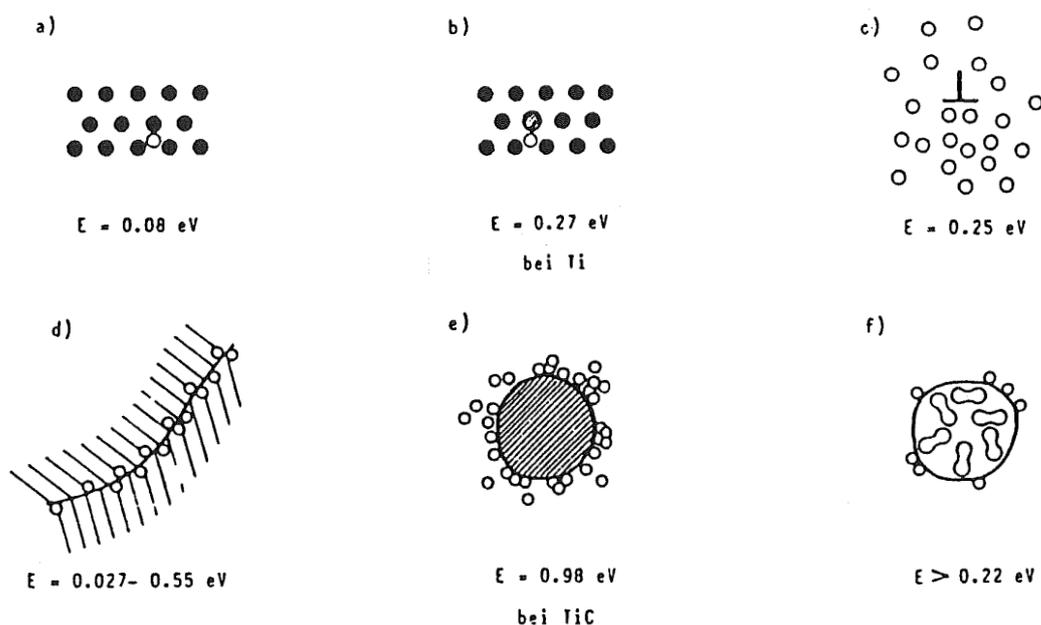


Abbildung 2-7: Wasserstofffallen in Stählen und Bindungsenergien (Gitter (a), Legierungselement (b), Versetzung (c), Korngrenze (d), Phasengrenze (e), Mikropore (f)) [13]

Die Überprüfung der HIC-Beständigkeit von Stählen erfolgt nach dem NACE Standard TM0284 [35]. Dabei zeigen besonders der pH-Wert und die Konzentration des H_2S einen Einfluss auf das Testergebnis. [36, 37] Bei mildereren Versuchsbedingungen, diese sind durch höhere pH-Werte bzw. geringeren

Konzentrationen an H_2S gegeben, ist eine längere Versuchsdauer als die erforderlichen 96 Stunden nach [35] nötig. Aufgrund der milderer Bedingungen liegt eine verzögerte Aufnahme des Wasserstoffs vor bzw. wird die kritische Menge an Wasserstoff (0,9 bis 1 ppm) im Metall nicht erreicht und HIC tritt dementsprechend verspätet oder gar nicht ein (Abbildung 2-8). [38, 39]

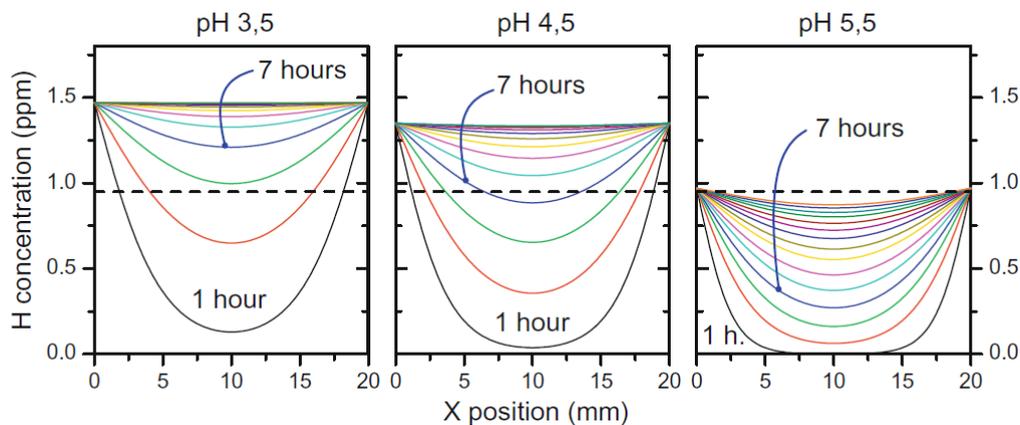


Abbildung 2-8: Anfälligkeit eines X65 Werkstoffes auf HIC in Abhängigkeit des pH-Wertes und bei 100 mbar H_2S (X65, Raumtemperatur, Testlösung: 5 % NaCl, 0,4 % CH_3COONa , Einstellung des pH-Wertes durch 1 N HCl oder 1 N NaOH) [38]

SWC ist eine weitere Form von HIC. Risse durch HIC treten bevorzugt im mittleren Bereich des Werkstückes auf und sind tendenziell langgezogen. Bei Vorliegen von SWC sind die HIC-Risse stufenförmig verbunden. Die Verbindung der HIC-Risse hängt von der lokalen Spannung zwischen den Rissen und der Versprödung verursacht durch Wasserstoff ab. Wird eine kritische innere Spannung durch den rekombinierten Wasserstoff erreicht, so tritt dadurch SWC auf. Einschlüsse wie Mangansulfide MnS sind Wasserstofffallen und können Ausgangspunkt für HIC- und SWC-Risse sein. Bei lang gezogenen Einschlüssen sind durchwegs reine HIC-Risse vorzufinden, SWC hingegen ist eher in einem Werkstoff mit fein verteilten MnS detektierbar. [7, 12, 40, 41]

Der Mechanismus SOHIC wird zwischen HIC und SSC eingeordnet. Bei SOHIC treten wie bei SWC verbundene HIC-Risse auf. Diese verlaufen aber nicht stufenförmig, sondern sind „mäanderförmig“ miteinander verbundene HIC-Risse die quer zur Hauptspannung liegen und damit oft senkrecht zur Bauteilachse verlaufen. Es resultiert folglich kein Unterschied im Bildungsmechanismus zwischen SOHIC und SWC sondern ausschließlich in der Phänomenologie. Damit SOHIC auftritt sind eine Kombination aus äußeren Spannungen und lokale Zugspannungen sowie hohe

Aktivitäten von Wasserstoff erforderlich. SOHIC tritt im Vergleich zu den anderen Mechanismen selten auf, so sind aber tendenziell die niederfesten Werkstoffe auf SOHIC aber auch auf HIC und SWC anfällig. [7, 12, 36, 42, 43]

Für das Auftreten von HSCC und SSC sind äußere Zugspannungen und die Anwesenheit von Wasserstoff im Werkstoff notwendig. Im Prinzip beschreiben beide Mechanismen einen ähnlichen Effekt. HSCC ist die Schädigung von Werkstoffen durch Wasserstoff bei gleichzeitigem Anliegen externer Spannung. SSC bezeichnet die Korrosionsart bei Kombination von Zugspannungen und Wasser im Beisein von H_2S . Untersuchungen zeigen, dass irreversibel gefangener Wasserstoff, zum Beispiel in Mangansulfiden, verantwortlich für HIC Schäden ist. Der diffusible Wasserstoff im Werkstoff verursacht hingegen Duktilitätsverluste und führt zu einem Auftreten von SSC. In der Erdöl- und Erdgasindustrie ist SSC die am weitesten verbreitete Schadensursache beim Einsatz von höherfesten niedrig legierten Kohlenstoffstählen in Anwesenheit von H_2S . Die Werkstoffe können aber vorbeugend nach NACE Standard TM0177 [44] (siehe auch Kapitel 4) bezüglich SSC-Beständigkeit geprüft werden. [7, 12, 45, 46, 47]

3. Einflussgrößen auf die Sauer gasbeständigkeit von Stählen

3.1 Einfluss der Stahlgüte

3.1.1 Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung bildet die Grundlage für alle weiteren Prozessschritte in der Herstellung von höherfesten niedriglegierten Kohlenstoffstählen. Durch die Wärmebehandlung erfolgt zwar die Einstellung des Werkstoffgefüges und der mechanischen Eigenschaften, so ist aber die Wärmebehandlung abhängig von der chemischen Zusammensetzung. Des Weiteren spielt Letztere eine wichtige Rolle für die Durchhärtung des Rohres, welches vor allem bei größeren Dimensionen wichtig ist. Die Legierungslage befindet sich zumeist im Bereich der AISI 41XX Reihe. [48] Auch in der API Specification 5CT ist die chemische Basiszusammensetzung der unterschiedlichen höherfesten sauer gasbeständigen Güten mit Toleranzen klar festgelegt (Tabelle 3-2). Diese Güten entsprechen niedriglegierten Kohlenstoffstählen. Zusätzliche Legierungselemente, wie z. B. Mikrolegierungselemente, können durchaus verwendet werden, müssen aber dem Abnehmer gegebenenfalls bekannt gegeben werden. [10]

Tabelle 3-1: Zulässige chemische Zusammensetzung von höherfesten sauer gasbeständigen Güten nach der API Specification 5CT [Angaben in Massen-%] [10]

Güte	C		Mn		Mo		Cr		Ni	Cu	P	S	Si
	min.	max.	min.	max.	min.	max.	min.	max.	max.	max.	max.	max.	max.
C90	-	0,35	-	1,20	0,25	0,85	-	1,50	0,99	-	0,020	0,010	-
T95	-	0,35	-	1,20	0,25	0,85	0,40	1,50	0,99	-	0,020	0,010	-
C110	-	0,35	-	1,20	0,25	1,00	0,40	1,50	0,99	-	0,020	0,005	-
Q125	-	0,35	-	1,35	-	0,85	-	1,50	0,99	-	0,020	0,010	-

Tabelle 3-2 zeigt die chemische Zusammensetzung und die jeweilige Streckgrenze R_e von höherfesten sauer gasbeständigen Produkten diverser Hersteller mit einer spezifizierten Mindeststreckgrenze von 110 ksi (758 MPa). Die Hersteller halten die Basischemie nach der API Specification 5CT [10] klar ein, legieren aber andere Elemente zu. In [49, 50] wurde die chemische Zusammensetzung der Güte C125 von Grant Prideco (Tabelle 3-2) nur als modifizierte AISI 4130 angegeben.

Tabelle 3-2: Chemische Zusammensetzung verschiedener höherfester sauer gasbeständiger Güten diverser Hersteller [Angaben in %]

Güte	R_e [ksi]	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Nb	V	B	Ti
Grant Prideco [49, 50]														
C125	126-136	0,26-0,30	0,35-0,55	0,18-0,30	0,010	0,0050	0,90-1,10	0,75-0,85	-	-	-	-	-	-
Nippon Steel [51, 52]														
C110	116	0,22	0,29	0,09	0,005	0,0010	0,54	0,75	-	0,030	0,035	-	0,0008	0,018
C125	140	0,24	0,30	0,12	0,011	0,0024	0,56	0,76	-	k.A.	k.A.	-	k.A.	k.A.
NKK [53]														
C110	114	0,26	0,52	0,27	0,006	0,0010	0,94	0,47	-	0,047	0,027	-	-	-
Sumitomo Metal Industries [54]														
C125	ca. 134	0,27	0,45	0,30	-	-	0,50	0,70	-	-	k.A.	0,10	k.A.	k.A.
Tenaris und/oder Centro Sviluppo Materiali [55, 56, 57, 58]														
C110	ca. 115	0,22-0,28	0,36-0,50	0,16-0,30	0,005-0,010	0,0010-0,0030	0,90-1,00	0,60-0,70	-	-	0,020-0,035	-	0,0002-0,0020	0,010-0,025
C125	136-142	0,23	0,20	0,25	-	-	0,50	0,75	0,10	-	0,040	0,12	k.A.	k.A.
P 110	124	0,24	1,33	0,40	0,010	0,0050	0,49	0,11	-	-	-	-	-	-
Q 125	136	0,24	0,82	0,27	0,009	0,0040	1,17	0,34	-	-	-	-	-	-
140	164	0,27	0,46	0,28	0,008	0,0020	1,05	0,74	-	-	k.A.	-	k.A.	k.A.
150	179	0,28	0,46	0,28	0,008	0,0010	1,07	0,70	-	-	k.A.	-	k.A.	k.A.
k.A.	123-126	0,20-0,30	0,20-0,50	0,15-0,40	0,000-0,010	0,0000-0,0020	0,40-1,00	0,3-0,80	-	0,02-0,07	0,020-0,060	0,00-0,05	0,0010-0,0030	0,010-0,030
Vallourec & Mannesmann [59, 60, 61, 62]														
C110	-	0,32	0,37	0,33	0,010	0,0004	0,95	0,81	0,030	0,024	0,031	0,046	0,005	-
C110	-	0,33	0,48	0,30	0,010	0,0030	1,00	0,80	0,05	0,03	0,030	0,050	-	-
C110	115	0,32	0,50	0,30	0,007	0,0010	0,99	0,85	0,089	0,028	0,038	0,046	-	-
C125	125-140	0,33	0,38-0,40	0,35-0,36	0,008-0,012	0,0005-0,0015	0,96-0,99	0,82-0,88	0,030-0,040	0,020-0,031	0,035-0,040	0,040-0,050	-	-

R_e ... Streckgrenze, - ... Legierungselement ist in Veröffentlichung nicht erwähnt, k.A. ... Güte/Legierungselement ist in Veröffentlichung ohne genaue Angabe erwähnt

Die oben angeführte Tabelle 3-2 zeigt, dass die unterschiedlichen Hersteller ähnliche chemische Zusammensetzungen verfolgen. Dies ist durch die Vorgabe der Basiszusammensetzung nach der API Specification 5CT [10] gegeben, aber auch die zusätzlich legierten Elemente weisen ähnliche Trends auf. Die Legierungselemente

Mn, Cr, Mo, Ni und diverse Mikrolegierungselemente sind notwendig um eine ausreichende Durchhärtung vor allem bei dicken Wandstärken und einen möglichst hohen Anteil an Martensit zu erlangen. [48, 63] Abbildung 3-1 zeigt den Einfluss der Legierungselemente auf das Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubild (ZTU-Schaubild). Dabei zeigt sich deutlich die Verschiebung der Martensit-Starttemperatur M_s in den zumeist unteren Bereich durch das Zulegieren von austenitstabilisierenden (Ni, Mn, Co, C, N, Zn) und ferritstabilisierenden (Cr, Al, Ti, Si, Mo, V, W, Nb, Ta, Zr) Elementen. Des Weiteren verschieben gewisse Elemente den Perlit-Bereich (Mn, Ni, Mo, Cr, V) und den Bainit-Bereich (C, Cr, Mn, Ni, V) weiter in den rechten Bereich des ZTU-Schaubilds. [24, 66] Nachfolgend wird der Einfluss der einzelnen Legierungselemente auf die Werkstoffklasse höherfester niedriglegierter Kohlenstoffstähle mit Bezug auf deren SSC-Beständigkeit beschrieben.

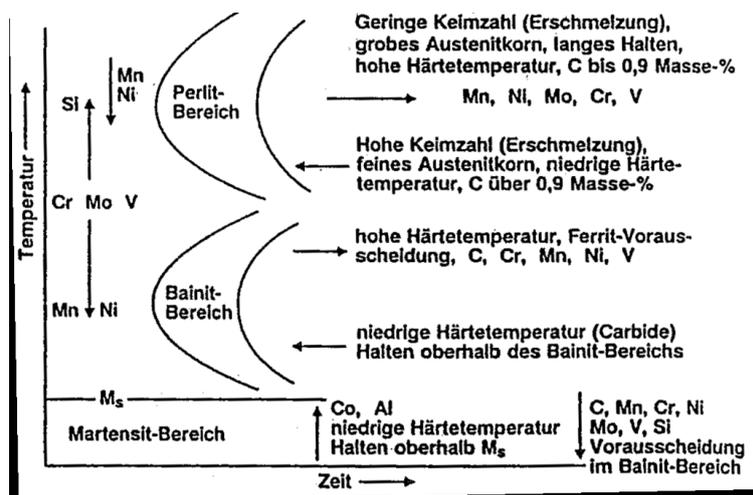


Abbildung 3-1: Einfluss der Legierungselemente auf das ZTU Schaubild [66]

Mit zunehmendem Gehalt an Kohlenstoff steigen die Härbarkeit und die Festigkeit, zugleich nehmen aber die Dehnung und die SSC-Beständigkeit ab. Bei Gehalten unter 0,15 Gew.-% kann keine ausreichende Festigkeit erzielt werden und bei Gehalten höher 0,40 Gew.-% können während des Abschreckens Risse innerhalb des Werkstückes auftreten. [58, 64-66]

Das Legierungselement Mangan bindet bei einem Mindestgehalt von 0,1 Gew.-% Sauerstoff und Schwefel im Stahl. Durch Zulegieren höherer Gehalte an Mn wird die kritische Abkühlgeschwindigkeit gesenkt und erhöht damit die Härbarkeit und auch die Festigkeit des Werkstoffes. Zunehmende Gehalte an Mn ab etwa 1 Gew.-% senken jedoch die Sauer gasbeständigkeit beträchtlich und das Seigerungsverhalten

von Phosphor und Schwefel wird gefördert. Mn verringert die Anfälligkeit auf Rotbruch (siehe nachfolgende Erläuterungen bezüglich dem Element S). [58, 64-68] Silizium Si desoxidiert und ist starker Ferritbildner. Zunehmende Gehalte erhöhen die Festigkeit, Verschleißfestigkeit und auch die Dehngrenze. Die Beständigkeit gegenüber SSC wird mit Si indirekt erhöht, da mit einem Zulegen von Si die Anlassbeständigkeit des Werkstoffes steigt. Andere Untersuchungen zeigen, dass Si-Gehalte über 0,5 % einen negativen Effekt bezüglich SSC-Beständigkeit verursachen. [58, 64-67]

Als stark seigerndes Element gilt Phosphor und führt zu einer Verringerung der SSC-Beständigkeit. P weist eine geringe Diffusionsgeschwindigkeit im γ - und α -Mischkristall auf und vorhandene Seigerungen können daher kaum homogenisiert werden. Geringste Gehalte an P sind damit unbedingt einzuhalten und der Effekt der Anlassversprödung kann zunehmend minimiert werden. Bei niedriglegierten Stählen wird von der 300 °C-Versprödung gesprochen und die 500 °C-Versprödung tritt zumeist bei Edelstählen ein. Bei einer Anlasstemperatur von 300 °C bilden sich Karbide an ehemalige Austenitkorngrenzen und Seigerungen mit Elementen wie P. Die Adhäsion der ehemaligen Austenitkorngrenzen wird geschwächt und Risse treten zumeist an den gebildeten Karbiden auf. In der Regel werden aber sauer gasbeständige niedriglegierte Kohlenstoffstähle bei höheren Temperaturen angelassen. [24, 58, 64-70]

Schwefel gilt als stärkstes seigerndes Element und verursacht Rotbrüchigkeit. Bei Anwesenheit von S werden Eisensulfide FeS gebildet. Diese schmelzen erst bei 1200 °C und umfassen die Korngrenzen. FeS zeigt bei einer Warmformgebung (800 °C bis 1000 °C) eine geringere Verformbarkeit und führt zum Korngrenzenbruch. Die Abbindung des S erfolgt durch die Elemente Ca und Mn und die Bildung von FeS kann damit unterbunden werden. Die Mangansulfide MnS schmelzen bei 1600 °C und bilden keine Korngrenzenfilme, da sie primär aus der Schmelze ausscheiden. Des Weiteren sind die MnS-Einschlüsse gut verformbar und weisen dadurch eine lamellare Form auf (Abbildung 3-2 a)). Die Kalziumsulfid CaS-Einschlüsse weisen hingegen eine globulare Form auf (Abbildung 3-2 b)). Während der Stahlherstellung liegen bereits in der flüssigen Phase die CaS-Einschlüsse in fester Form vor und können daher während des Gießprozesses zu Schwierigkeiten führen [71]. In Bezug auf die HIC-Beständigkeit erweist sich ein Ca/S-Verhältnis im Bereich von 1 als besonders gut [72]. Einschlüsse gelten als Wasserstofffallen und Untersuchungen

zeigen, dass bei Vorliegen von lamellaren Einschlüssen, im Gegensatz zu globularen Einschlüssen, eine höhere Anfälligkeit auf Wasserstoffversprödung vorliegt [64]. Als besonders gut erweist sich der Zustand an dem kleinste, globulare und feinst verteilte Einschlüsse vorliegen [72]. Andere Untersuchungen zeigen hingegen, dass mit einer Veränderung der lamellaren zur globularen Einschlussmodifikation keine wesentliche Verbesserung in Bezug auf die HIC- und SSC-Beständigkeit erzielt werden konnte. [12, 24, 58, 64-66, 70]

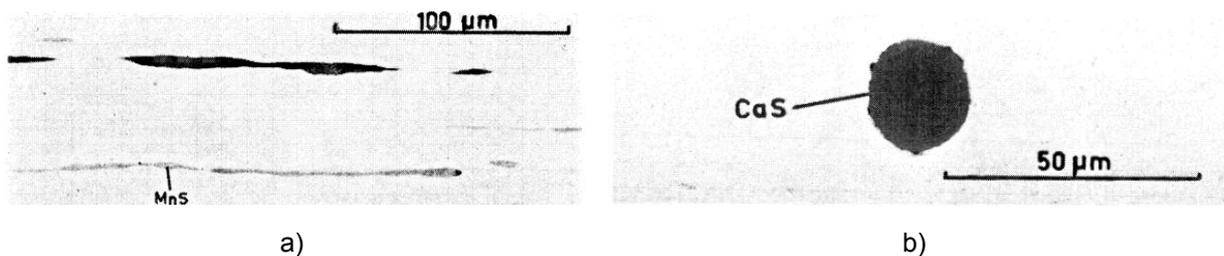


Abbildung 3-2: Darstellung der Einschlussmodifikationen mit lamellarer (a) MnS und globularer Form (b)) CaS [73]

Weitere Untersuchungen zeigen, dass mit zunehmendem S-Gehalt im Bereich von 0,002 bis 0,02 % die SSC-Beständigkeit sinkt und die Sulfid-Einschlüsse als Rissauslöser gelten bzw. zum Rissfortschritt beitragen. Mit zunehmender Versuchsdauer und Gehalten an S im Bereich von 0,008 bis 0,039 % nimmt die mittlere Risslänge verursacht durch Korrosion im Inneren des Werkstoffes zu (Abbildung 3-3). [64]

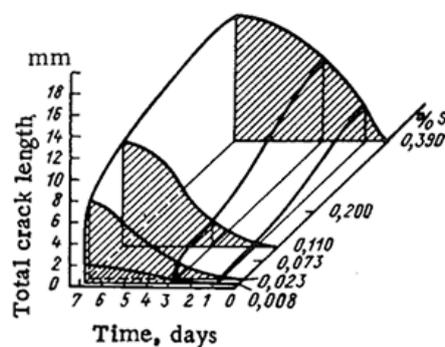


Abbildung 3-3: Einfluss des S-Gehalts und der Versuchsdauer auf die Risse im Werkstoff unter korrosiven Bedingungen [64]

Für niedriglegierte Kohlenstoffstähle nimmt mit zunehmendem Cr-Gehalt im Legierungsbereich von 0,4 bis 1,5 Gew.-% die Festigkeit und Anlassbeständigkeit zu, die Kerbschlagarbeit hingegen ab. Ebenso wird durch Zulegieren von Cr die

Härtbarkeit während der Abschreckung und die Karbidausscheidung während des Anlassens gefördert. Durch die Bildung von Karbiden erfolgt eine Kornfeinung und Erhöhung der Zähigkeit. Mit einem Gehalt von über 1,5 Gew.-% sind diese positiven Effekte auszuschließen und die SSC-Beständigkeit nimmt ab. [58, 64-66] Verschiedene Untersuchungen bezeugen unterschiedliche Effekte des Cr im Bereich von bis zu 1,5 % in Bezug auf die SSC-Beständigkeit. Beispielsweise wird in [64] eine zunehmende SSC-Beständigkeit mit zunehmendem Cr-Gehalt festgestellt. Hingegen weist [54] auf eine zunehmende SSC-Beständigkeit mit abnehmenden Cr-Gehalt auf, da die Bildung von $M_{23}C_6$ Karbiden minimiert werden kann. [68] und [69] zeigen hingegen, dass zunehmender Cr-Gehalt im Bereich bis zu 2 Gew.-% keinerlei Einflüsse auf die SSC-Beständigkeit hat. Ein Zulegieren von Niob Nb erhöht aber die SSC-Beständigkeit [69].

Molybdän minimiert die kritische Abkühlgeschwindigkeit und erhöht damit die Härtheit. Des Weiteren erhöht Mo die Streckgrenze, Zugfestigkeit und SSC-Beständigkeit, unterstützt die Feinkornbildung und ist starker Karbidbildner. Mo verhindert P-Seigerungen, jedoch nicht unter einem Mo-Gehalt von 0,2 Gew.-%. Mit einem Gehalt von über 1,5 Gew.-% geht der Effekt der Anlassbeständigkeit und damit auch die SSC-Beständigkeit verloren. Der Grund ist in der Art der Mo-Ausscheidungsmodifikation zu finden. Bei erhöhten Gehalten zeigen die Mo-Ausscheidungen eine feine, nadelförmige Form und können rissauslösend wirken. Untersuchungen zeigten, dass für höherfeste Stähle ein Mo-Gehalt von 0,75 Gew.-% als Optimum in Hinsicht auf SSC-Beständigkeit erscheint. Untersuchungen von Pipelinestählen zeigen, dass mit zunehmendem Gehalt an Mo im Bereich von 0 bis etwa 0,45 Gew.-% der Anteil an Martensit zunimmt. [58, 64-68, 74-77]

Die Zähigkeit wird durch Nickel erhöht und deshalb findet Ni auch seinen Einsatz in Baustahl und Vergütungsstahl. Der Einfluss des Ni auf die SSC-Beständigkeit ist nicht hinreichend geklärt. Es scheint aber, dass Zugaben von Ni bis zu 1,8 % die Bruchanfälligkeit des Stahles bei Anwesenheit von Wasserstoff minimiert. [64-66]

Aluminium wirkt stark desoxidierend und bildet mit Stickstoff N Aluminiumnitride AlN, welche das Austenitkornwachstum während der Wärmebehandlung einschränken und damit zur Kornfeinung beitragen. Bei Al-Gehalte von kleiner 0,005 Gew.-% treten diese Effekte nicht mehr ein. Al verlangsamt die Diffusion des Wasserstoffes und reduziert die Löslichkeit des C im Ferriten. Damit können gleichmäßig verteilte

Karbide im Ferrit und eine erhöhte SSC-Beständigkeit erzielt werden. Erhöhte Gehalte an Al jedoch verursachen eine erhöhte Anzahl an Einschlüssen und dieser Effekt reduziert wiederum die SSC-Beständigkeit. Al sollte daher im Bereich 0,02 bis 0,07 Gew.-% zulegiert werden. [58, 64-66]

Elemente werden als Mikrolegierungselemente bezeichnet, sofern sie den Gehalt von 0,1 % nicht überschreiten. Die Mikrolegierungselemente können die mechanischen Eigenschaften in gelöster Form, aber vor allem durch Ausscheidung einer zweiten Phase, verändern. Legierungselemente im Allgemeinen (z. B. Cr, Mn, Mo) verändern die Eigenschaften und Gefüge durch Beeinflussung der Matrix. Die Mikrolegierungselemente Nb, V und Ti sind Karbid- und Nitridbildner. Stabilere Ausscheidungen werden im Gegensatz zu Nb und V mit Ti gebildet. Die Ausscheidungen NbN, NbC, VN und TiC zeigen Vorteile im Gegensatz zu den TiN und VC. Diese vier sind bei einer Temperatur von 1200 °C gelöst und scheiden äußerst fein während der Warmumformung aus. [70]

Niob ist starker Karbidbildner und bildet sehr feine Karbide während des Anlassens. Gleichzeitig erhöht Nb die Anlassbeständigkeit und erlaubt die Stähle bei höheren Temperaturen anzulassen. Des Weiteren sinkt die Versetzungsdichte und Nb-Karbide zeigen eine erhöhte Anzahl an globularer Modifikation und die SSC-Beständigkeit wird erhöht. Niobkarbonitride verhindern Kornwachstum und damit können große Austenitkorngrößen während des Austenitisiervorganges beim Härten unterbunden werden. All diese Effekte können aber nur erzielt werden, wenn der Nb-Gehalt von 0,1 Gew.-% nicht überschritten wird. Die Kombination von 0,03 Gew.-% Nb und erhöhten Mo-Gehalt von 0 bis 0,6 Gew.-% führt zu erhöhten Streckgrenzen und Zugfestigkeiten mit erhöhter SSC-Beständigkeit. [58, 64-66, 75]

Als starker Karbidbildner gilt auch Vanadium und feinste Karbide können erzielt werden. V führt zu einer Kornfeinung und zu einer höheren Anlassbeständigkeit, wodurch höhere Anlasstemperaturen gefahren werden können. V-Gehalte von 0,1 Gew.-% sollen nicht überschritten werden, da ansonsten die Anlassbedingungen erschwert werden. [58, 64-66] Untersuchungen von Stählen mit 0,05 bis 0,1 Gew.-% V zeigen keine Verbesserung der SSC-Beständigkeit. Werden aber bei einem 0,3 % C, 0,7 % Mo Stahl die beiden Elemente Nb und V mit jeweils 0,05 bis 0,1 % zulegiert, zeigt sich eine deutliche Verbesserung in Bezug auf die SSC-Beständigkeit. [64] Andere Untersuchungen verweisen auf eine zunehmende SSC-Beständigkeit durch das alleinige Zulegieren von V im Bereich bis zu 0,1 Gew.-%, da V die

Anlassbeständigkeit erhöht und bei höheren Temperaturen angelassen werden kann und dadurch die Versetzungsdichte abnimmt. [54, 58, 59] Der Vergleich von V und Nb legiertem Stahl mit nur V legiertem Stahl gleicher Basiszusammensetzung führt zu dem Schluss, dass die Beständigkeit in Bezug auf SSC beim Nb-hältigen Stahl etwas höher ist. Der Grund hierfür ist die Bildung von globularem Zementit Fe_3C . [56] Eine weitere Untersuchung [69] untermauert dies, da ein reines Zulegieren von V keinerlei Verbesserung zeigt, hingegen das Zulegieren in Kombination mit Nb (Abbildung 3-4) zu besseren Ergebnissen führt.

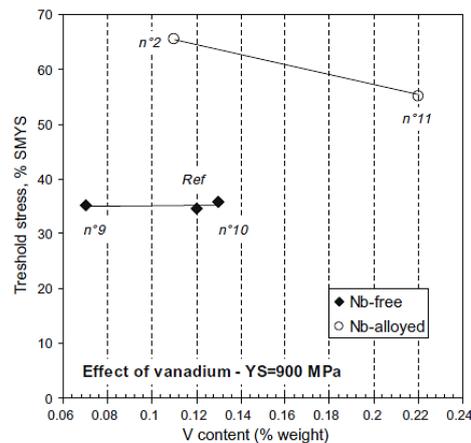


Abbildung 3-4: Einfluss des V und Nb auf die SSC-Beständigkeit (Modifizierte Ascowell C Güte, Raumtemperatur, NACE Standard TM0177 Methode A und Lösung A nach [44]) [69]

Die Durchhärtung kann durch Zulegieren von Bor erheblich verbessert werden und ist besonders für dickwandige Rohre interessant, da hierbei die SSC-Beständigkeit verbessert werden kann. Gehalte von 0,01 Gew.-% B sollten nicht überschritten werden. [58, 65, 66]

Titan wird stets im Beisein von B zulegiert um den vorhandenen N abzubinden und um die Bildung von Bornitriden BN zu vermeiden. Das B muss gelöst vorliegen, damit eine erhöhte Durchhärtung erreicht werden kann. Im Allgemeinen gilt Ti als sehr O-, N-, S- und C-affin. Der Effekt des Ti auf SSC-Beständigkeit ist nicht vollkommen geklärt und Ti scheint keinen großen Einfluss auf die SSC-Beständigkeit zu haben. Nach [78] erzeugen Titankarbonitride Gitterfehlstellen, in welchen Wasserstoff sich in nicht kritischen Konzentrationen sammeln kann und damit die Rissinitiation verzögert werden kann. Ti in gelöster Form hebt die Rekristallisationsendtemperatur, unter der keine Rekristallisation stattfindet und ermöglicht ein Walzen bei höheren Temperaturen. [58, 64-66, 70] Untersuchungen

zeigen, dass das Zulegieren von Ti und B in Nb legierten Stählen zu einer Verschiebung des Ferrit-, Perlit- und Bainit-Bereichs in den rechten Bereich des ZTU-Schaubilds führen. Dadurch kann die kritische Abkühlrate für ein rein martensitisches Gefüge reduziert werden (Abbildung 3-5). [55]

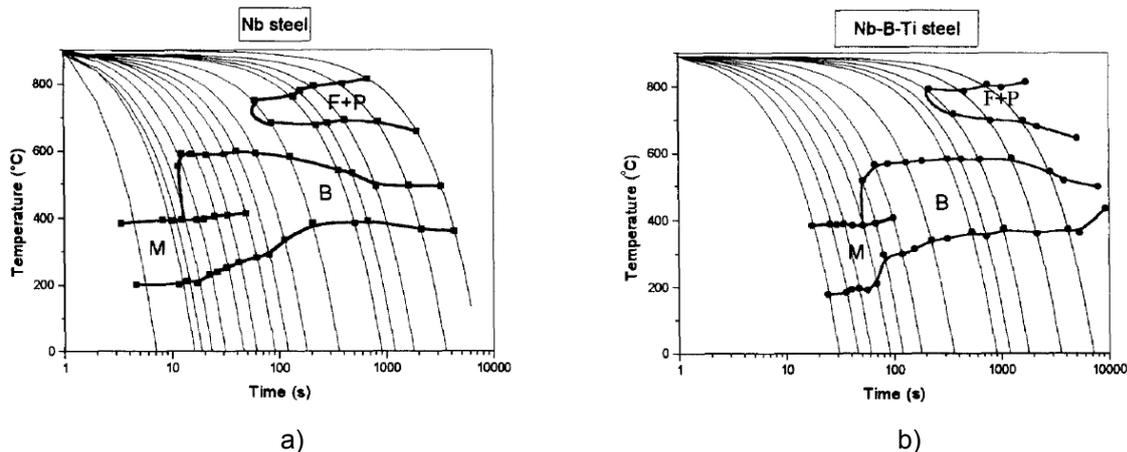


Abbildung 3-5: Einfluss des Ti und B auf das ZTU-Schaubild eines C-Stahles [55]

3.1.2 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften wie Härte und Mindeststreckgrenze sind für höherfeste sauer gasbeständige niedriglegierte Kohlenstoffstähle in [10] vorgegeben. Ebenfalls sind in [10] die erforderliche Mindestspannung in % der spezifizierten Mindeststreckgrenze SMYS und der Mindestwert des Spannungsintensitätsfaktors K_{ISSC} nach der Prüfmethode NACE Standard TM0177 Methode D [44] (siehe auch Kapitel 4) enthalten, bei welchem die zu prüfenden Werkstoffe SSC-Beständigkeit aufweisen müssen.

Tabelle 3-3: Erforderliche mechanische Eigenschaften und Kennwerte für SSC beständige Güten ($R_{t0,5}$ gilt für die Güte C90 und T95, $R_{t0,65}$ gilt für die Güte Q125 und $R_{t0,7}$ gilt für die Güte C110) [10]

Güte	$R_{t0,5}, R_{t0,65}, R_{t0,7}$ [MPa]		R_m [MPa]	Härte [HRC]	% SMYS [-]	K_{ISSC} [MPa \sqrt{m}]
	min.	max.	min.	max.		
C90	621	724	689	25,4	80	33,0
T95	655	758	724	25,4	80	33,0
C110	758	828	793	30,0	85	26,3
Q125	862	1034	931	-	-	-

$R_{t0,5}, R_{t0,65}, R_{t0,7}$... Streckgrenze bei einer Dehnung von 0,5, 0,65 und 0,7 %, R_m ... Zugfestigkeit

Bei Anwesenheit von Zugspannungen im elastischen Bereich wird das Eindringen des Wasserstoffes in den Werkstoff erhöht bzw. durch Druckspannungen vermindert. Wichtig dabei ist, dass die kritischen Spannungen für den Eintritt der Wasserstoff-induzierten Spannungsrisskorrosion nicht in Übereinstimmung mit dem Wasserstoffdiffusionskoeffizienten liegen. Sehr wohl aber gilt bei Vergütungsstählen als Maß für die Wasserstoff-induzierte Spannungsrisskorrosion die Festigkeit. [12, 79] Bei höherfesten Stählen kommt in Anwesenheit von Kerben und einer angelegten Spannung zumeist die Dekohäsionstheorie zu tragen. Der Wasserstoff diffundiert in den Bereich höchster Spannungen nahe der Risspitze und setzt die Kohäsionskraft der Metallatome herab. [15] Bei 600 MPa Streckgrenze weisen Stähle ein Maximum der ertragbaren Spannung gegen HSCC auf. Bei höheren Streckgrenzen sinkt die ertragbare Spannung rasch ab. Zusätzlich zeigt das rechte Diagramm in Abbildung 3-6, dass bei gleicher Zugfestigkeit der vergütete Werkstoff eine bessere Beständigkeit als der normalisierte Werkstoff aufweist. [12, 14, 23, 79-82]

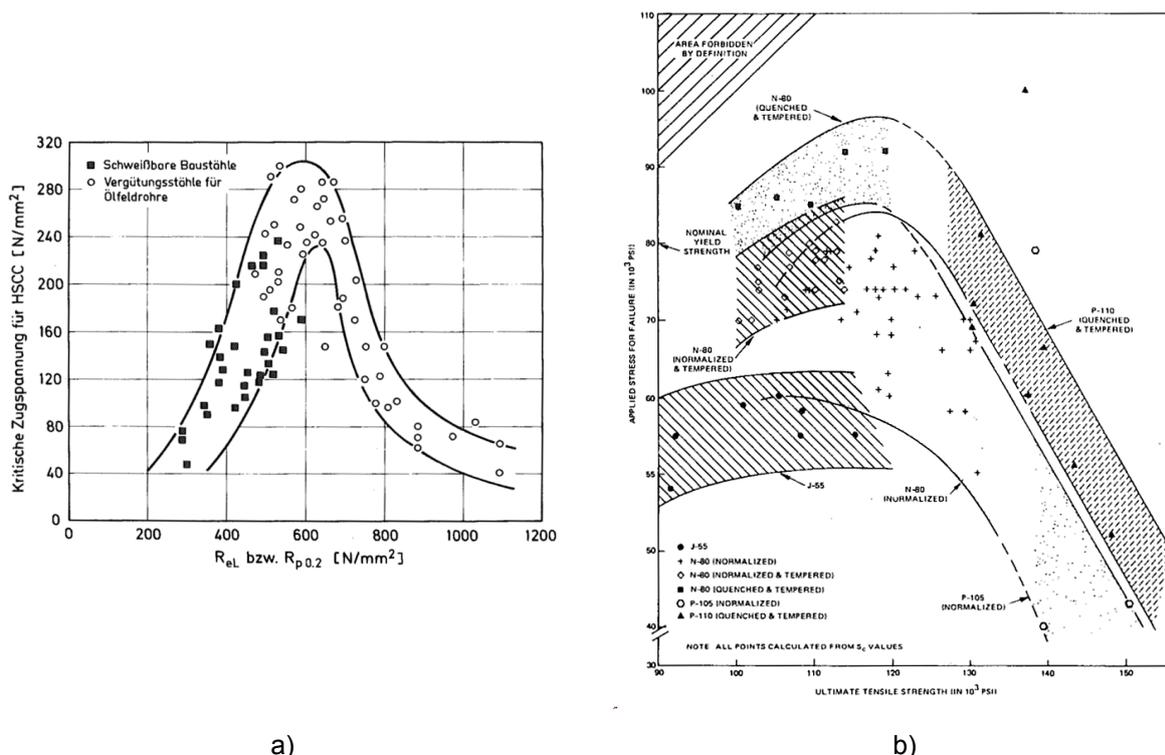


Abbildung 3-6: Einfluss von Streckgrenze (a) [80] und Zugfestigkeit bei verschiedenen Wärmebehandlungen auf die ertragbare Spannung (b) [81] bei SSC

Untersuchungen wurden an einem 1 % Cr und 0,7 % Mo Stahl mit unterschiedlichen Streckgrenzen aufgrund unterschiedlicher Wärmebehandlungen im Labor und

teilweiser Kaltverformung durchgeführt. Eine zunehmende Streckgrenze wirkt sich negativ auf die SSC-Beständigkeit aus, da unter diesen Voraussetzungen auch der Spannungsintensitätsfaktor für SSC K_{ISSC} sinkt (Abbildung 3-7). Letzterer ist eine messbare Größe und wird mittels des Tests NACE Standard TM0177 Methode D [44] (siehe auch Kapitel 4.4) ermittelt. Der eingebrachte Spannungsintensitätsfaktor $K_{IAPPLIED}$ vor dem Test ist ein errechneter Wert und wird ebenfalls in Kapitel 4.4 beschrieben. Der Grenzwert K_{IEC} weist denjenigen Spannungsintensitätsfaktor auf, bei dem Risswachstum im Elektrolyten ohne H_2S auftritt. Es ist daraus ebenfalls ersichtlich, dass mit abnehmendem H_2S -Gehalt der K_{ISSC} -Wert bei gleicher Streckgrenze zunimmt. [62, 83-85]

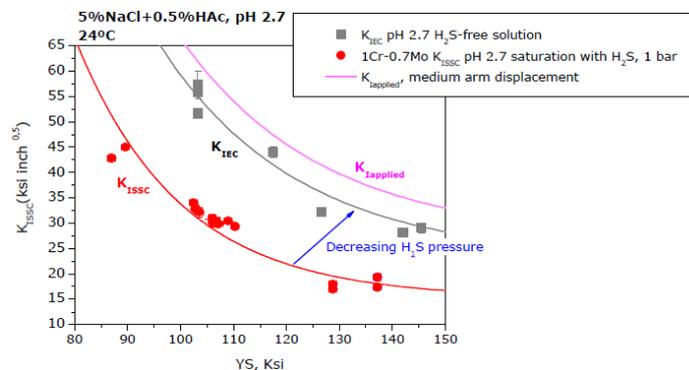


Abbildung 3-7: Einfluss der Streckgrenze auf den Spannungsintensitätsfaktor für SSC (K_{ISSC}), den Spannungsintensitätsfaktor im Elektrolyten ohne Anwesenheit von H_2S (K_{IEC}) und den eingebrachten Spannungsintensitätsfaktor vor dem Prüfen ($K_{IAPPLIED}$), 1 % Cr und 0,7 % Mo, Raumtemperatur, NACE Standard TM0177 Methode D, Lösung A [84]

Der Grund für den abnehmenden K_{ISSC} -Wert ist darin zu finden, dass mit steigender Streckgrenze die Versetzungsdichte zunimmt (Abbildung 3-8 a)). Mit zunehmender Versetzungsdichte steigt wiederum die Konzentration an maximal diffusionsfähigem Wasserstoff (Abbildung 3-8 b)) bzw. es sinkt der Diffusionskoeffizient des Wasserstoffes (Abbildung 3-8 c)). Folglich steigt mit zunehmender Streckgrenze auch die Konzentration an maximal diffusionsfähigem Wasserstoff. [86] verweist auch darauf, dass mit zunehmender Kaltumformung die Wasserstoffkonzentration und auch die Absorptionsrate steigen und die SSC-Beständigkeit sinkt. Versetzungen gelten als starke Wasserstofffallen, ein erhöhter Gehalt an Wasserstoff im Werkstoff ist dadurch detektierbar und der Diffusionskoeffizient wird gesenkt. Nach [87] steigt mit der Anzahl der Versetzungen die Löslichkeit des Wasserstoffes, der Anteil des Wasserstoffes im Gitter bleibt aber annähernd gleich. Der Diffusionskoeffizient des AISI 4130 (Abbildung 3-8 c), rote Quadrate) ist niedriger als

jener von geglühtem Eisen (Abbildung 3-8 c), orange Linie). Der Diffusionskoeffizient wurde mittels Permeationsmessungen bestimmt und damit konnte die Konzentration an maximal diffusionsfähigem Wasserstoff errechnet werden. Permeationsmessungen wurden mit einer Devanathan-Stachursky Zelle unter Verwendung der NACE Lösung A und 0,1 M NaOH-Lösung gemessen (siehe auch Kapitel 4). [83, 84, 86]

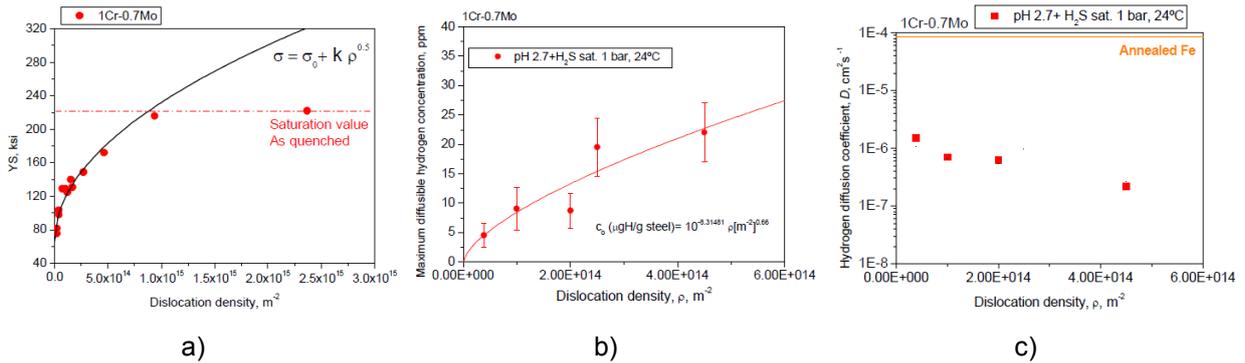


Abbildung 3-8: Einfluss der Versetzungsdichte auf Streckgrenze (a), Wasserstoffkonzentration im Werkstoff (b) und Wasserstoffdiffusionskoeffizient (c) eines Stahles mit 1 % Cr und 0,7 % Mo, Raumtemperatur, NACE Standard TM0177 Methode D, Lösung A [84]

Bei zunehmender Festigkeit und Härte von modifizierten SAE 4130 und 4135 Güten ist eine abnehmende kritische Spannung und damit auch eine abnehmende SSC-Beständigkeit zu verzeichnen (Abbildung 3-9). Im Gegensatz zur Prüfung der Zugfestigkeit ist eine Härteprüfung vor Ort leichter durchzuführen.

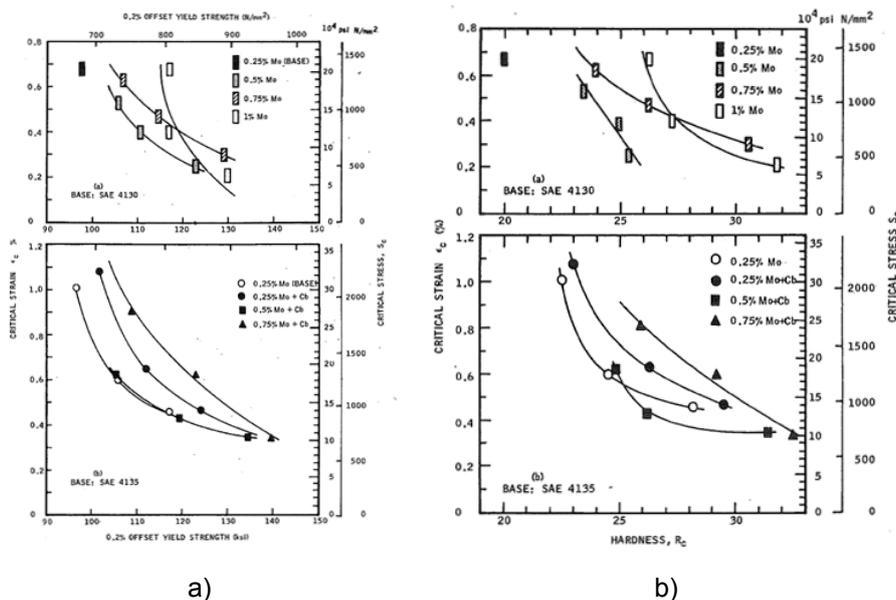


Abbildung 3-9: Einfluss der Streckgrenze (a) und Härte (b) auf die SSC-Beständigkeit, Modifizierte SAE 4130 und 4135 Güten, 0,5 % CH₃COOH, nach NACE TM0177, Methode B [89]

Eine Umrechnung der Rockwell-Härtewerte HRC auf die Zugfestigkeit kann nach DIN 50150 [88] erfolgen. Es erfolgt daher oft die Darstellung der SSC-Beständigkeit in Abhängigkeit von der Härte in HRC. Abbildung 3-10 zeigt deutlich, dass mit zunehmender Härte und zunehmendem H_2S -Partialdruck der Bereich der SSC-Beständigkeit abnimmt. Angaben von OMNI Metals Laboratory, Inc. zufolge, nimmt der K_{ISSC} -Wert (siehe auch Kapitel 4.4) um $-2,25 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ pro HRC ab. [8, 12, 89-93]

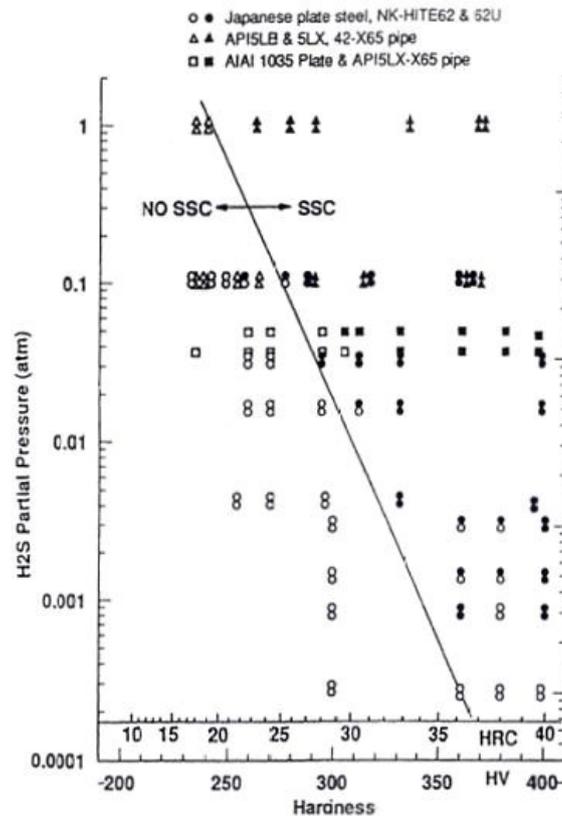


Abbildung 3-10: Einfluss der Härte auf die SCC-Beständigkeit [8, 89]

Nachfolgend ist der Einfluss der Herstellparameter und der damit resultierenden mechanischen Eigenschaften während des Walzprozesses und der Wärmebehandlung anhand der SSC-Beständigkeit an einer SAE 4135 Stahlgüte dargestellt. Zunächst ist der Einfluss der Walztemperatur und des nachfolgenden Vergütens auf die resultierende Härte und Austenitkorngröße gezeigt (Abbildung 3-11). Die Variation der Walztemperatur zeigt keine großen Unterschiede in der resultierenden Härte. Mit zunehmender Walztemperatur nimmt aber die Austenitkorngröße zu. [94]

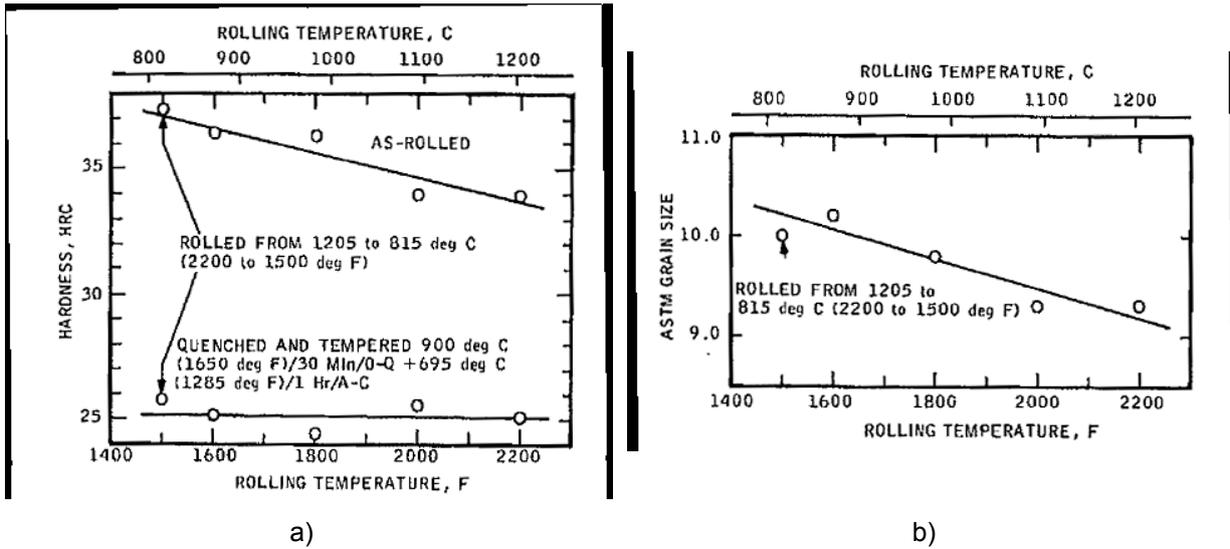


Abbildung 3-11: Einfluss der Walztemperatur und nachfolgenden Wärmebehandlung auf die Härte (a) und Austenitkorngröße (b) anhand der Güte SAE 4135 [94]

Einen Einfluss zeigen unterschiedliche Kühlraten nach dem Härten. Mit der Abschreckung in Wasser entsteht ein Mischgefüge aus Martensit und Bainit, mit der Abkühlung an Luft ein vorwiegend bainitisches Gefüge. Die Abschreckung in Öl verglichen mit jener in Wasser zeigt keine wesentlichen Unterschiede in Bezug auf die Streckgrenze (Abbildung 3-12 a)). In der Reihenfolge Abschreckung an Luft, kochendem Wasser und Öl steigt der Anteil an angelassenen Martensit und die SSC-Beständigkeit bei höherer Festigkeit (Abbildung 3-12 b)). [94]

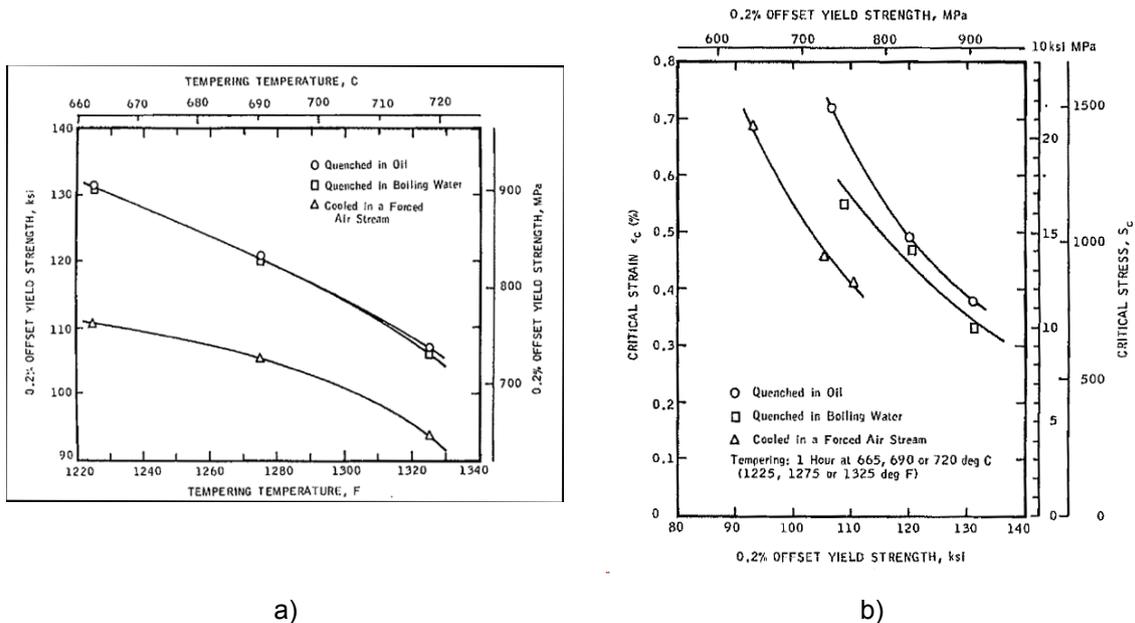


Abbildung 3-12: Einfluss des Anlassens mit unterschiedlichen Kühlraten in Bezug auf die Streckgrenze (a) und SSC-Beständigkeit (b) (Modifizierte 4135 Güte, 0,5 % CH₃COOH Lösung, Versuch NACE TM0177 Methode B [44]) [94]

3.1.3 Gefüge

Das Gefüge spielt eine wesentliche Rolle hinsichtlich der Beständigkeit gegenüber SSC. Die geringste Anfälligkeit gegenüber SSC zeigt der Gefügestand des angelassenen Martensits. Für eine zunehmende SSC-Beständigkeit empfiehlt es sich beim Austenitisieren während der Wärmebehandlung feinstes Austenitkorn einzustellen und beim Abschrecken einen höchst möglichen Anteil an Martensit zu erzeugen. Die API Specification 5CT [10] schreibt für höherfeste Güten eine Vergütung bei bestimmten Mindestanlasstemperaturen, erforderliche Mindestgehalte an Martensit und eine maximale Austenitkorngröße vor (Tabelle 3-4). [60-62, 69, 95]

Tabelle 3-4: Erforderliche Wärmebehandlung und Mindestgehalte an Martensit für höherfeste sauer gasbeständige niedriglegierte Kohlenstoffstähle [10]

Güte	Wärmebehandlungsart	Min. Anlasstemperatur	Min. Martensit	Max. Austenitkorngröße
		[°C]	[%]	
C90	Härten und Anlassen	621	90	ASTM 5
T95	Härten und Anlassen	649	90	ASTM 5
C110	Härten und Anlassen	649	95	ASTM 5
Q125	Härten und Anlassen	-	-	-

Abbildung 3-13 stellt den Einfluss der Wärmebehandlung auf die SSC-Beständigkeit verschiedener Güten dar. Angelassener Martensit zeigt im Vergleich zu allen übrigen Güten gleicher Festigkeit die beste Beständigkeit gegen SSC. [96-98]

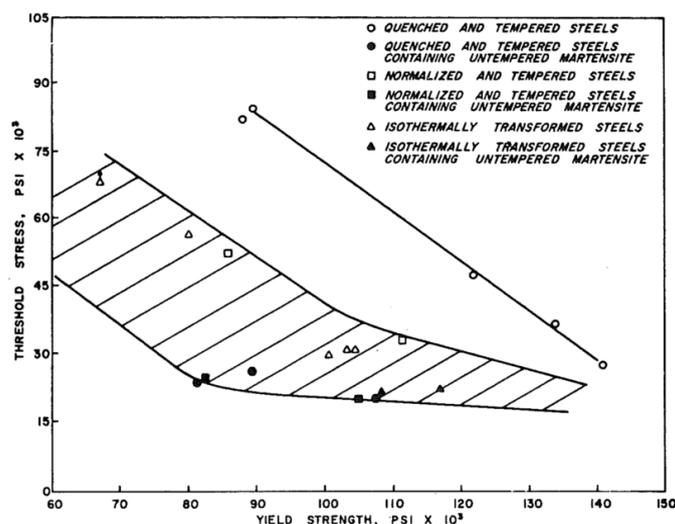


Abbildung 3-13: Einfluss der Wärmebehandlung auf die SSC-Beständigkeit [96]

Der Einfluss des Gefüges soll anhand einer mikrolegierten Stahlgüte mit 0,044 C und 0,0554 Nb erklärt werden. Nach dem Walzprozess setzten drei unterschiedliche Abkühlungsarten ein, um ein martensitisches, ein ferritisches und ferritisch-bainitisches Gefüge zu erhalten. Damit eine Ausscheidung von Nb(CN) garantiert werden kann, wurde während des Walzprozesses von 1098 °C auf 1051 °C abgekühlt. In etwa diesem Temperaturfeld zeigen Nb(CN) eine thermodynamische Stabilität. Wichtig zu erwähnen gilt, dass die drei Proben mit den unterschiedlichen Gefügen nicht angelassen wurden (Tabelle 3-5). [99, 101]

Tabelle 3-5: Wärmebehandlung und mechanische Eigenschaften der untersuchten Stähle aus [99]

Probe	Wärmebehandlung	Re [MPa]	Rm [MPa]	Gefüge
2F	Abschrecken in Wasser bei 867 °C	600	711	Martensit
2A	Abkühlen mit N ₂ -Gas von 867-600 °C *	552	738	Ferrit
1T	Abkühlen mit Wasser von 867-600 °C *	498	638	Ferrit und Bainit

* ... anschließend an Luft abgekühlt

Für alle drei dieser Gefügearten wurde die Brucheinschnürung bei unterschiedlichen Prüftemperaturen ermittelt. Allgemein gilt, dass die Brucheinschnürung mit steigender Prüftemperatur zunimmt und ab 70 °C abfällt. Der martensitische Werkstoff zeigt die geringste Dehnung (Abbildung 3-14) und in weiterer Folge auch die geringste SSC-Beständigkeit. [99]

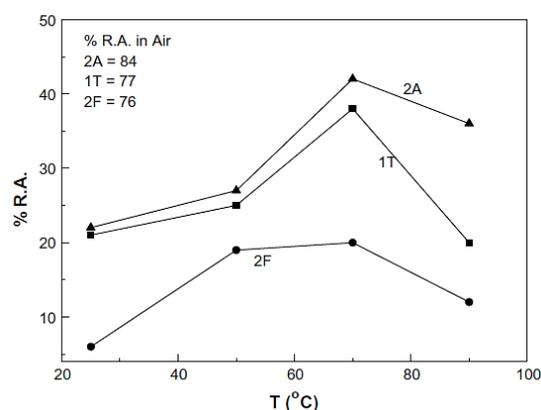


Abbildung 3-14: Ermittlung der Brucheinschnürung bei unterschiedlichen Prüftemperaturen für eine martensitisches (2F), ein ferritisches (2A) und ein ferritisch-bainitisches (1T) Gefüge [99]

Der Grund für die höchste SSC-Beständigkeit des ferritisch-bainitischen Gefüges, kann mit den Ergebnissen aus Permeationsversuchen bei unterschiedlichen Prüftemperaturen ansatzweise erklärt werden. Dafür wurde eine Devanathan und

Stachurski Einheit verwendet. Mit den Permeationsversuchen lassen sich rechnerisch der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} (Abbildung 3-15 a)) und die Anzahl der Wasserstoffatome an der Metalloberfläche c_0 (Abbildung 3-15 b)) ermitteln. Bei Raumtemperatur zeigt das martensitische Gefüge den höchsten D_{eff} und das niedrigste c_0 und für das ferritisch-bainitische Gefüge gilt umgekehrtes. Es scheint, dass das ferritisch-bainitische Gefüge eine höhere Anzahl an irreversiblen Fallen aufweist, deshalb ein niedrigerer D_{eff} resultiert und aufgrund der geringsten Brucheinschnürung höchste Beständigkeit gegenüber SSC aufweist. [99]

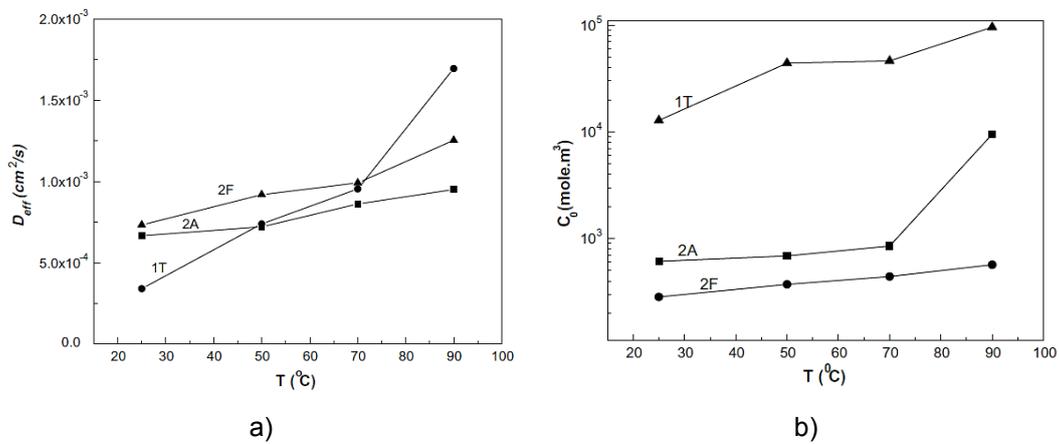


Abbildung 3-15: Einfluss der Temperatur und des Gefüges auf den Wasserstoffdiffusionskoeffizienten (a)) und die Wasserstoffkonzentration an der Eintrittsoberfläche (b)) (Permeationsversuche bei 25, 50, 70 und 90 $^{\circ}\text{C}$, NACE Standard TM0177 Lösung A und 0,5 M NaOH) [99]

Als eine Art weiterführende Untersuchung kann [100] betrachtet werden, da ein normalisiertes und ein vergütetes Gefüge mit ähnlichen chemischen Zusammensetzung wie aus [99] gegenübergestellt werden. Das vergütete Gefüge weist homogenen Martensit mit etwas Bainit auf, hingegen das normalisierte einen Ferrit. HIC- [35] und NACE Standard TM0177 Methode A-Versuche [44] zeigen, dass mit dem vergüteten Gefüge beste Beständigkeit gegenüber SSC erzielt werden kann. Der Grund hierfür scheint, dass der Rissfortschritt bei einem homogenen martensitisch-bainitischen Gefüge erschwert wird.

