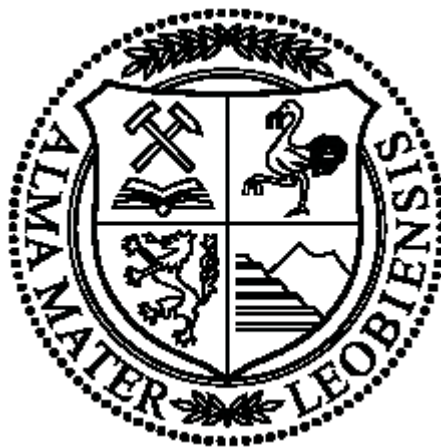


Montanuniversität Leoben

Inhibierung von CO₂-Korrosion in einer Hochgeschwindigkeits-3-Phasenströmung

Masterarbeit



Gerald Schaden

Leoben, November 2015

Kurzfassung

In der Erdöl- und Gasförderung werden überwiegend Kohlenstoffstähle und niedriglegierte Stähle eingesetzt. Korrosion zählt zu den Hauptursachen von Ausfällen, und führt somit zu hohen Kosten. Oft sind Inhibitoren das wirtschaftlichste Mittel der Korrosion zu begegnen. Diese müssen jedoch auf den jeweiligen Einsatzzweck abgestimmt werden.

Ziel dieser Arbeit war es, die Wirksamkeit von zwei unterschiedlichen Inhibitoren (amin- bzw. imidazolinbasiert) gegen Erosionskorrosion eines niedriglegierten Kohlenstoffstahles zu untersuchen. Als Versuchsanlage diente eine Erosionskorrosionsprüfanlage, basierend auf einer Jet Impingement Zelle, in der ein hochbeschleunigter Flüssigkeitsstrahl (30 m/s) auf die Probe trifft und Materialschädigung verursacht. Es wurden der Einfluss des Auftreffwinkels, und die Zugabe von Feststoffpartikel (Sand) untersucht. Ergänzend wurde die Schutzwirkung an Schweißnähten betrachtet.

Die Ergebnisse zeigen, dass beide Inhibitoren am Grundmaterial und auf der Schweißnaht effektiven Schutz bieten, und auch Sand keinen negativen Einfluss hat.

Abstract

In the mineral oil and gas production the mainly used steel grades are carbon steels and low alloyed steels. Corrosion is one of the primary causes for failures, and leads to high costs. In many cases inhibitors are the most economic instrument for corrosion control. Important is the selection of the inhibitor, adjusted for the intended purpose.

The aim of this work was to investigate the effectiveness of two different inhibitors (amin based respectively imidazoline based) against erosion corrosion of a low alloyed carbon steel. In the test facility, based on the jet impingement method, a high velocity fluid jet (30 m/s) impinges the specimen and causes material loss. The influences of the impact angle and the addition of solid particles (sand) were evaluated. Additionally the protective effect of the inhibitors on weld joints was observed.

The results show, that both inhibitors provide effective protection for the basic material and the weldments, also sand creates no negative effects.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Masterarbeit 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.

Leoben, November 2015

BSc Gerald Schaden

Danksagung

Diese Masterarbeit wurde an der Montanuniversität Leoben am Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie durchgeführt.

Für die Möglichkeit der Durchführung, sowie die wertvollen Ratschläge zur Gestaltung dieser Arbeit, bedanke ich mich bei Herrn Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Gregor Mori.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. Andreas Prethaler, der mich mit Rat und Tat bei der Versuchsdurchführung und Auswertung unterstützt hat. Die fachlichen Diskussionen haben mein Verständnis für die Thematik entscheidend mitgeprägt.

Auch möchte ich Herrn O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Wolfhard Wegscheider, dem Leiter des Lehrstuhles für Allgemeine und Analytische Chemie, für die Bereitstellung der Infrastruktur danken.

Allen hier namentlich nicht genannten Kollegen möchte ich für deren Hilfestellung, wann immer es nötig war, meinen Dank aussprechen.

Abschließend danke ich allen Personen aus meinem privaten Umfeld für deren Beistand in den vergangenen Jahren, insbesondere meinen Eltern die mir die Durchführung dieses Studiums ermöglichten.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	CO₂-Korrosion bei der Öl- und Gasförderung	3
2.1	Grundlagen und Schichtbildung	3
2.2	Einfluss der Strömung	7
2.2.1	Typen der CO ₂ -Korrosion	7
2.2.2	Grundlagen und Typen von Strömungen	9
2.2.3	Einfluss der Strömung auf die Abtragsrate.....	11
2.3	Einfluss von Sand auf die Abtragsrate	13
2.3.1	Grundlagen der Erosion	13
2.3.2	Erosionsmechanismus	14
2.3.3	Kombination von erosivem und korrosivem Abtrag.....	17
2.4	Einfluss vom Auftreffwinkel auf die Abtragsrate	19
2.5	Einfluss von Schweißungen auf die Abtragsrate	20
2.5.1	Äußere Einflüsse auf die Abtragsrate an Schweißungen.....	20
2.5.2	Einflüsse auf die Abtragsrate durch den Aufbau der Schweißung.....	22
2.6	Inhibierung von CO ₂ -Korrosion in Strömungen	24
2.6.1	Klassifizierung und Wirkungsweise von Inhibitoren	24
2.6.2	Einflüsse auf die Wirksamkeit von Inhibitoren	28
2.6.2.1	Kohlenwasserstoffkettenlänge.....	28
2.6.2.2	Konzentration.....	29
2.6.2.3	Temperatur	31
2.6.2.4	Strömung	31
2.6.2.5	Sand	32
2.6.2.6	Schweißung.....	33
3	Experimenteller Teil.....	34
3.1	Werkstoffe	34

3.2	Inhibitoren.....	38
3.3	Probenvorbereitung	39
3.4	Versuchsaufbau.....	40
3.5	Versuchsdurchführung.....	44
3.6	Versuchsauswertung	46
3.7	Elektrochemische Untersuchungen	49
4	Ergebnisse	51
4.1	Wiederholbarkeit.....	51
4.2	Einfluss des Auftreffwinkels und von Sand.....	53
4.3	Einfluss von Inhibitoren.....	56
4.4	Einfluss von Schweißungen.....	61
4.5	Elektrochemische Charakterisierung der Schweißnaht	66
5	Diskussion.....	67
5.1	Einflüsse des Versuchsaufbaus	67
5.2	Einfluss vom Auftreffwinkel und von Sand	69
5.3	Einfluss von Inhibitoren.....	70
5.4	Einfluss von Schweißungen.....	71
6	Zusammenfassung	74
7	Ausblick.....	76
	Literaturverzeichnis	77

1 Einleitung

Der weltweit ständig zunehmende Energiebedarf erfordert eine Anpassung der Fördermethoden in der Erdöl- und Erdgasproduktion. Die Weiterentwicklung der Fördertechnik erlaubt eine immer höhere Ausbeutung der Lagerstätten. Die erreichbare Förderrate hängt unter anderem stark vom Druck, der in der Lagerstätte herrscht, ab. Während der Gewinnung von Öl oder Gas fällt der Druck stetig ab, was die Förderung erschwert und die Produktionsrate verringert. So beträgt der durchschnittliche Ausbeutegrad weltweit nur 25 – 35% [1,2].

Die Injektion von Gasen und Fluiden ist eine Möglichkeit um das Potential einer Lagerstätte mehr auszuschöpfen [1]. Eine Variante ist die Flutung der Lagerstätte mit CO₂ (*Enhanced Oil Recovery EOR, Enhanced Gas Recovery EGR*). Diese Methode steht auch für die Lösung der Treibhausgasproblematik in Diskussion. Neben dem erhöhten Ausbeutegrad könnten beachtliche Mengen CO₂-Gas gelagert werden [2]. Für Details sei hier auf einschlägige Literatur verwiesen.

Im Bezug auf Korrosion dürfen erhöhte CO₂-Gehalte keinesfalls außer Acht gelassen werden. Bei der Öl- und Gasproduktion wird im Allgemeinen auch eine wässrige Phase mitgeführt, welche korrosive Spezies wie CO₂ und H₂S enthält. H₂S löst Versagen durch Rissbildung aus, aber auch CO₂ kann gelöst in wässriger Phase zu hohen Korrosionsraten führen. Dieser Angriff, auch genannt Süßgaskorrosion, ist oftmals lokal begrenzt [3].

In jedem Fall verursacht Korrosion in der Erdölindustrie hohe Kosten. 33% der Ausfälle sind laut einer Studie korrosionsbedingt. Davon ist der größte Anteil (28%) der CO₂ - Korrosion zuzuordnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1.1 zusammengefasst [4].

Tabelle 1.1: Fehleranalyse in der Erdölindustrie

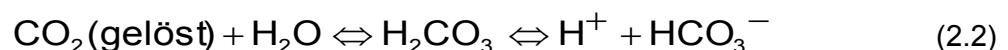
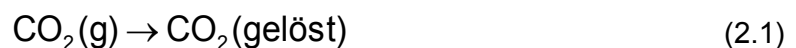
Fehlerursache	Häufigkeit (%)
Korrosion	33
Ermüdung	18
Mechanische Schädigung/ Überlastung	14
Sprödbbruch	9
Herstellungsfehler	9
Schweißfehler	7
Andere	10

Die Korrosion wird von einer Vielzahl von Faktoren beeinflusst. Dazu zählen die elektrochemischen Eigenschaften, Temperatur, Strömungsart und Strömungsgeschwindigkeit, Werkstoff, Inhibition, etc. [5]. Einige Parameter werden in dieser Arbeit im Detail erörtert.

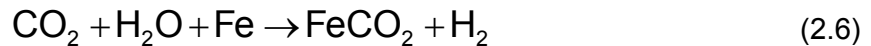
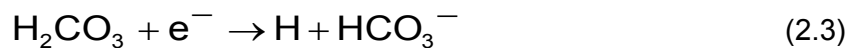
2 CO₂-Korrosion bei der Öl- und Gasförderung

2.1 Grundlagen und Schichtbildung

Der negative Einfluss von CO₂, gelöst in wässrigen Phasen, auf das Korrosionsverhalten von Kohlenstoffstählen bzw. niedrig legierten Stählen ist seit längerem bekannt. Trockenes CO₂-Gas selbst hat in den Temperaturbereichen der Öl- und Gasgewinnung keine korrosive Wirkung. CO₂ hat jedoch eine hohe Löslichkeit in Wasser und Salzlaugen, und eine noch höhere in Kohlenwasserstoffen (etwa Faktor 3). Da bei der Ölförderung generell auch wässrige Phasen auftreten, in denen sich das CO₂ löst, entsteht Kohlensäure H₂CO₃, eine vergleichsweise schwache Säure, bzw. das Hydrogencarbonat-Ion HCO₃⁻. Die entsprechenden Reaktionen lauten wie in den Gleichungen (2.1) und (2.2) [6]:



Um die CO₂-Korrosion zu beschreiben, wurden mehrere Modelle entwickelt. Verschiedene Ausgangspunkte und Berücksichtigung verschiedener Parameter führen zu teils sehr unterschiedlichen Ergebnissen [7]. Das erste und wahrscheinlich bekannteste Modell wurde von de Waard vorgeschlagen. Der Mechanismus lässt sich in 3 Schritten laut Gleichungen (2.3)–(2.5) darstellen, Gleichung (2.6) entspricht der Summenreaktion mit Eisencarbonat FeCO₃ und H₂ als Produkt [8,9]:



Die Korrosion von Kohlenstoffstahl in wässrig gelöstem CO_2 ist ein elektrochemischer Prozess welcher die anodische Auflösung von Eisen, sowie die kathodische Bildung von Wasserstoff beinhaltet. Dabei wird eine Schicht aus Korrosionsprodukten gebildet, deren Eigenschaften von vielen Parametern abhängig sind [5].

Die anodische Auflösung von Eisen in sauren Lösungen laut Gleichung (2.5) wird von niedrigen pH-Werten gefördert (in CO_2 -gesättigtem Wasser liegt der pH-Wert ungefähr bei 4). Die Anwesenheit von CO_2 begünstigt die kathodische Wasserstoffherzeugung laut Gleichung (2.4). Bei der CO_2 -Korrosion sind die Schichten zumeist aus Eisencarbonat, wie in Gleichung (2.6) gezeigt, aufgebaut, seltener (bei höheren Temperaturen) auch teilweise aus Fe_3O_4 . Die Schichtbildung wird durch eine möglichst hohe Übersättigung an FeCO_3 begünstigt. Die Schicht verhindert den direkten Kontakt der Stahloberfläche mit aggressiven Medien und fungiert als Diffusionsbarriere. Dadurch wird der Abtransport von Fe^{2+} -Ionen in die Lösung, sowie die Zufuhr von H^+ -Ionen an die Metalloberfläche erschwert und der Korrosionsprozess gehemmt. An der Metalloberfläche haftet eine mehr oder minder poröse Schicht aus FeCO_3 , darüber befindet sich die Phasengrenzschicht bestehend aus der Diffusionsschicht, der turbulenten Schicht und dem Übergang in die Außenströmung. Konzentrationsgradienten für H^+ - und Fe^{2+} -Ionen bilden sich in der Grenzschicht aus, wie in Abbildung 2.1 gezeigt. Die Diffusion ist gegenüber chemischen Reaktionen ein relativ träger Prozess. Wird jedoch die Grenzschicht von Turbulenzen durchdrungen, kann der Stofftransport erheblich beschleunigt werden, was zu höheren Korrosionsraten führt [5,10,11].

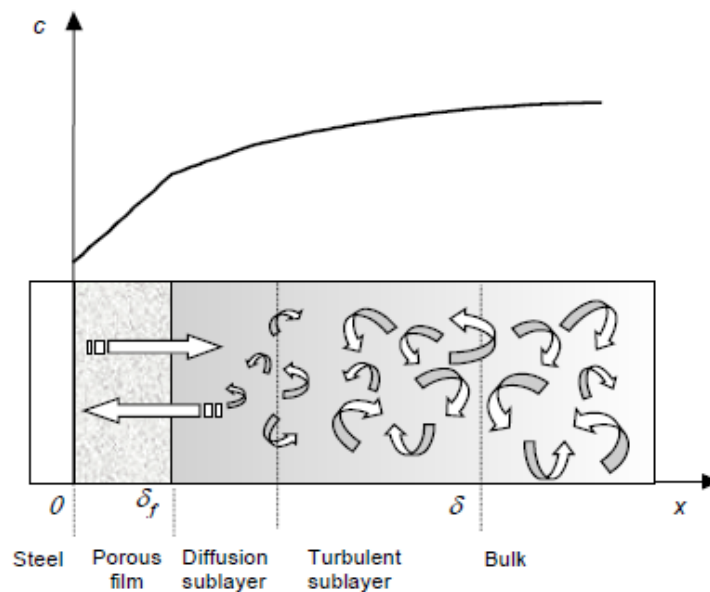


Abbildung 2.1: Konzentrationsprofil und die verschiedenen Schichten des Stofftransportes [11]

Wachstum und Schutzwirkung der FeCO_3 -Schicht werden hauptsächlich durch die Niederschlagsrate bestimmt. Treten Fehlstellen in der Schicht auf, werden sie unter günstigen Bedingungen durch erneute Anlagerung verschlossen. Läuft die FeCO_3 -Anlagerung schneller als der Korrosionsangriff ab, so entsteht eine dünne (etwa $1\ \mu\text{m}$), schützende Schicht. Wenn die Korrosion der schnellere Vorgang ist, können Fehlstellen nicht repariert werden, und der Stahl wird unter der FeCO_3 -Schicht korrodiert. Es bildet sich eine poröse Schicht, die relativ dick werden kann (etwa $100\ \mu\text{m}$), aber keine Schutzwirkung entfaltet. Die Schichtbildung ist sehr stark von der Temperatur abhängig. Bei Raumtemperatur läuft die Anlagerung sehr langsam und es entsteht keine schützende Schicht, selbst wenn eine hohe FeCO_3 -Übersättigung vorliegt. Wegen der porösen und losen Struktur kann das Eindringen von angreifenden Spezies nicht effektiv verhindert werden. Über 60°C läuft die Anlagerung schneller und es bildet sich eine dichte und gut schützende Schicht aus, selbst bei niedriger Übersättigung. In Abbildung 2.2 ist eine FeCO_3 -Schutzschicht auf einer Stahlprobe im Querschnitt dargestellt. Bei 80°C , einem CO_2 -Partialdruck von $0,54\ \text{bar}$, einer Fe^{2+} -Konzentration von $250\ \text{ppm}$, einer Strömungsgeschwindigkeit von $1\ \text{m/s}$ und $\text{pH}=6,6$ hat sich nach 10 Stunden eine dichte Schicht mit einer Dicke von $4\text{--}6\ \mu\text{m}$ ausgebildet. Der Verlauf der Korrosionsrate in Abbildung 2.3 zeigt eine erhebliche Abnahme durch die Schichtbildung [5,12,13].

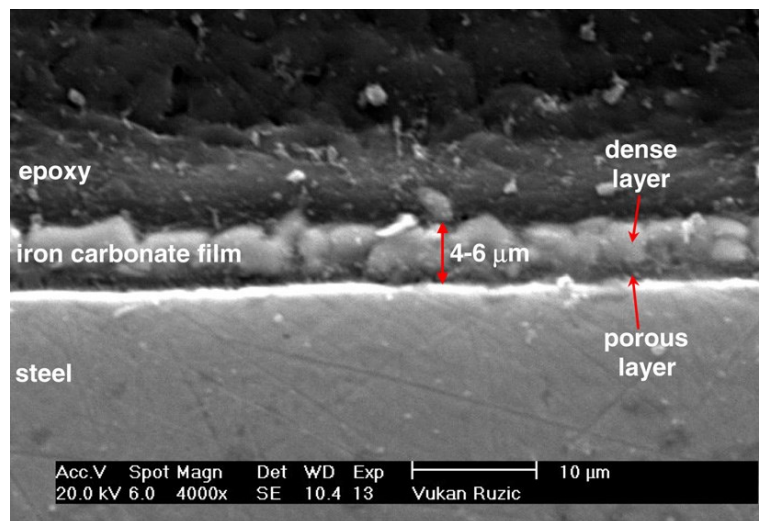


Abbildung 2.2: Aufbau der FeCO_3 -Schutzschicht auf einer Stahlprobe, REM-Bild [14]

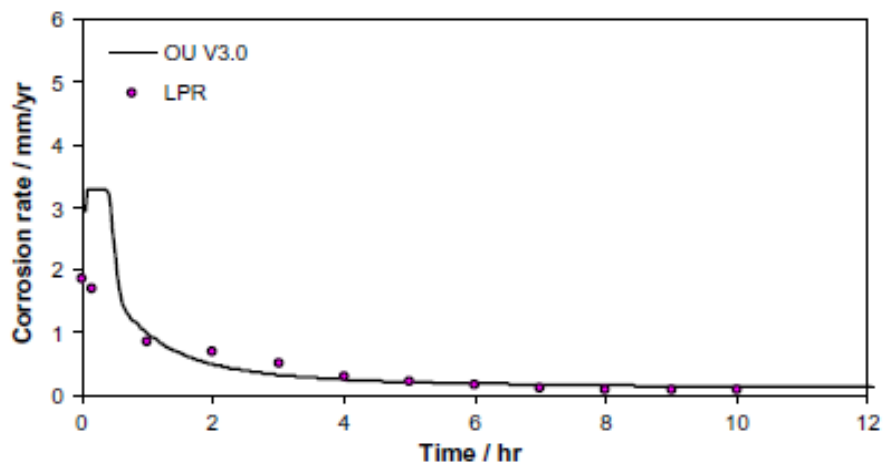


Abbildung 2.3: Abnahme der Korrosionsrate im Zeitverlauf durch Schichtbildung, Messpunkte linearer Polarisationswiderstand, Linie berechnet [14]

Zusammenfassend sind die wesentlichen Umwelteinflüsse in Abbildung 2.4 überblicksmäßig dargestellt. Auf ausgewählte Faktoren wird im Weiteren detailliert eingegangen.

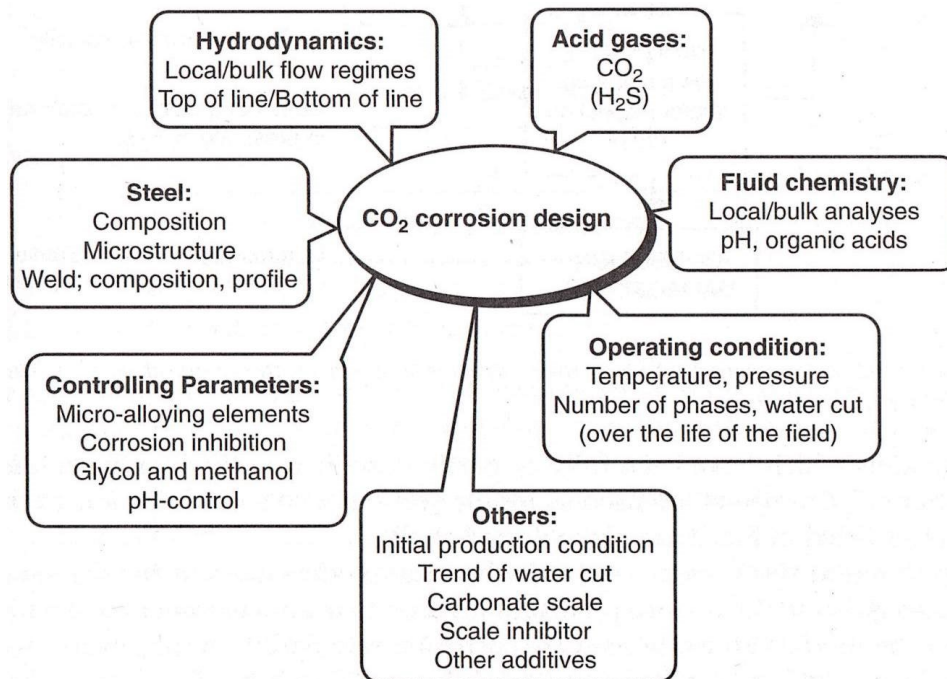


Abbildung 2.4: Einflussfaktoren auf die CO₂-Korrosion und das entsprechende Design im Überblick [6]

2.2 Einfluss der Strömung

2.2.1 Typen der CO₂ - Korrosion

CO₂-Korrosion kann sich als gleichmäßiger Abtrag, oder als lokal begrenzter Angriff zeigen. Lokalisierter Angriff tritt unter schichtbildenden Bedingungen (im Temperaturbereich zwischen 60 und 90°C), in 3 geometrischen Erscheinungsformen auf. Die Übergänge sind dabei fließend [6]:

- **Pitting:** Dieser Typ zeigt sich in Form von Löchern mit üblicherweise kegelförmigen, glatten Seiten. Pitting kann in allen Temperaturbereichen und Strömungsgeschwindigkeiten, bevorzugt jedoch zwischen 80°C und 90°C, und unter ruhenden bis geringen Strömungsgeschwindigkeiten, auftreten. Die Anfälligkeit nimmt mit höherer Temperatur und höherem CO₂-Partialdruck zu.
- **Mesakorrosion:** Bei mäßigen Strömungsgeschwindigkeiten (>2,5 m/s) können weniger stabile Schichten abgetragen werden. Es treten Vertiefungen mit flachem, abgestuftem Grund auf. Nyborg et al. [13] beschreiben die Vorgänge bei der

Mesakorrosion wie in Abbildung 2.5 dargestellt. Unter einer teilweise schützenden, porösen Schutzschicht beginnt der Angriff in Form von Löchern. Die Löcher wachsen während sie noch vom porösen Schutzfilm verschlossen sind. An diesen Stellen kann die Schicht durch die Strömung abgetragen werden und die Löcher freilegen. Während des Lochwachstums werden auch überstehende Schichten weiter abgetragen [13].

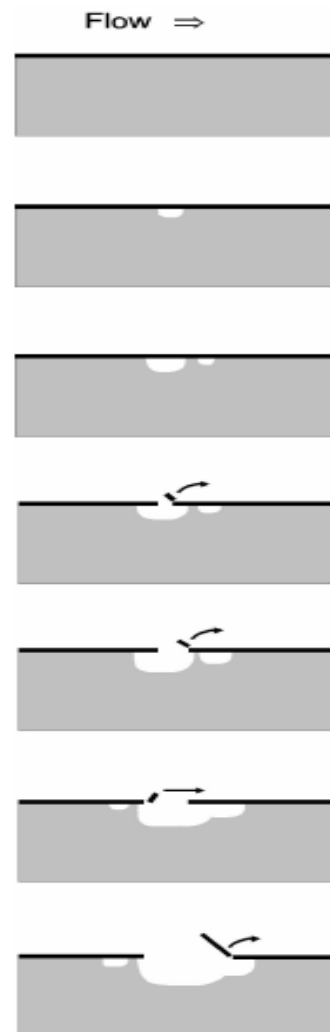


Abbildung 2.5: Vorgänge bei der Mesakorrosion [13]

Es wird jedoch vermutet, dass nicht allein strömungsbedingte Scherkräfte der Auslöser für Mesakorrosion sind. Zwischen der Schutzschicht und dem Grundmaterial herrscht eine Fehlpassung durch unterschiedliche Gitterkonstanten. Wachsende Carbonatkristalle haben, verglichen mit dem Kristallgitter des Grundmaterials, einen erhöhten Platzbedarf. Mit zunehmender Schichtdicke steigen die Spannungen, was zum Brechen und Abplatzen der Carbonatschicht führt. Dies

führt aber auch zur Entlastung der umliegenden Schicht, die fest an der Oberfläche haftet und einen wirksamen Schutz vor lokalisiertem Angriff bietet. Als Ergebnis sind die charakteristischen Löcher mit scharfen Rändern zu erkennen [15,16].

- **Flow Induced Localised Corrosion (FILC):** Diese Schädigungsform zeichnet sich durch parallele Riefen in Strömungsrichtung aus. Der Ablauf ist in Abbildung 2.6 skizziert. An Unebenheiten der Oberfläche, z.B. Pits oder Löcher vorangegangener Mesakorrosion, wo aufgrund von Turbulenzen die lokale Strömungsgeschwindigkeit jene der Hauptströmung um ein Vielfaches übersteigt, wird der Angriff initiiert. In Kombination mit den Eigenspannungen in der Schicht wird die Schicht abgetragen, während die Strömung die Neubildung der Schicht verhindert [6].

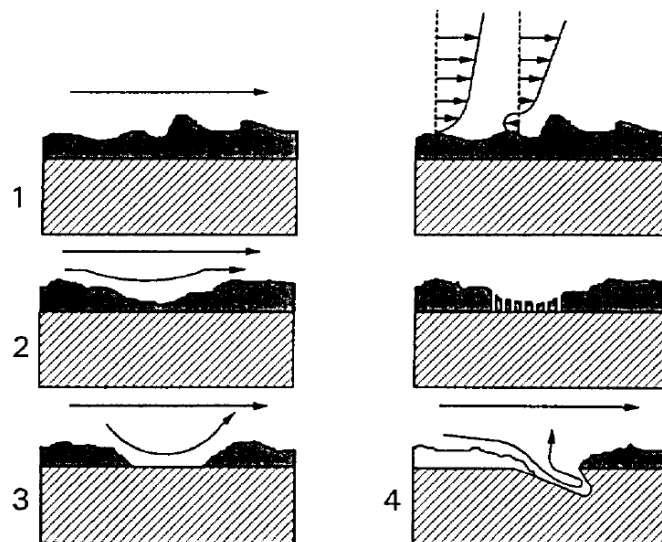


Abbildung 2.6: Initiiierung und Ablauf der flow induced localised corrosion [15]

2.2.2 Grundlagen und Typen von Strömungen

Je nach herrschenden Bedingungen bilden sich unterschiedliche Strömungsmuster aus. Am Beispiel einer 2-phasigen Rohrströmung können, abhängig von den Massenflussraten von Luft und Wasser, Bereiche in einem Strömungsdiagramm definiert werden, wie in Abbildung 2.7 gezeigt. Die auftretenden Strömungsmuster sind in Abbildung 2.8 veranschaulicht [17,18]:

- **Stratified flow:** Die Flüssig- und Gasphase durchströmen das Rohr bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten geschichtet. Bei höherer Gasgeschwindigkeit entstehen Wellen.

- **Bubble flow:** Diese Form liegt bei horizontaler Strömung mit hohen Flussraten der Flüssigphase vor. Das Gas ist in der kontinuierlichen Flüssigphase als Gasblasen unterschiedlicher Form und Größe verteilt.
- **Plug und slug flow:** Eine zusätzliche Erhöhung der Gasdurchflussrate erzeugt Wellen die an die Rohroberseite stoßen. Größere Wellen führen oft Gasbläschen mit. Plug und slug flow werden unter intermittent flows zusammengefasst.
- **Annular flow:** Wird der Gasdurchsatz noch weiter erhöht, fließt die Flüssigkeit ringförmig um einen Gaskern herum.
- **Disperse flow:** Bei höchsten Massenflussraten ist eine Phase in der jeweilig anderen fein verteilt.

In Multiphasenströmungen, wie sie in vielen industriellen Prozessen auftreten sind die Übergänge zwischen den einzelnen Bedingungen keineswegs klar definiert. Durch Oberflächenrauigkeiten, die Anströmbedingungen etc. ist vielmehr von Mischformen auszugehen [19].

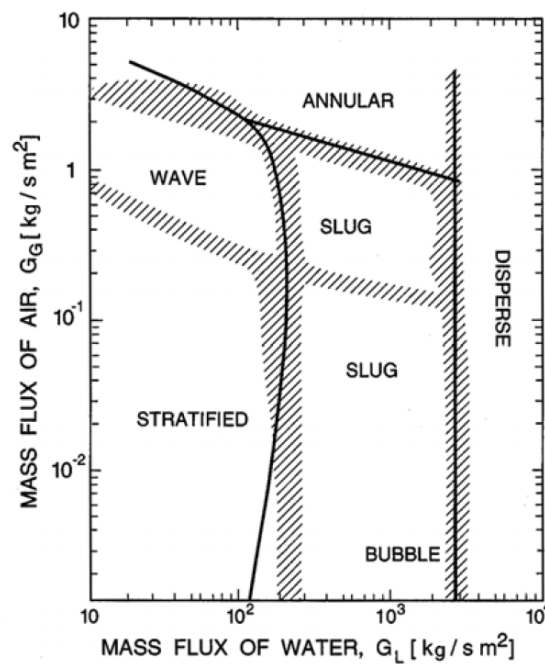


Abbildung 2.7: Diagramm für horizontale, 2-phasige (Luft und Wasser) Rohrströmungen (5,1cm Durchmesser) [19]

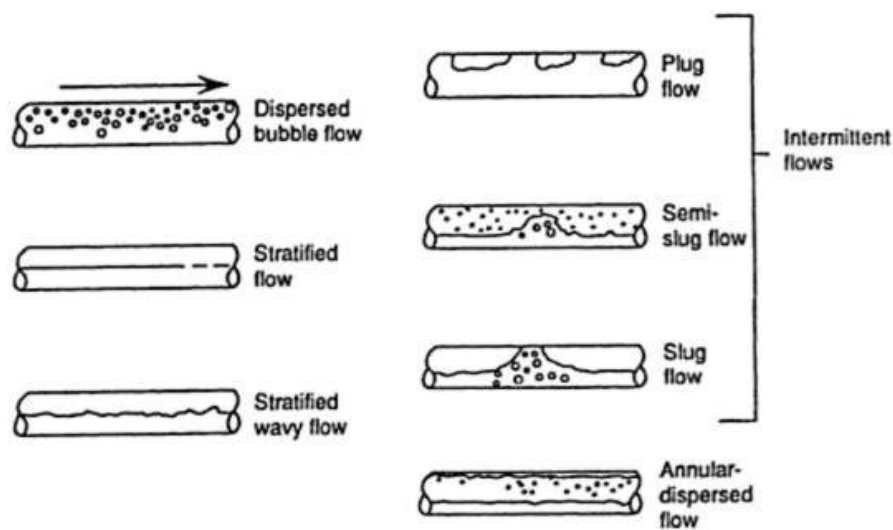


Abbildung 2.8: Ausbildungsformen einer horizontalen 2-phasigen (Luft und Wasser) Rohrströmung [17]

2.2.3 Einfluss der Strömung auf die Abtragsrate

Im Abschnitt 2.2.1 wurde bereits darauf hingewiesen, dass die Abtragsrate durch die strömungsdynamischen Faktoren Geschwindigkeit, Scherkräfte, Turbulenzen und von den Massentransferkoeffizienten beeinflusst wird. Bei der Erdöl- und Erdgasförderung treten in der Praxis Multiphasenströmungen auf. Durch die Verteilung der Phasen (Wasser, Öl, Feststoffe, etc.) hat das Strömungsmuster einen erheblichen Einfluss auf die Korrosion. Öl kann beispielsweise die Benetzung der Stahloberfläche verhindern, und andererseits besitzen bestimmte Bestandteile von Rohöl eine inhibierende Wirkung. Bei Wassergehalten über 30-40 wt% wird die Korrosionsrate signifikant erhöht. Dies führte zur Daumenregel den Wassergehalt in Ölleitungen auf unter 30 wt-% zu reduzieren. Je nach Strömungsform können in Leitungsrohren unterschiedliche Korrosionsraten auftreten. Im Falle von stratified flow sind auch Unterschiede bei der Rohrober- und unterseite möglich [6,20,21].

Unebenheiten in der Stahloberfläche verursachen in strömenden Medien Mikroturbulenzen, und damit lokal zu hohen Strömungsintensitäten und Druckfluktuationen, wie in Abbildung 2.9 schematisch dargestellt. Die Wirbel wandern mit der Strömung entlang der Oberfläche und üben enorme Druck- und Scherkräfte auf die Oberfläche aus. In Bereichen wo die Schicht mechanisch geschwächt ist bzw. unter besonders hohen Eigenspannungen steht, kann dadurch der Abtrag initiiert werden und voranschreiten [22,23].

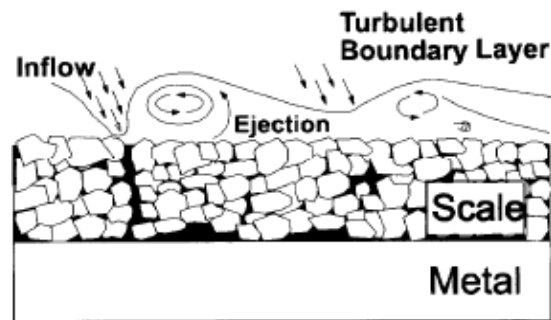


Abbildung 2.9: Schichtzerstörung durch Mikroturbulenzen [23]

Die Strömungsgeschwindigkeit ist auch für das Verhältnis von Korrosions- und Erosionsmechanismus mitbestimmend. Unter Erosion versteht man die mechanische Entfernung von Material, zum Beispiel durch Auftreffen von Partikeln oder Tropfen, Korrosion ist der Materialabtrag durch chemische Reaktionen. Treten beide Mechanismen gemeinsam auf spricht man von Erosionskorrosion [24]. Die Verschiebung von überwiegend Korrosion hin zu Erosion mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit ist in Abbildung 2.10 dargestellt. In Fall a ist das Medium in Ruhe, durch Bildung einer Schutzschicht stagniert der Verlauf der Korrosionsrate. Ein linearer Anstieg wie in Fall b stellt sich bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten ein, wenn der Stoffübergang und das Schichtwachstum im Gleichgewicht sind. Über der kritischen Strömungsgeschwindigkeit wird die Schicht kontinuierlich geschädigt und entfernt, kann jedoch teilweise nachgebildet werden wie in Fall c. Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten in Fall d wird die mechanische Schädigung durch Kavitationserosion und Tröpfchen dominant, hohe Abtragsraten sind die Folge. Korrosionsmechanismen spielen hier nur mehr eine untergeordnete Rolle [20].

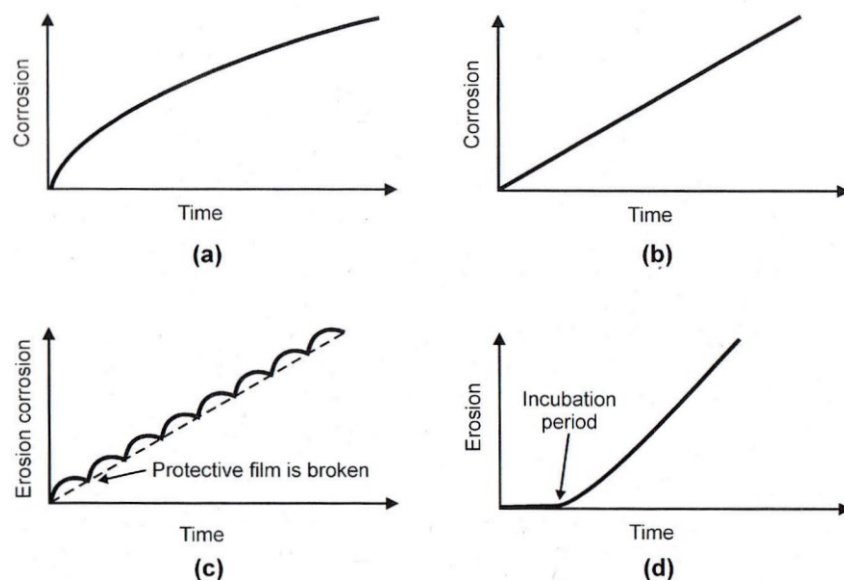


Abbildung 2.10: Zeitlicher Verlauf von Korrosion bzw. Erosion unter verschiedenen Strömungsverhältnissen.

- a) Ruhendes Medium,
- b) niedrige Strömungsgeschwindigkeit,
- c) über der kritischen Strömungsgeschwindigkeit,
- d) hohe Strömungsgeschwindigkeit [20]

2.3 Einfluss von Sand auf die Abtragsrate

2.3.1 Grundlagen der Erosion

Erosion ist die mechanische Materialschädigung, welche durch Teilchen in einem Fluid, zum Beispiel durch Partikel oder Tropfen, hervorgerufen wird. Feste Partikel verursachen einen erosiven Materialabtrag durch Verformungs- und Ausbruchmechanismen im mikromechanischen Maßstab. Bei duktilen Materialien erzeugen aufschlagende Partikel eine lokale plastische Verformung wobei die Spannungen die Versagensgrenze des Werkstoffes überschreiten können. Spröde Materialien erleiden dagegen Ausbrüche und Abplatzungen kleinster Teilchen als Folge der Bildung von Rissnetzwerken. Die Materialschädigung nimmt mit steigender Partikelgröße zu, erreicht aber bei 150–300 μm ihr Maximum [24,25].

Ein wesentlicher Einfluss auf die Abtragsrate wurde ursprünglich der Materialhärte zugeschrieben, und es galt als gesichert, dass der Widerstand gegen einen erosiven Angriff mit steigender Materialhärte zunimmt. Während dies für andere Verschleißarten wie

Abrasion gültig ist, trifft diese Daumenregel für Erosion nicht zu. Untersuchungen an Stahl, Aluminium und Nickel-Legierungen verschiedener mechanischer Eigenschaften zeigten einen geringen Einfluss der Materialhärte. Eine höhere Härte und gleichzeitig geringere Duktilität kann sogar zu erhöhten Abtragsraten führen. An rostfreiem Stahl L304 wurde im gewalzten Zustand eine höhere Abtragsrate ermittelt als im Geglühten, wie in Abbildung 2.11 zu sehen ist [25,26].

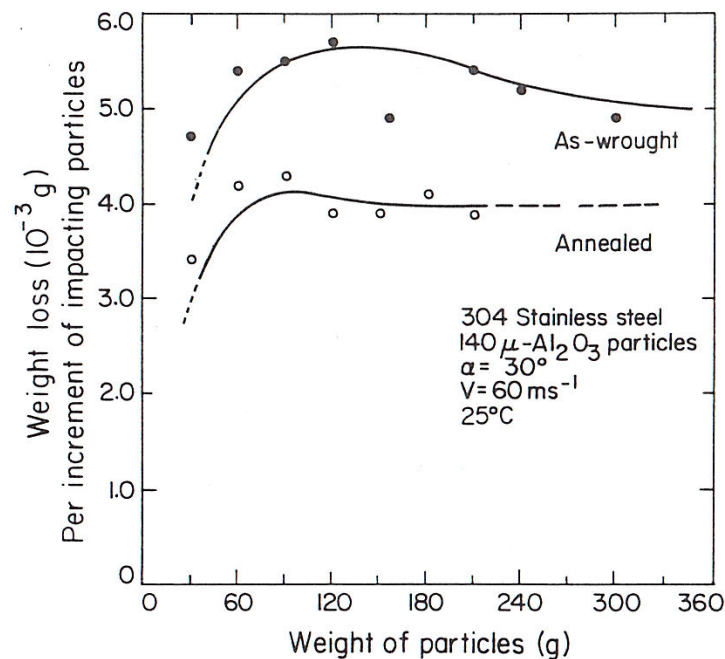


Abbildung 2.11: Abtragsrate an rostfreiem Stahl, Type 304, gewalzter Zustand und geglüht [25]

2.3.2 Erosionsmechanismus

Das erste analytische Modell zur Berechnung der Erosion von duktilen Materialien wurde von Finnie [27] erstellt. Danach wurden weitere Modelle entwickelt, unter anderem von Bitter [28] und Tilly [29]. Jedoch ermöglichte erst die Einführung der Rasterelektronenmikroskopie eine detaillierte Beobachtung erodierter Oberflächen und trug zum Verständnis des Erosionsmechanismus bei. Entgegen der früheren Annahme, dass jedes auftreffende Partikel kleinste Späne aus der Metalloberfläche schneidet, konnte gezeigt werden, dass der Mechanismus aus der Folge von Mikroextrusion, Weiterverformung und Bruch besteht. In Versuchen wurde stufenweise die Menge der Partikel um genau 60 g erhöht und die entsprechenden Abtragsraten ermittelt. Es zeigte sich dass das erste Partikelpaket erheblich weniger Abtrag verursachte als die folgenden, der Materialverlust

setzt also nicht sofort ein wie Abbildung 2.12 verdeutlicht. Ab einer gewissen Partikelmenge bleibt dann die Erosionsrate konstant [25,30].

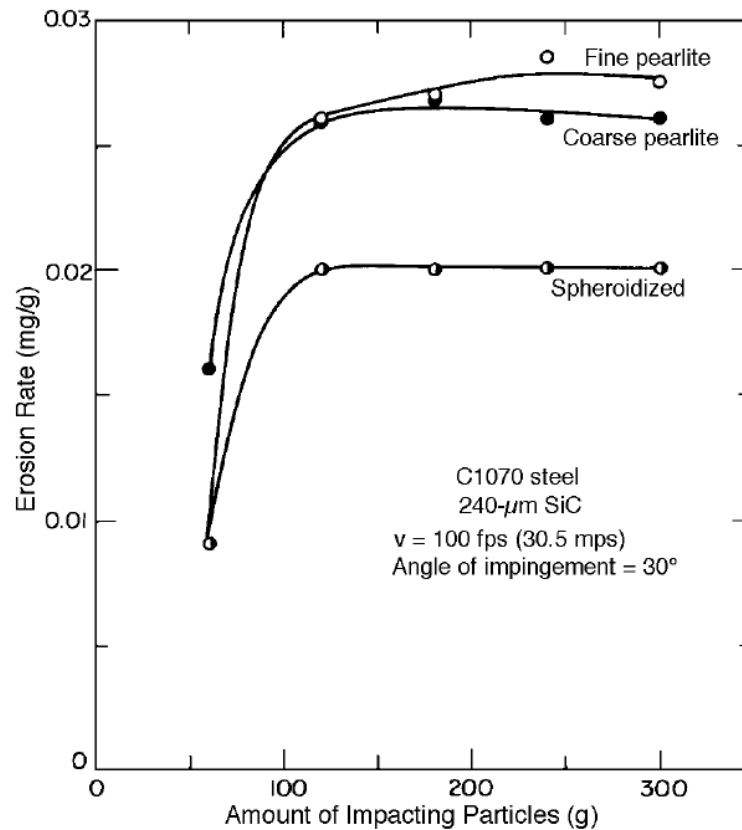


Abbildung 2.12: Erosionsrate in Abhängigkeit von der Partikelmenge [25]

Platelet Mechanismus:

Die Grundlage des Mechanismus ist Verformung und Verdrängung durch Partikel unter allen Auftreffwinkeln. In Abbildung 2.13 ist die Abfolge der verschiedenen Stufen skizziert. Beim Aufschlag von Partikeln auf die Oberfläche im Ausgangszustand werden durch Materialverdrängung Krater gebildet und gleichzeitig Lippen ausgeformt. Die nachfolgenden auftreffenden Partikel verformen die Lippen, wie dargestellt, weiter. Die so geformten Plättchen können dabei auch abgetrennt werden, und Materialverlust setzt ein. Abbildung 2.14 zeigt die sogenannten platelets an weichgeglühtem Reinaluminium. Dabei ist zu bemerken, dass die kristallographische Struktur für die Form der Plateletausbildung unwesentlich ist. An verschiedenen Aluminiumlegierungen und rostfreiem Stahl bei unterschiedlichen Wärmebehandlungen wurden ähnlich geformte Platelets gefunden wie beim Reinaluminium mit kubisch-flächenzentrierter Kristallstruktur, welches viele Gleitsysteme anbietet [25].

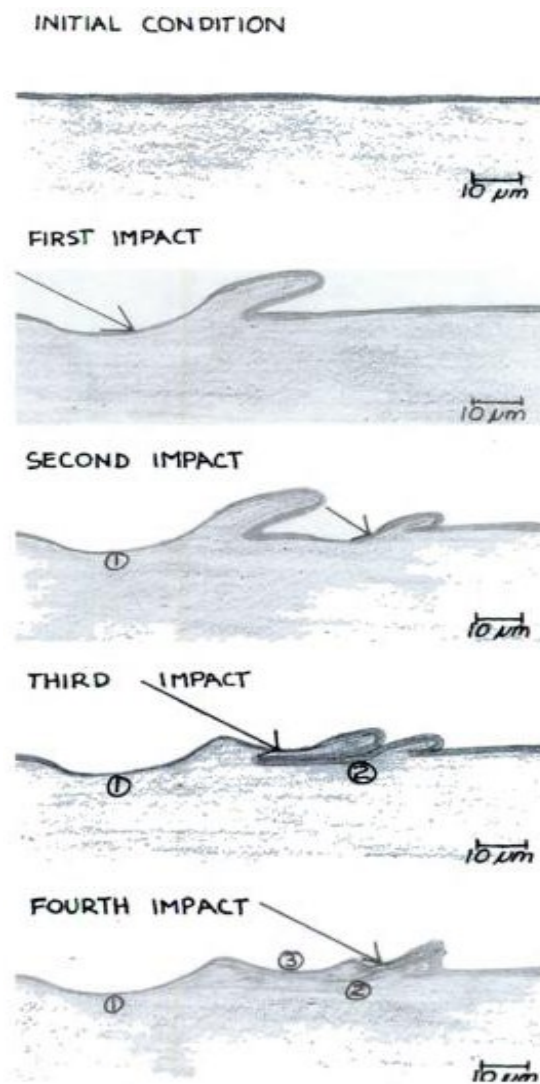


Abbildung 2.13: Schrittweiser Ablauf des platelet Erosionsmechanismus [25]



Abbildung 2.14: Platelets auf Reinaluminium 1100 (weichgeglüht), Auftreffgeschwindigkeit 62 m/s unterer 60° [25]

Das erodierte Material wird durch die Verformung in Oberflächennähe verfestigt. Anlasseffekte durch die höhere Temperatur führen jedoch zu verringerter Härte direkt an der Oberfläche. Der Härteverlauf von erodiertem Aluminium sowie die 3 Bereiche unter einer erodierten Oberfläche sind in Abbildung 2.15 dargestellt. Im Anfangsstadium des Erosionsprozesses werden platelets geformt und die Zone direkt an der Oberfläche erwärmt, parallel dazu reicht die kinetische Energie der Partikel aus, um das Material in der Schicht darunter zu härten. Die gehärtete Zone wirkt für die weiteren auftreffenden Partikel wie ein Amboss, erhöht damit deren Wirkung und die Abtragsrate erreicht ihr Maximum (Gleichgewichtszustand, Abbildung 2.12) [25].