Ein vergütetes Gefüge zeigt gegenüber einem normalisierten Gefüge wesentliche Vorteile in Bezug auf die Festigkeit und SSC-Beständigkeit. Ein niedrig legierter Kohlenstoffstahl (0,29 % C, 0,93 % Cr, 0,69 Mo, 0,032 Nb) [102] wurde bei unterschiedlichen Austenitisierungs- und Anlasstemperaturen auf SSC-Beständigkeit (Langsamzugversuche im H_2S beinhalten dem Medium) untersucht. Mit zunehmender Austenitisierungstemperatur fällt eine gröbere Korngröße an (Abbildung 3-16 a)) und

stimmt mit anderen Untersuchungen durchwegs überein. Eine abnehmende Korngröße führt deutlich zu einer erhöhten SSC-Beständigkeit (Abbildung 3-16 b), schwarze Punkte). [68, 102-105]

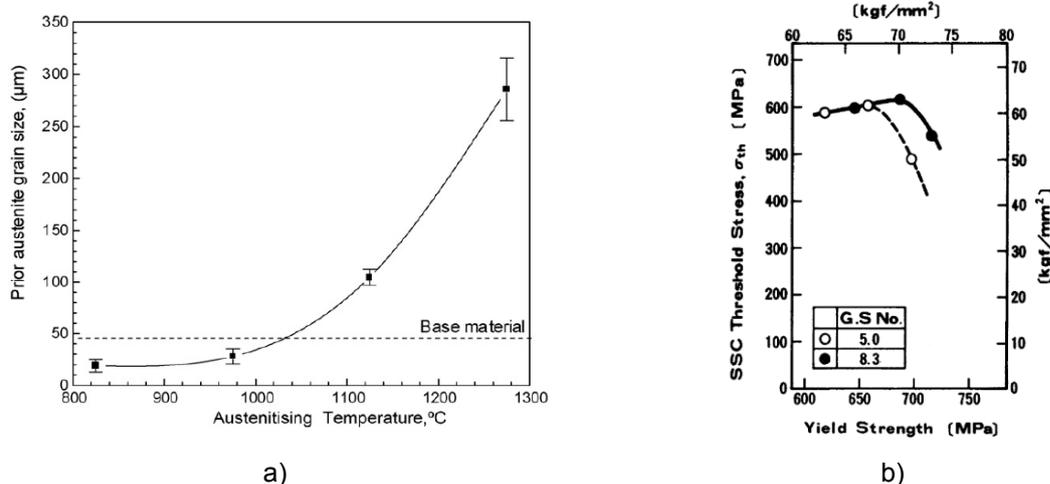


Abbildung 3-16: Einfluss der Austenitisierungstemperatur auf die Austenitkorngröße (a) und der Korngöße bei verschiedenen Streckgrenzen auf die ertragbare Spannung (b) (Stahlzusammensetzung in Gew.-%: 0,19 C, 0,012 Nb) [103] sowie der Einfluss der Austenitkorngröße auf die SSC-Beständigkeit (modifizierter AISI 41XX), (NACE Standard TM0177 Methode A, Lösung A, Raumtemperatur) [68]

Bei der eingesetzten Stahlgüte aus [102] ist der Hauptgefügebestandteil ein Lattenmartensit. Letzterer nimmt mit zunehmender Austenitisierungstemperatur eine größere Form an. Weitere Phasen von einem Ferrit mit enthaltenen Karbiden sowie etwas Restaustenit können detektiert werden. Stets sind auch feinste Nb(CN) sichtbar. Bei niederen Anlasstemperaturen von 500 und 600 $^{\circ}\text{C}$ bildet sich der Restaustenit in Karbide entlang der Latten bzw. Korngrenzen um. Bereits vorhandene Karbide wachsen durch das Anlassen zu M_3C Karbiden an und die Versetzungsdichte nimmt ab. Der Unterschied zwischen diesen beiden Anlasstemperaturen ist, dass bei 600 $^{\circ}\text{C}$ bereits eine Einformung der Karbide stattfindet. Dieser Effekt kann bei einer höheren Anlasstemperatur von 700 $^{\circ}\text{C}$ gesteigert werden. Der Lattenmartensit wird bei 700 $^{\circ}\text{C}$ beibehalten und eine Bildung von Subkörnern mit globularen Karbiden an den Korngrenzen setzt ebenfalls ein. Die höchste Anzahl an globularen Karbiden und niedrigster Versetzungsdichte kann bei einer Anlasstemperatur von 700 $^{\circ}\text{C}$ erreicht werden. Nach der Prüfung auf SSC zeigen sich bei den Werkstoffen mit 500 $^{\circ}\text{C}$ und 600 $^{\circ}\text{C}$ ein trans- und interkristallines Bruchgeschehen in Anwesenheit von langgezogenen Karbiden. Der Werkstoff mit einer Anlasstemperatur von 700 $^{\circ}\text{C}$ weist hingegen nur ein transkristallines

Bruchgeschehen auf und der Riss kann an den gebildeten Korngrenzen gestoppt werden. Höchste SSC-Beständigkeit ist mit kleinsten Korngrößen, geringeren Austenitisierungstemperaturen (890 °C vs. 1110 °C) und höheren Anlasstemperaturen (500 °C vs. 600 °C und 700 °C) realisierbar. Durch eine kleinere Korngröße und durch die Anwesenheit von Lattenmartensit kann der Rissfortschritt gestoppt werden. [102, 103]

Abbildung 3-17 zeigt eine weiterführende Untersuchung mit drei unterschiedlichen Gefügetypen bei einer Stahlgüte (0,25 % C, 0,95 % Cr, 0,6 Mo, Mikrolegierungselementen V, Nb, Ti und B). Dabei wird das Gefüge mit angelassenen Martensit, Ferrit-Karbid Struktur und feinsten Nb(CN) einem gleichem Gefüge mit größerer Austenitkorngröße sowie einem Gefüge mit angelassenem Lattenmartensit und unteren Bainit gegenübergestellt. Anhand NACE Standard TM0177 Methode D (siehe auch Kapitel 4.4) und Ultraschallmessungen können die Beständigkeit gegenüber SSC und der Rissfortschritt der jeweiligen Gefügeart gemessen werden. Zunehmender Gehalt an Bainit führt zu einer erhöhten Risslänge bereits in den ersten Tagen (Abbildung 3-17 a), Type III). Die Rissfortschrittsgeschwindigkeit stoppt bei einem angelassenen Martensit mit einer Ferrit-Karbid Struktur früher. Dies führt damit zu höheren K_{ISSC} -Werten (Abbildung 3-17 b), Type I), was einerseits durch die feinen Nb(CN) und andererseits durch den höheren Gehalt an Großwinkelkorngrenzen begründet ist. Bei gleicher Festigkeit kann durch abnehmenden Bainitgehalt, abnehmender Austenitkorngröße, abnehmende Lattengröße des Martensits und zunehmende homogene Verteilung an feinsten Karbiden eine verbesserte SSC-Beständigkeit erzielt werden (Abbildung 3-17, rechts). [11, 106, 107]

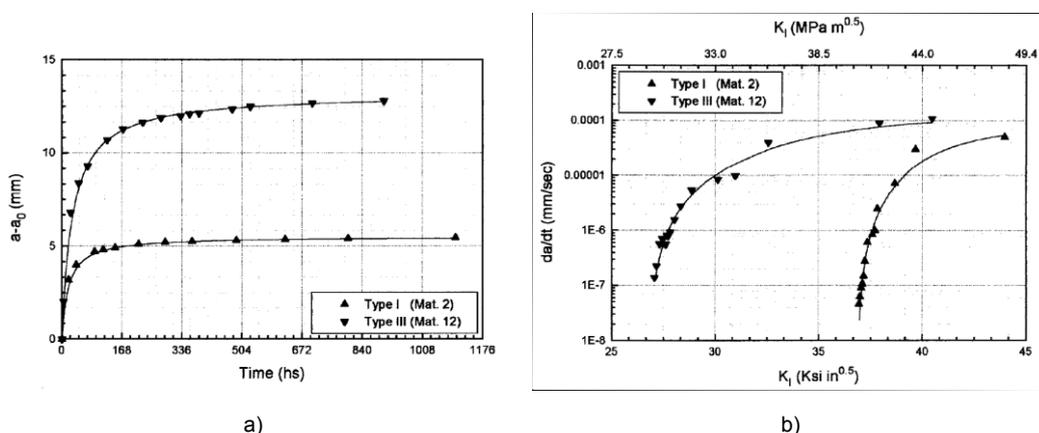


Abbildung 3-17: Einfluss des Gefüges auf den Rissfortschritt (a) und den K_{ISSC} -Wert (b) an DCB-Proben [11]

Um nach dem Abschrecken einen höchstmöglichen Gehalt an martensitischen Gefüge an einem Stahl mit etwa 0,25 % C, 1,00 Cr, 0,70 % Mo, 0,03 Nb, 0,02 Ti und B, ist es durchaus ratsam Mikrolegierungselemente zuzulegen. Abbildung 3-5 zeigt, dass durch das Zulegen von Ti und B das Bainitgebiet im ZTU-Schaubild nach rechts verschoben wird. Damit sinkt die kritische Abkühlrate von 40 °C/s auf 10 °C/s. Zulegen von Bor bewirkt außerdem, dass die erforderliche Martensithärte nach dem Abschrecken H_{pred} (Abbildung 3-18, H_{pred}) auch tatsächlich erreicht wird (Abbildung 3-18, $H_{average}$). Außerdem ist durch eine gleichzeitige innere und äußere Rohrabschreckung das Erreichen der erforderlichen Martensithärte erleichtert (Abbildung 3-18, rechts, volle Dreiecke). Ein zweifaches Härten vor dem Anlassen führt zu kleinsten Austenitkorngrößen. Nach dem ersten Abschrecken wird eine Austenitkorngröße von 12 μm und nach dem zweiten Anlassen eine Austenitkorngröße von kleiner 10 μm realisiert. Nach dem Anlassen soll darauf geachtet werden, dass eine Härte von 29 HRC unterschritten wird. [55]

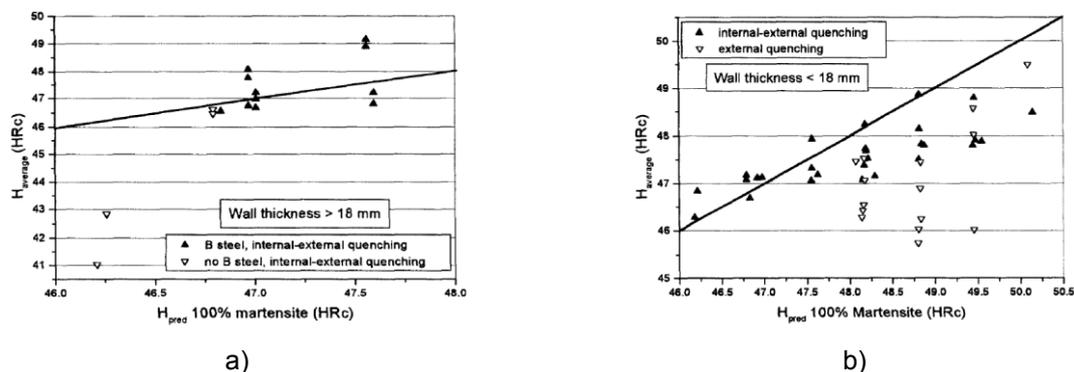


Abbildung 3-18: Gegenüberstellung der erreichten Härte (a)) und der erforderlichen Martensithärte (b)) in Abhängigkeit der Zugabe von B sowie der inneren und äußeren Rohrabschreckung [55]

Durch die zweifache Abschreckung und anschließenden Anlassen wird ein Gefüge mit niedriger Versetzungsdichte aus Lattenmartensit und rekristallisierten Körnern erhalten. Zusätzlich wird ein undefinierbares Gefüge mit hoher Versetzungsdichte ausfindig gemacht. Dem Autor nach, könnte dies unterer Bainit oder Zwillingplattenmartensit darstellen (Abbildung 3-19). Längliche bis runde M_3C Karbide ($M = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mo}$) mit einer Größe von 20 bis 600 nm sind ebenfalls detektiert worden. Des Weiteren sind globulare MC Karbide einerseits mit einer Größe von 5 bis 100 nm ($M = \text{Mo}, \text{Nb}$) und andererseits mit einer Größe von 5 bis 30 nm ($M = \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Ti}$) ersichtlich. Der Autor berichtet außerdem, dass verbesserte NACE Standard TM0177 Methode A Ergebnisse [44] (siehe auch Kapitel 4.1) durch

eine hohe Reinheit des Stahles und möglichst geringen Härten realisiert werden kann. Eine geringe Härte führt auch zu einer geringen Versetzungsdichte. Für NACE Standard TM0177 Methode D (siehe auch Kapitel 4.4) gilt, dass höhere K_{ISSC} -Werte durch möglichst geringen Bainitgehalt, möglichst hohen Martensitgehalt, möglichst feinste Austenitkorngröße und Substruktur erreicht werden können. [55]

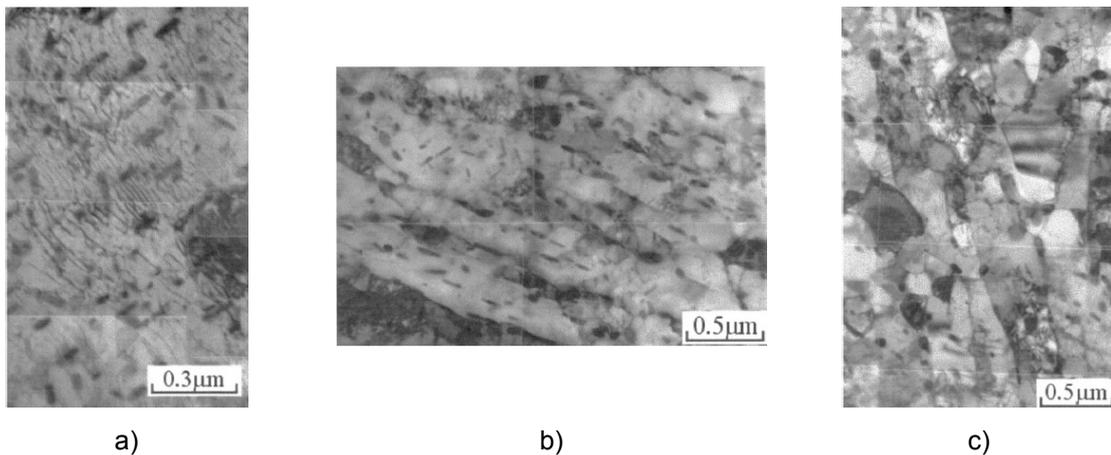


Abbildung 3-19: Darstellung des unteren Bainits bzw. Zwillingsplattenmartensit (a)), des Lattenmartensit (b)) und rekristallisierte Körner (c)) [55]

Die Karbidart und -form spielt eine wesentliche Rolle in Hinsicht auf SSC-Beständigkeit. $M_{23}C_6$ -Karbide ($M = Fe, Cr, Mo$) sind vorzugsweise an Korngrenzen vorzufinden und tragen wesentlich zum interkristallinen Bruch und einer niedrigeren Beständigkeit gegenüber SSC bei. Eine Reduzierung des Cr-Gehaltes vermeidet die Bildung von $M_{23}C_6$ -Karbiden und länglichen M_3C -Karbiden. Ein Zulegieren von V erhöht die thermodynamische Stabilität von M_3C -Karbiden ($M = Fe, Cr, Mo$) und MC-Karbiden ($M = V, Mo$). Zudem fördert das Zulegieren von V und/oder Nb die globulare Form der M_3C -Karbide aufgrund höherer möglicher Anlasstemperaturen und fördert die SSC-Beständigkeit. Nb(CN) verhindern während des Austenitisieren bis zu etwa 950 °C das Kornwachstum, da Nb(CN) an den Korngrenzen anhaften und ein weiteres Wachstum verhindern bzw. auch als Keimstellen dienen. Teilchen der Mikrolegierungselemente V, Nb und Ti verhindern ein Kornwachstum während der Austenitisierung, solange sie als Teilchen bestehen bzw. bis zu einer gewissen Größe wachsen. Der Effekt der Kornfeinung bei V beispielsweise setzt ab einer Temperatur von etwa 1000 °C aus und ist durch den schraffierten Bereich in Abbildung 3-20 markiert. Bei einem Stahl ohne Zusätze an Mikrolegierungselementen besteht ein Kornwachstum bereits ab einer Austenitisierungstemperatur von 800 °C. [54, 56, 70, 108-110]

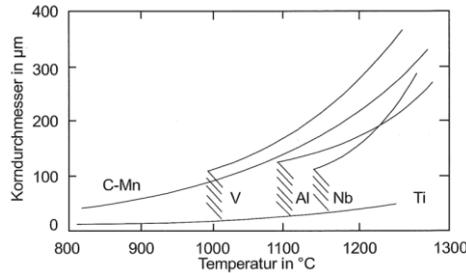


Abbildung 3-20: Einfluss von Mikrolegierungselementen auf das Kornwachstum [70]

Feine Karbide tragen zur verbesserten SSC-Beständigkeit und verminderten Diffusionskoeffizienten bei und führen zu einer verbesserten Verteilung des Wasserstoffes im Werkstoff. Als weitere Wasserstofffallen gelten TiC, MnS, Oxideinschlüsse, Mikroporen, Versetzungen, Ferrit-Karbid-Grenzflächen sowie Korngrenzen und die Fallenaktivierung nimmt in dieser Reihenfolge ab. [111-113]

3.2 Einfluss des Mediums

Die Wasserstoffdiffusion im Werkstoff sinkt stark bei Temperaturen unter 200 °C. Der Wasserstoff konzentriert sich an Wasserstofffallen wie Korngrenzen, Gitterfehler und Versetzungen und die Effusion findet demnach bei Temperaturen unter 200 °C verzögert statt. [28] Abbildung 3-21 zeigt, dass mit abnehmender Temperatur und zunehmender Streckgrenze der Beständigkeitsbereich gegenüber SSC eingeschränkt wird. [8]

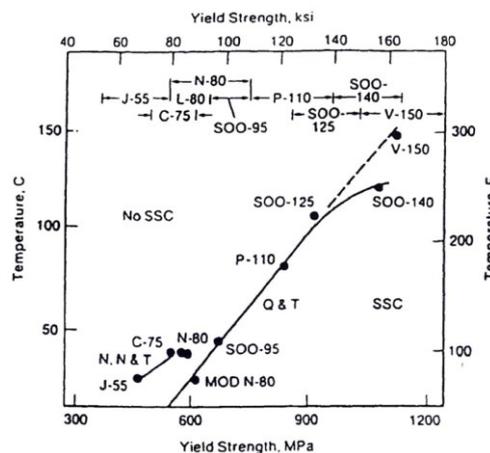


Abbildung 3-21: SSC-Beständigkeit als Funktion von Einsatztemperatur und Streckgrenze [8]

Raumtemperatur gilt als kritische Prüftemperatur in Bezug auf SSC. Bei einer Temperatur von -7 °C diffundiert der Wasserstoff in einer zu geringen Rate in den Werkstoff um kritische Konzentrationen zu erreichen. Eine Effusion des Wasserstoffes findet hingegen bei Temperaturen von über 49 °C so schnell statt, dass keine kritischen Konzentrationen an Wasserstoff im Werkstoff entstehen können. [7, 8, 12, 35, 44, 114]

Für die NACE Standard TM0177 Methode D [44] (siehe auch Kapitel 4.4) wurde der Temperaturbereich auf $24,0 \pm 1,7\text{ °C}$ eingegrenzt. Selbst in einem Temperaturbereich von 0 bis 40 °C wirkt sich ein Temperaturunterschied bereits aus und wurde an einer C110 Güte untersucht. Das Eindringen des Wasserstoffes in den Werkstoff nimmt mit höheren Temperaturen beträchtlich zu und sinkt bei allen Temperaturen mit der Zeit aufgrund der Bildung einer FeS-Schicht ab (Abbildung 3-22 a)). Auch der Diffusionskoeffizient steigt mit zunehmender Temperatur, wenn auch im Bereich von 5 bis 25 °C etwa ähnliche Werte erzielt werden (Abbildung 3-22 b)). Dies zeigt deutlich, dass bei Prüftemperaturen von 20 bis 25 °C kritische Bedingungen vorherrschen. In diesem Bereich ist die Eindringungsrate des Wasserstoffes relativ hoch und die Diffusion eher gering. Für die Permeationsmessungen wurde eine Devanathan-Stachurski-Zelle verwendet. [28]

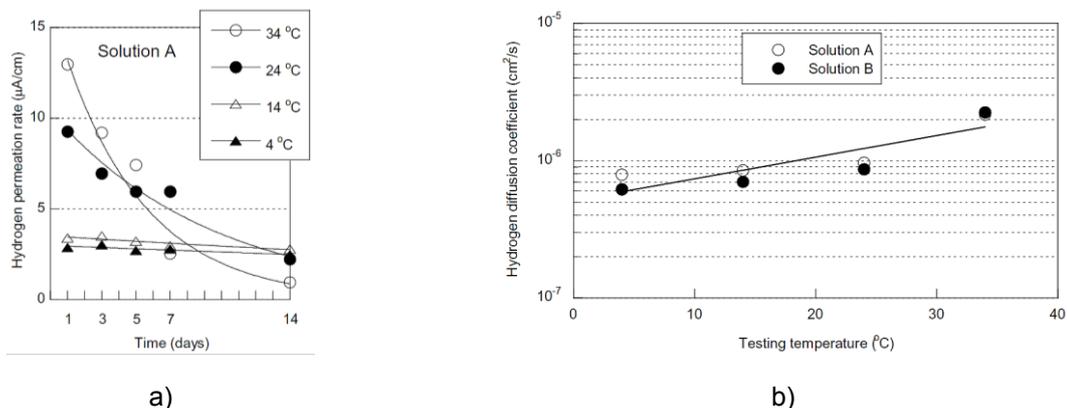


Abbildung 3-22: (a) Einfluss der Zeit auf den H-Permeationsstrom sowie der Temperatur (b) auf den Diffusionskoeffizienten von H (b)) (Lösung A und B nach [44] und auch Kapitel 4) (C110, Prüftemperatur 0 °C bis 40 °C , NACE Standard TM0177 Lösung A und B (Beladung) und $0,1\text{ N NaOH}$ (Oxidation) [44]) [28]

Eine abnehmende Lösungstemperatur führt zu einem erhöhten H_2S -Gehalt in der Lösung (Abbildung 3-23 a)) und damit steigt auch der Wasserstoffgehalt in der Probe, sofern in die Probe eine Spannung eingebracht wird (Abbildung 3-23 b)). Wie bereits in Kapitel 2 beschrieben, wirkt H_2S als Promoter und verursacht erhöhte

Gehalte an atomaren Wasserstoff an der Metalloberfläche und in weiterem Sinne wird damit auch die Absorption gefördert. [28]

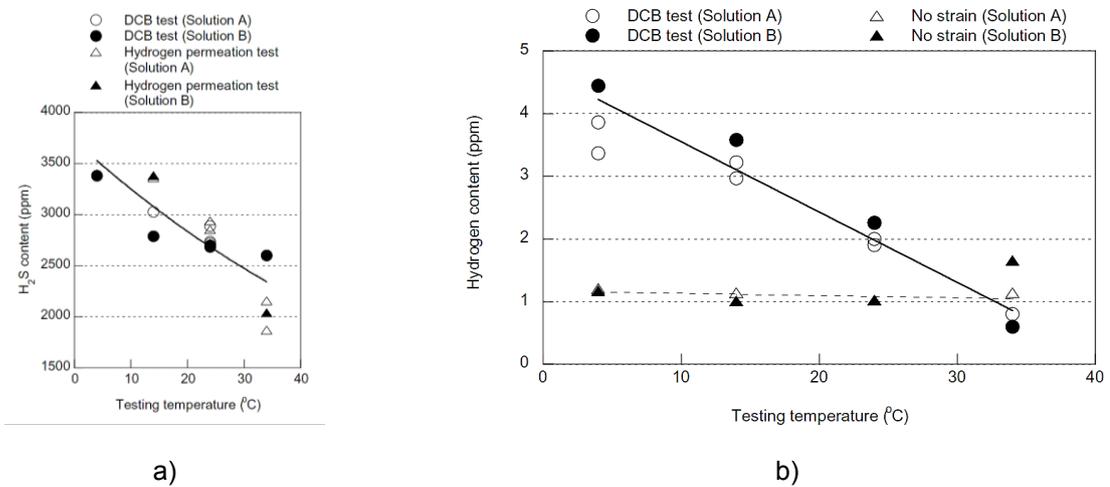


Abbildung 3-23: Einfluss der Temperatur auf den H₂S-Gehalt (a) und den Wasserstoffgehalt (b) in der Probe (C110, Prüftemperatur 0 °C bis 40 °C, Versuche nach NACE Standard Methode D [44] und Permeationsversuche, NACE Standard TM0177, Lösung A und B [44]) [28]

Daher führt eine abnehmende Temperatur zu einer verminderten SSC-Beständigkeit (Abbildung 3-24 a)). [28] Untersuchungen aus [28] belegen eine Abnahme des K_{ISSC} -Wertes von 0,54 MPa \sqrt{m} pro Kelvin. Andere Untersuchungen ergaben hingegen Abnahmen von 0,73 und 1,65 MPa \sqrt{m} pro Kelvin. [115] Bei Temperaturen von über 50 °C scheint kein großer Einfluss mehr auf die SSC-Beständigkeit gegeben zu sein (Abbildung 3-24 b)). [116]

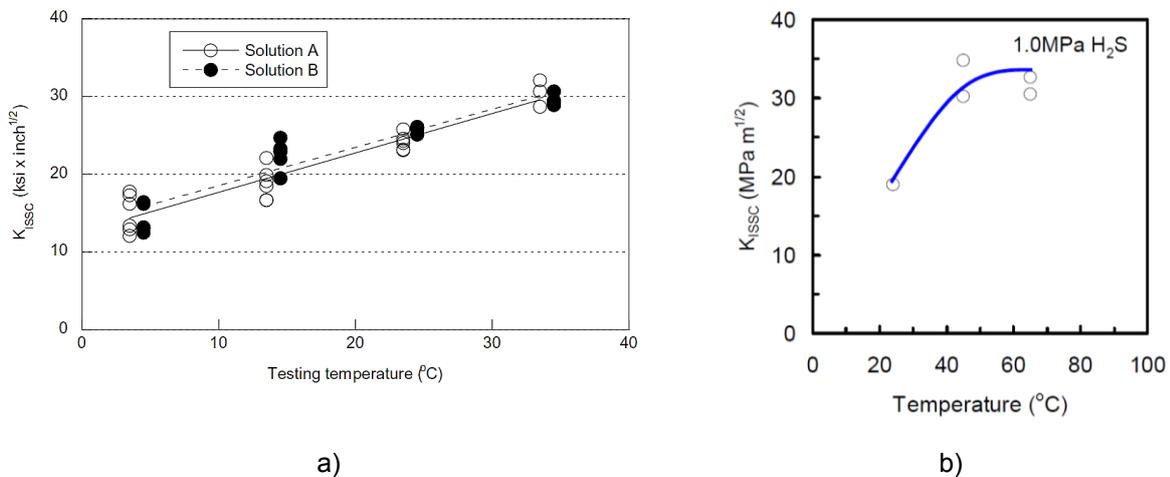


Abbildung 3-24: Einfluss der Testtemperatur auf die SSC-Beständigkeit (C110, NACE Standard TM0177 Methode D [44], a): NACE Standard TM0177 Lösung A und D [44], b)s: 5 % NaCl Lösung) [28, 116]

Aufgrund der Diffusion wird bei einer konstanten Menge an adsorbierten Wasserstoff an der Werkstückoberfläche ein gleicher Wasserstoffgehalt bis zur Werkstückmitte erreicht. Bei einer Lösungstemperatur von 24 °C ist dieser Zeitpunkt aber schneller erreicht als bei einer Temperatur von 4 °C (Abbildung 3-25 a)). Der pH-Wert der Lösung zeigt einen ähnlichen Einfluss auf die Wasserstoffkonzentration im Werkstoff (Abbildung 3-25 b)) und zu einer schnelleren Durchdringung von der Werkstückoberfläche bis zur Werkstückmitte (Abbildung 2-8). [28, 38]

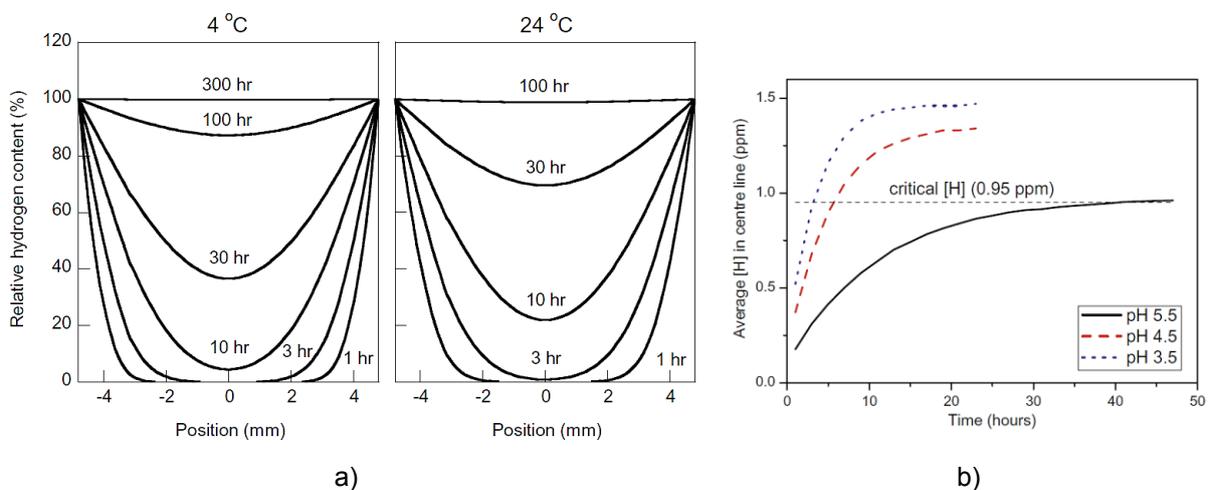
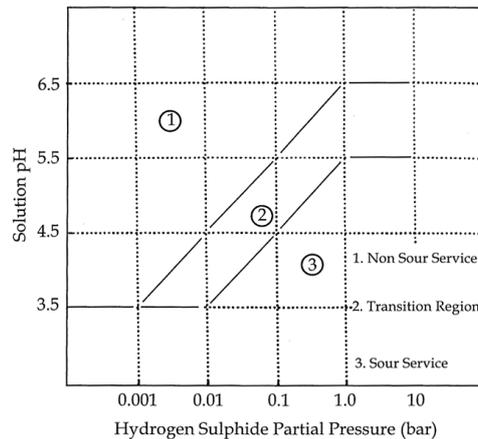


Abbildung 3-25: Einfluss der Temperatur (a)) (C110, NACE Standard TM0177 Methode D [44]) [28] und des pH-Wertes (b)) (X65, Raumtemperatur, NACE Standard T0284 [35]) [38] auf die Wasserstoffkonzentration im Werkstoff

Der pH-Wert und der Partialdruck des H_2S p_{H_2S} spielen eine bedeutende Rolle hinsichtlich der SSC-Beständigkeit. [7, 117] Der pH-Wert ist definiert als der negative Logarithmus der molaren Wasserstoffkonzentration (Gleichung (12)). [118]

$$pH = -\log H^+ \quad (12) [118]$$

Es wurde ein Diagramm entwickelt (Abbildung 3-26), welches abhängig vom pH-Wert und dem p_{H_2S} klar die Bereiche festlegt an denen SSC auftritt. Dieses Diagramm ist besonders für Qualitäten mit einer Mindeststreckgrenze von 758 MPa (110 ksi) erstellt worden, da ab dieser Festigkeit die Anfälligkeit auf SSC beträchtlich zunimmt. Allgemein kann gesagt werden, dass das Medium mit abnehmendem pH-Wert und zunehmendem p_{H_2S} zunehmend kritischer für den Werkstoff anfällt. [7, 117]

Abbildung 3-26: Einfluss des pH-Wertes und des p_{H_2S} auf die SSC-Beständigkeit [117]

In Abbildung 3-26 wird das Auftreten von SSC in drei Gebiete unterteilt [7, 117]:

- Bereich 1:
Im Bereich sehr hoher pH-Werte und äußerst niedrigen p_{H_2S} sollte kein Auftritt von SSC stattfinden.
- Bereich 2:
Dieser Bereich stellt einen Übergangszone dar. Hier sollten bereits die Werkstoffanforderungen der API Specification 5CT [10] hinsichtlich mechanischer Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung herangezogen werden.
- Bereich 3:
Unter diesen Bedingungen eine hohe Gefährdung im Hinblick auf SSC vor. Je niedriger der pH-Wert und je höher der p_{H_2S} desto aggressiver ist das Medium gegenüber dem Werkstoff. Hier müssen die Werkstoffanforderungen der API Specification 5CT [10] erfüllt werden.

Untersuchungen wurden an einem Stahl mit 0,24 % C, 0,98 Cr, 0,73 Mo und Zusätzen an Ti, Nb, Al und B bei unterschiedlichen Streckgrenzen (552 bis 1206 MPa) durchgeführt. Abbildung 3-27 a) zeigt nochmals den Einfluss der Temperatur auf den Wasserstoffdiffusionskoeffizienten, welcher mit einer Devanathan-Stachurski Zelle gemessen wurde. Wichtig dabei erscheint, dass der untersuchte Werkstoff im Gegensatz zu Reineisen einen um ein bis zwei Zehnerpotenzen geringeren Diffusionskoeffizienten aufweist. [119, 120]

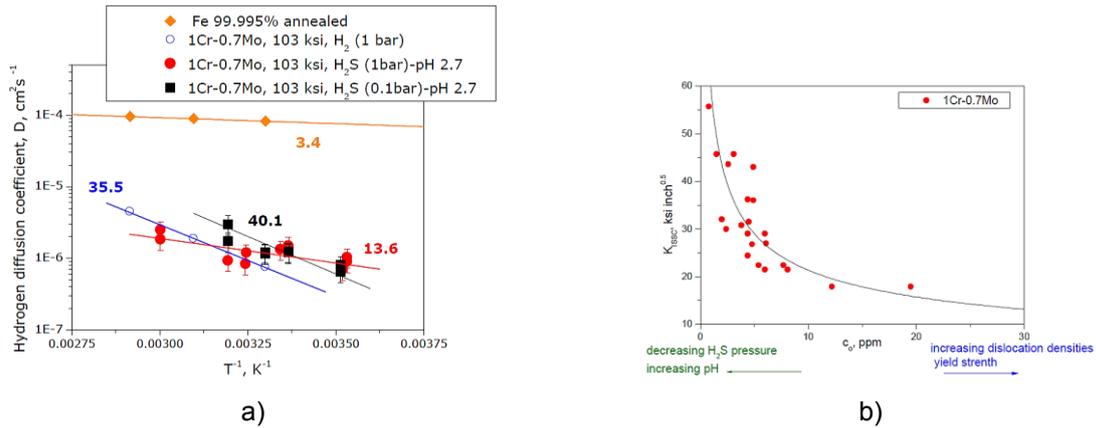


Abbildung 3-27: Einfluss von Temperatur, $p_{\text{H}_2\text{S}}$ und pH auf den Wasserstoffdiffusionskoeffizienten bei einer Streckgrenze von 710 MPa (1 % Cr, 0,7 % Mo Güte, Permeationsversuche, NACE Standard TM0177, Lösungen A und B) (a) und Einfluss von absorbierbarem Wasserstoff, pH, $p_{\text{H}_2\text{S}}$, Versetzungsdichte und Streckgrenze auf den K_{ISSC} -Wert (b) (Güten mit 103 ksi bis 170 ksi, NACE Standard TM0177 Methode D [44]) [119]

NACE Standard TM0177 Methode D Ergebnisse [44] (siehe auch Kapitel 4.4) in Abbildung 3-27 b) zeigen, dass mit zunehmendem pH und abnehmenden Werten an absorbierbarem Wasserstoff, $p_{\text{H}_2\text{S}}$, Streckgrenze und Versetzungsdichte höhere K_{ISSC} -Werte erzielt werden. Ähnliche Ergebnisse werden in Abbildung 3-28 dargestellt. Eine abnehmende Härte und $p_{\text{H}_2\text{S}}$ sowie ein erhöhter pH-Wert führen zu einer erhöhten Beständigkeit gegenüber SSC. [119-123] Der Einfluss der H_2S -Konzentration auf die SSC-Beständigkeit kann auch anhand von Langsamzugversuchen bei den Werkstoffen L80 (552 MPa), C90 (620 MPa) und C110 (758 MPa) erklärt werden. Mit zunehmendem Gehalt an H_2S steigt die Wasserstoffkonzentration im Werkstoff und damit tritt eine zunehmende Werkstoffversprödung ein. [53, 124]

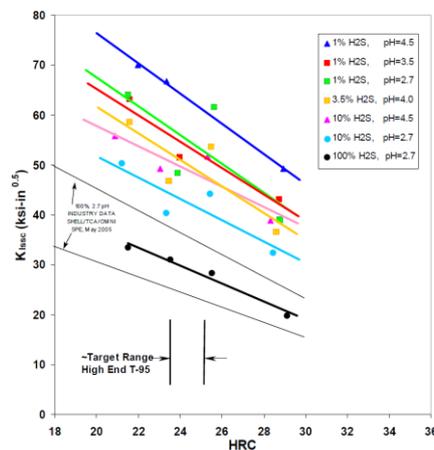


Abbildung 3-28: Einfluss von pH-Wert, $p_{\text{H}_2\text{S}}$ und Härte auf das Ergebnis nach NACE Standard TM0177, Methode D bei einer Prüftemperatur von 24,0 °C (T95) [121]

Abbildung 3-29 zeigt die Gegebenheiten einer Lagerstätte im Golf von Mexiko. Hier wird deutlich, dass die Versuchsbedingungen im Labor aggressiver sind als in der Lagerstätte. In der Lagerstätte sind höhere Temperaturen vorzufinden und bei einer Temperatur von 135 °C (275 °F) ist hier ein $p_{\text{H}_2\text{S}}$ von etwa 0,00345 bar (0,05 psi) gegeben. Mit steigender Lagerstättentemperatur nimmt aber $p_{\text{H}_2\text{S}}$ zu. [122]

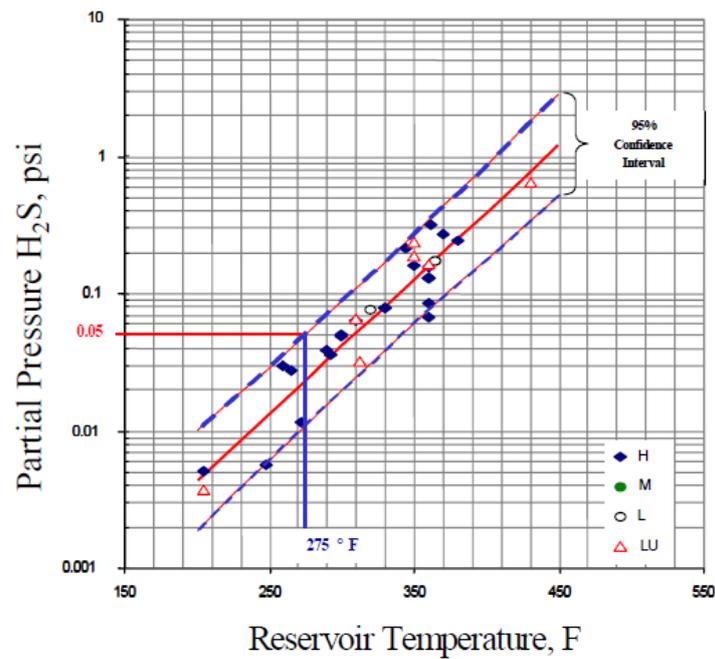


Abbildung 3-29: Abhängigkeit des $p_{\text{H}_2\text{S}}$ von der Temperatur in einer Lagerstätte im Golf von Mexiko [122]

4. Prüfmethoden für Stähle unter Sauergasbedingungen

Für die Prüfung von Werkstoffen auf ihre SSC-Beständigkeit wurden im Zuge dieser Arbeit die Normen NACE Standard TM0177 und ASTM G148 miteinbezogen und werden daher nachfolgend beschrieben. Von besonderem Interesse ist die Norm NACE Standard TM0177, da einerseits nach dieser Norm zwei Versuchsmethoden durchgeführt wurden und andererseits in Kürze eine neue Version [125] erscheint, in welcher besonders für Methode D viele Toleranzen eingeschränkt werden. Darauf wird in den Kapiteln 4.4 und 5 genauer eingegangen bzw. wurde im Zuge dieser Arbeit (Kapitel 6, 7 und 8) der Einfluss der Testparameter auf das Testergebnis genauer untersucht.

- Lösung A [44]:
 - 5,0 Gew.-% Natriumchlorid NaCl
 - 0,5 Gew.-% Essigsäure CH₃COOH
 - H₂S gespült
 - pH_{Start} = 2,6 – 2,8
 - pH_{Ende} < 4,0
 - Einsatz für NACE Standard TM0177 Methode A, C und D

- Lösung B [44]:
 - 5,0 Gew.-% NaCl
 - 2,5 Gew.-% CH₃COOH
 - 0,41 Gew.-% Natriumacetat CH₃COONa
 - H₂S gespült
 - pH_{Start} = 3,4 – 3,6
 - pH_{Ende} < 4,0
 - Einsatz für NACE Standard TM0177 Methode A, C und D

- Lösung C [44]:
 - 0,4 g/L CH₃COONa
 - Zugabe an NaCl (Anpassung an Lagerstättenbedingungen)
 - Einstellung des pH-Wertes mit HCl oder NaOH
 - Einstellung des p_{H₂S} mit einem Gasgemisch aus H₂S und CO₂
 - Einsatz für NACE Standard TM0177 Methode A, C und D und martensitischen Edelstahl

- Testlösung für die Prüfung nach NACE Standard TM0177 Methode B [44]:
 - 0,4 g/L CH₃COONa

- Lösung D [125]:
 - 5,0 Gew.-% NaCl
 - 0,4 Gew.-% CH₃COONa
 - Einstellung des pH-Wertes mit HCl oder NaOH
 - Einstellung des p_{H₂S} und pH entsprechend den Lagerstättenbedingungen (Gasgemisch aus 7 % H₂S und N₂, bei pH von 3,9 bis 4,1 soll eine Einstellung mit HCl oder NaOH erfolgen)
 - Einsatz für NACE Standard TM0177 Methode A, C und D und C110 Güten

4.1 NACE Standard TM0177 Methode A

Die Methode A gibt Auskunft der Werkstoffbeständigkeit gegenüber SSC in Anwesenheit einer Zugbeanspruchung und liefert ein „Ja/Nein“-Ergebnis. Mit Hilfe dieser Methode kann auch ein Grenzwert für die kritische Spannung, bei der SSC auftritt, ermittelt werden. Durchläuft die Probe den Test für 720 Stunden ohne Bruch, gilt der Werkstoff bzw. die Probe als beständig gegenüber SSC. Die Abmessungen und Toleranzen der dafür verwendeten Zugprobe sind in Abbildung 4-1 dargestellt. Die Messlänge ist mit 25,4 mm und einem Durchmesser von 6,35 mm definiert. Sollte diese Probenabmessung aufgrund der Wandstärke des zu prüfenden Rohres nicht realisierbar sein, ist das Prüfen einer Untermaß-Probe möglich. Die Abmessung der Messlänge soll dann 15 mm mit einem Durchmesser von 3,81 ± 0,05 mm

betragen. Beim Drehvorgang sollen bei den letzten beiden Schritten nicht mehr als 0,05 mm Spanabhebung erfolgen. Damit soll eine Kaltverfestigung der Messstelle vermieden werden. Des Weiteren darf die Oberflächenrauheit der Probe den Wert von 0,81 μm nicht überschreiten. Die Einstellung der Oberflächenrauheit darf durch mechanisches Schleifen oder Elektropolieren eingestellt werden. Sollte ein anderer Vorgang gewählt werden, muss dieser bei Angabe der Testergebnisse angegeben werden. [44]

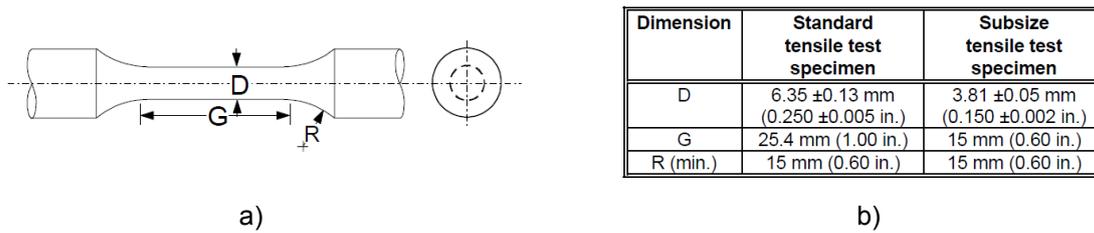


Abbildung 4-1: Zugprobe (a) und Abmessungen (b)) für NACE Standard TM0177 Methode A [44]

Die Probe muss vor dem Einbau in die Prüfzelle (Abbildung 4-2) und der Lastaufbringung mit Aceton gereinigt werden. Die gewünschte Prüflast auf die Probe kann durch Apparaturen erfolgen, welche eine konstante Last oder eine Dauerbelastung (Lastaufbringung über einen Stahlring oder Feder) auf die Probe aufbringen. [44]

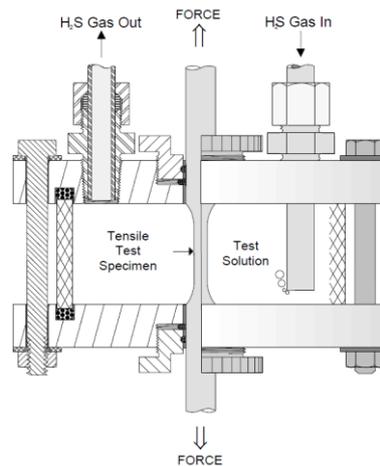


Abbildung 4-2: Prüfzelle für NACE Standard TM0177 Methode A [44]

Bei Benutzung von Stahlringen (siehe auch Kapitel 6.2) wird die von der Prüfzelle (Abbildung 4-2) umgebende Probe mittels Probenhalter im Stahlring fixiert. Das Aufbringen der gewünschten Last auf die Probe erfolgt durch das Stauchen des

Stahlringes. Die Abweichung der aufgetragenen Last von der gewünschten Last darf den Wert von 1 % nicht überschreiten. Die Prüfzelle muss so konstruiert sein, dass die Probenmessstelle mit einem Lösungsvolumen von $30 \pm 10 \text{ mL/cm}^2$ umgeben ist. Es können die Lösungen A, B, C und D verwendet werden.

4.2 NACE Standard TM0177 Methode B

Aufgrund der kleinen Probengeometrie zeigt diese Testmethode (Abbildung 4-3) Vorteile in der Möglichkeit der Durchführung. Außerdem wurde sie in die Norm speziell zur Prüfung von niedriglegierten Kohlenstoffstählen aufgenommen. Die 3-Punkt-Biegeprobe wird bis zu einer gewissen Durchbiegung verspannt und liefert mechanisch ein „Ja/Nein“-Ergebnis bezüglich SSC-Beständigkeit. Wenn mehrere Proben bei unterschiedlichen Verspannungen geprüft werden, kann ein statistischer kritischer Spannungsfaktor S_c ermittelt werden. Dieser ist ein Hinweis mit 50 % Wahrscheinlichkeit ob ein Werkstoffversagen in Bezug auf SSC eintritt. Mit dieser Methode kann aber kein Grenzwert für die kritische Spannung hinsichtlich Werkstoffversagen ermittelt werden. [44]

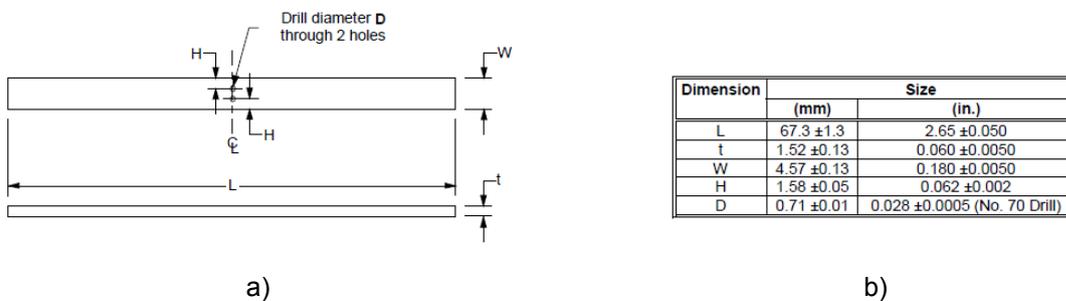


Abbildung 4-3: Probengeometrie (a)) und Abmessungen (b)) für NACE Standard TM0177 Methode B [44]

Verschiedene Verspannungsmöglichkeiten der Probe sind in Abbildung 4-4 dargestellt. [44]

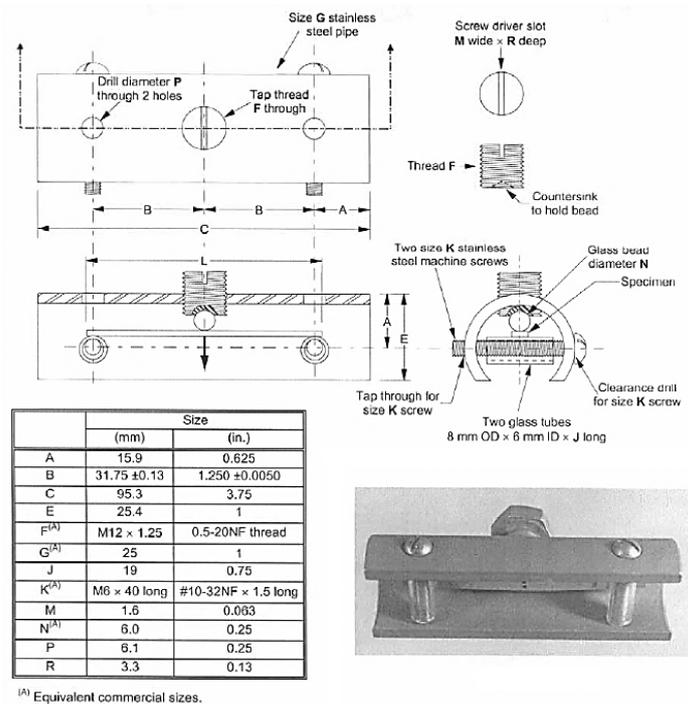


Abbildung 4-4: Biegeapparatur für NACE Standard TM0177 Methode B [44]

Die gewünschte Biegung wird mit Hilfe des Pseudo-Spannungs-Wertes errechnet und durch ein Anziehen einer Schraube auf die Proben eingebracht. Die Kontaktflächen zwischen Probe und Halter müssen elektrisch isoliert sein. Die gereinigte Probe wird während des Versuches in einem Probengefäß ausgelagert. Pro cm² Probenoberfläche muss wieder ein Lösungsvolumen von 30 ± 10 mL gewährleistet sein und das Probengefäß darf maximal für 10 Liter Lösung ausgelegt sein. Wenn die Proben die Testdauer von 720 Stunden ohne Bruch durchlaufen gelten sie als SSC beständig und bei Prüfen mehrerer Proben von einem Werkstoff bei unterschiedlichen Verspannungen kann auch ein S_c-Wert ermittelt werden. Für diese Testmethode wird eine eigene Lösung verwendet. [44]

4.3 NACE Standard TM0177 Methode C

Diese Testmethode dient der Ermittlung der SSC-Beständigkeit in Anwesenheit von Spannungen in Umfangsrichtung. Es wird ein „Ja/Nein“-Ergebnis in Bezug auf die SSC-Beständigkeit ermittelt und bei Prüfung eines Werkstoffes bei unterschiedlichen Spannungen ist eine kritische Spannung unter der keine SSC auftritt erhältlich. Die Probengeometrie (Abbildung 4-5) ist mit großen Toleranzen erlaubt, aber ein Außendurchmesser der C-Ring-Probe von kleiner 15,9 mm sollte aufgrund einer

erschweren Probenherstellung und Spannungsaufbringung vermieden werden. Das Verhältnis von Breite zu Dicke soll zwischen 2 und 10 liegen und das Durchmesser zu Dicke Verhältnis zwischen 10 und 100. Um galvanische Korrosion zu vermeiden, muss der Bolzen, der durch beide Löcher der Probe geführt wird, aus demselben Material wie die C-Ring-Probe sein. Ansonsten müssen die Kontaktflächen zwischen Probe und Bolzen elektrisch isoliert werden. Das Probengefäß soll so gewählt werden, dass pro cm^2 Probenfläche ein Lösungsvolumen von 30 ± 10 mL eingehalten werden kann.

Um die gewünschte Spannung auf den C-Ring zu erhalten, können die einzustellenden Testparameter rechnerisch ermittelt werden. Durchläuft die Probe die 720 Stunden Versuchsdauer ohne Schäden bzw. Bruch, gilt sie als beständig gegenüber SSC. Bei Methode C können die Lösungen A, B, C und D verwendet werden. [44]

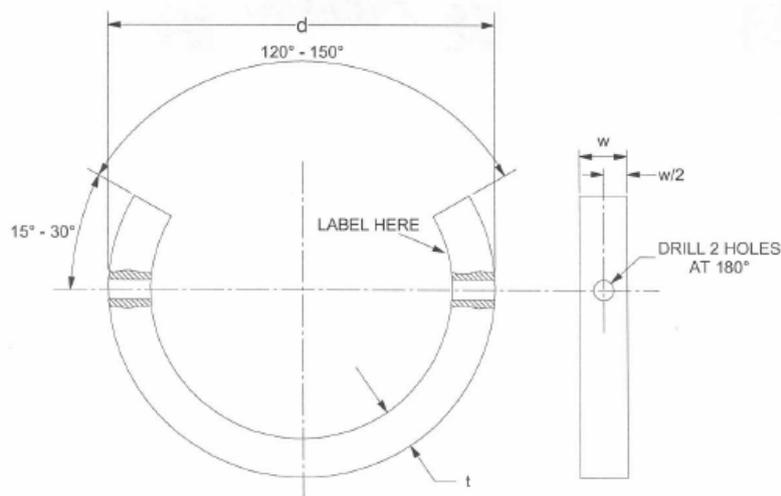
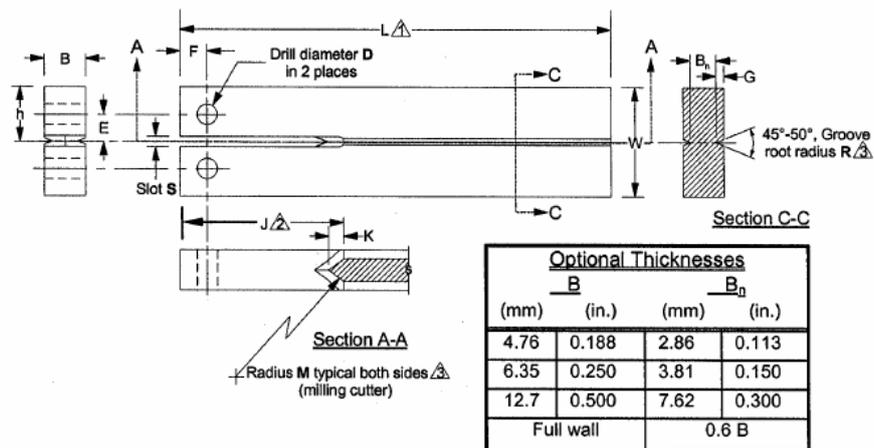


Abbildung 4-5: C-Ring-Probe für NACE Standard TM0177 Methode C [44]

4.4 NACE Standard TM0177 Methode D

Zunehmende Bedeutung erfährt die Methode D. Hier wird der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_{ISSC} in Bezug auf SSC ermittelt. Damit können unterschiedliche Werkstoffe quantitativ charakterisiert und untereinander verglichen werden. Die Geometrie der Double-Cantilever-Beam-Probe (DCB-Probe) inklusive Toleranzen ist in Abbildung 4-6 ersichtlich. Wenn das zu prüfende Rohr eine zu

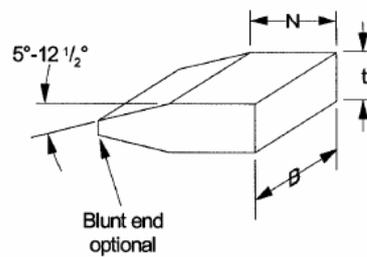
dünne Wandstärke aufweist, können auch Proben mit Untermaß geprüft werden. Um eine Kaltverformung an der Probenoberfläche zu vermeiden, sollen bei den letzten beiden Frässhritten nicht mehr als eine Spannabhebung von 0,05 mm erfolgen. Des Weiteren darf die Oberflächenrauheit der Probe den Wert von 0,81 µm nicht überschreiten. Hinsichtlich Kerbgeometrie sind zwei Arten erlaubt. Die eine Art ist die gefräste Chevron-Kerbe und die andere Art ist die drahterodierte „Electrodischarge-machined“ EDM-Kerbe. Es ist auch das Einbringen eines Anrisses von 1 bis 3 mm erlaubt, um leichteren Rissfortschritt zu ermöglichen. Eine besondere Hilfe für Rissfortschritt stellt dies bei Werkstoffen mit geringer Streckgrenze dar. Der Anriss soll bei einer Spannung von kleiner 70 % des eingebrachten Spannungsintensitätsfaktors K_I oder kleiner 30 MPa√m und bei einem Verhältnis von minimaler zu maximaler Spannung R von 0,1 bis 0,2 eingebracht werden. [44]



NOTES:

- 1 A DCB specimen of length U may be used if very low cracking resistance is expected.
- 2 A short electrodischarge-machined (EDM) slot, X thick, extending to a depth of Y from the slotted end, may be substituted for the chevron crack starter. Additionally, the triangular portion of the chevron may be eliminated for the sake of machining efficiency, giving a squared end to the slot. (To avoid side-arm breakoff, it is recommended that the very bottom of the wedge slot be rounded or beveled.)
- 3 Grooves must be centered within tolerance Z and must be opposite within tolerance Z.

Dimension	Size	
	(mm)	(in.)
B	9.53 ±0.05	0.375 ±0.002
B _n	5.72 ±0.05	0.225 ±0.002
D	4.85	0.191 (No. 11 Drill)
E	6.4 +0.2/-0.0	0.25 +0.01/-0.00
F	6.35 ±0.10	0.250 ±0.004
G	1.91 ±0.05	0.075 ±0.002
h	12.70 ±0.05	0.500 ±0.002
J	38.10 ±1.59	1.500 ±0.0630
K	3.17 ±0.77	0.125 ±0.031
L	101.60 ±1.59	4.000 ±0.0630
M	51 ±13	2.0 ±0.5
N	6.35 ±0.10	0.250 ±0.004
R	0.25 ±0.05	0.010 ±0.002
S	2.38 ±0.05	0.094 ±0.002
U	130	5
W	25.40 ±0.05	1.000 ±0.002
X	0.3	0.01
Y	41.3	1.63
Z	±0.05	±0.002



NOTE: t is sufficient to give the specified arm displacement.

Abbildung 4-6: Probengeometrie für NACE Standard TM0177 Methode D [44]

Eine wichtige Größe für den K_{ISSC} -Wert ist die Anfangsrislänge. Aufgrund der erlaubten Geometrietoleranzen der Chevron- und EDM-Kerbe sowie des Anrisses, ist hier eine gewisse Bandbreite möglich und zeigt durchaus Einflüsse bezüglich des K_{ISSC} -Wertes (siehe dazu Kapitel 5.1, 6.2 und 7.1.2). [44, 125]

Ein Keil (Abbildung 4-6) wird in den Schlitz der Probe eingebracht und weitet die beiden durchlochenden Arme der Probe auf. Die Abstände zwischen den beiden Löchern vor und nach der Keileinbringung werden gemessen und die Differenz bildet die Armaufweitung δ . Der Keil und die Probe sollten aus demselben Werkstoff sein. Um eine Spannung auf die Probe $K_{IAPPLIED}$ vor dem Versuch einbringen zu können, ist es erlaubt Keile mit einer erlaubten Bandbreite an verschiedenen Dicken in Abhängigkeit der zu untersuchenden Güten zu verwenden. Tabelle 4-1 zeigt die Bandbreite der erlaubten Keildicke nach [44] und [125]. Dem Entwurf der NACE Standard TM0177 [125] zufolge wird der erlaubte Toleranzbereich für die Aufweitung eingegrenzt, da diese einen erheblichen Einfluss auf das Messergebnis hat (siehe dazu Kapitel 5.2, 6.2 und 7.1.3). Die Keileinbringung kann durch langsames oder schnelles Eindrücken mittels Schraubstock oder mittels Armaufweitung durch eine Ziehmaschine und dem Einschieben des Keiles erfolgen. Es können hier die Lösungen A, B, C und D verwendet werden. [44, 125]

Tabelle 4-1: Grenzen der Armaufweitung nach [44] und [125] für verschiedene Güten

Güte	Armaufweitung nach [44]		Armaufweitung nach [125]	
	min.	max.	min.	max.
C90	0,64	0,89	0,71	0,79
T95	0,58	0,84	0,66	0,74
C110	0,38	0,64	0,46	0,54
Q125	0,25	0,51	0,25	0,51

Die Prüftemperatur soll $24,0 \pm 1,7$ °C betragen. Eine Versuchsdauer von 14 Tagen ist für niedriglegierte Kohlenstoffstähle und für Edelstähle 720 Stunden einzuhalten. Nach Versuchsende ist es notwendig, die Kraft P für die Keilausbringung durch Kraft-Weg-Kurven mit einer Zugmaschine zu messen und anschließend die Rislänge auszumessen. Dafür muss die Probe in flüssigen Stickstoff getaucht und auseinandergeschlagen werden. Zwischen dem Versuchsausbau und dem Ermitteln der Keilausbringungskraft ist es notwendig, die Proben 3 Tage lang an Luft auszulagern. [44, 126] Damit kann der Riss, sofern noch Wasserstoff in der Probe

vorhanden ist, weiterwachsen und muss zur Gesamtrisslänge hinzugerechnet werden. [126]

Des Weiteren muss die Gültigkeit der Probe ermittelt werden und dies ist der Fall wenn folgende Kriterien erfüllt werden [44]:

- Der Riss muss mindestens 2,5 mm lang von der Basis der Chevron-, der EDM-Kerbe bzw. vom Anriss gewachsen sein.
- Die Rissfront muss mindestens 25 mm vom unteren Ende (Ende ohne Schlitz) entfernt sein.
- Die Risse dürfen nicht seitlich von der Kerbe abweichen.
- Die beiden Flächen, die durch das Risswachstum entzweit worden sind, sollen keine Haftstellen vorweisen.
- Eine gewisse Anzahl an seitlichen Kerbrissen, auch „Edge Cracks“ genannt (siehe dazu Kapitel 5.5, 6.2 und 7.1.6), führen zu ungültigen Proben. Die Gesamttiefe der seitlichen Kerbrisse direkt an der Rissfront soll 25 % der Probendicke B_n (Abbildung 4-6) nicht überschreiten. Liegen seitliche Kerbrisse nur vor der Rissfront vor, sollen diese mit nur 25 % ihrer Gesamttiefe miteingerechnet werden und die Summe all dieser soll 100 % von B_n nicht überschreiten. Liegen aber seitliche Kerbrisse vor und an der Rissfront vor, darf die Summe der Tiefen zu 25 % der seitlichen Kerbrisse vor und die gesamte Tiefe der seitlichen Kerbrisse an der Rissfront die 25 % von B_n nicht überschreiten.

Ist die Probe gültig, kann der Spannungsintensitätsfaktor für SSC K_{ISSC} nach Gleichung (13) berechnet werden [44]:

$$K_{ISSC} = \frac{Pa(2\sqrt{3}+2,38h/a)(B/B_n)^{1/\sqrt{3}}}{Bh^{3/2}} \quad (13) [44]$$

P ist die Keilausbringungskraft, a die Risslänge und die übrigen Werte sind geometrische Abmessungen der Probe entsprechend Abbildung 4-6.

Für die Ermittlung des eingebrachten Spannungsintensitätsfaktors $K_{IAPPLIED}$ wird neben der Probengeometrie der Elastizitäts-Modul E und die Anfangsrisslänge a_i benötigt. δ stellt die Armaufweitung dar. Alle weiteren Werte sind wiederum

geometrische Abmessungen entsprechend der Abbildung 4-6. Gleichung (13) führt zum $K_{IAPPLIED}$ -Wert [125]:

$$K_{IAPPLIED} = \frac{\delta E a_i (2\sqrt{3} + 2,38 a_i/h) (B/B_n)^{1/\sqrt{3}}}{h^{3/2} (-9,5168 + 105,71 a_i/h - 20,447 (a_i/h)^2 + 12,054 (a_i/h)^3)} \quad (14) [125]$$

Untersuchungen zeigen jedoch, dass aufgrund der gegebenen Toleranzen in [44] bezüglich Probengeometrie, Armaufweitung und Temperatur Einflüsse auf den K_{ISSC} -Wert bestehen. Deshalb fand eine Überarbeitung der Norm NACE Standard TM0177 statt und ist im Entwurf [125] wiedergegeben. Die zahlreichen Parameter, welche einen Einfluss auf das Testergebnis haben, werden deshalb näher in Kapitel 5 beschrieben.

4.5 ASTM G148

Mit dieser Messmethode ist es möglich, die Wasserstoffaufnahme und die Wasserstoffpermeation in Metallen zu messen und zu vergleichen. Diese Versuchsmethode wurde von Devanathan und Stachursky entwickelt und besteht aus einer Beladungs- und einer Oxidationszelle (Abbildung 4-8). [127]

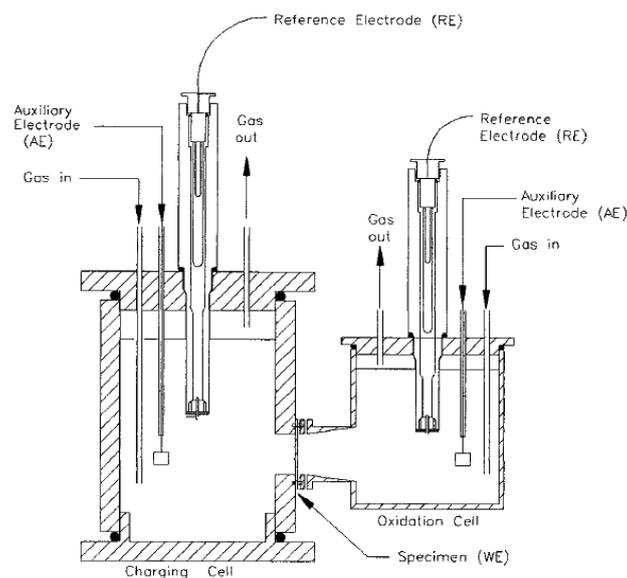


Abbildung 4-7: Permeationszelle nach ASTM G148 [127]

Als Probenformen können Bleche oder Rohre verwendet werden. Bei Blechen mit kreisrunder Lösungskontaktfläche ist wichtig, ein Radius/Dicken-Verhältnis von mindestens 10:1 einzuhalten. Die mechanische Fertigung bezüglich der gewünschten Probengeometrie kann mittels Drahterodieren oder durch Fräsen und Schneiden realisiert werden, wobei letzteres bevorzugt wird. Die Probendicke darf $\pm 5\%$ über die gesamte Fläche abweichen. Die Probenoberflächenrauheit muss mit Schleifpapier der Körnung 600 oder feiner behandelt werden. Auch ein Elektropolieren der Probe ist möglich, es sollte aber bedacht werden, dass damit zusätzlich Wasserstoff in die Probe eingebracht werden kann. Um den Hintergrundstrom während des Messens zu unterdrücken, kann die Oxidationsseite der Probe mit Palladium oder Nickel beschichtet sein. [127]

Die Temperaturen der Lösungen in der Beladungs- und Oxidationszelle sollen gleich sein und maximale Abweichungen von $\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ während des Versuches vorweisen. Die beiden Referenzelektroden sind vor Versuchsbeginn auf $\pm 5\text{ mV}$ abzugleichen. Die Zellen werden über die Probe miteinander verbunden und es soll ein Galvanostat an der Beladungszelle bzw. ein Potentiostat an der Oxidationszelle angeschlossen sein (Abbildung 4-8). Eine 0,1 M NaOH Lösung soll in die Oxidationszelle eingefüllt werden und das Potential auf $+ 300\text{ mV}_{\text{SCE}}$ eingestellt. Der Hintergrundstrom beträgt dann zumeist kleiner $0,1\text{ }\mu\text{A/cm}$. Wenn in der Oxidationszelle ein Steady-State-Bereich erreicht wird, soll auch die zweite Lösung in die Permeationszelle gefüllt werden. Für die Messung der Permeation selbst ist der gesamte Oxidationsstrom gegen die Zeit bis zu einem Steady-State-Bereich aufzunehmen. Eine galvanostatische Beladung empfiehlt sich, um den Wasserstofftransport besser charakterisieren zu können, es kann aber auch potentiostatisch beladen werden. Um zwischen reversiblen und irreversiblen Fällen unterscheiden zu können, kann nach dem Erreichen des Steady-State-Bereiches der Beladungsstrom auf null geschaltet werden um den Wasserstoff aus den reversiblen Fällen austreten zu lassen. Für einen Werkstoff sollten mehrere unterschiedliche Dicken gemessen werden, damit der Einfluss der Probenoberfläche auf die Permeation minimiert werden kann. [127]

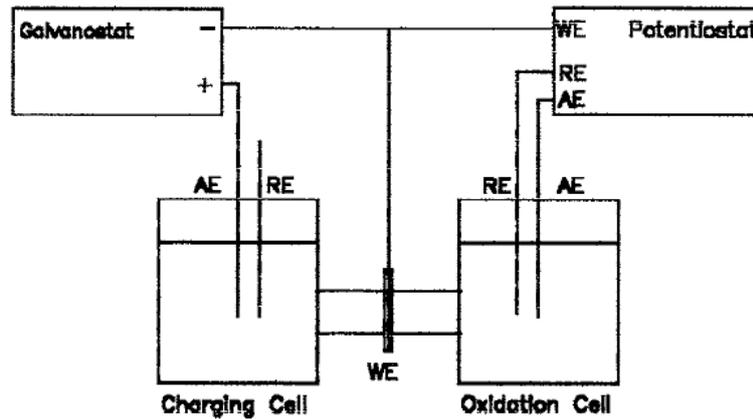


Abbildung 4-8: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung nach ASTM G148 [127]

Der effektive Diffusionskoeffizient kann mit den Methoden nach der Ablaufzeit, der Durchbruchzeit und der Steigung berechnet werden. Erste wird genauer beschrieben, da diese auch in dieser Arbeit ihre Anwendung fand (siehe dazu Kapitel 6.3 und 7.2.1.6). Zuerst wird aus der aufgenommenen Messkurve derjenige Zeitwert t_{lag} entnommen, an welcher der Stromwert 63 % $J(t)$ des Stromwertes im Steady-State-Bereich J_{ss} vorweist (Gleichung (15)) [127].

$$J(t)/J_{ss} = 0,63 \quad (15) [127]$$

Der effektive Diffusionskoeffizient wird aus Gleichung (16) berechnet, wobei L die Probendicke darstellt [127]:

$$D_{eff} = \frac{L^2}{6t_{lag}} \quad (16) [127]$$

5. Einflussgrößen auf die Prüfmethode nach NACE Standard TM0177 Methode D

5.1 Anfangsriszlänge

Die Anfangsriszlänge a_i fließt in die Berechnung des eingebrachten Spannungsintensitätsfaktor $K_{IAPPLIED}$ ein und zeigt einen Einfluss auf den erhaltenen K_{ISSC} -Wert. Aufgrund der erlaubten Geometrietoleranzen in [44] ist eine gewisse Bandbreite der Anfangsriszlänge möglich. Eine abnehmende Anfangsriszlänge und zunehmende Armaufweitung führen zu einem erhöhten $K_{IAPPLIED}$ und in weiterer Folge auch zu einem erhöhten K_{ISSC} -Wert. [128, 129] Dies konnte mitunter aus Untersuchungen bei einem Stahl (0,24 % C, 1 % Cr, 0,7 % Mo, 0,025 % Nb, 0,0016 % B, 0,016 % Ti) mit einer Mindeststreckgrenze von 758 MPa (110 ksi) belegt werden. Die Gruppe 2 in Abbildung 5-1 stellt untersuchte Proben mit unterschiedlicher Anfangsriszlänge mit einer Chevron-Kerbe dar. [128]

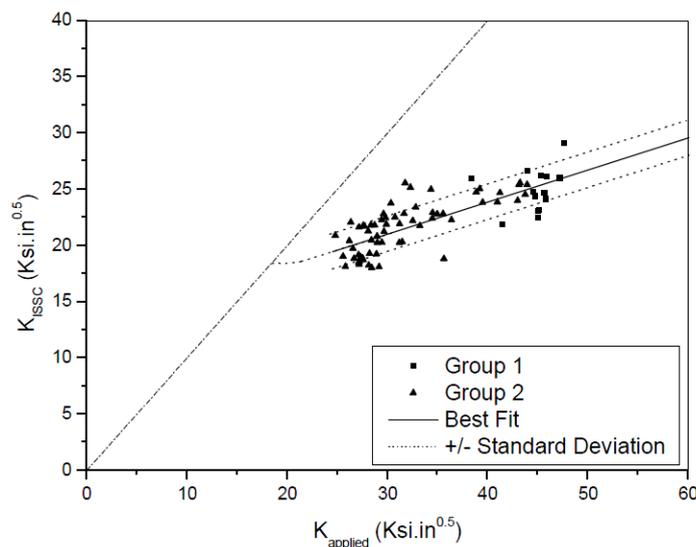
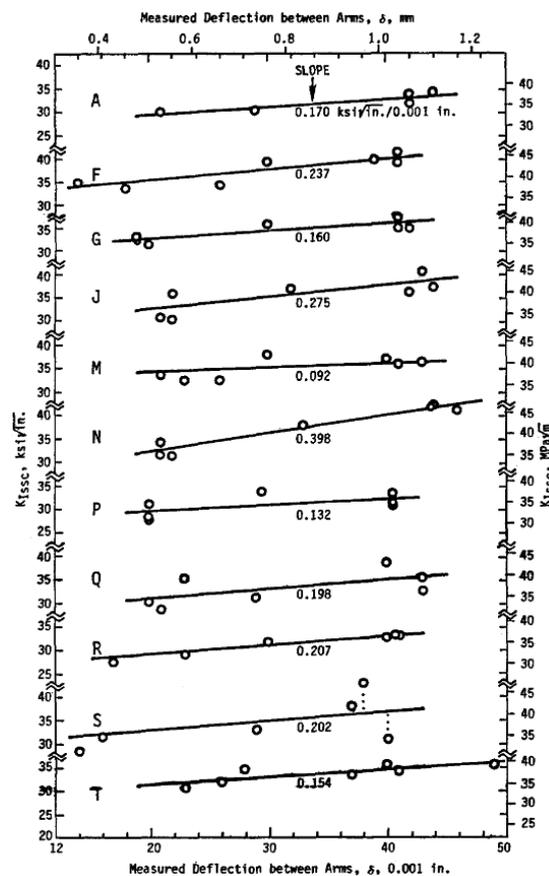


Abbildung 5-1: Einfluss des $K_{IAPPLIED}$ auf den K_{ISSC} -Wert (C110, Raumtemperatur, NACE Standard TM0177 Lösung A) [129]

NACE Standard TM0177 [125] der erlaubte Bereich für jede Güte etwas eingeschränkt. Untersuchungen zeigen, dass die Art der Keileinbringung durch langsames oder schnelles Eindrücken mittels Schraubstock oder durch eine Armaufweitung mit einer Ziehmaschine keinen großen Einfluss auf die resultierende Armaufweitung und im weiteren Sinne auf das Testergebnis hat. Wichtig ist es, die Armaufweitung exakt abzumessen, was mit messtechnischen Schwierigkeiten verbunden ist. Untersuchungen zeigten auch, dass mit einer Erhöhung der Armaufweitung von 0,1 mm der K_{ISSC} -Wert um 0,88 bis 2,30 MPa \sqrt{m} zunimmt. Abbildung 5-3 zeigt deutlich die Zunahme des K_{ISSC} -Wertes aufgrund der zunehmenden Armaufweitung. Der erhöhte K_{ISSC} -Wert aufgrund der erhöhten Armaufweitung resultiert aus der mit der Armaufweitung verbundenen zunehmenden Verfestigung an der Risspitze. Die Rissfortschrittsgeschwindigkeit ist stets die Gleiche, der Startpunkt wird aber aufgrund der Verfestigung mit zunehmender Armaufweitung verzögert. Ein Finite-Elemente-Modell zeigt jedoch auch, dass mit zunehmender Armaufweitung eine erhöhte Wasserstoffkonzentration an der Risspitze vorzufinden ist. [115, 128, 129, 133-138]

Abbildung 5-3: Einfluss der Armaufweitung auf den K_{ISSC} -Wert [134]

5.3 Keilausbringungskraft

Die Messung der benötigten Kraft für die Keilausbringung bzw. an der der Keil von der Probe durch das Aufweiten der Arme gelöst wird, erfolgt mit einer Ziehmaschine und Kraft-Weg-Diagramme werden dabei aufgezeichnet. Mit erhöhter Risslänge, verursacht durch SSC, sinkt die benötigte Kraft für die Keilausbringung (Abbildung 5-4) sowie der K_{ISSC} -Wert. [128, 133, 136, 139]

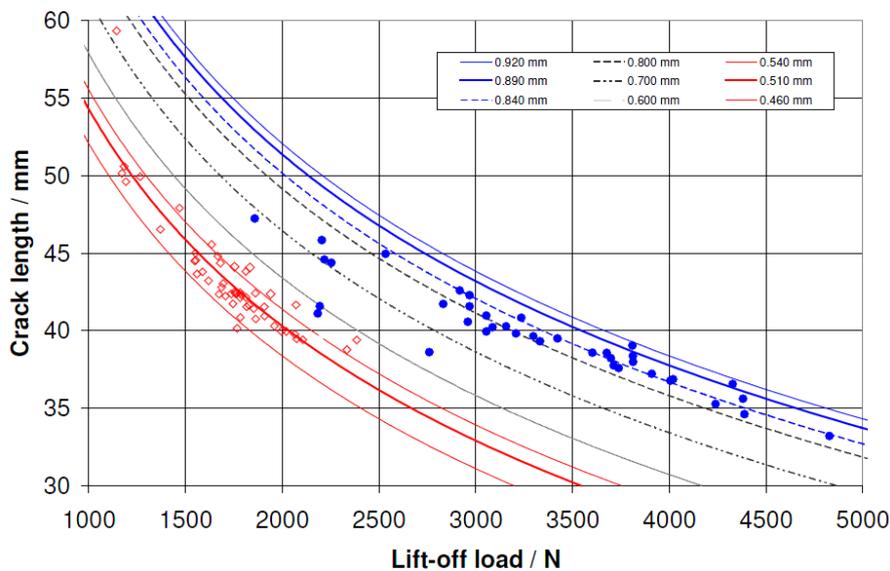


Abbildung 5-4: Einfluss der Risslänge auf die Keilausbringungskraft [139]

Aufgrund einer teilweise etwas ungenauen Darstellung des aufgenommenen Kraft-Weg-Diagrammes durch die Ziehmaschine können beim Ablesen Abweichungen von der tatsächlichen Keilausbringungskraft entstehen. Untersuchungen zufolge können Abweichungen von 10 bis 50 % von der errechneten Kraft entstehen. [140] Der Keil selbst verbindet sich mit der Probe aufgrund von Korrosion (Korrosionsprodukte) während des Versuches bzw. beim Einbringen kann sich der Keil mit der Probe aufgrund der gegenwirkenden Druckkräfte auch verreiben. Diese beiden Faktoren fließen bei der Messung mit der Ziehmaschine ein und können vom tatsächlichen Wert 1 bis 5 % abweichen. [130]

5.4 Kerbgeometrie und Probengröße

5.4.1 Gegenüberstellung der Chevron- und EDM-Kerbe

Die beiden möglichen Kerbspitzen unterscheiden sich nicht nur in ihrer Form, sondern auch in der Herstellungsweise. Die längsgerichtete Kerbform mit ihrer festgelegten Kerbtiefe verhindert ein seitliches Abweichen des Risses. Die Kerbspitze in Form der Chevron- und EDM-Kerbe soll den Rissfortschritt erleichtern. Die Chevron-Kerbe entsteht durch einen Fräsvorgang, die EDM-Kerbe hingegen durch Drahterodieren. Aufgrund dieser unterschiedlichen Herstellung, könnten an der Risspitze auch lokale Differenzen bezüglich mechanischer Eigenschaften herrschen. Bei der gefrästen Chevron-Kerbe kann dort im Gegensatz zu der EDM-Kerbe eine höhere Kaltverfestigung vorliegen. Der Einfluss der Kerbart wurde in dieser Arbeit untersucht und ist in den Kapiteln 6.2 und 7.1.4 dargestellt. In [44] wird der Radius des Fräasers zur Erzeugung der Chevron-Kerbe mit einer hohen Toleranz von ± 13 mm angegeben. Untersuchungen zufolge können höhere K_{ISSC} -Werte durch die Verwendung größerer Radien erzielt werden. Die anderen Geometrietoleranzen der Probenbreite und -dicke fließen auch in die Berechnung des K_{ISSC} -Wertes ein, zeigen aber keinen großen Einfluss auf das Messergebnis. Des Weiteren gilt, dass nach der NACE Standard TM0177 [44] die Chevron-Kerbe eine etwas kürzere Anfangsrisslänge als die EDM-Kerbe vorweist (Abbildung 5-5). Wie bereits zuvor erwähnt, führt eine kürzere Anfangsrisslänge zu höheren K_{ISSC} -Werten. In dieser Arbeit wurde auch der Einfluss der Anfangsrisslänge näher untersucht und ist in den Kapiteln 6.2 und 7.1.2 beschrieben. [44, 115, 141]

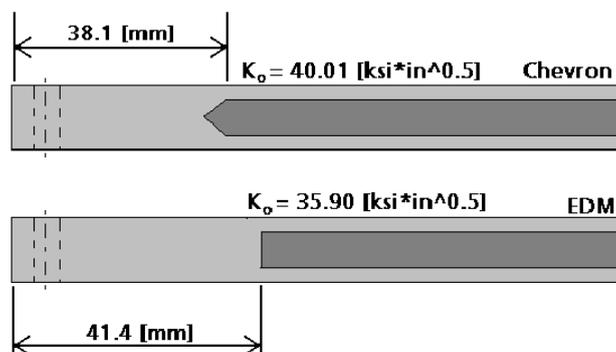


Abbildung 5-5: Gegenüberstellung der Chevron- und EDM-Kerbe [128]

5.4.2 Kerbspitze mit Schwingungsanriss

Damit ein Rissfortschritt bei Werkstoffen mit niedriger Streckgrenze bzw. bei milderer Prüfbedingung erleichtert wird, ist es erlaubt, einen Anriss in die Kerbspitze einzubringen. Damit wird die Anfangsrislänge verlängert, was tendenziell zu niedrigeren K_{ISSC} -Werten führt. [44]

Für eine C110 Güte ist kein Anriss nötig. Untersuchungen von Proben mit einem Anriss weisen im Gegensatz zu Proben ohne Anriss eine erhöhte Anzahl an ungültigen Proben auf. [139] Weitere Untersuchungen [115, 134, 136] bestätigen, dass Proben mit einem Anriss aufgrund der verlängerten Anfangsrislänge zu niedrigeren K_{ISSC} -Werten führen. Einzelne Untersuchungen zeigen aber auch Gegenteiliges [141].

5.4.3 Subprobengröße

Hat ein Rohr eine zu geringe Wandstärke, um daraus Proben mit Standardgröße fertigen zu können, ist es möglich Proben mit Untermaß anzufertigen. Die Proben mit Untermaß weisen aber im Gegensatz zu den Proben im Standardmaß tendenziell 20 % geringere K_{ISSC} -Werte auf. [4, 114, 115, 142]

Die Rislänge der Proben mit Untermaß fällt länger aus und verursacht demnach niedrigere K_{ISSC} -Werte. Aufgrund der kleineren Probenbreite wird eine hohe Wasserstoffkonzentration schneller erreicht und verursacht ein schnelleres Risswachstum am Anfang des Versuches. Im Vergleich zu Standardproben ist dieser Effekt aber bei einer verlängerten Versuchsdauer zu vernachlässigen. [129, 133, 143] Die endgültige Rislänge wird bei Proben mit Untermaß bereits bei einer Versuchsdauer von 80 Stunden erreicht. Bei Standardmaßproben hingegen wird eine Versuchsdauer von zwei Wochen benötigt, damit eine endgültige Rislänge erlangt werden kann. [128, 133, 142]

5.5 Seitliche Kerbrisse

Seitliche Kerbrisse entstehen vorzugsweise an Seigerungszeilen in der Mittelebene der längsgeführten Kerbe und vor der Rissebene, welche während des Versuches entsteht. Die Anzahl an seitlichen Kerbrissen wächst mit zunehmender Härte und

Streckgrenze des zu untersuchenden Werkstoffes. Eine zunehmende Anzahl dieser seitlichen Kerbrisse verursacht erhöhte K_{ISSC} -Werte und führt zur Ungültigkeit der Probe. Bei Anwesenheit von seitlichen Kerbrissen erlangt die Lösung höhere pH-Werte und durch die Metallbrücken zwischen der Rissfront und der seitlichen Kerbrisse wird das Risswachstum verzögert bzw. aufgehalten. Seitliche Kerbrisse an der Rissfläche sind nach dem Aufschlagen der Probe in Abbildung 5-6, unten sichtbar. Aufgrund der seitlichen Kerbrisse ist die Risslänge verkürzt (Abbildung 5-6, Pfeile), wodurch höhere K_{ISSC} -Werte erzielt werden. [144]

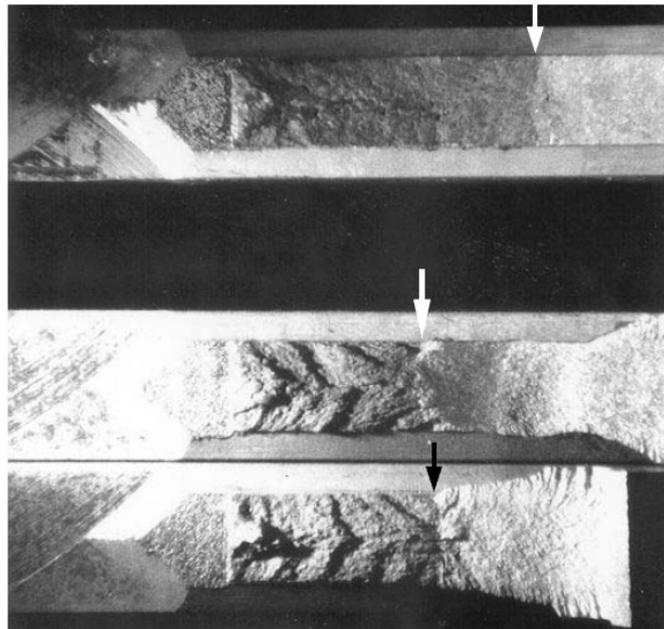


Abbildung 5-6: Darstellung seitlicher Kerbrisse [144]

6. Experimentelle Untersuchungen

6.1 Untersuchte Werkstoffe

6.1.1 Werkstoff T95

Ein Rohr mit einem Außendurchmesser von 101,60 mm und einer Wandstärke von 14,85 mm wurde im gewalzten Zustand in der voestalpine Tubulars GmbH & Co KG hergestellt und wärmebehandelt. Die Schmelzmetallurgie vor der Rohrherstellung wurde im Werk der voestalpine Stahl Donawitz GmbH & Co KG durchgeführt. Dabei wurden die Prozessschritte nach dem LD-Verfahren, anschließender Sekundärmetallurgie und dem Strangguss in der angeführten Reihenfolge durchwandert [145]. Die chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 6-1 enthalten.

Tabelle 6-1: Chemische Zusammensetzung des T95 (Angaben in Gew.-%)

Güte	C	Si	Mn	P	S	Cr
T95	0,2998	0,2694	0,4835	0,0091	0,0031	0,8893

Güte	Ni	Cu	Al	N	Mo	Ca
T95	0,0367	0,0155	0,0324	0,0053	0,4511	-

Güte	Nb	V	Ti	B
T95	0,0020	0,0652	0,0023	0,0002

Die Knüppel mit einem Durchmesser von 230 mm der voestalpine Stahl Donawitz GmbH & Co KG werden im Drehherdofen der voestalpine Tubulars GmbH & Co KG auf eine Walztemperatur von 1280 °C erwärmt. Die anschließenden Herstellschritte seitens voestalpine Tubulars GmbH & Co KG sind in Abbildung 6-1 dargestellt [146].

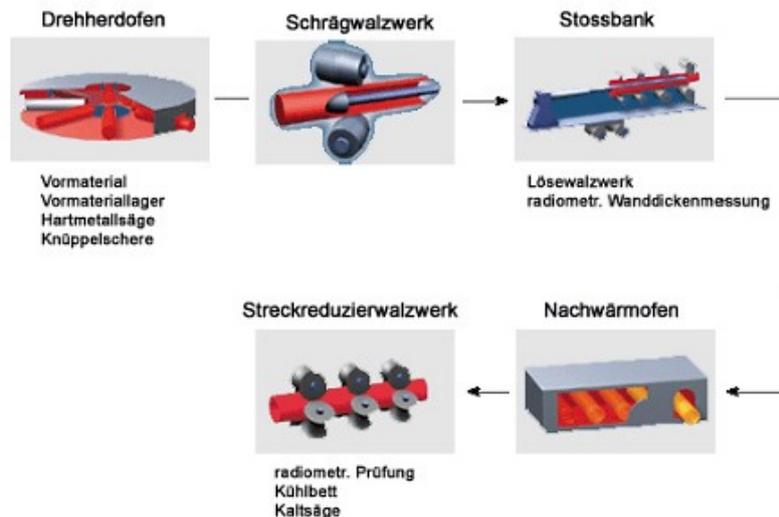


Abbildung 6-1: Darstellung des Walzschritte zur Herstellung eines Rohres in der voestalpine Tubulars GmbH & Co KG [146]

Aus dem gewalzten und nicht wärmebehandeltem Rohr wurden am Christian Doppler Labor für Örtliche Korrosion-Montanuniversität Leoben 300 mm lange Rohrsegmente abgeschnitten, welche im nächsten Schritt in Längsrichtung halbiert wurden. Diese halbkreisförmigen und 300 mm langen Rohrabschnitte wurden zweimal vergütet. Das Härten erfolgte bei 880 °C für 60 min und anschließendem Abschrecken in Wasser und das Anlassen bei 710 °C für 85 min und einem Abkühlen an Luft. Die daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften sind in Tabelle 6-2 wiedergegeben.

Tabelle 6-2: Mechanische Eigenschaften des T95

Güte	$R_{t0,5}$ [MPa]	R_m [MPa]	A_t [MPa]	Härte [HRC]
T95	692	818	17,0	24,5 ± 0,6

Das aus der Wärmebehandlung erlangte Gefüge entspricht einem angelassenen Martensit und ist in Abbildung 6-2 dargestellt. Der Querschliff wurde nach der Bechet-Beaujard Methode geätzt.

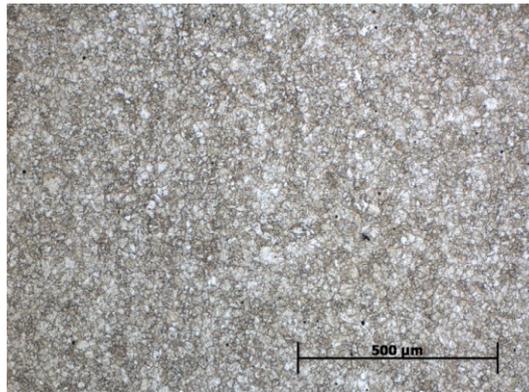


Abbildung 6-2: Darstellung des Gefüges des T95

6.1.2 Werkstoff C110

6.1.2.1 Laborserien

Im Zuge dieser Versuchsreihen wurden zweimal sechs Legierungen und eine zusätzliche Legierung mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung untersucht. Zur besseren Unterscheidung werden diese in Laborserie 1, 2 und 3, kurz L1, L2 und L3, unterteilt. Allgemein gilt, dass jede Legierung mittels Blockguss zu 130 kg Blöcken vergossen und anschließend im Labor zu Platten verwalzt wurde. Die Umformgrade im Labor sollten den in der Industrie erzielten möglichst nahe kommen. Nach dem Walzvorgang hatten die Platten Abmessungen von etwa 1200 mm × 170 mm × 30 mm (L × B × H). Anschließend wurde jede Legierungsplatte in drei Teile mit einer jeweiligen Länge von etwa 400 mm unterteilt (Abbildung 6-3).



Abbildung 6-3: Darstellung der Versuchschargen mit den Abmessungen 400 mm × 170 mm × 30mm (L × B × H)

6.1.2.2 Industriererien

In dieser Arbeit wurden auch zwei Industriechargen I1 und I2 auf ihre Beständigkeit gegenüber SSC geprüft. Die Herstellungsrouten entsprechen den bereits beschriebenen Prozessen aus Kapitel 6.1.1. Im Unterschied dazu fand aber auch die Wärmebehandlung entsprechend Abbildung 6-4 in der voestalpine Tubulars GmbH & Co KG statt.

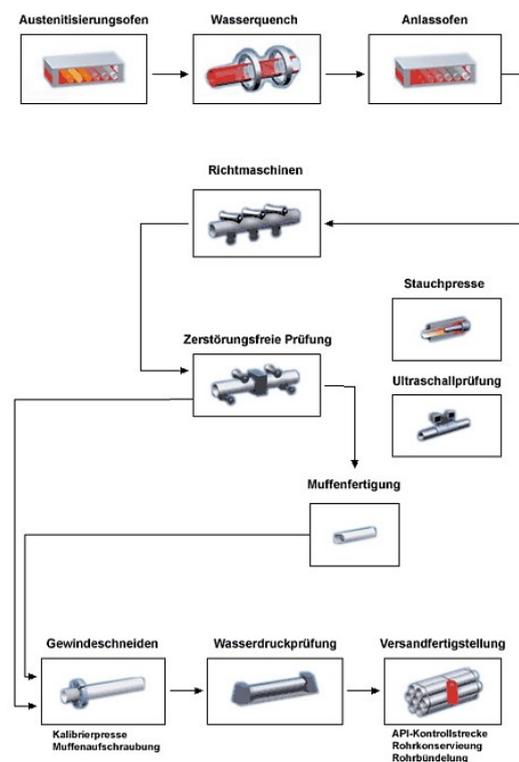


Abbildung 6-4: Darstellung der Wärmebehandlung nach der Rohrherstellung in der voestalpine Tubulars GmbH & Co KG [146]

Die folgende Abbildung 6-5 zeigt eine detaillierte Darstellung der Wärmebehandlung der voestalpine Tubulars GmbH & Co KG. Es wurden zwei Serien untersucht und jede Serie beinhaltet eine Legierung mit vier unterschiedlichen Wärmebehandlungsmethoden. Einmal wurde mit und einmal ohne Luppenumlaufkühlung wärmebehandelt und bei jeder Variante wurde mit hohen bzw. niedrigen Temperaturen austenitisiert. Die chemische Zusammensetzung der Industrierie 1 (I1) entspricht der Legierung 1 der Laborserie 1 und jene der Industrierie 2 entspricht der Legierung 7 der Laborserie 3. Bei der Luppenumlaufkühlung wird die Luppe nach dem Walzen von ca. 880 °C auf ca.

760 °C abgekühlt. Dabei wird eine vollständige Umwandlung im α -Gebiet erzielt, die mit einer Kornfeinung einher geht.

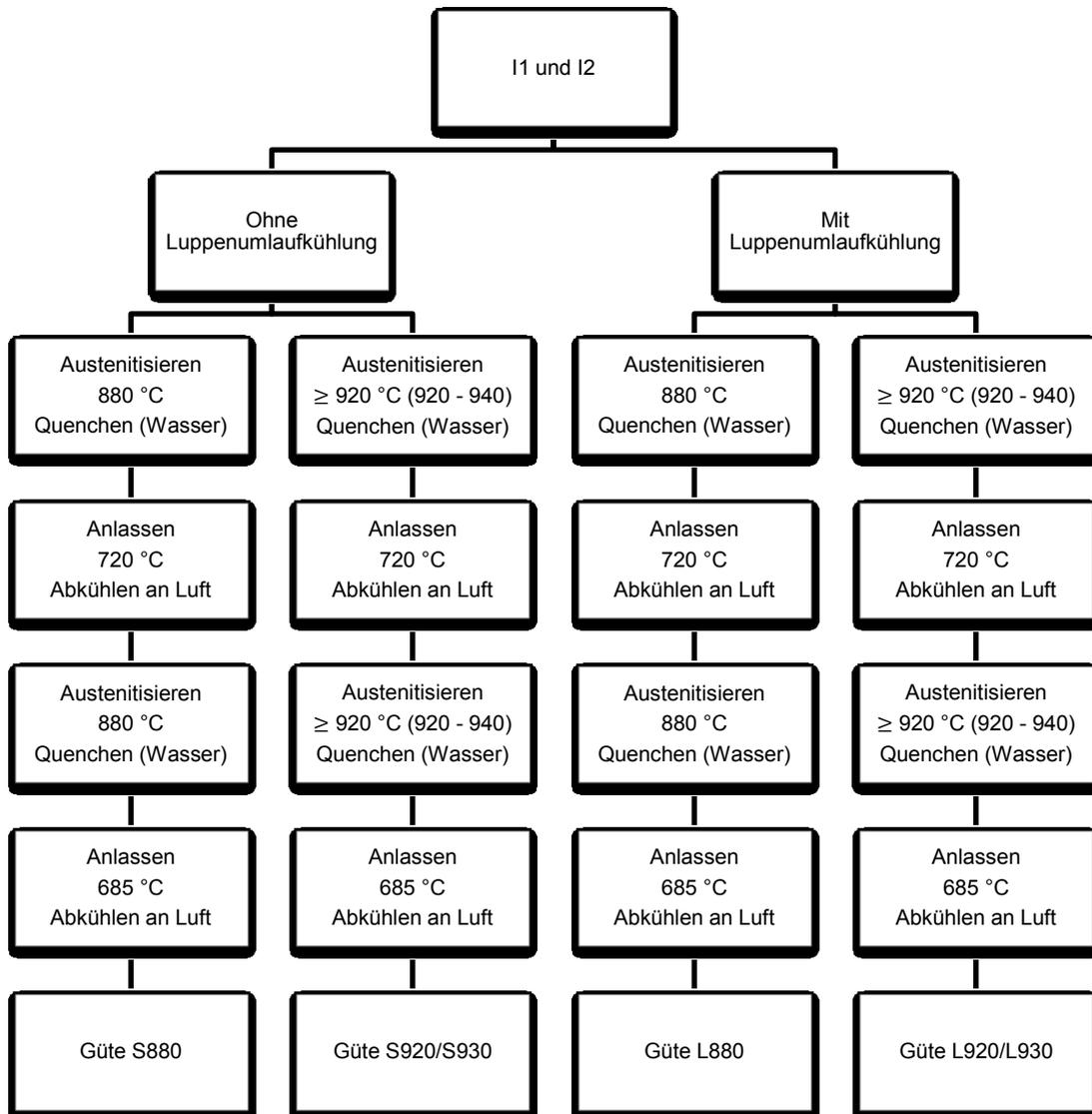


Abbildung 6-5: Detaillierte Darstellung der Wärmebehandlung nach der Rohrherstellung in der voestalpine Tubulars GmbH & Co KG

6.1.2.3 Fremdprobe

Eine Fremdprobe der Güte C110 wurde auf ihre chemische Zusammensetzung und Gefüge untersucht. Sie wird mit dem Kürzel F1 bezeichnet.

6.1.2.4 Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung der Legierungen aller Labor- und Industrierien sind in Tabelle 6-3 angeführt. Die Legierungen entsprechen stets einer modifizierten AISI 4130 Güte.

Tabelle 6-3: Chemische Zusammensetzung aller Legierungen aller Labor- und Industrierien der Güte C110 (Angaben in Gew.-%, siehe auch auf nächster Seite)

Serie	Leg. Nr.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
L1	1	0,30	0,30	0,42	0,0057	0,0017	0,95	0,016	0,79
	2	0,30	0,29	0,41	0,0042	0,0018	0,93	0,016	0,80
	3	0,30	0,30	0,42	0,0061	0,0016	0,94	0,017	0,78
	4	0,30	0,32	0,41	0,0046	0,0016	0,92	0,015	0,77
	5	0,30	0,32	0,42	0,0060	0,0014	0,94	0,018	0,78
	6	0,30	0,32	0,42	0,0061	0,0014	0,93	0,019	0,79
L2	1	0,29	0,27	0,40	0,0062	0,0044	0,91	0,009	0,78
	2	0,28	0,27	0,41	0,0051	0,0030	0,92	0,012	0,77
	3	0,30	0,28	0,40	0,0053	0,0040	0,89	0,010	0,78
	4	0,29	0,29	0,41	0,0071	0,0026	0,94	0,012	0,77
	5	0,30	0,29	0,40	0,0068	0,0034	0,90	0,010	0,78
	6	0,30	0,28	0,40	0,0061	0,0022	0,90	0,012	0,77
L3	7	0,27	0,36	0,43	0,0056	0,0042	0,97	0,013	0,81
I1	S880								
	S920								
	S880	0,30	0,25	0,34	0,0056	0,0003	0,95	0,032	0,78
	S920								
I2	S880								
	S930								
	S880	0,29	0,23	0,34	0,0072	0,0020	0,95	0,028	0,78
	S930								
F3	1	0,33	0,22	0,45	0,0060	0,0048	1,01	0,018	0,78

Tabelle 6-3 fortlaufend: Chemische Zusammensetzung aller Legierungen aller Labor- und Industrierien der Güte C110 (Angaben in Gew.-%)

Serie	Leg. Nr.	Cu	Al	Ca	N	Nb	V	Ti	B
L1	1	0,018	0,044	0,0010	0,0107	0,032	0,001	0,001	0,0005
	2	0,018	0,039	0,0010	0,0094	< 0,002	0,094	0,001	0,0005
	3	0,018	0,045	0,0015	0,0109	0,032	0,001	0,039	0,0022
	4	0,018	0,039	0,0015	0,0104	< 0,002	0,095	0,032	0,0021
	5	0,019	0,043	0,0019	0,0107	0,032	0,097	0,032	0,0021
	6	0,018	0,042	0,0019	0,0088	0,052	0,040	0,031	0,0019
L2	1	0,021	0,058	0,0012	0,0087	0,032	0,002	0,001	0,0003
	2	0,020	0,052	0,0020	0,0098	< 0,002	0,090	0,002	0,0004
	3	0,020	0,059	0,0018	0,0108	0,032	0,004	0,039	0,0020
	4	0,021	0,047	0,0022	0,0103	< 0,002	0,092	0,033	0,0020
	5	0,022	0,056	0,0022	0,0098	0,032	0,086	0,037	0,0021
	6	0,020	0,056	0,0020	0,0100	0,054	0,045	0,038	0,0020
L3	7	0,022	0,039	0,0016	0,0051	0,047	0,037	0,014	0,0020
I1	S880								
	S920								
	S880	0,024	0,056	0,0013	0,0085	0,033	0,003	0,003	0,0002
	S920								
I2	S880								
	S930								
	S880	0,028	0,050	0,0015	0,0079	0,029	0,027	0,011	0,0021
	S930								
F1	1	0,035	0,031	-	-	0,051	0,008	0,036	0,0017

6.1.2.5 Wärmebehandlung

Nach dem Walzvorgang wurden die Platten der sechs Legierungen der Laborserie 1 in einem Laborofen zweimal vergütet. Dafür ist in Tabelle 6-4 die Härtetemperatur und -dauer sowie die Anlasstemperatur und -dauer angeführt. Die Platten einzelner Legierungen wurden anschließend nochmals ein bis drei Mal angelassen um die

gewünschten mechanischen Eigenschaften zu erhalten. Abgeschreckt wurde stets mit Wasser und nach dem Anlassen wurde die Platten an Luft abgekühlt.

Tabelle 6-4: Wärmebehandlung der sechs Legierungen der Laborserie 1 der Güte C110

Leg. Nr.	Härten	Anlassen	1. Anlassen	2. Anlassen	3. Anlassen
1	880 °C, 26 min	690 °C, 63 min	700 °C, 30 min	-	-
2	880 °C, 26 min	690 °C, 63 min	700 °C, 30 min	-	-
3	880 °C, 26 min	690 °C, 63 min	700 °C, 30 min	-	-
4	880 °C, 26 min	690 °C, 63 min	-	-	-
5	880 °C, 26 min	690 °C, 63 min	700 °C, 30 min	700 °C, 20 min	700 °C, 10 min
6	880 °C, 26 min	690 °C, 63 min	700 °C, 30 min	700 °C, 20 min	-

Bei der Laborserie 2 und 3 wurde eine optimierte Wärmebehandlung durchgeführt. Deshalb fand ein nur zweimaliges Vergüten statt. Die Härte- bzw. Anlasstemperatur sowie Dauer sind in Tabelle 6-5 wiedergegeben. Abgeschreckt wurde wiederum mit Wasser und nach dem Anlassen wurden die Platten an der Luft abgekühlt. Die Wärmebehandlung der Industrierien ist in Abbildung 6-5 wiedergegeben.

Tabelle 6-5: Wärmebehandlung Laborserien 2 und 3 der Güte C110

Serie	Leg. Nr.	1. Härten	1. Anlassen	2. Härten	2. Anlassen
L2	1	920 °C, 56 min	700 °C, 50 min	920 °C, 56 min	700 °C, 60 min
	2	920 °C, 56 min	700 °C, 125 min	920 °C, 56 min	700 °C, 110 min
	3	920 °C, 56 min	700 °C, 50 min	920 °C, 56 min	700 °C, 50 min
	4	920 °C, 56 min	700 °C, 95 min	920 °C, 56 min	700 °C, 135 min
	5	920 °C, 56 min	700 °C, 50 min	920 °C, 56 min	700 °C, 50 min
	6	920 °C, 56 min	700 °C, 110 min	920 °C, 56 min	700 °C, 90 min
L3	7	880 °C, 80 min	700 °C, 120 min	880 °C, 80 min	680 °C, 120 min

6.1.2.6 Mechanische Eigenschaften

Mit Hilfe der zuvor erwähnten Wärmebehandlung konnten die in Tabelle 6-6 angeführten mechanischen Eigenschaften für die Legierungen der Labor- und Industrierien eingestellt werden. Wichtig zu erwähnen ist hierbei, dass die Platten der Legierung 2 und 6 der Laborserie 2 und die Rohrabschnitte L920 der

Industrieserie 1 eine etwas geringere Streckgrenze als die geforderten 758 MPa vorweisen. Daher entsprechen diese drei Legierungen keine C110 Güten, obwohl sie nachfolgend vereinfacht als solche bezeichnet werden. Der Zustand L880 der Industrieserie 2 zeigte nur eine gültige Methode D-Probe und weist deshalb eine Abweichung von $\pm 0,0$ HRC auf. Die Fremdprobe weist eine Härte von etwa 26 HRC auf.

Tabelle 6-6: Mechanische Eigenschaften der sechs Legierungen der Versuchsserie 1 mit einer Mindeststreckgrenze von 758,3 MPa (110 ksi)

Serie	Leg. Nr.	$R_{t0,7}$ [MPa]	R_m [MPa]	A_t [%]	Härte [HRC]
L1	1	792	849	18,2	25,5 \pm 0,5
	2	788	855	22,3	28,4 \pm 0,8
	3	786	871	18,2	26,7 \pm 0,8
	4	784	879	16,5	28,8 \pm 0,9
	5	789	848	19,6	26,1 \pm 0,2
	6	782	857	18,0	25,6 \pm 0,4
L2	1	781	845	18,5	26,0 \pm 0,4
	2	737	821	20,3	26,3 \pm 0,4
	3	787	883	18,1	26,4 \pm 0,5
	4	791	888	19,7	24,9 \pm 0,4
	5	790	870	17,4	25,9 \pm 0,5
	6	736	826	18,6	26,0 \pm 0,6
L3	7	776	865	19,3	27,9 \pm 0,8
I1	S880	761	860	24,2	27,6 \pm 0,4
	S920	765	859	21,9	27,6 \pm 0,6
	S880	766	863	22,7	27,2 \pm 0,3
	S920	750	847	23,7	26,9 \pm 0,4
I2	S880	776	872	24,9	29,2 \pm 0,1
	S930	774	879	24,1	28,8 \pm 0,5
	S880	778	886	26,8	29,1 \pm 0,0
	S930	772	830	25,2	29,6 \pm 0,4

6.1.2.7 Gefüge

Das Gefüge der sechs Legierungen der Laborserie 1 besteht aus als angelassenen Martensit. Abbildung 6-6 zeigt das Gefüge der sechs Legierungen der Serie 1 in 500facher Vergrößerung und deren Korngrößen. Alle Schlitte wurden nach der Bechet-Beaujard Methode geätzt.



L1, Leg. Nr. 1, KG 15 µm



L1, Leg. Nr. 2, KG 15 µm



L1, Leg. Nr. 3, KG 20 µm



L1, Leg. Nr. 4, KG 20 µm



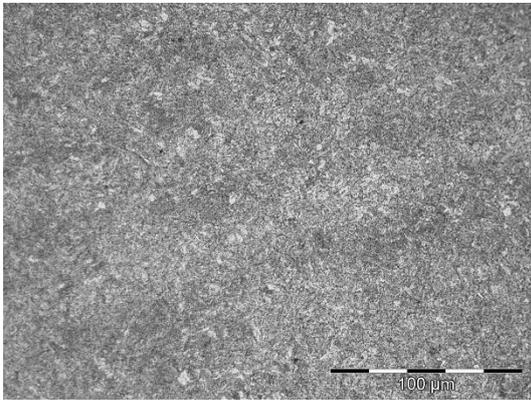
L1, Leg. Nr. 5, KG 10 µm



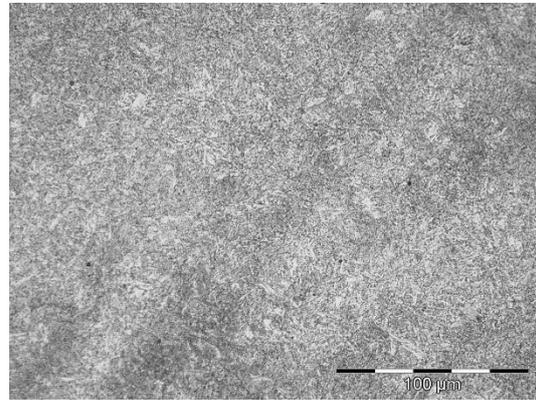
L1, Leg. Nr. 6, KG 15 µm

Abbildung 6-6: Darstellung der Gefüge der sechs Legierungen der Laborserie 1 der Güte C110 (KG ... Korngröße)

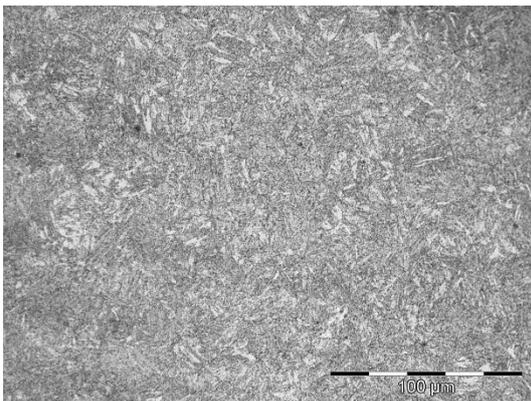
Die Gefüge der sechs Legierungen der Serie 2 weisen alle einen angelassenen Martensit auf. Bilder der Gefüge in 500facher Vergrößerung der einzelnen Legierungen und Angaben bezüglich der Korngröße sind in Abbildung 6-7 wiedergegeben.



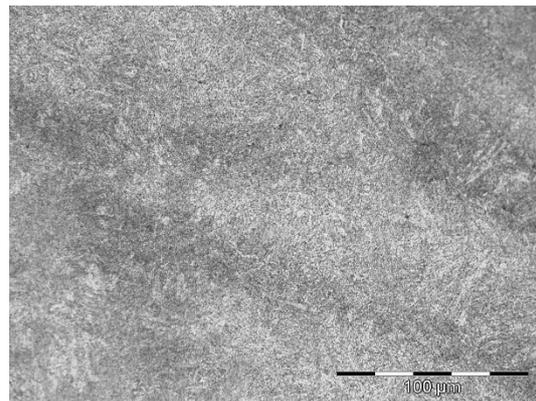
L2, Leg. Nr. 1, KG $6,87 \pm 2,29 \mu\text{m}$



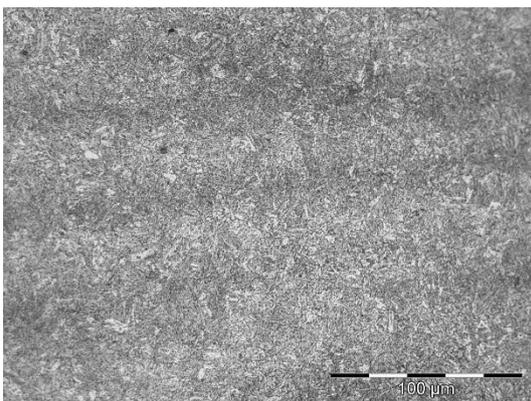
L2, Leg. Nr. 2, KG $7,76 \pm 2,62 \mu\text{m}$



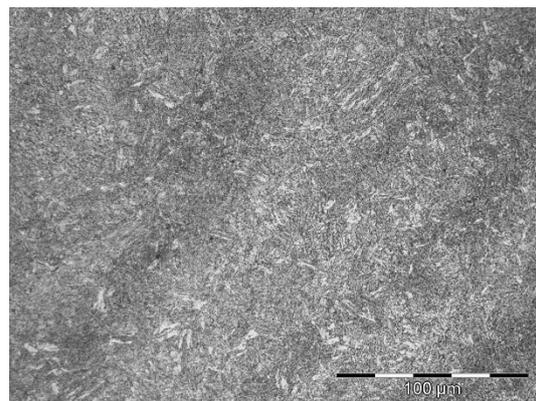
L2, Leg. Nr. 3, KG $7,38 \pm 2,69 \mu\text{m}$



L2, Leg. Nr. 4, KG $7,26 \pm 2,80 \mu\text{m}$



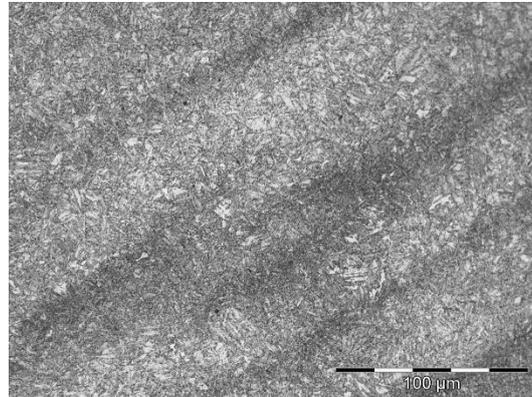
L2, Leg. Nr. 5, KG $7,58 \pm 2,55 \mu\text{m}$



L2, Leg. Nr. 6, KG $6,92 \pm 2,73 \mu\text{m}$

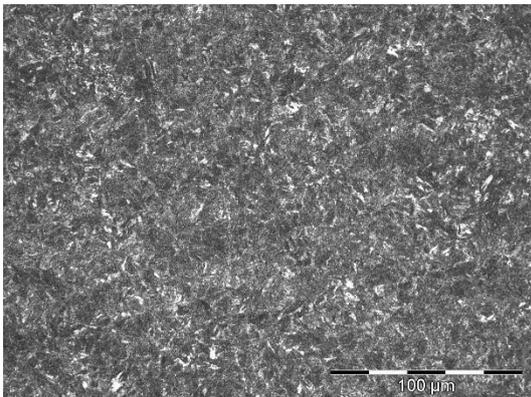
Abbildung 6-7: Darstellung der Gefüge der sechs Legierungen der Laborserie 2 der Güte C110 (KG ... Korngröße)

Das Gefüge der Legierung 7 der Laborserie 3 entspricht wiederum einem angelassenen Martensit und ist in Abbildung 6-8 in 500facher Vergrößerung abgebildet.

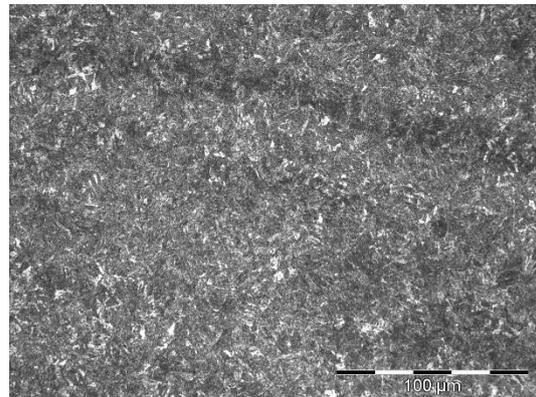


L3, Leg. Nr. 7, KG $6,39 \pm 2,26 \mu\text{m}$

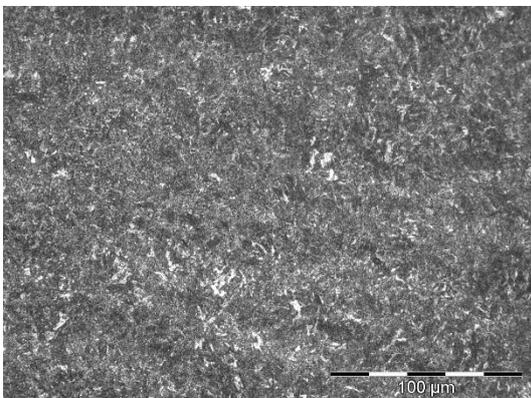
Abbildung 6-8: Darstellung des Gefüge der Legierung 7 der Laborserie 3 der Güte C110 (KG ... Korngröße)



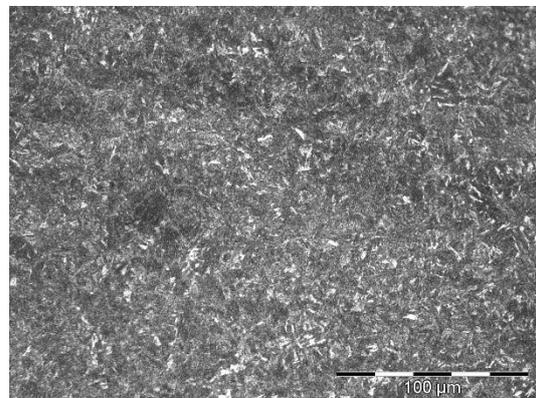
I2, Leg. Nr. S880, KG $7,07 \pm 3,99 \mu\text{m}$



I2, Leg. Nr. S920, KG $5,82 \pm 3,73 \mu\text{m}$



I2, Leg. Nr. L880, KG $6,39 \pm 3,48 \mu\text{m}$

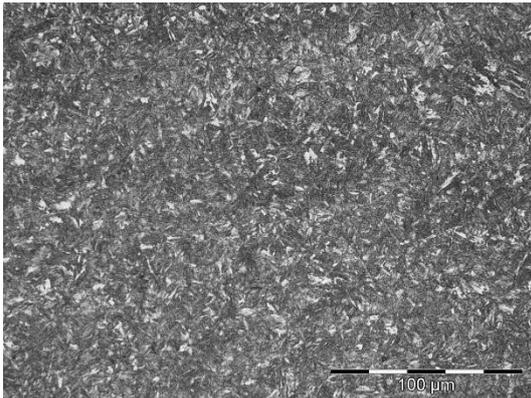


I2, Leg. Nr. KG $6,81 \pm 3,51 \mu\text{m}$

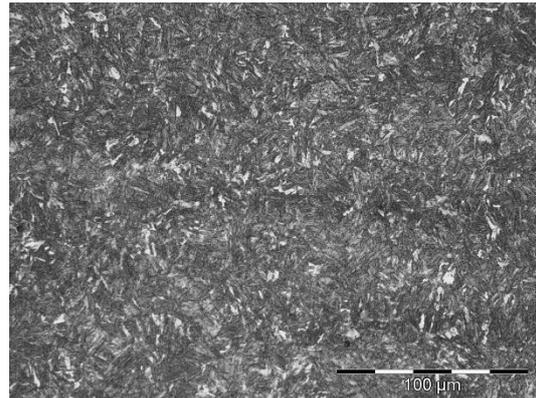
Abbildung 6-9: Darstellung des Gefüge der Industrieserie 1 der Güte C110 (KG ... Korngröße)

Die Gefügebilder der 4 unterschiedlichen wärmebehandelten Zustände der Industrieserie 1 zeigen stets einen angelassenen Martensit in 500 facher Vergrößerung (Abbildung 6-9).

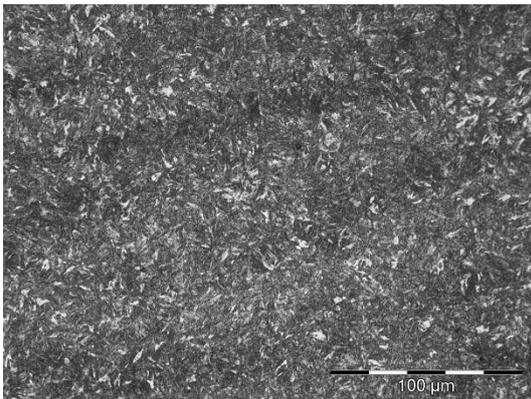
Das Gefüge aus angelassenem Martensit ist bei allen vier Wärmebehandlungen der Industrieserie 2 in Abbildung 6-10 gezeigt.



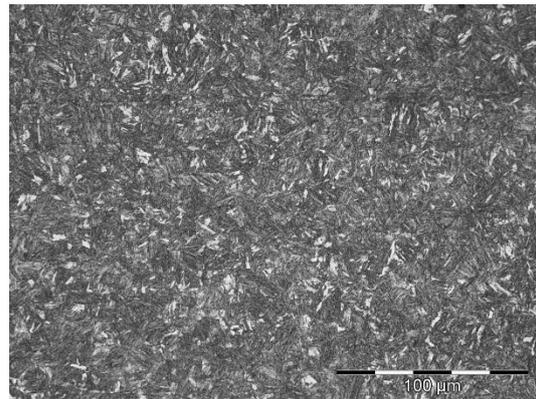
I2, Leg. Nr. S880, KG $6,17 \pm 3,59 \mu\text{m}$



I2, Leg. Nr. S920, KG $6,46 \pm 4,84 \mu\text{m}$



I2, Leg. Nr. L880, KG $5,55 \pm 3,76 \mu\text{m}$



I2, Leg. Nr. L920, KG $5,33 \pm 3,55 \mu\text{m}$

Abbildung 6-10: Darstellung des Gefüge der Industrieserie 2 der Güte C110 (KG ... Korngröße)

Das Gefüge der Fremdprobe entspricht einem angelassenen Martensit und ist in Abbildung 6-11 dargestellt. Die Ätzung erfolgte nach Bechet-Beaujard.

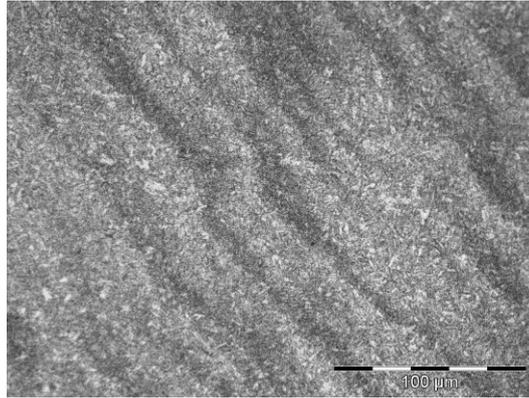


Abbildung 6-11: Darstellung des Gefüge der Fremdprobe der Güte C110 (110 ksi)

6.2 Untersuchungen nach NACE Standard TM0177 Methode A und D

6.2.1 Untersuchungen nach NACE Standard TM0177 Methode A

Die verwendete Abmessung der Zugprobe am Christian Doppler für Örtliche Korrosion-Montanuniversität Leoben ist im Anhang in Abbildung 0-1 beschrieben und eine Zugprobe ist in Abbildung 6-12 a) dargestellt. Vor dem Einbau in die Prü fzelle muss der Durchmesser der Messlänge mit einer Schublehre ausgemessen werden (Abbildung 6-12, b)) und die gewünschte Last wird berechnet. Danach erfolgt die Fixierung der Zugprobe samt Prü fzelle im Stahlring und es kann die Last aufgebracht werden (Abbildung 6-12 c)). Dann muss in die Zelle ein Inertgas wie N_2 eingeblasen werden um den Sauerstoff aus der Zelle entweichen zu lassen. Danach erfolgt das Einfüllen der Lösung in die Prü fzelle, sodass die Messstelle der Probe vollkommen benetzt ist. Die Lösung muss vor dem Einfüllen in die Prü fzelle mit einem Inertgas für eine Stunde pro Liter Lösung bei einer Rate von 100 mL/min gespült werden. Nach dem Einfüllen in die Prü fzelle muss die Zelle wieder für mindestens 20 min gespült werden. Anschließend wird die Zelle und damit auch die Lösung mit H_2S , anstelle des Inertgases, gespült. Die Spülrate soll für die ersten 20 min pro Liter Lösung 100 mL/min betragen, damit die Lösung rasch mit H_2S gesättigt werden kann. Nach der Sättigungsphase reicht es die Lösung mit wenigen ersichtlichen Gasblasen pro Minute zu spülen. Die Probe weist SSC-Beständigkeit auf wenn diese den Test 720

Stunden ohne Bruch durchlaufen hat. Alle Versuche wurden bei einem $p_{\text{H}_2\text{S}}$ von 1 bar (100 % H_2S) und der Verwendung der Lösung A durchgeführt. [44]

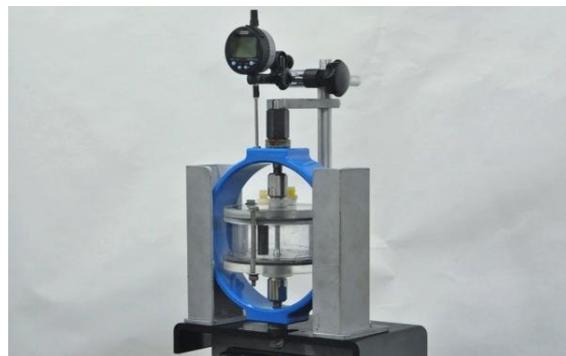
Untersuchungen bezüglich des Einflusses des Sauerstoffes aus der Atmosphäre in der Lösung wurden anhand der Methode A an einem Stahl mit einer spezifizierten Mindeststreckgrenze von 125 ksi (0,27 % C, 0,52 Cr, 0,69 Mo, Nb, Ti, V, B) durchgeführt. Dafür wurden während des Testes Stahlringe mitsamt Probe und Prüfzelle in eine mit Stickstoff gespülte Kammer eingeschlossen. Versuchsanordnungen, welche innerhalb der N_2 -Kammer eingeschlossen waren, zeigten, im Gegensatz zu der in der Atmosphäre ausgesetzten Versuchsapparate, einen reduzierten Sauerstoffgehalt in der Lösung, genauere Messergebnisse und damit im weiteren Sinne eine bessere Reproduzierbarkeit. [147]



a) Zugprobe nach NACE Standard TM0177 Methode A



b) Abmessen des Durchmessers der Messlänge



c) Aufbringen der Last [149]

Abbildung 6-12: Zugprobe und Versuchsaufbereitung nach NACE Standard TM0177 Methode A

Es wurden sechs Stahlringe zur Lastaufbringung von der Fa. Cortest Inc. [149] bezogen. Von dieser wurden auch die Berechnungen für die gewünschte Lastaufbringung, welche abhängig vom Durchmesser ist, mitgeliefert. Die sechs Stahlringe tragen die Bezeichnung 5913 bis 5918 und die Daten zur Berechnung der Lastaufbringung sind im Anhang in den Abbildung 0-2 bis Abbildung 0-7 dargestellt. Für jeden Stahlring wurde eine eigene Formel zur Berechnung des Stauchweges („Displacement“) (Abbildung 0-2 bis Abbildung 0-7) ermittelt, welcher die gewünschte Last auf die Probe aufbringt. Die Last in diesen Formeln ist in der Einheit kilogram-

force [kgf] (1 kgf = 9,81 N) einzusetzen. Diese Last lässt sich aus der gewünschten Spannung σ in [MPa] und der Querschnittsfläche nach Gleichung (16) errechnen. Der nötige Stauchweg wird anhand einer Messuhr gemessen (Abbildung 6-12, rechts unten).

$$\text{Last [kgf]} = \sigma \text{ [MPa]} \cdot d^2 \cdot \pi / 4 \text{ [mm}^2\text{]} / 9,81 \quad (16)$$

Im Zuge dieser Arbeit wurde unter anderem der Einfluss der Oberflächenrauheit auf das Testergebnis untersucht. Die Oberflächenbeschaffenheit der mechanisch gedrehten und polierten Zugproben gilt als Standard. Manche Proben wurden (siehe dazu Kapitel 7) anschließend auch elektroliert um den Einfluss der Kaltverformung aufgrund des Drehens und mechanischen Polierens zu eliminieren. Die Unterschiede bezüglich der durchschnittlichen Rauheit R_a sind nicht wesentlich, da der R_a -Wert der mechanisch polierten Proben ca. 50 nm (siehe Abbildung 6-12, oben) und der R_a -Wert der anschließend elektrolierten Proben ca. 40 nm betrug. Die Oberflächenrauheit wurde mit einem Mikroskop Alicona Infinite FocusTM [150] am Christian Doppler Labor für Örtliche Korrosion-Montanuniversität Leoben untersucht. Das Elektrolieren wurde für 25 min bei einer Stromdichte von 3 A und einer Temperatur von 50 °C durchgeführt und daraus resultiert ein Materialabtrag von 0,1 mm im Probendurchmesser. Es wurde der Elektrolyt E 242 der Fa. Poligrat GmbH [151] verwendet, welcher Phosphorsäure, Schwefelsäure und Chromsäure enthält.

6.2.2 Untersuchungen nach NACE Standard TM0177 Methode D

Abbildung 6-13 a) zeigt eine DCB-Probe und einen Keil, der in den Schlitz der Probe eingeführt wird (Abbildung 6-13 b)). Vor und nach dem Einführen des Keiles wird mit einer Schublehre (Abbildung 6-13 c)) der Abstand zwischen den beiden Löchern gemessen und die Differenz daraus bildet die Armaufweitung. Nachdem die Anfangsriszlänge und die Aufweitung nach der Keileinbringung ausgemessen wurde, muss die Probe in Aceton gereinigt werden. Danach kann sie in das Probengefäß eingelegt und ebenfalls die Lösung in das Gefäß gefüllt werden. Letztere soll zuvor bei einer Rate von 100 mL/min für eine Stunde pro Liter Lösung mit Inertgas gespült werden. Nach dem Einfüllen der Lösung in das Gefäß muss wieder für 20 min mit einem Inertgas gespült werden. Anschließend soll eine H₂S-Sättigung bei 100

mL/min für 20 min pro Liter Lösung erfolgen und bis zum Ende des Testes reicht es, eine geringe H_2S -Rate in das Gefäß einleiten zu lassen. [44]

Die Angaben über die verwendete Kerbart, Anfangsriszlänge und Aufweitung sind in Kapitel 7 enthalten. Zeichnungen der Proben mit einer Chevron- und EDM-Kerbe bei einer Anfangsriszlänge von 30,96 mm und 34,95 mm nur für die EDM-Kerbe sind beispielhaft im Anhang in den Abbildung 0-8 bis Abbildung 0-10 angegeben. Für die Versuchsdurchführung kamen doppelwandige Prüfgefäße zum Einsatz, um eine Prüftemperatur von $24,0 \pm 0,1$ °C garantieren zu können. Als Prüfgas gilt stets 100%iges H_2S [148] und es wurde immer mit der Lösung A geprüft. Toleranzen für Anfangsriszlänge der EDM-Kerbe sind in [44] nicht enthalten. Deshalb wurde mit OMNI Metals Laboratory, Inc. diesbezüglich eine Toleranz von $\pm 0,254$ mm beschlossen [93].



a) Darstellung der DCB-Probe nach NACE Standard TM0177 Methode D



b) Darstellung des Keileinbringens



c) Darstellung des Ausmessens für die Aufweitung

Abbildung 6-13: Probenform und Versuchsvorbereitung nach NACE Standard TM0177 Methode D

Die Berechnung der Anfangsriszlänge a_i ist allgemein in [44] und Kapitel 4.4 beschrieben und erfolgt nach Gleichung (17) für die Chevron-Kerbe und nach Gleichung (18) für die EDM-Kerbe.

$$a_i = J - 6,35 - K/2 \quad (17)$$

$$a_i = Y - 6,35 \quad (18)$$

Um den Einfluss eines Schwingrisses bei den DCB-Proben zu untersuchen, wurde ein einige Proben einer Resonanzschwingprüfmaschine der Fa. Russenberger Prüfmaschinen AG [152] am Christian Doppler Labor für Örtliche Korrosion-Montanuniversität Leoben angeschwungen. Das K_I betrug dabei $28 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ und der R-Wert 0,15 bei 100 Hz.



Abbildung 6-14: Darstellung der Resonanzschwingprüfmaschine [152]

Um den Einfluss der Kerboberfläche ermitteln zu können, wurde bei manchen Proben nach dem Fräsvorgang zusätzlich chemisch poliert. Für einen Abtrag von 0,02 mm in der Kerbe erfolgt das chemische Polieren in folgender Reihenfolge mit den Elektrolyten der Fa. Poligrat GmbH [151] (zwischen den nachfolgenden Schritten wurde die Probe stets mit destilliertem Wasser abgespült):

- BESTA-S (10 min, Reinigung der Probe) bei 25 °C
- CARBOCHEM C600 (10 min, Polieren der Probe) bei 60 °C
- BESTA-S (5 min, Reinigung der Probe von CARBOCHEM C600) bei 25 °C
- CARBO-PASSIV (5 min, Reinigung der Probe von BESTA-S) bei 25 °C

Das BESTA-S und CARBO-PASSIV dienen dem Reinigen und Schutz der Probe. CARBOCHEM C600 ist der Elektrolyt auf Basis von Fluorwasserstoffsäure. [151] Die Unterschiede bezüglich R_a -Werte und Oberflächenbeschaffenheit der gefrästen und chemisch polierten Kerbe sind in Abbildung 6-15 ersichtlich. Dies wurde mit dem Mikroskop Alicona Infinite Focus™ [150] gemessen.

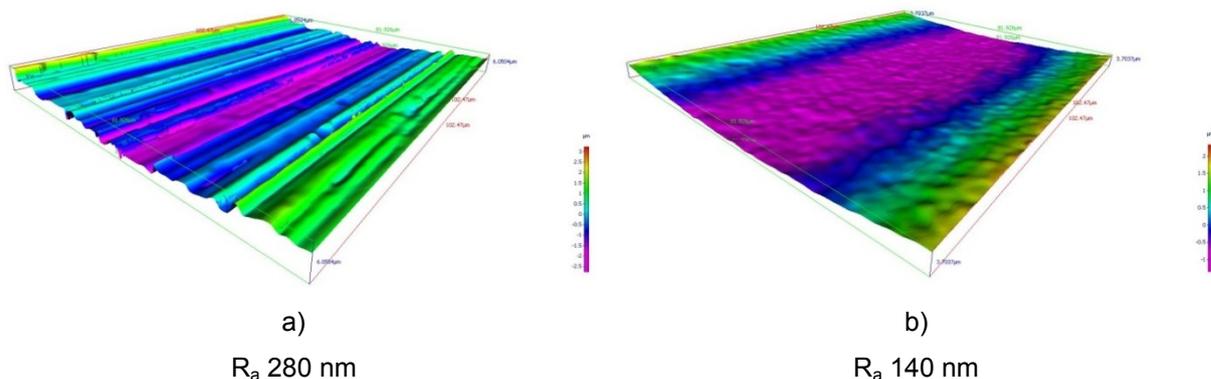
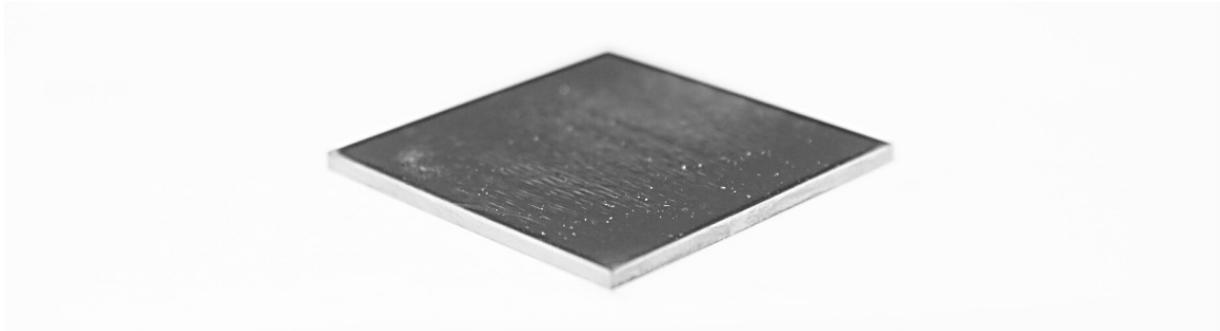


Abbildung 6-15: Darstellung des R_a -Wertes und der Kerboberfläche der gefrästen Kerbe (a) und anschließend chemisch polierten Kerbe (b) mit dem Alicona Infinite Focus Mikroskop [150]

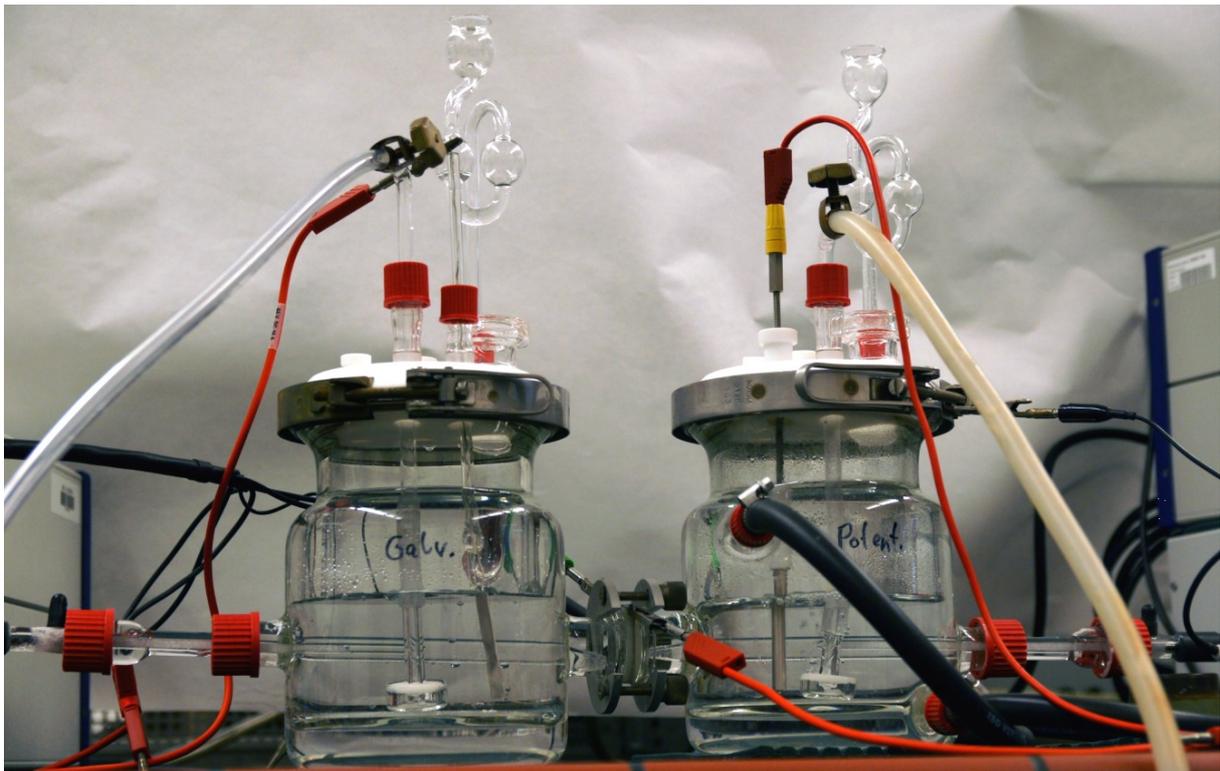
6.3 Untersuchungen nach ASTM G148

Die Permeationsversuche zur Ermittlung des Wasserstoffdiffusionskoeffizienten erfolgten nach der Norm ASTM G148. Die Versuche wurden bei einer Temperatur von 24 °C und + 300 mV_{SCE} durchgeführt. Außerdem erfolgte eine kathodische Beladung von + 10 mA/cm² auf der Seite der galvanostatischen Zelle. In dieser Zelle wurde eine 0,1 M H₂SO₄-Lösung (Zusammensetzung: 5,6 ml H₂SO₄ auf 1 Liter destillierten Wasser) und in der potentiostatischen Zelle wurde eine 0,1 M NaOH-Lösung (Zusammensetzung: 4 g NaOH-Plätzchen auf einen Liter destillierten Wasser) eingefüllt. Zusätzlich wurde in die 0,1 M H₂SO₄-Lösung As₂O₃ bis zur Sättigung zugegeben. Die Permeationszelle wurde von Bank Elektronik-Intelligent Controls GmbH [153] bezogen. Die Probe mit einer Abmessung von 40 mm × 40 mm × 2 mm (L × B × H) wurde vor dem Einbau mit einer 1000er Körnung geschliffen. Nach dem Einbau der Probe wird die 0,1 M NaOH-Lösung in die potentiostatische Zelle gefüllt und das Ruhepotential sowie der Ruhestrom gemessen. Nach dem das Ruhepotential eingestellt ist, erfolgt nach 100 s das Einfüllen der mit As₂O₃ gesättigten 0,1 M H₂SO₄-Lösung und die kathodische Beladung von + 10 mA/cm². Am Deckel werden die Platin-Elektroden und die Fritte

für das Spülen mit Argon montiert. Seitlich fixiert werden die Luggin Kapillaren. Ein Lösungsvolumen von mindestens 20 mL pro cm² Probenfläche ist erforderlich. Bei Einleitung von Gasen in den Zellen wird auf eine tendenziell geringe Spülrate geachtet. Nach Beendigung des Versuches wird die Probendicke nochmals nachgemessen. [128]



a) Probe für die Permeationsmessungen nach ASTM G148



b) Permeationszelle [153]

Abbildung 6-16: Probe und Permeationszelle nach ASTM G148 [127] (siehe auch Kapitel 4.5)

6.4 Bruchflächen- und Strukturuntersuchungen

6.4.1 Stereo- und Lichtmikroskopie

Um Bruchflächen und Probenoberflächen untersuchen zu können, wurde ein Stereomikroskop von Zeiss Discovery.V20 [154] genutzt. Um die Gefüge analysieren zu können wurden die Lichtmikroskope Zeiss Axio Imager.M1m [155] und Olympus BX51M [156] verwendet.

6.4.2 Mikrosonde

Um den Einfluss von Seigerungen auf seitliche Kerbrisse untersuchen zu können wurde eine Mikrosonde Jeol JXA 8230 [157] am Standort der voestalpine Stahl Donawitz GmbH & Co KG benutzt.

6.4.3 Rasterelektronenmikroskopie

Mit dem Rasterelektronenmikroskop REM am MCL Forschung GmbH Leoben wurden die Bruchflächen der Proben der Versuchsserien und Industrierien untersucht. Genutzt wurde ein Zeiss EVO 25.

6.4.4 Hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie

Untersuchungen mit dem hochauflösenden analytischen Feldemissions-rasterelektronenmikroskop, kurz HREM, wurden mit dem Typ FEI Quanta 200 FEG [159] am USTEM-Technische Universität Wien durchgeführt.

6.4.5 Transmissionselektronenmikroskopie

Das „Transmission Electron Microscope“ TEM und „Scanning Transmission Electron Microscope“ STEM FEI Tecnai F20 [160] am USTEM-Technische Universität Wien wurden ebenfalls für hochauflösende Untersuchungen genutzt. An den Proben wurde für die Untersuchungen ein elektrochemisches Dünnen (TenuPol-5) [161]

durchgeführt. Extraktionsreplica [161] wurden für eine bessere Charakterisierung der Ausscheidungen angefertigt.

7. Ergebnisse

7.1 Werkstoff T95

7.1.1 Einfluss des elektrochemischen Polierens

Es wurde der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit im Hinblick auf die NACE Standard TM0177 Methode A [44] untersucht (Abbildung 7-1). Dafür wurden mechanisch gedrehte und polierte Proben zusätzlich nachfolgend elektropolierten Proben gegenübergestellt. Die Balken stellen einzelne Proben dar und Balken ohne darüberstehende Zahl sind Durchläufer, welche die Testdauer von 720 Stunden passierten. Zahlen innerhalb der Balken weisen auf den Zeitpunkt des Bruches. Bei den mechanisch gedrehten und polierten Proben konnten alle Proben die geforderten 720 Stunden bei einer Last von 90 % SMYS durchlaufen. Bei 95 % SMYS waren fünf von sechs Proben und bei 100 % SMYS vier von sechs Proben Durchläufer. Zusätzlich elektropolierte Proben wurden bei 100 % SMYS geprüft und alle durchliefen die 720 Stunden.

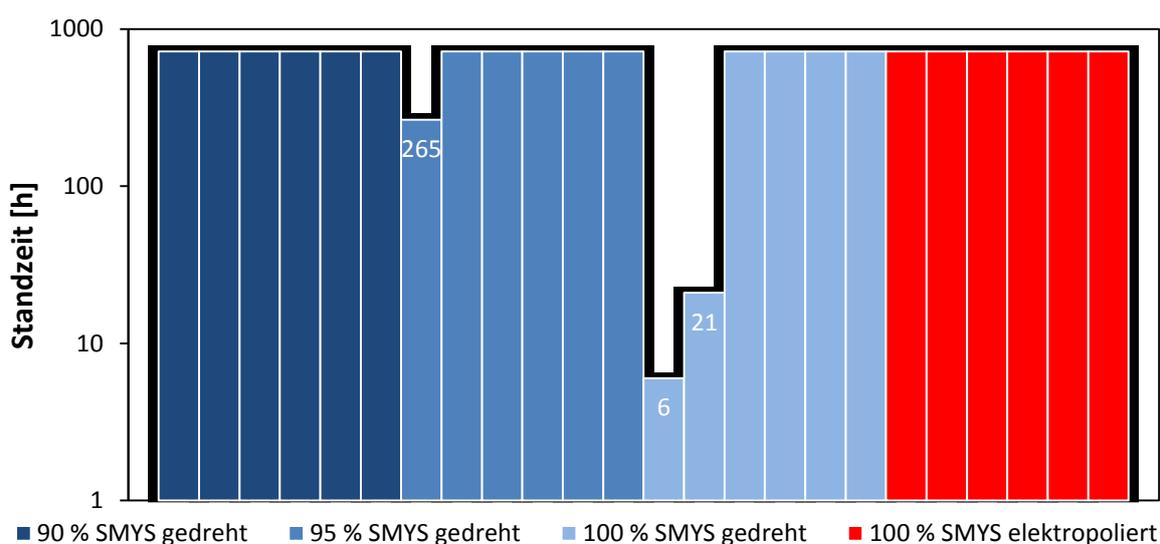


Abbildung 7-1: Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit bei NACE Standard TM0177 Methode A

7.1.2 Einfluss der Anfangsrisslänge

Unterschiedliche Anfangsrisslängen wurden bei beiden Kerbarten untersucht um ihren Einfluss auf das Testergebnis bestimmen zu können (Tabelle 7-1). Bei der Chevron-Kerbe wurden drei Anfangsrisslängen mit 30,18 mm, 30,96 mm und 34,13 mm untersucht. Die vierte Anfangsrisslänge von 34,45 mm resultiert aus dem Einbringen eines Anrisses bei zusätzlichen Proben mit der Anfangsrisslänge von 30,96 mm. Bei Proben mit der EDM-Kerbe wurde eine Anfangsrisslänge von 30,96 mm untersucht und bei einigen weiteren Proben zusätzlich ein Schwingungsanriss eingebracht, um eine resultierende Anfangsrisslänge von 32,86 mm zu erhalten. Die Anfangsrisslängen 34,13 mm (Chevron-Kerbe), 30,96 mm und 32,86 mm (EDM-Kerbe) wurden außerhalb des Toleranzbereiches des NACE Standards TM0177 [44] gewählt, um eine größere Variation der Anfangsrisslänge zu untersuchen..

Tabelle 7-1: Untersuchte Anfangsrisslängen unter Verwendung der Chevron- und EDM-Kerben mit und ohne Schwingungsanriss

Kerbart	Anfangsrisslänge (¹ ...Außerhalb des NACE Standards TM0177-2005 [44]) [mm]			
Chevron	30.18	30.96	34.13 ¹	34.45 (30.96 + Anriss)
EDM	30.96 ¹	32.86 (30.96 + Anriss) ¹	-	-

Abbildung 7-2 zeigt eine vereinfachte Darstellung der untersuchten Anfangsrisslängen. Der Bereich innerhalb der beiden blauen vertikal strichlierten Linien markiert den erlaubten Toleranzbereich bei Verwendung der Chevron-Kerbe nach NACE Standard TM0177 [44]. Der Bereich zwischen den beiden roten vertikal strichlierten Linien zeigt den erlaubten Bereich der Anfangsrisslänge für die EDM-Kerbe. Folglich sind bei Einhaltung des NACE Standards TM0177 [44] keine vergleichbaren Anfangsrisslängen für die beiden Kerbarten gegeben. Die grüne vertikale Linie zeigt die Position bei gleicher Anfangsrisslänge für beide Kerbarten (30,96 mm). Diese Untersuchung wurde durchgeführt, um einen tatsächlichen Vergleich der Kerbart zu ermöglichen.

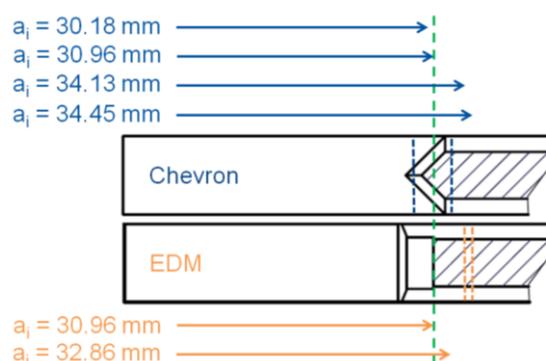


Abbildung 7-2: Darstellung der untersuchten Anfangsrissslängen unter Verwendung der Chevron- und EDM-Kerbe mit und ohne Anriss

Für einen erwünschten Anrissmittelwert von 1,9 mm war trotz gleicher Anfangsrissslänge eine unterschiedliche Anzahl an Lastwechsel nötig. Bei der Chevron-Kerbe soll der Anriss ab der Basis der Chevron-Kerbe (Abbildung 7-3, orange Punkte) 1 bis 3 mm betragen. Bei der EDM-Kerbe startet der Anriss ebenfalls ab der Basis (Abbildung 7-3, blaue Punkte). [44] Es gilt aber die Höhe der Chevron-Kerbe zuvor zu durchlaufen und dies führt zu einer höheren Lastwechselzahl bei Chevron-Kerben. Erst wenn die volle Dreieckshöhe der Chevron-Kerbe (Anrisslänge 0 mm in Abbildung 7-3) überwunden ist, benötigt die Probe etwa dieselbe Anzahl an Lastwechseln wie die EDM-Probe bei gleicher Länge des Schwingungsanrisses. Die Position des Rissstartpunktes vor dem Einbringen des Anrisses ist bei der Chevron-Kerbe auf halber Dreieckshöhe (Anrisslänge -1,6 mm in Abbildung 7-3) und bei der EDM-Kerbe im Kerbgrund (Anrisslänge 0 mm in Abbildung 7-3).

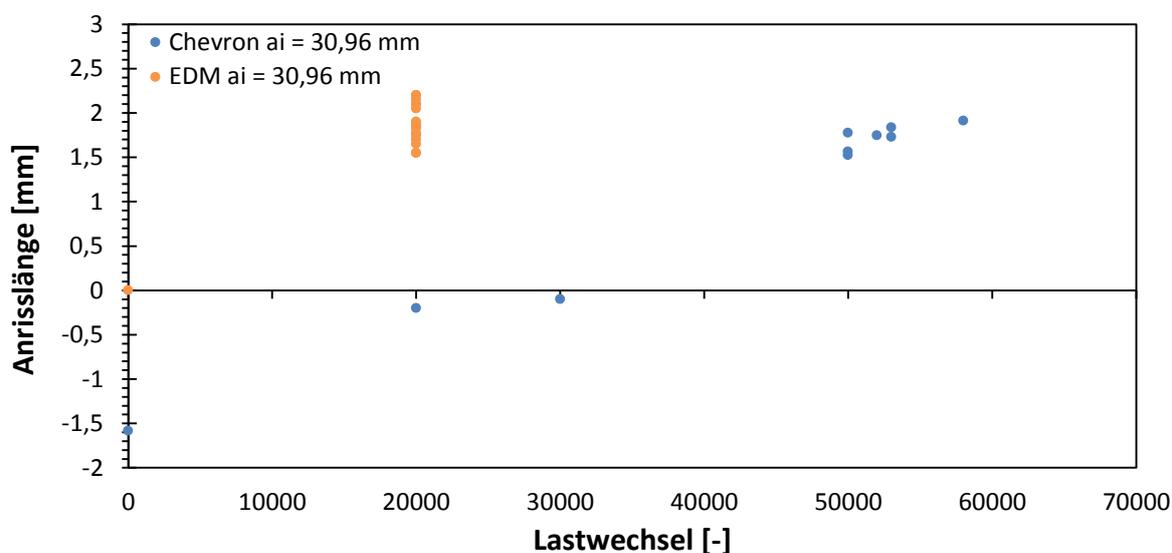


Abbildung 7-3: Anrisslänge als Funktion der Lastspielzahl für beide Kerbarten

Die blauen vertikalen Linien zeigen in Abbildung 7-4 den Bereich für das $K_{IAPPLIED}$ der Chevron-Kerbe aufgrund der erlaubten Toleranzen für Anfangsriszlänge und Armaufweitung. Durch das Einbringen eines Anrisses verschiebt sich der Bereich nach links und ist durch die blauen vertikal strichpunktierten Linien markiert.

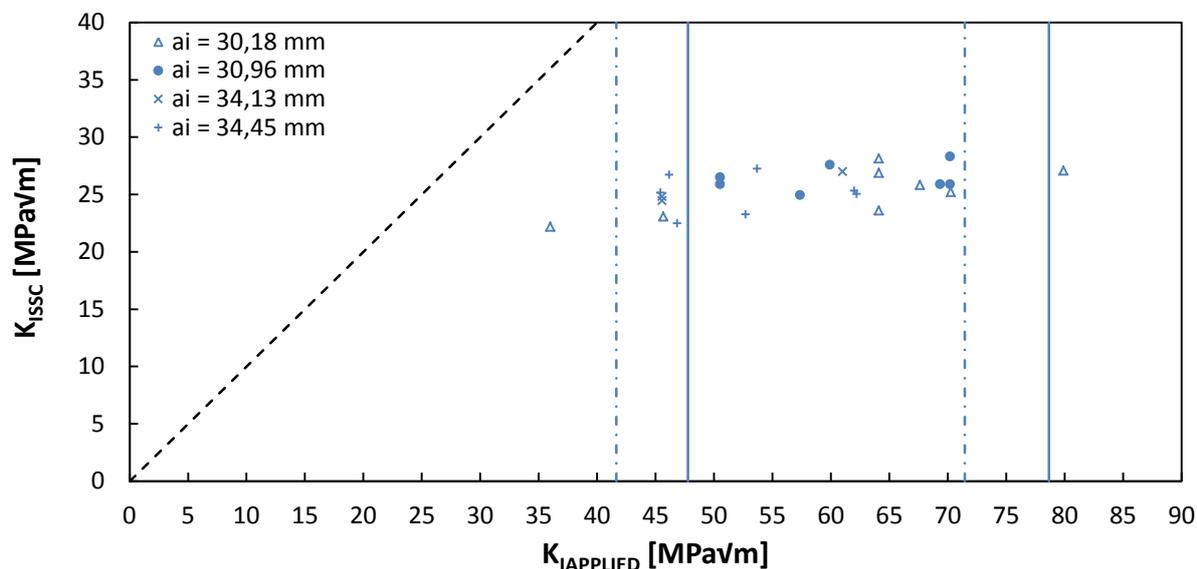


Abbildung 7-4: $K_{I,SSC}$ als Funktion von $K_{I,APPLIED}$ für verschiedene Anfangsriszlängen an Chevron-Proben, Werkstoff T95, NACE Standard TM0177 Methode D [44]

Der $K_{IAPPLIED}$ -Bereich für Proben mit der EDM-Kerbe ist durch orange vertikale Linien ersichtlich (Abbildung 7-5). Der Bereich verschiebt sich aufgrund des Anrisses nach links und ist in Form der orangenen vertikal strichpunktierten Linien gezeigt.

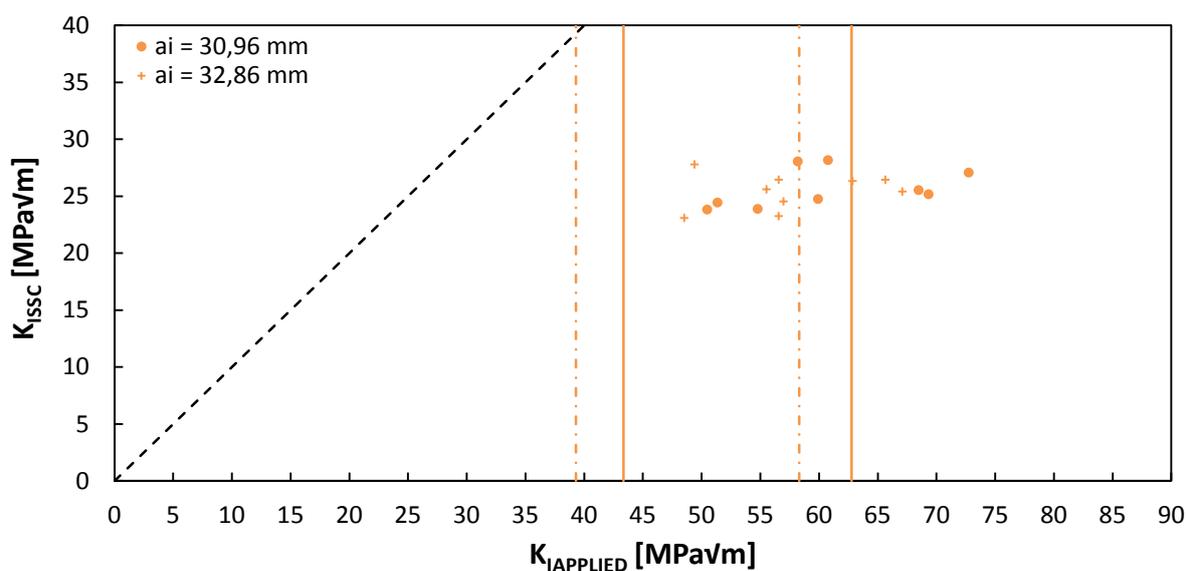


Abbildung 7-5: $K_{I,SSC}$ als Funktion von $K_{I,APPLIED}$ für verschiedene Anfangsriszlängen an EDM-Proben, Werkstoff T95, NACE Standard TM0177 Methode D [44]

7.1.3 Einfluss der Aufweitung

In dieser Versuchsreihe wurden alle Anfangsriszlängen beider Kerbarten bei drei unterschiedlichen Armaufweitungen für die Güte T95 nach NACE Standard TM0177 [44] geprüft. Diese drei Armaufweitungen waren:

- $0,60 \pm 0,02$ mm (δ niedrig)
- $0,71 \pm 0,02$ mm (δ mittel)
- $0,82 \pm 0,02$ mm (δ hoch)

Die nachfolgende Abbildung 7-6 zeigt, dass alle gültigen Proben mit Chevron- (blaue Punkte) und EDM-Kerbe (rote Punkte) im erlaubten Aufweitungs- und Geometriebereich liegen. Punkte unter der unteren schwarz strichpunktiierten Linie markieren die Proben mit bewusst zu niedrig gewählter Armaufweitung (< 60 mm) gewählt wurden.