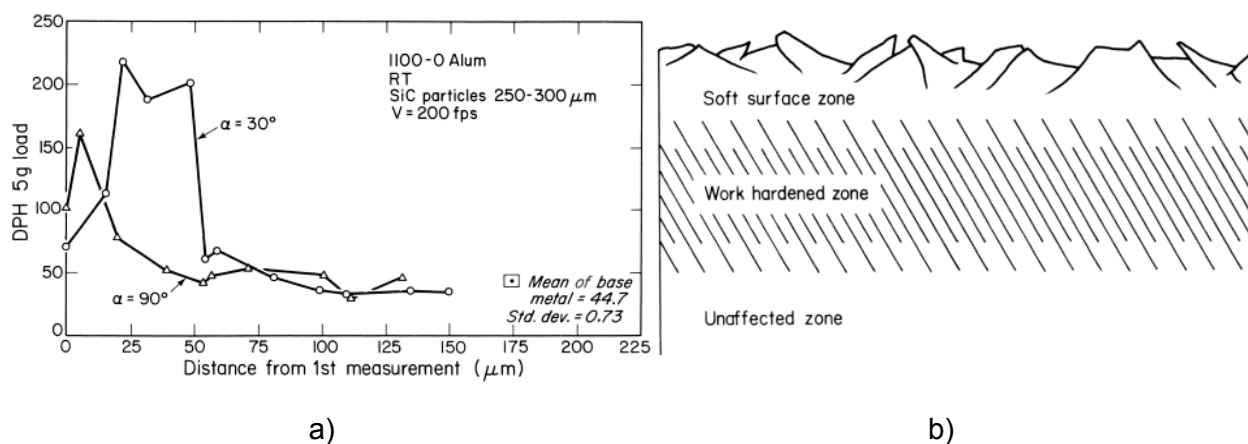


Abbildung 2.15: a) Härteverlauf im Querschnitt von erodiertem Aluminium 1100 (weichgeglüht), b) Schema der oberflächennahen Zonen im Querschnitt [25]

2.3.3 Kombination von erosivem und korrosivem Abtrag

Das Verhältnis von Erosion und Korrosion an einer Oberfläche hat Einfluss auf die Art der Schädigung. Die Erscheinungsformen von Erosionskorrosion sind in Abbildung 2.16 gezeigt. Die Steigerung der Erosionsrate ist gegenläufig zur Korrosionsrate aufgetragen, wodurch sich 4 Kategorien unterscheiden lassen [31]:

- **Reine Korrosion:** Der Erosionsangriff ist gegenüber des Korrosionsangriffes unbedeutend, und auf die Erosion der Deckschicht beschränkt. Die Schicht wächst diffusionsgesteuert weiter.
- **Korrosion, durch Erosion beschleunigt:** Diese Kategorie wird in 3 Typen unterteilt:

Typ I: Die kinetische Energie der auftreffenden Partikel wird in der Deckschicht aufgenommen. Die plastische Verformung ist auf die oberen Regionen der Schicht begrenzt und der Übergang Metall-Deckschicht bleibt unbeeinträchtigt. Während die Schicht mit konstanter Abtragsrate durch Erosion nur oberflächlich angegriffen wird, wächst diese diffusionsgesteuert weiter. Erosion und Korrosion befinden sich im Gleichgewicht.

Typ II: Das Schichtwachstum durch Korrosion wird durch die auftreffenden Partikel so beeinflusst, dass die Deckschicht eine größere Dicke erlangt als ohne Erosion. Vermutlich geht dieser Effekt auf veränderte Bedingungen für die Diffusion, und dadurch beschleunigten Stofftransport, in der Deckschicht zurück.

Typ III: Durch Erosion tritt örtliches Abplatzen (spalling) der, oftmals spröden, Deckschicht auf, und führt zu erhöhten Korrosionsraten. Die Ausdehnung der lokalen Schädigung entspricht zuerst etwa der Größe des Erosionspartikels, weitere auftreffende Partikel können jedoch das Wachstum fördern. Bei dieser Schädigungsform spielen auch die bereits erwähnten Eigenspannungen in der Schicht eine große Rolle.

- **Erosion, durch Korrosion beschleunigt:** Bei diesem Mechanismus überwiegt der Erosionsangriff. Die langsam wachsende Deckschicht ist dünn und absorbiert die kinetische Energie der auftreffenden Partikel nicht vollständig. Plastische Verformung der Schicht, sowie des darunterliegenden Grundmaterials ist möglich, sodass Erosionspartikel in der Oberfläche stecken bleiben können.
- **Reine Erosion:** Es liegt kein aggressives Medium vor, wodurch der Materialverlust ausschließlich nach den Erosionsmechanismen abläuft.

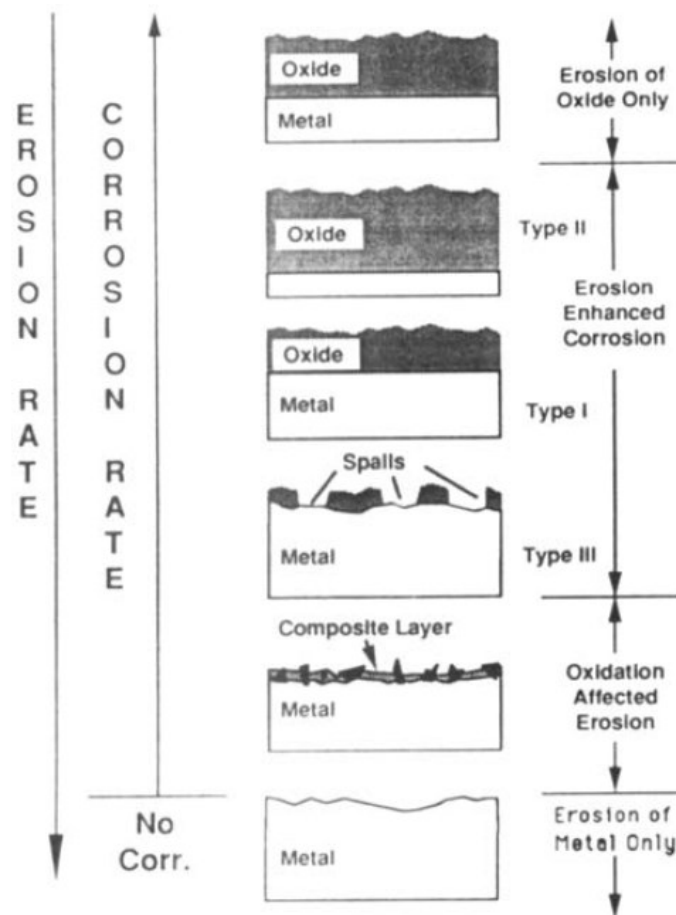


Abbildung 2.16: Erosionskorrosion als Funktion von der Erosions- bzw. Oxidationsrate [31]

2.4 Einfluss vom Auftreffwinkel auf die Abtragsrate

Ohne Beisein von Feststoffpartikeln spielt der Auftreffwinkel nur eine untergeordnete Rolle. In einer Versuchsreihe mit der Stahlsorte J55 und der Auftreffgeschwindigkeit von 20 m/s bei den Auftreffwinkeln 30, 60 und 90° in der Jet Impingementzelle konnte Vogl [32] keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen Abtragsrate und Winkel nachweisen.

Im Hinblick auf den erosiven Abtrag durch feste Partikel bei variierenden Auftreffwinkeln sind zuerst die mechanischen Werkstoffeigenschaften entscheidend. Duktile Materialien werden vorwiegend durch scherende Beanspruchung, spröde hingegen durch Absplittern und Ausbrechen geschädigt. Wie in Abbildung 2.17 ersichtlich nimmt der Abtrag bei duktilen Materialien mit steiler werdendem Winkel ab und geht bei senkrechtem Aufprall gegen Null, da das Material nur plastisch verformt wird. Das Maximum des Angriffs wird zwischen 20° und 30° erreicht. Bei sprödem Material sind die Verhältnisse umgekehrt. Der maximale

Abtrag wird unter 90° erreicht, während Partikel unter flachem Aufprallwinkel abprallen und weniger Abtrag erfolgt [24].

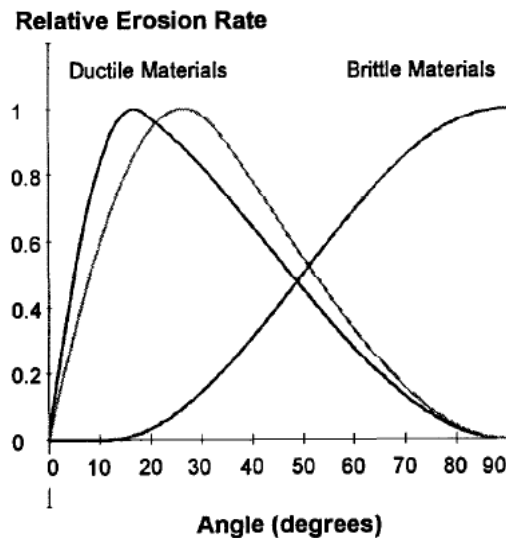


Abbildung 2.17: Erosionsrate in Abhängigkeit vom Auftreffwinkel für duktile und spröde Materialien [24]

2.5 Einfluss von Schweißungen auf die Abtragsrate

2.5.1 Äußere Einflüsse auf die Abtragsrate an Schweißungen

Bauteile mit Schweißungen weisen aufgrund der Inhomogenität im Gefüge eine besondere Korrosionsanfälligkeit auf. Der bevorzugte Angriff des Schweißgutes bzw. der Wärmeeinflusszone wird zum Teil auf galvanische Effekte zurückgeführt. Entgegen der langjährigen Annahme, dass die Abtragsrate an Schweißungen hauptsächlich von der chemischen Zusammensetzung des Schweißgutes abhängig wäre, sind auch weitere Faktoren wie die Umgebungsbedingungen (Strömung, Temperatur, Leitfähigkeit des Mediums, Strömungszustand etc.), sowie die Ausführung der Schweißnaht für deren Korrosionsanfälligkeit von Bedeutung. Viele der Parameter stehen miteinander in Wechselbeziehungen weshalb die einzelnen Einflüsse zum Teil schwer feststellbar sind. Zusätzlich zu den allgemein gültigen Strömungseinflüssen (siehe Abschnitt 2.2.3) treten an Störstellen wie Schweißnähte, bedingt durch die turbulente Strömung, erhöhte Scherkräfte auf. Schutzschichten, wie auch Korrosionsinhibitoren können dadurch eher entfernt werden und deren Schutzwirkung geht verloren. Die Folge ist eine lokal erhöhte Korrosionsrate an

der Schweißung. Wie in Abbildung 2.18 verdeutlicht wird die Korrosion noch verstärkt sobald die Schweißnaht angegriffen ist. Die Strömungsverhältnisse an einer modellhaften Schweißnaht wurden mittels computational fluid dynamic (CFD) Simulation, wie in Abbildung 2.19 gezeigt, berechnet. Die Strömungsgeschwindigkeit ist an der Schweißnaht gegenüber der Hauptströmung um 50 % erhöht [34,35,36].

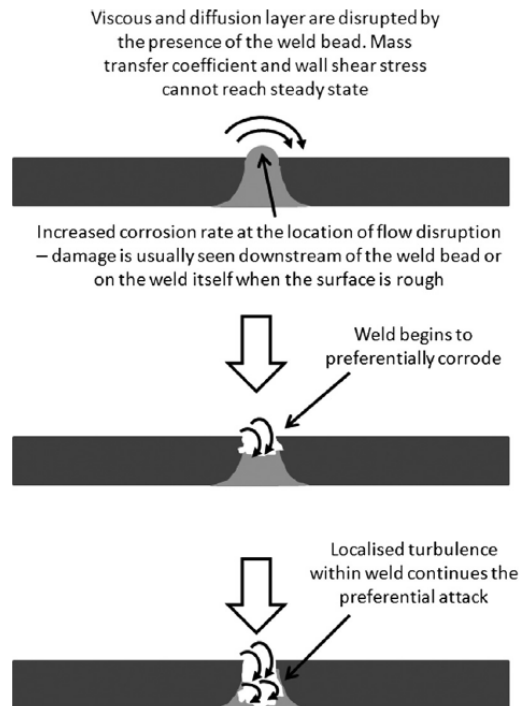


Abbildung 2.18: Lokalisierter Angriff einer Schweißnaht durch Diskontinuität der Strömung [34]

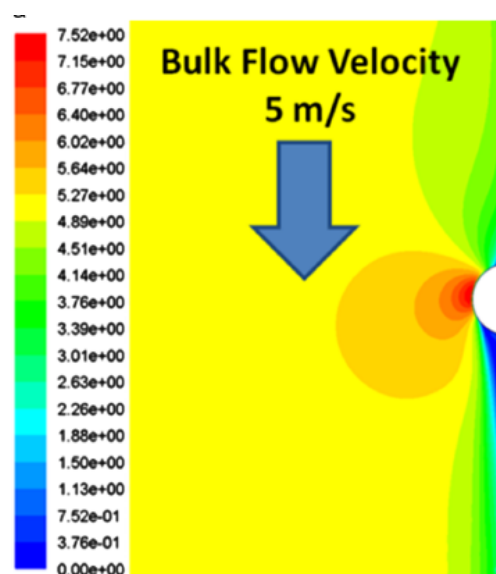


Abbildung 2.19: Geschwindigkeitsprofil einer Strömung über eine Schweißnaht (4 mm Radius), Strömungsgeschwindigkeit 5 m/s [34]

2.5.2 Einflüsse auf die Abtragsrate durch den Aufbau der Schweißung

Die Schweißbarkeit von Kohlenstoffstählen hängt größtenteils vom Kohlenstoff- und Mangangehalt, sowie von Verunreinigungen ab. Stähle mit Kohlenstoffgehalten von unter 0,15 % sind nicht härtend und zeichnen sich durch beste Schweißbarkeit aus. Im Bereich zwischen 0,15 und 0,30 %C besteht ebenfalls gute Schweißbarkeit. Da bei diesen Gehalten eine Härtung möglich ist, können Maßnahmen wie Vorwärmen erforderlich sein. Verwendung finden diese Stähle überwiegend in der Baustahlblech- und Rohrherstellung [35].

Die Wärmeeinbringung beim Schweißprozess erzeugt um die Schweißung ein Temperaturfeld. Dementsprechend ist der Werkstoff durch die Erwärmung und Abkühlung Gefügeumwandlungen unterworfen. Die Temperaturverteilung sowie die Ausbildung der Wärmeeinflusszone werden vor allem durch die jeweilige Schweißtechnologie bestimmt, für Details sei hier auf einschlägige Literatur verwiesen [37].

Abbildung 2.20 zeigt schematisch die verschiedenen Gefügeausbildungen in der Wärmeeinflusszone, sowie deren Zuordnung zu zugehörigen Bereichen im metastabilen Eisen-Kohlenstoff-Diagramm. An den Körnern des Grundwerkstoffes setzt die gerichtete Erstarrung des Schweißgutes ein. Dabei bildet sich ein zelluläres, bzw. mit zunehmender konstitutioneller Unterkühlung dendritisches Wachstum aus. Vor der Erstarrungsfront werden niedrigschmelzende Phasen ausgeschieden welche sich je nach Nahtgeometrie in der Nahtmitte oder auf der Nahtoberseite ansammeln. Dendritisches Gefüge weist zusätzlich auch Mikroseigerungen zwischen den Dendritenarmen auf. Der Grundwerkstoff der unmittelbar an die Schweißnaht angrenzt (Zone 1) wird entsprechend dem Erstarrungsintervall zwischen der Liquidus- und Solidustemperatur teilweise aufgeschmolzen. Wegen der kurzen Wärmeeinbringung und Abkühlzeit ist die Diffusion stark eingeschränkt, wodurch auch in dieser Zone Seigerungen auftreten. Im höheren Temperaturbereich des Austenitgebietes (Zone 2) bildet sich ein äußerst grobkörniges Gefüge (Überhitzungs- oder Grobkornzone). Zudem wird die Bildung von Zwischenstufengefüge und Martensit begünstigt, was mit einer Härtesteigerung des Gefüges verbunden ist. Im unteren Temperaturbereich des Austenitgebietes (Zone 3) ist das Austenitkornwachstum gehemmt und das Gefüge bleibt feinkörnig. In Zone 4 entsteht aus dem Perlit gemäß der eutektoiden Umwandlung Austenit mit einer Kohlenstoffkonzentration von 0,8 %. Bei rascher Abkühlung besteht daher die Gefahr der Versprödung durch die Bildung von Korngrenzenmartensit. In weiterer Entfernung von der Schweißnaht findet keine Gefügeumwandlung mehr statt. Abhängig von der Stahlsorte kann es zu Homogenisierung, oder Rekristallisation kommen [37,38].

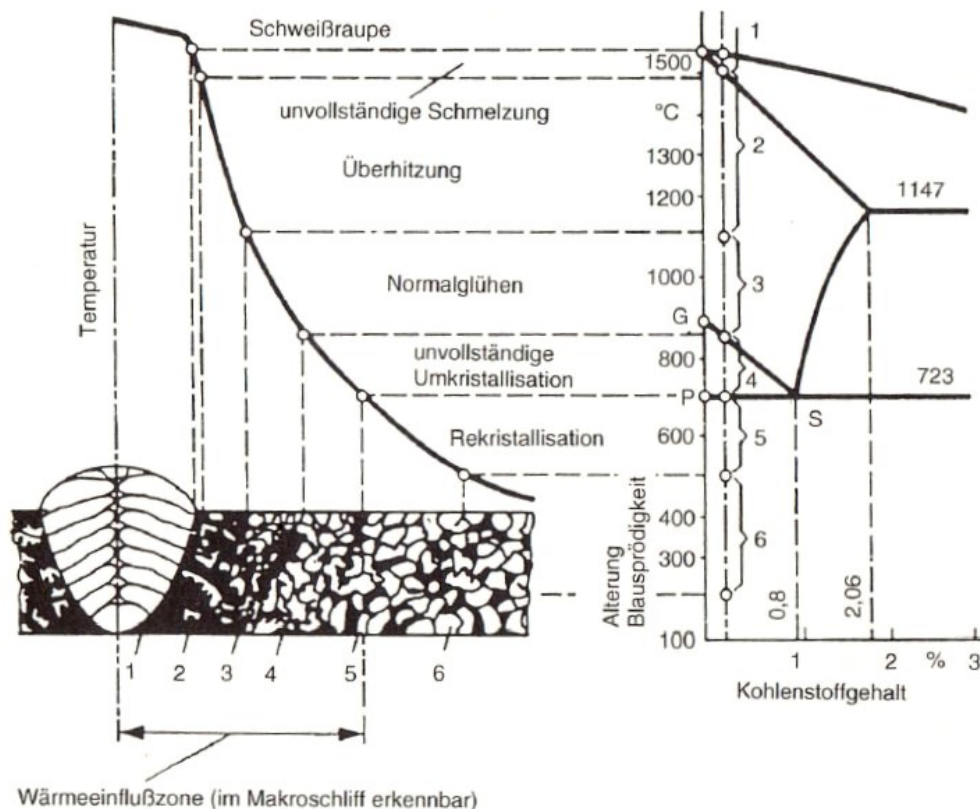


Abbildung 2.20: Gefüge in der Wärmeeinflusszone und Zuordnung der Bereiche zum metastabilen Eisen-Kohlenstoff-Diagramm, unlegierte und niedriglegierte Stähle, am Beispiel eines unlegierten Stahles mit ca. 0,2 % C [37]

Galvanische Korrosion zwischen dem Schweißgut, der Wärmeeinflusszone und dem Grundmaterial kann durch lokale Unterschiede in der Zusammensetzung und Mikrostruktur verursacht werden. Verhält sich das Schweißgut bzw. die Wärmeeinflusszone gegenüber dem Basismaterial anodisch, ist aufgrund des galvanischen Effekts mit einem höheren Materialverlust zu rechnen. Ein niedriges Verhältnis von Anoden- zu Kathodenfläche begünstigt die anodische Auflösung aufgrund der hohen Stromdichte in der Anode. Da die Schweißnaht im Allgemeinen verglichen mit dem geschweißten Bauteil eine weitaus kleinere Fläche besitzt wird dann ihre Auflösung beschleunigt. Auch können speziell in der Wärmeeinflusszone durch Ausscheidungen und Härtephasen lokal kleinste galvanische Zellen entstehen. Erreicht man beim Schweißgut durch Legierung (mit Nickel, Chrom, Molybdän, etc.) kathodisches Verhalten, kann die Korrosion der Schweißung verhindert werden. Gefährlich ist jedoch Überlegierung des Schweißgutes, da es dann zu einem verstärkten Angriff in der Wärmeeinflusszone kommt [33,35].

Voraussetzung für die Bildung eines galvanischen Elementes ist ein leitfähiger Elektrolyt, d.h. bei geringer Leitfähigkeit beschränkt sich der Angriff auf die Eigenkorrosion des jeweiligen Materials. Es ist bekannt dass beispielsweise die materialeigene Korrosionsrate von Stählen mit Nickel unter dem Einfluss von Öl/Wassergemischen mit CO₂ über jener von unlegierten Kohlenstoffstählen liegt. Eine edlere Zusammensetzung des Schweißgutes verglichen mit dem Grundmaterial bedeutet also nicht unbedingt dass die Schweißung geschützt ist. Aus diesem Grund ist bei unlegierten Stählen ein Schweißmaterial mit einer Zusammensetzung ähnlich der des Grundmaterials zu empfehlen [33].

2.6 Inhibierung von CO₂-Korrosion in Strömungen

2.6.1 Klassifizierung und Wirkungsweise von Inhibitoren

Der Einsatz von Korrosionsinhibitoren spielt in der öl- und gasproduzierenden Industrie eine wichtige Rolle und ist äußerst vielfältig. Per Definition ist ein Inhibitor eine chemische Substanz, welche in niedriger Konzentration dem System zugegeben die Korrosionsrate senkt. Möglich ist eine kontinuierliche oder periodische Injektion, in Konzentrationen von etwa 15 bis 50 ppm bezogen auf die gesamte Flüssigkeitsmenge. Die Wirksamkeit eines Inhibitors wird mittels der inhibitor efficiency laut Gleichung (2.7) ausgedrückt und stellt die Korrosionsrate mit und ohne Inhibitor ins Verhältnis. Um die Wirksamkeit eines Inhibitors aufrecht zu halten muss stets eine bestimmte minimale Konzentration im Medium vorhanden sein [6,39].

$$\text{Inhibitor efficiency} = \frac{CR_{\text{uninhibited}} - CR_{\text{inhibited}}}{CR_{\text{uninhibited}}} \quad (2.7)$$

Kommerziell erhältliche Inhibitoren sind in den meisten Fällen eine Mischung von einem oder mehreren korrosionshemmenden Wirkstoffen und Additiven (Lösungsmittel, Tenside, Sauerstoffbinder usw.) Zusätzlich zur Korrosionshemmung sind auch Eigenschaften wie Toxizität, Verfügbarkeit und Kosten zu erwägen. Eine Schwierigkeit bei der Verwendung von Inhibitoren besteht darin, dass seitens der Hersteller kaum Informationen bezüglich der chemischen Zusammensetzung und Wirkungsweise zugänglich gemacht werden [6,39,40].