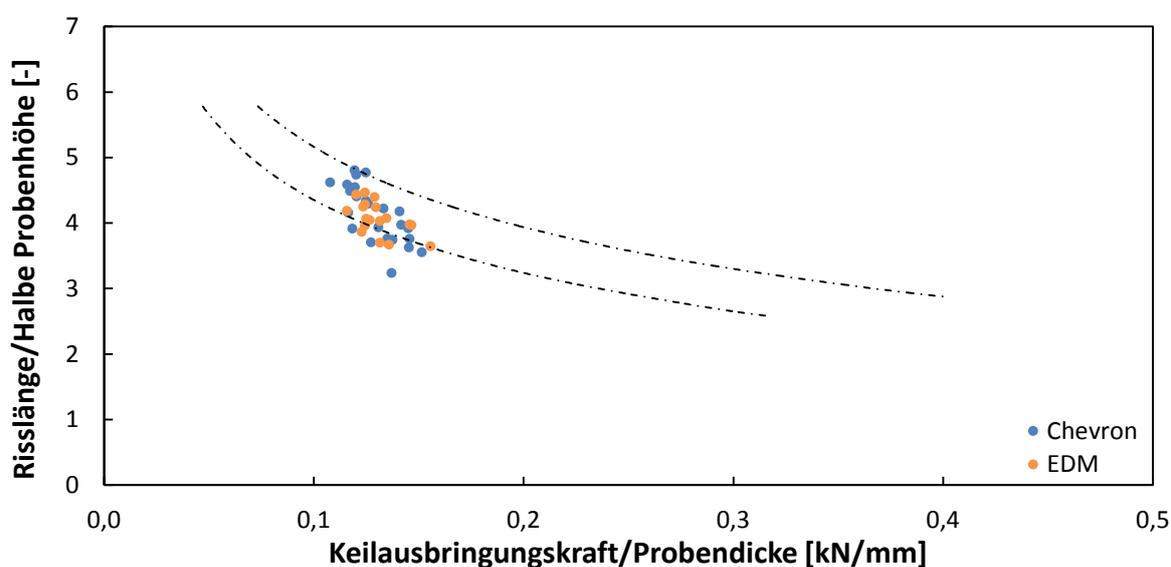


Abbildung 7-6: Überprüfung der Probengeometrie und Armaufweitung bei DCB-Proben mit Chevron- und EDM-Kerbe mit der Güte T95, NACE Standard TM0177 Methode D [44]

Wie bereits in Kapitel 7.1.2 ist auch hier der erlaubte $K_{IAPPLIED}$ -Bereich mit blauen vertikalen Linien für die Chevron-Kerbe (Abbildung 7-7) markiert. Die blauen vertikal strichpunktiierten Linien markieren den verschobenen Bereich nach links aufgrund eines zusätzlich eingefügten Anrisses. In das $K_{IAPPLIED}$ fließt neben der

Anfangsriszlänge auch die Armaufweitung ein. Grundsätzlich gilt, dass ein höherer $K_{IAPPLIED}$ -Wert mit einer zunehmenden Armaufweitung erreicht wird.

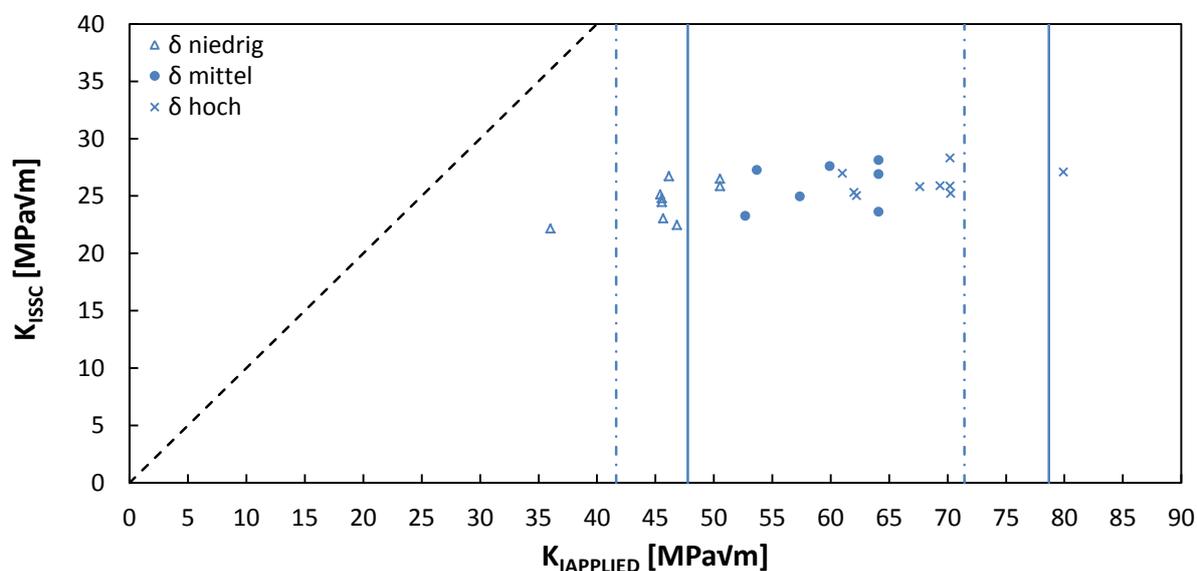


Abbildung 7-7: $K_{I_{SSC}}$ als Funktion von $K_{I_{APPLIED}}$ für verschiedene Armaufweitungen an Chevron-Proben, Werkstoff T95, NACE Standard TM0177 Methode D

Ein ähnlicher Verlauf bezüglich der Armaufweitung für verschiedene Armaufweitungen ergibt sich auch bei den Proben mit der EDM-Kerbe (Abbildung 7-8). Orange vertikale durchgezogene und strichpunktierte Linien zeigen den erlaubten $K_{I_{APPLIED}}$ -Bereich und dessen Verschiebung an.

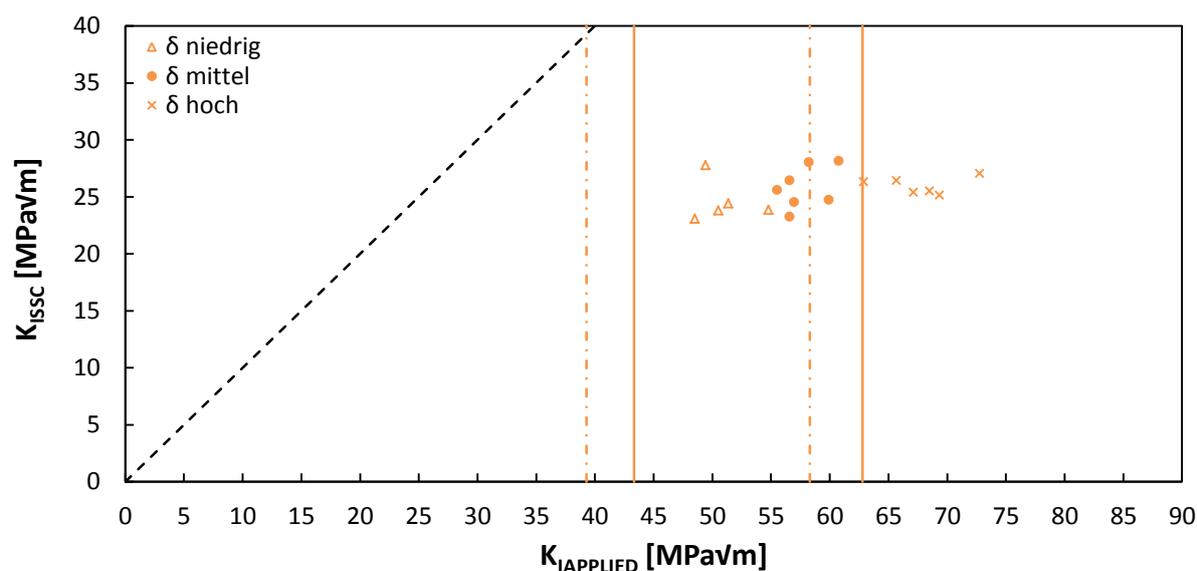


Abbildung 7-8: $K_{I_{SSC}}$ als Funktion von $K_{I_{APPLIED}}$ für verschiedene Armaufweitungen an EDM-Proben, Werkstoff T95, NACE Standard TM0177 Methode D

7.1.4 Einfluss der Kerbgeometrie

Es folgte ein Vergleich der beiden Kerbarten bei einer gleichen Anfangsrislänge von 30,96 mm. Blaue Punkte zeigen die Ergebnisse der Chevron-Kerbe und orange Punkte jene der Proben mit der EDM-Kerbe (Abbildung 7-9). Für beide Kerbarten galt es bei niedriger, mittlerer und hoher Armaufweitung geprüft zu werden. Wie bereits in den Diagrammen zuvor ist auf der horizontalen Achse der $K_{IAPPLIED}$ -Wert und auf der vertikalen Achse der K_{ISSC} -Wert abgebildet.

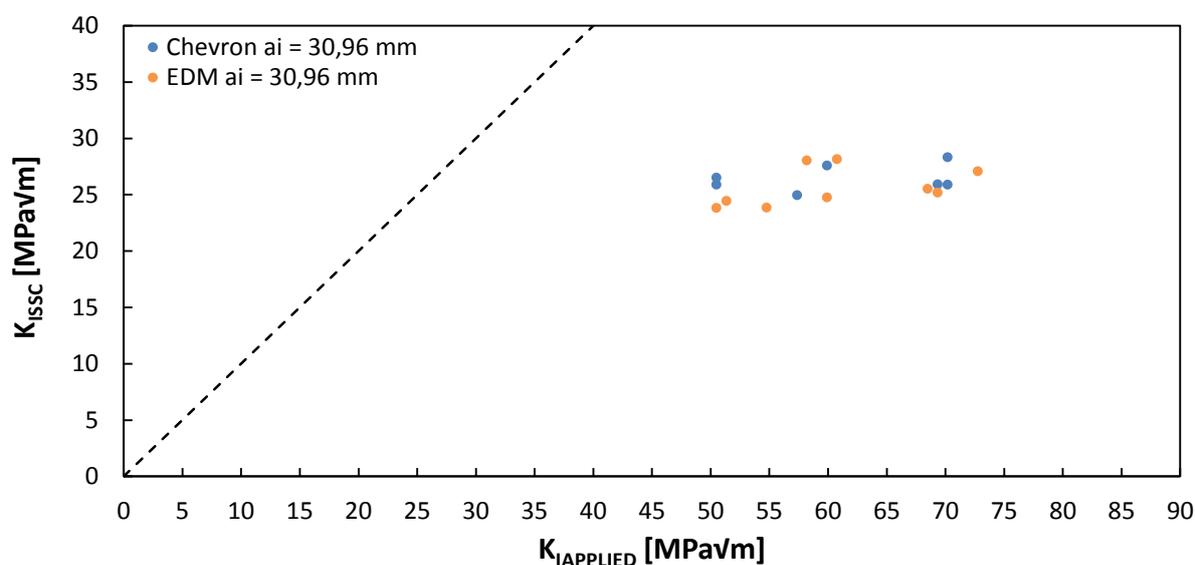


Abbildung 7-9. K_{ISSC} als Funktion von $K_{IAPPLIED}$ für unterschiedliche Kerbarten bei gleicher Anfangsrislänge und verschiedenen Armaufweitungen, Werkstoff T95, NACE Standard TM0177 Methode D

Die nachfolgende Abbildung 7-10 zeigt den Vergleich der beiden Kerbarten unter Einbeziehung aller Anfangsrislängen und Armaufweitungen. Die Chevron-Kerbe ist durch blaue Punkte markiert und die orangenen Punkte stellen die EDM-Kerbe dar. Des Weiteren markiert eine Ausgleichsgerade für jede der beiden Kerbarten die gute Übereinstimmung. Diese Ausgleichsgeraden zeigen einen Schnittpunkt mit der ersten Meridiane, welche schwarz strichliert in Abbildung 7-10 aufscheint. Dieser Schnittpunkt ist der $K_{ISSCLIMIT}$ -Wert und verweist auf jenen Mindest-Spannungsintensitätsfaktor, ab dem ein Riss wachstumsfähig ist und SSC eintritt. [129-132] Der K_{ISSC} -Wert nimmt bei der Chevron-Kerbe um 0,084 MPa√m pro 1 MPa√m des $K_{IAPPLIED}$ -wertes und bei der EDM-Kerbe um 0,074 MPa√m pro 1 MPa√m des $K_{IAPPLIED}$ -wertes zu.

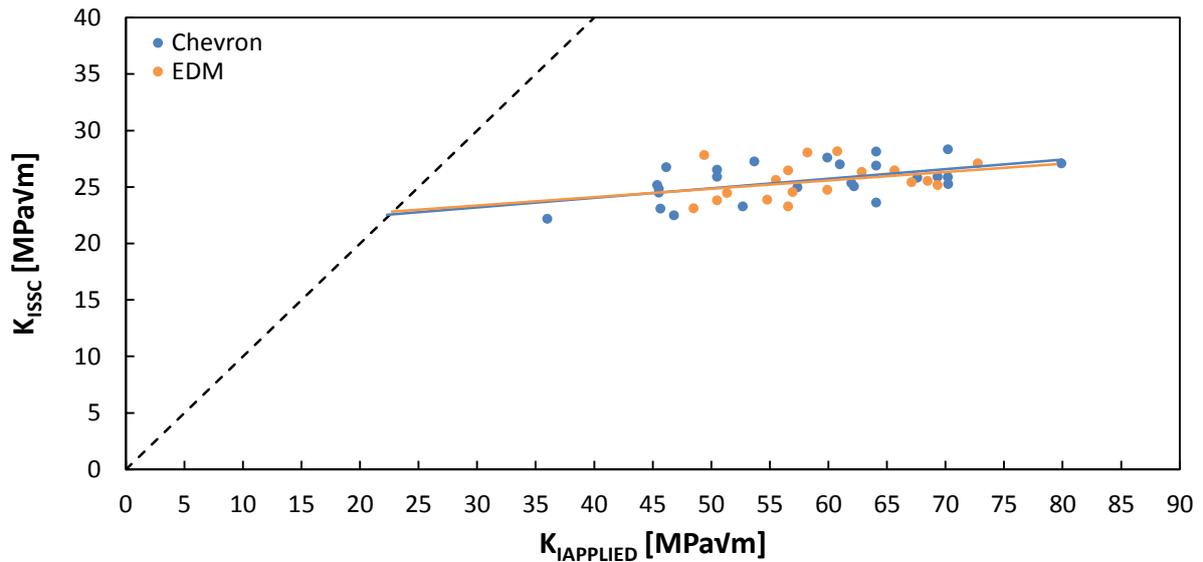


Abbildung 7-10: K_{ISSC} als Funktion von $K_{IAPPLIED}$ für unterschiedliche Kerbarten bei verschiedenen Anfangsrisslängen und Armaufweitungen, Werkstoff T95, NACE Standard TM0177 Methode D

Bei einer gewissen Anzahl an seitlichen Kerbrissen muss die Probe als ungültig gewertet werden. Abbildung 7-11 zeigt den prozentuellen Anteil der gültigen Proben in Abhängigkeit von der Kerbart. Bei EDM-Kerben ist der Anteil gültiger Proben höher als bei Chevron-Kerben.

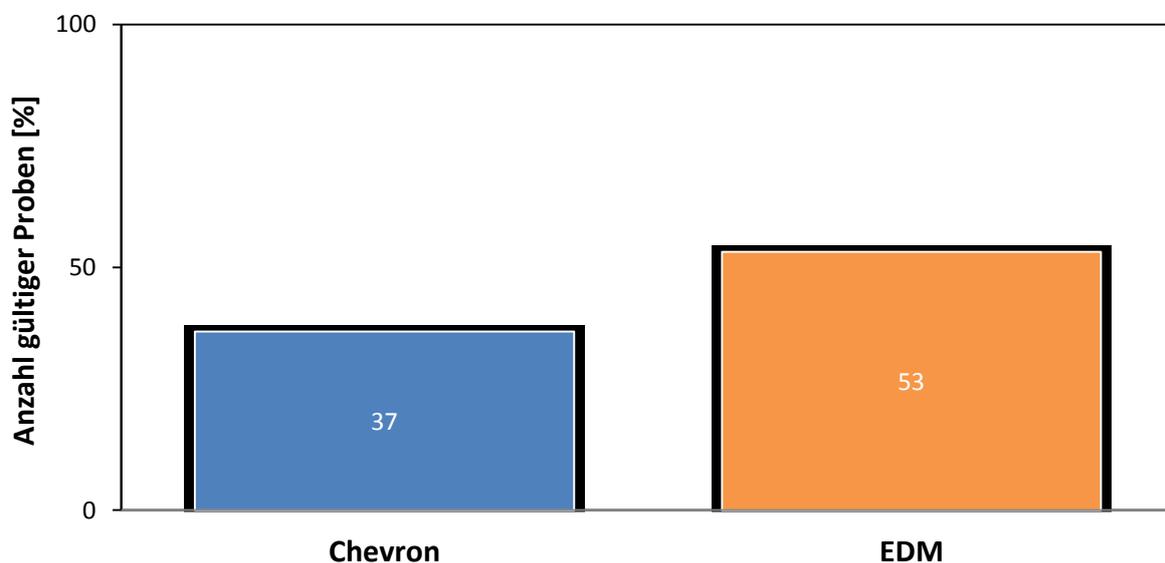


Abbildung 7-11: Anzahl der gültigen Proben in Abhängigkeit von der Kerbart, NACE Standard TM0177 Methode D

7.1.5 Einfluss der Härte

Die K_{ISSC} -Werte gültiger Versuche beider Kerbarten wurden als Funktion der Härte in Abbildung 7-12 aufgetragen. Eine Ausgleichsgerade zeigt eine negative Steigung von $-0,6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ pro HRC auf. Anzumerken ist hierbei, dass hier nur ein Werkstoff einer Güte dargestellt ist und daher sehr auseinandergezerrt ist. Bei Untersuchung zahlreicher Qualitäten mit größeren Härteunterschieden ist ein ausgeprägter Abfall des K_{ISSC} mit steigender Härte zu erwarten.

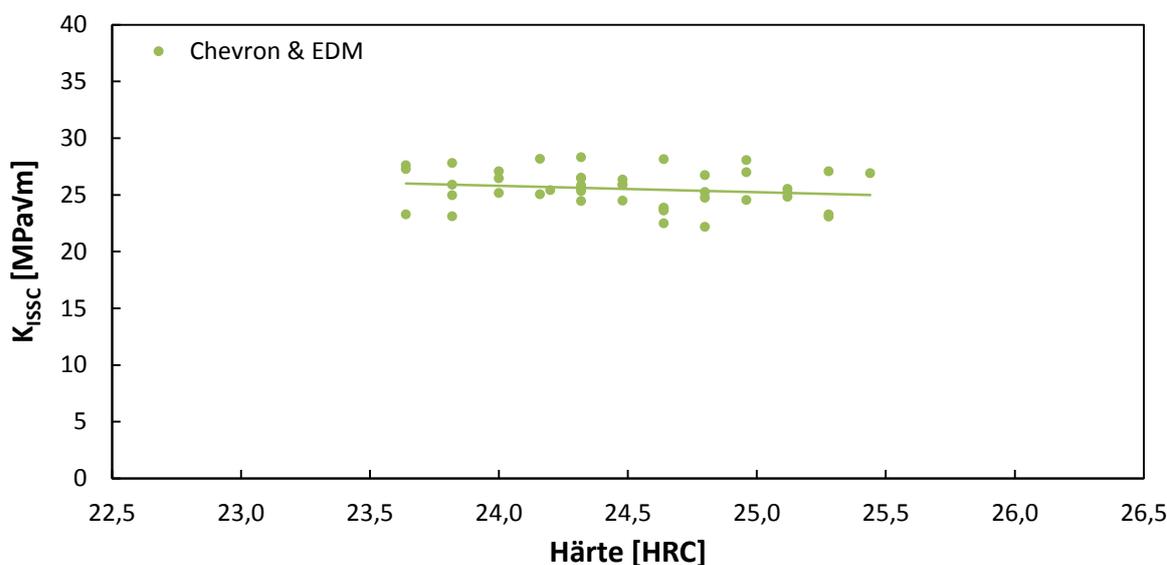


Abbildung 7-12: Einfluss der Härte auf den K_{ISSC} -Wert, T95 (verschiedene Geometrien, Armaufweitungen und Anfangsriszlängen), NACE Standard TM0177 Methode D

7.1.6 Einfluss seitlicher Kerbrisse

Seitliche Kerbrisse verursachen ungültige Ergebnisse, da sie den Rissfortschritt verzögern oder durch nicht gebrochene Ligamente zwischen zwei seitlichen Kerbrissen gar stoppen. Abbildung 7-13 zeigt den Unterschied zwischen Proben ohne Kerbrisse (blaue Punkte und blaue Ausgleichsgerade) und solchen mit (blaue Ringe und blau strichlierte Ausgleichsgerade). Die einzelnen Punkte und Ringe zeigen Messergebnisse aller Anfangsriszlängen und Armaufweitungen der Proben mit Chevron-Kerbe. Die beiden Ausgleichsgeraden zeigen einen parallelen Verlauf und bei einer Differenz von etwa $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$.

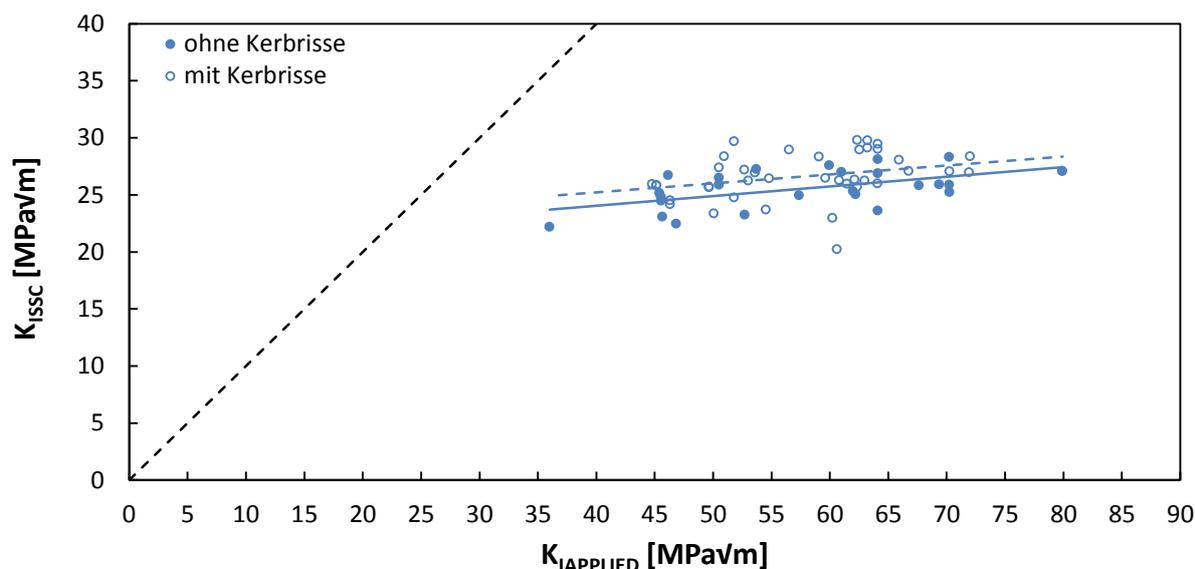


Abbildung 7-13: Einfluss seitlicher Kerbrisse auf das Testergebnis aller Anfangsriszlängen und Armaufweitung bei der Chevron-Kerbe, NACE Standard TM0177 Methode D

Orange Punkte und Linie zeigen die Messergebnisse und Ausgleichsgerade der gültigen Proben ohne Kerbrisse mit der EDM-Kerbe. Die etwas höher liegenden Proben mit Kerbrissen sind mit Ringen und einer orangen strichlierten Ausgleichsgeraden markiert und zeigen Differenz von etwa $3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ zu den gültigen Proben.

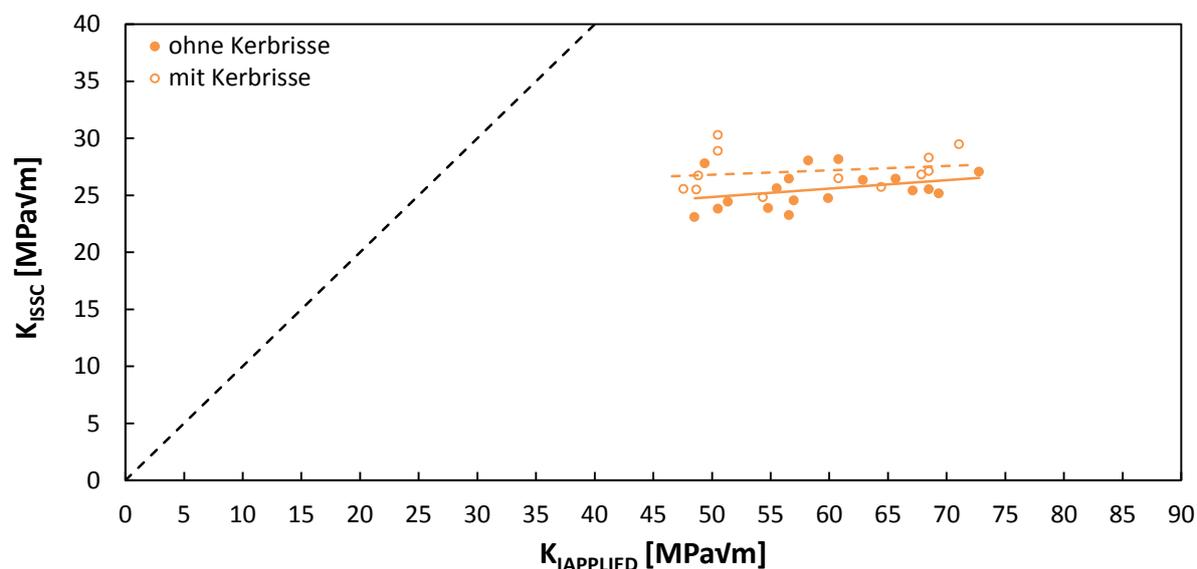


Abbildung 7-14: Einfluss seitlicher Kerbrisse auf das Testergebnis aller Anfangsriszlängen und Armaufweitung bei der EDM-Kerbe, NACE Standard TM0177 Methode D

Eine Probe mit Chevron-Kerbe und seitlichen Kerbrissen ist in Abbildung 7-15 dargestellt. Die beiden Bilder zeigen die gleiche Probe aber mit verschiedenen

Belichtungswinkeln um die seitlichen Kerbrisse besser sichtbar zu machen. Die seitlichen Kerbrisse sind durch weiße Pfeile in Abbildung 7-15 markiert. Die beiden linken Pfeile im jeweiligen rechten und linken Bild weisen auf seitliche Kerbrisse hin, welche am Ende der Bruchfläche stoppen und deren Tiefe an der Rissfront voll zu berücksichtigen ist. Die Tiefe der weiteren seitlichen Kerbrisse ist nur zu 25 % ihrer Länge zählbar, da diese vor der Rissfront liegen. Die Summe der Tiefe überschreitet die 25 % der Probendicke B_n und führt damit zu einer ungültigen Probe (Kapitel 4.4).

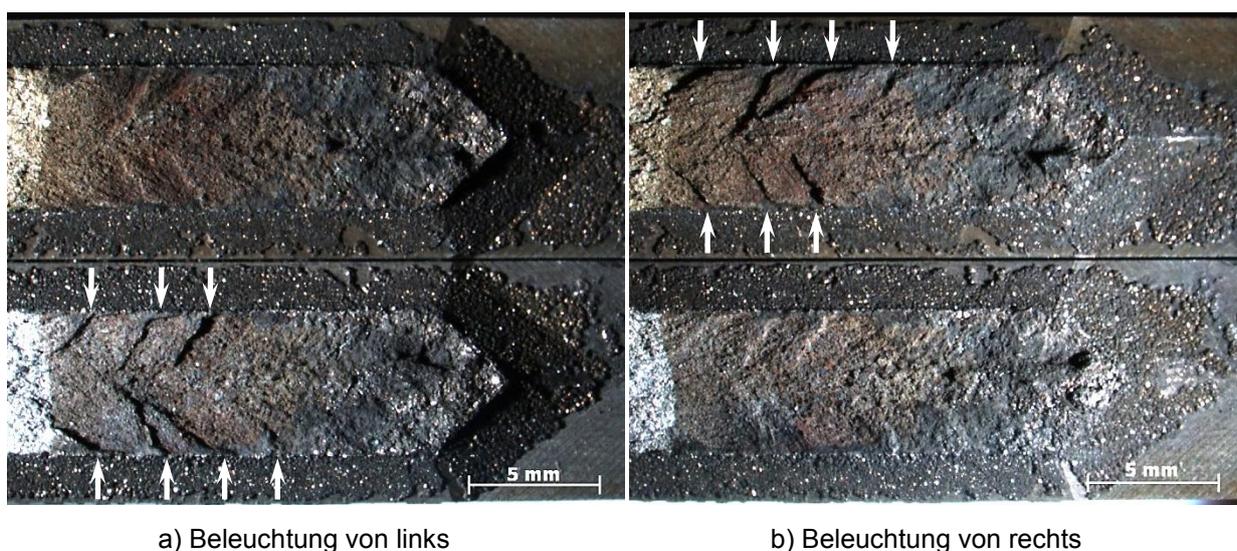


Abbildung 7-15: Darstellung der Bruchfläche einer ungültigen Chevron-Probe mit seitlichen Kerbrissen (Probe 66), NACE Standard TM0177 Methode D [44]

Weitere Aufnahmen von seitlichen Kerbrissen dieser Probe sind in Abbildung 7-16 a) wiedergegeben. Die linke Aufnahme zeigt mittels Falschfarben das Höhenprofil der Bruchfläche. Furchen stellen die seitlichen Kerbrisse dar.

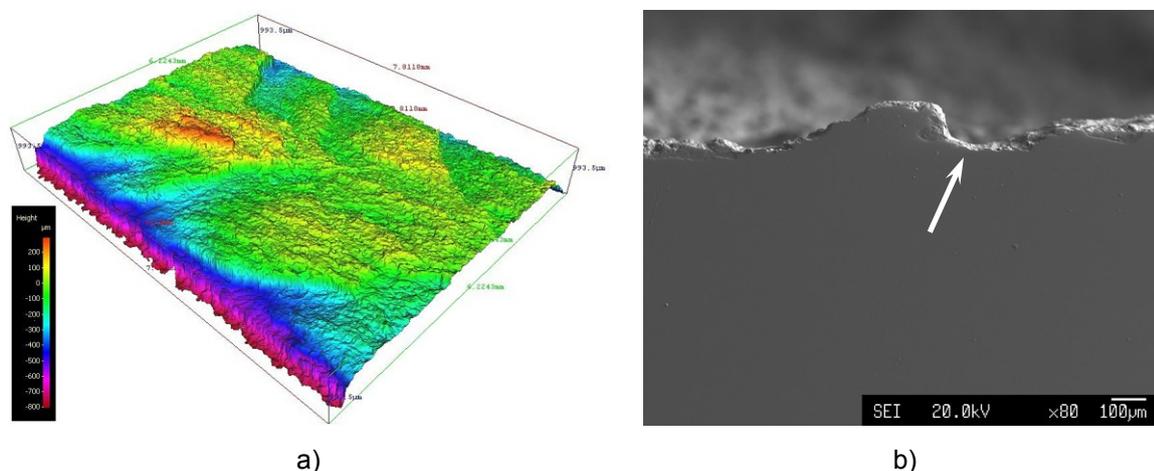


Abbildung 7-16: Aufnahme von seitlichen Kerbrissen mit dem Mikroskop Alicona Infinite Focus™ [150] (a) und der Mikrosonde [157] (b)

Für die rechte Aufnahme in Abbildung 7-16 b) wurde die Probe seitlich angeschliffen um die Seitkerbe zu abzutragen. Der weiße Pfeil in Abbildung 7-16 b) markiert einen seitlichen Kerbriss. Diese Perspektive (Abbildung 7-17 a)) und die Querrichtung der Probe (Abbildung 7-17 b)) wurden mit der Mikrosonde [157] untersucht. Auszugsweise sind die Ergebnisse für das Legierungselement Mo gezeigt, da dieses im Gegensatz zu den anderen untersuchten Legierungselementen C, Mn und Cr besonders stark seigert. Die roten und gelben Bereiche markieren hohe Gehalte an Mo.

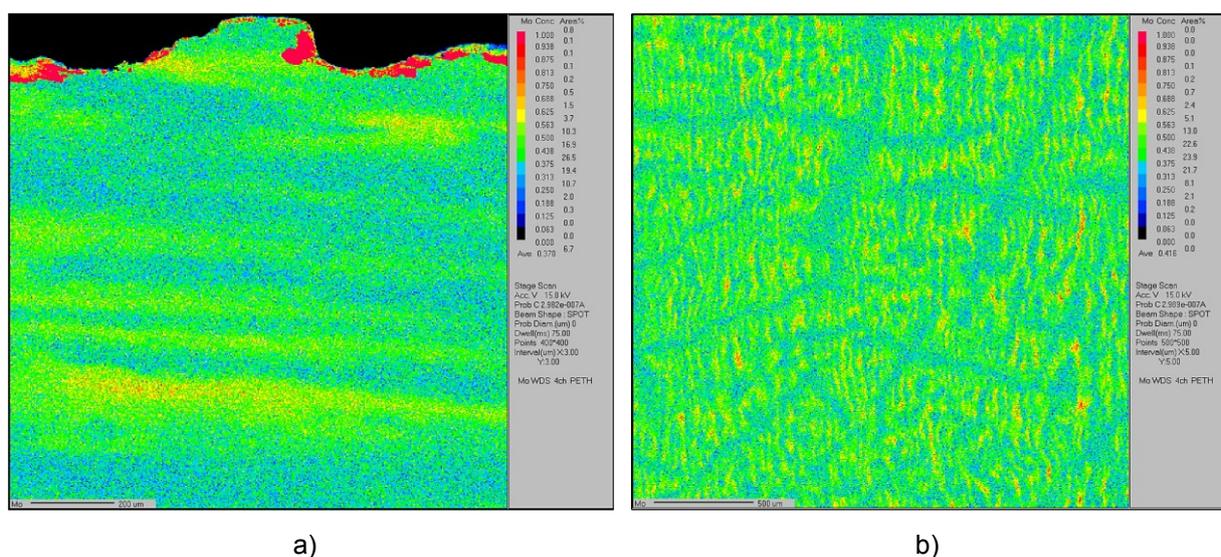


Abbildung 7-17: Darstellung der Seigerungszone in Längsrichtung (a) an seitliche Kerbrisse und in Querrichtung (b))

Der Winkel der Seigerungszeilen in Längsrichtung des Rohres und der DCB-Probe wurde ermittelt. Dafür wurden Tangentialschliffe des Rohres vom Rohrinnendurchmesser mit Abständen von 3,4 mm, 7,4 mm, 10,3 mm und 13,9 mm in Richtung des Rohraußendurchmessers angefertigt und nach Bechet-Beaujard geätzt. Ebenfalls wurden Schliffe in Längsrichtung der DCB-Proben gefertigt und untersucht. Mit dem Lichtmikroskop [155] konnte der Seigerungswinkel der verschiedenen Schliffe ausgemessen werden und ein Mittelwert von etwa $3,4^\circ$ bestimmt werden (Abbildung 7-18).

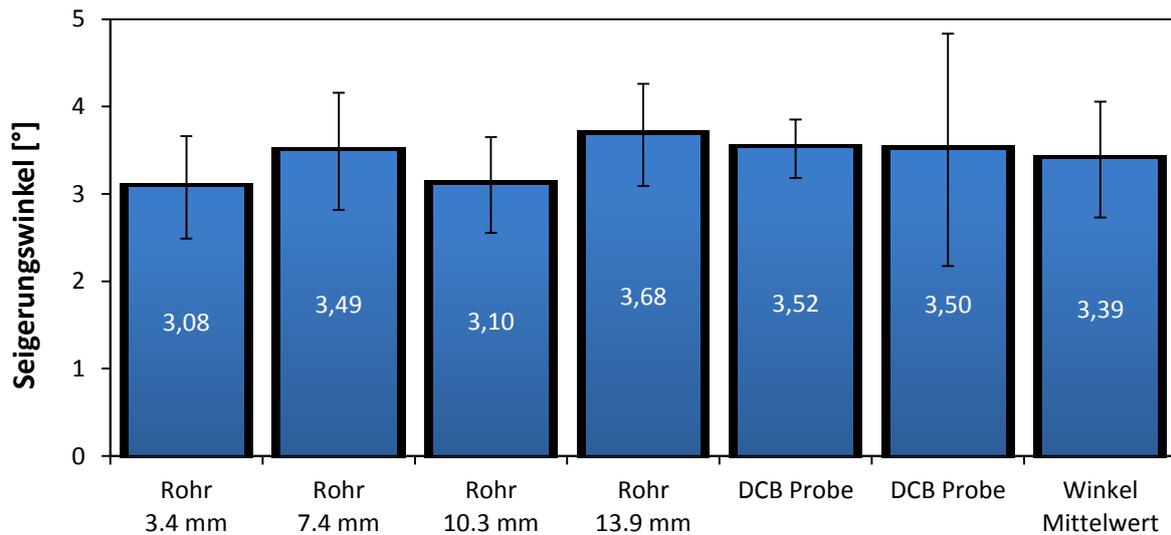


Abbildung 7-18: Darstellung der Seigerungswinkel an verschiedenen Rohrpositionen und DCB-Proben und deren Mittelwerte

DCB-Proben mit einer EDM-Kerbe wurden mit einem Winkel von $\pm 3,4^\circ$ zur Rohrlängsrichtung entnommen und bei einer Anfangsriszlänge von 30,96 mm und mittleren Armaufweitung untersucht. Die Ergebnisse wurden den Proben mit einer EDM-Kerbe, 30,96 mm Anfangsriszlänge, Probenentnahmewinkel von 0° gegenübergestellt (Abbildung 7-19). Der Probeentnahmewinkel von $-3,4^\circ$ verläuft parallel zu den Seigerungszeilen.

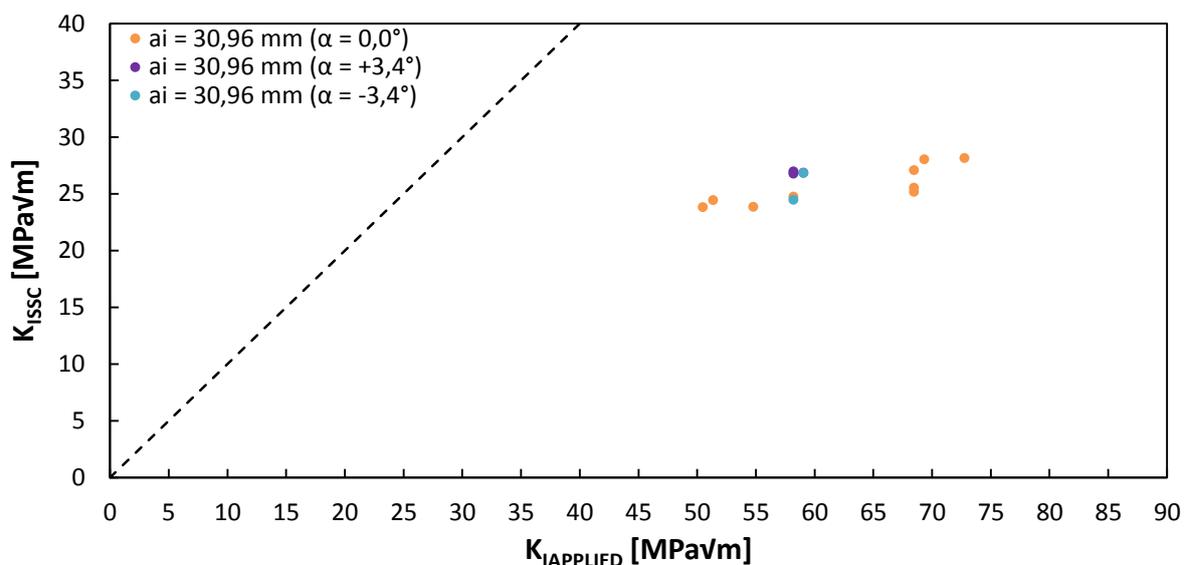


Abbildung 7-19: Einfluss des Probenentnahmewinkels auf den $K_{I,SSC}$ -Wert bei gültigen Proben mit einer EDM-Kerbe und einer Anfangsriszlänge von 30,96 mm, T95, NACE Standard TM0177 Methode D [44]

7.1.7 Einfluss des chemischen Polierens

Der Einfluss der Kerboberfläche in Bezug auf ihre Rauheit wurde durch Proben mit einer EDM-Kerbe im gefrästen und im danach chemisch polierten Zustand untersucht. Beide Oberflächenzustände weisen eine Anfangsriszlänge von 30,96 mm auf. Die Proben im gefrästen Zustand wurden mit niedriger, mittlerer und hoher Armaufweitung untersucht, die chemisch polierten Proben hingegen mit mittlerer Armaufweitung.

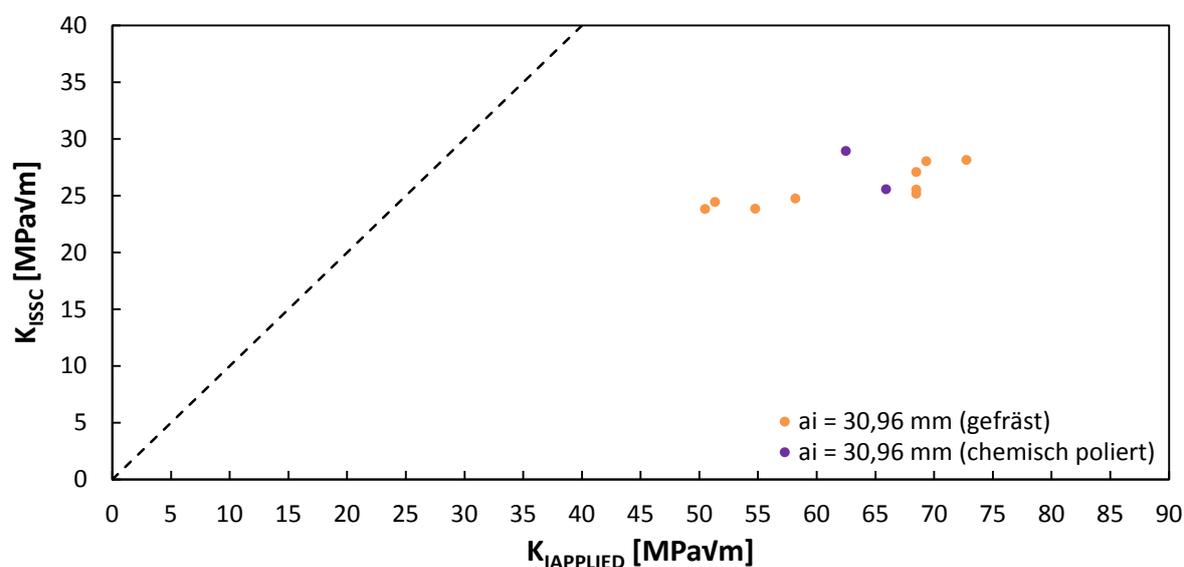


Abbildung 7-20: Einfluss der Rauheit der Kerboberfläche bei gültigen Proben mit EDM-Kerbe und einer Anfangsriszlänge von 30,96 mm, NACE Standard TM0177 Methode D [44]

7.2 Werkstoff C110

Bei allen Serien der Versuchs- und Industriechargen wurden DCB-Proben mit einer EDM-Kerbe, einer Anfangsriszlänge von 34,95 mm und einer Armaufweitung von $0,50 \pm 0,02$ mm geprüft.

7.2.1 Laborserien

7.2.1.1 Untersuchungen nach NACE Standard TM0177 Methode A

Laborserie 1

Die sechs Legierungen der Serie 1 wurden bei 85 % SMYS und im mechanisch polierten Oberflächenzustand geprüft. Die vertikale Achse ist logarithmisch aufgetragen und Balken ohne darüber liegende Zahlen sind Durchläufer (Abbildung 7-21). Die Zahlen über den Balken geben die Versuchsdauer in Stunden an, nach welcher die Proben versagten. Legierung 1 zeigt einen Durchläufer und Legierung 2 und 6 zeigen drei von drei Durchläufer und sind somit als beständig gegenüber SSC zu bewerten.

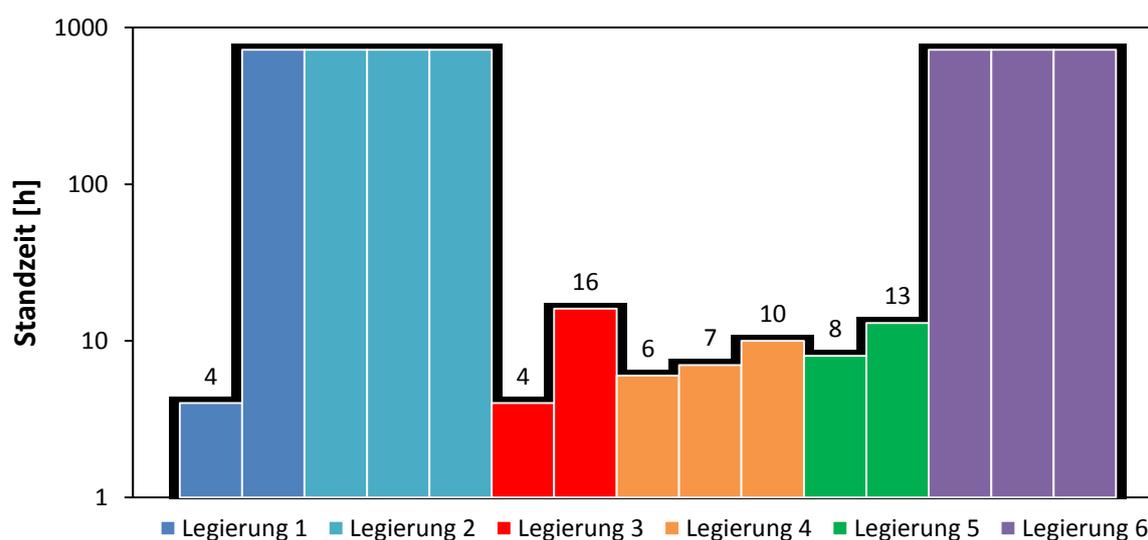


Abbildung 7-21: Standzeit der Proben aus Laborserie 1, C110, bei 85 % SMYS nach NACE Standard TM0177 Methode A, Proben im mechanisch polierten Oberflächenzustand

Proben der sechs Legierungen der Serie 1 wurden auch bei 90 % SMYS im elektrolytierten Oberflächenzustand geprüft. Die Ergebnisse zeigen ähnliche Tendenzen wie jene bei 85 % SMYS. Legierung 2 zeigt mit einem Durchläufer und Legierung 6 mit zwei Durchläufern im Vergleich mit den anderen vier Legierungen bessere Ergebnisse (Abbildung 7-22).

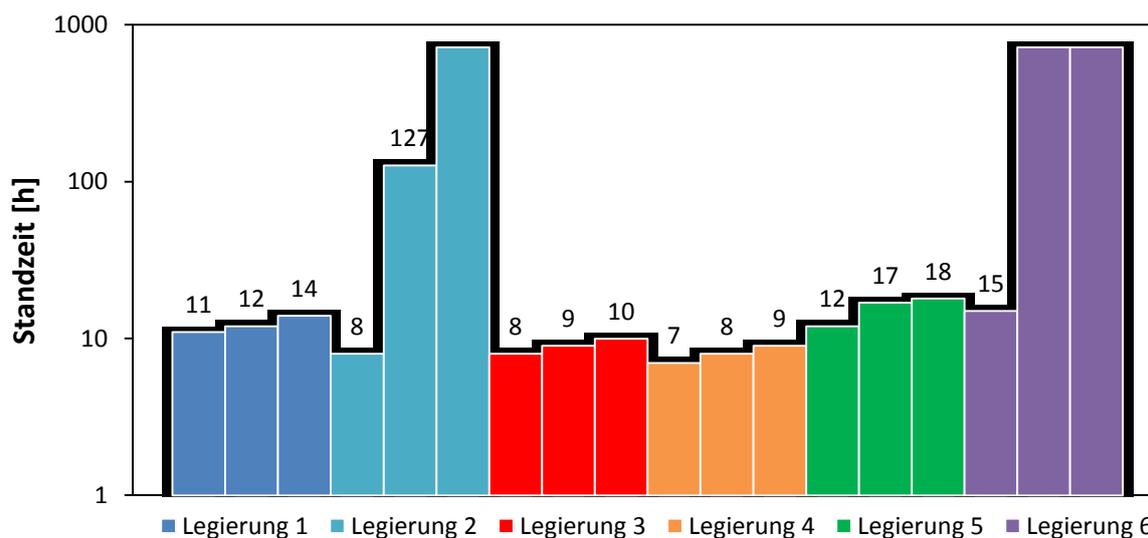


Abbildung 7-22: Standzeit der Proben aus Laborserie 1, C110, bei 90 % SMYS nach NACE Standard TM0177 Methode A, Proben im elektropolierten Oberflächenzustand

Laborserie 2

Bei einer Last von 85 % SMYS wurden die sechs Legierungen der Serie 2 untersucht. Diese Proben und alle weiteren wurden mit einer mechanisch polierten Oberfläche geprüft. Die Balken stellen wiederum Einzelergebnisse dar und Balken ohne Zahlen verweisen auf Durchläufer. Die Zahlen über den Balken zeigen den Zeitpunkt des Bruches an. Die Legierung 1 zeigt zwei von drei Durchläufer, die Legierung 2 weist 2 von 2 Durchläufer auf und jeweils ein Durchläufer wurde bei den Legierungen 3 und 4 erhalten (Abbildung 7-23).

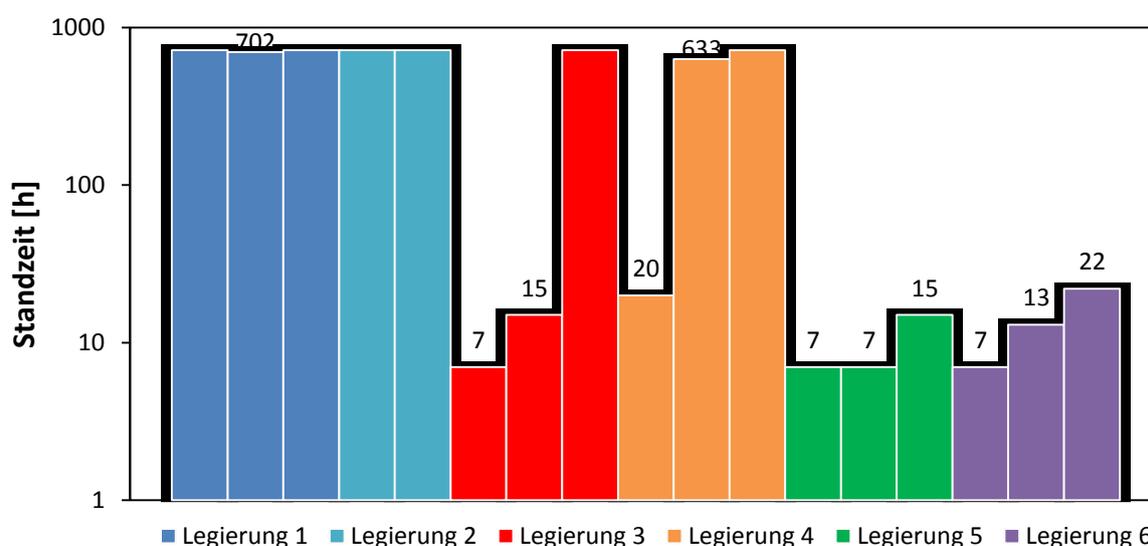


Abbildung 7-23: Standzeit der Proben aus Laborserie 2, C110, bei 85 % SMYS nach NACE Standard TM0177 Methode A, Proben im mechanisch polierten Oberflächenzustand

Laborserie 3

Die Legierung 7 konnte zwei von drei Durchläufer verzeichnen. Eine Probe brach nach einer Versuchsdauer von 58 h. Die Proben wurden bei 85 % SMYS geprüft.

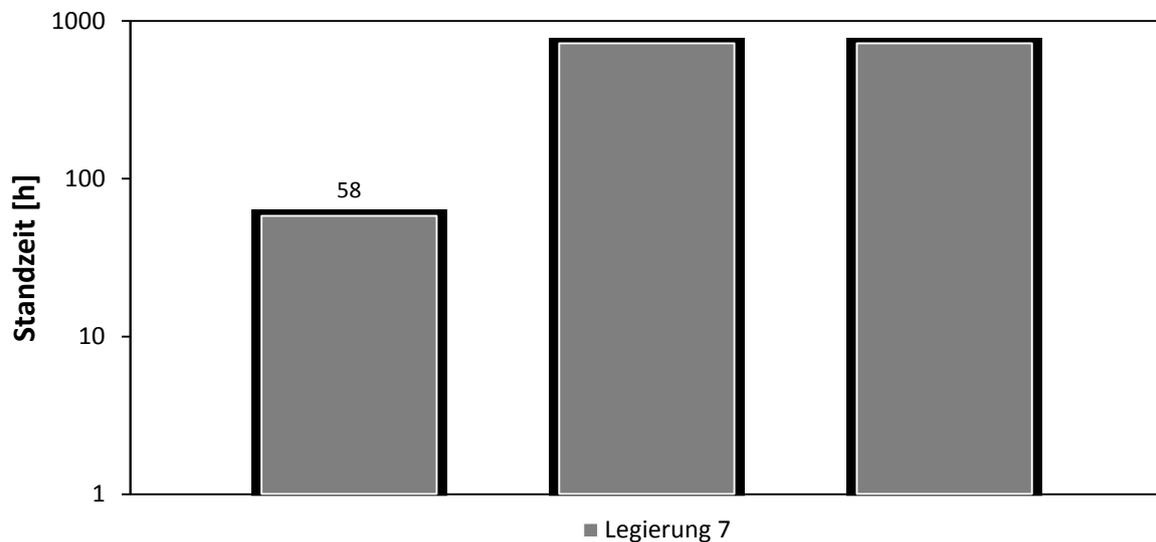


Abbildung 7-24: Standzeit der Proben aus Laborserie 3, C110, bei 85 % SMYS nach NACE Standard TM0177 Methode A, Proben im mechanisch polierten Oberflächenzustand

7.2.1.2 Stereomikroskopische Untersuchungen

Nach dem Ausbau der Proben aus den Prü fzellen der NACE Standard TM0177 Methode A wurde die Probenoberfläche im Stereomikroskop untersucht. Es werden hier auszugsweise die Proben der Laborserie 1 gezeigt, da diese als repräsentativ für alle weiteren Versuchsserien gelten. An der Oberfläche zahlreicher Proben wurden Defekte in Form von Kerben bzw. Rissen festgestellt (weißer Kreis in Abbildung 7-25).

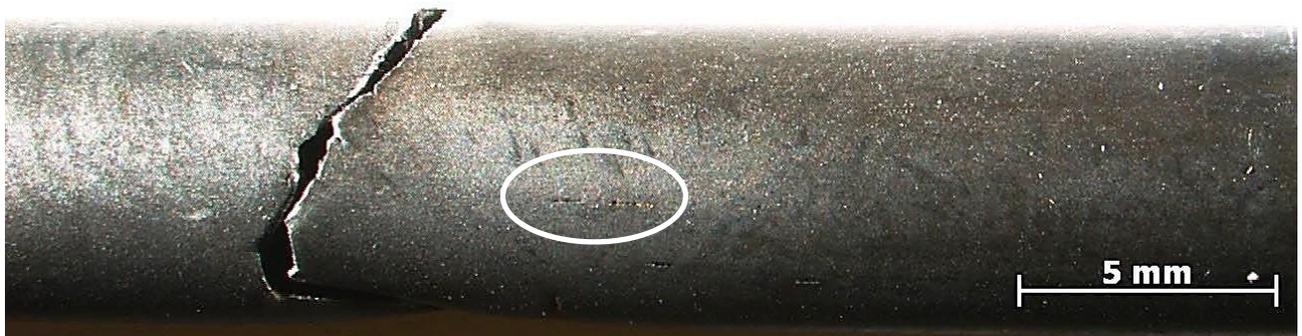


Abbildung 7-25: Defekte an der Probenoberfläche nach Prüfung entsprechend NACE Standard TM0177 Methode A, Legierung 4 der Laborserie 1

Daann wurden die Bruchflächen der Proben mit dem Stereomikroskop untersucht. Die in Abbildung 7-26 gezeigte Bruchlinse ist repräsentativ für die Legierungen 3, 4 und 5 der Laborserie 1 und die Legierungen 3, 5 und 6 der Laborserie 2 sowie für Legierung 7 der Laborserie 3. Die Proben weisen mehrere Bruchlinsen mit einem Durchmesser von 1 bis 2 mm (Abbildung 7-26 a)) auf. Nahe der Bruchlinsenmitte befinden sich parallele Risse (Abbildung 7-26 b)). Die Risse liegen in Walzrichtung.

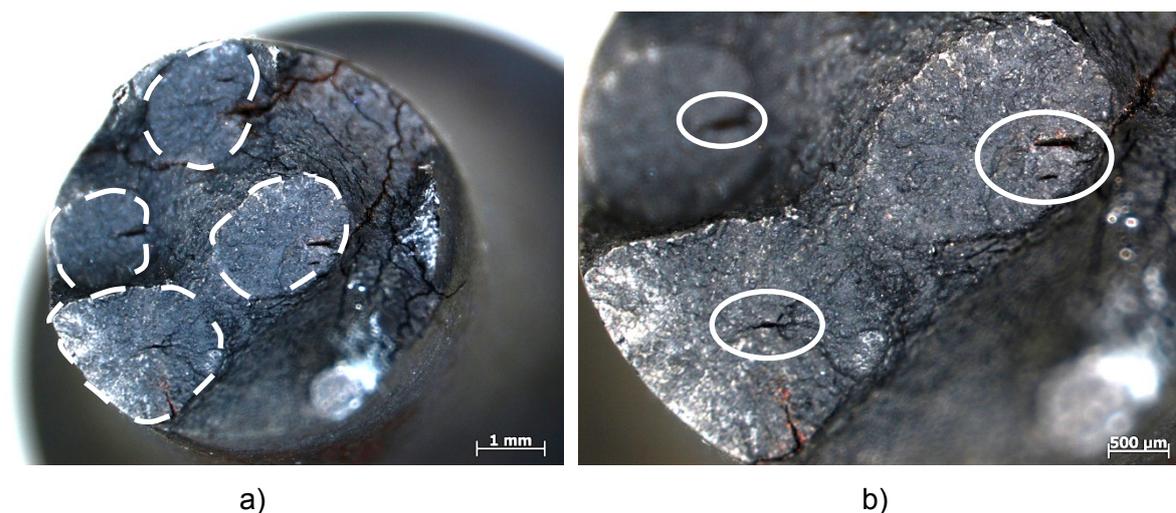
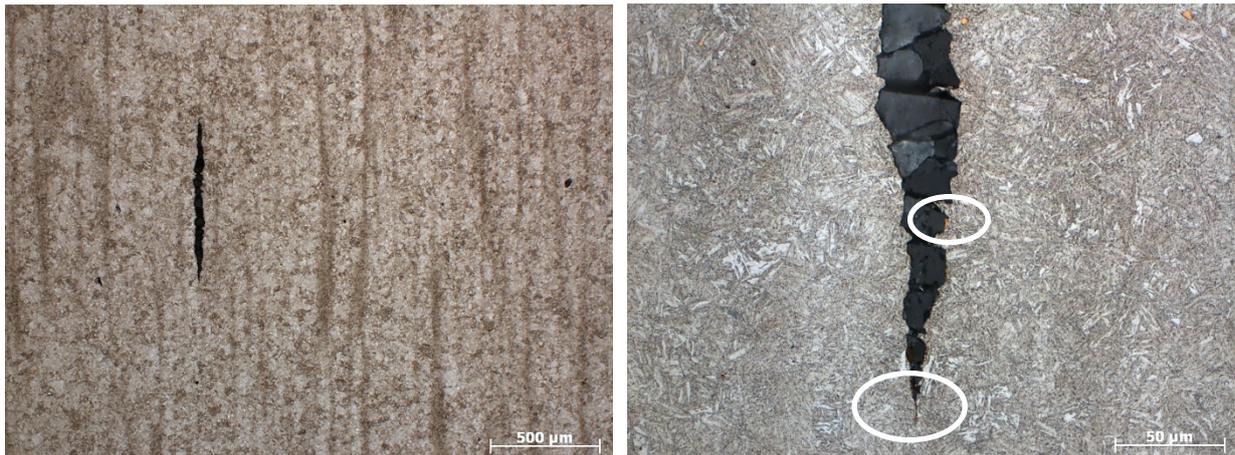


Abbildung 7-26: Bruchlinsen (a), weiß strichlierte Kreise) und Risse (b), weiße Kreise) auf der Bruchfläche, Legierung 4, Laborserie 1

7.2.1.3 Lichtmikroskopische Untersuchungen

Es wurden Schiffe von noch nicht geprüften Zugproben angefertigt. Es erfolgte eine Ätzung nach Bechet-Beaujard, um neben dem Gefüge auch den Verlauf der Seigerungen ermitteln zu können. Die Schiffe zeigen Risse entlang von Seigerungszeilen (Abbildung 7-27). Teilweise sind an den Rissflanken nichtmetallische Einschlüsse bzw. Ausscheidungen ersichtlich (Abbildung 7-27, rechts).



a) Übersicht

b) Detail

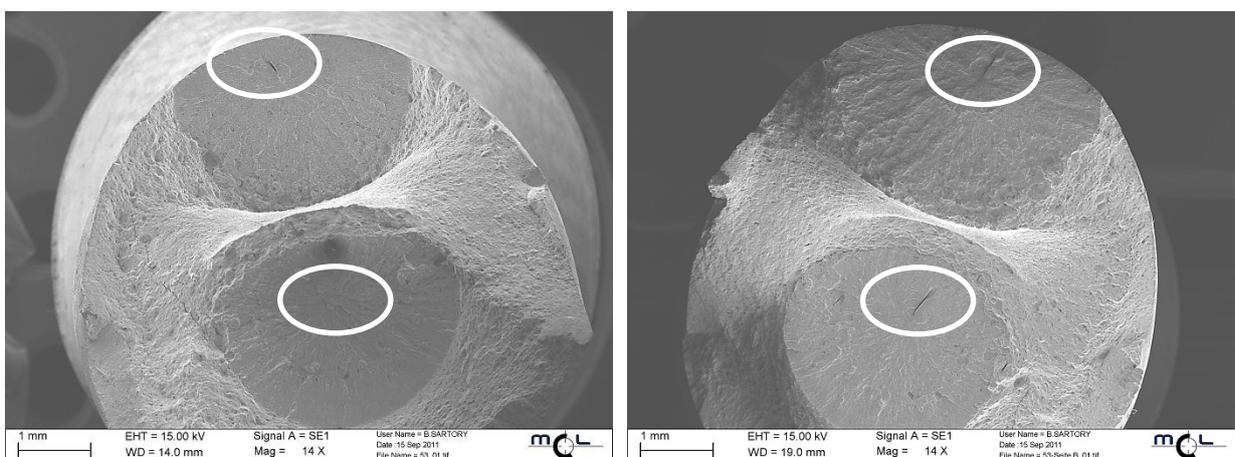
Abbildung 7-27: Längsrisse in Legierung 4 der Laborserie 1, ohne Korrosionsprüfung

7.2.1.4 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop wurden an einzelnen Proben durchgeführt.

Laborserie 1

Beide Bruchflächen einer Probe der Legierung 5 der Laborserie 1 sind in Abbildung 7-28 dargestellt und gelten als repräsentativ für die weiteren Proben der Versuchsserien 1 und 2. Die Risse sind durch weiße Kreise markiert und zeigen radial zur Bruchlinsenmitte (=Bruchausgang).

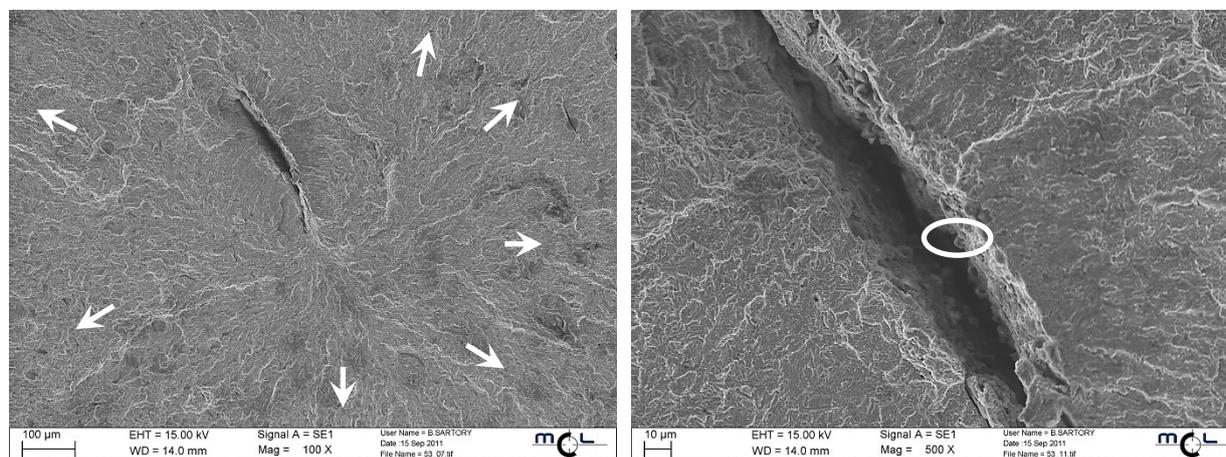


a)

b)

Abbildung 7-28: Bruchflächen und Defekte an den Bruchlinsen der Legierung 5, Laborserie 1 nach Prüfung entsprechend NACE Standard TM0177 Methode A

Eine Detailaufnahme des Risses ist Abbildung 7-29 dargestellt. Der Rissfortschritt ist mit Pfeilen eingezeichnet (Abbildung 7-29 a)). Er geht von dem Längsriss aus. An dessen Rissflanke sind nichtmetallische Einschlüsse vorhanden und sind durch einen weißen Kreis in Abbildung 7-29 b) markiert.



a) Übersicht Bruchlinie

b) Detail Bruchlinie

Abbildung 7-29: Detail eines Risses an der Bruchlinie mit zunehmender Vergrößerung der Legierung 5, Laborserie 1

Diese nichtmetallischen Einschlüsse wurden mittels EDX-Analyse analysiert (Abbildung 7-30). Die Hauptelemente sind Al, Ti und Fe (Matrix). Ebenso sind Gehalte an Ca und S detektierbar.

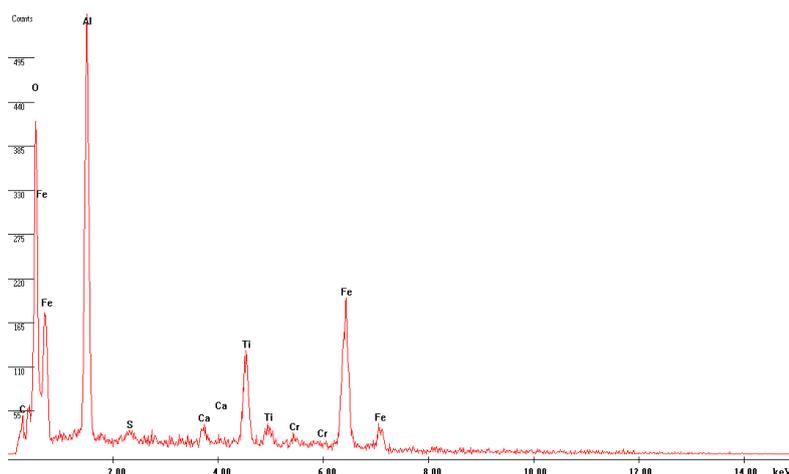
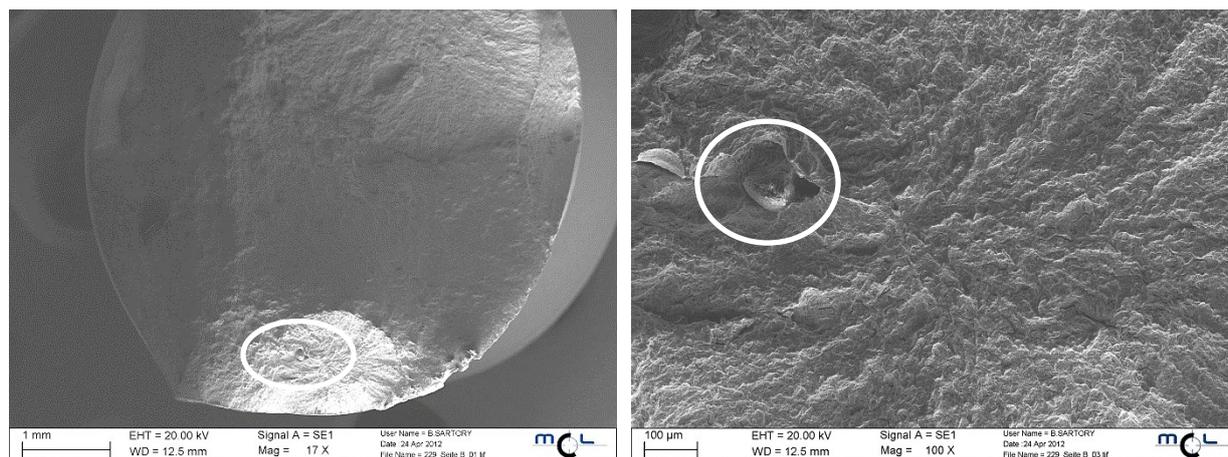


Abbildung 7-30: EDX Analyse eines nichtmetallischen Einschlusses der Legierung 5, Laborserie 1

Laborserie 3

Die Bruchflächen der Laborserie 3 zeigen ein ähnliches Bild wie die der Laborserien 1 und 2. Mehrere Bruchlinsen sind an der Bruchfläche ersichtlich und stets ist ein Längsriss im Zentrum. Selten ist ein nichtmetallischer Einschluss im Bereich des Bruchausganges vorhanden (weißer Kreis in Abbildung 7-31 a) und b)). Er weist eine Größe von etwa 80 µm auf, war jedoch nicht bruchauslösend.



a) Übersicht

b) Detail

Abbildung 7-31: Bruchausgang mit nebenliegendem nichtmetallischen Einschluss an den Bruchlinsen der Legierung 7, Laborserie 3

Dieser nichtmetallische Einschluss enthält hohe Gehalte an Al. Es handelt sich um eine Schlacke. Nichtmetallische Einschlüsse der Art $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ können bei der Desoxidation gebildet werden. Diese sind schwer verformbar und begünstigen Heiß- und auch Erstarrungsrisse. [70]

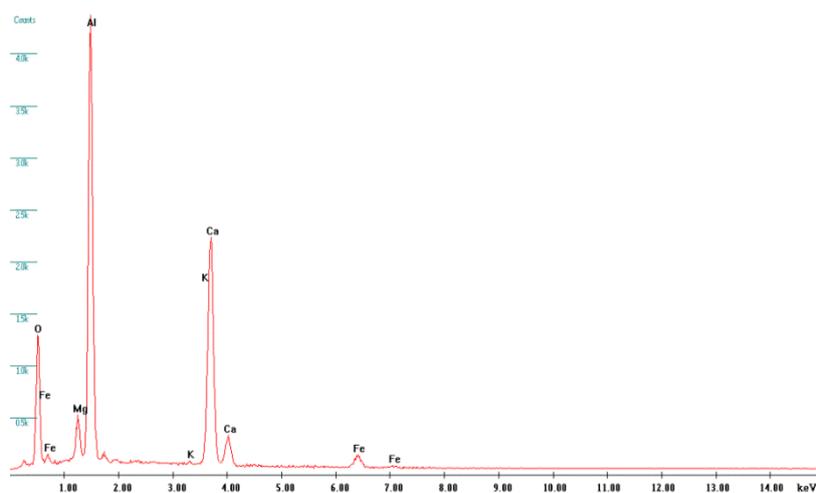


Abbildung 7-32: EDX-Analyse eines nichtmetallischen Einschlusses der Legierung 7, Versuchsserie 3

7.2.1.5 Untersuchungen nach NACE Standard TM0177 Methode D

Abbildung 7-33 bis Abbildung 7-44 stellen nur gültige Proben dar. Proben mit seitlichen Kerbrissen sind als ungültig zu werten und zeigen erhöhte K_{ISSC} -Werte.

Laborserie 1

Für die Serie 1 wurden je Legierung zehn Proben untersucht. Abbildung 7-33 zeigt deutlich, dass im erlaubten Armaufweitungsbereich geprüft wurde. Alle Punkte befinden sich innerhalb der parallelen schwarz strichpunktierter Kurven. Die schwarz strichlierte Kurve, welche die zwei anderen Kurven schneidet, gibt den erforderlichen K_{ISSC} -Mindestwert für C110-Güten [10] an. Befinden sich die Messpunkte rechts davon, haben diese Proben den erforderlichen Wert überschritten. Für die Versuchsserie 1 trifft dies auf etwa die Hälfte der Proben zu.

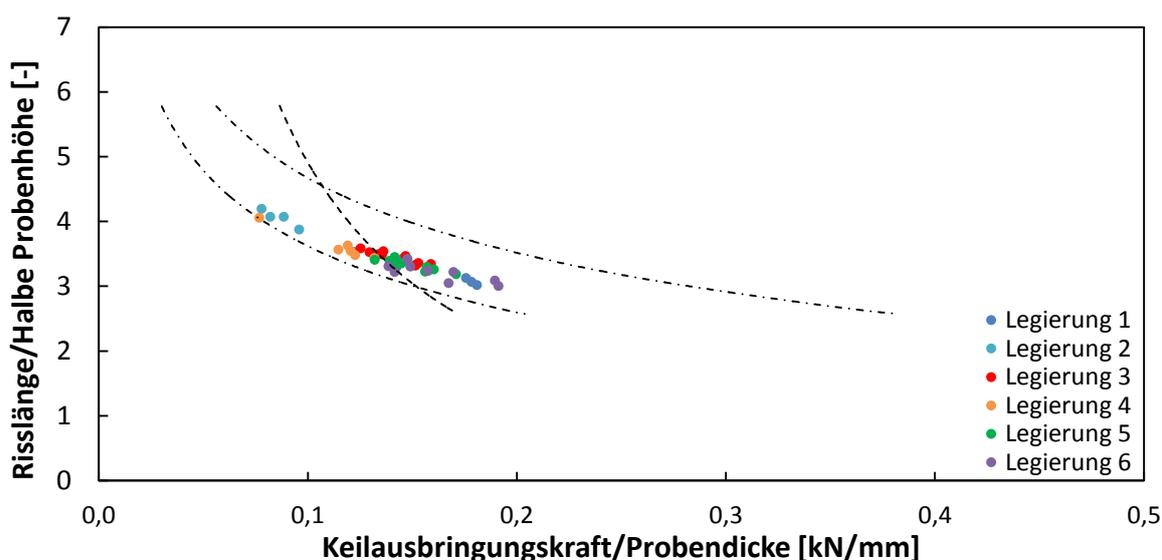


Abbildung 7-33: Überprüfung der Probengeometrie und Armaufweitung bei Laborserie 1, C110 nach NACE Standard TM0177 Methode D

Aufgrund der mittleren Anfangsrisslänge und einer mittleren Armaufweitung nach [44] für C110-Güten liegen die einzelnen Proben in der Mitte des erlaubten $K_{IAPPLIED}$ -Bereiches (Abbildung 7-34).