Die Schutzwirkung von Inhibitoren beruht im Wesentlichen auf folgenden Faktoren [40]:

- Beeinflussung der Anoden- und Kathodenreaktion
- Behinderung der Bewegung bzw. Diffusion von Ionen zur Metalloberfläche
- Erhöhung des elektrischen Widerstandes an der Metalloberfläche

Entsprechend ihrer jeweiligen Wirkungsweise werden die Inhibitoren in passivierende (anodische), kathodische, schichtbildende (organische), flüchtige und Abscheidungs-inhibitoren eingeteilt. In der öl- und gasproduzierenden Industrie hat die Gruppe der schichtbildenden Inhibitoren die größte Bedeutung erlangt. Die weiteren Ausführungen werden sich daher auf diese Gruppe beschränken [40].

Die Anlagerung von Inhibitormolekülen an eine Metalloberfläche geschieht durch Adsorption in der Metall-Medium-Grenzschicht. Diese Grenzschicht kann vereinfacht mit einem Modell, der elektrochemischen Doppelschicht (siehe Abbildung 2.21), dargestellt werden. Ladungen an der Metalloberfläche, die durch Überschuss oder Mangel an freien Elektronen verursacht werden, stellen die erste Schicht dar. Im Bild stehen die positiven Ladungen an der Metalloberfläche den negativen Ionen der Lösung, welche von einer Hydrathülle umgeben sind, gegenüber. Dieses Modell vernachlässigt die thermische Bewegung der Ionen und nimmt eine starre Anordnung der Ionen an der Metalloberfläche an. Das Verhalten von Inhibitormolekülen ist vergleichbar mit jenem der negativen Ionen [39,41].

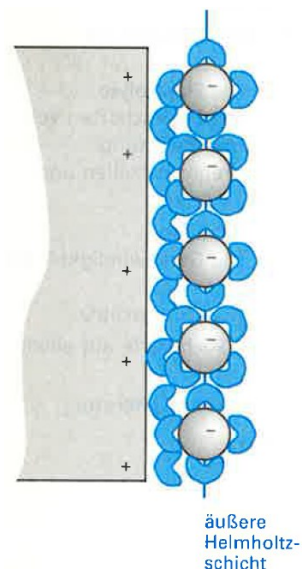


Abbildung 2.21: Schema der elektrochemischen Doppelschicht [42]

In der Öl- und Gasproduktion verwendete Inhibitoren enthalten meist Amine, Amide oder Imidazoline, deren chemische Grundstrukturen in Abbildung 2.22 dargestellt sind. Neben den

schichtbildenden Eigenschaften werden oft auch andere Aufgaben erfüllt. Beispielsweise sind Amine in der Lage Kohlensäure und Schwefelwasserstoffe in wässriger Phase zu neutralisieren. Um günstige Faktoren zu kombinieren werden daher nicht selten verschiedene Inhibitorstrukturen miteinander angewandt [40,43].

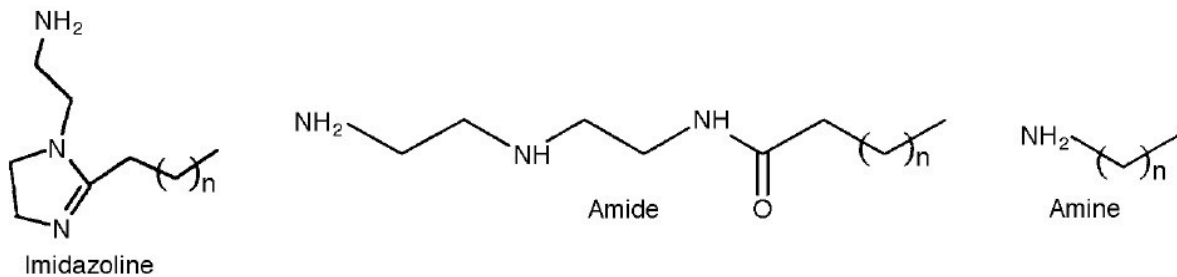


Abbildung 2.22: Allgemeine Strukturen von Imidazolinen, Amiden und Aminen [44]

Die Molekülstruktur begünstigt die Adsorption in der Metall-Flüssig-Grenzschicht. Die Moleküle schichtbildender Inhibitoren sind in der Regel aus polaren Kopfgruppen und hydrophoben Kohlenwasserstoffketten aufgebaut. Die Wirkungsweise kann mit dem klassischen Konzept der sogenannten Sandwichtheorie entsprechend Abbildung 2.23 anschaulich gemacht werden. In der ersten Schicht adsorbieren die Kopfgruppen der Inhibitormoleküle durch die Wechselwirkung entgegengesetzter Ladungen an die Metalloberfläche. Die mittlere Schicht wird durch die Kohlenwasserstoffketten dieser Moleküle gebildet. An den Enden langer Kohlenwasserstoffketten haftet zusätzlich eine Ölschicht an. Die Stärke der Bindung an die Metalloberfläche und der Grad der Bedeckung bestimmen die Wirksamkeit des Inhibitors. Der Inhibitorfilm behindert die Anoden- und Kathodenreaktion und gleichzeitig auch den Stoffaustausch. Dies bedeutet jedoch auch, dass unbedeckte Flächen einem verstärkten, lokalen Angriff ausgesetzt sein können. Viele Inhibitoren beeinflussen vor allem die Anodenreaktion, was sich in einem Anstieg des Ruhepotentials äußert [43,45].

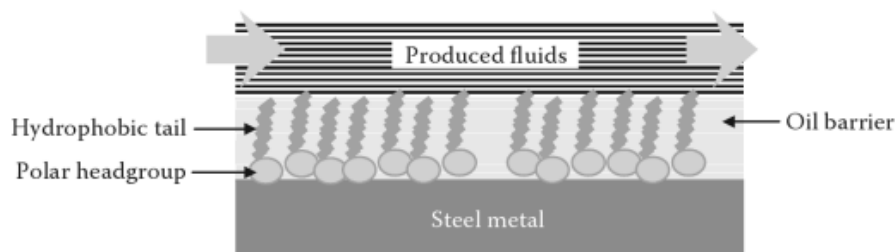


Abbildung 2.23: Wirkungsprinzip von schichtbildenden Inhibitoren [43]

Das Wirkungsprinzip von Inhibitoren an einer vorkorrodierten Metalloberfläche ist in Abbildung 2.24 schematisch dargestellt. In den Fällen a und b ist eine Pore in einer Schicht aus Korrosionsprodukten gezeigt. Inhibitor-moleküle sind am Porengrund bzw. an den Porenwänden adsorbiert, wodurch die elektrochemische Reaktionskinetik und der Massentransport behindert werden. Ein Inhibitorfilm verbessert auch die mechanischen Eigenschaften einer vorhandenen Korrosionsschicht wie in Fall c. Die Schicht wird durch Wechselwirkung mit dem Inhibitor während der Schichtbildung feinkörniger, dünner und weniger porös. In Fall d vermindert die Inhibitorschicht die Strömungsgeschwindigkeit in der Metall-Flüssig-Grenzschicht [45]. Bei Untersuchungen von Toms [46] zeigte sich eine Abnahme der von turbulenter Strömung ausgeübten mechanischen Belastung von bis zu 70 %, wenn Inhibitoren zugefügt werden.

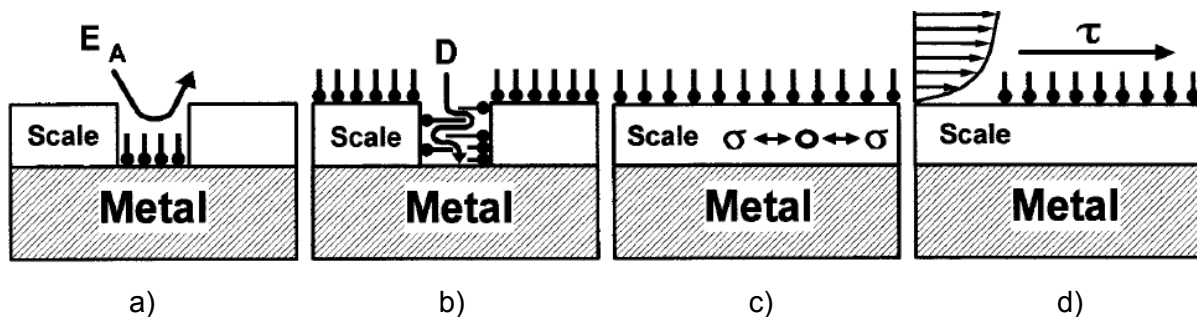


Abbildung 2.24: Wirkungsprinzip von schichtbildenden Inhibitoren: a) Behinderung der elektrochemischen Reaktionskinetik (Adsorption am Porengrund), b) Behinderung des Massentransportes (Adsorption an den Porenwänden), c) Stabilisierung der Korrosionsschicht, d) Verminderung der Strömungsintensität in der Grenzschicht [45]

Ein weiteres wichtiges Kriterium ist die Löslichkeit von Inhibitoren in Wasser bzw. in Öl. Sind in einem System sowohl Öl und Wasser vorhanden wird die Verteilung zwischen den Phasen durch den Verteilungskoeffizient $P_{O/W}$, entsprechend Gleichung (2.8) beschrieben [47].

$$P_{O/W} = \frac{[C_I]_{\text{Öl}}}{[C_I]_{\text{Wasser}}} \quad (2.8)$$

2.6.2 Einflüsse auf die Wirksamkeit von Inhibitoren

2.6.2.1 Kohlenwasserstoffkettenlänge

In verschiedenen Arbeiten wurde der Einfluss der Länge der Kohlenwasserstoffketten untersucht. Burchardt et al. [49] konnten mittels Messung der linearen Polarisationswiderstände und zyklischer Polarisation zeigen, dass die Schutzwirkung von Diaminen mit steigender Kettenlänge zunimmt. Ein sprunghafter Anstieg der Schutzrate ist bei Kettenlängen über 7 Kohlenstoffatomen zu beobachten. Man nimmt an, dass im Falle von Diaminen die Variation der Kettenlängen auch den Adsorptionsmechanismus ändert. Molekularmodellberechnungen legen nahe, dass in einem Diamin eine kurze Kohlenwasserstoffkette die Adsorption von nur einer Kopfgruppe an die Metalloberfläche zulässt. Lange Ketten dagegen ermöglichen die Adsorption beider Kopfgruppen. Dadurch wird mehr Fläche bedeckt, die Kohlenwasserstoffkette bildet eine Schlingenform. Ebenso wurde die Kettenlänge von Imidazolinen durch Jovancicevic et al. [44] untersucht. Imidazoline enthalten einen 5-gliedrigen ungesättigten Ring als Kopfgruppe, der an das Metall adsorbiert und dann planar an der Oberfläche liegt. Wie in Abbildung 2.25 zu sehen, erreichen längererkettige Imidazoline schon mit geringeren Konzentrationen vergleichbare Schutzraten wie jene mit kürzeren Ketten. Mit Kettenlängen von weniger als 12 Kohlenstoffatomen wird keine Inhibition erreicht. Ein wichtiger Schwellwert bei der Konzentration ist die minimum effective concentration (MEC). Die MEC bezeichnet jene Inhibitorkonzentration bei der die maximale Schutzrate erreicht ist. Der Zusammenhang zwischen der Länge der Kohlenwasserstoffkette und der MEC ist in Abbildung 2.26 dargestellt [44].

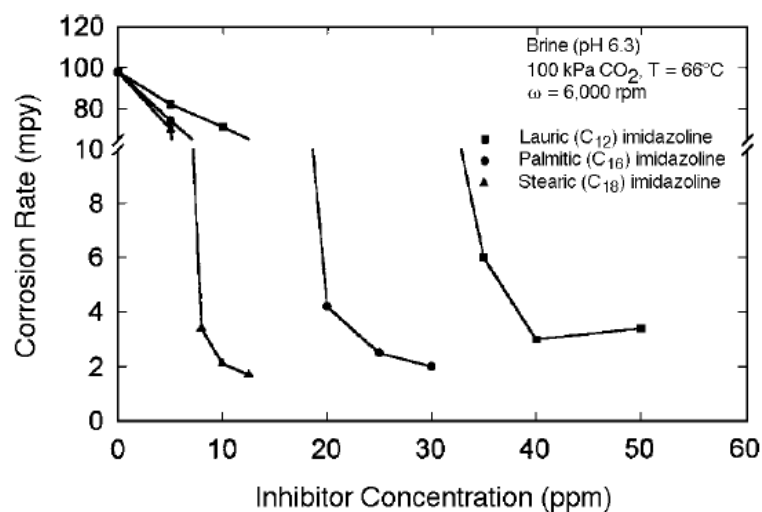


Abbildung 2.25: Korrosionsraten in Abhängigkeit von der Inhibitorkonzentration für verschiedene Längen der Kohlenwasserstoffkette [44]

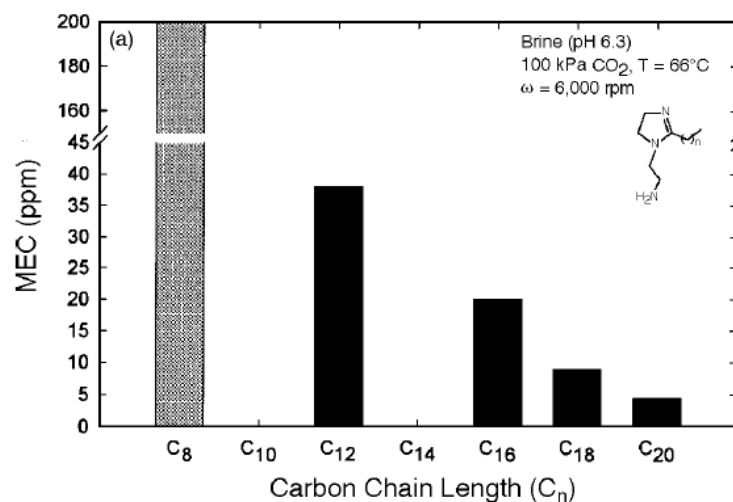


Abbildung 2.26: Minimum effective concentration (MEC) von Imidazolinen in Abhängigkeit der Kettenlänge [44]

2.6.2.2 Konzentration

Bei hinreichend hohen Inhibitorkonzentrationen formieren sich Pseudophasen, sogenannte Mizellen. Mizellen sind oft sphärische Aggregate die aus bis zu mehreren zehntausend Molekülen bestehen. In Wasser sind ihre hydrophoben Kohlenwasserstoffketten nach innen gerichtet, während die polaren Kopfgruppen die kugelförmige Hülle bilden, wie in Abbildung 2.27 dargestellt. In Öl werden dagegen inverse Mizellen, d.h. mit umgekehrter Orientierung, formiert. Die Triebkraft für die Bildung ist die Verringerung der Oberflächenspannung. Mizellen begünstigen die gleichmäßige Verteilung und die Adsorption des Inhibitors an der Metalloberfläche. Sie stehen mit freien Inhibitormolekülen im dynamischen Gleichgewicht, d.h. zwischen den Mizellen und dem Medium werden ständig Monomere ausgetauscht. Daher dienen Mizellen nahe der Stahloberfläche als Reservoirs für freie Inhibitormoleküle die adsorbiert werden können. Die Konzentration, bei der die Mizellenbildung einsetzt, nennt man die critical micelle concentration (CMC). Die CMC ist jedoch von der Lösung abhängig. Dougherty [53] zeigte beispielsweise in Versuchen mit einem imidazolinbasierten Inhibitor, dass die Korrosionsrate an niedriglegiertem Stahl drastisch gesenkt wird (nahezu 100 %), sobald die CMC überschritten wird. Die CMC wurde mittels Messung der Oberflächenspannung ermittelt.

Wird in einem Öl-/ Wassergemisch die Inhibitorkonzentration erhöht, beginnt die Mizellenformation in jener Phase mit der niedrigeren CMC. Bei weiterer Konzentrationssteigerung werden die zusätzlichen Moleküle in bestehende Mizellen eingebunden oder sie bilden neue. Die zusammengesetzte Konzentration (aus Mizellen und

2.6.2.3 Temperatur

Das Löslichkeitsverhalten von Inhibitoren und die Mizellenbildung werden von der Temperatur, wie in Abbildung 2.29 gezeigt, beeinflusst. Der Kraffttempunkt (oder Kraffttemperatur) ist jene Temperatur bei deren Überschreitung die Löslichkeit für Inhibitormoleküle in einem Medium, infolge der Formierung von Mizellen, sprunghaft ansteigt. Unter der Kraffttemperatur werden keine Mizellen gebildet. Viele der eingesetzten Inhibitorsubstanzen haben Kraffttemperaturen über 20°C, dieser Faktor wird aber von den Anwendern kaum beachtet [47,48].

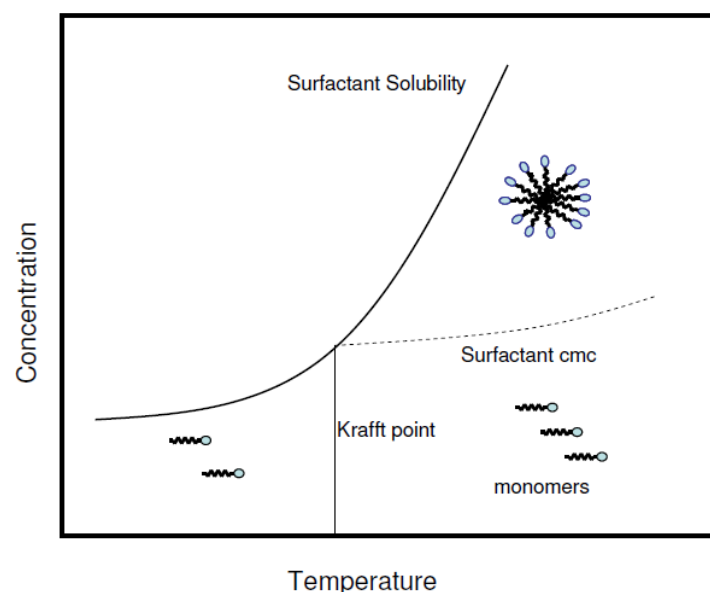


Abbildung 2.29: Löslichkeitsverhalten von Inhibitoren in Abhängigkeit von der Temperatur [47]

2.6.2.4 Strömung

Es ist bekannt dass die Wirksamkeit von Inhibitoren in strömenden Medien von der Strömungsstärke abhängt. Bei Überschreitung des kritischen Wertes tritt strömungsinduzierte lokale Korrosion (FILC) ein. Inhibitoren verlieren ihre Wirkung und die Korrosionsrate steigt drastisch an, wie in Abbildung 2.30 gezeigt. Eine höhere Inhibitorkonzentration führt zu einer höheren kritischen Strömungsgeschwindigkeit, wodurch die Schutzwirkung verbessert wird. Untersuchungen an modernen Inhibitoren zeigten jedoch, dass die Kraft die nötig ist, um adsorbierte Inhibitormoleküle von einer Stahloberfläche zu entfernen, die Wandscherkräfte in einer turbulenten Rohrströmung um mehr als das Dreifache übersteigt. Das bedeutet dass auch eine starke Strömung alleine nicht ausreicht eine vorhandene Inhibitorschicht zu zerstören [45,52].

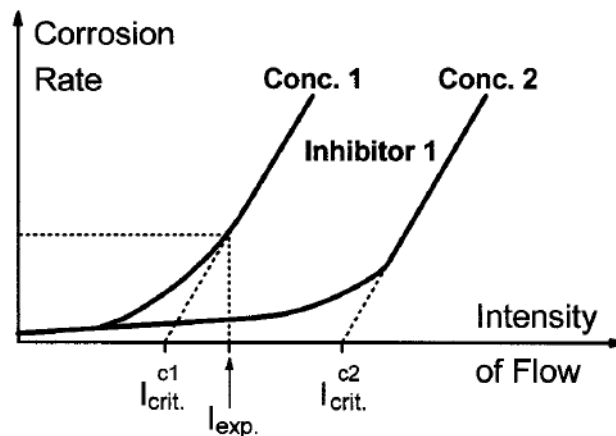


Abbildung 2.30: Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Wirksamkeit von Inhibitoren [45]

Im Falle von öllöslichen (und wasserdispensiblen) Inhibitoren wird sogar eine gewisse Strömung benötigt um Inhibitormoleküle in die Wasserphase zu befördern. Wasserlösliche (und öldispersible) Inhibitoren dagegen funktionieren auch ohne Strömung [53].

2.6.2.5 Sand

Die Gründe für den Massenverlust als Folge der Kombination von Korrosion und Erosion wurden weiter oben erörtert. Jegliche Art von Festpartikeln, welche im strömenden Medium mitgeführt werden, üben Scherkräfte auf die Rohrwand aus, wodurch bestehende Schichten beschädigt werden können [54].

Das Vorhandensein von Sand in Multiphasenströmungen erschwert den erfolgreichen Einsatz von Inhibitoren zusätzlich. Die Inhibitormoleküle können an sämtlichen Oberflächen adsorbiert werden, das schließt neben den zu schützenden Oberflächen auch Feststoffpartikel wie Sand oder Korrosionsprodukte ein. Insbesondere feine Partikel wie Schlamm können somit beträchtliche Inhibitormengen aufzehren. Möglicherweise liegt dann die übrige freie Inhibitorkonzentration unter der minimalen effektiven Konzentration MEC. In welchem Ausmaß Inhibitor auf diese Weise verbraucht wird, hängt laut Untersuchungen von Pedersen et al. [54] mit Tonerde sehr stark vom Typ des Inhibitors ab. Während ein Inhibitor bestehend aus Imidazolin und ethoxylierten Aminen kaum beeinträchtigt wurde, führte das Vorhandensein von 43 ppm Tonerde bei einem auf Aminosäuren basierenden Inhibitor zu einer beträchtlichen Zunahme der Korrosionsrate. Bestätigt wurde dies durch den geringeren Restinhibitorgehalt. Unter realen Einsatzbedingungen bei Gasförderanlagen stellte

Dougherty [53] eine Adsorption von 1,5 % eines öllöslichen Inhibitors an den Sandpartikeln fest, was vernachlässigt werden kann [54].

Wenn Sandablagerungen teilweise die Bedeckung durch den Inhibitor verhindern, ist galvanische Korrosion zu beobachten. Dabei werden sandbedeckte Teile anodisch polarisiert, was schließlich zu lokalisierendem Angriff führt [54].

2.6.2.6 Schweißung

In Anwendungen ohne Inhibitoren ist die bevorzugte Korrosion der Schweißnaht durch eine geeignete Schweißgutwahl gut beherrschbar. Wird ein Schweißgut verwendet das edler ist als das Grundmaterial, ist die Schweißnaht kathodisch geschützt.

Der Einsatz von Inhibitoren kann, wie verschiedene Arbeiten nachgewiesen, die Verhältnisse jedoch umkehren und die Schweißnaht bevorzugt angreifen. Dies wird als preferential weld corrosion (PWC) bezeichnet. Da PWC nicht allein auf galvanische Effekte zurückgeht, muss zur Untersuchung dieses Verhaltens zwischen galvanischer und ungekoppelter Eigenkorrosion unterschieden werden. Barker et al. [55] zeigten anhand von Impedanzmessungen an ungekoppelten Proben, dass das geringfügig edlere Schweißgut unter denselben Bedingungen eine höhere Korrosionsrate erleidet als das Grundmaterial. Erst durch die galvanische Kopplung wird das Schweißgut kathodisch geschützt und PWC bleibt aus. Die Zugabe eines Inhibitors schwächt aufgrund der teilweisen Bedeckung von Kathoden- und Anodenflächen die galvanische Kopplung der verschiedenen Materialien. Dadurch sinkt der gemessene galvanische Strom, der aber insbesondere bei erhöhten Strömungsgeschwindigkeiten (in den Versuchen 7 m/s) umgekehrt werden kann, was bedeutet dass das Schweißmaterial anodisch gepolt und bevorzugt angegriffen wird. Offenbar ist die Inhibitorschicht auf der Schweißnaht weniger stabil und wird selektiv entfernt. Daher ist besonders hinsichtlich der Schweißungen auf eine ausreichende Inhibitor dosierung, gegebenenfalls auch Überdosierung zu achten. Die geringste Anfälligkeit für PWC wird erreicht, wenn die chemische Zusammensetzung des Schweißgutes gleich jener des Grundmaterials gewählt wird [55,56,57].

3 Experimenteller Teil

3.1 Werkstoffe

In der Öl- und Gasförderung eingesetzte Materialien sind laut API 5, primär hinsichtlich mechanischer Kennwerte, spezifiziert. Bei der Produktion und hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung hat der Hersteller Spielraum. In der Unterkategorie API 5CT [58] sind die Stähle für casings und tubings beschrieben [59].

Der in dieser Arbeit untersuchte Werkstoff ist ein niedriglegierter Kohlenstoffstahl L80-1. Die Proben wurden aus dem handelsüblichen Vergütungsstahl 25CrMo4 (1.7218), welcher der API 5CT-Spezifikation entspricht, gefertigt. Die mechanischen Kennwerte sind in Tabelle 3.1, die chemische Zusammensetzung in Tabelle 3.2 enthalten. Für die Probenherstellung wurden Plättchen aus Rundstäben geschnitten und gefräst. Die Prüfung des Werkstoffes erfolgte im Lieferzustand. In Abbildung 3.1 ist das Vergütungsgefüge der verwendeten Stahlsorte gezeigt.

Tabelle 3.1: Mechanische Kennwerte des verwendeten C-Stahls L80-1

Streckgrenze R_e [MPa]	Zugfestigkeit R_m [MPa]		Härte [HRC]
	min.	max.	max.
600	800	950	25

Tabelle 3.2: Chemische Zusammensetzung des verwendeten C-Stahls L80-1, in Massen-%

C	Si	Mn	Cr	Mo	P	S
0,25	0,25	0,70	1,05	0,25	≤ 0,025	≤ 0,035

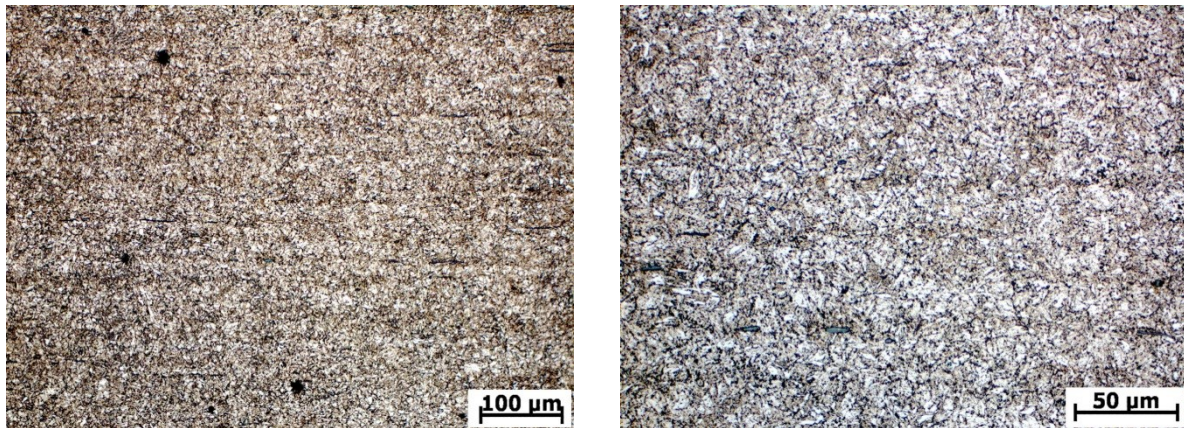


Abbildung 3.1: Gefüge des untersuchten Stahles L80-1, bestehend aus angelassenem Martensit

Da im Anwendungsfeld dieses Stahles häufig Schweißungen notwendig sind, wurden in die Untersuchungen auch Schweißnahtproben einbezogen. Diese wurden ebenfalls aus 25CrMo4 (1.7218), mittels Schutzgasschweißung mit Stumpfstoß als V-Naht gefertigt. Als Schweißmaterial wurde Böhler DCMS Ti-FD, mit der Zusammensetzung laut Tabelle 3.3 verwendet.

Tabelle 3.3: Chemische Zusammensetzung des verwendeten Schweißzusatzes, in Massen-%

C	Si	Mn	Cr	Mo
0,06	0,22	0,75	1,2	0,47

Von der Schweißnaht wurde ebenfalls ein Querschliff angefertigt mittels Nitalätzung behandelt. Die Gefüge in den einzelnen Bereichen der Schweißnaht wurden untersucht, und Härteverläufe an der Nahtoberseite und in der Probenmitte gemessen. Abbildung 3.2 zeigt das Schliffbild der Schweißnaht, sowie die Wärmeeinflusszone und das unbeeinflusste Grundmaterial. Darin sind auch die Punkte der Härtemessung eingezeichnet. Die Messreihe A beschreibt die Härte der Nahtoberseite, welche auch der in den Versuchen geprüften Seite entspricht. Die Messreihe B wurde durch die Mitte der Probe gelegt. Die Gefüge der einzelnen Bereiche der Schweißnaht (Schweißgut, Wärmeeinflusszone mit Grobkorn bzw. Feinkorn) und dem Grundmaterial sind in Abbildung 3.3 gezeigt. In allen Bereichen findet man Zwischenstufengefüge bzw. angelassenen Martensit vor. Zusätzlich sind im Schweißgut hohe Anteile an Ferrit erkennbar, in der Grobkornzone liegt Bainit und etwas Ferrit verglichen mit der Feinkornzone deutlich gröber und unregelmäßiger verteilt vor. Das Grundmaterial zeigt wiederum ein Vergütungsgefüge (angelassenen Martensit).

Die entsprechenden Härteverläufe sind in Abbildung 3.4 wiedergegeben. In der Wärmeeinflusszone ist oberseitig (Kurve A) ein deutlicher Härteanstieg von etwa 280 HV1 auf 350 HV1 zu erkennen, im Probenkern (Kurve B) liegt die Härte durch die langsamere Abkühlung bedingt etwas tiefer bei 330 HV1. Das Härtemaximum liegt im feinkörnigen Bereich der Wärmeeinflusszone. Das Schweißgut weist eine ähnliche Härte wie das Grundmaterial auf.

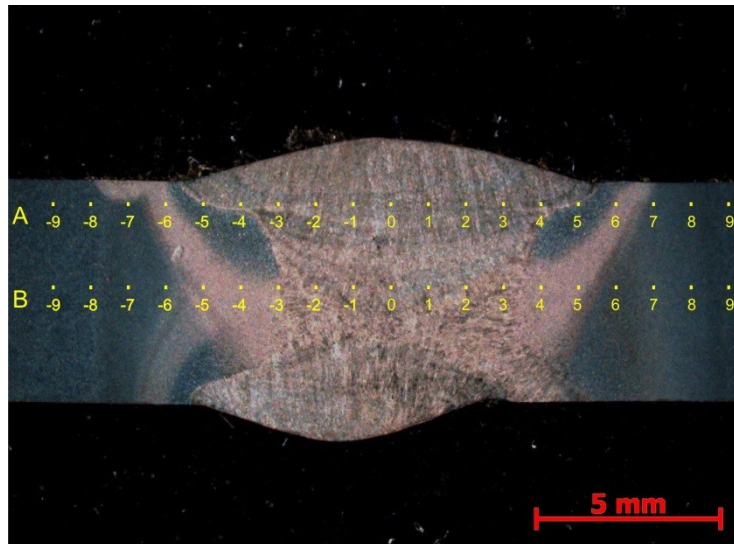
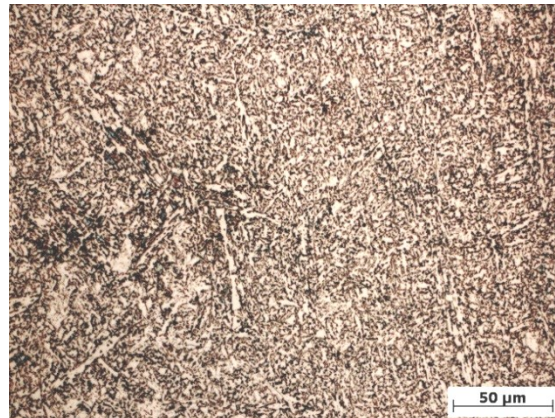
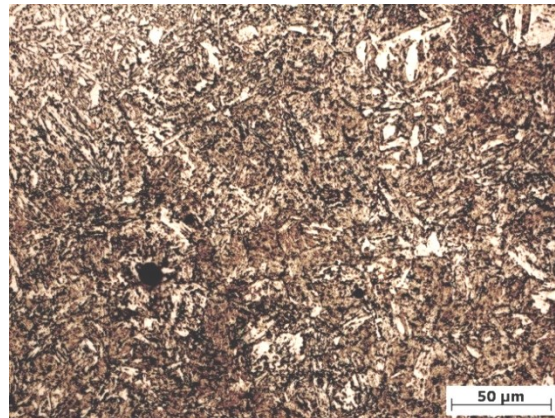


Abbildung 3.2: Schweißnaht mit Wärmeeinflusszone und Grundmaterial im Überblick mit Härtemesspunkten, Verlaufslinien A und B

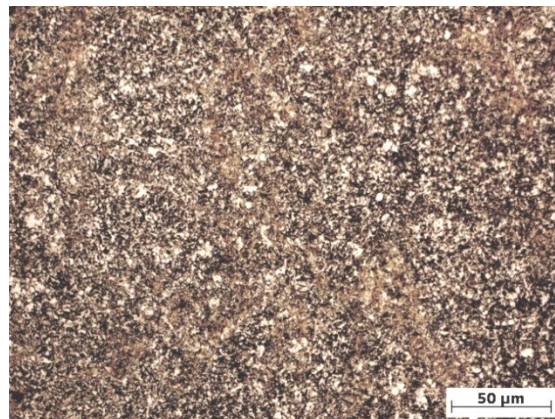
Schweißgut
(Position 0 mm
aus Abbildung 3.2)



Wärmeeinflusszone,
Grobkorn
(Position 5 mm
aus Abbildung 3.2)



Wärmeeinflusszone,
Feinkorn
(Position 6 mm
aus Abbildung 3.2)



Grundmaterial
(Position 8 mm
aus Abbildung 3.2)

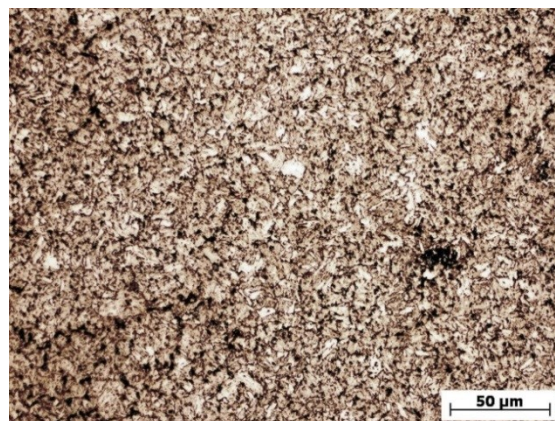


Abbildung 3.3: Gefüge der Schweißnaht, Details ausgewählter Bereiche entlang der Verlaufslinie A

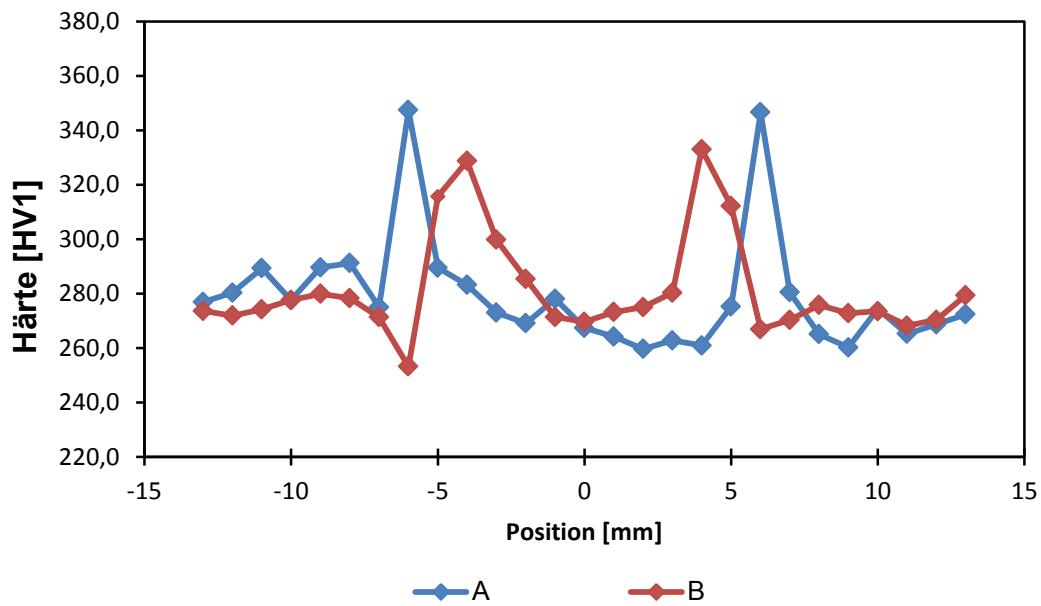


Abbildung 3.4: Härteverlauf über der Schweißung in 2 Verlaufslinien, A (Decklage) und B (Probenmitte)

3.2 Inhibitoren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 2 kommerziell erhältliche Korrosionsinhibitoren aus der Gruppe der organischen, wasserlöslichen Inhibitoren verwendet. Sie enthalten die unterschiedlichen Wirksubstanzen Amine bzw. Imidazoline. Die Inhibitoren werden im Weiteren mit Inhibitor A bzw. B bezeichnet. Ihre chemische Zusammensetzung laut Datenblatt ist in Tabelle 3.4 aufgelistet [60,61]

Tabelle 3.4: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Inhibitoren [60,61]

Inhibitor	Bestandteil	Anteil [%]
A (CK929)	2-(2-Ethoxyethoxy)Ethanol	10-30
	2-Butoxyethanol	10-30
	Alkylamine	1-10
	Alkylierte Alkylamine	1-10
	Ethandiol	30-60
	Quaternäre Ammoniumverbindungen	1-10
B (RN518)	Ethandiol	10-30
	Phosphatester, neutralisiert mit Imidazolinen	10-30
	Quaternäre Ammoniumverbindungen	1-10
	Imidazolinazetat	1-10
	Amine ethoxyliert	<1
	Alkylamintensid, Acetatsalz	<1

3.3 Probenvorbereitung

Als Proben für die Erosionskorrosionstests wurden aus Rundmaterial hergestellte Stahlplättchen mit den Abmessungen 20 x 15 x 5,2 mm verwendet. Besonderes Augenmerk war auf die Planparallelität der Flächen der Ober- und Unterseite zu legen. Die Oberseite, später die Prüffläche, wurde bis zu einer Körnung von 1000 nass-geschliffen, anschließend mit einer 3 µm-Paste poliert und mit Ethanol gereinigt. Um für die Auswertung eine Referenzfläche zu erhalten, wurde auf der Probenoberseite ein Lackstreifen mit ca. 3 mm Breite aufgebracht, welcher dort die Oberfläche vor Korrosion schützen sollte. Der Lack wurde im Thermoschrank ausgehärtet und die Probe für 24 Stunden im Exsikkatorschrank gelagert. Eine Probenskizze ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

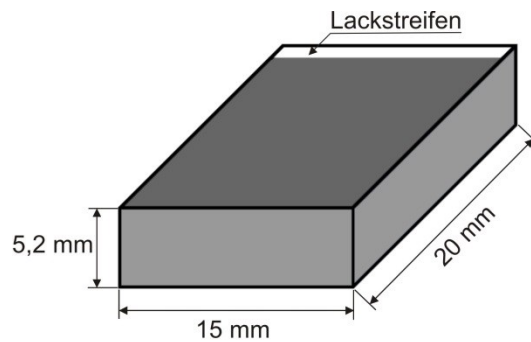


Abbildung 3.5: Skizze der Probenplättchen

3.4 Versuchsaufbau

Als Versuchsanlage wurde eine Erosionskorrosionsprüfanlage mit einer Jet Impingement Zelle eingesetzt. Der Versuchsaufbau der Prüfanlage ist in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt.

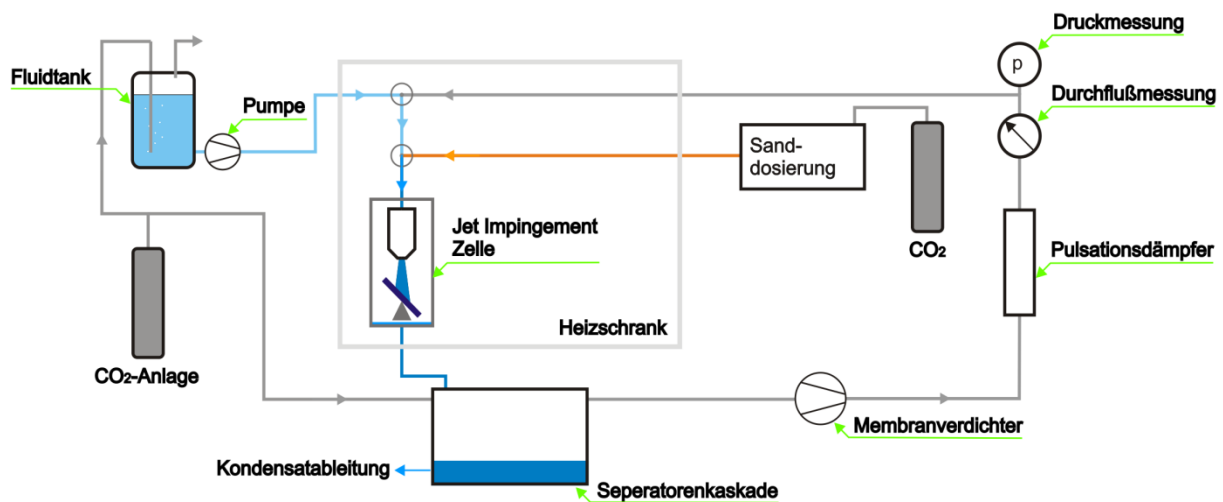


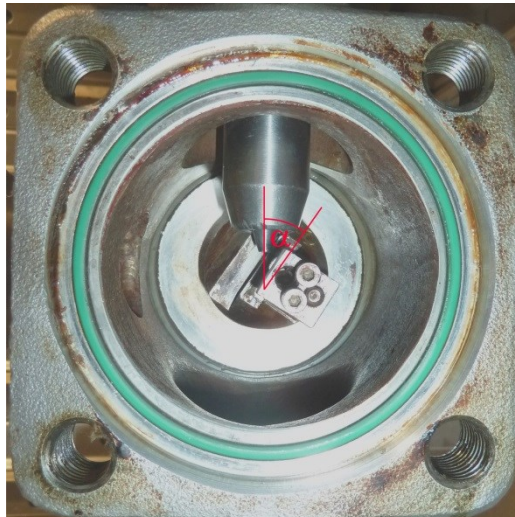
Abbildung 3.6: Versuchsaufbau Erosionskorrosion, schematische Darstellung

Das System besteht aus einem geschlossenen Gaskreislauf (grau) mit einer Flüssigkeits- (blau) und Sanddosierung (orange). Der Membranverdichter fördert das CO₂-Gas unter dem Druck von 13 bar durch den Kreislauf, der Pulsationsdämpfer bewirkt einen kontinuierlichen Förderstrom. Mittels der Durchfluss- und Druckmessung kann die Funktion überprüft werden. Unmittelbar vor der Testzelle (Jet Impingement Zelle) wird das flüssige Medium mit der Dosierpumpe in den Gasstrom injiziert. In der Düse im Inneren der Testzelle wird der

Flüssigkeits-/Gasstrom auf die erforderliche Geschwindigkeit beschleunigt und trifft auf die Probenoberfläche. Die Flüssigphase fließt aus der Testzelle ab, wird in der Separatorenkaskade vom Gasstrom getrennt und kann aus dem System abgeleitet werden. Sand kann mittels der Sanddosieranlage in den Flüssigkeits-/Gasstrom vor Eintritt in die Testzelle eingebracht werden. Verwendet wurde Quarzsand (Quarzwirk Melk), mit den Anteilen von 87 % Quarzkörnern, 12 % Feldspäten, sowie Ankerit, Muskovit und Schwermineralien [62]. Fraktionen mit einer Korngröße unter 150 μm und über 200 μm wurden vorher ausgesiebt. Die wichtigsten Anlagenteile sind in den nachfolgenden Abbildungen gezeigt. In Abbildung 3.7 ist die Jet Impingement Zelle in der Außen- bzw. Innenansicht mit dem einstellbaren Prüfwinkel dargestellt. Abbildung 3.8 zeigt den Membranverdichter, die Dosiereinrichtung für das Flüssigmedium sowie die Separatorenkaskade zur Trennung der Flüssig- und der Gasphase. Abbildung 3.9 gibt die Maßzeichnung der Düse wieder. Die Auftreffgeschwindigkeit ist abhängig vom Durchmesser der Düsenöffnung, und ist für eine bestimmte Entfernung vom Düsenaustritt (9,2 mm), die dem Abstand zur Oberfläche der eingebauten Probe entspricht, für den reinen Wasserstrahl definiert.



a)



b)

Abbildung 3.7: a) Außenansicht der Jet Impingement Zelle, b) Anordnung von Düse und Probe in der Prüfwelle mit eingezeichnetem Prüfwinkel α

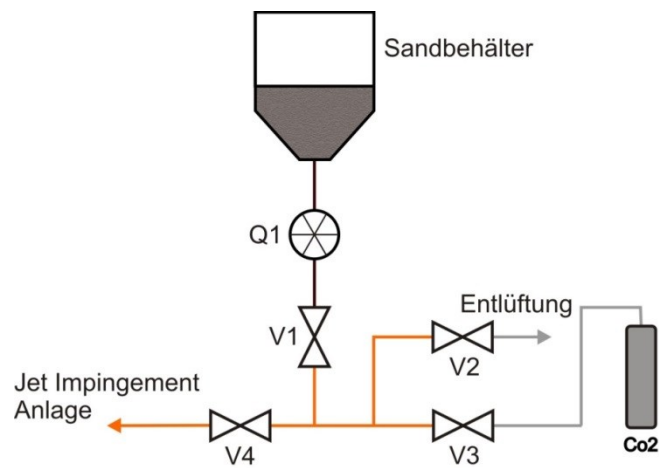


Abbildung 3.10: Prinzipschaltbild der Sanddosierungsanlage

Die Sanddosierung in die Prüfanlage läuft wie folgt ab:

1. Ventil V2 ist zur Entlüftung geöffnet, und schließt beim Zyklusstart.
2. Ventil V1 öffnet, Sand wird nach dem Zentralschleusensystem (Q1) dosiert, V1 schließt.
3. Ventile V3 und V4 öffnen, die Sandportion wird mit ca. 2 bar Überdruck (15 bar) in den Jet Impingement Kreislauf eingebracht.
4. Zum Zyklusende schließen V3 und V4 wieder, die Entlüftung erfolgt über V2.

Abbildung 3.11 zeigt den Aufbau der Sanddosierungsanlage sowie die elektrotechnische Steuer- und Kontrolleinheit.