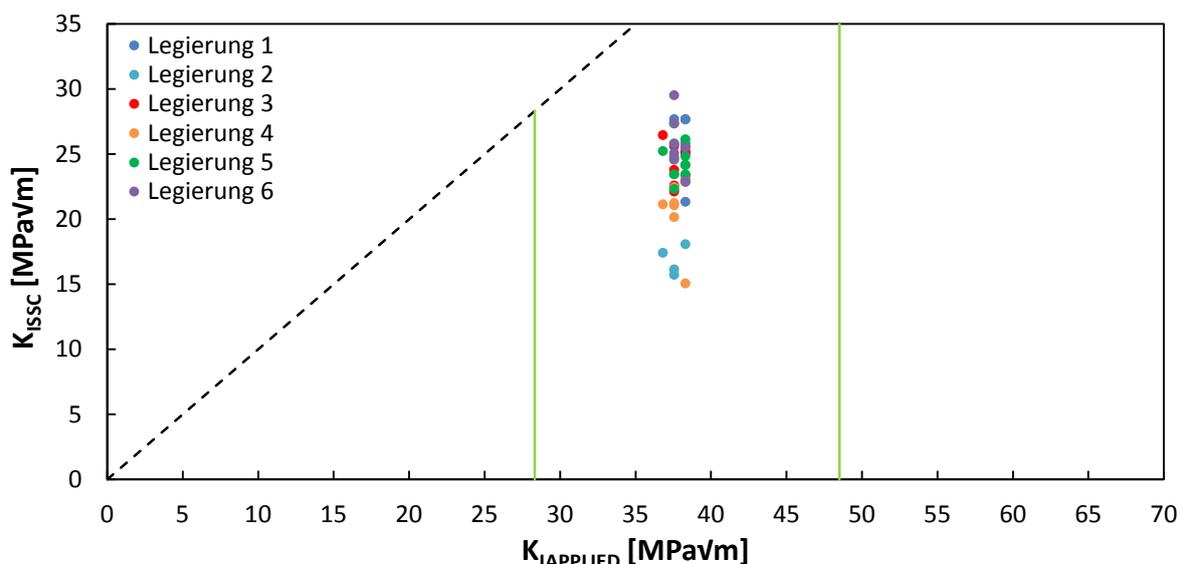


Abbildung 7-34: K_{ISSC} als Funktion von $K_{IAPPLIED}$ für gleiche Anfangsrisslängen und Armaufweitungen an EDM-Proben, Werkstoff C110, Laborserie 1, NACE Standard TM0177 Methode D

In Abbildung 7-35 zeigt die horizontale grüne Linie den erforderlichen K_{ISSC} -Mindestwert für einzelne Proben (Punkte) und die horizontale grün strichlierte Linie gibt den erforderlichen K_{ISSC} -Mindestmittelwert an. Etwa die Hälfte aller Einzelwerte liegt über dem erforderlichen Wert, es konnte aber kein gebildeter Legierungsmittelwert (Kreuze) den Mindestwert überschreiten (Abbildung 7-35). Es scheint, dass Legierungen mit Nb (Legierung 1, 3, 5 und 6) erhöhte K_{ISSC} -Werte erzielen.

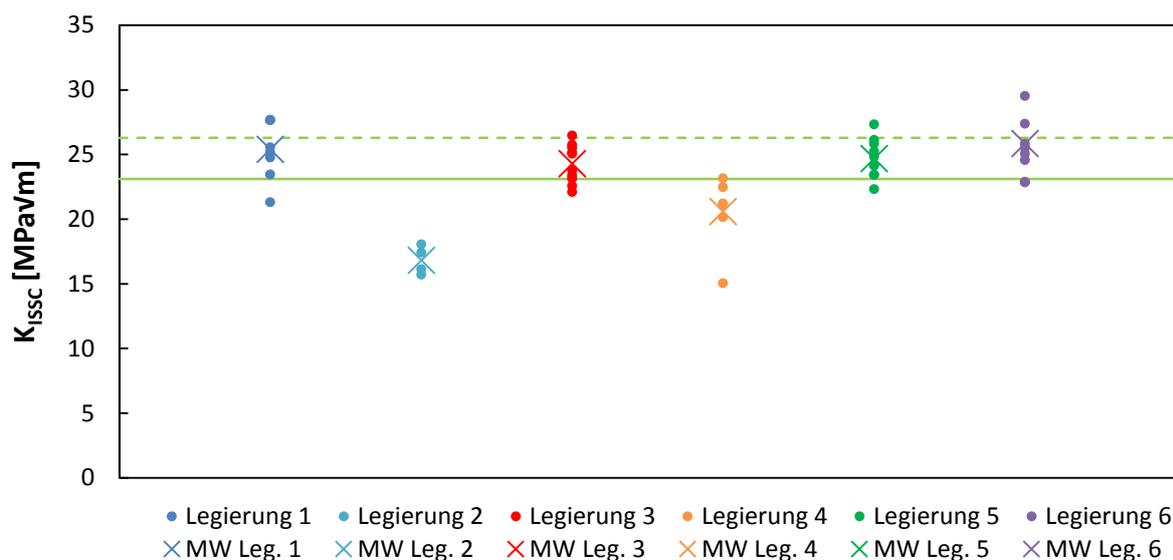


Abbildung 7-35: Einfluss der Mikrolegierungselemente auf den K_{ISSC} -Wert bei Laborserie 1, Werkstoff C110 nach NACE Standard TM0177 Methode D (MW ... Mittelwert)

Eine zunehmende Härte führt zu verminderten K_{ISSC}-Werten (Abbildung 7-36). Die beiden Legierungen 2 und 4 zeigen eine erhöhte Härte und verminderte K_{ISSC}-Werte.

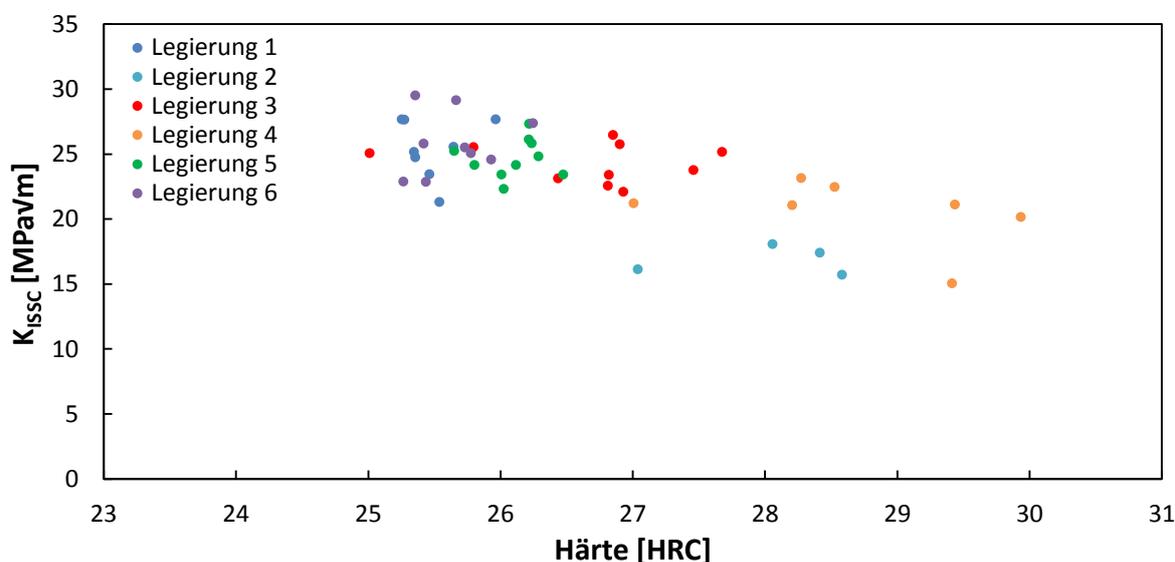


Abbildung 7-36: Einfluss der Härte auf den K_{ISSC}-Wert bei Laborserie 1, Werkstoff C110 nach NACE Standard TM0177 Methode D

Laborserie 2

Die folgende Tabelle 7-2 veranschaulicht die Menge an geprüften Proben der jeweiligen Legierung 1 bis 6. Die höhere Anzahl an Proben für die Legierungen 1, 2 und 4 sind damit zu erklären, dass auch der Einfluss von Proben aus unterschiedlichen Platten gleicher Legierung untersucht werden sollte. Daher wurden jeweils die Hälfte der angegebenen Probenanzahl der Legierungen 1, 2 und 4 in Tabelle 7-2 aus einer Platte der jeweiligen Legierung und die andere Hälfte aus einer zweiten Platte der gleichen Legierung entnommen. Proben aus unterschiedlichen Platten liefern gleiche Ergebnisse.

Tabelle 7-2: Anzahl der geprüften Proben der Laborserie 2, C110

	Legierung 1	Legierung 2	Legierung 3	Legierung 4	Legierung 5	Legierung 6
Probenanzahl	15	16	10	16	10	8

Abbildung 7-37 zeigt, dass alle untersuchten und gültigen Proben im mittleren erlaubten Armaufweitungsbereich liegen und alle einzelnen Probenergebnisse den erforderlichen Mindestwert erreicht haben.

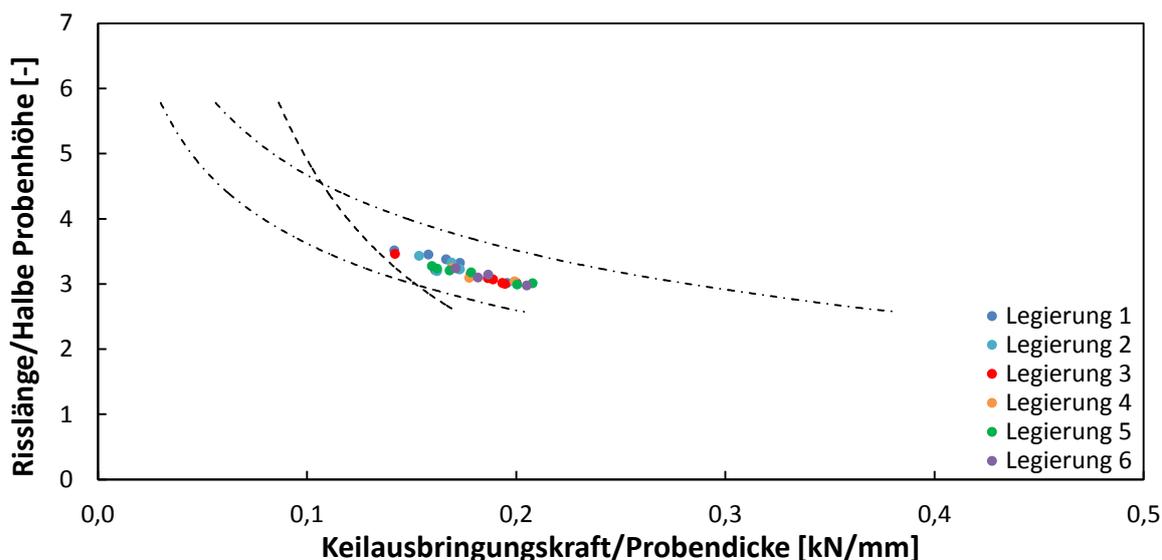


Abbildung 7-37: Überprüfung der Probengeometrie und Armaufweitung bei Laborserie 2, C110 nach NACE Standard TM0177 Methode D

Die Abbildung 7-38 zeigt, dass die Prüfungen bei mittlerer Anfangsrislänge und mittlerer Armaufweitung durchgeführt worden sind. Die Proben sind zumeist in der Mitte des erlaubten $K_{IAPPLIED}$ -Bereiches zu finden. Der erlaubte $K_{IAPPLIED}$ -Bereich ist durch die grünen vertikalen Linien gekennzeichnet.

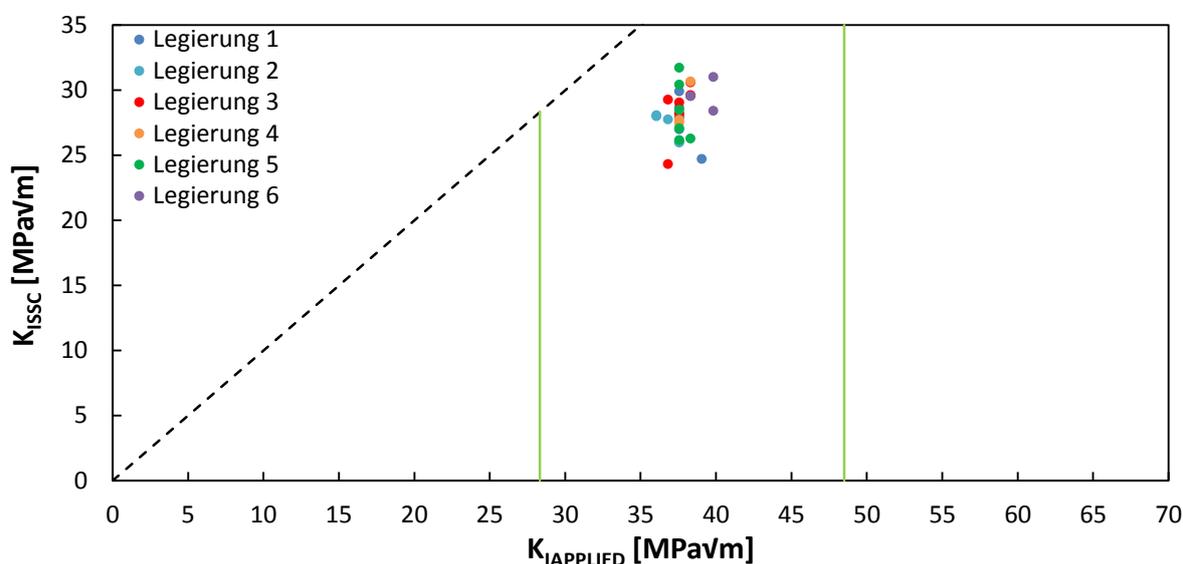


Abbildung 7-38: K_{ISSC} als Funktion von $K_{IAPPLIED}$ für gleiche Anfangsrislängen und Armaufweitungen an EDM-Proben, Werkstoff C110, Laborserie 2, NACE Standard TM0177 Methode D

Alle Einzelwerte und Legierungsmittelwerte passierten die erforderlichen K_{ISSC} -Mindestwerte nach der API Specification 5CT [10]. Des Weiteren zeigen alle sechs Legierungen in ihren Einzel- und Mittelwerten sehr ähnliche Ergebnisse hinsichtlich

des K_{ISSC} -Wertes. Alle Legierungen der Laborserie 2 sind als beständig gegenüber SSC nach NACE TM0177 Methode D [44] einzustufen.

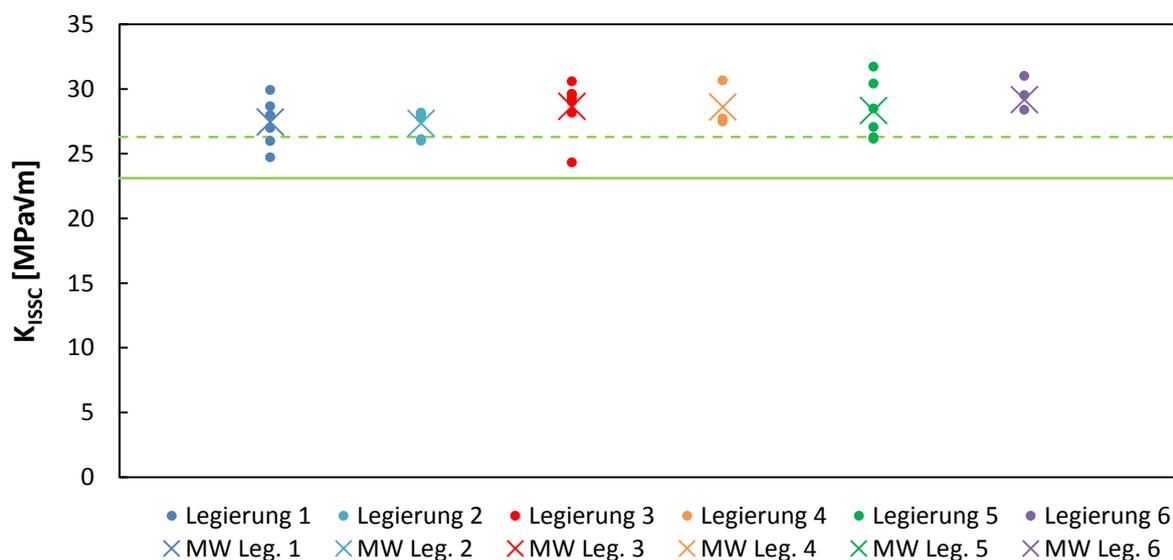


Abbildung 7-39: Einfluss der Mikrolegierungselemente auf den K_{ISSC} -Wert bei Laborserie 2, Werkstoff C110 nach NACE Standard TM0177 Methode D (MW ... Mittelwert)

Der Effekt der Härte ist bei dieser Versuchsreihe nicht in dem klaren Ausmaß wie zuvor in Versuchsreihe 1 ersichtlich. Der Härtebereich der sechs untersuchten Legierungen variiert nur um 2 HRC. Eine schwache Tendenz zu niedrigen K_{ISSC} -Werten bei steigender Härte liegt vor (Abbildung 7-40).

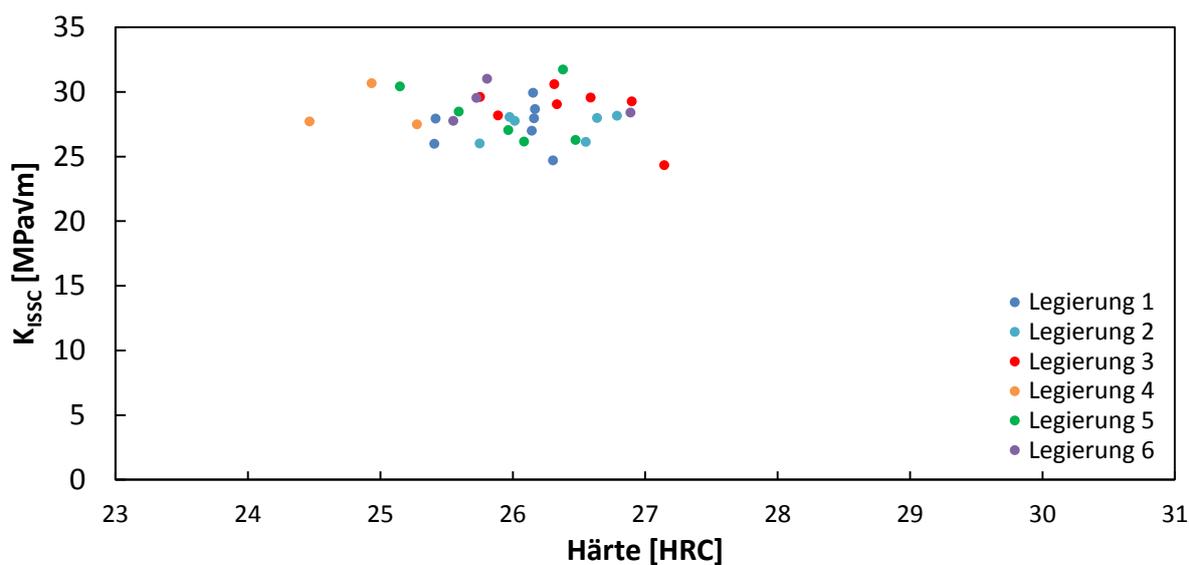


Abbildung 7-40: Einfluss der Härte auf den K_{ISSC} -Wert bei Laborserie 2, Werkstoff C110 nach NACE Standard TM0177 Methode D

Laborserie 3

Es wurden zehn Proben für diese Versuchsreihe untersucht, wobei nur eine Probe den erforderlichen Mindestwert für K_{ISSC} knapp unterschreitet. Die einzelnen Proben liegen mittig zwischen den beiden parallel verlaufenden schwarz strichpunktierten Kurven, welche die minimale und maximale Armaufweitung für C110-Güten [10] markiert (Abbildung 7-41).

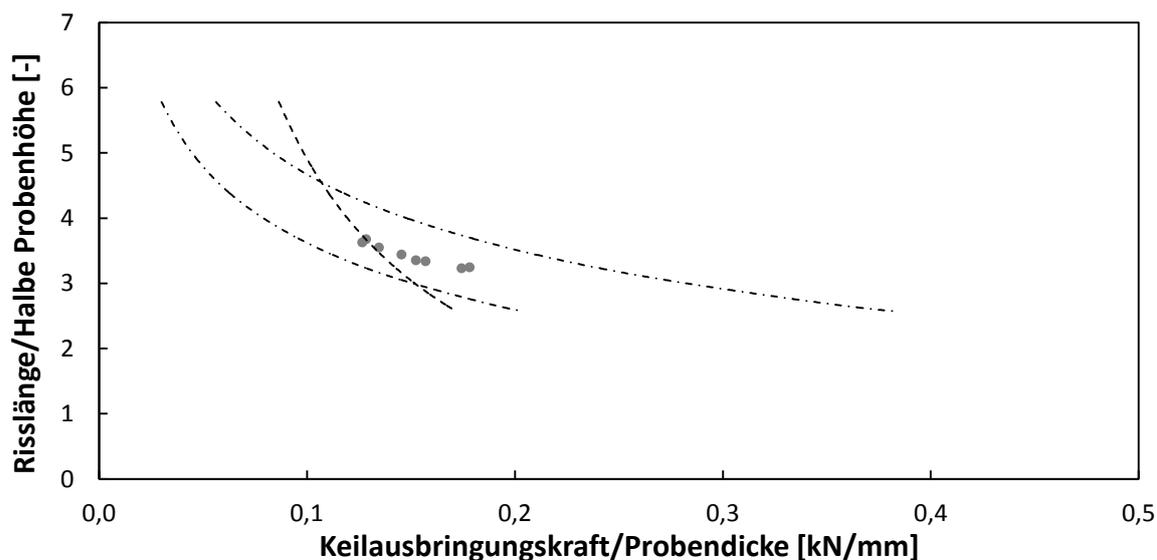


Abbildung 7-41: Überprüfung der Probengeometrie und Armaufweitung bei Laborserie 3, C110 nach NACE Standard TM0177 Methode D

Daher sind die Proben auch im mittleren Bereich des erlaubten $K_{APPLIED}$ für C110-Güten nach [44] zu finden. Der Bereich wird wieder durch die beiden grünen vertikalen Linien wiedergegeben (Abbildung 7-42).

Eine Probe fällt unter den erforderlichen K_{ISSC} -Mindestwert und auch der Mittelwert der Legierung 7 unterschreitet den erforderlichen Mindestmittelwert knapp (Abbildung 7-43). Die K_{ISSC} -Werte dieser Legierung sind zwischen jenen der Laborserie 1 und 2 einzuordnen.

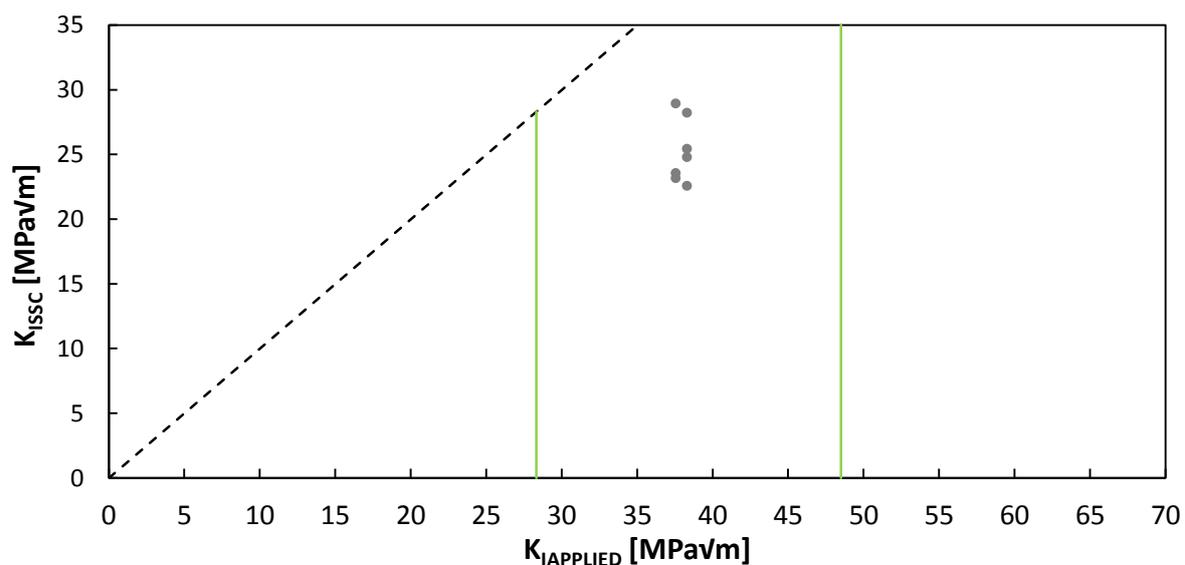


Abbildung 7-42: K_{ISSC} als Funktion von $K_{IAPPLIED}$ für gleiche Anfangsrisslängen und Armaufweitungen an EDM-Proben, Werkstoff C110, Laborserie 3, NACE Standard TM0177 Methode D

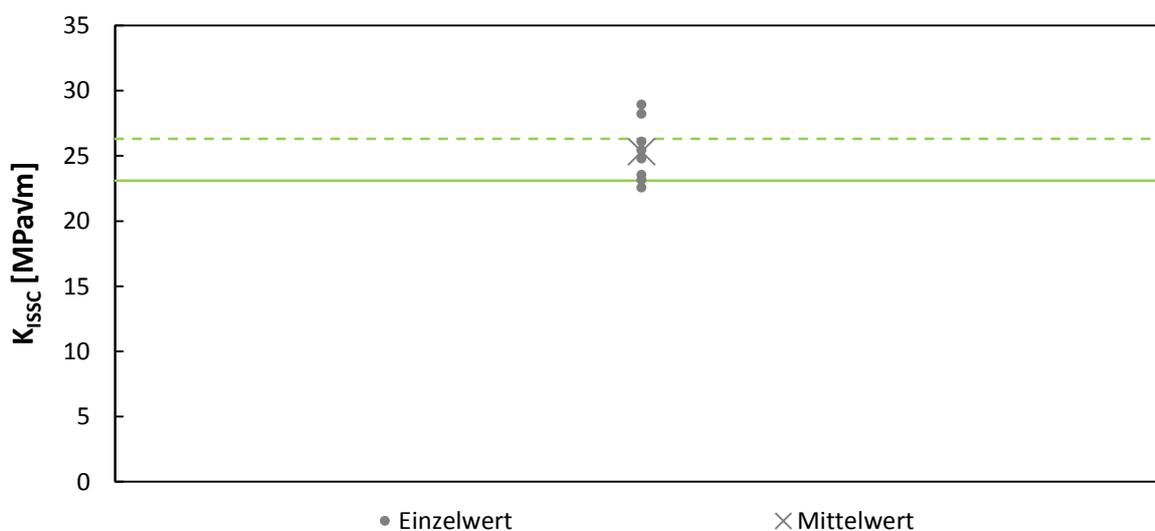


Abbildung 7-43: K_{ISSC} -Werte der Laborserie 3, Werkstoff C110 nach NACE Standard TM0177 Methode D

Die Härte variiert nur geringfügig. Daher ist keine klare Tendenz für den K_{ISSC} -Wert abzulesen (Abbildung 7-44). Mit 27 bis 28 HRC ist der HärteWert dieser Legierung eher hoch (Laborserie 1: 25 – 30 HRC, Laborserie 2: 24,5 – 27 HRC).

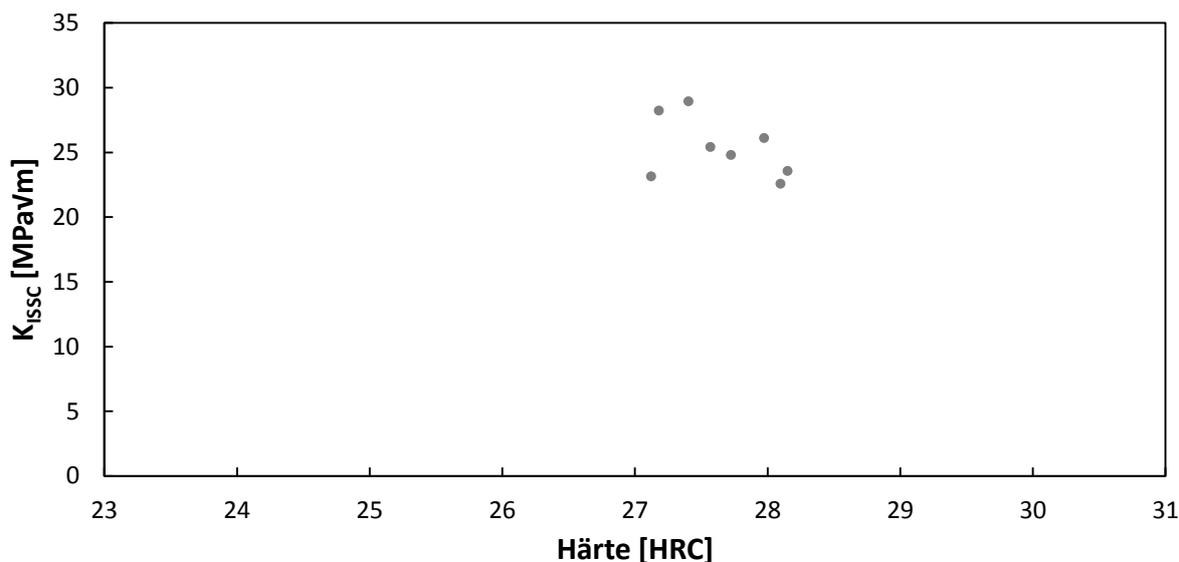


Abbildung 7-44: Einfluss der Härte auf den K_{ISSC} -Wert bei Laborserie 3, Werkstoff C110 nach NACE Standard TM0177 Methode D [44]

7.2.1.6 Permeationsversuche nach ASTM G148

Vor Beginn der Untersuchungen der Versuchsserien 1 bis 3 galt es die geeigneten Parameter für die galvanostatische Zelle zu finden. Aus Sicherheitsgründen war es nicht möglich, die Lösung für die Permeationsversuche ständig mit H_2S zu sättigen. Daher wurde eine alternative Testlösung mit kathodischer Beladung gesucht, welche gleiche Permeationsströme im Vergleich zum Einzelversuch mit H_2S liefern sollten. Auf Basis von [162] wurde ein erster Permeationsversuch mit einem Eisenblech und 16 %iger HCl mit H_2S -Sättigung auf der Beladungsseite gefahren (Abbildung 7-45). Für die Oxidationsseite wurde eine 0,1 M NaOH Lösung verwendet. Am Anfang wurde das Ruhepotential gemessen. Die potentiostatische Zelle war mit 0,1 M NaOH beaufschlagt. Nach Erreichen des Ruhepotentials wurde die 16 %ige HCl in den Beladungsteil der Apparatur eingefüllt und ist bei ca. 5300 s ein Anstieg des Permeationsstromes sichtbar. Nach Erreichen eines Steady-State-Zustandes wurde H_2S in die Lösung eingeleitet und ist sehr deutlich durch den enormen Anstieg des Permeationsstromes bei 8000 s erkennbar. Nach einem Maximum bei einer Dauer von etwa 9000 s wurde die Sättigung mit H_2S unterbrochen.

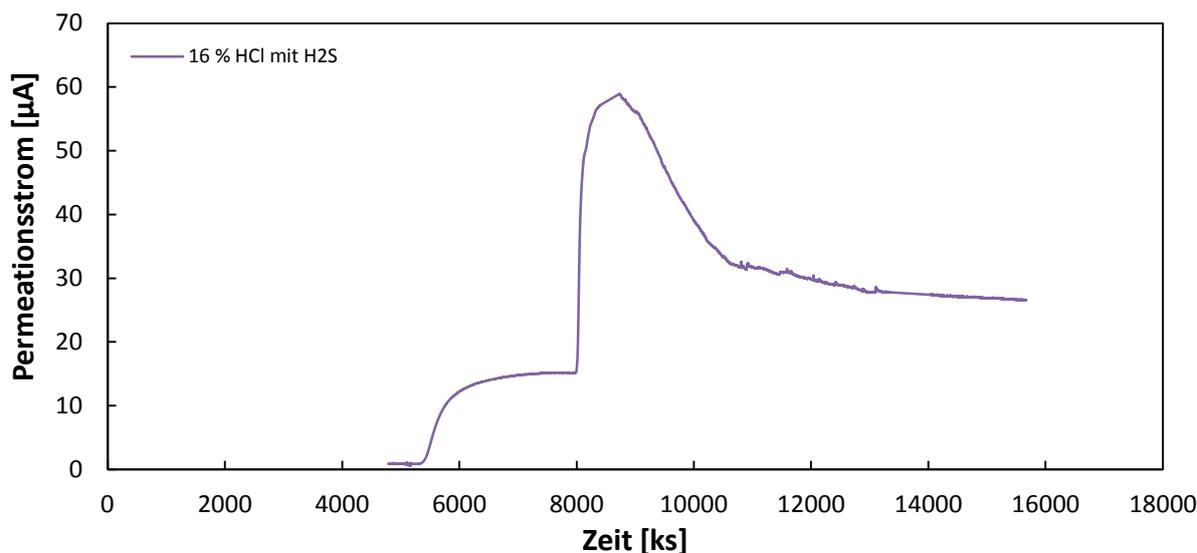


Abbildung 7-45: Permeationsversuch mit 16 %iger HCl und H₂S-Sättigung (Beladung) und 0,1 M NaOH (Oxidation)

Es galt geeignete Parameter zu finden, welche trotz des Verzichtes auf H₂S-Sättigung gleichwertige Ergebnisse liefern. Dafür wurde stets 0,1 M NaOH für die potentiostatische Zelle verwendet. Versuchsweise wurden eine 16 %ige HCl (Abbildung 7-46, Dreiecke) und eine 0,1 M H₂SO₄ (Abbildung 7-46, Kreuze) untersucht. Beide wurden in der Zelle mit As₂O₃ gesättigt und bei unterschiedlichen kathodischen Beladungen geprüft.

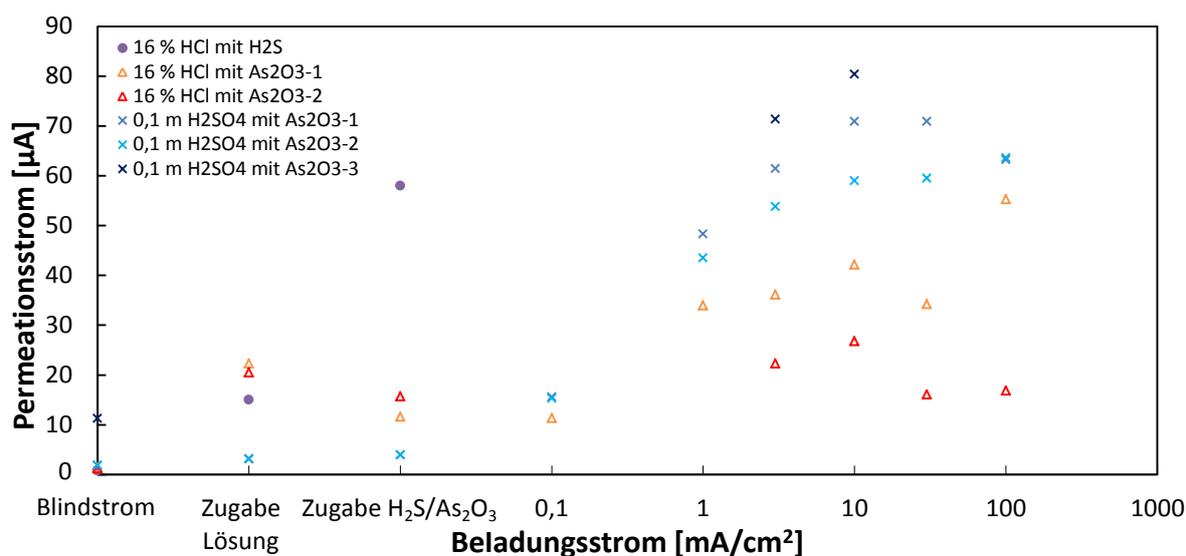


Abbildung 7-46: Vergleich der Permeationsströme bei unterschiedlicher Beladung

Die violetten Punkte in Abbildung 7-46 zeigen nochmals den Verlauf des Versuches mit H₂S aus Abbildung 7-45. Die Abbildung 7-46 zeigt eine vereinfachte Darstellung

der Permeationskurven um einen besseren Vergleich erzielen zu können. Das Ziel war es, bei einer der beiden Lösungen einen gleichen Permeationsstrom wie beim Versuch mit H_2S -Sättigung zu finden. Dafür wurde eine kathodische Beladung von 0,1, 0,3, 1, 3, 10, 30 und 100 mA/cm^2 untersucht. Abbildung 7-46 zeigt, dass ohne einer H_2S -Sättigung nur die 0,1 M H_2SO_4 Lösung aufgrund des gleich hohen erzielten Permeationsstromes wie bei H_2S in Frage kommt. Für alle Permeationsversuche wurde daher 0,1 M H_2SO_4 mit einer kathodischen Beladung von 10 mA/cm^2 und Zugabe von As_2O_3 verwendet. Für alle Legierungen der Laborserien 1 bis 3 wurden jeweils zwei Permeationsversuche durchgeführt. Die angegebenen Diffusionskoeffizienten sind Mittelwerte.

Laborserie 1

Die Permeationsproben der einzelnen Legierungen dieser Versuchsreihe stammen nicht aus den gleichen Plattenabschnitten wie die Proben der NACE Standard TM0177 Methode A, D und der hochauflösenden Untersuchungen, wohl aber aus demselben Blech.

Die aufgenommenen Permeationsströme in Abhängigkeit von der Zeit sind in Abbildung 7-47 wiedergegeben. Für alle sechs Legierungen wurde der Steady-State-Bereich abgewartet und der Versuch beendet. Für die Legierungen 1, 2 und 4 wurde bei Erreichen des Steady-States-Bereiches die kathodische Beladung versuchsweise ausgeschaltet. Dies führte zu einer ausgeprägten Abnahme des Permeationsstromes.

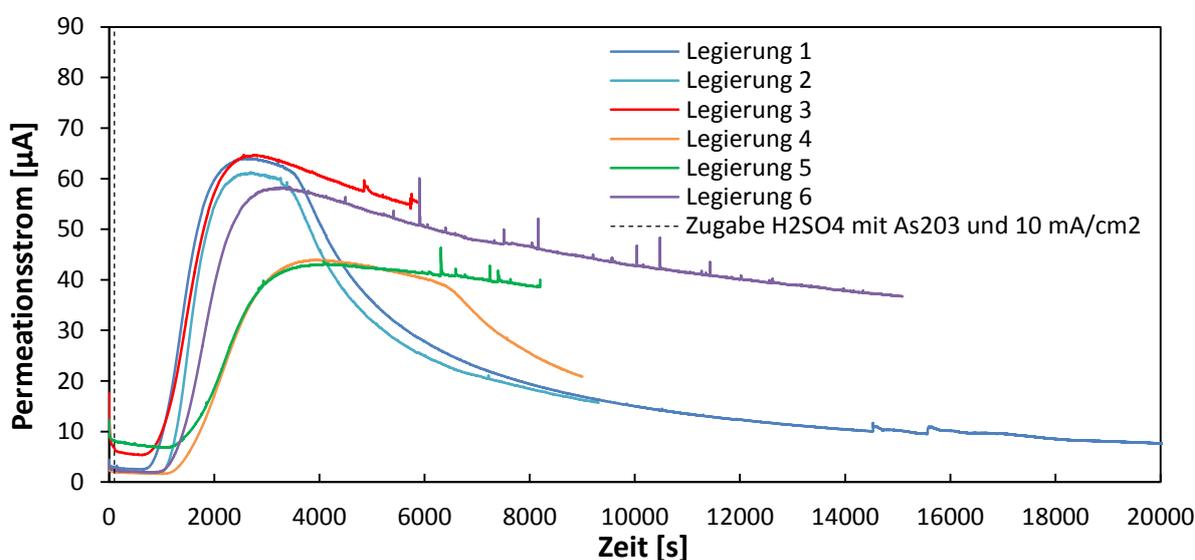


Abbildung 7-47: Permeationskurven der Laborserie 1, 0,1 M H_2SO_4 , 10 mg/L As_2O_3 , 10 mA/cm^2 , 25 °C

Abbildung 7-48 stellt die Diffusionskoeffizienten der Legierungen 1 bis 6 der Laborserien 1 dar. Die Legierung 1, 2 und 3 weisen etwas höhere Diffusionskoeffizienten auf, die Legierungen 4, 5 und 6 einen etwas geringeren.

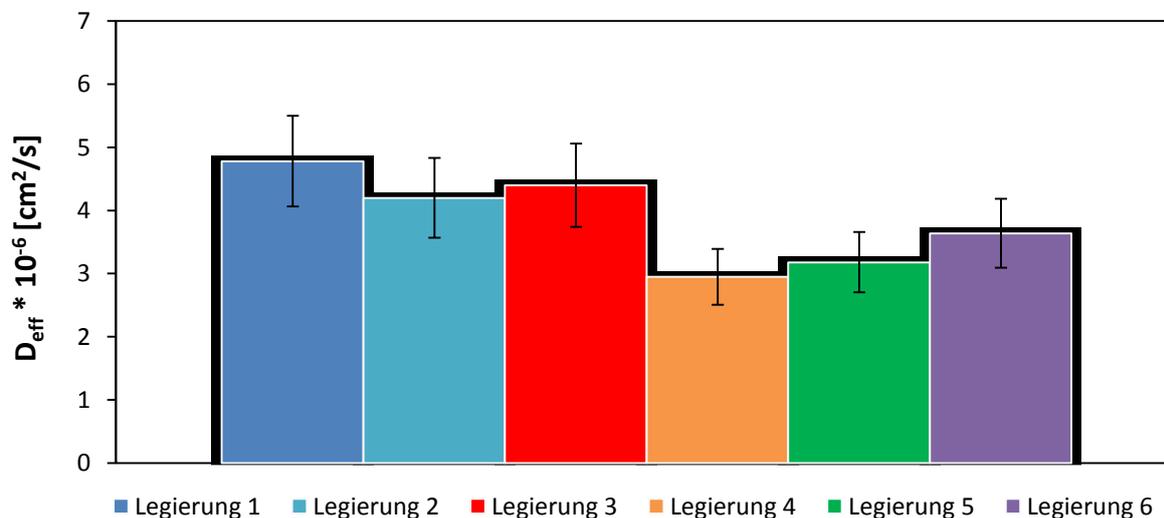


Abbildung 7-48: Diffusionskoeffizienten der Laborserie 1, 0,1 M H_2SO_4 , 10 mg/L As_2O_3 , 10 mA/cm², 25 °C

Wie bereits in Kapitel 6.3 beschrieben, beträgt die Probendicke stets 2 mm. Es erfolgte aber bei der Legierung 1 der Laborserie 1 eine Gegenüberstellung der Probendicke von 2 mm und 4 mm (Abbildung 7-49).

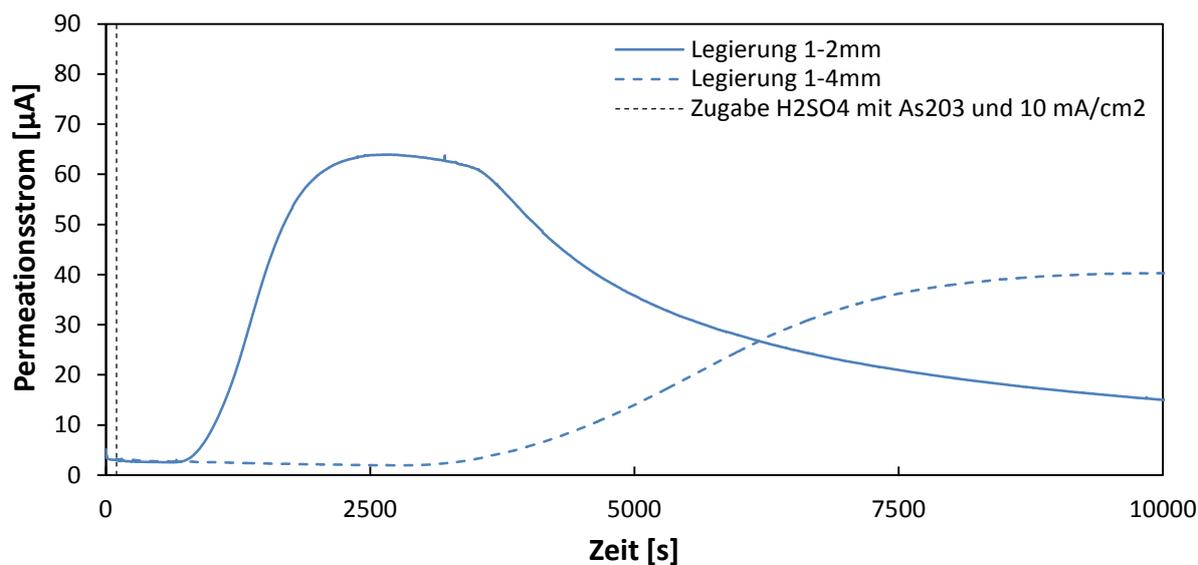


Abbildung 7-49: Permeationskurven der Legierung 1, Laborserie 1 bei 2 und 4 mm Probendicke, 0,1 M H_2SO_4 , 10 mg/L As_2O_3 , 10 mA/cm², 25 °C

Die Kurve der 4 mm-Probe steigt erst später an, da der Wasserstoff länger braucht, um durch die Platte mit doppelter Dicke zu gelangen. Der Diffusionskoeffizient beträgt bei 4 mm $4,54 \cdot 10^{-6}$ [cm²/s] und ist dem der 2 mm dicken Probe ($4,78 \cdot 10^{-6}$ cm²/s) sehr ähnlich.

Laborserie 2

Die Proben der Legierungen 3, 5 und 6 wurden aus anderen Abschnitten desselben Bleches als die Proben für die NACE Standard TM0177 Methode A und D und die hochauflösenden Untersuchungen gefertigt. Abbildung 7-50 zeigt die aufgenommenen Permeationskurven der verschiedenen Legierungen der Laborserie 2.

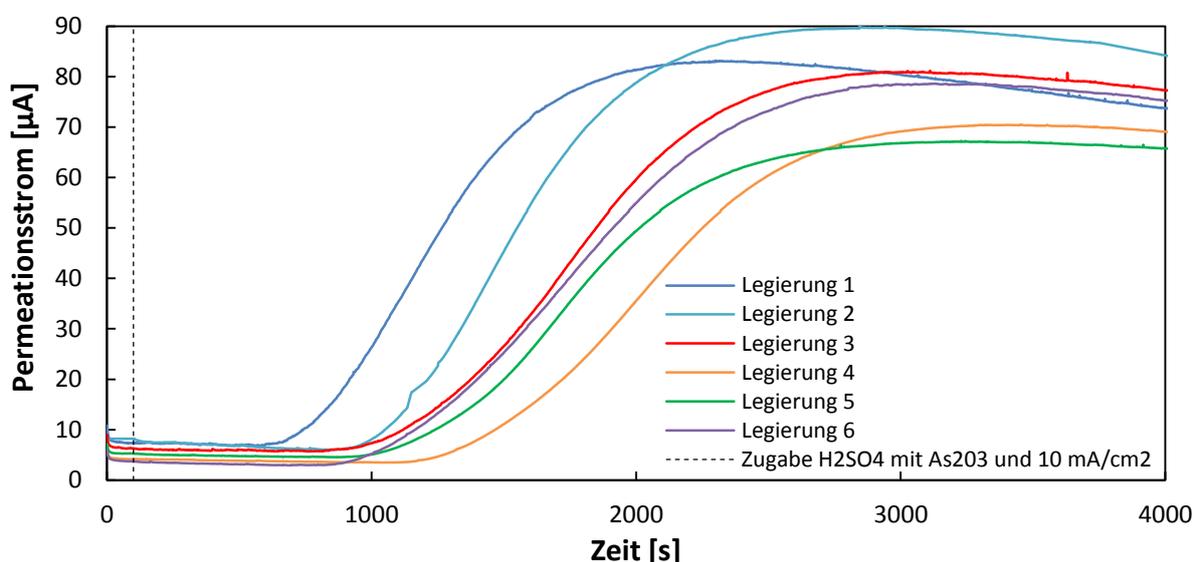


Abbildung 7-50: Permeationskurven der Laborserie 2, 0,1 M H₂SO₄, 10 mg/L As₂O₃, 10 mA/cm², 25 °C

Legierung 1 zeigt einen höheren Diffusionskoeffizienten (Abbildung 7-51). Der Diffusionskoeffizient von Legierung 1 der Laborserie 2 ist im Vergleich zu allen anderen Laborserien etwas höher. Legierung 4 weist wieder den niedrigsten Wert auf (wie auch bereits bei Laborserie 1).

Laborserie 3

Es wurde auch eine Permeationsmessung bei der Legierung 7 der Laborserie 3 durchgeführt, die in Abbildung 7-52 dargestellt ist. Der Diffusionskoeffizient der Legierung 7 der Laborserie 3 beträgt $2,92 \cdot 10^{-6}$ [cm²/s] und ist der geringste Wert aller Legierungen.

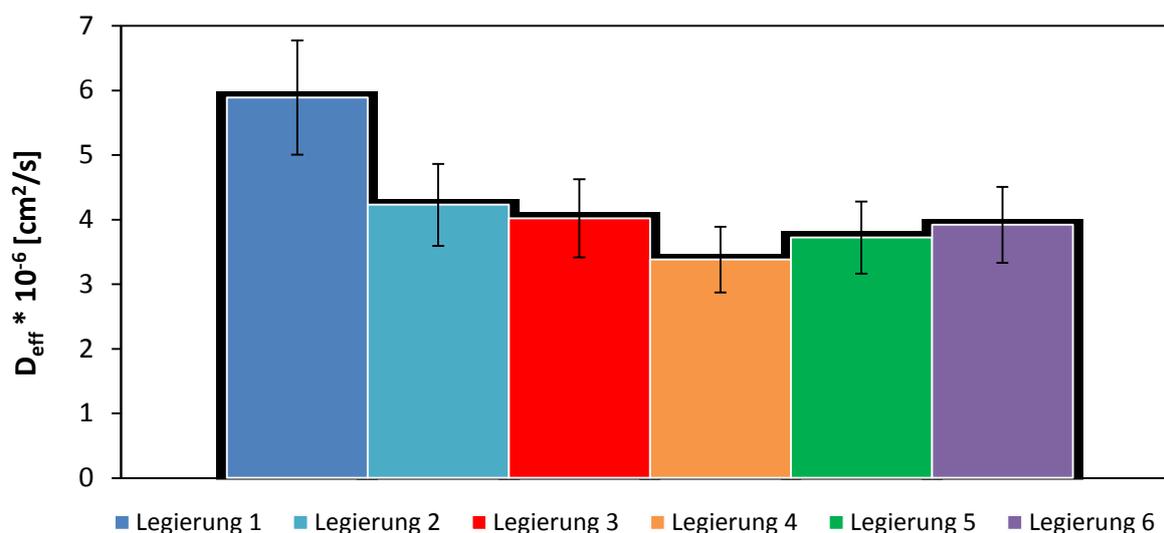


Abbildung 7-51: Diffusionskoeffizienten der Laborserie 2, 0,1 M H_2SO_4 , 10 mg/L As_2O_3 , 10 mA/cm², 25 °C

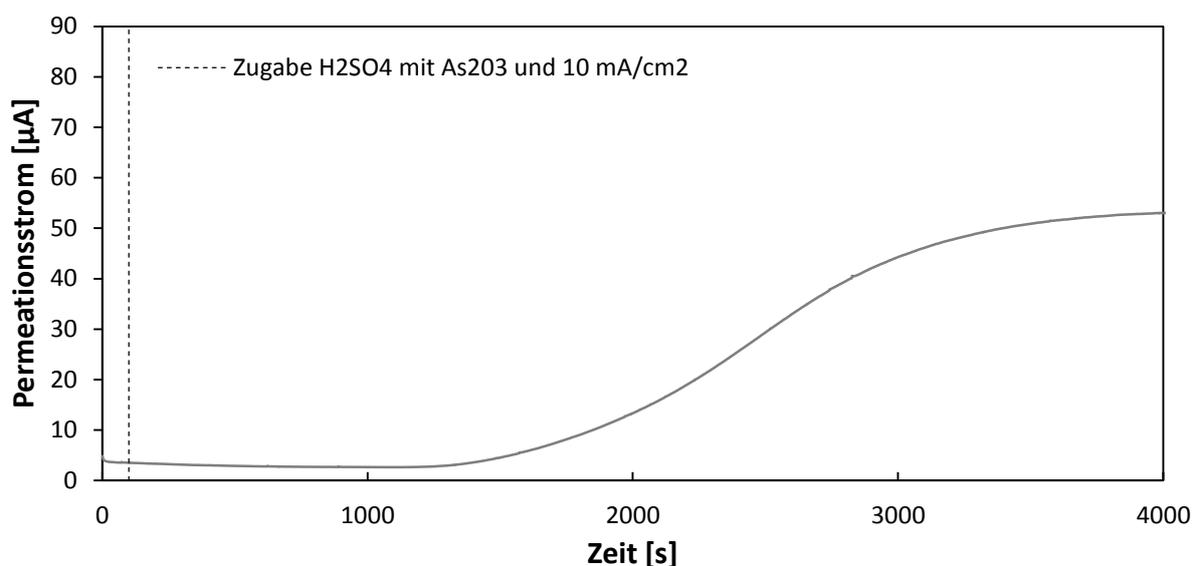
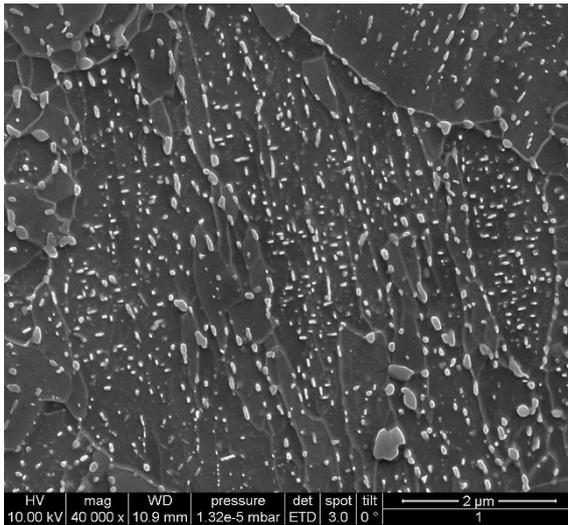


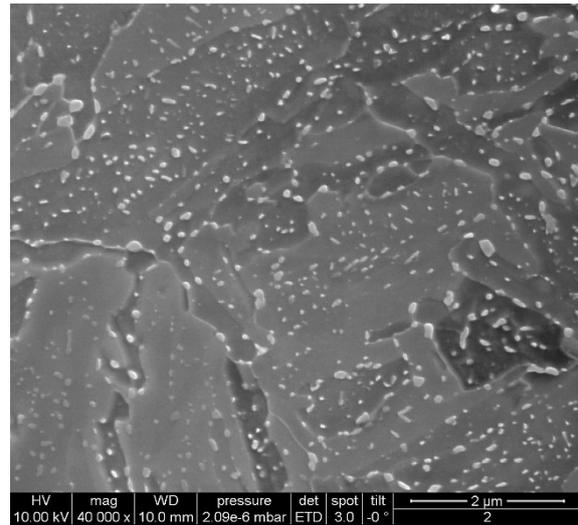
Abbildung 7-52: Permeationskurven der Laborserie 3, 0,1 M H_2SO_4 , 10 mg/L As_2O_3 , 10 mA/cm², 25 °C

7.2.1.7 Hochauflösende rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

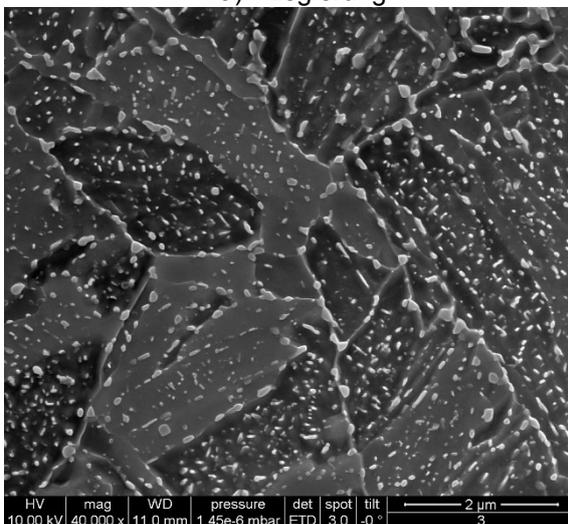
Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (HREM) wurden nur an den sechs Legierungen der Laborserie 1 durchgeführt (Abbildung 7-53). Weil hier keine Unterschiede zwischen den einzelnen Legierungen ersichtlich waren, wurden in der Folge an mehreren Proben transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen unternommen. Es sind unterschiedliche Karbidausscheidungen vorhanden. Zwischen den verschiedenen Proben ist keine signifikante Differenzierung möglich.



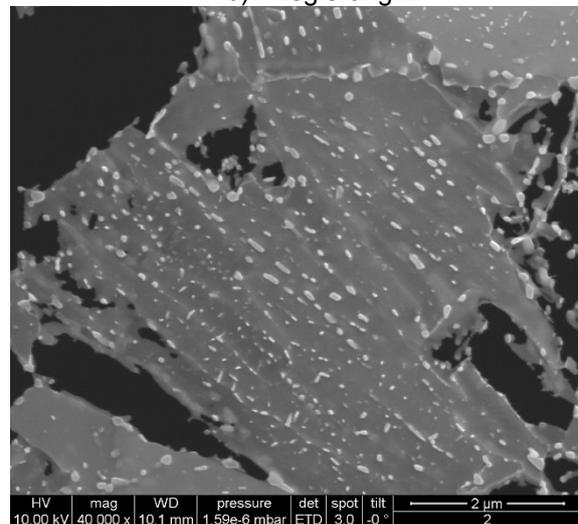
a) Legierung 1



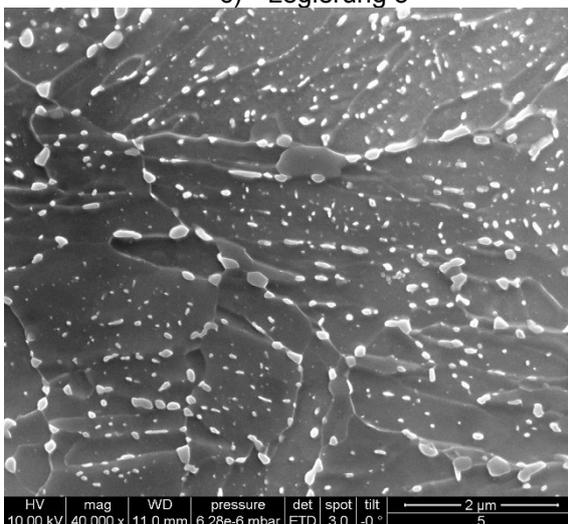
b) Legierung 2



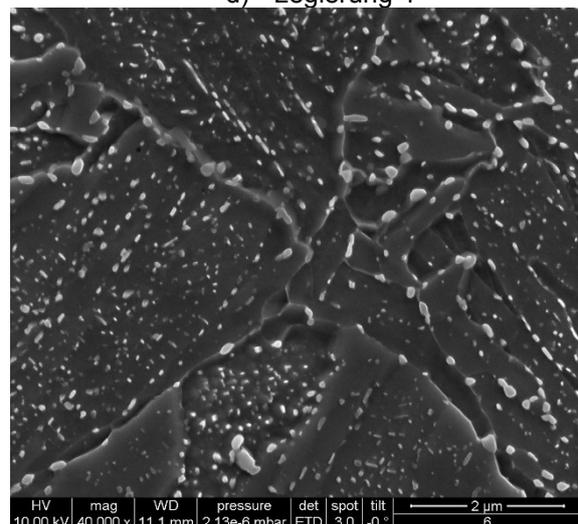
c) Legierung 3



d) Legierung 4



e) Legierung 5



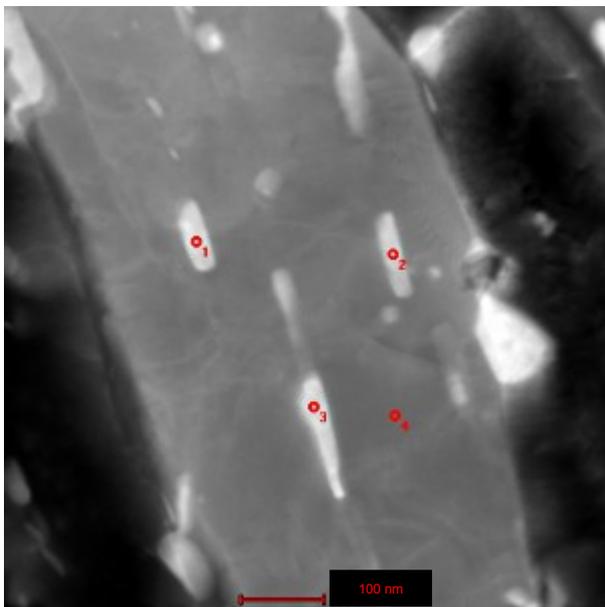
f) Legierung 6

Abbildung 7-53: Hochauflösende Struktur der Legierungen 1 bis 6 der Laborserie 1 im HREM

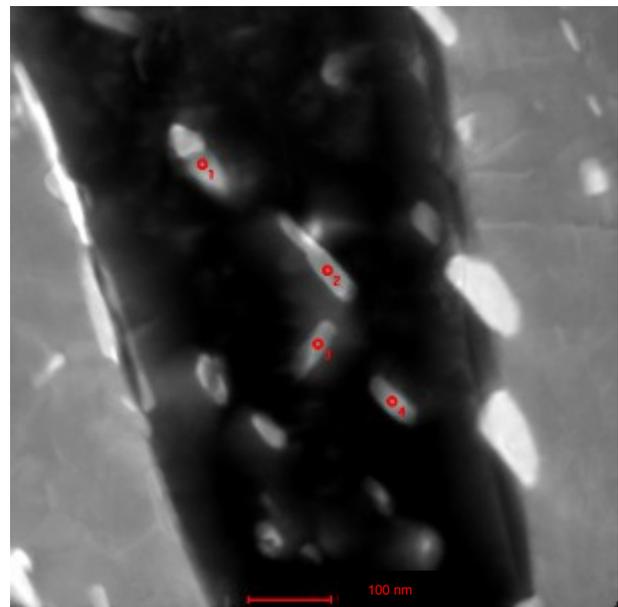
7.2.1.8 Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen

Allgemein liegen vier Ausscheidungstypen für alle Labor- und Industrierien vor. Diese vier sind (Abbildung 7-54):

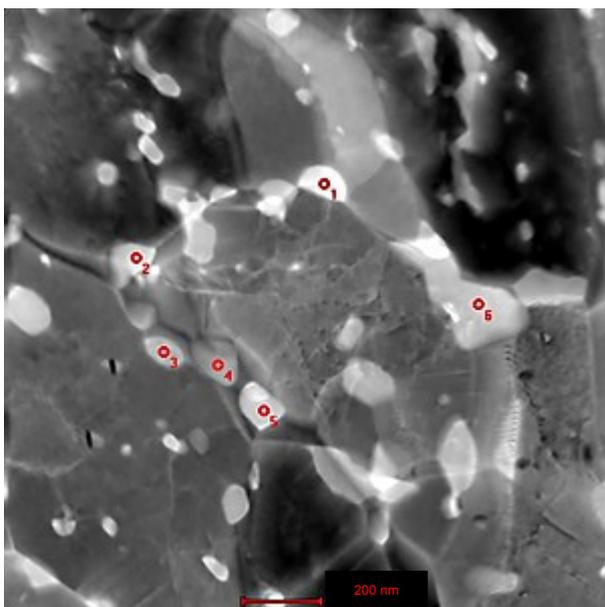
1. Ausscheidungen im Lattenmartensit (Abbildung 7-54 a))
2. Ausscheidungen im angelassenen Martensit (Abbildung 7-54 b))
3. Grobe Ausscheidungen zumeist an den Korngrenzen (Abbildung 7-54 c))
4. Feinste Ausscheidungen (Abbildung 7-54 d))



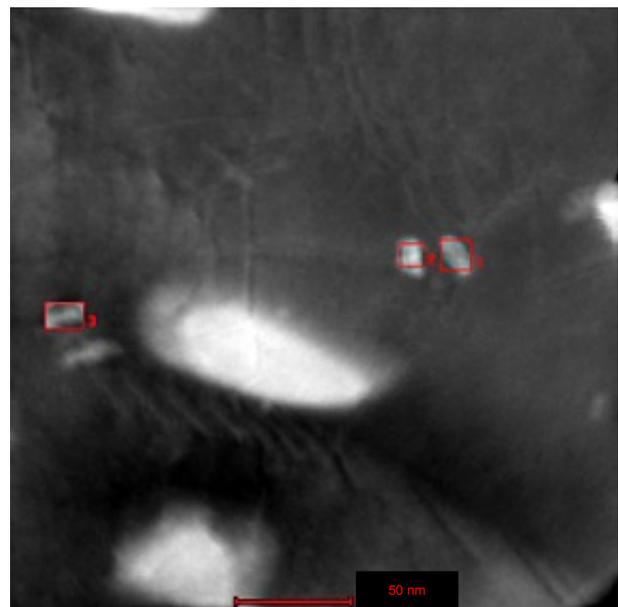
a) Ausscheidungen Lattenmartensit



b) Ausscheidungen angelassener Martensit



c) Grobe Ausscheidungen



d) Feinste Ausscheidungen

Abbildung 7-54: Ausscheidungstypen der Labor- und Industrierien

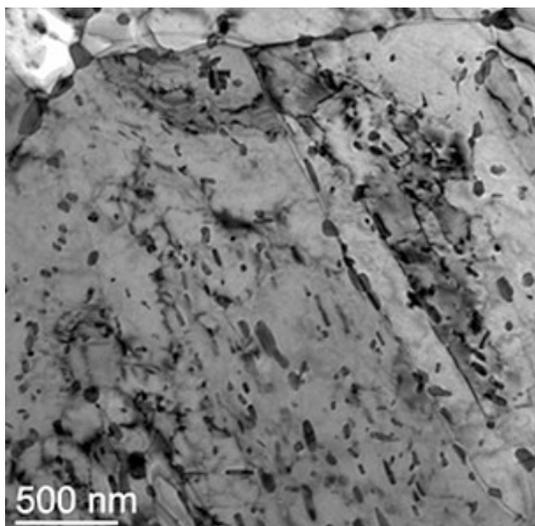
Ausscheidungen im Lattenmartensit lassen sich dadurch erkennen, dass sie in einer Linie fortlaufen (Abbildung 7-54 a), rote Markierungen). Ausscheidungen im angelassenen Martensit zeigen hingegen in unterschiedliche Richtungen (Abbildung 7-54 b), rote Markierungen). Weiters lassen sich zwei weitere Ausscheidungstypen aufgrund ihrer Größe festlegen, wobei die gröberen Ausscheidungen an Korngrenzen (Abbildung 7-54 c), rote Markierungen) und die feinsten Ausscheidungen innerhalb der Körner liegen (Abbildung 7-54 d), rote Markierungen). Die Bilder der Abbildung 7-54 sind stellvertretende Bilder der Legierung 1 der Laborserie 1.

Alle untersuchten Legierungen der Labor- und Industrierien zeigen ein ähnliches Verhalten in den drei Ausscheidungstypen 1 bis 3. Ein gewisser Unterschied ist in den feinsten Ausscheidungen gegeben. Nachfolgend werden jedoch sämtliche Ergebnisse gezeigt.

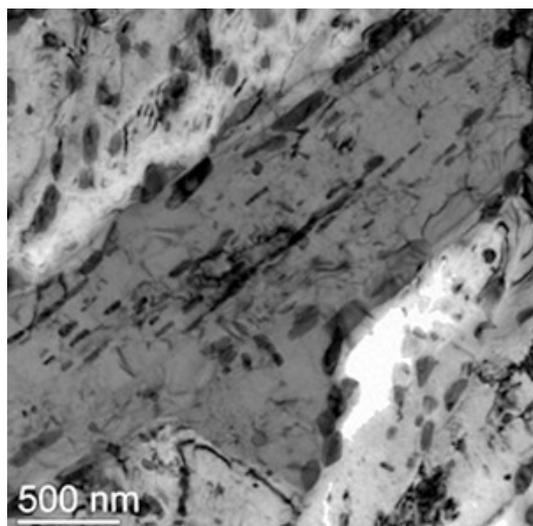
Laborserie 1

Die sechs Legierungen weisen stets gleiche Anteile und Form von Lattenmartensit (Abbildung 7-55), angelassenen Martensit (Abbildung 7-56), grober Ausscheidungen (Abbildung 7-57) und feinsten Ausscheidungen (Abbildung 7-58) auf.

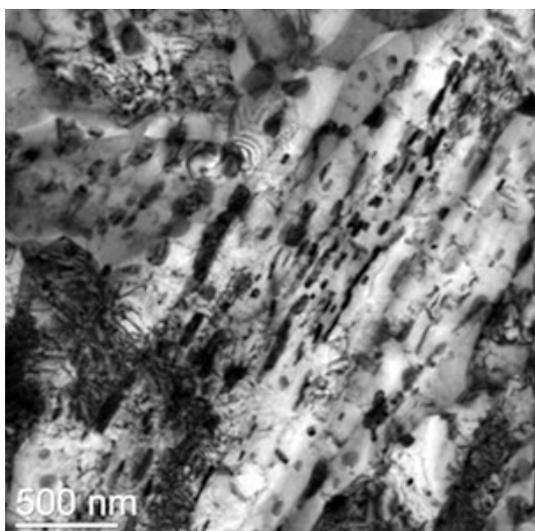
Feinste Ausscheidungen sind in den Abbildung 7-55 bis Abbildung 7-57 ebenfalls erkennbar, werden aber nachfolgend genauer behandelt.