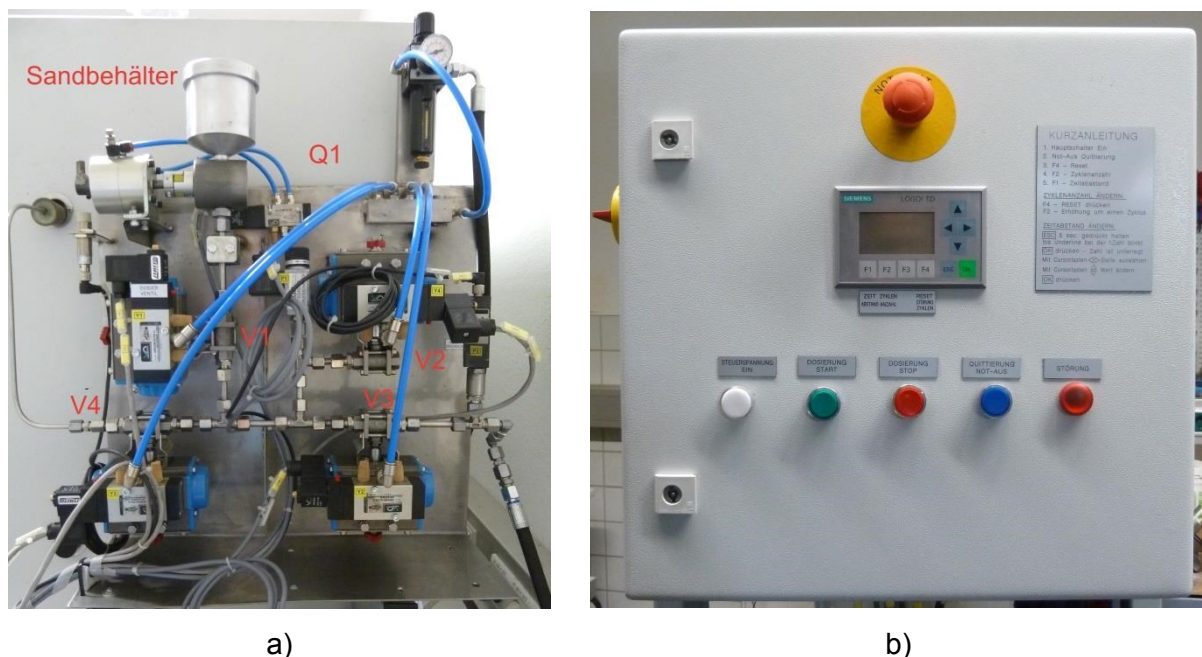


Abbildung 3.11: Sanddosieranlage, a) Dosiereinheit, b) Steuer- und Kontrolleinheit

3.5 Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung erfolgte in den folgenden Schritten:

1. Vorbereitung des Flüssigmediums

Der Fluidtank wird mit deionisiertem Wasser befüllt und verschlossen. Anschließend erfolgt eine CO_2 -Spülung für 24 Stunden um den gelösten Sauerstoff aus dem Fluid zu entfernen und den Sättigungszustand zu erreichen. Danach kann, je nach Versuchsparametern, ein Inhibitor in das sauerstofffreie Medium dosiert werden.

2. Auswahl der Auftreffgeschwindigkeit

Die Aufprallgeschwindigkeit kann durch den Einbau der geeigneten Düse festgelegt werden.

3. Probeneinbau

Um galvanische Effekte zu vermeiden sind die Kontaktflächen der Probe und die Probenhalterung mit Klebeband zu isolieren. Die Probe wird in der Probenhalterung eingebaut, wodurch die Position unter der Düse fest bestimmt ist. Gegebenenfalls

wird in diesem Schritt auch der Prüfwinkel geändert. Nach Einfetten aller Dichtungen kann der Probenhalter mit der Zelle verschraubt werden.

4. Aufdrücken und Dichtheitskontrolle

Das System wird mit CO₂ bei 5 bar geflutet und auf Dichtheit überprüft. Der Druck wird wieder abgelassen um den Sauerstoffgehalt im System zu verringern. Anschließend erfolgt die Einstellung auf den Prozessdruck von 13 bar.

5. Aufheizen

Die Prozesstemperatur wird im Heizschrank auf 80°C geregelt.

6. Versuchsstart

Zuerst wird mit der Dosierpumpe die Rohrleitung bis hin zur Testzelle mit Flüssigkeit gefüllt. Der Membranverdichter, und wenn erforderlich auch die Sanddosierung, werden zugeschaltet. Auf der Druckseite des Membranverdichters stellt sich ein Druck von etwa 15 bar ein. Der Startzeitpunkt und die Versuchsparameter werden protokolliert.

7. Versuchsende

Nach Ablauf der Versuchsdauer sind die Flüssigkeits- und Sanddosierung, sowie der Membranverdichter zu deaktivieren. Die Flüssigkeit wird über die Kondensatableiter und die Separatoren abgelassen, und der Druck abgebaut. Nach Öffnen der Testzelle kann die Probe entnommen und mit destilliertem Wasser und Ethanol gereinigt werden. Nach Versuchen mit Inhibitor wird eine 50 % Isopropanollösung durch das System gepumpt, um Inhibitorreste zu entfernen und folgende Versuche nicht zu beeinflussen.

Für die rasche Erlangung aussagekräftiger Ergebnisse hat die geeignete Auswahl der Versuchsparameter Priorität. Der Einfluss von Temperatur und Druck, sowie von der Versuchsdauer wurde in den Arbeiten von Feyerl [62] und Vogl [32] hinlänglich untersucht und diese als Grundvorgabe angenommen. Die Auftreffgeschwindigkeit wurde als Kompromiss gewählt, einerseits möglichst groß, um ein hohes Schädigungsmaß zur besseren Differenzierung der Ergebnisse zu erreichen, andererseits besteht eine Einschränkung im Sanddurchsatz durch geringe Düsenquerschnitte. Die Standardversuchsbedingungen sind in Tabelle 3.5 aufgelistet.

Tabelle 3.5: Versuchsbedingungen der Erosionskorrosionstests

Bedingung	Einstellung
Flüssigkeitsdosierung	0,2 l/h
Gasstrom	0,25 Nm ³ /h
Auftreffgeschwindigkeit	30 m/s
Systemdruck CO ₂	15 bar
Systemtemperatur	80°C
Versuchsdauer	72 h

Der Einfluss von den Parametern Auftreffwinkel, Sand, Schweißungen, sowie Inhibitoren und deren Konzentration auf die Abtragsrate wurde systematisch untersucht. Die Variationen der Parameter sind in Tabelle 3.6 dargestellt.

Tabelle 3.6: Versuchsparameter der Erosionskorrosionstests

Parameter	Variation
Auftreffwinkel	30°, 90°
Sand	0; 10 g/l
Schweißung	Grundmaterial; Naht; Wärmeeinflusszone
Inhibitor	A; B
Inhibitorkonzentration	0 ppm, 30 ppm, 100 ppm

3.6 Versuchsauswertung

Nach Ablauf der Versuchszeit wurden die gereinigten Proben 3 min lange im Beizbad (Zusammensetzung siehe Tabelle 3.7) behandelt. Anschließend erfolgte eine Ultraschallreinigung in destilliertem Wasser sowie in Ethanol, und eine Trocknung im

Thermoschrank. Dabei wurde auch der Lackstreifen entfernt um die blanke Referenzfläche freizulegen.

Tabelle 3.7: Zusammensetzung der Beizlösung

Bestandteil	Anteil [ml]
H ₂ O (destilliert)	665
HCl (37 %)	330
Dr. Vogels Sparbeize [63]	5

Die Abtragsrate der Proben wurde mit zwei verschiedenen Methoden bestimmt. Für die gravimetrische Untersuchung wurde die Probenmasse vor dem Versuch (geschliffen und poliert), sowie nachher (gebeizt und gereinigt) gewogen. Unter der Annahme eines gleichmäßigen Abtrages auf nur einer Seitenfläche der Probe kann die Abtragsrate in g/(m²h) entsprechend Gleichung (3.1) berechnet werden. Für Eisenwerkstoffe dürfen hier die Einheiten g/(m²h) und mm/a gleichgesetzt werden [64], was den Vergleich der Abtragsraten mit Werten aus der Literatur vereinfacht.

$$\text{Abtragsrate} \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2\text{h}} \right] \cong \left[\frac{\text{mm}}{\text{a}} \right] = \frac{(\text{Masse}_{\text{vor Versuch}} - \text{Masse}_{\text{nach Versuch}}) [\text{g}]}{\text{Prüfoberfläche} [\text{m}^2] \cdot \text{Versuchsdauer} [\text{h}]} \quad (3.1)$$

In der gravimetrischen Untersuchung werden keine Oberflächenunebenheiten berücksichtigt. Da jedoch die angewandte Prüfmethode zu einem lokal konzentrierten Abtrag führt, wurde zusätzlich die maximale Angriffstiefe mittels Oberflächenprofilometrie gemessen. Das 3D-Oberflächenanalysegerät Infinitefocus IFM G4 (Abbildung 3.12) des Herstellers Alicona Imaging GmbH wurde zur Aufnahme des Oberflächenprofils der Proben genutzt. Das Funktionsprinzip ist ähnlich wie beim Lichtmikroskop, jedoch wird ein Objektiv mit einer stark begrenzten Tiefenschärfe benutzt, wodurch nur Punkte auf einer Oberfläche scharf dargestellt werden, die sich in einem definierten Abstand vom Objektiv befinden. Durch Variation des Abstandes zwischen der zu scannenden Oberfläche und dem Objektiv wird Punkt für Punkt ein vorab zu definierender 3-dimensionaler Bereich gescannt. Als Ergebnis erhält man ein Bild von der Oberfläche, deren Höhenprofil mit Falschfarben belegt werden kann wie in Abbildung 3.13 gezeigt. Zur Analyse des Höhenverlaufes und zur Ermittlung der maximalen Angriffstiefe können beliebig vertikale Schnitte durch das Profil gelegt werden (Abbildung 3.14). Die maximale Angriffstiefe kann laut der Beziehung (3.2)

wiederum in eine Abtragsrate umgerechnet werden. Diese Abtragswerte beziehen sich stets auf die Abtragtiefe im Brennfleck.

$$\text{Abtragsrate} \left[\frac{\text{mm}}{\text{a}} \right] = \frac{\text{max. Angriffstiefe [mm]}}{\text{Versuchsdauer [h]}} \cdot 8760 \text{ [h]} \quad (3.2)$$



Abbildung 3.12: 3D-Oberflächenanalysegerät Infinitefocus IFM G4

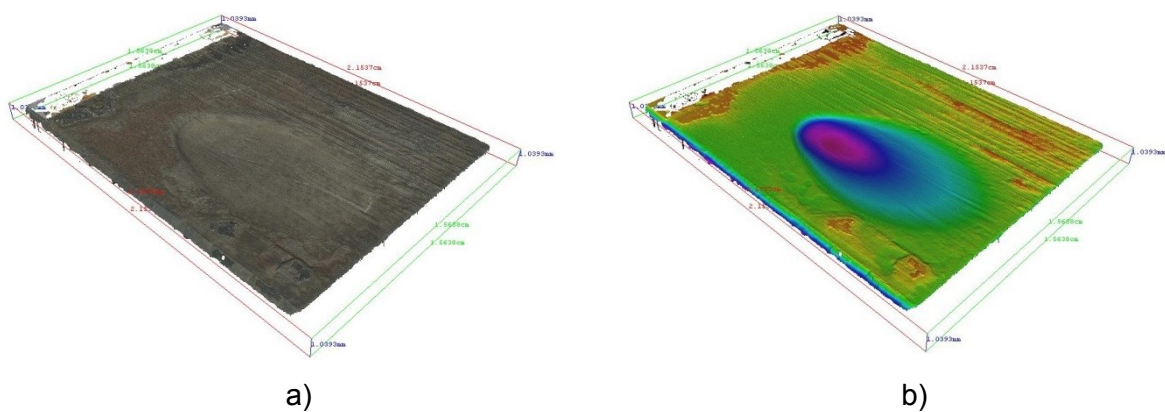


Abbildung 3.13: Oberflächenabbildung einer Probe, a) Originalfarben, b) Falschfarben

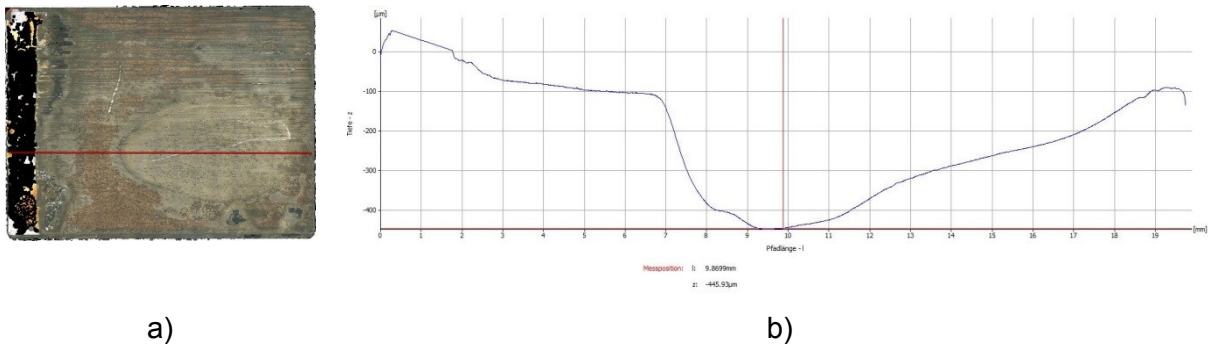


Abbildung 3.14: a) Vertikaler Schnitt durch das Oberflächenprofil, b) Tiefenprofil

3.7 Elektrochemische Untersuchungen

Es wurden die Ruhepotentiale vom Schweißgut, Wärmeeinflusszone und vom Grundmaterial gemessen. Die Messung wurde in deionisiertem Wasser mit Pufferlösung (2,0 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und 30,9 g H_3BO_3), zur Herstellung von elektrischer Leitfähigkeit, ermittelt. Die einzelnen Materialproben wurden mit isolierten Kupferdrähten als elektrische Leiter versehen, kalt-eingebettet und bis zur Körnung 500 geschliffen. Die Messung wurde nach einstündiger Lagerung im Exsikkatorschrank durchgeführt. Das Prinzipschaltbild des Versuchsaufbaus mit dem Potentiostat (Gamry Reference 600) ist in Abbildung 3.15 abgebildet. Als Referenzelektrode kam eine Standardkalomelektrode (SCE) mit Kapillare zum Einsatz. Wie in Abbildung 3.16 gezeigt ist eine Potentialverschiebung von 240 mV gegenüber der Standardwasserstoffelektrode (SHE) zu berücksichtigen. Die Probe wurde als Arbeitselektrode geschaltet.

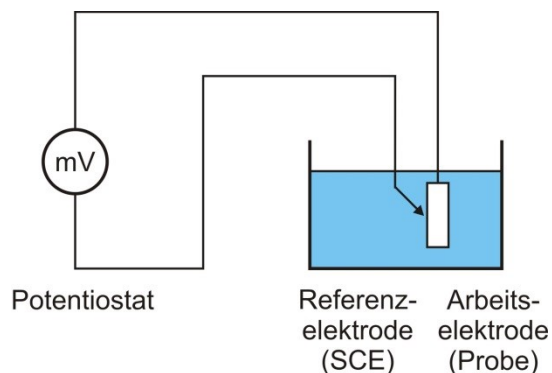


Abbildung 3.15: Prinzipschaltbild der Ruhepotentialmessung zur Charakterisierung der Schweißnaht

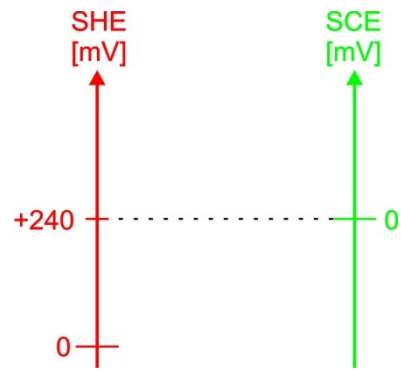


Abbildung 3.16: Beziehung zwischen den Potentialen von Standard-Wasserstoffelektrode (SHE) zu Standard-Kalomelektrode (SCE)

4 Ergebnisse

4.1 Wiederholbarkeit

Um die Versuchsergebnisse im Rahmen der Ergebnisabweichungen bewerten zu können, wird die Wiederholbarkeit von Versuchen in der Erosionskorrosionsprüfanlage analysiert. Dazu werden in Abbildung 4.1 bzw. Abbildung 4.2, und Tabelle 4.1 bzw. Tabelle 4.2 für drei verschiedene Versuchsparameter (10 g/l Sand, 10 g/l Sand und 30 ppm Inhibitor A, 10 g/l Sand und 30 ppm Inhibitor B) jeweils zwei Abtragsraten aus den Masseverlusten bzw. Abtragstiefen verglichen. Auf dieser Grundlage wird für sämtliche weitere Betrachtungen eine Standardabweichung von 8 % bezüglich der Massenverluste, und 15 % bezüglich der Abtragstiefen angenommen.

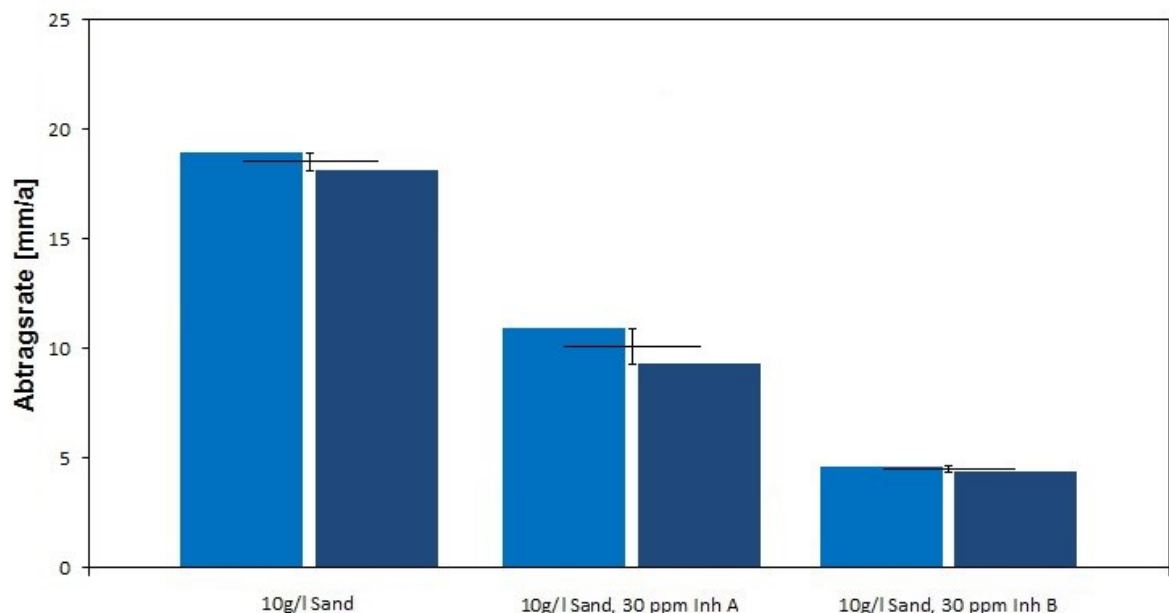


Abbildung 4.1: Analyse der Wiederholbarkeit von Versuchen in der Erosionskorrosionsprüfanlage, Abtragsraten aus dem Massenverlust (L80-1, Auftreffwinkel 30°, $q_{\text{Fluid}}=0,2$ l/h, $q_{\text{Gas}}=0,25$ Nm³/h, $v=30$ m/s, $p_{\text{CO}_2}=15$ bar, $T=80^\circ\text{C}$, $t=72$ h)

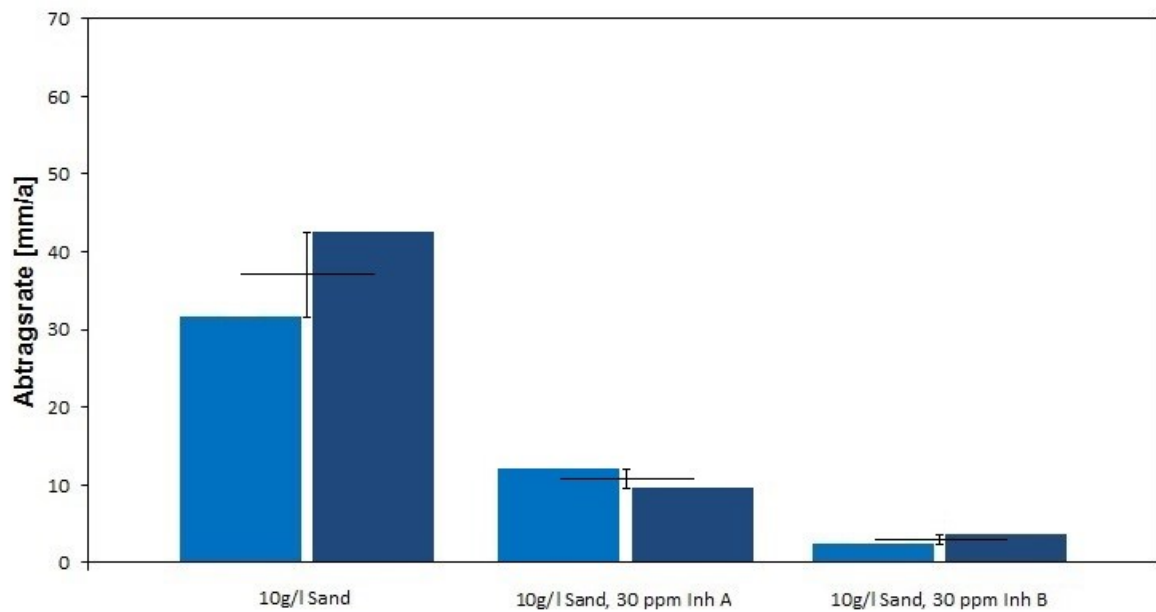


Abbildung 4.2: Analyse der Wiederholbarkeit von Versuchen in der Erosionskorrosionsprüfanlage, Abtragsraten aus der Abtragstiefe (L80-1, Auftreffwinkel 30°, $q_{\text{Fluid}}=0,2 \text{ l/h}$, $q_{\text{Gas}}=0,25 \text{ Nm}^3/\text{h}$, $v=30 \text{ m/s}$, $p_{\text{CO}_2}=15 \text{ bar}$, $T=80^\circ\text{C}$, $t=72 \text{ h}$)

Tabelle 4.1: Ergebnisse der Versuche, Analyse der Wiederholbarkeit

Parameter	Abtragsrate aus dem Massenverlust [mm/a]	Standardabweichung [%]
30°, 10 g/l Sand	19,0	2
	18,1	
30°, 10 g/l Sand, 30 ppm Inhibitor A	10,9	8
	9,3	
30°, 10 g/l Sand, 30 ppm Inhibitor B	4,7	2
	4,5	

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Versuche, Analyse der Wiederholbarkeit

Parameter	Abtragsrate aus max. Abtragstiefe [mm/a]	Standardabweichung [%]
30°, 10 g/l Sand	31,6	15
	42,6	
30°, 10 g/l Sand, 30 ppm Inhibitor A	12,2	11
	9,7	
30°, 10 g/l Sand, 30 ppm Inhibitor B	3,0	9
	3,7	

4.2 Einfluss des Auftreffwinkels und von Sand

Aus der Literatur und früheren Arbeiten [32] ist bekannt, dass im Falle von duktilen Materialien der maximale Abtrag, verursacht durch Feststoffpartikel, unter einem Auftreffwinkel von etwa 30° zu erwarten ist. Die Ergebnisse von Referenztests bei den Auftreffwinkeln 30° und 90° bzw. mit und ohne Sand sind in Abbildung 4.3 und Abbildung 4.4 dargestellt. In Abbildung 4.5 und Abbildung 4.6 sind die entsprechenden 3D-Oberflächenbilder der Proben gezeigt. Sand erhöht den durchschnittlichen Massenverlust bei 30° um 20 %, unter 90° ist der Massenverlust durch den Sand um 30 % erhöht. Mit und ohne Sand führt die Variation des Winkels zu keiner signifikanten Änderung. Die größte Abtragstiefe ergibt sich im Zentrum des Strahls bei einem Winkel von 30° ohne Zugabe von Sand mit durchschnittlich 41,4 mm/Jahr. Mit Sand wird die Abtragstiefe um 12 % verringert. Unter 90° Auftreffwinkel weisen die Proben sowohl mit als auch ohne Sand mit 32,9 mm/Jahr die gleichen Abtragstiefen auf. Es ist jedoch zu bemerken, dass die Streubänder weitreichende Überschneidungen aufweisen.

Für eine optimale Differenzierung der Ergebnisse wurden die weiteren Versuche auf den Winkel von 30° beschränkt, da hier die maximale Abtragsrate zu erwarten ist. Darüber hinaus entspricht dies auch am ehesten den Bedingungen in einer realen Strömung.

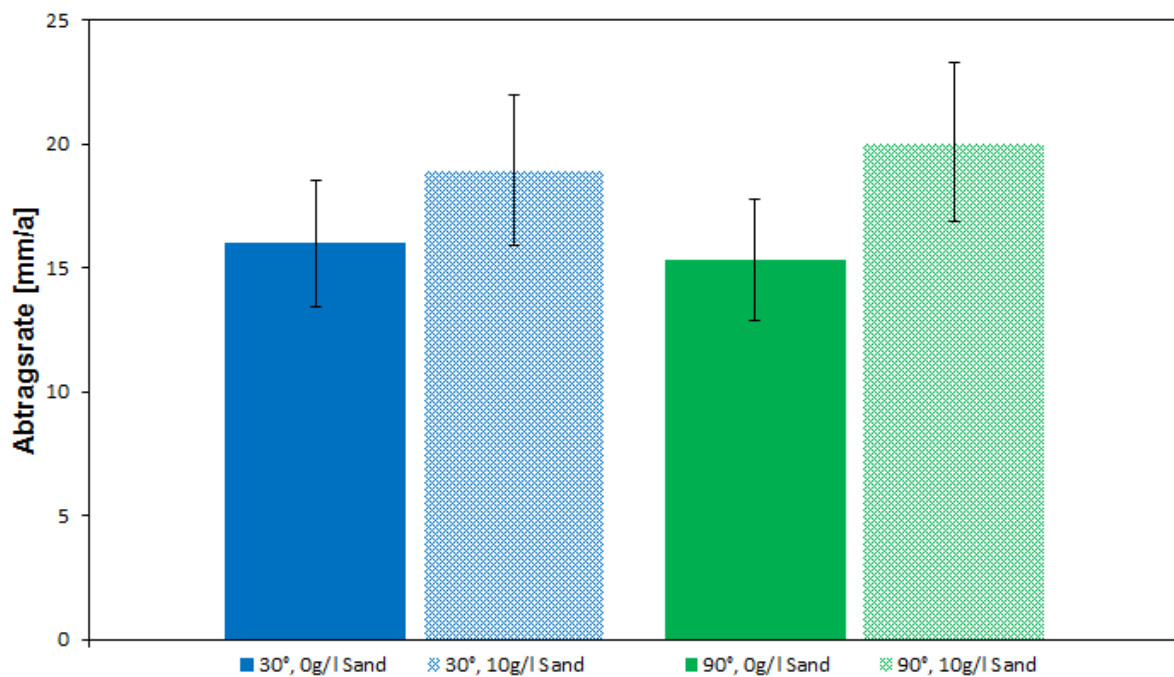


Abbildung 4.3: Abtragsrate aus dem Massenverlust in Abhängigkeit vom Auftreffwinkel und von Sand (L80-1, $q_{\text{Fluid}}=0,2$ l/h, $q_{\text{Gas}}=0,25$ Nm³/h, $v=30$ m/s, $p_{\text{CO}_2}=15$ bar, $T=80^\circ\text{C}$, $t=72$ h)

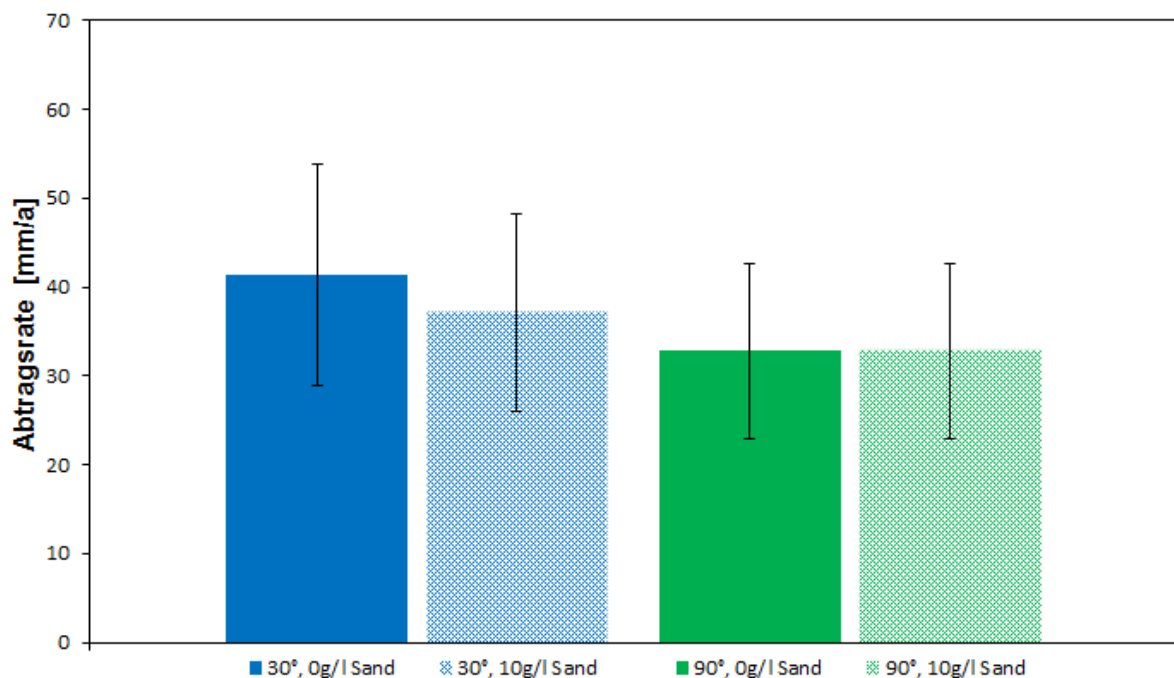


Abbildung 4.4: Abtragsrate aus der maximalen Abtragstiefe in Abhängigkeit vom Auftreffwinkel und von Sand (L80-1, $q_{\text{Fluid}}=0,2$ l/h, $q_{\text{Gas}}=0,25$ Nm³/h, $v=30$ m/s, $p_{\text{CO}_2}=15$ bar, $T=80^\circ\text{C}$, $t=72$ h)

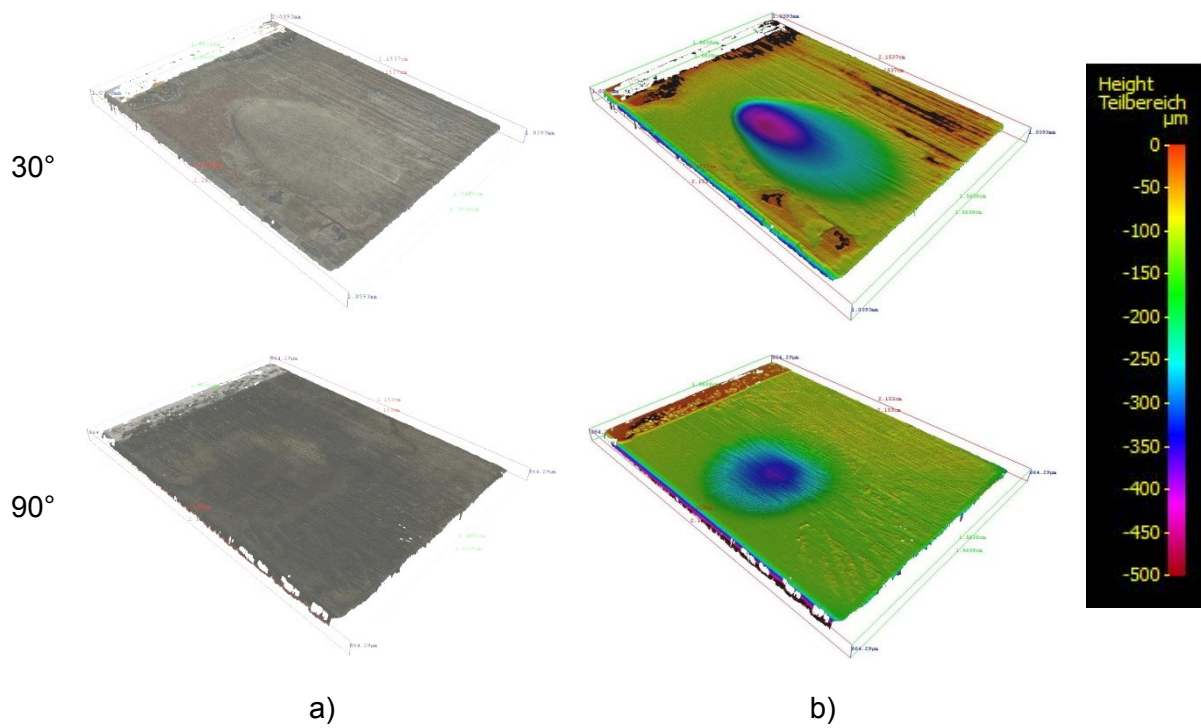


Abbildung 4.5: 3D-Oberflächenbilder der Proben nach den Versuchen unter den Auftreffwinkeln 30° und 90° ohne Sand, a) Realfarben, b) Falschfarben

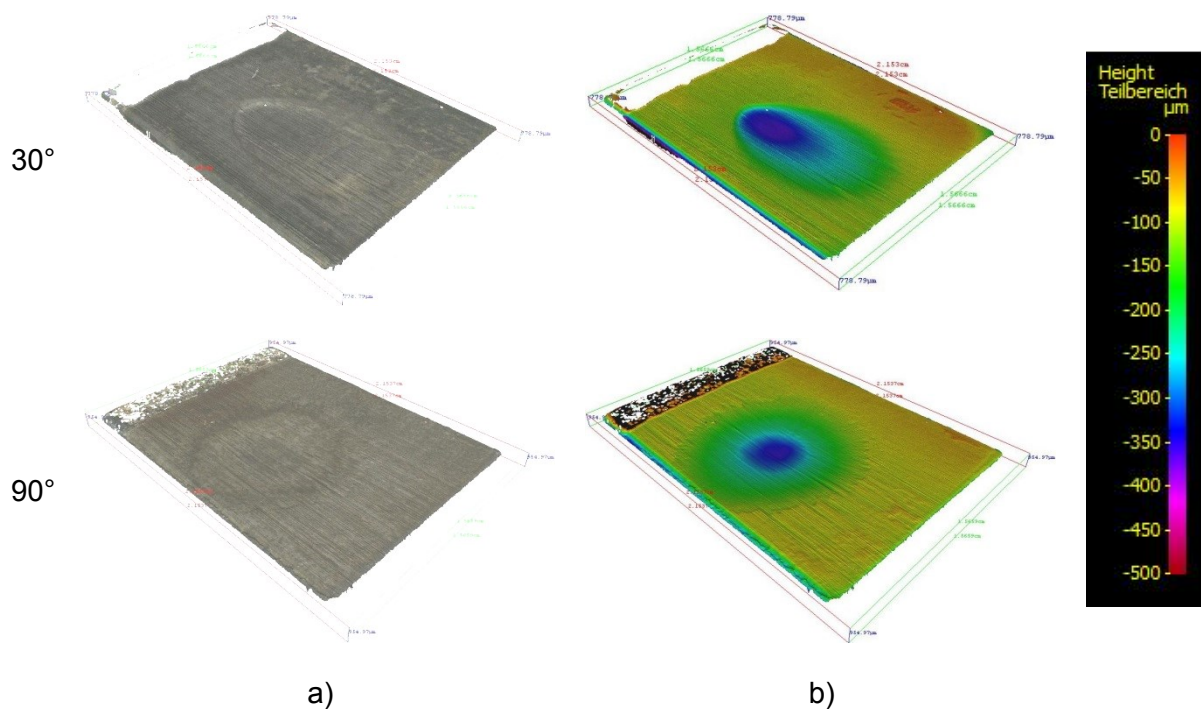


Abbildung 4.6: 3D-Oberflächenbilder der Proben nach den Versuchen unter den Auftreffwinkeln 30° und 90° mit Sand, a) Realfarben, b) Falschfarben

4.3 Einfluss von Inhibitoren

Um die Schutzwirkung der Inhibitoren (auch im Beisein von Sand) bewerten zu können, werden die Abtragsraten mit Inhibierung in der Konzentration von 30 ppm mit denen ohne Inhibitoreinsatz verglichen. Abbildung 4.7 und Abbildung 4.8 geben die Abtragsraten, aus dem Massenverlust bzw. aus der Abtragstiefe berechnet, wieder. Ohne Sand verringert Inhibitor A die Abtragsrate aus dem Massenverlust um 25 %, Inhibitor B um 50 %. Während Sand den Massenverlust im Versuch ohne Inhibitor um 20 % erhöht, zeigt sich mit Inhibitor A keine signifikante Änderung, mit Inhibitor B eine weitere Verringerung um 40 %. Hinsichtlich des Tiefenabtrages bewirkt Inhibitor A ohne Sand eine Verringerung der Abtragsrate um 45 %, Inhibitor B um 90 %. Unter Beisein von Sand beträgt die Verringerung mit Inhibitor A 70 %, mit Inhibitor B 90 %. Die Oberflächenbilder in Abbildung 4.11, Abbildung 4.12 und Abbildung 4.13 spiegeln die Ergebnisse wieder. Bei den Versuchen mit Inhibitor bleibt Material ringsum den Brennfleck des auftreffenden Strahles in unregelmäßigen Strukturen stehen. Im Gegensatz zu den anderen Versuchen ist mit Inhibitor B und Sand der größte Tiefenabtrag außerhalb des Brennflecks zu erkennen.

Höhere Konzentrationen zeigen erwartungsgemäß bei beiden Inhibitoren höhere Schutzraten. In Abbildung 4.9 und Abbildung 4.10 werden die beiden Inhibitoren mit den Konzentrationen 30 und 100 ppm verglichen. Da die Versuche mit 30 ppm deutlich machen, dass Sand auf Inhibitoren keinen negativen Einfluss hat, wurden die höheren Inhibitorkonzentrationen nur ohne Sand durchgeführt. Mit der Zugabe von 100 ppm von Inhibitor A wird die Abtragsrate aus dem Massenverlust um 80 % (25 % bei 30 ppm) verringert, mit Inhibitor B um 90 % (50 % bei 30 ppm). Die Konzentration von 100 ppm verringert die Abtragsrate aus der Abtragstiefe bei Inhibitor A um 80 % (45 % bei 30 ppm), bei Inhibitor B um 95 % (90 % bei 30 ppm). Die Oberflächenbilder sind in Abbildung 4.14 dargestellt.

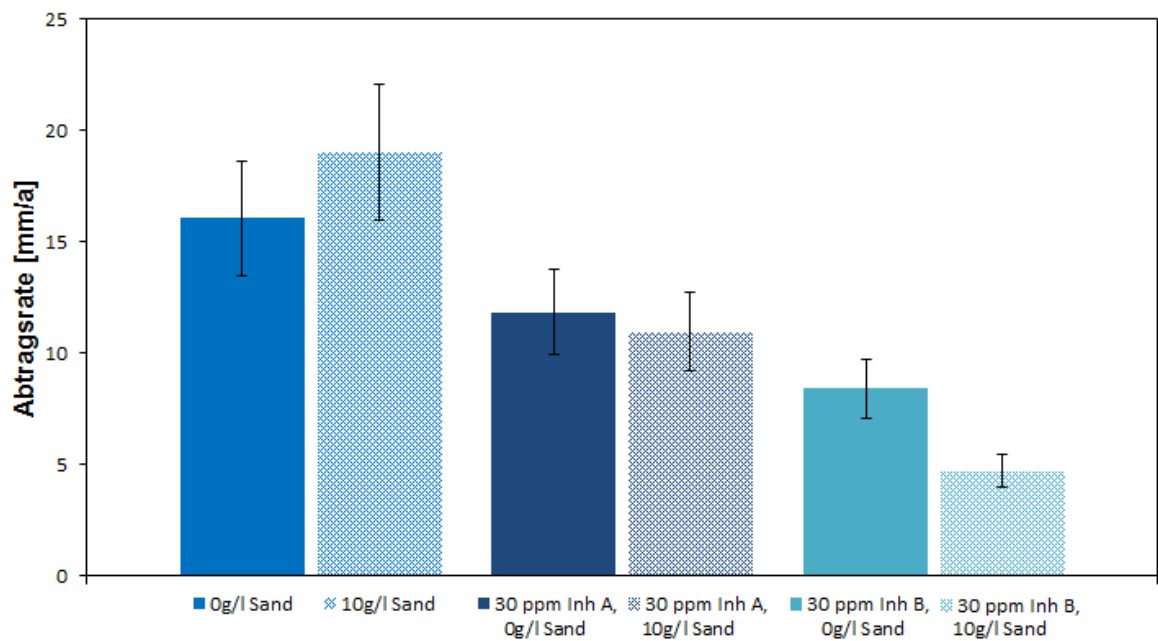


Abbildung 4.7: Abtragsrate aus dem Massenverlust in Abhängigkeit von Inhibitoren und Sand (L80-1, Auftreffwinkel 30°, $q_{\text{Fluid}}=0,2$ l/h, $q_{\text{Gas}}=0,25$ Nm³/h, $v=30$ m/s, $p_{\text{CO}_2}=15$ bar, $T=80^\circ\text{C}$, $t=72$ h)

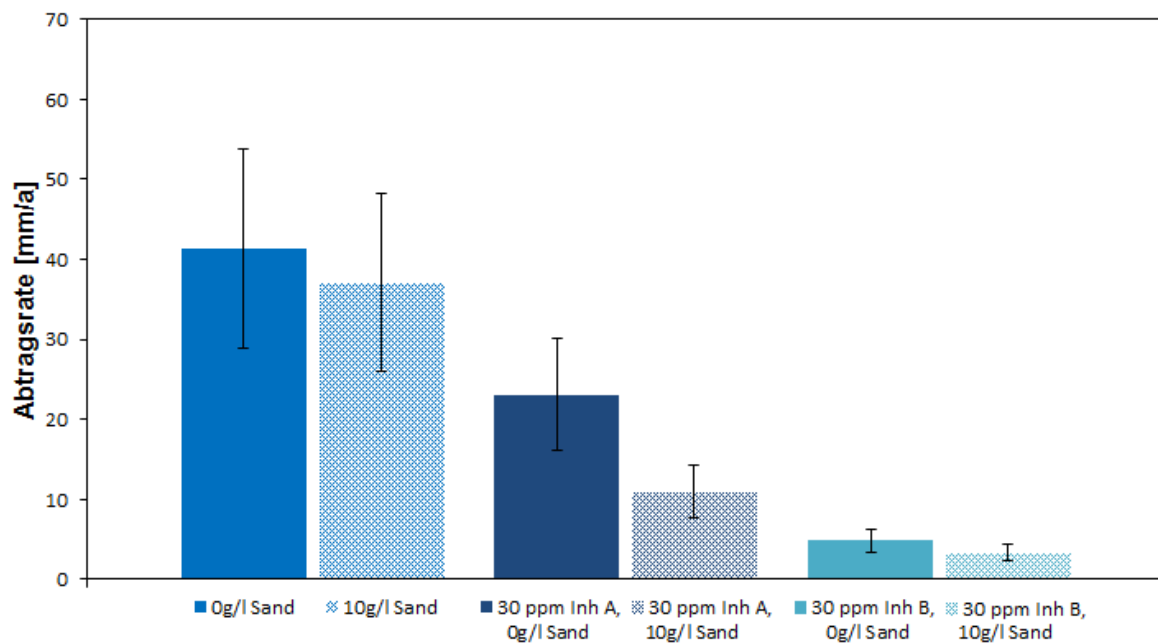


Abbildung 4.8: Abtragsrate aus der maximalen Abtragstiefe in Abhängigkeit von Inhibitoren und von Sand (L80-1, $q_{\text{Fluid}}=0,2$ l/h, $q_{\text{Gas}}=0,25$ Nm³/h, $v=30$ m/s, $p_{\text{CO}_2}=15$ bar, $T=80^\circ\text{C}$, $t=72$ h)

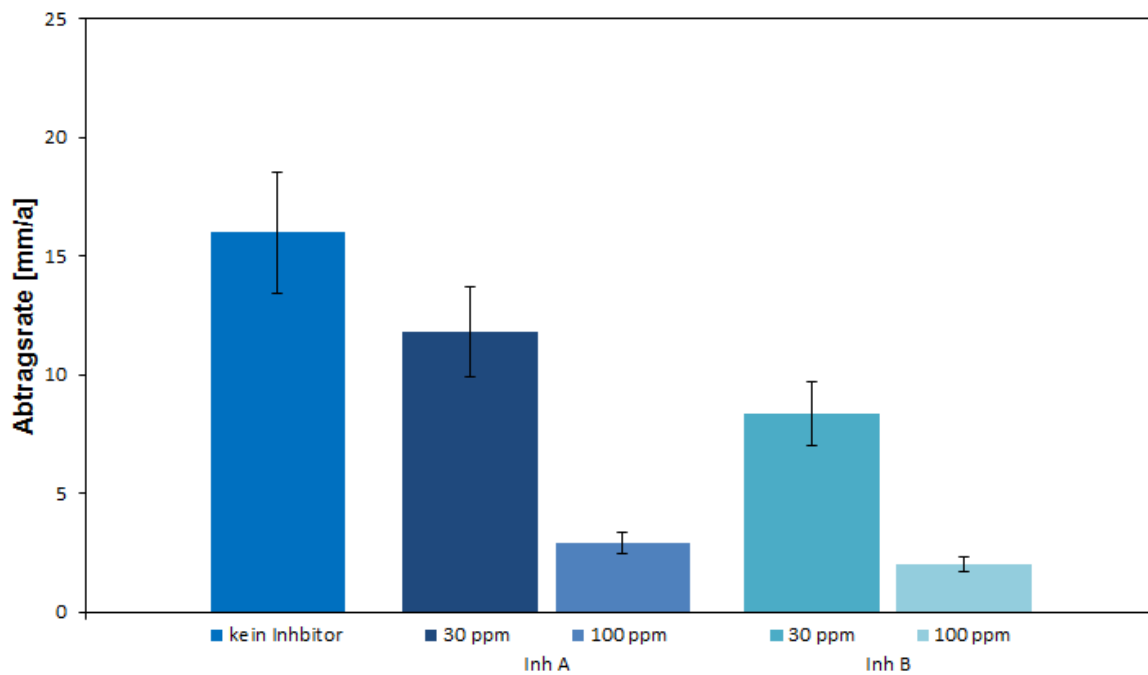


Abbildung 4.9: Abtragsrate aus dem Massenverlust in Abhängigkeit von der Inhibitorkonzentration (L80-1, Auftreffwinkel 30°, $q_{\text{Fluid}}=0,2$ l/h, $q_{\text{Gas}}=0,25$ Nm³/h, $v=30$ m/s, $p_{\text{CO}_2}=15$ bar, $T=80^\circ\text{C}$, $t=72$ h)