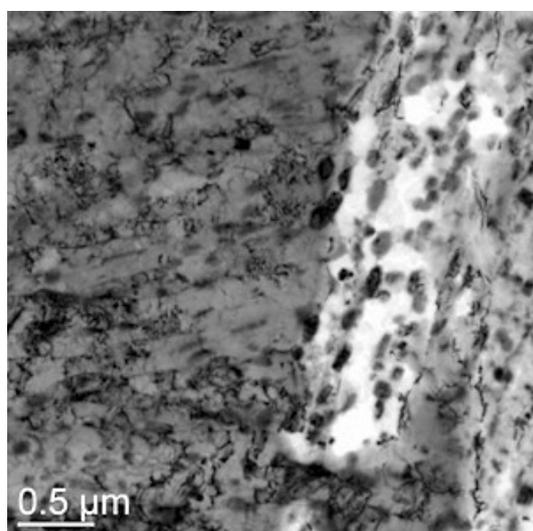
a) Legierung 1



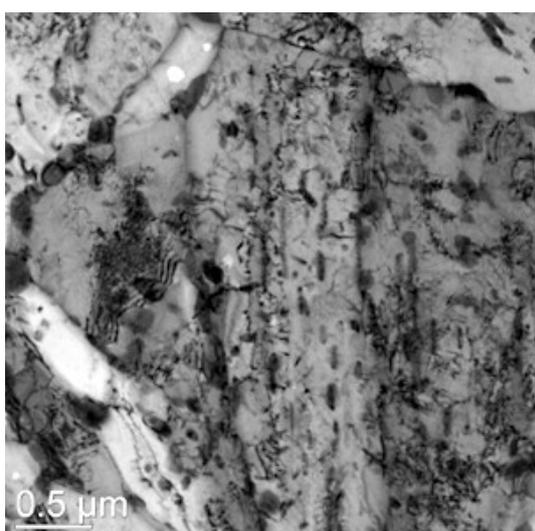
b) Legierung 2



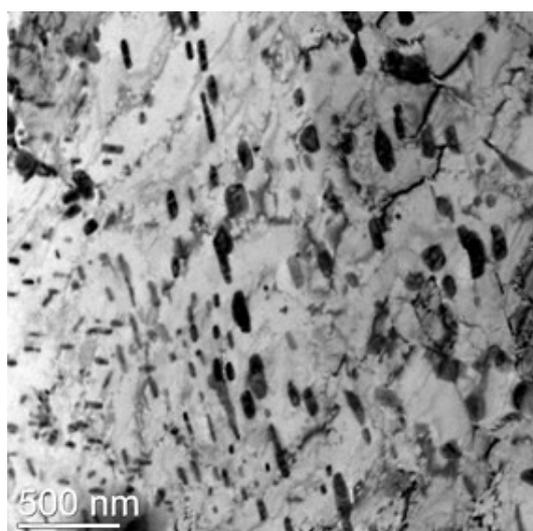
c) Legierung 3



d) Legierung 4

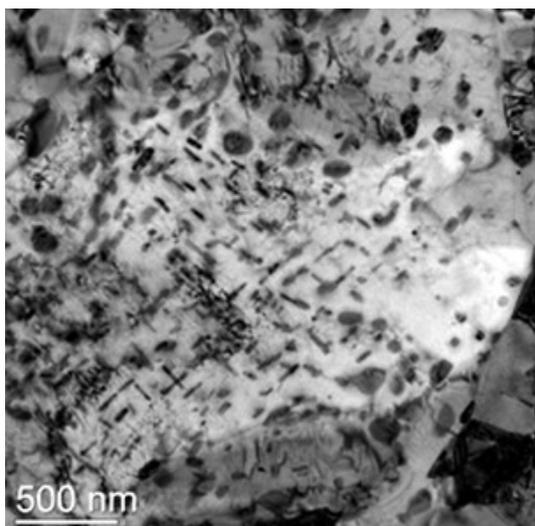


e) Legierung 5

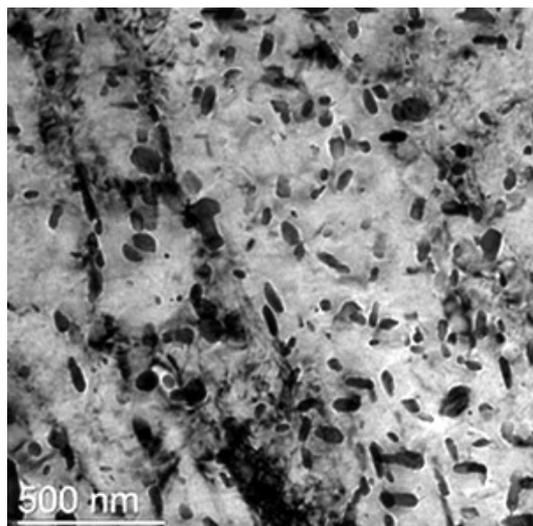


f) Legierung 6

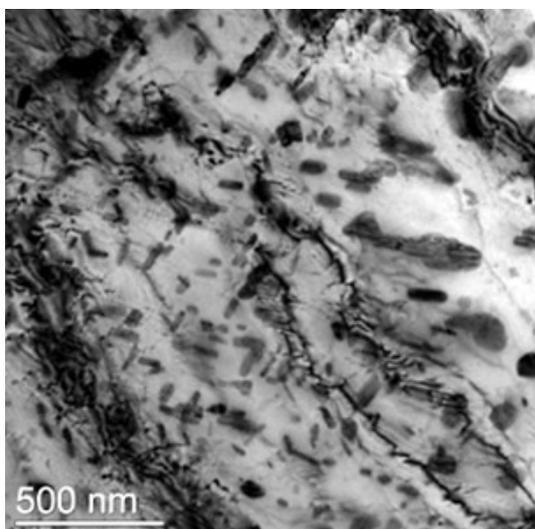
Abbildung 7-55: Lattenmartensit in den Legierungen 1 bis 6 der Laborserie 1, C110



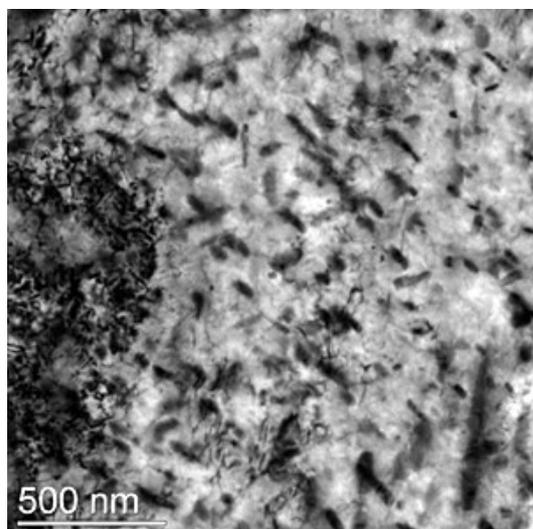
a) Legierung 1



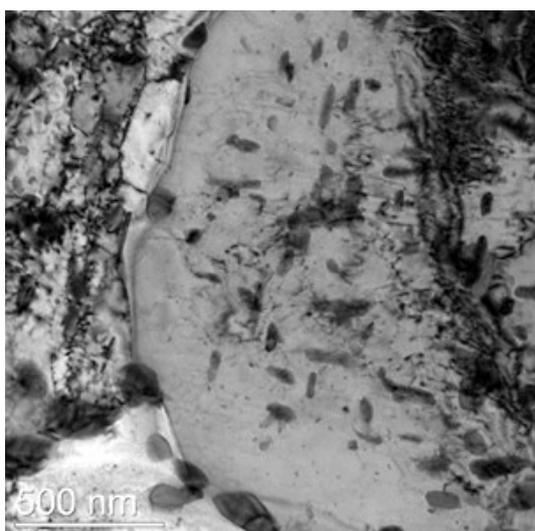
b) Legierung 2



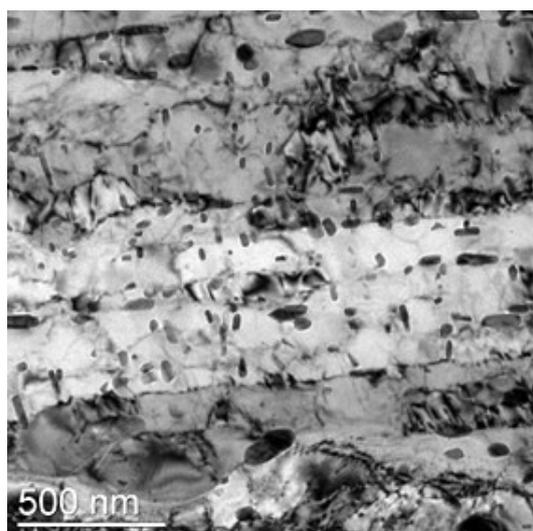
c) Legierung 3



d) Legierung 4

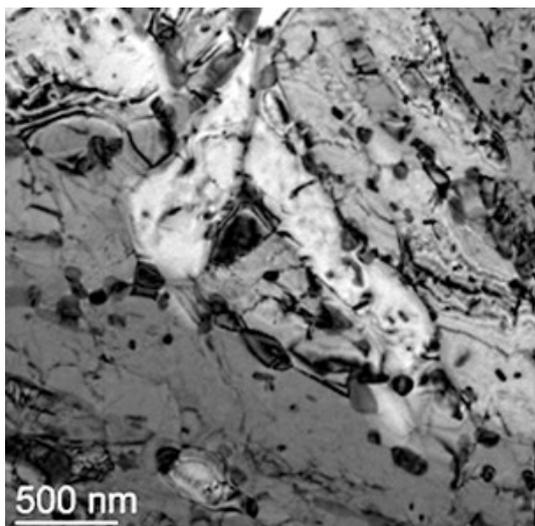


e) Legierung 5

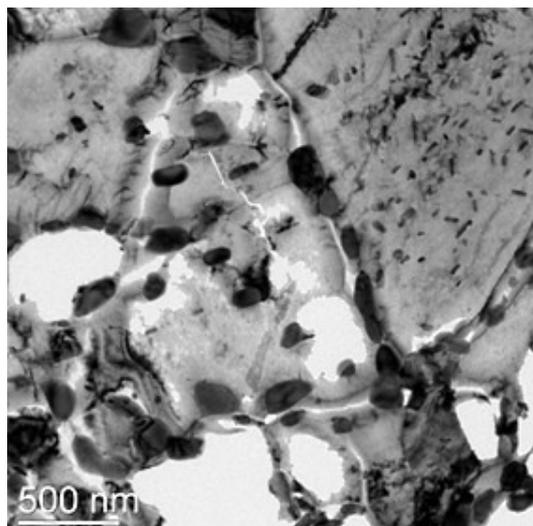


f) Legierung 6

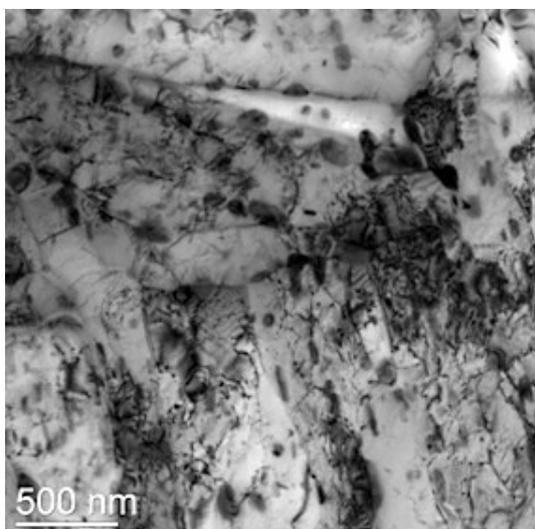
Abbildung 7-56: Angewärmter Martensit in den Legierungen 1 bis 6 der Laborserie 2, C110



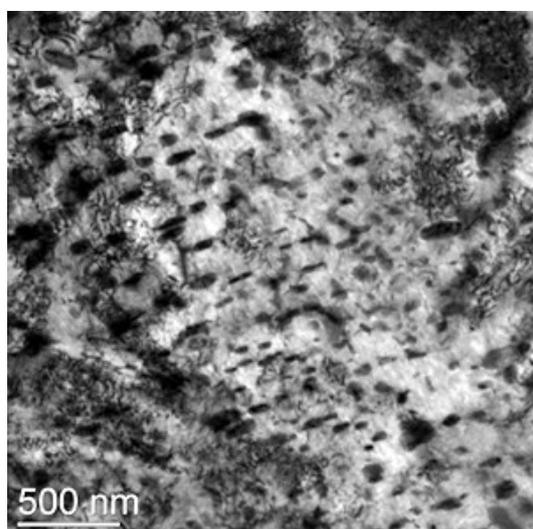
a) Legierung 1



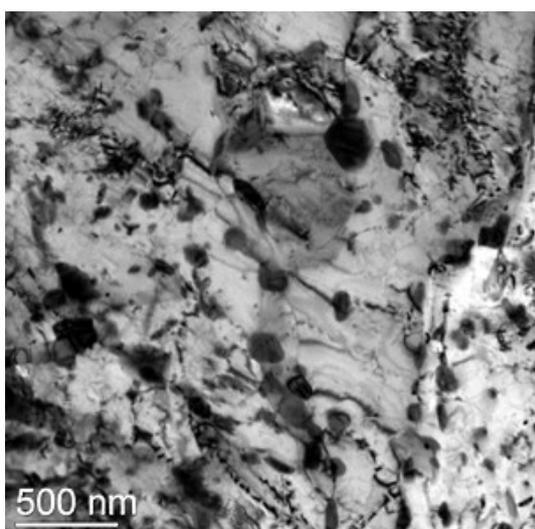
b) Legierung 2



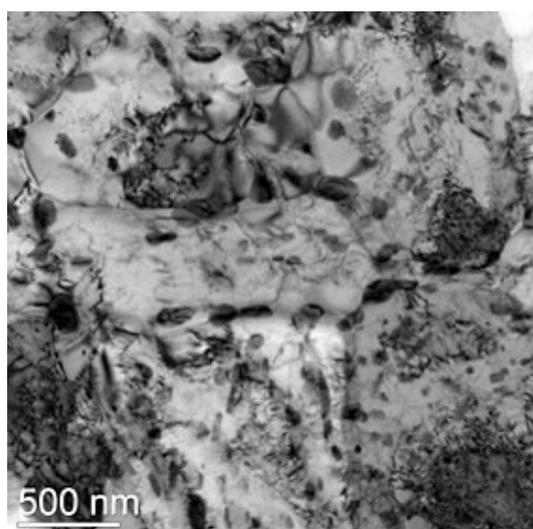
c) Legierung 3



d) Legierung 4

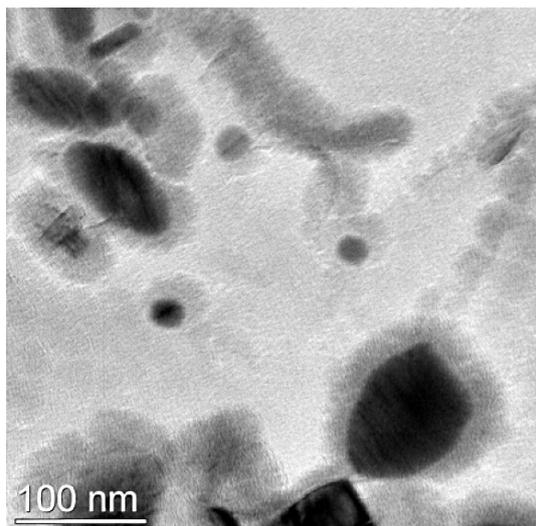


e) Legierung 5

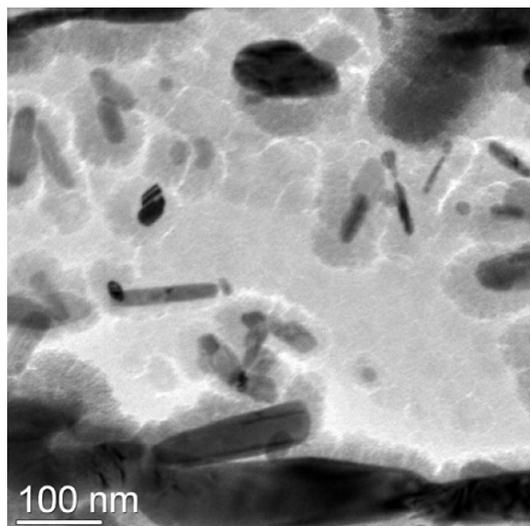


f) Legierung 6

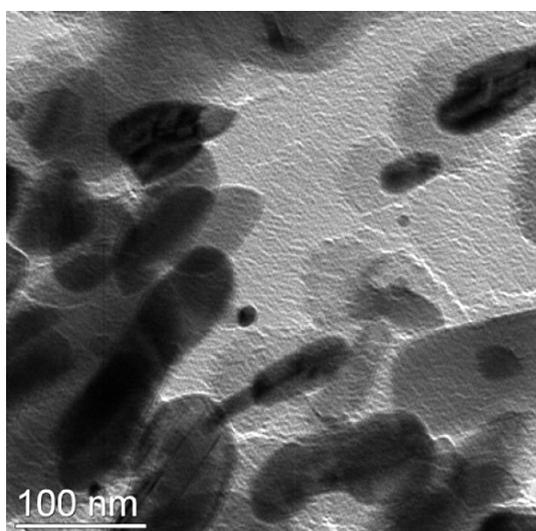
Abbildung 7-57: Grobe Ausscheidungen in den Legierungen 1 bis 6 der Laborserie 1, C110



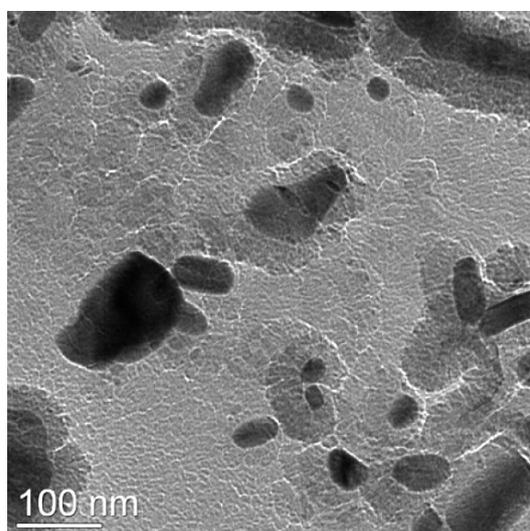
a) Legierung 1



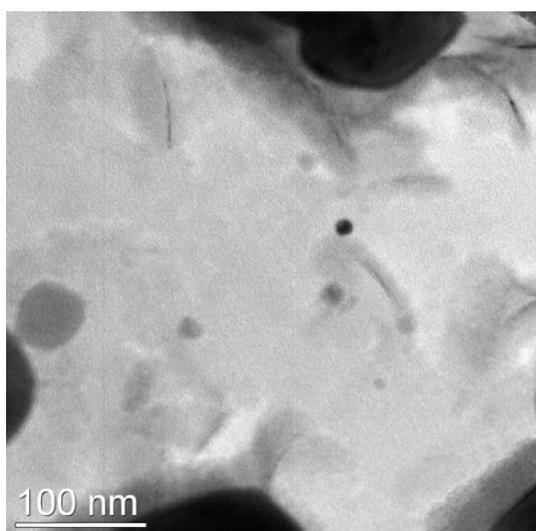
b) Legierung 2



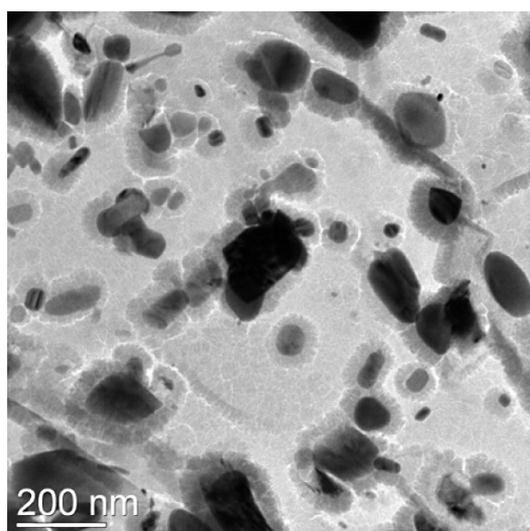
c) Legierung 3



d) Legierung 4



e) Legierung 5



f) Legierung 6

Abbildung 7-58: Feinste Ausscheidungen in den Legierungen 1 bis 6 der Laborserie 1, C110

Bei den feinsten Ausscheidungen gilt es zwischen globularen und länglichen Ausscheidungen zu unterscheiden. Globulare sind in Abbildung 7-59 a) und längliche Ausscheidungen in Abbildung 7-59 b) wiedergegeben. Als kleinste Ausscheidungen gelten in dieser Arbeit allgemein, solche bis zu einer Größe von 80 nm.

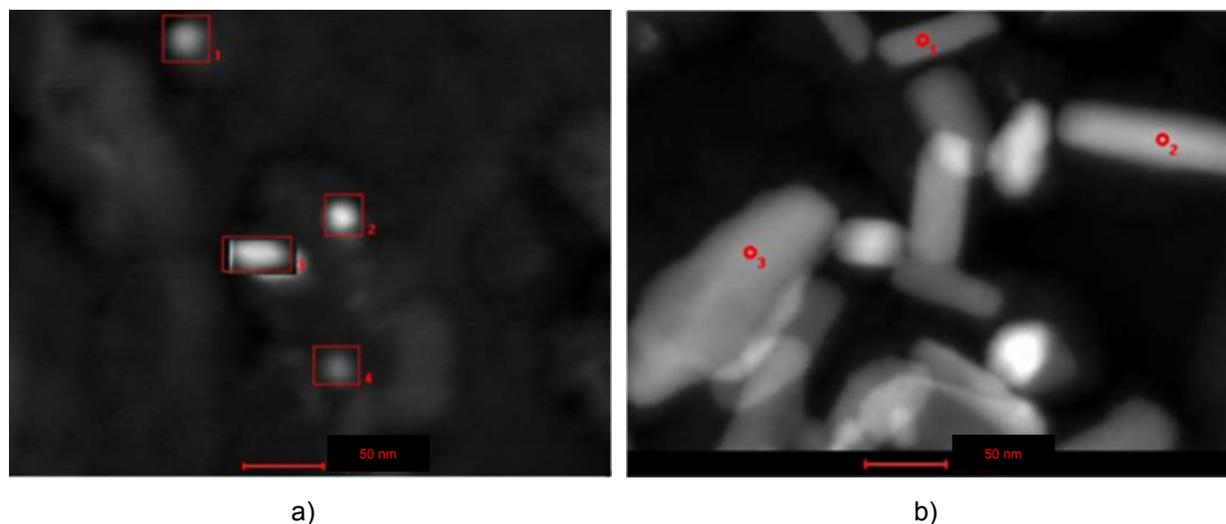


Abbildung 7-59: Globulare und längliche feinste Ausscheidungen

Die Anzahl und Größe an feinsten Ausscheidungen der Legierung 1 ist in Abbildung 7-60 wiedergegeben. Dabei wurden jeweils 5 Bildausschnitte bei 100.000facher Vergrößerung ausgewertet. Diese Ausscheidungen weisen zumeist eine globulare und auch ovale Form auf.

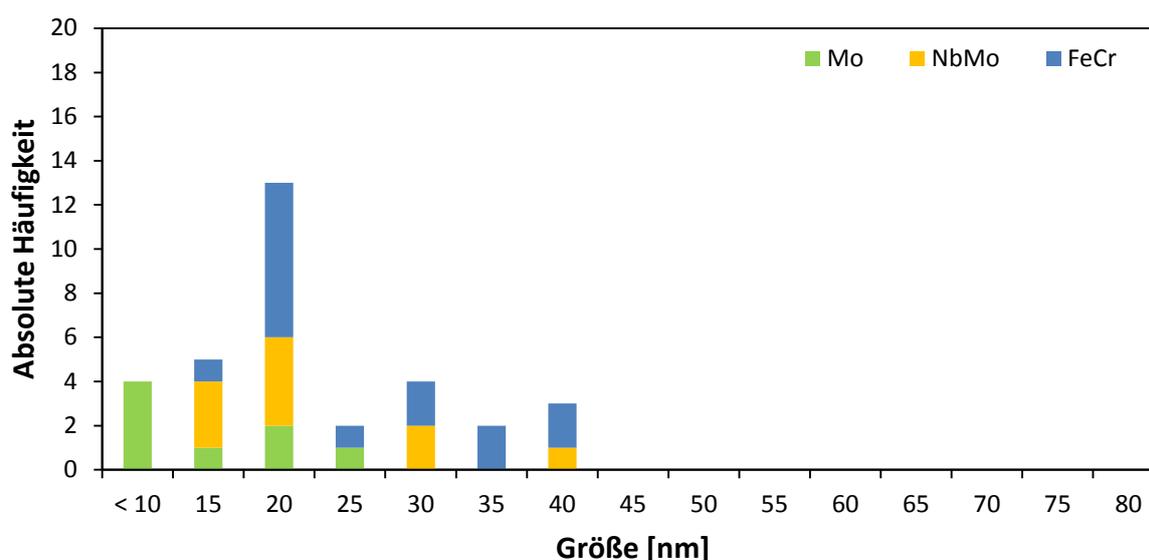


Abbildung 7-60: Anzahl, Größe und chemische Zusammensetzung der feinsten Ausscheidungen der Legierung 1 der Laborserie 1

Die Ausscheidungen der Legierung 2 sind eher oval bis länglich und weniger rund. Die Anzahl und Größe an feinsten Ausscheidungen der Legierung 2 bei gleicher Auszählung wie bei Legierung 1 ist in Abbildung 7-61 dargestellt.

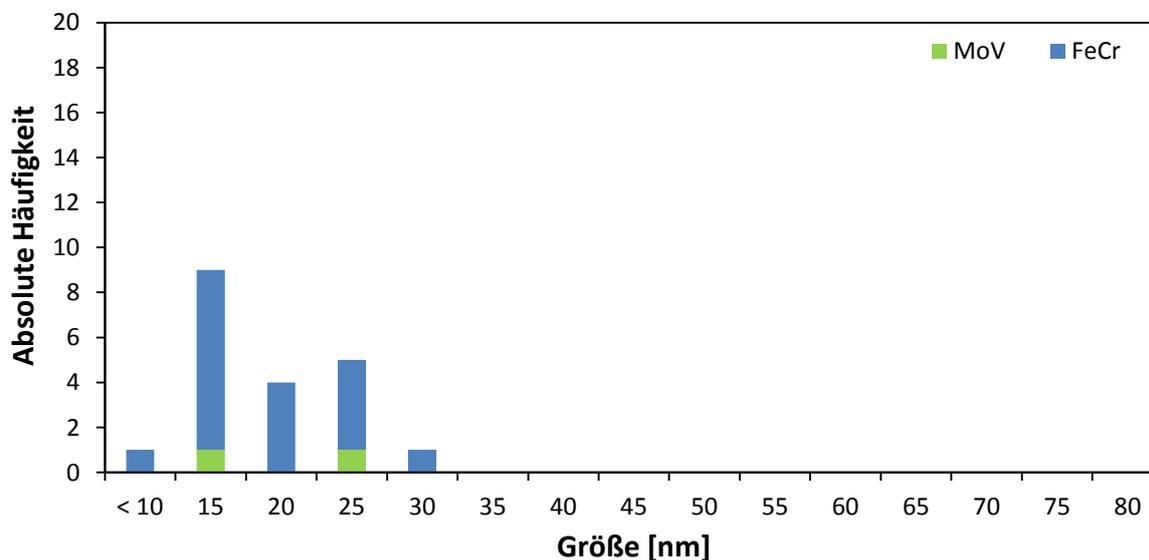


Abbildung 7-61: Anzahl, Größe und chemische Zusammensetzung der feinsten Ausscheidungen der Legierung 2 der Laborserie 1

Die Legierung 3 zeigt eine hohe Anzahl an Ausscheidungen mit Nb und Mo (Abbildung 7-62). Die NbMo-Ausscheidungen dieser Legierung sind rund bis oval, die rein Mo-hältigen sind eher länglich und seltener rund.

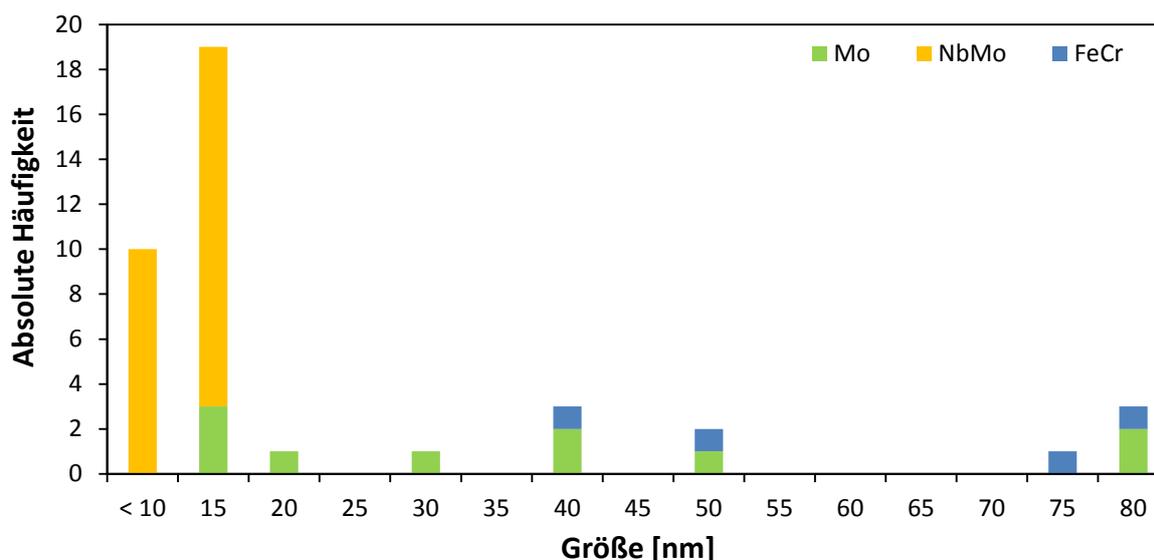


Abbildung 7-62: Anzahl, Größe und chemische Zusammensetzung der feinsten Ausscheidungen der Legierung 3 der Laborserie 1

Ovale bis längliche Ausscheidungen sind in Legierung 4 vorzufinden und ihre Anzahl, Größe und chemische Zusammensetzung ist in Abbildung 7-63 dargestellt.

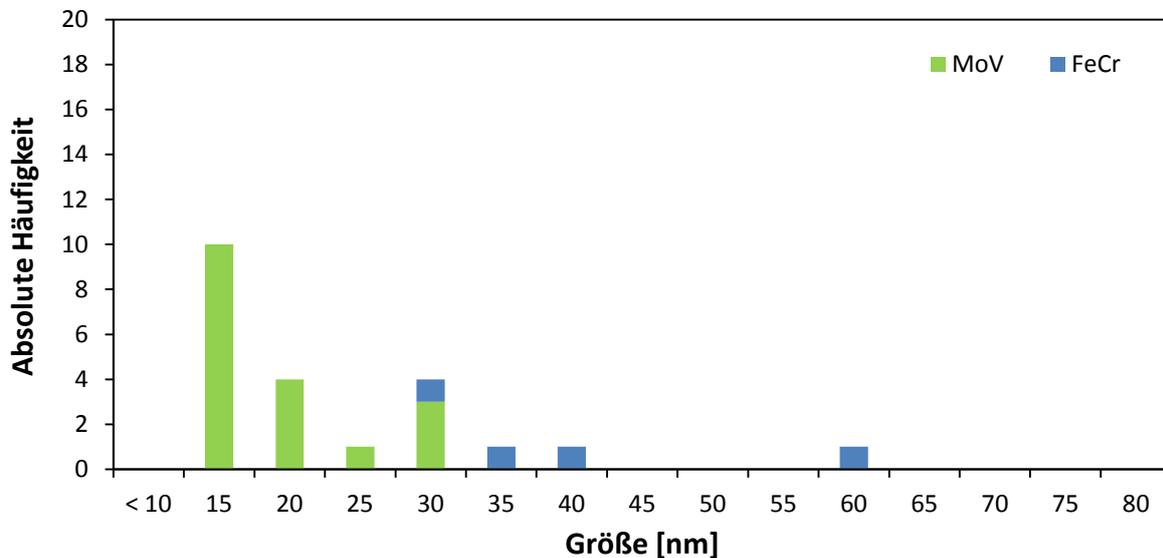


Abbildung 7-63: Anzahl, Größe und chemische Zusammensetzung der feinsten Ausscheidungen der Legierung 4 der Laborserie 1

Legierung 5 weist runde bis ovale Ausscheidungen auf, wobei die MoV-Ausscheidungen rund bis oval erscheinen, hingegen die NbVTiMo-Ausscheidungen eher oval sind. Abbildung 7-64 zeigt die Anzahl der feinsten Ausscheidungen der Legierung 5.

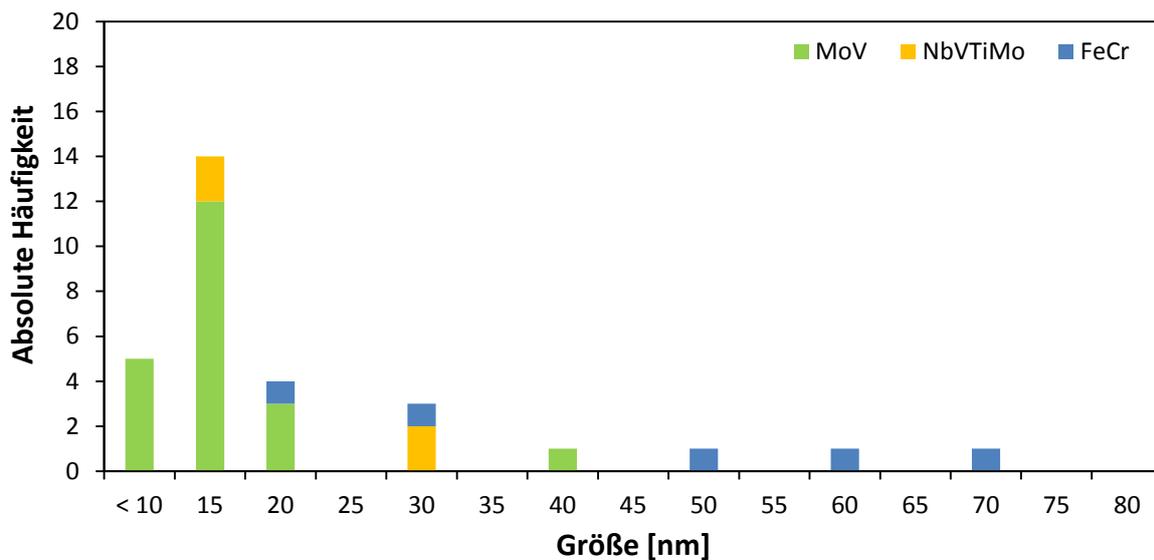


Abbildung 7-64: Anzahl, Größe und chemische Zusammensetzung der feinsten Ausscheidungen der Legierung 5 der Laborserie 1

Hier zeigen die NbMo-Ausscheidungen eine globulare bis ovale Form und die MoV-Ausscheidungen ebenso. Eine hohe Anzahl an feinsten Ausscheidungen ist in Legierung 6 gegeben (Abbildung 7-65).

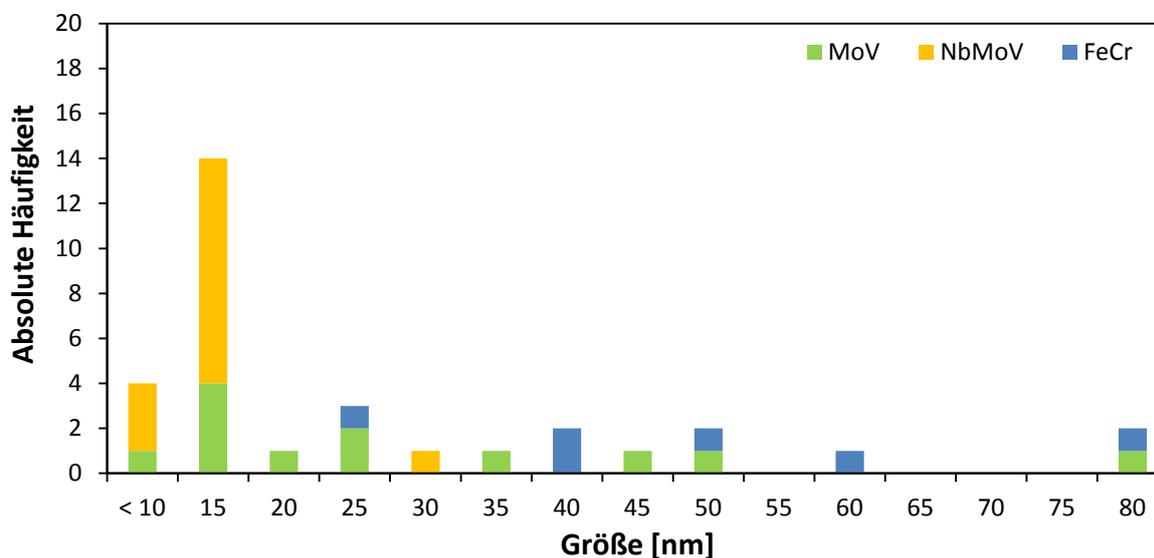
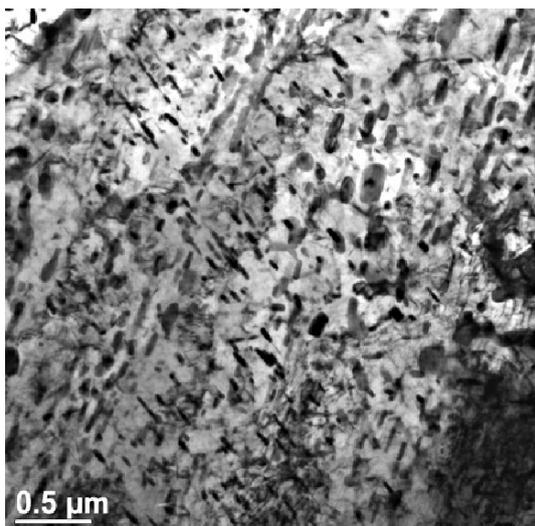


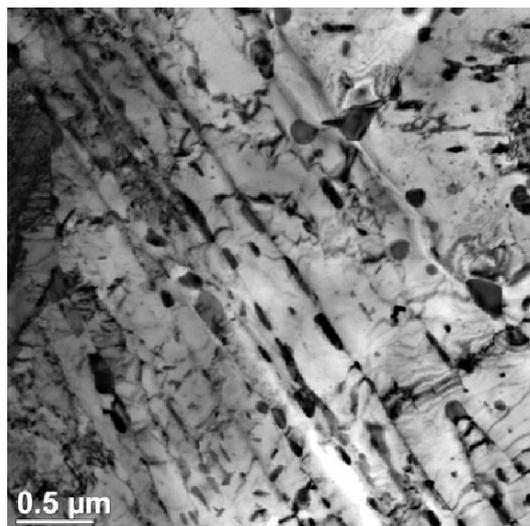
Abbildung 7-65: Anzahl, Größe und chemische Zusammensetzung der feinsten Ausscheidungen der Legierung 6 der Laborserie 1

Laborserie 2

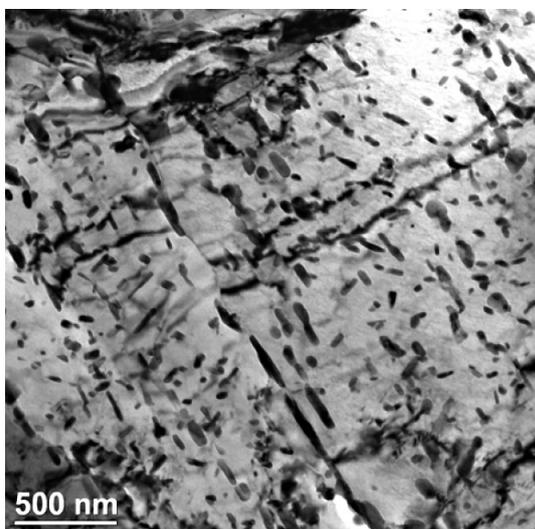
Die Ausscheidungstypen 1 bis 3 der Laborserie 2 sind in Abbildung 7-66 bis Abbildung 7-68 wiedergegeben. Es gilt wie bei der Laborserie 1, dass keine wesentlichen Unterschiede unter den sechs untersuchten Legierungen gefunden werden konnten. Im Vergleich zu Versuchsserie 1 scheint, ein etwas höherer Gehalt an Ausscheidungen im Allgemeinen gegeben zu sein. Bei Legierung 2 und 5 sind auch feinste Ausscheidungen im angelassenen Martensit erkennbar. Die feinsten Ausscheidungen werden nachfolgend behandelt. Im Vergleich zur Laborserie 1 ist bei den feinsten Ausscheidungen der Laborserie 2 eine größere Vielzahl bezüglich der chemischen Zusammensetzung gegeben. Um aber einen Vergleich mit Laborserie 1 durchführen zu können, wurden die Ausscheidungen in den drei Kategorien der Mo-, Nb- und Fe-Ausscheidungen zusammengefasst. Des Weiteren sind bei manchen Legierungen kleinste Ausscheidungen nicht mittels EDX analysierbar. Daher werden diese Ausscheidungen im folgenden Abschnitt mit n. a. (nicht analysiert) bezeichnet.



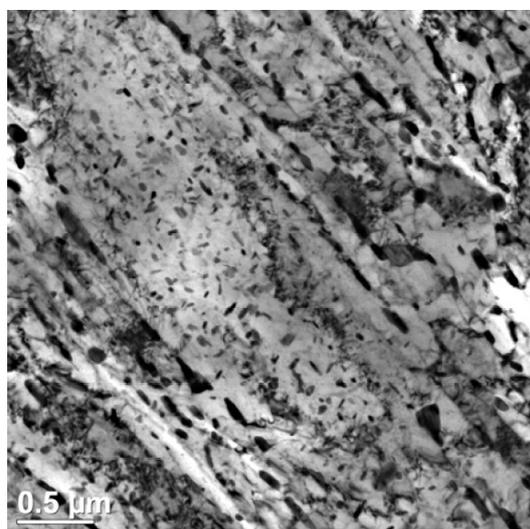
a) Legierung 1



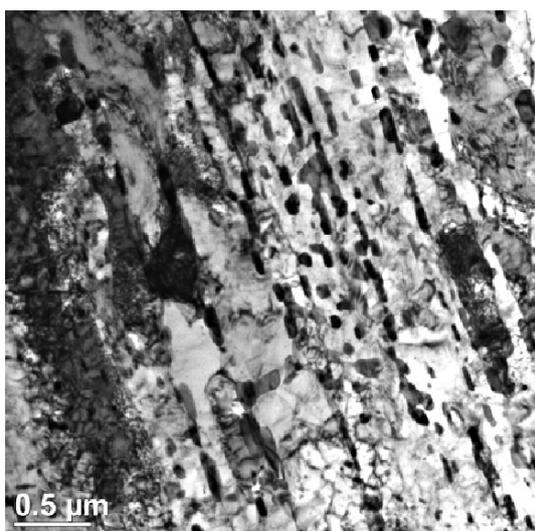
b) Legierung 2



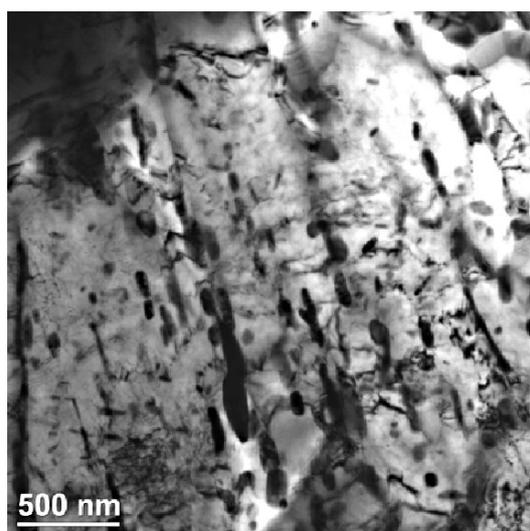
c) Legierung 3



d) Legierung 4

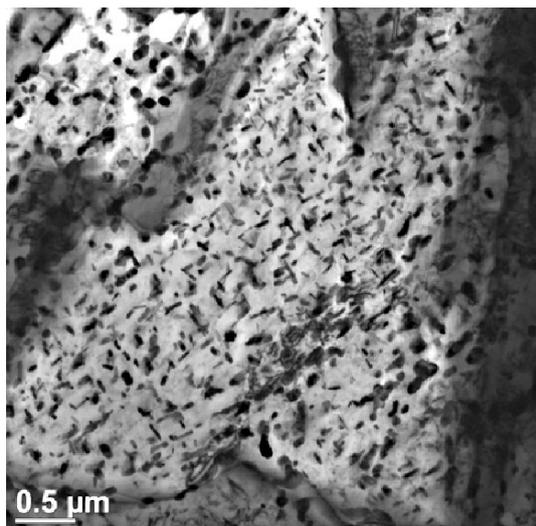


e) Legierung 5

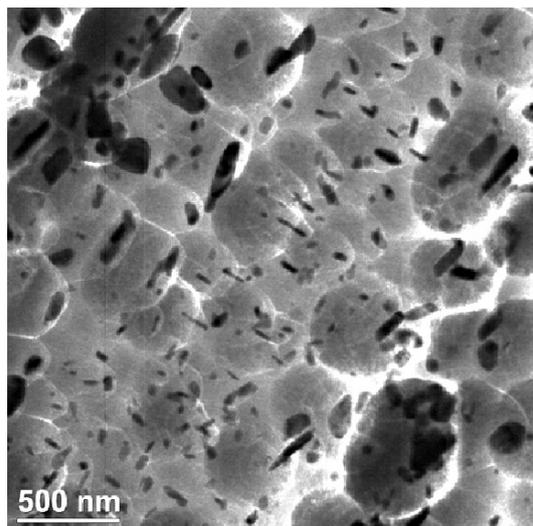


f) Legierung 6

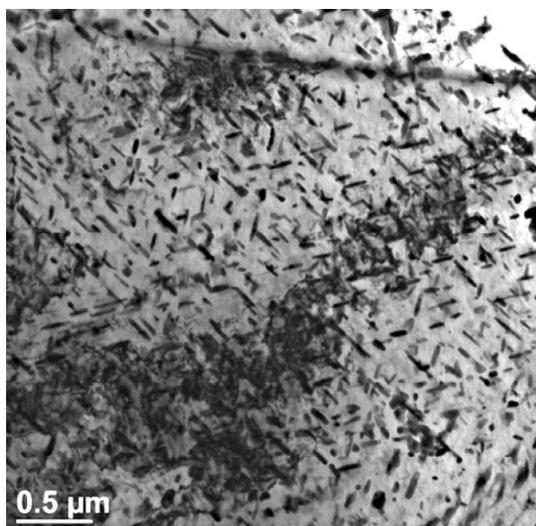
Abbildung 7-66: Lattenmartensit in den Legierungen 1 bis 6 der Laborserie 2, C110



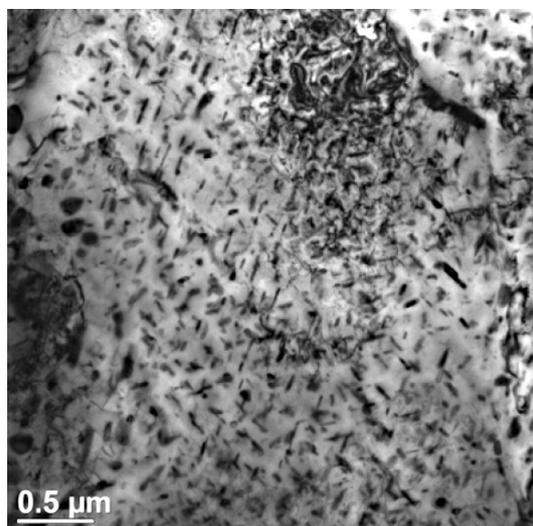
a) Legierung 1



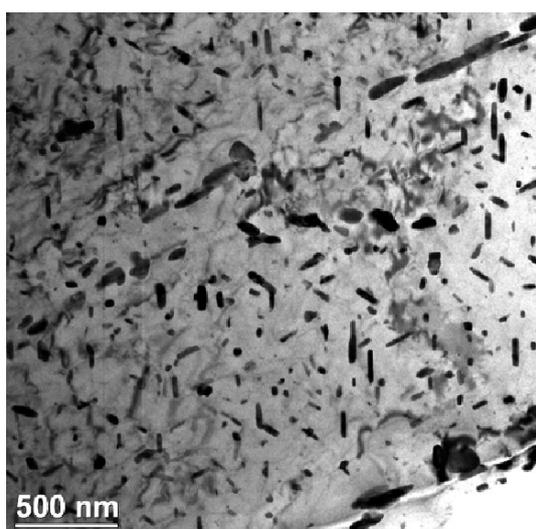
b) Legierung 2



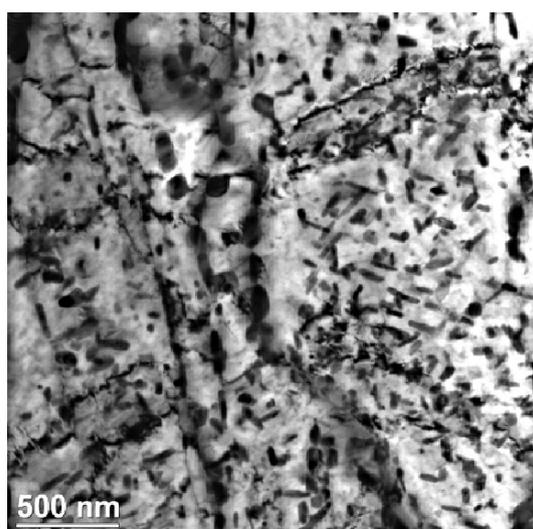
c) Legierung 3



d) Legierung 4

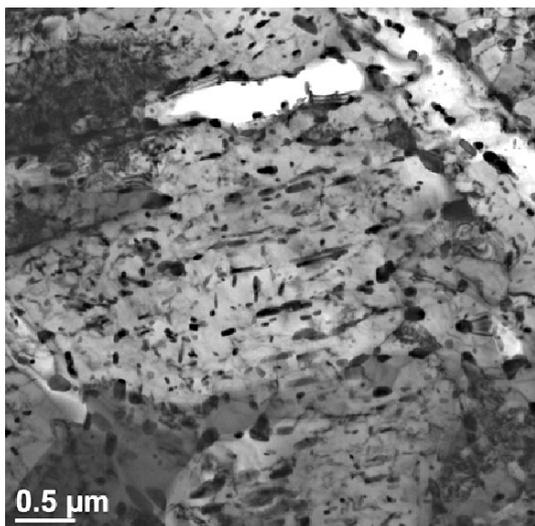


e) Legierung 5

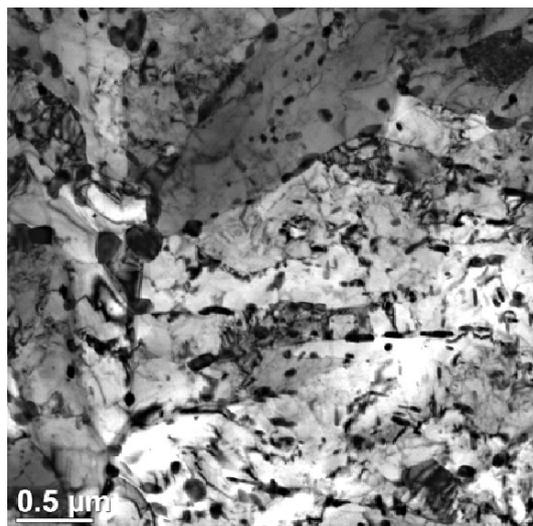


f) Legierung 6

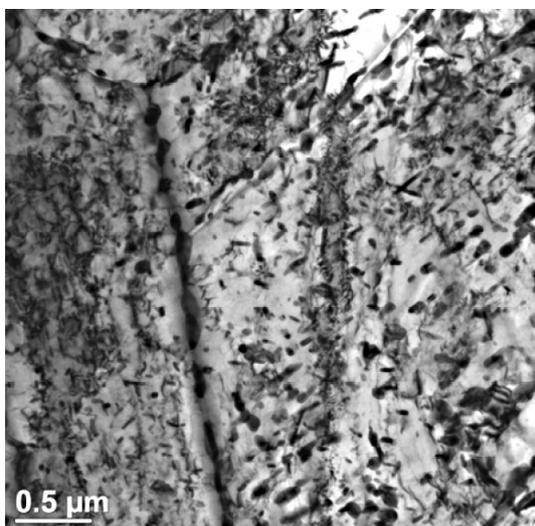
Abbildung 7-67: Angelassener Martensit in den Legierungen 1 bis 6 der Laborserie 2, C110



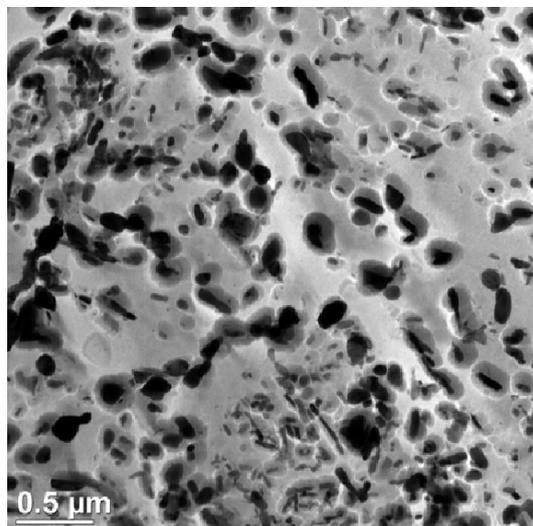
a) Legierung 1



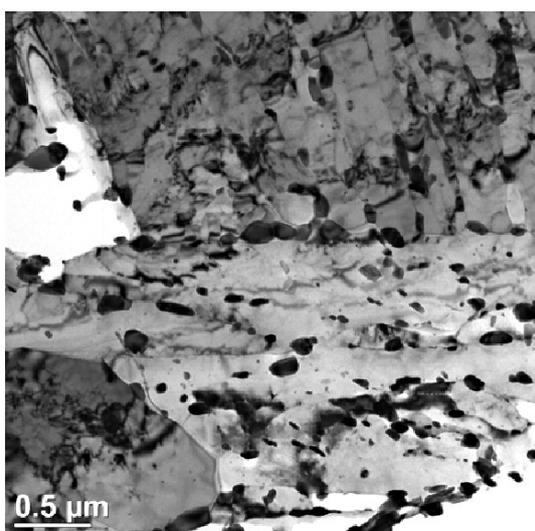
b) Legierung 2



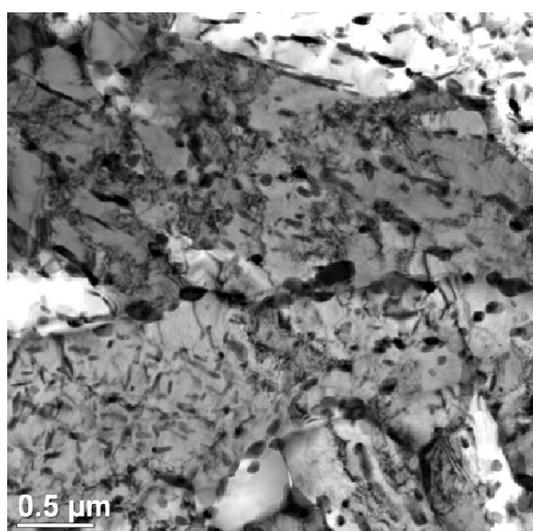
c) Legierung 3



d) Legierung 4



e) Legierung 5



f) Legierung 6

Abbildung 7-68: Grobe Ausscheidungen in den Legierungen 1 bis 6 der Laborserie 2, C110

Legierung 1 zeigt eine äußerst geringe Anzahl an feinsten Ausscheidungen (Abbildung 7-69). Diese Ausscheidungen zeigen nur einen Typ hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung, sind teils rund und teils nadelförmig.

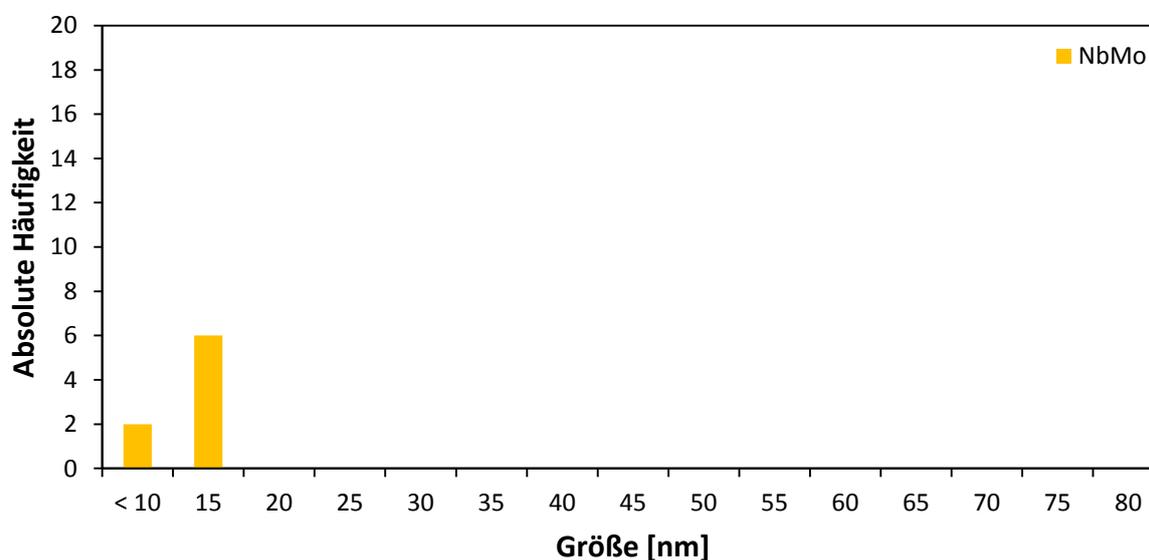


Abbildung 7-69: Anzahl, Größe und chemische Zusammensetzung der feinsten Ausscheidungen der Legierung 1 der Laborserie 2

Feinste Ausscheidungen der Zusammensetzung Mo-V, teilweise mit Cr, wurden für Legierung 2 detektiert (Abbildung 7-70). Ausscheidungen mit Cr sind im Größenbereich von etwa 20 nm, 25 nm und 40 nm zu finden. Es sind keine Ausscheidungen unter 10 nm nachzuweisen und keine zeigt eine globulare Form.

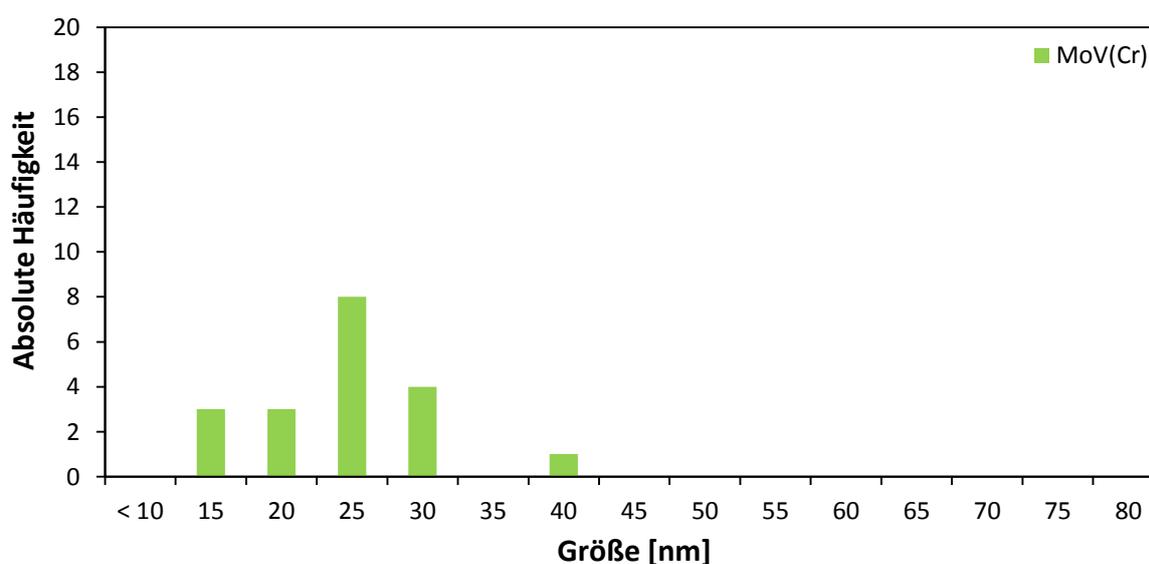


Abbildung 7-70: Anzahl, Größe und chemische Zusammensetzung der feinsten Ausscheidungen der Legierung 2 der Laborserie 2

Sowohl nadelförmiges als auch rundes Aussehen besitzen die feinsten Ausscheidungen der Legierung 3 (Abbildung 7-71). Vor allem die Nb-hältigen Ausscheidungen weisen eine globulare Form auf. In dieser Legierung konnte eine hohe Anzahl an feinsten Ausscheidungen von kleiner 10 nm detektiert werden.

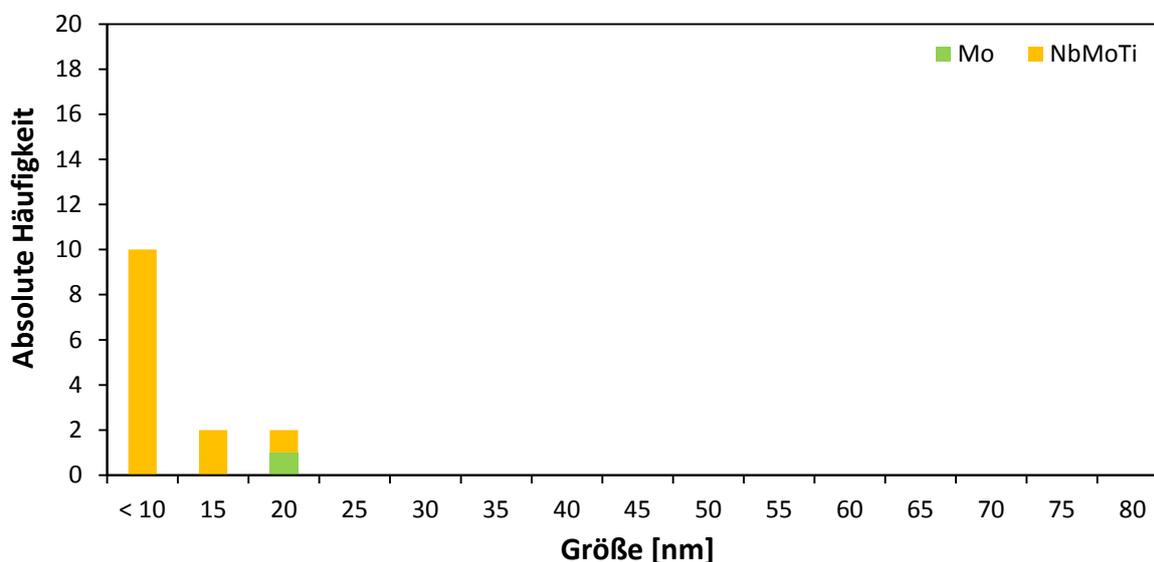


Abbildung 7-71: Anzahl, Größe und chemische Zusammensetzung der feinsten Ausscheidungen der Legierung 3 der Laborserie 2

Mo-V-haltige Ausscheidungen sind in Legierung 4 enthalten (Abbildung 7-72). Die Ausscheidungen weisen eine eckig-kantige Form auf, teilweise sind aber auch globulare Teilchen zu finden.

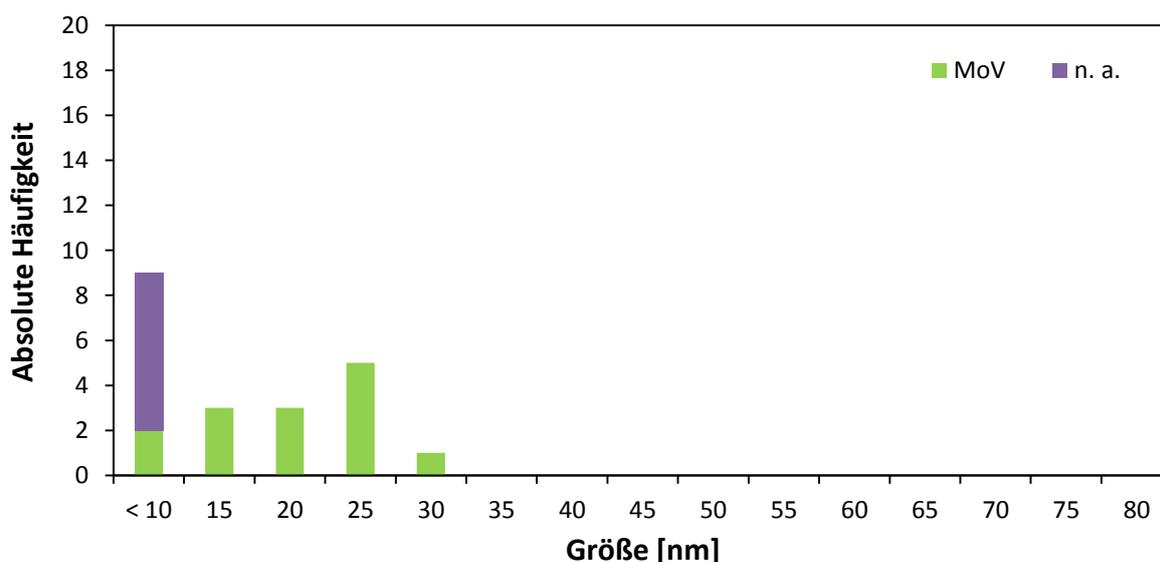


Abbildung 7-72: Anzahl, Größe und chemische Zusammensetzung der feinsten Ausscheidungen der Legierung 4 der Laborserie 2

Eine Darstellung der feinsten Ausscheidungen, welche nur im TEM ersichtlich waren, ist mittels Pfeilen in Abbildung 7-73 gegeben. Diese kleinsten Ausscheidungen weisen eine zumeist globulare Form auf. Des Weiteren sind etwas größere Ausscheidungen, welche aber noch in die Klasse der feinen Ausscheidungen fallen, mit einem weißen Kreis in Abbildung 7-73 gekennzeichnet. Diese weisen eine eckig-kantige Form auf.

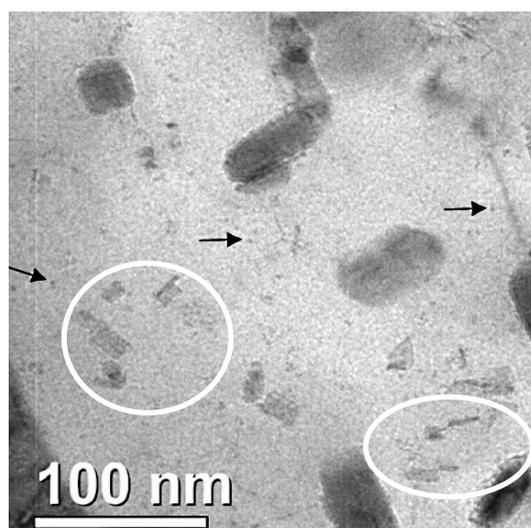


Abbildung 7-73: Darstellung feinsten Ausscheidungen in Legierung 4 der Laborserie 2

In Legierung 5 sind feinste Ausscheidungen jeder Form auffindbar. Diese sind rund, länglich und eckig-kantige. Die feinsten Ausscheidungen enthalten entweder Mo oder Nb als Hauptelement (Abbildung 7-74).

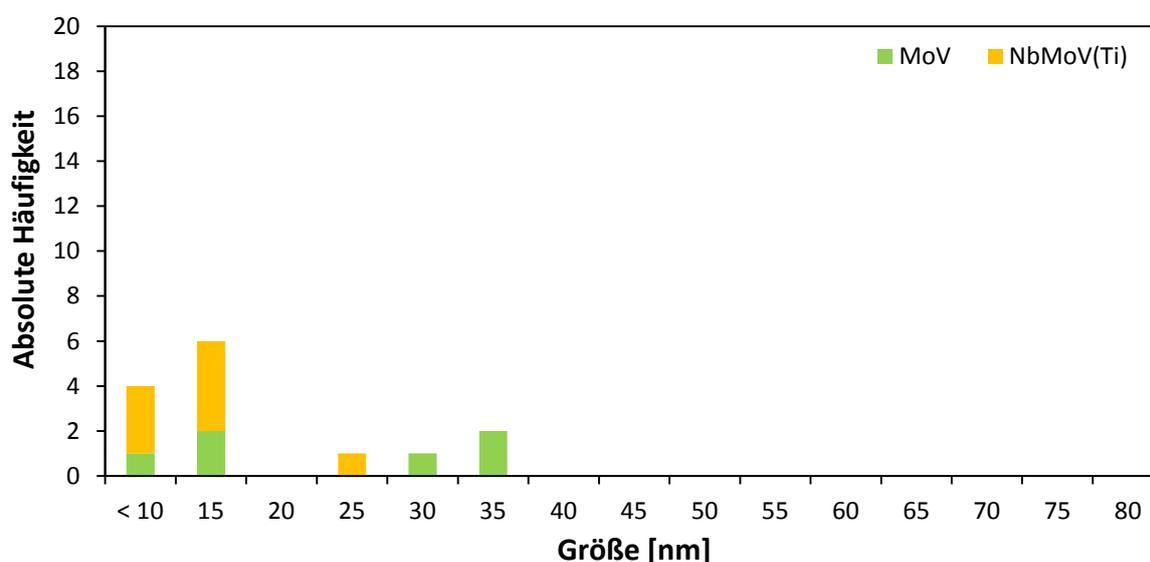


Abbildung 7-74: Anzahl, Größe und chemische Zusammensetzung der feinsten Ausscheidungen der Legierung 5 der Laborserie 2

Eine Vielzahl an chemischen Zusammensetzungen hinsichtlich der feinsten Ausscheidungen ist in Legierung 6 zu finden (Abbildung 7-75). Zusätzlich sind eine hohe Anzahl an feinsten Ausscheidungen mit einer Größe von kleiner 10 nm ersichtlich. Die meisten Ausscheidungen weisen eine globulare Form auf, es sind aber auch längliche mit abgerundeten Enden detektierbar.

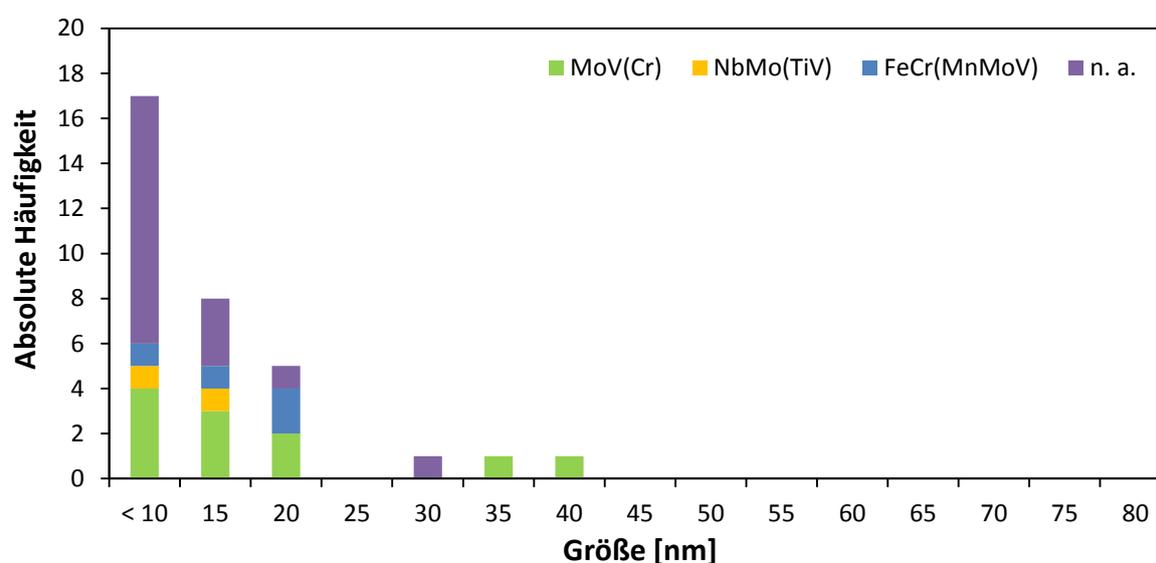


Abbildung 7-75: Anzahl, Größe und chemische Zusammensetzung der feinsten Ausscheidungen der Legierung 6 der Laborserie 2

Laborserie 3

Für die Laborserie 3 gelten dieselben Gefügeanteile und -arten wie sie bereits bei den Laborserien 1 und 2 beschrieben worden sind (Abbildung 7-76 a) und b)). Zusätzlich war ein neuer Ausscheidungstyp vorhanden (Abbildung 7-76 c)).

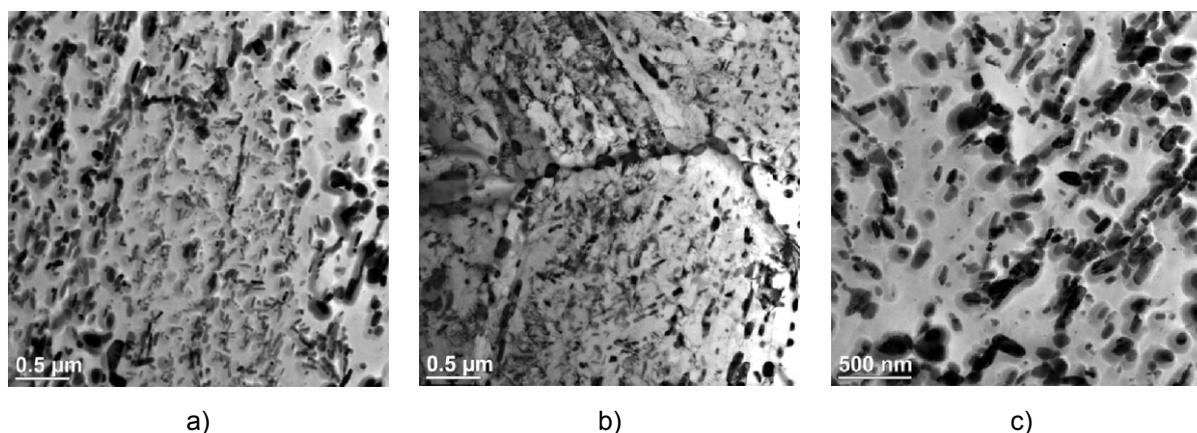


Abbildung 7-76: a) Lattenmartensit und angelassener Martensit, b) größere Ausscheidungen an den Korngrenzen und c) innerhalb der Körner der Legierung 7 der Laborserie 3

Legierung 7 der Laborserie 3 weist feinste Ausscheidungen mit den Hauptbestandteilen MoV, NbMo und FeCr auf (Abbildung 7-77). Vor allem die Nb-hältigen Ausscheidungen führen zu einer höheren Anzahl an feinsten Ausscheidungen mit unterschiedlichen Zusatzelementen wie Ti und V. Die Ausscheidungsform ist stets globular.

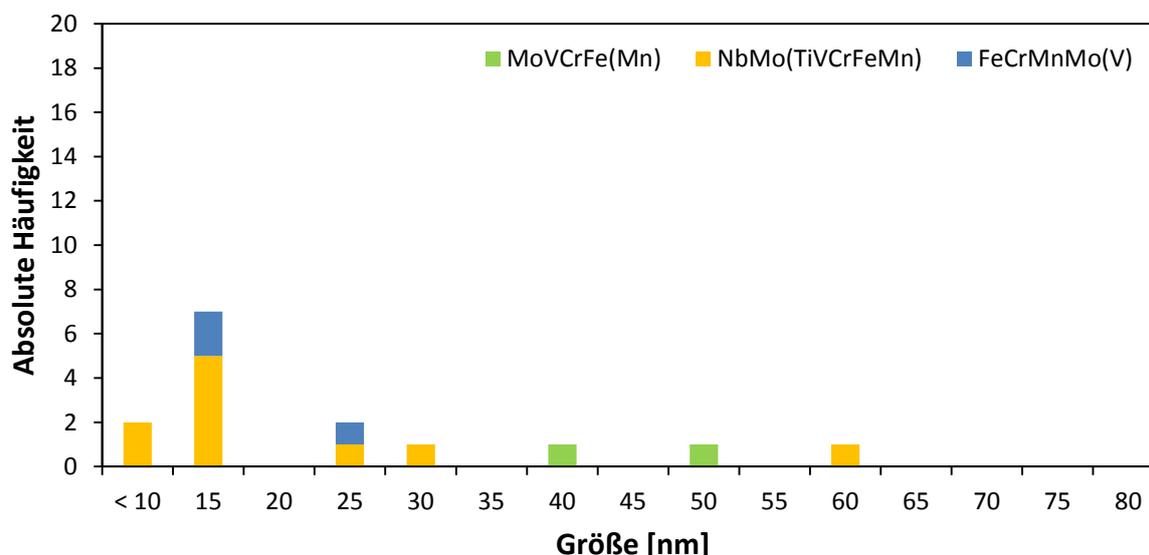


Abbildung 7-77: Anzahl, Größe und chemische Zusammensetzung der feinsten Ausscheidungen der Legierung 7 der Laborserie 3

7.2.2 Industriererien

7.2.2.1 Untersuchungen nach NACE Standard TM0177 Methode A

Industrieserie 1

Die Zustände S880 und L920 zeigen jeweils zwei von drei Durchläufer. Die Zustände S920 und L880 weisen zumindest eine von drei Proben auf, welche die geforderten 720 Stunden passieren konnte (Abbildung 7-78). Die Proben wurden bei 85 % SMYS geprüft und die Oberfläche war gedreht und mechanisch poliert. Die Proben mit hoher Austenitisierungstemperatur und Lupenumlaufkühlung zeigen die beste Beständigkeit gegenüber SSC.

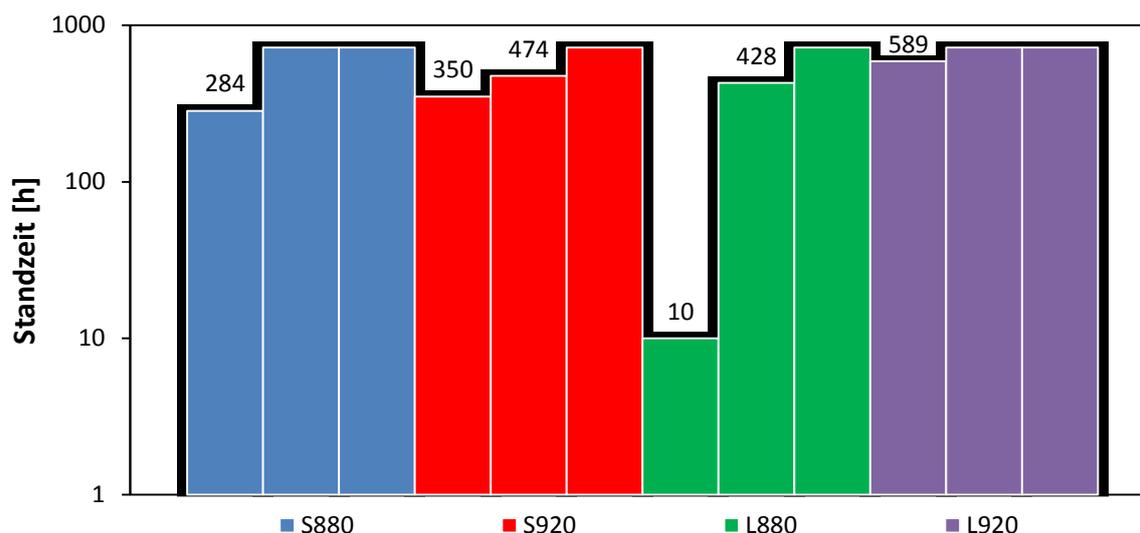


Abbildung 7-78: Standzeit der Proben aus Industrierie 1, C110, bei 85 % SMYS nach NACE Standard TM0177 Methode A, Proben im mechanisch polierten Oberflächenzustand

Industrierie 2

Die Ergebnisse der Industrierie 2 zeigen im Gegensatz zu der Industrierie 1 ein etwas anderes Bild (Abbildung 7-79). Die Versuchsparameter sind dieselben, denn die Proben wurden bei 85 % SMYS und einer mechanisch polierten Oberfläche geprüft. Der Zustand S880 zeigt wiederum zwei Durchläufer und diesmal auch der Werkstoff L880. Die Proben des Zustandes S930 versagten alle bereits nach wenigen Stunden. Der Zustand L930 gilt als beständig gegenüber SSC, da alle drei Proben die geforderten 720 h passierten. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von Industrierie 1.

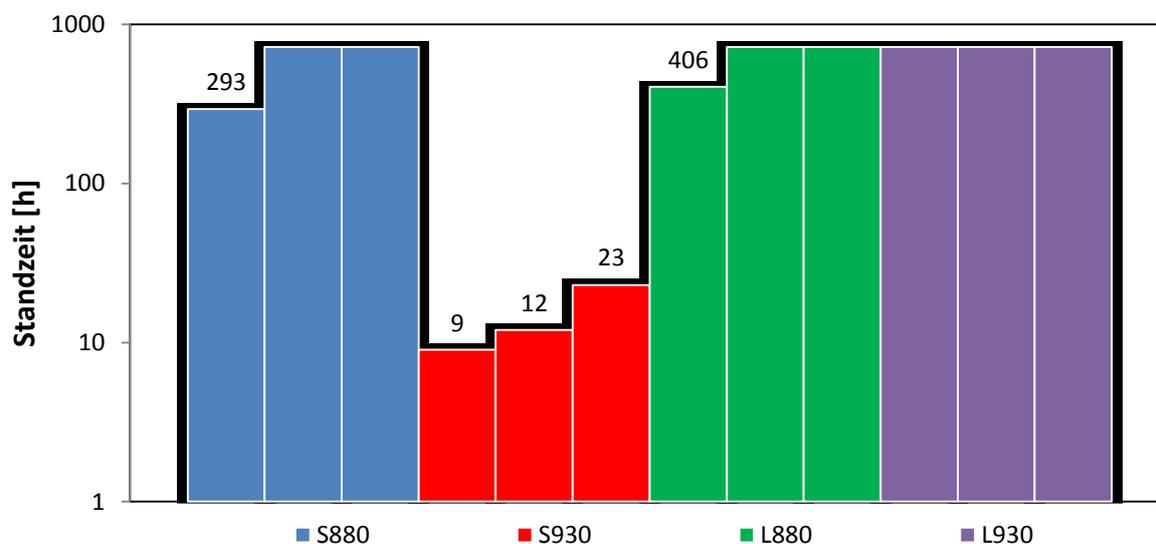


Abbildung 7-79: Standzeit der Proben aus Industrierie 2, C110, bei 85 % SMYS nach NACE Standard TM0177 Methode A, Proben im mechanisch polierten Oberflächenzustand

7.2.2.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Industrieserie 1

Die Probe S920 der Industrieserie ist stellvertretend für alle weiteren Zustände der Industrieserien 1 und 2 beschrieben. Die Bruchfläche ist im Vergleich zu jenen der Laborserien unterschiedlich. Die Bruchlinsen gehen mit unterschiedlichen Größen ausschließlich am Rand des Querschnittes aus. Außerdem sind hier keine Defekte in Form von Rissen sichtbar (Abbildung 7-80 a)). Die Bruchfläche selbst ist teilweise von einem Belag bedeckt (weißen Ellipse in Abbildung 7-80 b)).

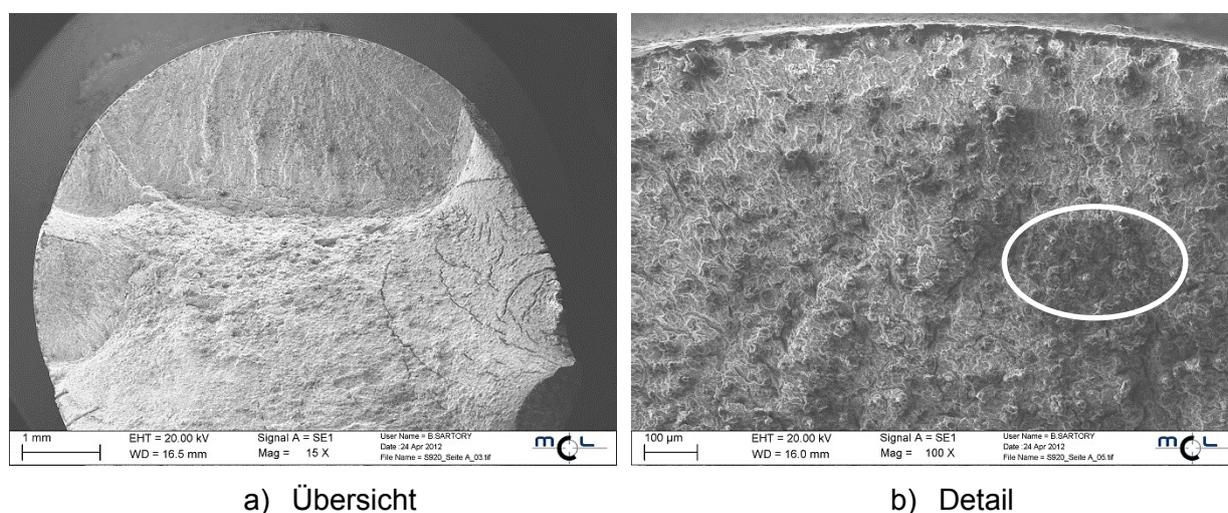


Abbildung 7-80: Bruchfläche des Zustandes S920, Industrieserie 1 nach NACE Standard TM0177 Methode A

Der Belag besteht aus Eisensulfid (Abbildung 7-81).

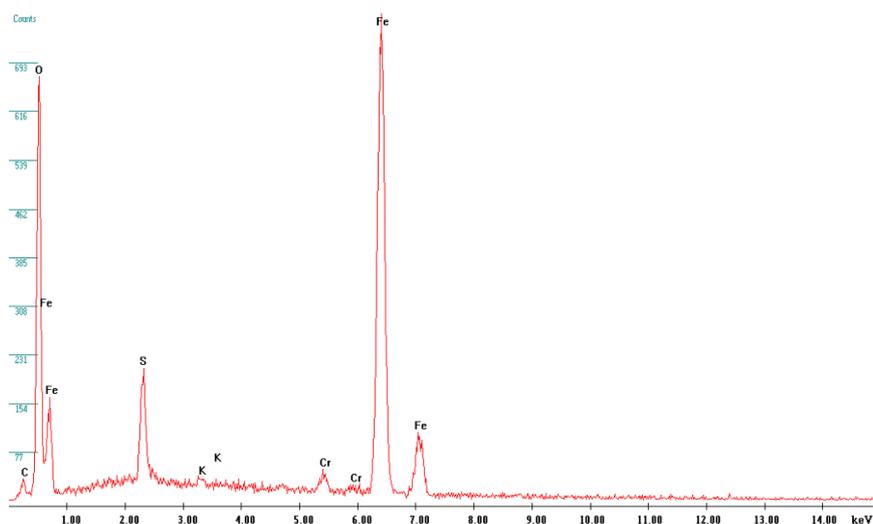


Abbildung 7-81: EDX-Analyse des Belages an der Bruchfläche des Zustandes S920, Industrieserie 1

7.2.2.3 Untersuchungen nach NACE Standard TM0177 Methode D

Die Anzahl an geprüften Proben der beiden Versuchsreihen wird explizit in den jeweiligen Abschnitten angegeben und in den Diagrammen werden nur gültige Proben wiedergegeben (Abbildung 7-82 bis Abbildung 7-89).

Industrieserie 1

Nur eine Probe des Zustandes S920 erreicht exakt den erforderlichen Mindestwert. Die Punkte liegen aber im erlaubten Bereich der Armaufweitung (Abbildung 7-82). Für diese Versuchsreihe wurden zehn Proben je Zustand untersucht.

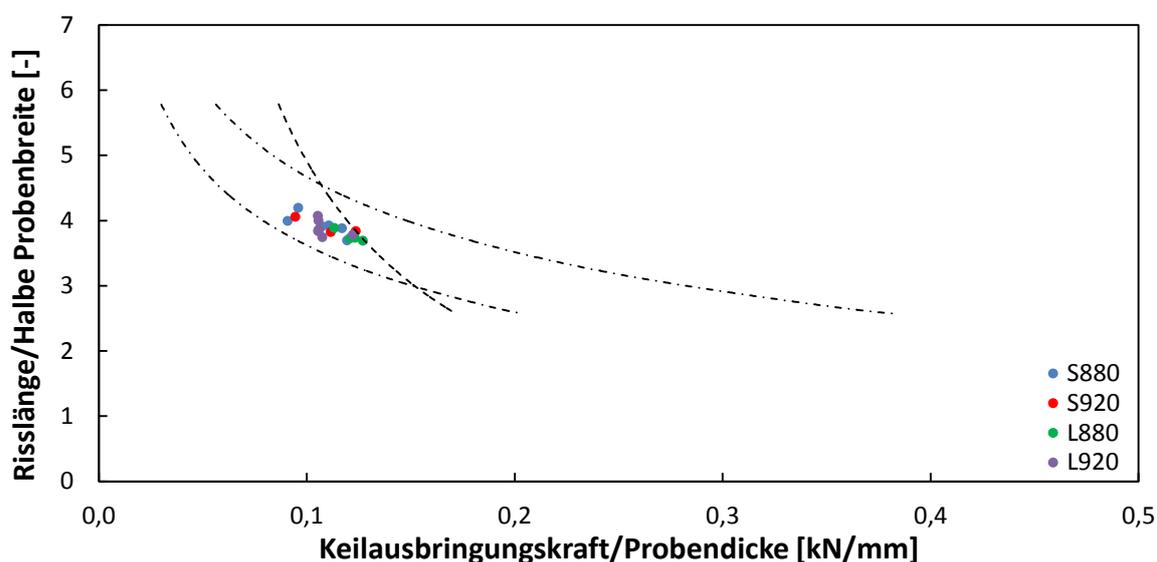


Abbildung 7-82: Überprüfung der Probengeometrie und Armaufweitung bei Industrieserie 1, C110 nach NACE Standard TM0177 Methode D

Aufgrund der mittleren Anfangsrisslänge und der mittleren Armaufweitung nach [44] liegen die untersuchten Proben mittig im erlaubten $K_{IAPPLIED}$ -Bereich für C110-Güten. Dieser ist durch die beiden grünen vertikal liegenden Geraden gekennzeichnet (Abbildung 7-83).

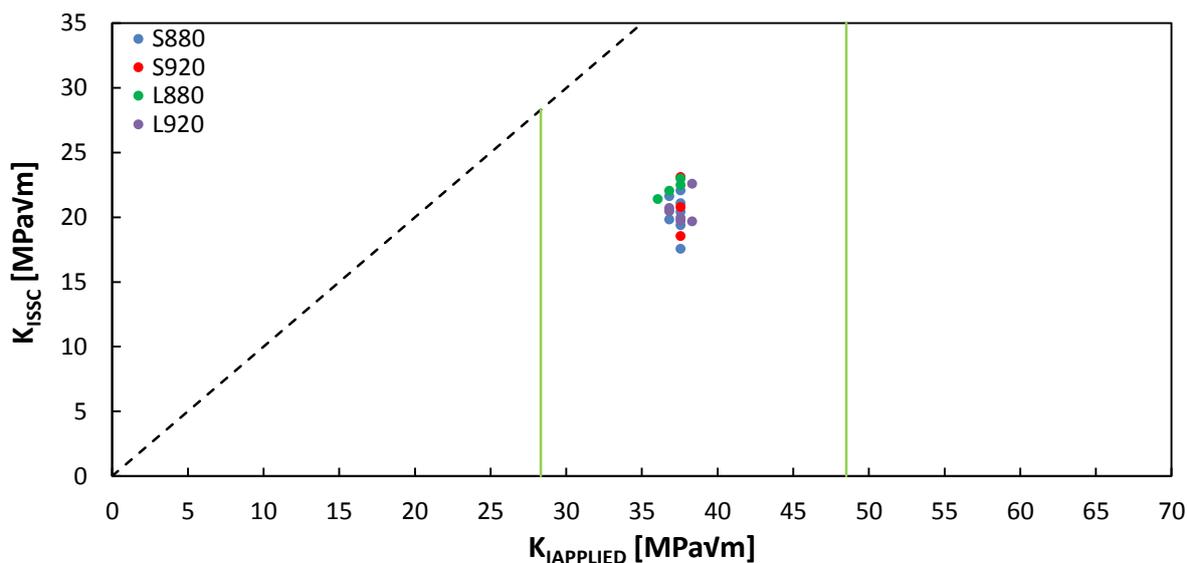


Abbildung 7-83: K_{ISSC} als Funktion von $K_{IAPPLIED}$ für gleiche Anfangsriszlängen und Armaufweitungen an EDM-Proben, Werkstoff C110, Industrierie 1, NACE Standard TM0177 Methode D

Keine der vier Wärmebehandlungen lieferte Ergebnisse die über den erforderlichen Mindestwerten liegen (Abbildung 7-84). Diese Werte sind in etwa mit den Werten der Legierung 4 aus der Laborserie 1 gleichzusetzen.

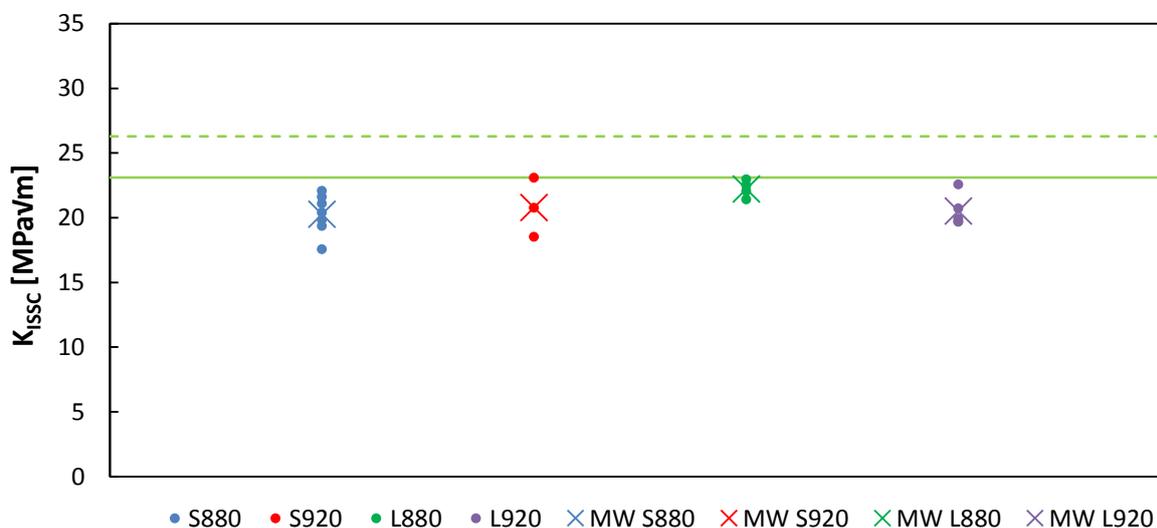


Abbildung 7-84: Einfluss der Mikrolegierungselemente auf den K_{ISSC} -Wert bei Industrierie 1, Werkstoff C110 nach NACE Standard TM0177 Methode D

Die Härtewerte liegen im oberen Bereich bei 27 bis 28 HRC und zeigen eine schwache Tendenz einer fallenden K_{ISSC} bei zunehmender Härte aufgrund der geringen Streubreite der Härte (Abbildung 7-85). Diese Industrierie 1 zeigt in etwa

eine gleiche Härte wie die Legierung 7 aus der Versuchsserie 3, weist aber wesentlich geringere K_{ISSC} -Werte auf.

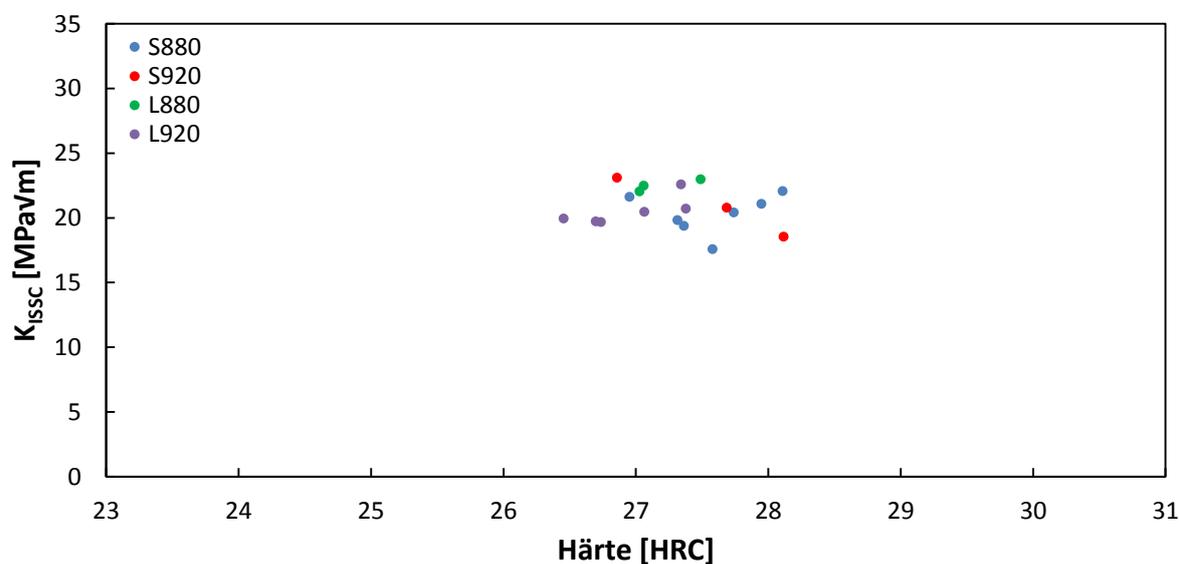


Abbildung 7-85: Einfluss der Härte auf den K_{ISSC} -Wert bei Industrieserie 1, Werkstoff C110 nach NACE Standard TM0177 Methode D

Industrieserie 2

Für die Zustände S880, S930 und L880 wurden fünf Proben und für den Zustand L930 vier Proben untersucht. Wie bereits bei Industrieserie 1 erreichte keine Probe den erforderlichen Mindestwert (Abbildung 7-86).

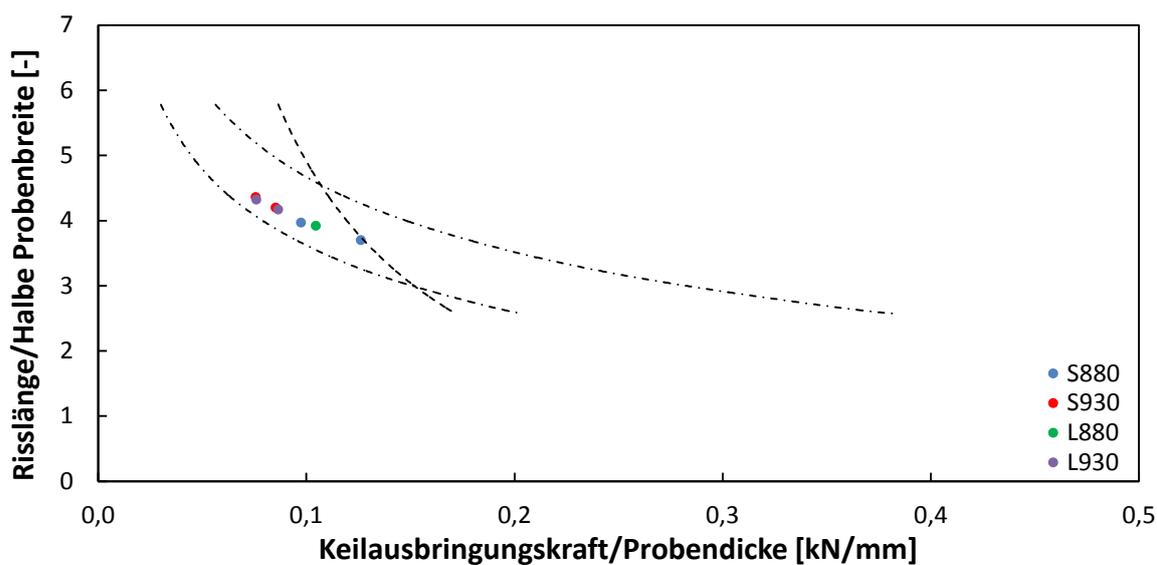


Abbildung 7-86: Überprüfung der Probengeometrie und Armaufweitung bei Industrieserie 2, C110 nach NACE Standard TM0177 Methode D

Die $K_{IAPPLIED}$ -Werte der untersuchten Proben liegen im mittleren erlaubten Bereich für C110-Güten nach [44], welcher durch die grünen vertikalen Linien in Abbildung 7-87 ersichtlich ist.

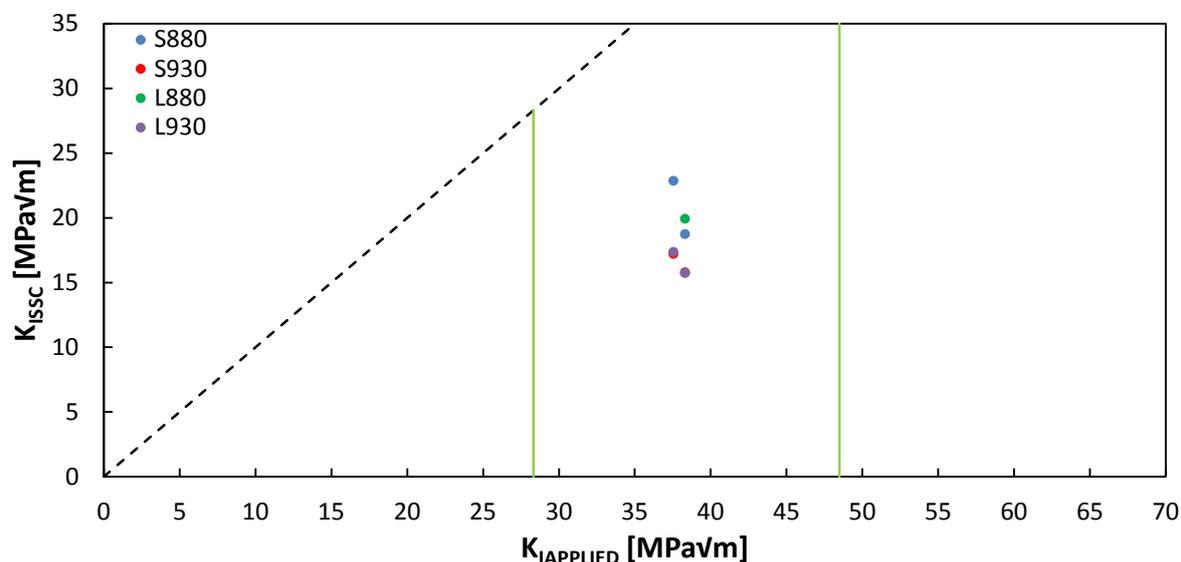


Abbildung 7-87: K_{ISSC} als Funktion von $K_{IAPPLIED}$ für gleiche Anfangsrisslängen und Armaufweitungen an EDM-Proben, Werkstoff C110, Industrierie 2, NACE Standard TM0177 Methode D

Kein Mittel- und Einzelwert überschreitet die erforderlichen Mindestwerte. Im Vergleich zu allen anderen untersuchten Serien zeigt diese Serie mit allen vier Zuständen niedrigste K_{ISSC} -Werte (Abbildung 7-88).

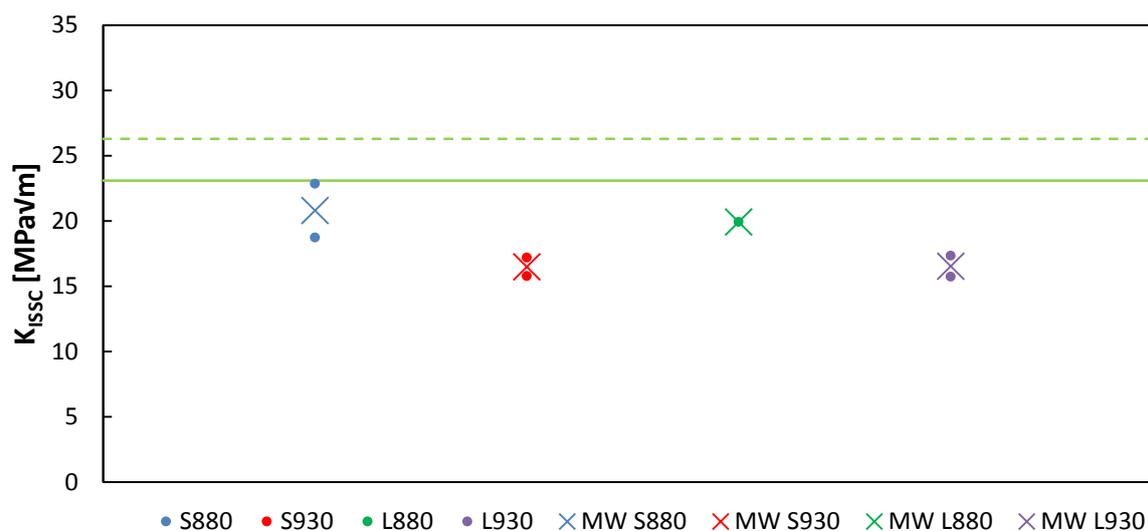


Abbildung 7-88: Einfluss der Mikrolegierungselemente auf den K_{ISSC} -Wert bei Industrierie 2, Werkstoff C110 nach NACE Standard TM0177 Methode D

Die Proben dieser Industrieserie weisen äußerst hohe Härtewerte von etwa 29 bis 30 HRC auf. Eine einzelne Probe zeigt einen etwas geringeren Härtewert von 28 HRC, hat aber trotzdem den niedrigsten K_{ISSC} -Wert erzielt (Abbildung 7-89).

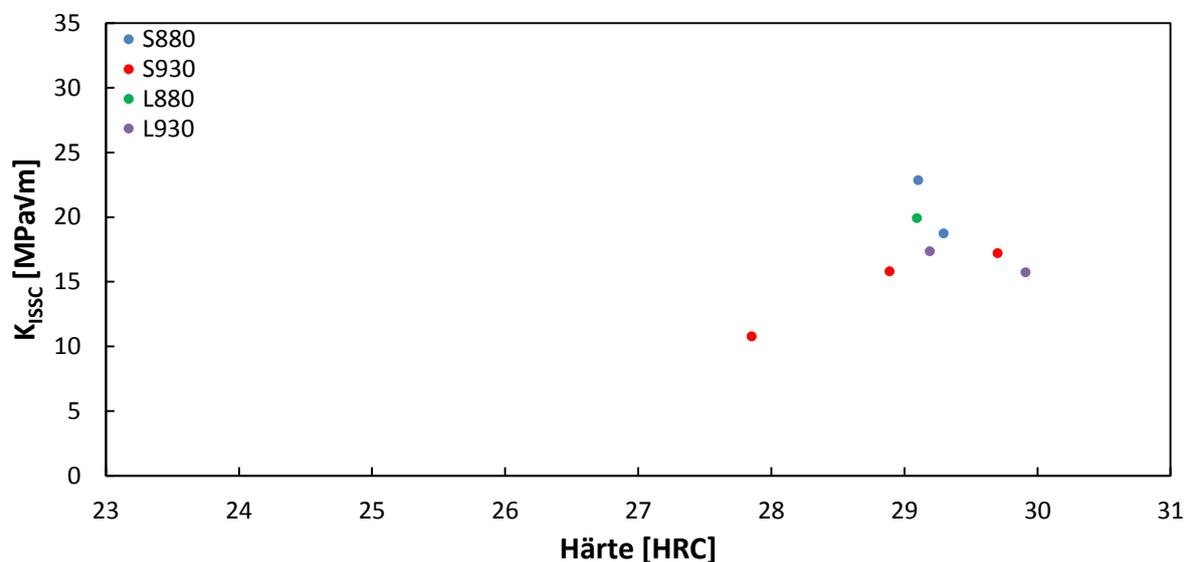


Abbildung 7-89: Einfluss der Härte auf den K_{ISSC} -Wert bei Industrieserie 2, Werkstoff C110 nach NACE Standard TM0177 Methode D

7.2.2.4 Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen

Industrieserie 1

Der Zustand S920 der Industrieserie 1 wurde repräsentativ für die beiden Industrieserien untersucht. Dabei zeigt sich ein sehr ähnliches Bild im Vergleich zu den Laborserien 1 und 2. Es wurden wieder die vier Ausscheidungstypen detektiert. Die feinsten Ausscheidungen werden nachfolgend behandelt.

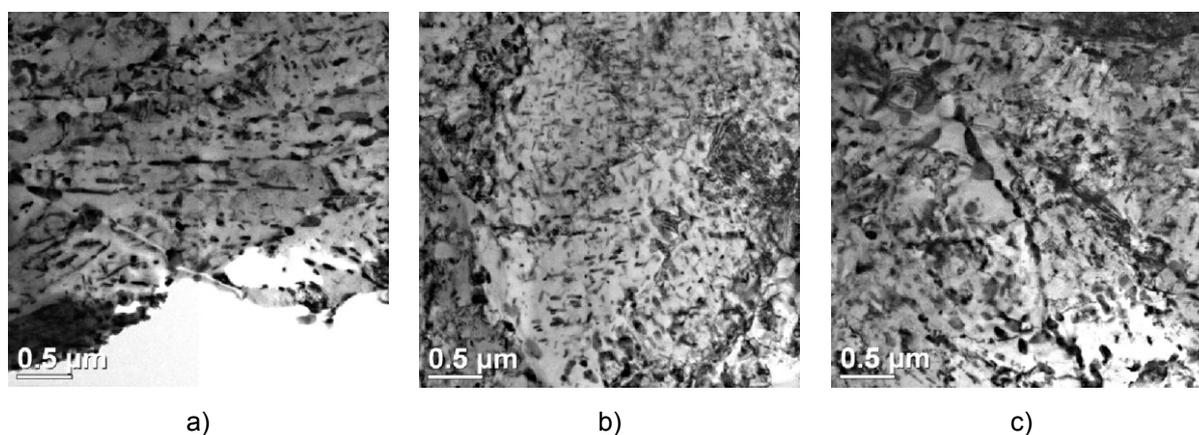


Abbildung 7-90: a) Lattenmartensit, b) angelassenen Martensit und c) gröbere Ausscheidungen des Zustandes S920, Industrieserie 1

Die feinsten Ausscheidungen beim Zustand S920 haben eine globulare Form. Viele Ausscheidungen der Größe kleiner 10 nm und um die 15 nm sind hier vorhanden (Abbildung 7-91).

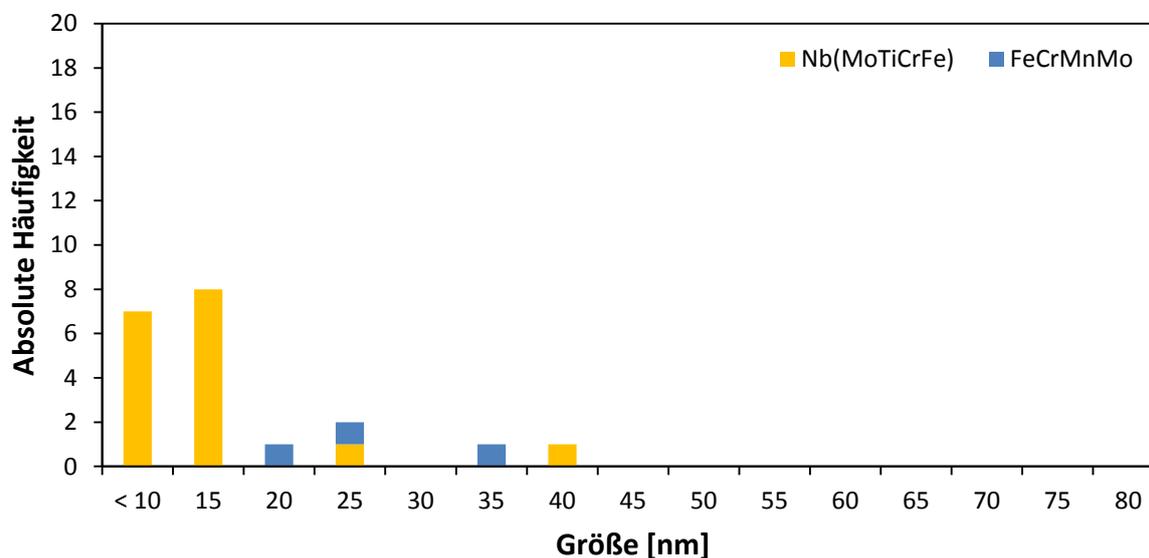


Abbildung 7-91: Anzahl, Größe und chemische Zusammensetzung der feinsten Ausscheidungen des S920 der Industrierie 1

Fremdprobe

Die Fremdprobe zeigt ein selbes Bild wie die drei Labor- und die beiden Industrierien hinsichtlich der ersten drei Ausscheidungstypen (Abbildung 7-92). Ein Unterschied zeigt sich lediglich in Bezug auf die feinsten Ausscheidungen.

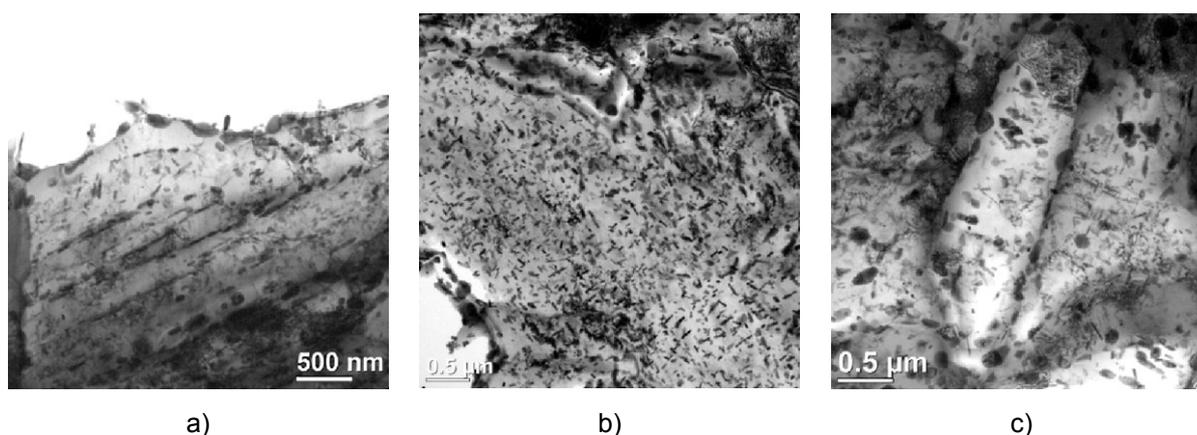
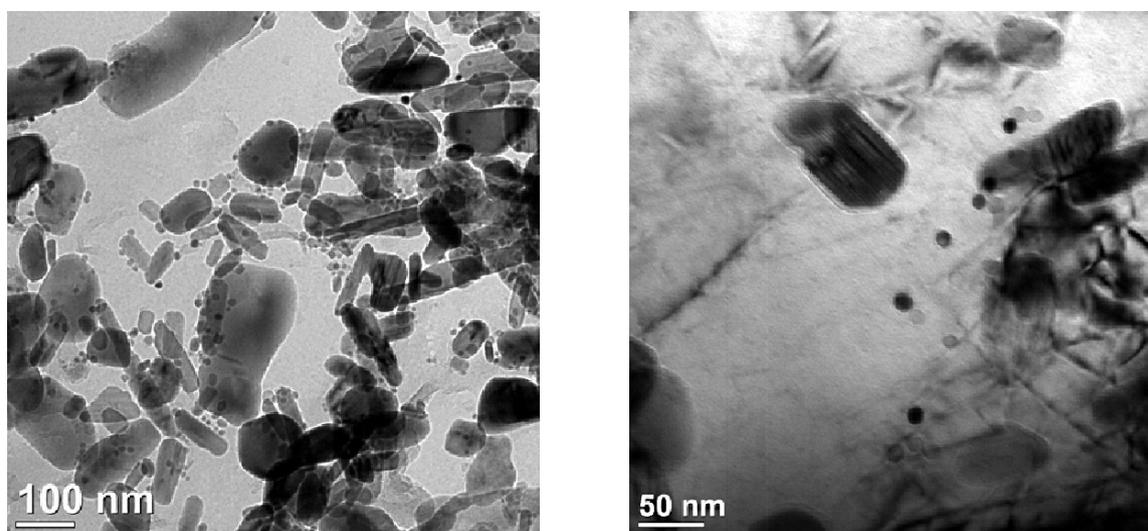


Abbildung 7-92: a) Lattenmartensit, b) angelassener Martensit und c) gröbere Ausscheidungen der Fremdprobe

Feinste Ausscheidungen sind hier vorzufinden, aber in einem anderen Bild als bei den Versuchs- und Industrierien zuvor. Die feinsten Ausscheidungen sind globular

(Abbildung 7-93 a)). Teilweise sind sie sogar linienförmig anzutreffen (Abbildung 7-93 b)).



a) Übersicht

b) Detail

Abbildung 7-93: Feinste Ausscheidungen in der Fremdprobe

Eine im Vergleich zu allen anderen Proben geringe Anzahl an feinsten Ausscheidungen ist in der Fremdprobe anzufinden (Abbildung 7-94). Diese Ausscheidungen weisen unterschiedlichste Zusammensetzungen der Hauptelemente Mo, Nb und Fe auf.

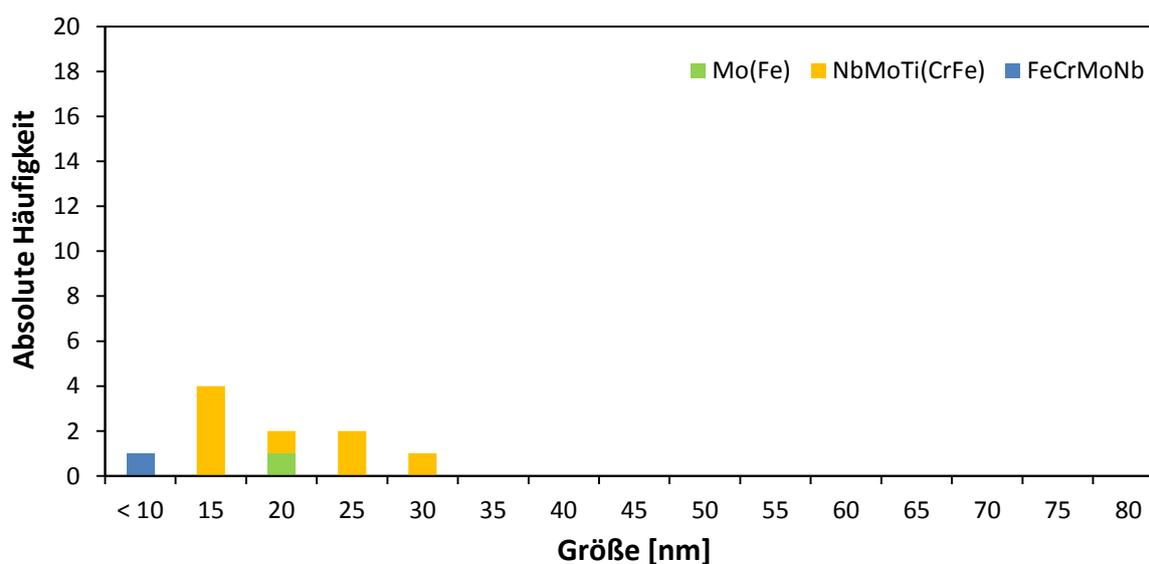


Abbildung 7-94: Anzahl, Größe und chemische Zusammensetzung der feinsten Ausscheidungen der Fremdprobe

8. Diskussion

8.1 Einflussgrößen auf den NACE Standard TM0177 Methode A und D

Der API Specification 5CT [10] zufolge müssen Materialien T95 mit einer spezifizierten Mindeststreckgrenze von 655 MPa eine Beständigkeit gegenüber SSC bei einer Mindestlast von 85 % SMYS nach einer Prüfung der NACE Standard TM0117 Methode A [44] aufweisen. Die Proben der Güte T95 weisen selbst bei einer Prüflast von 90 % SMYS volle SSC-Beständigkeit auf, da sechs von sechs Proben die geforderten 720 Stunden passierten (Abbildung 7-1). Diese Proben hatten eine gedrehte und mechanisch polierte Oberfläche. Bei Erhöhung der Prüflast nahm die Zahl der Proben mit SSC zu. Von Interesse war es, den Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit zu überprüfen. Durch ein zusätzliches Elektropolieren der Proben nach dem Drehen und mechanischen Polieren, sollte die Kaltverfestigung an der Oberfläche minimiert werden. Die Rauheit der Proben änderte sich kaum, da mit dem mechanischen Polieren bereits eine glatte Oberfläche geschaffen war. Die zusätzlich elektropolierten Proben wurden bei einer Last von 100 % SMYS geprüft und alle Proben waren Durchläufer. Dies heißt, dass selbst bei solch hoher Prüflast der Werkstoff als beständig gegenüber SSC anzusprechen ist und das Elektropolieren einen positiven Einfluss auf das Testergebnis hat.

Mehrere Anfangsriszlängen wurden bei Verwendung von Chevron- und EDM-Kerben näher untersucht. Dabei wurden beide Kerbarten bei gleichen und bei unterschiedlichen Anfangsriszlängen untersucht. Zusätzlich wurde bei der für beide Kerbarten gleichen Anfangsriszlänge von 30,96 mm ein Schwingungsanriss mit einer Länge von 1,9 mm eingebracht. Alle Versuchsparameter in dieser Arbeit mit Ausnahme einiger Anfangsriszlängen entsprechen dem NACE Standard TM0177 [44] (Tabelle 7-1 und Abbildung 7-2). Allgemein führt eine abnehmende Anfangsriszlänge zu erhöhten $K_{IAPPLIED}$ -Werten und damit auch zu erhöhten K_{ISSC} -Werten führt. Das Einbringen eines Anrisses führt auch zu niedrigeren $K_{IAPPLIED}$ - und K_{ISSC} -Werten. Durch den Schwingungsanriss wird die Anfangsriszlänge verlängert

und das $K_{IAPPLIED}$ nach links verschoben. Wichtig ist, dass selbst bei gleicher Anfangsriszlänge und gleicher Armaufweitung zwar ein selber $K_{IAPPLIED}$ -Wert resultiert, aber Streuungen im K_{ISSC} -Wert, welcher über die SSC-Beständigkeit des geprüften Materials entscheidet, gegeben sind. Die Streuung beträgt $\pm 2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$.

Der Einfluss der Armaufweitung wurde in dieser Arbeit eingehend untersucht und ist für eine T95-Güte nach der NACE Standard TM0177 [44] mit einem Bereich von 0,58 mm bis 0,84 mm festgelegt. Deshalb wurde jede Anfangsriszlänge mit einer niedrigen ($0,60 \pm 0,02 \text{ mm}$), mittleren ($0,71 \pm 0,02 \text{ mm}$) und hohen ($0,81 \pm 0,02 \text{ mm}$) Armaufweitung geprüft. Mit zunehmender eingebrachter Keildicke erfährt die zu prüfende Probe mit beiden Kerbarten eine zunehmende Armaufweitung. Aus Abbildung 7-7 und Abbildung 7-8 ist deutlich ersichtlich, dass eine höhere Armaufweitung zu einem höheren $K_{IAPPLIED}$ -Wert und in weiteren Folge auch zu einem höheren K_{ISSC} -Wert führt. Dies ist der Grund, warum im Entwurf des neuen NACE Standard TM0177 [44] der Bereich der Armaufweitung erheblich eingeschränkt wird. Basierend auf den Ergebnissen dieser Arbeit erhöht sich der K_{ISSC} -Wert bei einer Armaufweitung von 0,1 mm um $0,76 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ bei der Chevron-Kerbe und um $0,60 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ bei der EDM-Kerbe. Dies stimmt mit dem unteren angegebenen Bereich aus der Literatur in etwa überein (siehe Kapitel 5.2), da in dieser bei einer Erhöhung der Armaufweitung von 0,1 mm ein Anstieg des K_{ISSC} -Wertes von 0,88 bis $2,30 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ausgemacht werden konnte. Wie bereits in Kapitel 5.2 beschrieben erfährt die DCB-Probe durch das Einschieben des Keiles eine Armaufweitung und damit verbundene Verfestigung an der Rissspitze. Dies führt zu einer Verzögerung des Rissfortschritts. Dieser Effekt wird bei einer abnehmenden Anfangsriszlänge erhöht.

Bei der Prüfung nach der NACE Standard TM0177 Methode D [44] sind zwei mögliche Kerbarten erlaubt. Diese sind einerseits die Chevron-Kerbe und andererseits die EDM-Kerbe. Beide Kerbarten werden durch unterschiedliche Herstellungswege gefertigt. Die Chevron-Kerbe wird durch Fräsen und die EDM-Kerbe durch Drahterodieren hergestellt. Dies resultiert in unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften an der Rissspitze. Des Weiteren werden die zwei Kerbarten nach der NACE Standard TM0177 Methode D [44] bei einer unterschiedlichen Anfangsriszlänge geprüft (Abbildung 7-2). Es galt daher den Einfluss der Kerbart bei gleicher Anfangsriszlänge und Armaufweitung zu untersuchen. Abbildung 7-9 zeigt, dass bei diesen Bedingungen beide Kerbarten

keine wesentlichen Unterschiede im Testergebnis aufweisen. In Anbetracht aller untersuchten Anfangsriszlängen und Armaufweitungen (Abbildung 7-10) wird deutlich sichtbar, dass beide Kerbarten gleiche Testergebnisse liefern. Die beiden Ausgleichsgeraden verlaufen nahezu parallel und überlappen einander. Die Schnittpunkte der beiden Ausgleichsgeraden mit der ersten Mediane liefern gleiche $K_{ISSCLIMIT}$ -Werte. Es kann also zusammengefasst werden, dass bei unterschiedlichen Kerbarten und bei gleichen Anfangsriszlängen und Armaufweitungen gleiche Ergebnisse resultieren und somit die unterschiedliche Herstellung keinen Einfluss auf das Testergebnis aufweist. Dies ist in Abbildung 8-1 nochmals verdeutlicht. Die vertikale Achse zeigt die Risslänge vom Ende des Schlitzes bis zur Rissspitze. Dies wären in der NACE Standard TM0177 [44] die Geometrieabmessungen J und Y (siehe auch Abbildung 4-6). Die beiden vertikalen strichlierten Linien zeigen das J für die Chevron-Kerbe (blaue vertikal strichlierte Linie) und das Y für die EDM-Kerbe (orange vertikal strichlierte Linie). Hier wird sichtbar, dass bei Einhaltung der NACE Standard TM0177 [44] beide Kerbarten bei unterschiedlicher Anfangsrisslänge geprüft werden. Die Punkte in Abbildung 8-1 markieren die K_{ISSC} -Mittelwerte der jeweiligen Anfangsrisslänge beider Kerbarten und die vertikalen Balken dazu stellen die Streuung der einzelnen Mittelwerte dar. Zwar überlappen die Streubalken der unterschiedlichen Anfangsriszlängen einander, aber ein Vergleich der Mittelwerte ist möglich. Nach der API Specification 5CT [10] müssen nicht nur die Einzelwerte eines Werkstoffes einen Mindestwert erreichen, sondern auch der aus den Einzelwerten gebildete Mittelwert muss einen Mindestwert übertreffen. Bei Betrachtung der beiden Ausgleichsgeraden in Abbildung 8-1 fällt auf, dass bei einer Prüfung bei unterschiedlichen Kerbarten und gleicher Anfangsrisslänge ein ΔK_{ISSC} von nur 0,1 bis 0,2 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ gegeben ist. Dies bedeutet, dass beide Kerbarten bei gleicher Anfangsrisslänge nahezu gleiche Ergebnisse liefern. Wird aber bei den unterschiedlichen Anfangsriszlängen nach NACE Standard TM0177 [44] geprüft, wird ein ΔK_{ISSC} von 0,5 bis 1,0 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ erhalten. Dies ist ein großer Unterschied und kann über die SSC-Beständigkeit eines Werkstoffes entscheiden. Mit der Präsentation der Abbildung 8-1 und den Ergebnissen aus den Kapiteln 7.1.2 bis 7.1.4 wurde bei der NACE Corrosion 2012 [163] auf diese Tatsache aufmerksam gemacht und eine Anpassung der Anfangsrisslänge der EDM-Kerbe an die Anfangsrisslänge der Chevron-Kerbe in einer zukünftigen Version der NACE Standard TM0177 beschlossen.

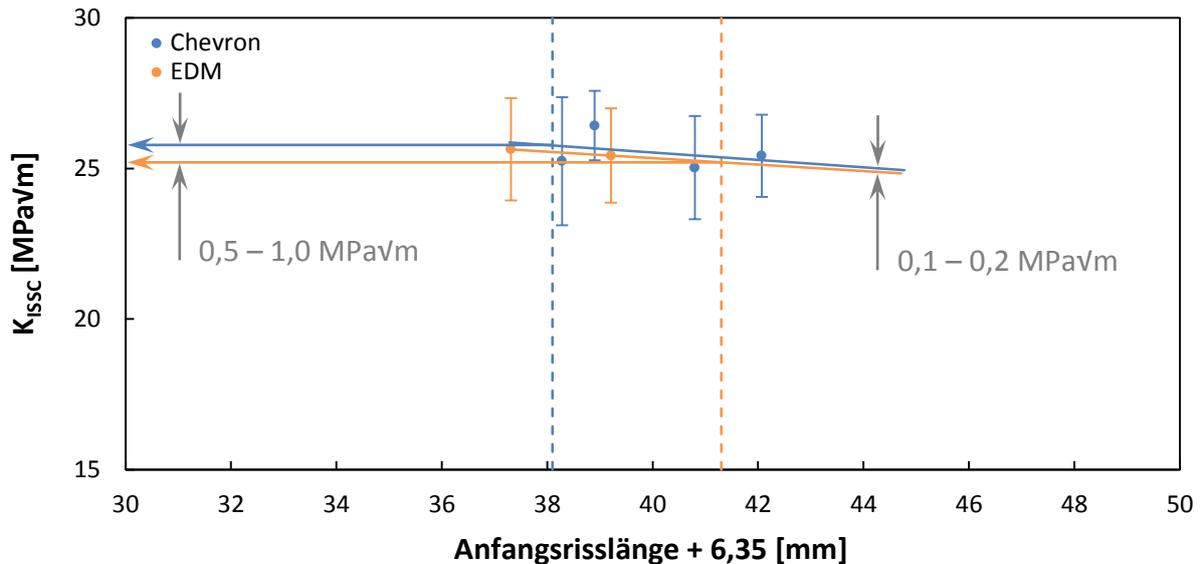


Abbildung 8-1: Gegenüberstellung der Chevron- und EDM-Kerbe in Abhängigkeit von der Anfangsrissslänge nach NACE Standard TM0177 Methode D

Auf Basis der Ergebnisse dieser Versuchsreihe erfolgten alle weiteren Versuche nach NACE Standard TM0177 Methode D [44] mit einer EDM-Kerbe, einer Anfangsrissslänge von 34,95 mm (entsprechend [44]) und einer mittleren Armaufweitung. Die EDM-Kerbe wurde deshalb für alle weiteren Versuche ausgewählt, da sie wie zuvor erwähnt eine geringere Streuung und ein geringeres ΔK_{ISSC} bei unterschiedlichen Armaufweitungen zeigt. Außerdem zeigt die EDM-Kerbe im Vergleich zur Chevron-Kerbe eine höhere Anzahl an gültigen Proben und dies minimiert Testzeit und Prüfkosten (Abbildung 7-11).

Der Einfluss der Härte ist in Abbildung 7-12 dargestellt. Mit zunehmender Härte von 1 HRC nimmt der K_{ISSC} -Wert um $-0,6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ab. Es soll aber erwähnt werden, dass hier nur ein Rohr mit gleicher Wärmebehandlung untersucht worden ist und daher keine allzu großen Unterschiede ersichtlich sind. Aus der Literatur sind Werte von $2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ bekannt. [93]

Seitliche Kerbrisse verursachen eine Erhöhung des K_{ISSC} -Wertes. Dies ist in Abbildung 7-13 und Abbildung 7-14 für beide Kerbarten dargestellt. Bei der EDM-Kerbe tritt dieser Effekt etwas deutlicher ein, da die Ausgleichsgeraden der gültigen und ungültigen Proben eine größere Differenz zeigen. Dies könnte wiederum als Vorteil der EDM-Kerbe gedeutet werden, da mit dieser die Ausscheidung von ungültigen Proben etwas leichter fällt. Untersuchungen mit der Mikrosonde sollten belegen, dass diese seitlichen Kerbrisse entlang der Seigerungszeilen entstehen. Die Ebenen seitlicher Kerbrisse verlaufen zwar parallel zu den Seigerungslinien

(Abbildung 7-17 a)) und verarmte Zonen an Legierungselementen liegen parallel zur Bruchfläche vor (Abbildung 7-17 b)), doch kann dies nicht als Indiz dafür verwendet werden, dass diese seitlichen Kerbrisse vorzugsweise an Seigerungen entstehen. Fest steht, dass die Metallbrücken zwischen den Rissflanken den Spannungsintensitätsfaktor reduzieren und die seitlichen Kerbrisse so den Rissfortschritt verzögern und zu höheren $K_{I,SSC}$ -Werten führen. Es wurde auch eine Versuchsreihe mit zwei Probeentnahmewinkeln gestartet. Der Probeentnahmewinkel von $-3,4^\circ$ verläuft parallel zu den Seigerungszeilen (Abbildung 7-18). Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass der Entnahmewinkel keinen Einfluss auf das Messergebnis und die Anzahl an gültigen Proben hat (Abbildung 7-19). Hier wurde aber auch nur eine kleine Anzahl an Proben untersucht und es sollte diese Problematik in einer Nachfolgearbeit weiter verfolgt werden.

Der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit wurde auch an der DCB-Probe untersucht. Durch das chemische Polieren konnte die Rauheit um die Hälfte minimiert werden (Abbildung 6-15). Gleichzeitig sollte mittels des chemischen Polierens auch die Kaltverformung aufgrund des Fräsens minimiert werden. Das chemische Polieren der DCB-Proben zeigt aber keinerlei Einflüsse im Hinblick auf das Testergebnis (Abbildung 7-20). Es wurde aber nur eine kleine Anzahl an Proben untersucht und könnte mit dem zuvor erwähnten Punkt des Probeentnahmewinkels eingehend in einer nachfolgenden Arbeit überprüft werden.

8.2 Einfluss der Mikrolegierungselemente

Die nachfolgende Tabelle 8-1 zeigt eine vereinfachte Darstellung der chemischen Zusammensetzung der sechs Legierungen der Versuchsserien 1 und 2. Die Basiszusammensetzung war stets die Gleiche, es fand jedoch eine Variation der Mikrolegierungselemente Nb, V, Ti und B statt, um deren Einfluss eingehend untersuchen zu können. Dafür wurden mit diesen Legierungen Versuche nach NACE Standard TM0177 Methode A und D, Permeationsversuche und hochauflösende Untersuchungen durchgeführt. Der Einfluss der Mikrolegierungselemente wird anhand der Ergebnisse der sechs Legierungen der Versuchsserie 1 diskutiert werden.

Tabelle 8-1: Vereinfachte Darstellung der Gehalte an Mikrolegierungselementen der Legierungen 1 bis 6; Laborserien 1 und 2

Güte	Nb	V	Ti	B
C110 Leg. 1	+	-	-	-
C110 Leg. 2	-	++	-	-
C110 Leg. 3	+	-	+	+
C110 Leg. 4	-	++	+	+
C110 Leg. 5	+	++	+	+
C110 Leg. 6	++	+	+	+

+ ... Gehalte an dem jeweiligen Mikrolegierungselement wurden zulegiert, ++ ... Erhöhte Gehalte an dem jeweiligen Mikrolegierungselement wurden zulegiert, - ... Es erfolgte kein Zulegieren des jeweiligen Mikrolegierungselementes

Die sechs Legierungen wurden bei zwei Prüflasten nach NACE Standard TM0177 Methode A [44] untersucht. Dabei war bei der geringeren Prüflast von 85 % SMYS die Oberfläche der Proben gedreht und mechanisch poliert und bei der höheren Last von 90 % SMYS wurde die Probe zusätzlich elektropoliert. Die Legierungen 2 und 6 gelten bei einer Prüflast von 85 % SMYS als beständig gegenüber SSC. Zwar konnten bei 90 % SMYS diese beiden Legierungen im Vergleich zu den anderen vier Legierungen bessere Ergebnisse liefern, zeigten aber keine SSC-Beständigkeit. Demnach blieb der gewünschte Effekt des Elektropolierens aus und alle Proben der weiteren Labor- und Industrieserien der Untersuchungen nach NACE Standard TM0177 Methode A [44] hatten stets eine gedrehte und mechanisch polierte Oberfläche. Als besonders wichtig erscheint die Tatsache, dass zahlreiche Proben Defekte an der Oberfläche in Form von Rissen aufweisen (Kapitel 7.2.1.2 und 7.2.1.4). Untersuchungen mit dem Lichtmikroskop zeigten, dass diese Risse bereits vor dem Probeneinbau existierten und daher bereits in der Phase der Materialherstellung entstanden (Kapitel 7.2.1.3). Nichtmetallische Einschlüsse (Abbildung 7-28 bis Abbildung 7-30) scheinen während der Erstarrung im Blockguss bzw. während des Walzens als Kerben zu dienen und initiiierend für Erstarrungsrisse zu wirken. Schlussfolgernd kann bezüglich NACE Standard TM0177 Methode A [44] gesagt werden, dass diese Versuchsart höchst sensibel gegenüber Oberflächendefekten im Material ist. Diese Defekte wirken rissinitiiierend und aufgrund dessen konnte der Einfluss der Mikrolegierungselemente durch die NACE Standard TM0177 Methode A [44] nicht untersucht werden. Für die Versuche nach

NACE Standard TM0177 Methode A [44] scheint eine gute Stahlqualität mit hoher Reinheit wichtig für gute Testergebnisse zu sein. Die NACE Standard TM0177 Methode A ist gegenüber der NACE Standard TM0177 Methode D [44] das deutlich leichter erreichbare Kriterium.

Bei NACE Standard TM0177 Methode D [44] zeichnet sich im Gegensatz zur Methode A ein anderer Trend ab. Zwar passiert keine der sechs Legierungen der Laborserie 1 die geforderten Mindestwerte, aber die Legierungen, welche das Mikrolegierungselement Nb enthalten (Legierungen 1, 3, 5 und 6) zeigen gegenüber den Legierungen 2 und 4 ein besseres Resultat (Abbildung 7-35). Vor allem Legierung 6 verfehlt nur sehr knapp die geforderten Mindestwerte. Offensichtlich hat das Mikrolegierungselement Nb einen positiven Effekt auf das Ergebnis der NACE Standard TM0177 Methode D. Es gilt aber auch den Einfluss der Härte zu berücksichtigen, welcher ebenfalls zur Interpretation der Ergebnisse herangezogen werden muss. Mit zunehmender Härte nimmt der K_{ISSC} -Wert ab. Abbildung 8-2 stellt dies für die Laborserie 1 dar. Es sind die Mittelwerte der NACE Standard TM0177 Methode D Ergebnisse gegenüber den Mittelwerten ihrer Härte aufgetragen.

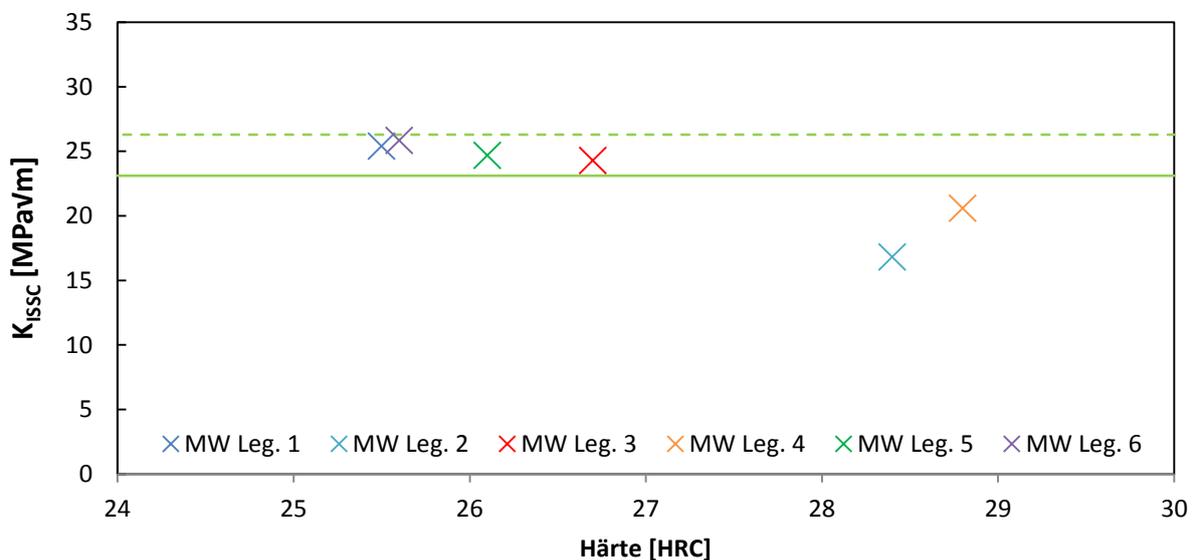


Abbildung 8-2: K_{ISSC} als Funktion der Härte für Laborserie 1, NACE Standard TM0177 Methode D

Hier zeigt sich deutlich, dass erstens eine zunehmende Härte zu schlechteren Ergebnissen führt und dass zweitens die höchste Härte die Legierungen 2 und 4 aufweisen. Bei Betrachtung der NACE Standard TM0177 Methode D Ergebnisse und unter Berücksichtigung des Härteverlaufes der sechs Legierungen kann daher nicht

differenziert werden, ob das bessere Verhalten durch das Mikrolegierungselement Nb oder die geringere Härte erzielt worden ist.

Auf Basis der NACE Standard TM0177 Methode D Ergebnisse wurden Versuche nach der ASTM G148 [127] durchgeführt. Diese sollten Aufschluss geben, ob ein unterschiedliches Diffusionsverhalten von Wasserstoff bei unterschiedlichen Mikrolegierungselementen gegeben ist. Diesbezüglich kann keine Aussage bei Betrachtung der ASTM G148 Ergebnisse getroffen werden, da hier kein eindeutiges Bild erhalten wurde. Die sechs Legierungen zeigen in etwa den gleichen Wasserstoffdiffusionskoeffizienten (Abbildung 7-48). Es liegt die Vermutung daher nahe, dass die Versuchsanordnung nach ASTM G148 nicht sensitiv genug für die Charakterisierung der sechs Werkstoffe im Hinblick auf ihre SSC-Beständigkeit ist.

Hochauflösende Strukturuntersuchungen wurden durchgeführt, um den Einfluss der Mikrolegierungselemente untersuchen zu können. Es wurde das Transmissionselektronenmikroskop eingesetzt und vier Ausscheidungstypen konnten identifiziert werden (Kapitel 7.2.1.8). Ein Unterschied lässt sich jedoch nur bei den feinsten Ausscheidungen erkennen. Sonst zeigen die sechs Legierungen stets gleiche Ausscheidungen im Lattenmartensit, angelassenen Martensit und grobe Ausscheidungen vorzugsweise an den Korngrenzen. Die Legierungen 2 und 4 der Laborserie 1 zeigen im Vergleich zu den Legierungen 1, 3, 5 und 6 eine geringere Anzahl an feinsten Ausscheidungen vor allem in der Größe kleiner 10 nm. Außerdem ist die Form der feinsten Ausscheidungen bei den Legierungen 2 und 4 zumeist länglich, hingegen bei den anderen Legierungen 1, 3, 5 und 6 eher globular. Feinste Ausscheidungen sind wichtig für eine Festigkeitssteigerung [66] vor allem bei globularer Form. Die länglichen feinen Ausscheidungen tragen offensichtlich zu einer erhöhten Kerbwirkung und damit zu einer höheren Anfälligkeit gegen SSC bei. Die Zugabe von Nb scheint notwendig zu sein um Partikel kleiner 10 nm zu erzeugen, da Nb als Keim wirkt. Ist eine hohe Anzahl solcher Keime vorhanden, bedeutet dies einen Beitrag für eine bessere Beständigkeit. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Legierungen 1, 3, 5 und 6, welche Nb enthalten, eine erhöhte Anzahl an feinsten Ausscheidungen mit globularer Form aufweisen.

Eine Fremdprobe wurde im Hinblick auf ihr Gefüge und den Einfluss der Mikrolegierungselemente vergleichend zu der Laborserie 1 untersucht. Die chemische Zusammensetzung mit besonderem Hauptaugenmerk auf die Mikrolegierungselemente entspricht etwa der Legierung 3 der Versuchsserie 1 und 2

mit etwas höherem Gehalt an Nb. Mit dieser Fremdprobe wurden nur hochauflösende Untersuchungen durchgeführt. Das Gefüge zeigt im Vergleich zu der Laborserie 1 ein ähnliches Bild bezüglich der Ausscheidungen im Lattenmartensit, angelassenen Martensit und der gröberen Ausscheidungen vorzugsweise an den Korngrenzen. Die feinsten Ausscheidungen weisen ebenfalls eine globulare Form auf. Es kann aber keine Aussage über die SSC-Beständigkeit dieser Fremdprobe getätigt werden, da auch keine NACE Standard TM0177 Methode A und D [44] Ergebnisse vorliegen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Legierungen 1, 3, 5 und 6 mit dem Mikrolegierungselement Nb verbesserte NACE Standard TM0177 Methode D Ergebnisse zeigen. Dies dürfte an der erhöhten Anzahl an feinsten Ausscheidungen und deren globulare Form mit Hilfe des Mikrolegierungselementes Nb liegen. Es ist aber auch der Einfluss der Härte zu berücksichtigen, da die Legierungen 2 und 4 mit schlechteren NACE Standard TM0177 Methode D Ergebnissen besonders hohe Härtewerte aufweisen.

8.3 Einfluss der Wärmebehandlung

Der Einfluss der Wärmebehandlung wurde bei jeweils zwei Laborserien und Industrierien untersucht. Zunächst werden die Laborserien diskutiert.

Laborserien

Die Laborserie 2 stellt die gleichen sechs Versuchslegierungen wie die Laborserie 1 dar. Es wurde lediglich die Härtetemperatur von 880 °C (Laborserie 1) auf 920 °C (Laborserie 2) und die Anlasstemperatur von 690 °C (Laborserie 1) auf 700 °C (Laborserie 2) erhöht. Des Weiteren wurde die Wärmebehandlung bei Laborserie 2 insofern optimiert, dass nur eine zweimalige Vergütung ohne hinterher mehrmaliges Anlassen stattfand. Die Laborserie 3 beinhaltet nur eine Legierung mit der Nummer 7. Die chemische Zusammensetzung ist der Legierung 6 aus den Laborserien 1 und 2 ähnlich, wenn auch etwas niedrigere Gehalte an C, Nb, V und Ti zu finden sind. Diese Legierung wurde wie die Legierungen aus der Laborserie 1 bei 880 °C gehärtet und bei einer etwas höheren Temperatur von 700 °C angelassen. Auch hier wurde aufgrund der Optimierung der Wärmebehandlung ein mehrmaliges Nachanlassen vermieden.

Die Legierungen der Laborserie 2 zeigen bei einer Prüflast von 85 % der Versuche nach NACE Standard TM0177 Methode A [44] (Abbildung 7-23) im Vergleich zur Laborserie 1 ein unterschiedliches Verhalten. Die Legierung 1 konnte mit nahezu allen Proben Durchläufer erzielen. Die dritte Probe dieser Legierung brach 18 Stunden vor Versuchsende. Zwei von zwei Durchläufern weist Legierung 2 auf. Die Legierungen 3 und 4 verzeichnen einen Durchläufer von drei Proben und die Legierungen 5 und 6 keinen. Die Legierung 7 der Laborserie 3 ist mit zwei von drei Durchläufern festzuhalten (Abbildung 7-24). Aufgrund von vorgefundenen Rissen in den Proben der Legierungen 3, 5 und 6 der Laborserie 2 und der gebrochenen Probe der Legierung 7, Laborserie 3 ist von einer hinreichenden Beständigkeit aller Proben im NACE Standard TM0177 Methode A auszugehen. Brüche entstanden nur bei Proben mit Rissen. Diese wirken rissinitiierend und verfälschen damit das Ergebnis. Anders verhält es sich bei den Versuchen nach der NACE Standard TM0177 Methode D. Bei gleichen Härte- und Anlasstemperaturen erzielt die Legierung 7, Laborserie 3 zumindest gleich gute Ergebnisse wie die beste Legierung der Laborserie 1. Der Unterschied zwischen diesen beiden Laborserien ist, dass die Legierung 7 nicht mehrmals nachgelassen wurde. Sie wurde aber auch von der niedrigen Härtetemperatur abgeschreckt. Alle Legierungen der Laborserie 2 zeigen eine Beständigkeit gegenüber SSC, denn alle Werte der einzelnen Proben und der Legierungsmittelwerte überschreiten die erforderlichen Mindestwerte. Die Legierungen der Laborserie 2 wurden von höheren Temperaturen abgeschreckt. Beim händischen Härten muss das Reststück aus den Ofen in das Wasserbad getaucht und darin massiv bewegt werden, um eine möglichst rasche Abkühlung sicherzustellen. Es ist notwendig, dass nach dem Härten möglichst 100 % Martensit vorliegt. Dieser wird im Anschluss daran angelassen. Die Literaturarbeit ergab übereinstimmende Meinung vieler Autoren, dass angelassener Martensit die für eine hohe SSC-Beständigkeit beste Gefügevariante darstellt. Dies wird bei einer niedrigeren Härtetemperatur leichter erreicht, da bei tieferer Temperatur (Laborserie 1) weniger Wärme abgeführt werden muss. Weiters erscheint die rasche Abkühlung bei der Härtung von zentraler Bedeutung. Eine möglichst allseitige Abschreckung mit benetzendem Wasser ohne Aktivierung des Leidenfrost-Effekts (Dampffilm an der Oberfläche) ist anzustreben. Danach können solcherart gehärtete Proben etwas höher angelassen werden, um eine niedrigere Härte einzustellen (Maximierung des Streckgrenzenverhältnisses).

Versuche nach ASTM G148 [127] wurden auch bei den Laborserien 2 und 3 durchgeführt. Wie bereits zuvor können keine signifikanten Aussagen über den Einfluss der Mikrolegierungselemente und der Wärmebehandlung getätigt werden, da keine eindeutigen Trends ersichtlich sind.

Auch mit den hochauflösenden Strukturuntersuchungen kann bei den Laborserien 2 und 3 keine eindeutige Aussage getroffen werden. Wie bereits bei Laborserie 1 sind globulare und längliche feinste Ausscheidungen (Abbildung 7-59) vorhanden. Keine wesentlichen Unterschiede zeigen sich bei Lattenmartensit, angelassenem Martensit und gröberen Ausscheidungen an den Korngrenzen. Es scheint sogar, dass die Anzahl der feinsten Ausscheidungen bei den Legierungen der Laborserie 2 und 3 im Vergleich zur Serie 1 abnimmt (Abbildung 7-69 bis Abbildung 7-75 und Abbildung 7-77). Trotzdem konnten vor allem die Legierungen der Laborserie 2 beste Ergebnisse erzielen. Offensichtlich ist der Einfluss der Ausscheidungen, im wesentlichen Karbide, von geringer Bedeutung in Bezug auf die SSC-Beständigkeit als jener des Gefüges. An der Grenze der Beständigkeit können kleine Unterschiede in der Ausscheidungsmorphologie messbare Veränderungen in SSC-Tests bewirken (Laborserie 1). Bei einer optimierten Wärmebehandlung hingegen ist weder die chemische Zusammensetzung noch die Morphologie der Ausscheidungen von großer Bedeutung für die SSC-Beständigkeit. Das wesentliche Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist, dass unabhängig von Mikrolegierungselementen bevorzugt die Wärmebehandlung über die Beständigkeit gegen H₂S entscheidet.

Industrieserien

Die Industrieserie 1 entspricht der chemischen Zusammensetzung nach der Legierung 1 der Laborserie 1 und 2 und die Industrieserie 2 der Legierung 7 der Versuchsserie 3. Bei beiden Industrieserien erfolgte eine Variation der Wärmebehandlung nach dem Walzvorgang (Abbildung 6-5).

Bei diesen Industrieserien zeigte jeweils der Zustand L920 (Serie 1) bzw. L930 (Serie 2) das beste Verhalten im NACE Standard TM0177 Methode A Test. Dies könnte darin begründet sein, dass durch die Luppenumlaufkühlung das Gefüge umwandelt und fein auskristallisiert. Im schärferen NACE Standard TM0177 Methode D Test zeigen alle Proben ungenügende Werte. Offensichtlich ist die Abkühlgeschwindigkeit im Labor größer gewesen als bei den Industrieserien.

Die Industrierien weisen keine Risse wie die Laborerien auf. Deshalb sind die NACE Standard TM0177 Methode A Testergebnisse besser und erreichen bis auf wenige Ausnahmen die Gesamtlaufzeit von 720 Stunden. Die NACE Standard TM0177 Methode D Testergebnisse sind aufgrund der Kerbung nicht defektanfällig und zeigen daher stets die Werkstoffeigenschaften. Diese sind besonders bei Laborserie 2 deutlich besser als bei den Industrierien. Die Ursache muss in der im Labor beschleunigten Kühlung liegen. Es gibt starke Hinweise, dass die Kühlrate der Laborserie 1 kleiner war als bei Laborserie 2.

Der Zustand S920 der Industrierie 1 wurde mit dem TEM untersucht. Es sollte dabei auf Unterschiede im Gefüge im Vergleich zu den Legierungen der Laborserie 1 und 2, aber im Speziellen zu der Legierung 1 der Laborserie 2 erfolgen. Denn letztere zeigt gute NACE Standard TM0177 Methode D Ergebnisse bei gleicher chemischer Zusammensetzung und nominell gleichen Wärmebehandlungsparametern. Zwischen beiden Fertigungsarten (Labor- vs. Industrierie) waren keine Strukturunterschiede im TEM nachzuweisen.

8.4 Vergleich der Laborerien mit Industrierien

Allgemein kann gesagt werden, dass die Laborerien bessere Ergebnisse im Vergleich zu den Industrierien erzielten. Der Grund kann durch drei nachfolgende Ansätze erklärt werden.

Im Vergleich der Härtewerte, weisen die Legierungen der Versuchserien zumeist niedrigere Härtewerte auf. Wie bereits beschrieben, führt eine zunehmende Härte zu einer abnehmenden Beständigkeit gegenüber SSC. Die Härte erscheint auf Basis der beschriebenen Ergebnisse in dieser Arbeit von zentraler Bedeutung.

Die Rohre der Industrierien erfahren beim Härten eine Abschreckung mit Wasser nur von außen. Die Legierungsplatten wurden nach dem Austenitisieren in ein Wasserbecken getaucht und geschwenkt. Dies ist mit einem Innen- und Außenquench vergleichbar und fördert damit die Durchhärtung.

Durch schroffere Abkühlung kann höher angelassen werden, wodurch bei gleicher Streckgrenze (!) eine kleinere Härte eingestellt werden kann (Erhöhung des Streckgrenzenverhältnisses). Die Mindeststreckgrenze SMYS ist für eine gewisse Güte zu übertreffen, eine hohe Härte (~ Zugfestigkeit) ist ungünstig, daher muss das Verhältnis Streckgrenze/Zugfestigkeit möglichst nahe bei 1 liegen. Dies wurde bei

der besseren Kühlung bei der Laborserie 2 erreicht und bei allen anderen Serien nicht.

9. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es eine C110 Güte nach der API Specification 5CT [10] zu entwickeln. Zuvor sollte der Einfluss der verschiedenen Testparameter nach NACE Standard TM0177 Methode A und D [44] an einem Material T95 mit einer spezifizierten Mindeststreckgrenze von 655 MPa (95 ksi) untersucht werden.

Das Elektropolieren der Zugproben nach dem Drehen und mechanischen Polieren hat einen positiven. Selbst bei 5 % höherer Prüflast konnte im Gegensatz zu den Proben mit gedrehter und mechanisch polierter Oberfläche eine SSC-Beständigkeit erzielt werden. Dieser positive Effekt konnte bei einem Material C110 mit einer spezifizierten Mindeststreckgrenze von 758 MPa (110 ksi) nicht bestätigt werden.

Eine abnehmende Anfangsriszlänge und zunehmende Armaufweitung an der DCB-Probe führen zu zunehmenden $K_{IAPPLIED}$ - und K_{ISSC} -Werten. Die beiden Kerbarten zeigen im Testergebnis keinen Unterschied, solange bei gleicher Anfangsriszlänge und Armaufweitung geprüft wird. Dies ist aber bei Einhaltung der NACE Standard TM0177 Methode D [44] nicht möglich, da die EDM-Proben längere Anfangsrisslängen besitzen. Aufgrund der vorliegenden Arbeit wird die Norm NACE Standard TM0177 diesbezüglich geändert.

Das Mikrolegierungselement Nb scheint bevorzugt feinste globulare Ausscheidungen zu erzeugen und führt zu höheren K_{ISSC} -Werten bei C110 Laborschmelzen. Der Härteeffekt darf hierbei aber nicht vernachlässigt werden. Denn diese C110 Güten weisen auch niedrigere Härtewerte auf. Eine zunehmende Härte führt zu abnehmenden K_{ISSC} -Werten.

Eine optimierte Wärmebehandlung der C110 Versuchsschmelzen zeigt eine drastische Erhöhung der K_{ISSC} -Werte und führt zu einer SSC-Beständigkeit aller sechs untersuchten Legierungen der Versuchsreihe 2. Der positive Effekt des Nb war hier nicht mehr ersichtlich, doch spielt wiederum die Härte eine entscheidende Rolle. Alle sechs Legierungen zeigen niedrige Härtewerte.

Rohre im industriellen Maßstab wurden mit der chemischen Zusammensetzung der Legierung 1, Laborserie 1 und 2 und der Legierung 7, Laborserie 3 gefertigt. An diesen Rohren wurden auch unterschiedliche Wärmebehandlungen durchgeführt. Die Industrieserien lieferten keine vergleichbar guten Ergebnisse, wofür die

Wärmebehandlung verantwortlich ist. Es findet keine ausreichende Abkühlrate beim Härten statt, so dass nach dem Härten offensichtlich kein rein martensitisches Gefüge vorliegt. Die Industrieschmelzen weisen daher eine höhere Härte auf, da sie nicht so hoch angelassen werden können wie die Laborchargen. Die Rohre im Werk wurden nur von außen mit Wasser abgeschreckt, die Laborplatten hingegen in ein Wasserbecken getaucht und geschwenkt. Damit erfolgte im Vergleich zu dem Rohr eine gleichzeitige Außen- und Innenabschreckung.

Es wurde im Labor eine C110 Qualität entwickelt, die sämtliche Tests bestand. Entgegen der zu Beginn der Arbeit vorherrschenden Meinung, dass die chemische Zusammensetzung der wichtigste Parameter für hochfeste sauergasbeständige Ölfeldrohre ist, hat sich die Wärmebehandlung als wichtigste Einflussgröße ergeben.

10. Ausblick

Auf Basis der Ergebnisse dieser Arbeit ist die Wärmebehandlung von enormer Wichtigkeit. Eine optimierte Wärmebehandlung führte zu einer Beständigkeit gegenüber SSC nach NACE Standard TM0177 Methode D bei allen sechs Legierungen der Laborserie 2. Diese sechs Legierungen waren die Einzigen von insgesamt 21 Legierungen und Zuständen der untersuchten Versuchs- und Industrierien, welche eine SSC-Beständigkeit vorweisen.

In Bezug auf die chemische Zusammensetzung könnte der Chromgehalt gesenkt und dessen Einfluss untersucht werden. Große Ausscheidungen in Form von $M_{23}C_6$ Karbiden sollten damit vermieden werden. Eine weitere Variation der Mikrolegierungselemente erscheint nicht sinnvoll.

Ziel einer nachfolgenden Arbeit sollte sein, eine optimierte Wärmebehandlung an Rohren zu entwickeln und dabei eine industrielle SSC beständige C110 Qualität zu erlangen.

Deshalb sollten Rohre im gewalzten Zustand auf unterschiedliche Wärmebehandlungsmethoden untersucht werden. Dabei sollten Rohre aus Halbzeug im industriellen Walzwerk gefertigt werden und anschließend unterschiedliche Wärmebehandlungen im Labormaßstab durchgeführt und eingehend untersucht werden. Dafür sollen die Prüfungen nach NACE Standard TM0177 Methode A und D und mit Hilfe von hochauflösenden Untersuchungen erfolgen. Gezielte Wärmebehandlungen im Hinblick auf unterschiedliche Ausscheidungsmorphologien könnten mittels der hochauflösenden Untersuchungen Klarheit über deren Einfluss liefern. Es sollten jedoch auch andere Methoden wie Röntgenbeugung eingesetzt werden. Unterschiedliche Gefügearten könnten damit differenziert werden. Auch die Art der Abschreckung bzw. Abkühlung scheint eine wichtige Rolle einzunehmen. Deshalb sollte eine Gegenüberstellung der reinen Außenabkühlung mit einer kombinierten Außen- und Innenabkühlung auch bei dünnen Wandstärken stattfinden.

11. Literatur

1. R. N. Tuttle, R. D. Kane, H₂S Corrosion in Oil & Gas Production ~ A Compilation of Classic Papers, NACE, Houston (TX), 1981.
2. S. N. Smith, M. W. Joosten, Corrosion of Carbon Steel by H₂S in CO₂ Containing Oilfield Environments, Corrosion 2006, NACE, Houston (TX), paper 06115.
3. H. Hofstätter, Artificial Lift Systems, Skriptum, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2011.
4. F. Brix, O. Schultz, Erdöl und Erdgas in Österreich, 2. Auflage, Naturhistorisches Museum Wien und F. Berger & Söhne Gesellschaft m. b. H., Wien-Horn, 1993.
5. C. P. Linne, F. Blanchard, F. Puissochet, Heavy Wall Casing in C110 Grade for Sour Service, Corrosion 1998, NACE, Houston (TX), paper 98117.
6. H. Asahi, M. Ueno, T. Yonezawa, Prediction of Sulfide Stress Cracking in High-Strength Tubulars, Corrosion 50 (1994) 537-545.
7. NACE MR0175/ISO 15156, Petroleum and natural gas industries - Materials for use in H₂S-containing Environments in oil and gas production, NACE, Houston (TX), 2003.
8. M. Oberndorfer, Metallurgy and Corrosion for Petroleum Engineers, Skriptum, Montanuniversität Leoben, 2007.
9. C. Bosch, Studium der Initiierung strömungsinduzierter Lokalkorrosion in deckschichtbildenden Systemen am Beispiel der Untertage-Sauergaskorrosion, Dissertation, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 1999.
10. API Specification 5CT, Specification for Casing and Tubing, API, Washington (DC), 2011.
11. G. Echaniz, C. Morales, T. Pérez, The Effect of Microstructure on the K_{ISSC} Low Alloy Carbon Steels, Corrosion 1998, NACE, Houston (TX), paper 98120.
12. T. J. Vogl, Metallurgische Anforderungen in Bezug auf die Sauergasbeständigkeit von Langprodukten, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2009.

13. E. Wendler-Kalsch, Grundlagen und Mechanismen der Wasserstoff-induzierten Korrosion metallischer Werkstoffe, in: D. Kuron, Wasserstoff und Korrosion, 2. Auflage, Verlag Irene Kuron, Bonn, 2000.
14. D. Kuron, Einfluß des Wasserstoffs auf Titan, Zirconium, Niob und Tantal, in : D. Kuron, Wasserstoff und Korrosion, 2. Auflage, Verlag Irene Kuron, Bonn, 2000.
15. E. Kunze, Korrosion und Korrosionsschutz, Band 1, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001.
16. H. Kaesche, Die Korrosion der Metalle, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1990.
17. K. H. Tostmann, Korrosion-Ursachen und Vermeidung, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001.
18. P. G. Marsh, W. W. Gerberich, Stress-Corrosion Cracking of High-Strength Steels (Yield Strengths Greater Than 1240 MPa), in: R. H. Jones, Stress-Corrosion Cracking, 4. Auflage, ASM International, Ohio, 1999.
19. H. Gräfen, Zur Frage der Mitwirkung des Wasserstoffs bei der „anodischen“ Spannungsrißkorrosion, in: D. Kuron, Wasserstoff und Korrosion, 2. Auflage, Verlag Irene Kuron, Bonn, 2000.
20. G. Mori, Korrosionskunde, Skriptum, Montanuniversität Leoben, 2010.
21. E. Snape, Sulfide Stress Corrosion of Some Medium and Low Alloy Steels, in: R. N. Tuttle, R. D. Kane, H₂S Corrosion in Oil & Gas Production ~ A Compilation of Classic Papers, NACE, Houston (TX), 1981.
22. C. M. Hudgins, R. L. McGlasson, P. Mehdizadeh, W. M. Rosborough, Hydrogen Sulfide Cracking of Carbon and Alloy Steels, in: R. N. Tuttle, R. D. Kane, H₂S Corrosion in Oil & Gas Production ~ A Compilation of Classic Papers, NACE, Houston (TX), 1981.
23. R. K. Pöpperling, Wasserstoff-induzierte Rißbildung an unlegierten und niedriglegierten Stählen, in: D. Kuron, Wasserstoff und Korrosion, 2. Auflage, Verlag Irene Kuron, Bonn, 2000.
24. H.-J. Bargel, H. Hilbrans, K.H. Hübner, O. Krüger, G. Schulze, Werkstoffkunde, 9. Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 2005.
25. H. Gräfen, Verzögerter Bruch von BAuteilen aus hochfesten Stählen mit Überzügen, in: D. Kuron, Wasserstoff und Korrosion, 2. Auflage, Verlag Irene Kuron, Bonn, 2000.

26. G. C. Schmid, The resistance of Nickel Containing Steels and Weld Metals to Sulfide Stress Corrosion Cracking, in: R. N. Tuttle, R. D. Kane, H₂S Corrosion in Oil & Gas Production ~ A Compilation of Classic Papers, NACE, Houston (TX), 1981.
27. M. B. Kermani, L. M. Smith, European Federation of Corrosion Publications-Number 23-CO₂ Corrosion Control in Oil and Gas Production-Design Considerations, The Institute of Materials, London, 1997.
28. K. Kobayashi, T. Omura, M. Ueda, K. Nakamura, Effect of testing temperature on SSC properties of low alloy steel, Corrosion 2006, NACE, Houston (TX), paper 06127.
29. G. Schmitt, inhibition der Wasserstoff-induzierten Korrosion, in: D. Kuron, Wasserstoff und Korrosion, 2. Auflage, Verlag Irene Kuron, Bonn, 2000.
30. T. Våland, T. Burchardt, S. F. van der Meer, The hydrogen evolution and corrosion of amorphous FeS_x films, Corrosion Science 43 (2001) 147-156.
31. C. R. F. Azevedo, Failure analysis of a crude oil pipeline, Engineering Failure Analysis 14 (2007) 978-994.
32. D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, 2. Auflage, Prentice Hall, Upper Saddle River (NJ), 1996.
33. S. U. Koh, J. M. Lee, B. Y. Yang, K. Y. Kim, Effect of Molybdenum and Chromium Addition on the Susceptibility to Sulfide Stress Cracking of High-Strength, Low-Alloy Steels, Corrosion 63 (2007) 220-230.
34. C. Bosch, J.-P. Jansen, T. Herrmann, Fit-For-Purpose HIC Assessment of Large-Diameter Pipes for Sour Service Application, Corrosion 2006, NACE, Houston (TX), paper 06124.
35. NACE Standard TM0284, Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking, NACE, Houston (TX), 2003.
36. T. Herrmann, C. Bosch, J. W. Martin, HIC Assessment of Low Alloy Steel Line Pipe for Sour Service Application-Literature Survey, 3R International 44 (2005) 409-417.
37. T. Haase, C. Bosch, A. Liessem, J. Schroeder, HIC testing of heavy-wall LSAW pipe for mild sour service applications, Eurocorr 2009, 6.-10.9.2009, Nizza, DECHEMA, Frankfurt am Main.

-
38. J. Kittel, V. Smanio, M. Fregonese, L. Garnier, X. Lefebvre, Hydrogen induced cracking (HIC) testing of low alloy steel in sour environment: Impact of time of exposure on the extent of damage, *Corrosion Science* 52 (2010), 1386-1392.
 39. J. Kittel, V. Smanio, L. Garnier, X. Lefebvre, Hydrogen induced cracking (HIC) testing of low alloy steel in sour environment-Impact of time of exposure on the extent of damage, *Eurocorr 2009*, 6.-10.9.2009, Nizza, DECHEMA, Frankfurt am Main.
 40. G. Domizzi, G. Anteri, J. Ovejero-Garcia, Influence of sulphur content and inclusion distribution on the hydrogen induced blister cracking in pressure vessel and pipeline steels, *Corrosion Science* 43 (2001) 325-339.
 41. A. Ikeda, M. Kowaka, Stress Corrosion Cracking of Low-and High-Strength Steels in Wet Hydrogen Sulfide Environment, in: R. N. Tuttle, R. D. Kane, *H₂S Corrosion in Oil & Gas Production ~ A Compilation of Classic Papers*, NACE, Houston (TX), 1981.
 42. M. S. Cayard, R. D. Kane, D. L. Cooke, An Exploratory Examination of the Effect of SOHIC Damage on the Fracture Resistance of Carbon Steels, *Corrosion 1997*, NACE, Houston (TX), paper 97525.
 43. G. Siegmund, W. Bruckhoff, G. Schmitt, U. Pankoke, B. Sadlowsky, Influence of Material Properties and Laboratory Test Conditions on SOHIC at Line Pipe Carbon Steels, *Corrosion 1998*, NACE, Houston (TX), paper 98260.
 44. NACE Standard TM0177, Standard Test Method-Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments, NACE, Houston (TX), 2005.
 45. I. Chattoraj, S. B. Tiwari, A. K. Ray, A. Mitra, S. K. Das, Investigation on the Mechanical Degradation of a Steel Line Pipe due to Hydrogen Ingress During Exposure to a Simulated Sour Environment, *Corrosion Science* 37 (1995) 885-896.
 46. S. W. Ciaraldi, Stress-Corrosion Cracking of Carbon and Low-Alloy Steels (Yield Strengths Less Than 1240 MPa), in: R. H. Jones, *Stress-Corrosion Cracking*, 4. Auflage, ASM International, Ohio, 1999.
 47. L. W. Vollmer, The Behavior of Steels in Hydrogen Sulfide Environments, in: R. N. Tuttle, R. D. Kane, *H₂S Corrosion in Oil & Gas Production ~ A Compilation of Classic Papers*, NACE, Houston (TX), 1981.

48. B. E. Urband, S. Morey, High Strength Sour Service C110 Casing, SPE/IADC Drilling Conference, Amsterdam, 1999.
49. B. V. Garrison, B. E. Urband, S. Morey, Production and Fit for Service Attributes of C125 High Strength Casing, Corrosion 2005, NACE, Houston (TX), paper 05090.
50. B. E. Urband, C125 Casing-A Viable Solution for HPHT in Mild, Sour Service Applications, SPE/IADC Drilling Conference, Amsterdam, 2007.
51. Y. Tsukano, H. Asahi, T. Terasawa, M. Ueno, Development of Sour Service Drillstring With 110-ksi Yield Strength, SPE/IADC Drilling Conference, Amsterdam, 1991.
52. H. Asahi, K. Nose, Effects of Environmental Conditions on SSC Resistance of C125 OCTG, Corrosion 1999, NACE, Houston (TX), paper 99601.
53. Y. Kuriki, S. Hashizume, Y. Minami, Y. Ishizawa, Development of High Strength SSC-Resistant Low Alloy Steel for OCTG, Corrosion 1994, NACE, Houston (TX), paper 94074.
54. M. Ueda, T. Omura, S. Nakamura, T. Abe, K. Nakamura, P. I. Nice, J. W. Martin, Development of 125 ksi Grade HSLA Steel OCTG for Mildly Sour Environments, Corrosion 2005, NACE, Houston (TX), paper 05089.
55. G. Lopez Turconi, G. Echaniz, G. Cumino, E. Anelli, L. Scoppio, T. Perez, C. Morales, Improvement of Resistance to SSC Initiation and Propagation of High Strength OCTG Through Microstructure and Precipitation Control, Corrosion 2001, NACE, Houston (TX), paper 01077.
56. A. di Schino, G. Porcu, M. Longobardo, G. Lopez Turconi, Metallurgical Design and Development of C125 Grade for Mild Sour Service Application, Corrosion 2006, NACE, Houston (TX), paper 06125.
57. R. Morana, P. I. Nice, Corrosion Assessment of High Strength Carbon Steel Grades P-110, Q-125, 140 and 150 for H₂S Containing Producing Well Environments, Corrosion 2009, NACE, Houston (TX), paper 09093.
58. G. L. Turconi, A. I. Garcia, T. Fukui, Steels for Sour Service Environments, US 7,862,667 B2, United States Patent, 2011.
59. C. Bosch, B. Orleans-Joliet, C. Linne, Hochfeste Ölfeldrohrwerkstoffe für den Sauergaseinsatz, in: GfKORR-Jahrestagung, Hochfeste Werkstoffe-Chancen und Risiken, DECHEMA, Frankfurt am Main, 2009.

-
60. B. J. Orleans-Joliet, F. A. Pellicani, G. C. Guntz, J-J. Servier, Development of C110 Grade for Sour Service, Corrosion 1993, NACE, Houston (TX), paper 93147.
 61. C. P. Linne, F. Blanchard, P. Puissochet, B. J. Orleans-Joliet, R. S. Hamilton, Heavy Wall Casing in C110 Grade for Sour Service, Corrosion 1998, NACE, Houston (TX), paper 98117.
 62. J. Leyer, P. Sutter, H. Marchebois, C. Bosch, A. Kulgemeyer, B. J. Orleans-Joliet, SSC Resistance of a 125 ksi Steel Grade in Slightly Sour Environments, Corrosion 2005, NACE, Houston (TX), paper 05088.
 63. B. Urband, F. Bernard, S. Morey, B. Bradley, F. Legay, H. Marchebois, C. Linnie, G. Lynn, Latest Enhancements in High Strength Sour Service Tubulars, SPE/IADC Drilling Conference, Amsterdam, 2009.
 64. S. A. Golovanenko, V. N. Zikeev, E. B. Serebryanaya, L. V. Popova, Effect of Alloying Elements and Structure on the Resistance of Structural Steels to Hydrogen Embrittlement, in: R. N. Tuttle, R. D. Kane, H₂S Corrosion in Oil & Gas Production ~ A Compilation of Classic Papers, NACE, Houston (TX), 1981.
 65. Böhler Edelstahl GmbH & Co KG, Böhler Edelstahl-Handbuch, Böhler Edelstahl GmbH & Co KG, Kapfenberg.
 66. B. Buchmayr, J. Mayerhofer, Werkstoffkunde der Stähle, Skriptum, Montanuniversität Leoben, 2007.
 67. G. M. Waid, R. T. Ault, The Development of a New High Strength Casing Steel with Improved Hydrogen Sulfide Cracking Resistance for Sour Oil and Gas Well Applications, in: R. N. Tuttle, R. D. Kane, H₂S Corrosion in Oil & Gas Production ~ A Compilation of Classic Papers, NACE, Houston (TX), 1981.
 68. H. Asahi, Y. Sogo, M. Ueno, H. Higashiyama, Metallurgical Factors Controlling SSC Resistance of High-Strength, Low Alloy Steels, Corrosion 45 (1989) 519-527.
 69. C. Mendibide, T. Sourmail, Composition optimization of high-strength steels for sulfide stress cracking resistance improvement, Corrosion Science 51 (2009) 2878-2884.
 70. W. Bleck, Werkstoffkunde Stahl für Studium und Praxis, Wissenschaftsverlag, Mainz, 2004.

-
71. H. W. Gudenau, Materialsammlung zum Praktikum Metallurgie, 5. Auflage, Institut für Eisenhüttenkunde, RWTH Aachen, 2002.
 72. T. E. Pérez, H. Quintanilla, E. Rey, Effect of Ca/S Ratio on HIC Resistance of Seamless Line Pipes, Corrosion 1998, NACE, Houston (TX), paper 98121.
 73. R. Kissling N. Lange, Non-metallic inclusions in steel, The Institute of materials, London, 1978.
 74. K. Junhua, Z. Lin, G. Bin, L. Pinghe, W. Aihua, X. Changsheng, Influence of Mo content on microstructure and mechanical properties of high strength steel, Materials and Design 25 (2004) 723-728.
 75. W. B. Lee, S. G. Hong, C. G. Park, K. H. Kim, S. H. Park, Influence of Mo on Precipitation Hardening in Hot Rolled HSLA Steels Containing Nb, Scripta mater 43 (2000) 319-324.
 76. P. J. Grobner, D. L. Sponseller, D. E. Diesburg, Effect of Molybdenum Content on the Sulfide Stress Cracking Resistance of AISI 4130-Type Steel with 0.035% Cb, Corrosion 35 (1979) 240-249.
 77. C.-M. Liao, J.-L. Lee, Effect of Molybdenum on Sulfide Stress Cracking Resistance of Low-Alloy Steels, Corrosion 50 (1994) 695-704.
 78. A. Zandipour, A. Khoshakhlagh, A. Erfanfar, Effect of Titanium Content on Hydrogen Induced Cracking of High Strength Low Alloy Welds in the H₂S Containing Environment, Corrosion 2011, NACE, Houston (TX), paper 11095.
 79. R. K. Pöpperling, Beitrag zur Wasserstoff-induzierten Spannungsrißkorrosion un- und niedriglegierter Stähle, Dissertation, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 1976.
 80. H. Pircher, Wasserstoff-induzierte Spannungsrißkorrosion an unlegierten und niedriglegierten Stählen, In: D. Kuron, Wasserstoff und Korrosion, 2. Auflage, Verlag Irene Kuron, Bonn, 2000.
 81. J. P. Greer, Factors Affecting the Sulfide Stress Cracking Performance of High Strength Steels, in: R. N. Tuttle, R. D. Kane, H₂S Corrosion in Oil & Gas Production ~ A Compilation of Classic Papers, NACE, Houston (TX), 1981.
 82. M. Kowaka, S. Nagata, Effects of Strength and Composition on Sulfide Stress Corrosion Cracking of Low Alloy Steels, in: R. N. Tuttle, R. D. Kane, H₂S Corrosion in Oil & Gas Production ~ A Compilation of Classic Papers, NACE, Houston (TX), 1981.

-
83. M. J. Cancio, P. Bruzzoni, J. R. Collet-Lacoste, T. E. Perez, Hydrogen transport in 1Cr-0.7Mo steels charged with different hydrogen activities, Eurocorr 2008, 7.-11.9.2008, Edinburgh, DECHEMA, Frankfurt am Main.
 84. M. J. Cancio, P. Bruzzoni, T. Perez, J. R. Collet-Lacoste, The Effect of Surface Reactions and Trapping on SSC Resistance, Eurocorr 2009, 6.-10.9.2009, Nizza, DECHEMA, Frankfurt am Main.
 85. J. H. Bulloch, Some effects of yield strength on the stress corrosion cracking behaviour of low alloy steels in aqueous environments at ambient temperatures, Engineering Failure Analysis 11 (2004) 843-856.
 86. T. Sourmail, A Review of the Effect of Cold-Work on Resistance to Sulphide Stress Cracking, Corrosion 2007, NACE, Houston (TX), paper 07104.
 87. G. G. Juilfs, Das Diffusionsverhalten von Wasserstoff in einem niedriglegierten Stahl unter Berücksichtigung des Verformungsgrades und der Deckschichtbildung in alkalischen Medien, Dissertation, Technischen Universität Hamburg-Harburg, 1999.
 88. DIN 50150, Härtevergleichstabellen-Prüfung von Stahl und Stahlguß; Vickershärte, Brinellhärte, Rockwellhärte C und B und Zugfestigkeit, Beuth, Berlin, 1957.
 89. P. J. Grobner, D. L. Sponseller, W. W. Cias, Development of Higher Strength H₂S-Resistant Steels for Oil Field Applications, in: R. N. Tuttle, R. D. Kane, H₂S Corrosion in Oil & Gas Production ~ A Compilation of Classic Papers, NACE, Houston (TX), 1981.
 90. J. A. Straatmann, P. J. Grobner, D. L. Sponseller, Results of Sulfide Stress Cracking Tests in Different Laboratories on SAE 4135 Steel Modified with 0.75% Mo and 0.035% Cb, in: R. N. Tuttle, R. D. Kane, H₂S Corrosion in Oil & Gas Production ~ A Compilation of Classic Papers, NACE, Houston (TX), 1981.
 91. B. E. Urband, B. Garrison, P. Cernocky, A. Tallin, D. L. Sponseller, The Qualification of C110-High Strength Sour Service Casing-A Statistical Approach to Evaluating Material Data Across A Single Production Heat Lot, SPE High Pressure-High Temperature Sour Well Design Applied Technology Workshop, The Woodlands (TX), 17-19 May 2005.

-
92. R. B. Heady, Evaluation of Sulfide Corrosion Cracking Resistance in Low Alloy Steels, in: R. N. Tuttle, R. D. Kane, H₂S Corrosion in Oil & Gas Production ~ A Compilation of Classic Papers, NACE, Houston (TX), 1981.
 93. D. L. Sponseller, T. E. Sponseller, Interne Präsentation und Kommunikation, OMNI Metals Laboratory, Inc., Ann Arbor (MI), 2009.
 94. P. J. Grobner, D. L. Sponseller, D. E. Diesburg, The Effects of Processing Variables on Mechanical Properties and Sulfide Stress Cracking Resistance of SAE 4135 Steel Modified With 0.75 percent Mo and 0.035 Percent Cb, ASME Journal of Engineering for Industry 98 (1976) 708-716.
 95. C. Mendibide, T. Sourmail, Improvement of the SSC resistance of high strength steels for drill collar through composition optimization, Eurocorr 2008, 7.-11.9.2008, Edinburgh, DECHEMA, Frankfurt am Main.
 96. E. Snape, Roles of Composition and Microstructure in Sulfide Cracking of Steel, in: R. N. Tuttle, R. D. Kane, H₂S Corrosion in Oil & Gas Production ~ A Compilation of Classic Papers, NACE, Houston (TX), 1981.
 97. M. Reuter, Hinweise für den Bau und Betrieb von Anlagen zur Förderung, zum Transport und zur Reinigung von Sauergas, TÜ 15 (1974) 101-110.
 98. R. D. Kane, M. S. Cayard, Roles of H₂S in the Behavior of Engineering Alloys: A Review of Literature and Experience, Corrosion 1998, Houston (TX), paper 98274.
 99. E. Ramírez, J. G. González-Rodríguez, A. Torres-Islas, S. Serna, B. Campillo, G. Dominguez-Patiño, Effect of microstructure on the sulphide Stress cracking susceptibility of a high strength pipeline steel, Corrosion Science 50 (2008) 3534-3541.
 100. R, A. Carneiro, R. C. Ratnapuli, V. de Freitas Cunha Lins, The influence of chemical composition and microstructure of API linepipe steels on hydrogen induced cracking and sulfide stress corrosion cracking, Materials Science and Engineering A357 (2003) 104-110.
 101. S. G. Hong, H. J. Jun, K. B. Kang, C. G. Park, Evolution of precipitates in the Nb-Ti-V microalloyed HSLA steels during reheating, Scripta Materialia 48 (2003) 1201-1206.
 102. G. P. Echaniz, T. E. Pérez, C. Pampillo, R. C. Newman, R. P. M. Procter, G. W. Lorimer, The Effect of Microstructure on SSC Resistance of Low Alloy Carbon Steels, Corrosion 1997, NACE, Houston (TX), paper 97050.

-
103. A. Seshu Kumar, B. Ravi Kumar, G. L. Datta, V. R. Ranganath, Effect of microstructure and grain size on the fracture toughness of a micro-alloyed steel, *Materials Science and Engineering A* 527 (2010) 954-960.
 104. S.-J. Lee, Y.-K. Lee, Prediction of austenite grain growth during austenitization of low alloy steels, *Materials and Design* 29 (2008) 1840-1844.
 105. H. Asahi, M. Ueno, Effect of Austenite Grain Size of Low Alloy Martensitic Steel on SSC Resistance, *Corrosion* 1990, NACE, Houston (TX), paper 90066.
 106. G. Echaniz, C. Morales, T. Pérez, The Effect of Microstructure on the K_{ISSC} of Low Carbon Low Alloy Steels, *Eurocorr* 1997, DECHEMA, Frankfurt am Main.
 107. S. Serna, B. Campillo, J. L. Alnarrán, Crack growth in microalloyed pipeline steels for sour gas transport, *Journal of Materials Engineering and Performance* 14 (2005) 224-228.
 108. K. B. Kang, O. Kwon, W. B. Lee, C. G. Park, Effect of Precipitation on the Recrystallization Behavior of a Nb Containing Steel, *Scripta Materialia* 36 (1997) 1303-1308.
 109. Y.-I. Komizo, T. Kushida, K. Miyata, T. Omura, Niobium in High Strength Steels for Oil country Tubular Goods, Technical Report-Sumitomo Metal Industries, Ltd., Stand Mai 2012:
http://www.cbmm.com.br/portug/sources/techlib/Science techno/table_content/sub_4/images/pdfs/034.pdf
 110. S. C. Hong, S. H. Lim, H. S. Hong, K. J. Lee, D. H. Shin, K. S. Lee, Effect of Nb on grain growth of ferrite in C-Mn steel during isothermal holding after severe deformation, *Materials Science and Technology* 20 (2004) 207-212.
 111. E. Anelli, L. Cariboni, A. Mascanzoni, Analysis of Metallurgical Factors Controlling the SSC Resistance of Quenched and Tempered Microalloyed Steels, *Processing, Microstructure and Properties of HSLA Steels* (1988) 477-495.
 112. J. L. Lee, J. Y. Lee, Hydrogen trapping in AISI 4340 steel, *Metal Science* 17 (1983) 426-432.
 113. G. W. Hong, J. Y. Lee, The Interaction of Hydrogen with Iron Oxide Inclusions in Iron, *Materials Science and Engineering* 61 (1983) 219-225.
 114. K. E. Szklarz, Sulfide Stress Cracking Resistance of Drilling Materials in a Simulated Underbalanced Drilling Environment, *Corrosion* 1998, NACE, Houston (TX), paper 98104.

-
115. G. C. Guntz, C. P. Linne, F. Puissochet, B. J. Orleans-Joliet, R. K. Poepperling, J. M. Fliethmann, DCB Test: a Review of Critical Parameters, Corrosion 1999, NACE, Houston (TX), paper 99606.
 116. T. Omura, K. Kobayashi, M. Ueda, SSC Resistance of High Strength Low Alloy Steel OCTG in High Pressure H₂S Environments, Corrosion 2009, NACE, Houston (TX), paper 09102.
 117. European Federation of Corrosion Publications Number 23, Guidelines on Materials Requirements for Carbon and Low Alloy Steels for H₂S-Containing Environments in Oil and Gas Production, Maney Publishing, London, 2002
 118. W. Wegscheider, Chemie I, Skriptum, Montanuniversität Leoben, 2009.
 119. M. J. Cancio, T. E. Perez, J. R. Collet-Lacoste, Environmental and Metallurgical Parameters affecting Sulfide Stress Cracking Resistance of High Strength Steels, Corrosion 2010, NACE, Houston (TX), paper 10283.
 120. M. J. Cancio, T. E. Perez, J. R. Collet-Lacoste, A Mechanistic Approach to Sulfide Stress Cracking Resistance of High Strength OCTG Steels, Corrosion 2010, NACE, Houston (TX), paper 10283.
 121. D. L. Sponseller, T. E. Sponseller, Sulfide Stress Cracking Resistance of High-strength Casing under Mild/Cold Conditions, as Determined on four Pipes from Various Producers, by the Double-cantilever-beam (DCB) Test of NACE TM0177-2005, Method D., Final Report for API Resource Group on Sour Service Products, 2007.
 122. B. P. Miglin, L. A. Skogsberg, W. D. Grimes, Sulfide Stress Cracking of Low Alloy Steel-Uniaxial Tension and DCB Tests in Modified NACE Environment, Corrosion 2005, NACE, Houston (TX), paper 05086.
 123. D. L. Sponseller, T. E. Sponseller, Sulfide Fracture Toughness of Low-alloy Steel OCTG in Mild Conditions at Room Temperature and 40 °F, Corrosion 2008, NACE, Houston (TX), paper 08107.
 124. K. Kobayashi, T. Omura, M. Ueda, The effect of environmental factors on SSC susceptibility of high strength low alloy steel, Eurocorr 2008, 7.-11.9.2008, Edinburgh, DECHEMA, Frankfurt am Main.
 125. Draft #1a of NACE Standard TM0177-Proposed Revision to American National Standard Institute, Standard Test Method-Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments, NACE, Houston (TX), 2011.

-
126. NACE Work Group 085c, Double-Cantilever-Beam (DCB) Test, Corrosion 2011, Houston (TX), Minutes NACE Work Group 085c 2011.
 127. ASTM G148, Standard Practice for Evaluation of Hydrogen Uptake, Permeation, and Transport in Metals by an Electrochemical Technique, ASTM International, West Conshohocken (PA), 2003.
 128. H. A. Ernst, G. Echaniz, R. Bravo, T. Perez, C. Morales, G. López Turconi, Effect of Different Test Variables on the K_{ISSC} Value, Corrosion 2004, NACE, Houston (TX), paper 04132.
 129. H. A. Ernst, R. Bravo, T. Perez, C. Morales, K. Szklarz, G. López Turconi, Assessment of the Effect of Different Test Variables on the Measured K_{ISSC} Value, Corrosion 2005, NACE, Houston (TX), paper 05087.
 130. K. E. Szklarz, Interpreting and Using the NACE Double Cantilever Beam (DCB) Test, Corrosion 2008, NACE, Houston (TX), paper no. 08108.
 131. K. E. Szklarz, The Introduction of $K_{APPLIED}$ to TM0177 Method D (DCB) and Use of “Offspec” Results, Corrosion 2009, NACE, Houston (TX), paper no. 09097.
 132. K. E. Szklarz, K_{LIMIT} in NACE TM0177 – Method D (DCB): Definition, Measurement and Use, Corrosion 2011, NACE, Houston (TX), paper no. 11098.
 133. K. E. Szklarz, Understanding the size effect in NACE TM0177 Method D (DCB) testing and implications for users, Corrosion 2001, NACE, Houston (TX), paper no. 01074.
 134. D. L. Sponseller, Interlaboratory Testing of Seven Alloys for SSC Resistance by the Double Cantilever Beam Method, Corrosion 48 (1992) 159-170.
 135. P. Sutter, J. Leyer, H. Marchebois, C. Bosch, E. Wanzenberg, A. Kulgemeyer, B. J. Orleans-Joliet, Understanding and controlling variations in DCB test results, Corrosion 2006, NACE, Houston (TX), paper no. 06126.
 136. K. E. Szklarz, P. Sutter, J. Leyer, B. J. Orleans-Joliet, NACE TM0177 Method D test procedure (DCB) learnings from comparative laboratory testing, Corrosion 2003, NACE, Houston (TX), paper no. 03104.
 137. S. Cravero, R. Bravo, H. Ernst, M. J. Cancio, T. Perez, Evaluation of Testing Condition Effects on the Resistance to Sulfide Stress Cracking, Corrosion 2009, NACE, Houston (TX), paper no. 09309.

-
138. S. Cravero, R. Bravo, H. Ernst, A Simplified Transient Approach for Modeling Crack Growth in DCB Specimen Testing, Corrosion 2010, NACE, Houston (TX), paper no. 10321.
 139. C. Bosch, E. Wanzenberg, A. Gateaud, H. Marchebois, L. Delattre, R. Cury, C. Linne, DCB testing of C110 material in standard and mild sour test conditions, Corrosion 2010, NACE, Houston (TX), paper no. 10315.
 140. V. I. Astafjev, P. S. Shmelev, T. V. Tetjueva, Modified Double-Cantilever Beam Test for Sulfide Stress Cracking of Tubular Steels, Corrosion 50 (1994) 947-952.
 141. K. E. Szklarz, T. E. Perez, Observations on the use of the Double Cantilever Beam specimen for Sulfide Stress Corrosion Tests, Corrosion 1995, NACE, Houston (TX), paper no. 95048.
 142. C. R. Morales, T. E. Pérez, G. L. Fitzsimons, Sulfide Stress Cracking: Some Observations about the DCB Test, Corrosion 1997, NACE, Houston (TX), paper 97052.
 143. H. A. Ernst, J. Villasante, N. Pachao, D. Johnson, Specimen Geometry Effects on Crack Growth in Sour Environment, Corrosion 2002, NACE, Houston (TX), paper 02060.
 144. D. L. Sponseller, C. J. Padfield, B. E. Urband, Factors Affecting Crack Path, Edge Cracking, and $K_{I,SSC}$ Rating during Testing of Low-Alloy Steels by the NACE Double-Cantilever-Beam Method of TM0177-96(D), Corrosion 2003, NACE, Houston (TX), paper no. 03103.
 145. voestalpine Stahl Donawitz GmbH & Co KG, Homepage, Stand Mai 2012:
<http://www.voestalpine.com/stahldonawitz/de/products/steelblooms.html>
 146. voestalpine Tubulars GmbH & Co KG, Homepage, Stand Mai 2012:
http://www.vatubulars.com/home_DEU.asp
 147. T. Omura, T. Ohe, T. Abe, M. Ueda, P. I. Nice, J. W. Martin, Sulfide Stress Cracking (SSC) Resistance Limits for a 125 ksi Grade High Strength Low Alloy Steel OCTG Developed for Mildly Sour Service, Corrosion 2010, NACE, Houston (TX), paper 10307.
 148. EG Sicherheitsdatenblatt Schwefelwasserstoff der Fa. Linde Gas GmbH, Homepage, Stand Mai 2012:
[http://muniche.linde.com/International/Web/Linde/SDS/SDS.nsf/0/99D4309DD6B42940C1257908006C49D2/\\$file/SDS_SG_073_DE_DE.PDF](http://muniche.linde.com/International/Web/Linde/SDS/SDS.nsf/0/99D4309DD6B42940C1257908006C49D2/$file/SDS_SG_073_DE_DE.PDF)

-
149. Stahlringe Cortest Inc., Homepage, Stand Mai 2012:
<http://www.cortest.com/inside.htm>
 150. Mikroskop Alicona Infinite FousTM, Homepage, Stand Mai 2012:
<http://www.alicon.com/home/products/InfiniteFocus/InfiniteFocus-Standard-System.de.php>
 151. Elektrolyte Poligrat GmbH, Gebrauchsanweisungen und Homepage, Stand Mai 2012:
<http://www.poligrat.de/de/Verfahrenstechnik/Chemie/index.htm>
 152. Resonanzmaschine Russenberger Prüfmaschinen AG, Homepage, Stand Mai 2012:
http://www.rumul.ch/200_products.php
 153. Permeationszelle Bank Elektronik-Intelligent Controls GmbH, Gebrauchsanweisung und Homepage, Stand Mai 2012:
<http://bank-ic.de/>
 154. Stereomikroskop Zeiss Discovery.V20, Homepage, Stand Mai 2012:
[http://www.zeiss.de/C1256CFB00332E16/0/3093A241528B0C60C12572D400335620/\\$file/46-0128_d.pdf](http://www.zeiss.de/C1256CFB00332E16/0/3093A241528B0C60C12572D400335620/$file/46-0128_d.pdf)
 155. Lichtmikroskop Zeiss Axio Imager.M1m Broschüre, Homepage, Stand Mai 2012:
[http://www.zeiss.de/C1256CFB00332E16/0/C120C1BE5A48687FC1256F12002D7AB4/\\$file/46-0047_d.pdf](http://www.zeiss.de/C1256CFB00332E16/0/C120C1BE5A48687FC1256F12002D7AB4/$file/46-0047_d.pdf)
 156. Lichtmikroskop Olympus BX51M, Homepage, Stand Mai 2012:
http://www.olympus.co.uk/microscopy/26_BX51_BX51M.htm
 157. Mikrosonde Jeol JXA 8230, Homepage, Stand Mai 2012:
<http://www.jeol.com/products/electronoptics/surfaceanalysis/jxa8230/tabid/605/default.aspx>
 158. REM Zeiss Evo 25, Homepage, Stand Mai 2012:
<http://www.zeiss.com/C1256E4600305472/Contents-Frame/7C6EC6B52F2F3E1AC1256E54003BAC81>
 159. HR-SEM FEI Quanta 200 FEG, Homepage USTEM-Technische Universität Wien, Stand Mai 2012:
http://www.ustem.tuwien.ac.at/geraetaeusstattung/fei_quanta_200_fegsem/
 160. TEM und STEM FEI Tecnai F20, Homepage USTEM-Technische Universität Wien, Stand Mai 2012:

- http://www.ustem.tuwien.ac.at/geraeteausstattung/fei_tecnai_f20/
161. Probenpräparation am USTEM, Homepage USTEM-Technische Universität Wien, Stand Mai 2012:
http://www.ustem.tuwien.ac.at/dienstleistung/tem_proben_praeparation/
162. G. Schmitt, Untersuchungen zum Einfluß von Inhibitoren auf die Wasserstoffversprödung von Stahl in sauren Medien, Werkstoffe und Korrosion 34 (1983) 186-190.
163. NACE Corrosion 2012, Salt Lake City (UT), Homepage, Stand Mai 2012:
<http://events.nace.org/conferences/c2012/>

Anhang

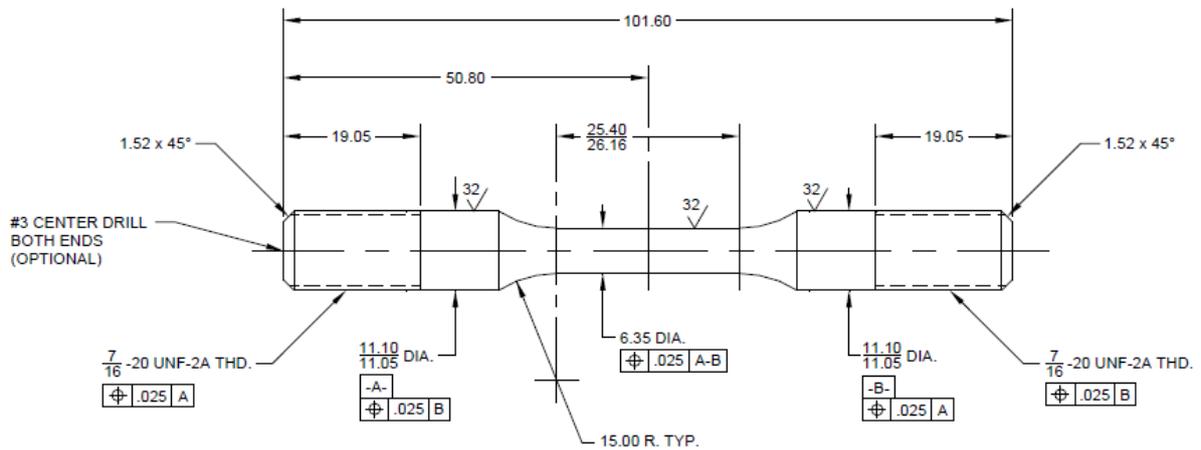


Abbildung 0-1: Abmessungen der Zugprobe nach NACE Standard TM0177 Methode A

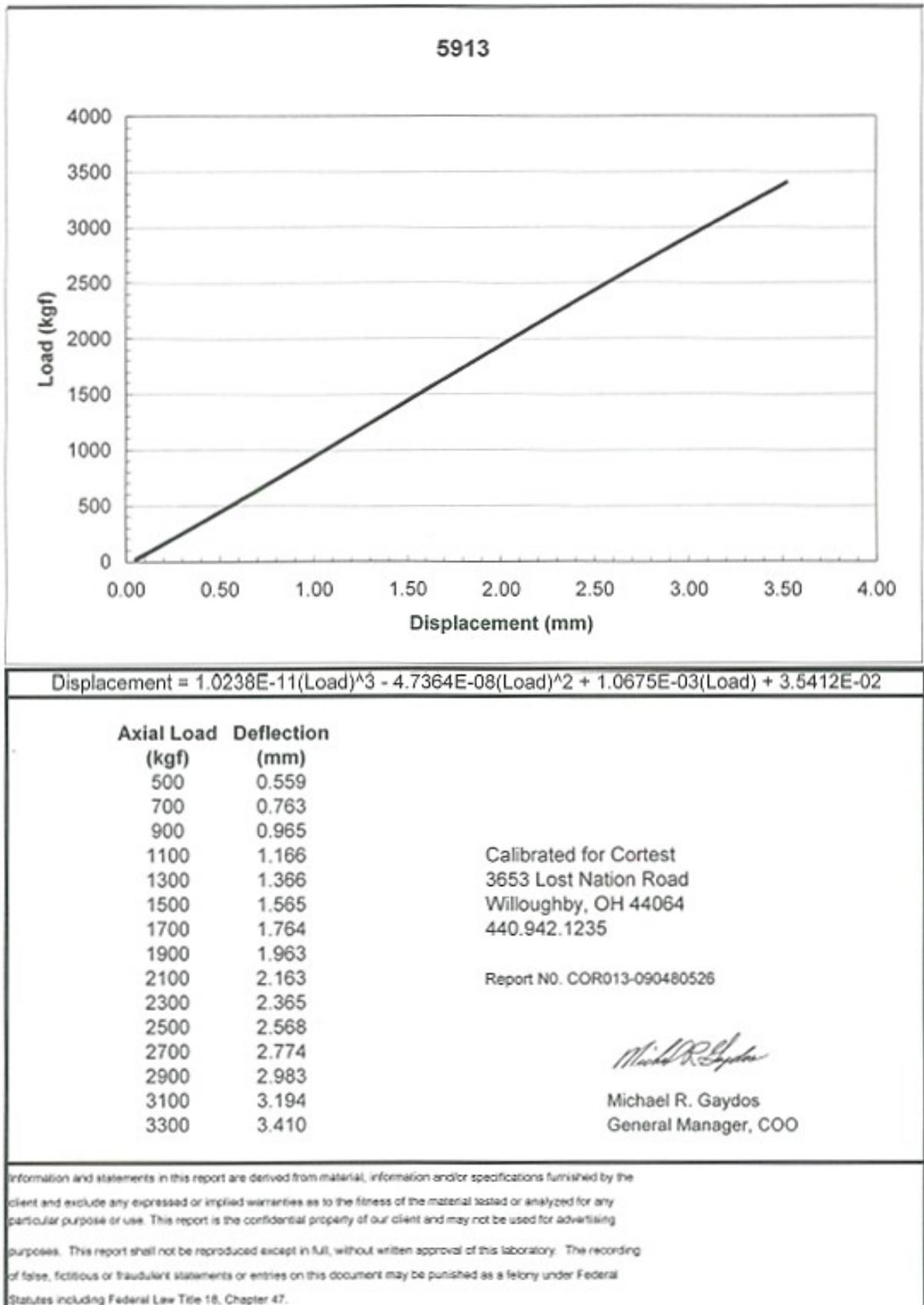


Abbildung 0-2: Berechnung der Lastaufbringung für den Stahling 5913

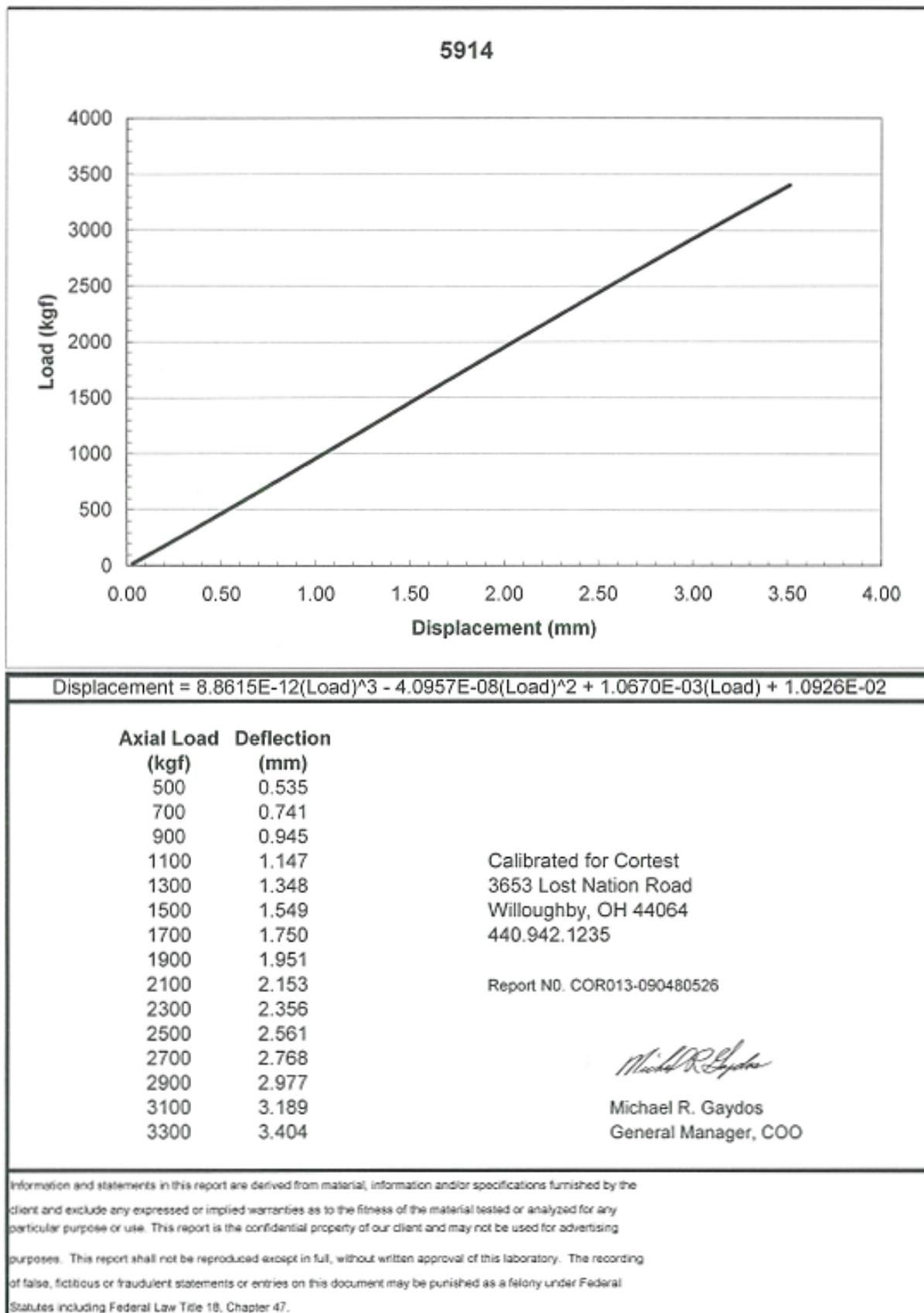


Abbildung 0-3: Berechnung der Lastaufbringung für den Stahling 5914

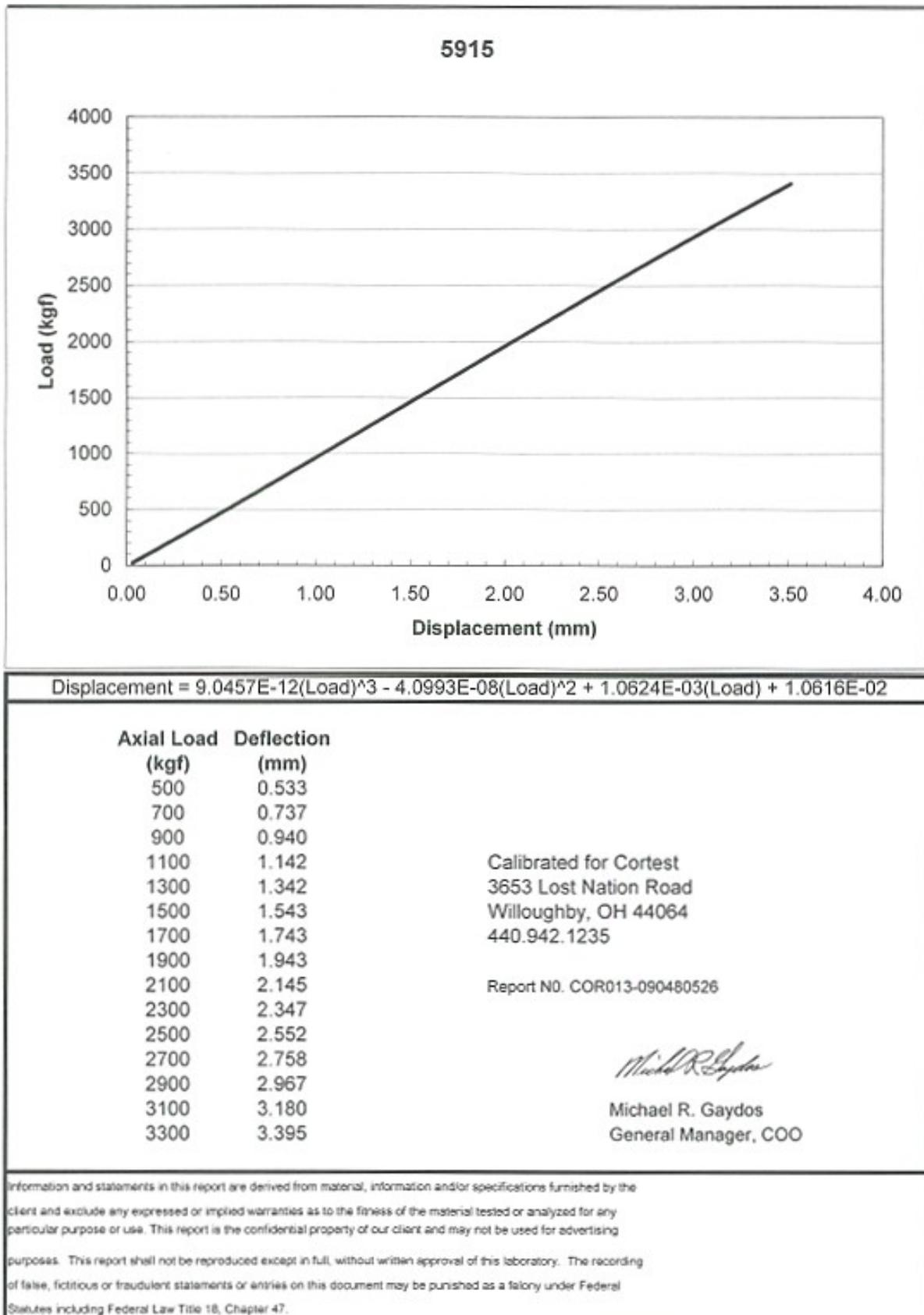


Abbildung 0-4: Berechnung der Lastaufbringung für den Stahlring 5915

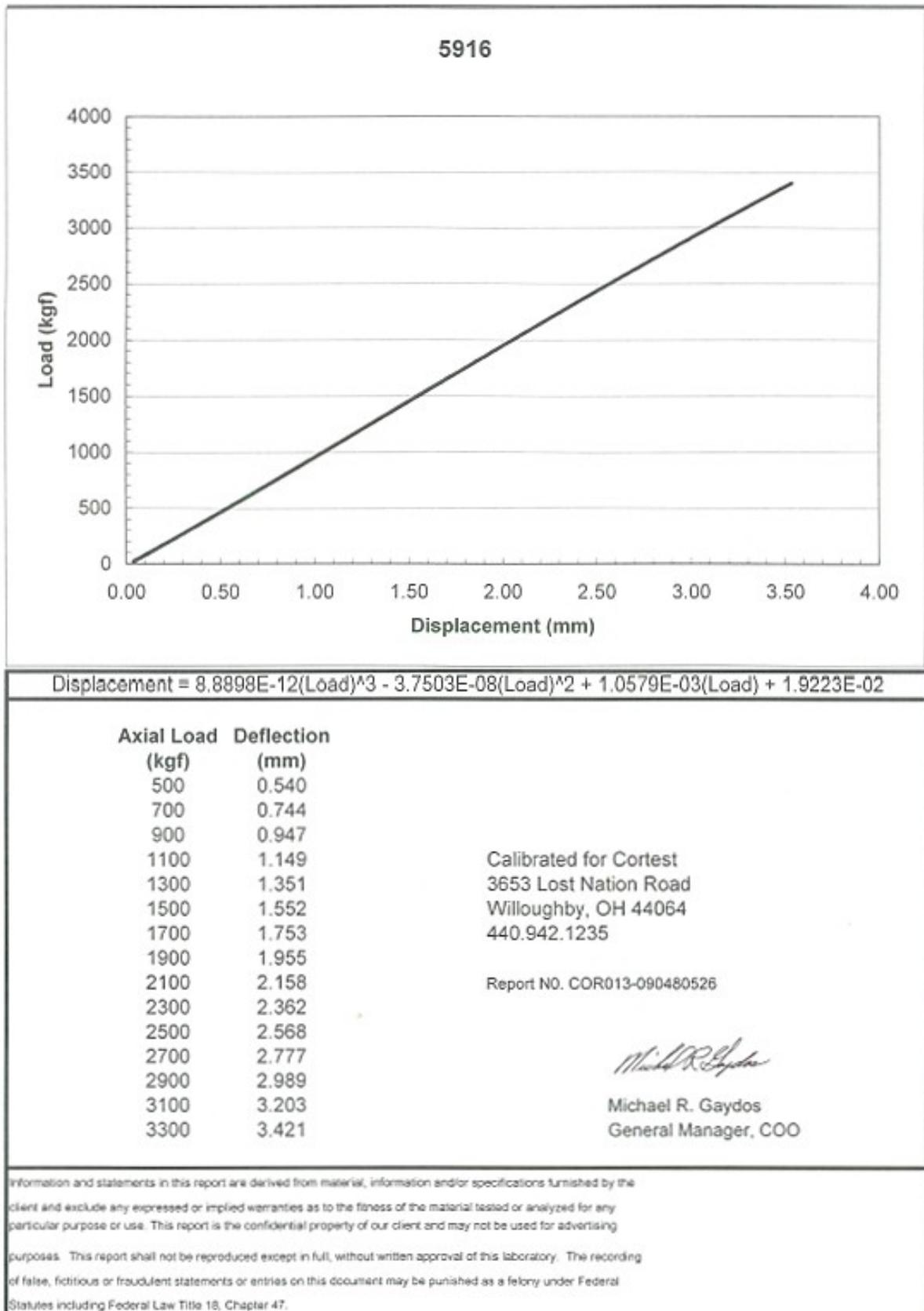


Abbildung 0-5: Berechnung der Lastaufbringung für den Stahling 5916

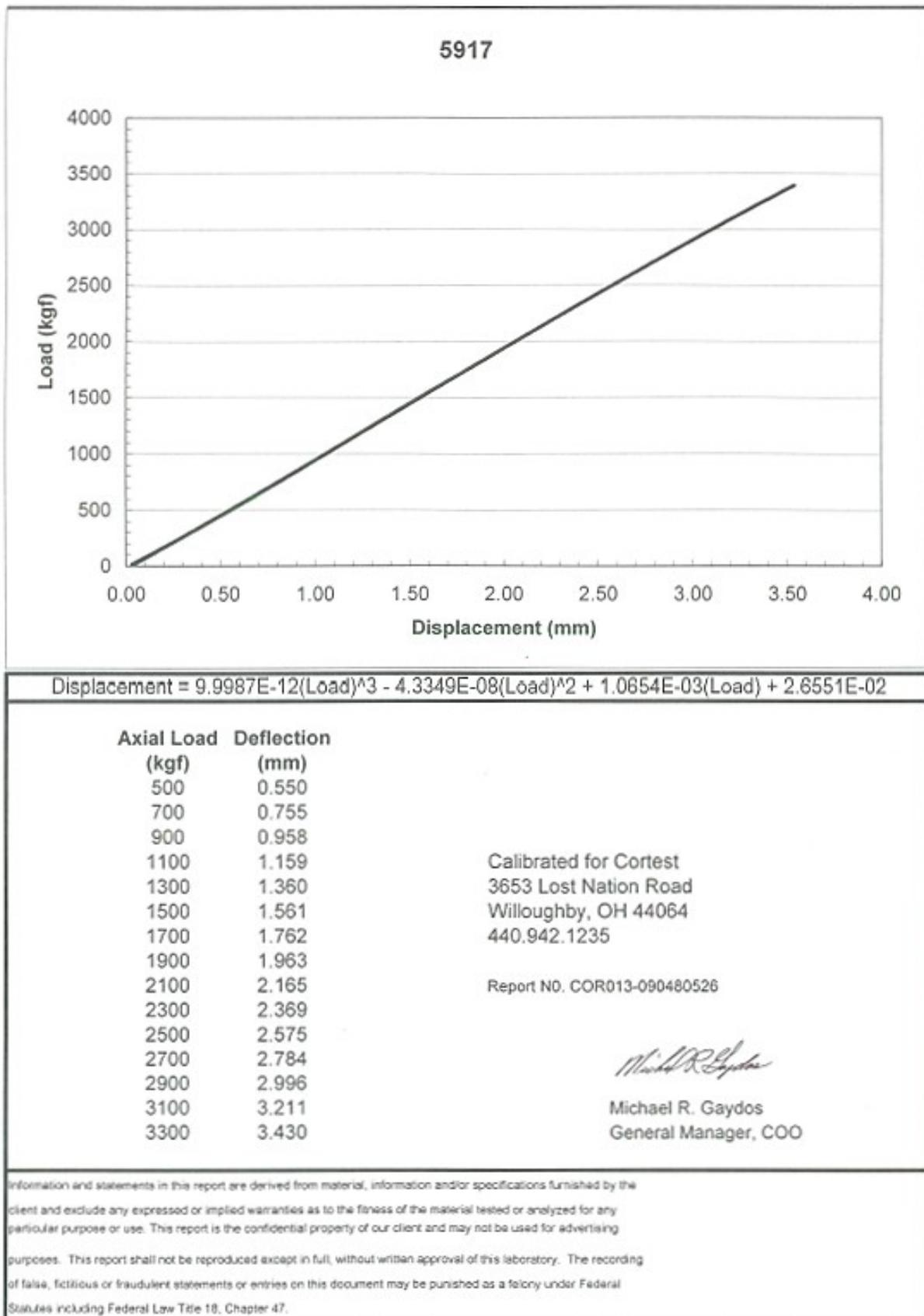


Abbildung 0-6: Berechnung der Lastaufbringung für den Stahling 5917

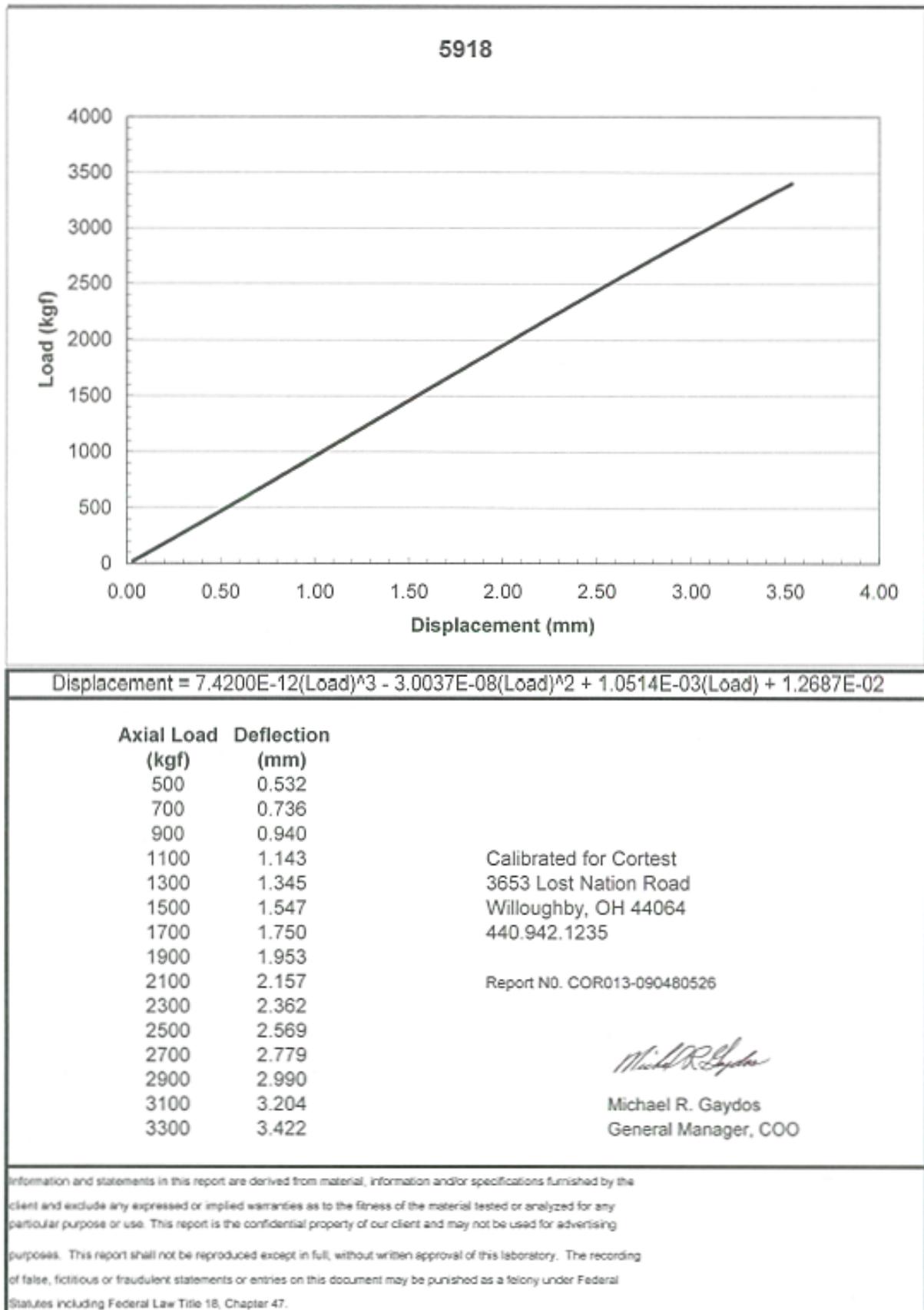


Abbildung 0-7: Berechnung der Lastaufbringung für den Stahling 5918

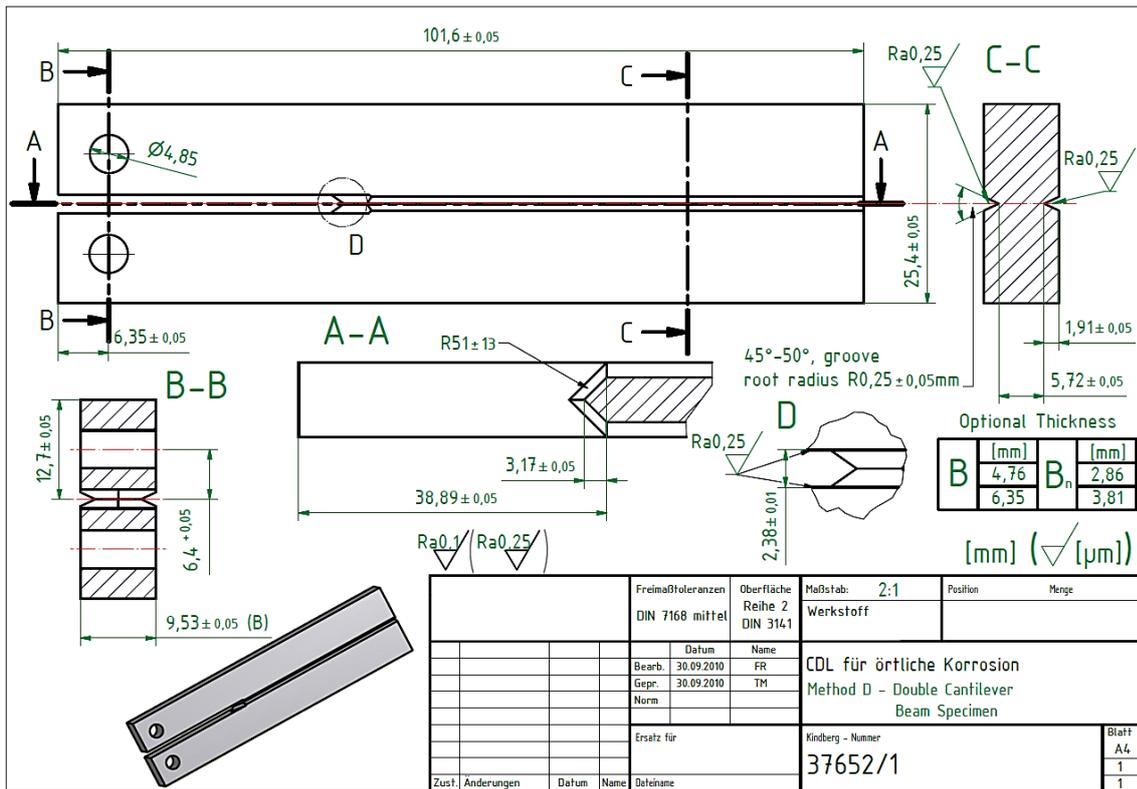


Abbildung 0-8: Abmessungen der DCB-Probe mit Chevron-Kerbe und einer Anfangsriszlänge von 30,96 mm nach NACE Standard TM0177 Methode D

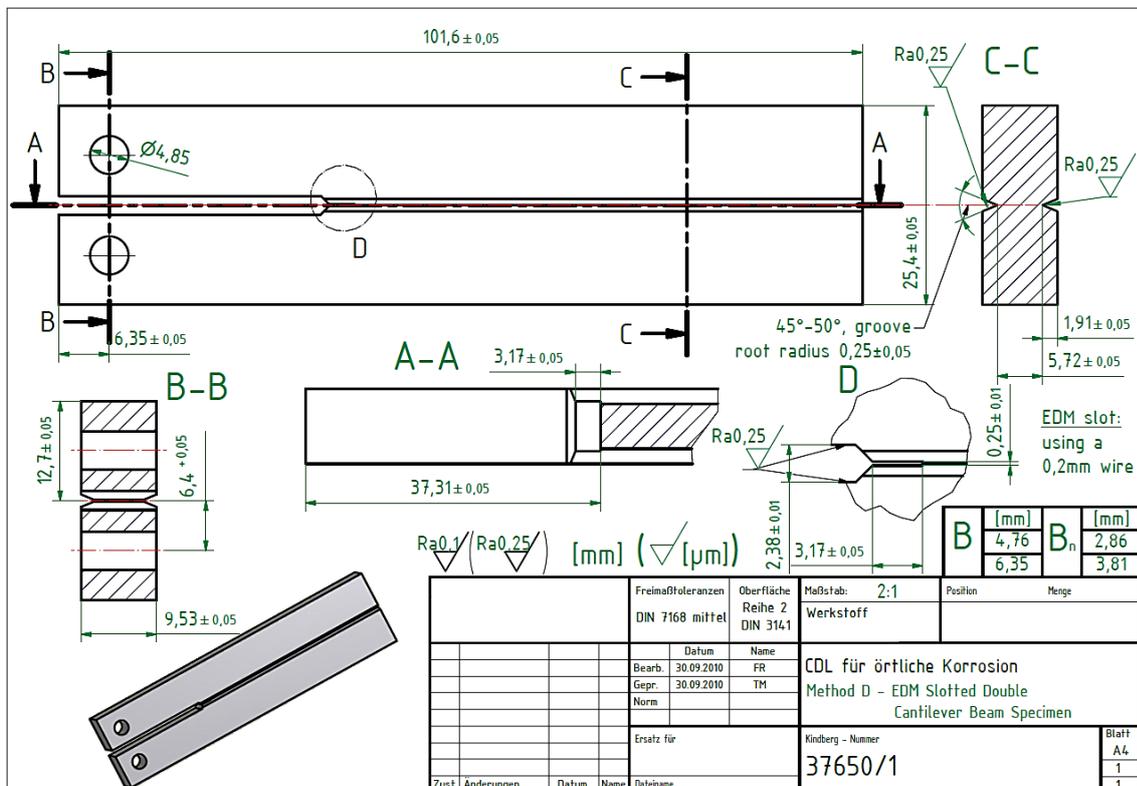


Abbildung 0-9: Abmessungen der DCB-Probe mit EDM-Kerbe und einer Anfangsriszlänge von 30,96 mm nach NACE Standard TM0177 Methode D

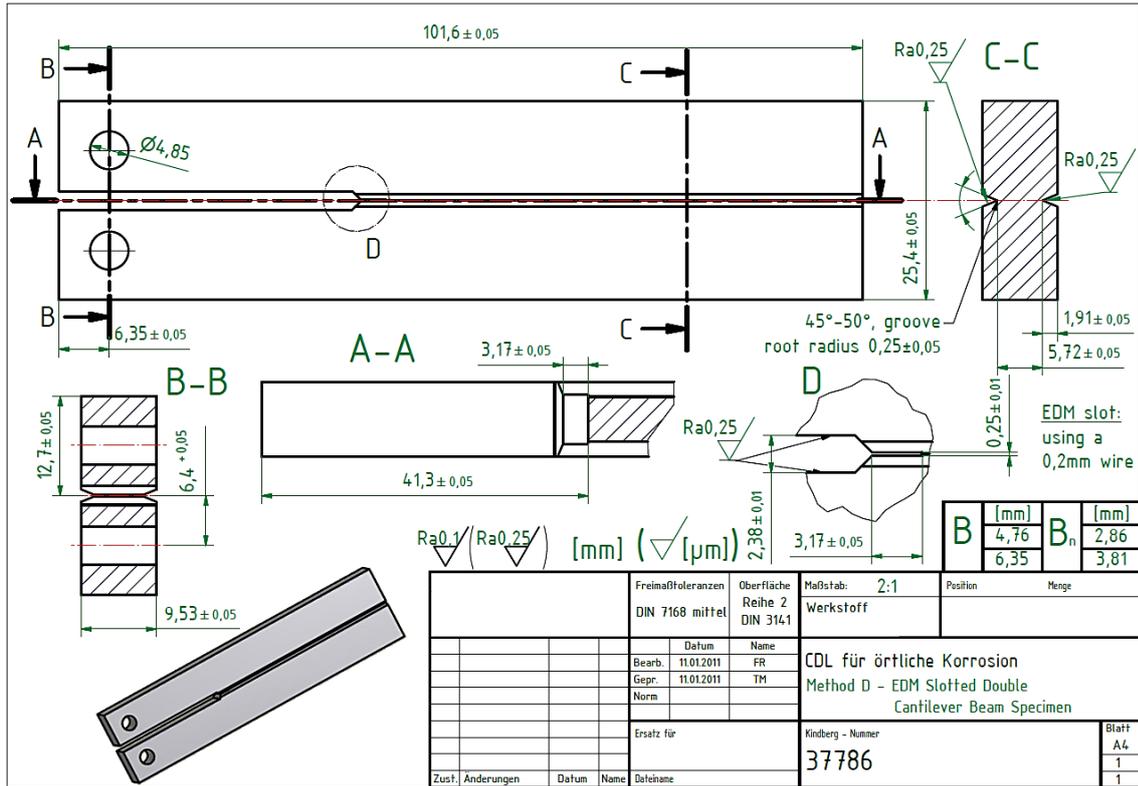


Abbildung 0-10: Abmessungen der DCB-Probe mit EDM-Kerbe und einer Anfangsrislänge von 34,95 mm nach NACE Standard TM0177 Methode D