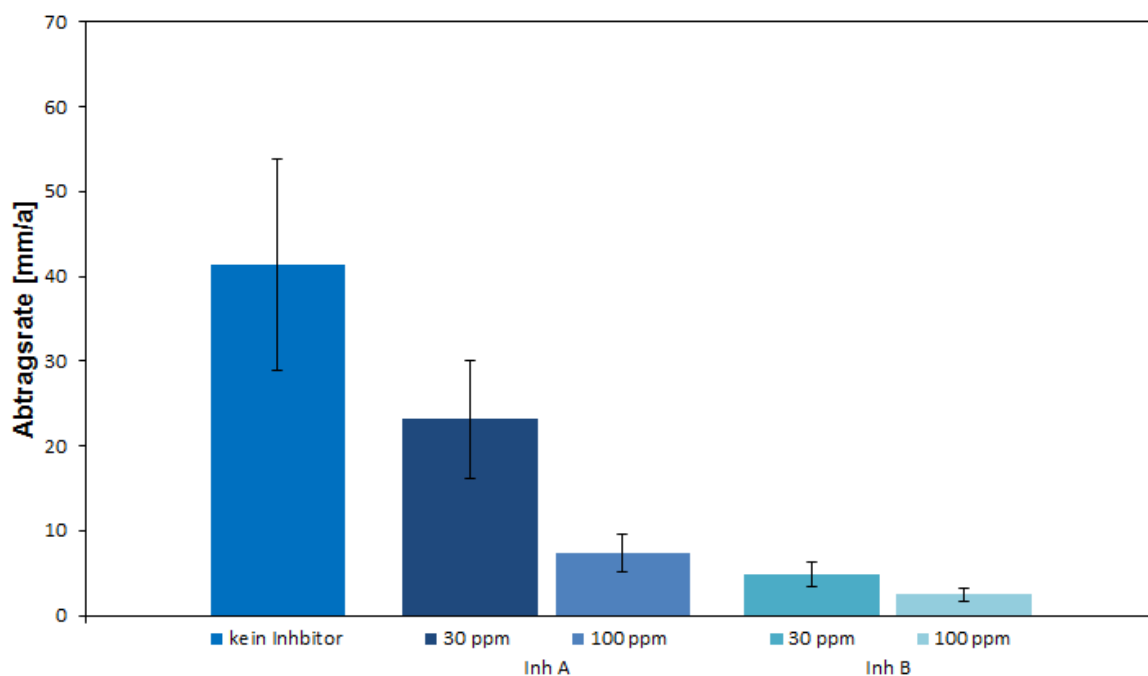


Abbildung 4.10: Abtragsrate aus der maximalen Abtragstiefe in Abhängigkeit von der Inhibitorkonzentration (L80-1, $q_{\text{Fluid}}=0,2$ l/h, $q_{\text{Gas}}=0,25$ Nm³/h, $v=30$ m/s, $p_{\text{CO}_2}=15$ bar, $T=80^\circ\text{C}$, $t=72$ h)

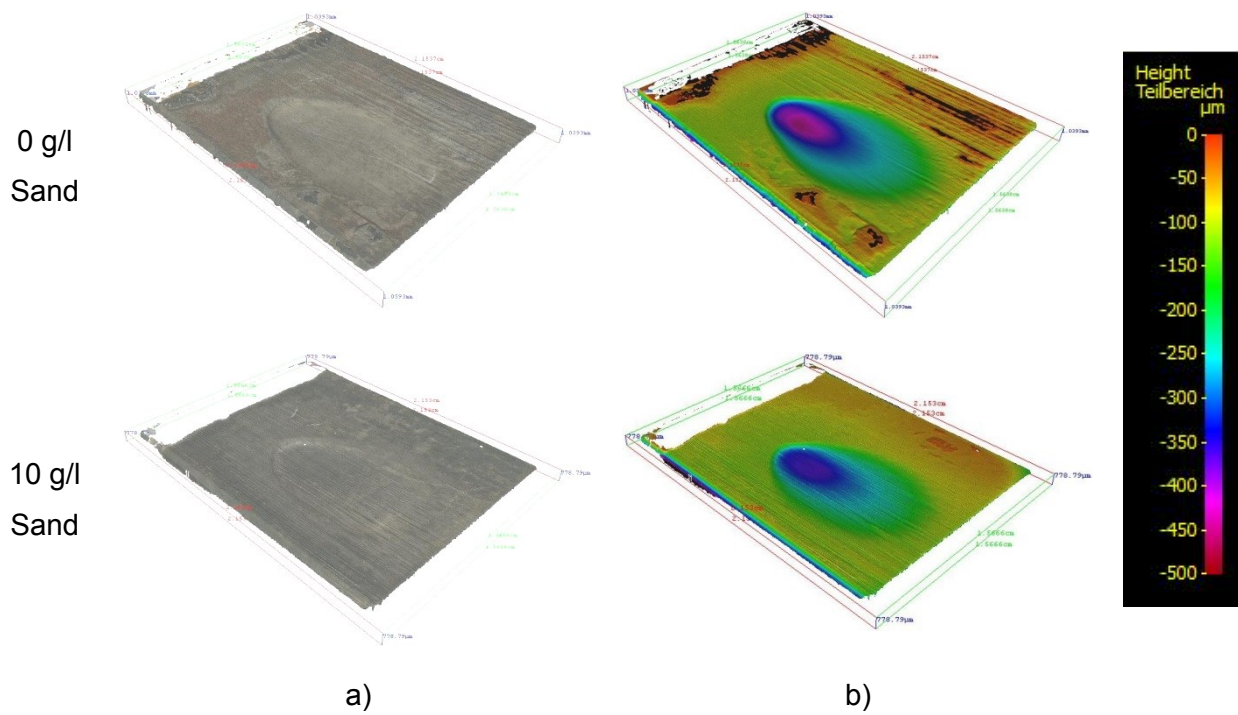


Abbildung 4.11: 3D-Oberflächenbilder der Proben nach den Versuchen ohne Inhibitor, mit bzw. ohne Sand, a) Realfarben, b) Falschfarben

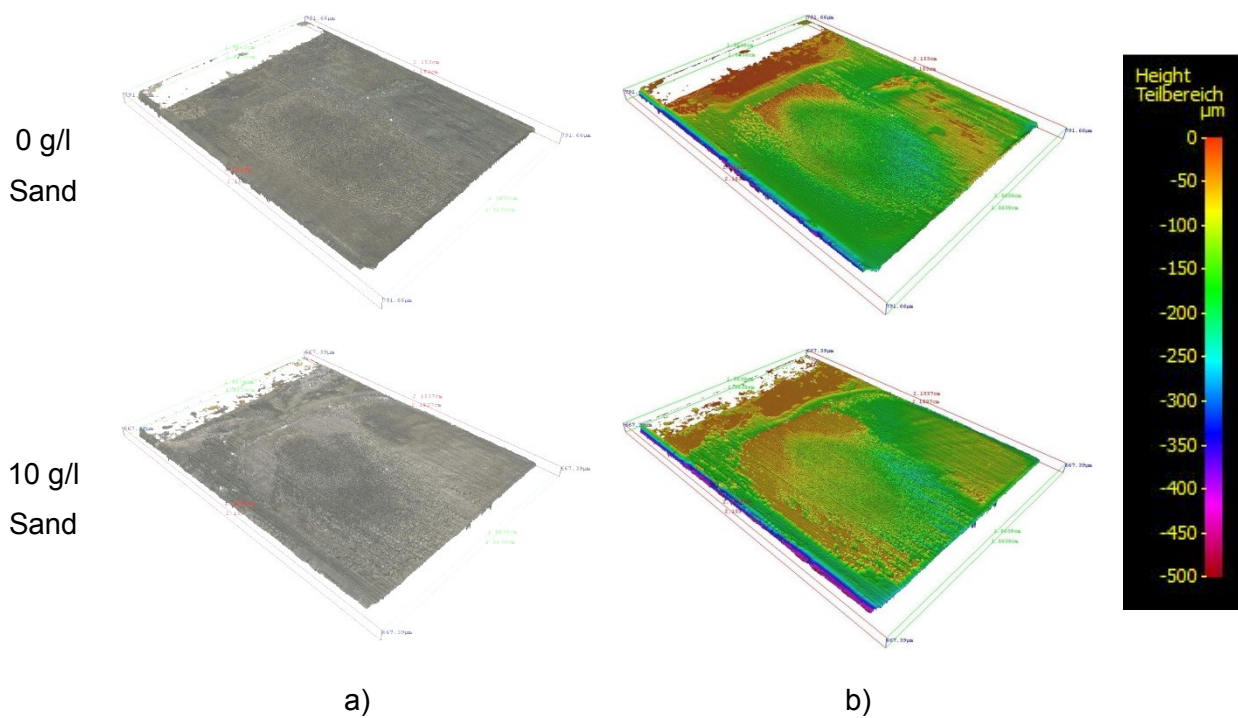


Abbildung 4.12: 3D-Oberflächenbilder der Proben nach den Versuchen mit Inhibitor A, Inhibitorkonzentration 30 ppm, mit bzw. ohne Sand, a) Realfarben, b) Falschfarben

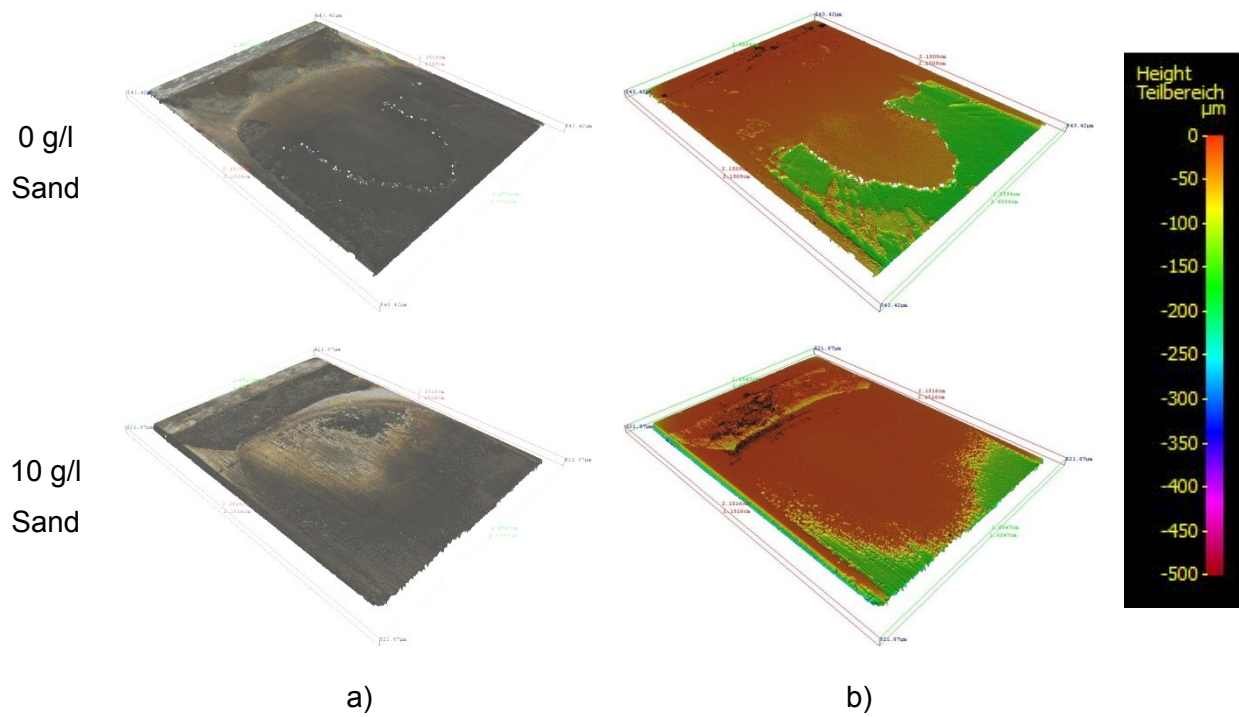


Abbildung 4.13: 3D-Oberflächenbilder der Proben nach den Versuchen mit Inhibitor B, Inhibitorkonzentration 30 ppm, mit bzw. ohne Sand, a) Realfarben, b) Falschfarben

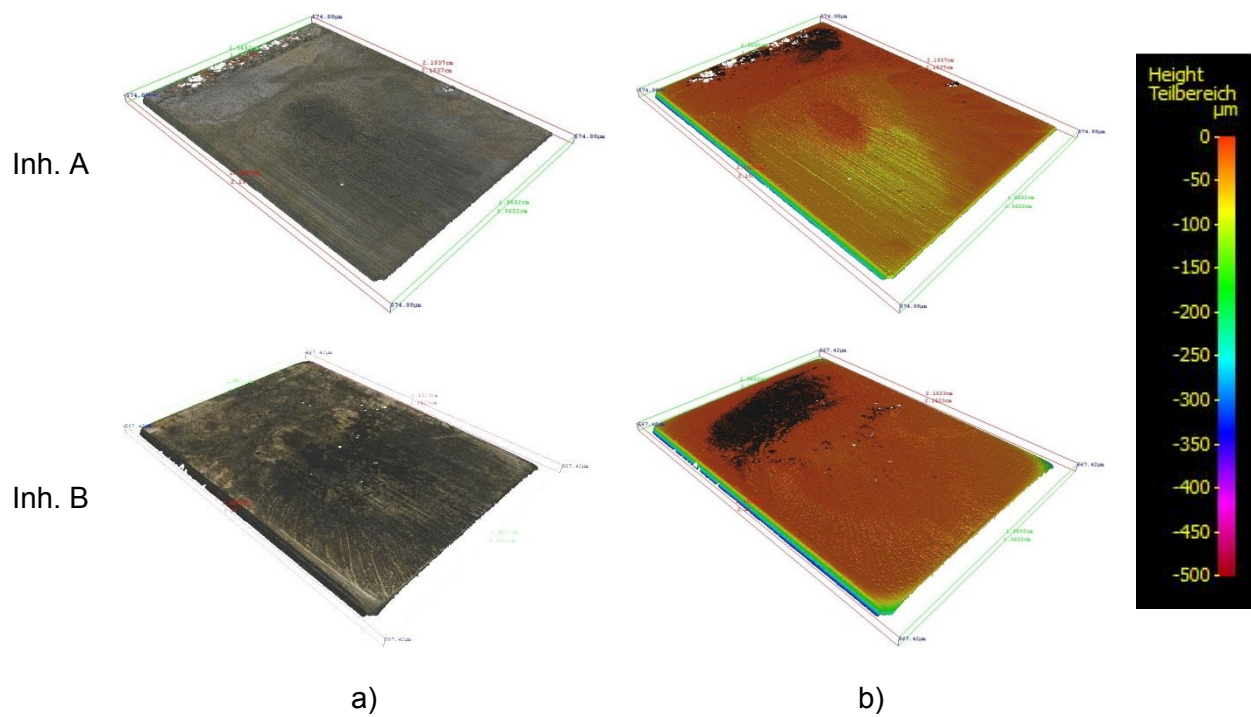


Abbildung 4.14: 3D-Oberflächenbilder der Proben nach den Versuchen mit Inhibitor A bzw. B, Inhibitorkonzentration 100 ppm, a) Realfarben, b) Falschfarben

4.4 Einfluss von Schweißungen

Die Materialabträge an einer Schweißnaht, an der Wärmeeinflusszone und am Grundmaterial werden verglichen. Sand hat, wie bereits gezeigt, nur einen relativ geringen Einfluss, weshalb dieser Parameter hier nicht berücksichtigt wird. Ebenso werden die Ergebnisse zur besseren Differenzierbarkeit mit Inhibitorkonzentrationen von 30 ppm verglichen, auf die Untersuchungen mit 100 ppm wurde verzichtet.

Besonderes Interesse gilt der Wirksamkeit von Inhibitoren auf Schweißungen. Daher werden die Versuchsergebnisse von Proben des Grundmaterials, des Schweißgutes und der Wärmeeinflusszone im inhibierten und uninhibierten Zustand verglichen. Die Abtragsraten aus der maximalen Abtragtiefe sind in Abbildung 4.15 und Abbildung 4.16 gezeigt. Ohne Inhibitor ergeben sich für das Grundmaterial ca. 41 mm/a, für das Schweißgut um 30 % und für die WEZ um 55 % weniger Abtragtiefe. Inhibitor A verringert den Abtrag beim Grundmaterial um rund 45 %, am Schweißgut um 30 %, und an der WEZ um 65 %. Inhibitor B verringert die Abtragsrate beim Grundmaterial und der WEZ um 90 %, und beim Schweißgut um 50 %. Am stärksten geschützt werden damit bei beiden Inhibitoren das Grundmaterial und die WEZ, bei Inhibitor B ist der Unterschied aber stärker ausgeprägt. In Abbildung 4.17, Abbildung 4.18 und Abbildung 4.19 sind die entsprechenden Oberflächenbilder gezeigt. Sowohl ohne, als auch mit Inhibitor ist auf den Proben eine Deckschichtbildung in unregelmäßigen Strukturen erkennbar. Während bei Inhibitor A wiederum eine teilweise Deckschichtbildung ringsum den Brennfleck zu erkennen ist, zeigt Inhibitor B eine bevorzugte Schichtbildung im Brennfleck des auftreffenden Strahles.

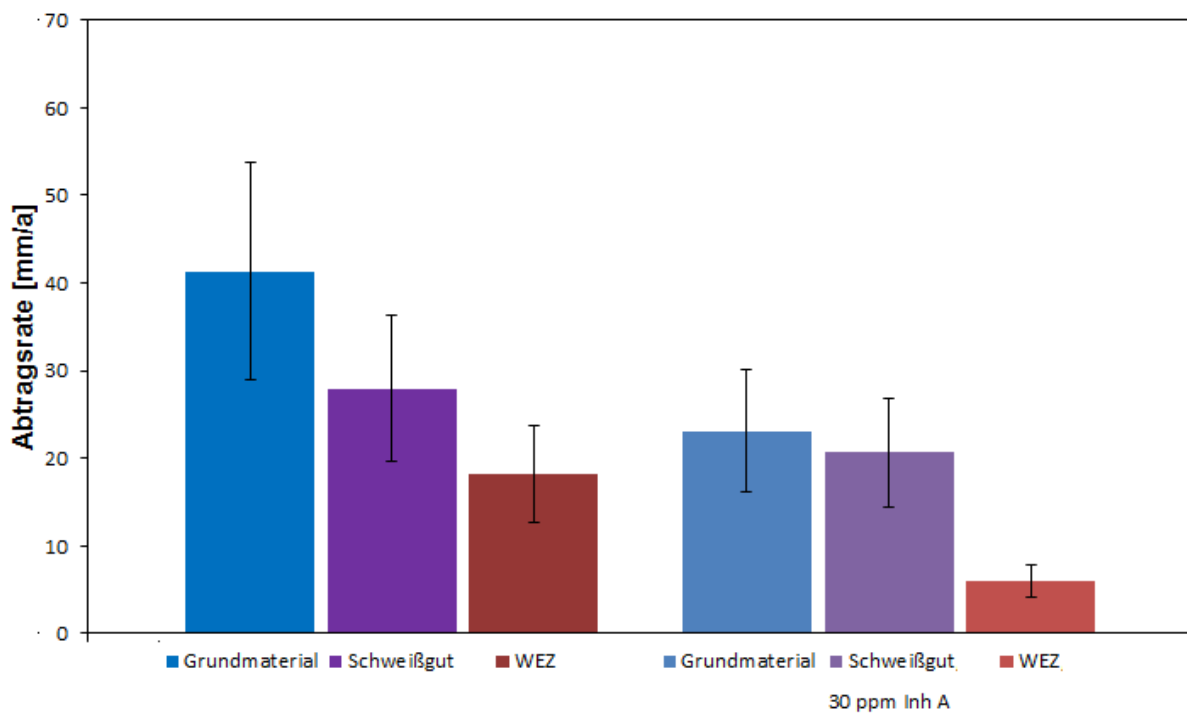


Abbildung 4.15: Abtragsrate aus der maximalen Abtragstiefe in Abhängigkeit von Inhibitor A am Grundmaterial, Schweißgut und der Wärmeinflusszone (L80-1, $q_{\text{Fluid}}=0,2$ l/h, $q_{\text{Gas}}=0,25$ Nm³/h, $v=30$ m/s, $p_{\text{CO}_2}=15$ bar, $T=80^\circ\text{C}$, $t=72$ h)

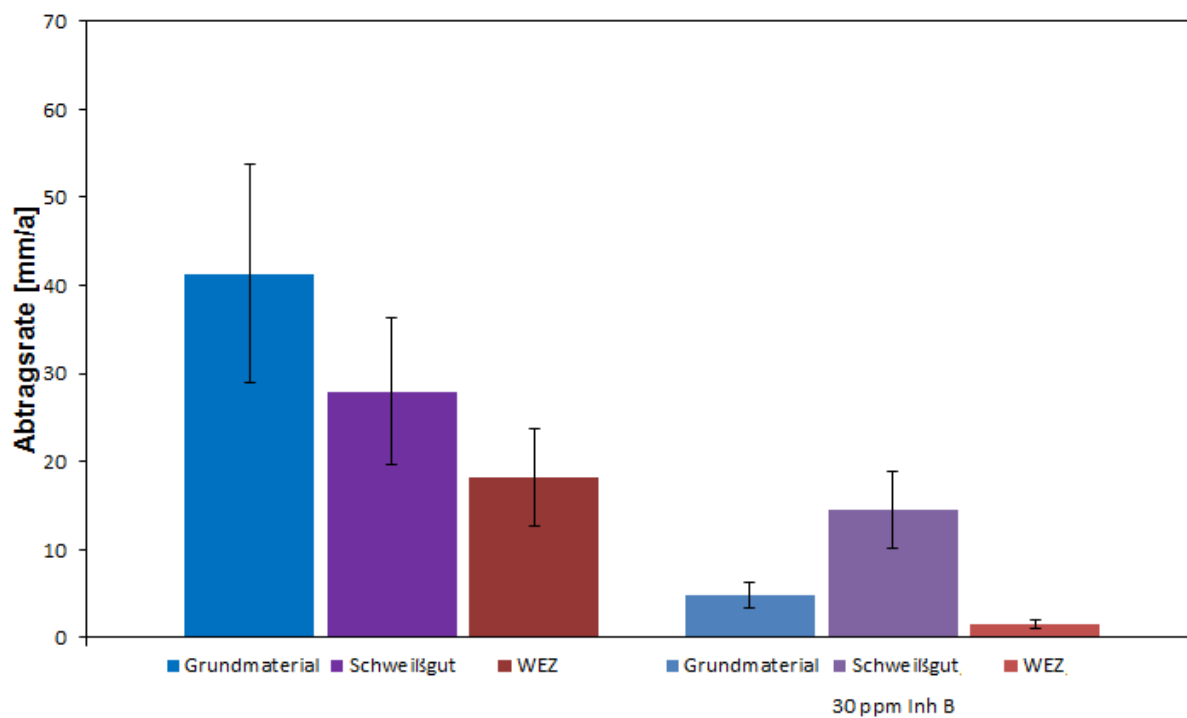


Abbildung 4.16: Abtragsrate aus der maximalen Abtragstiefe in Abhängigkeit von Inhibitor B am Grundmaterial, Schweißgut und der Wärmeinflusszone (L80-1, $q_{\text{Fluid}}=0,2$ l/h, $q_{\text{Gas}}=0,25$ Nm³/h, $v=30$ m/s, $p_{\text{CO}_2}=15$ bar, $T=80^\circ\text{C}$, $t=72$ h)

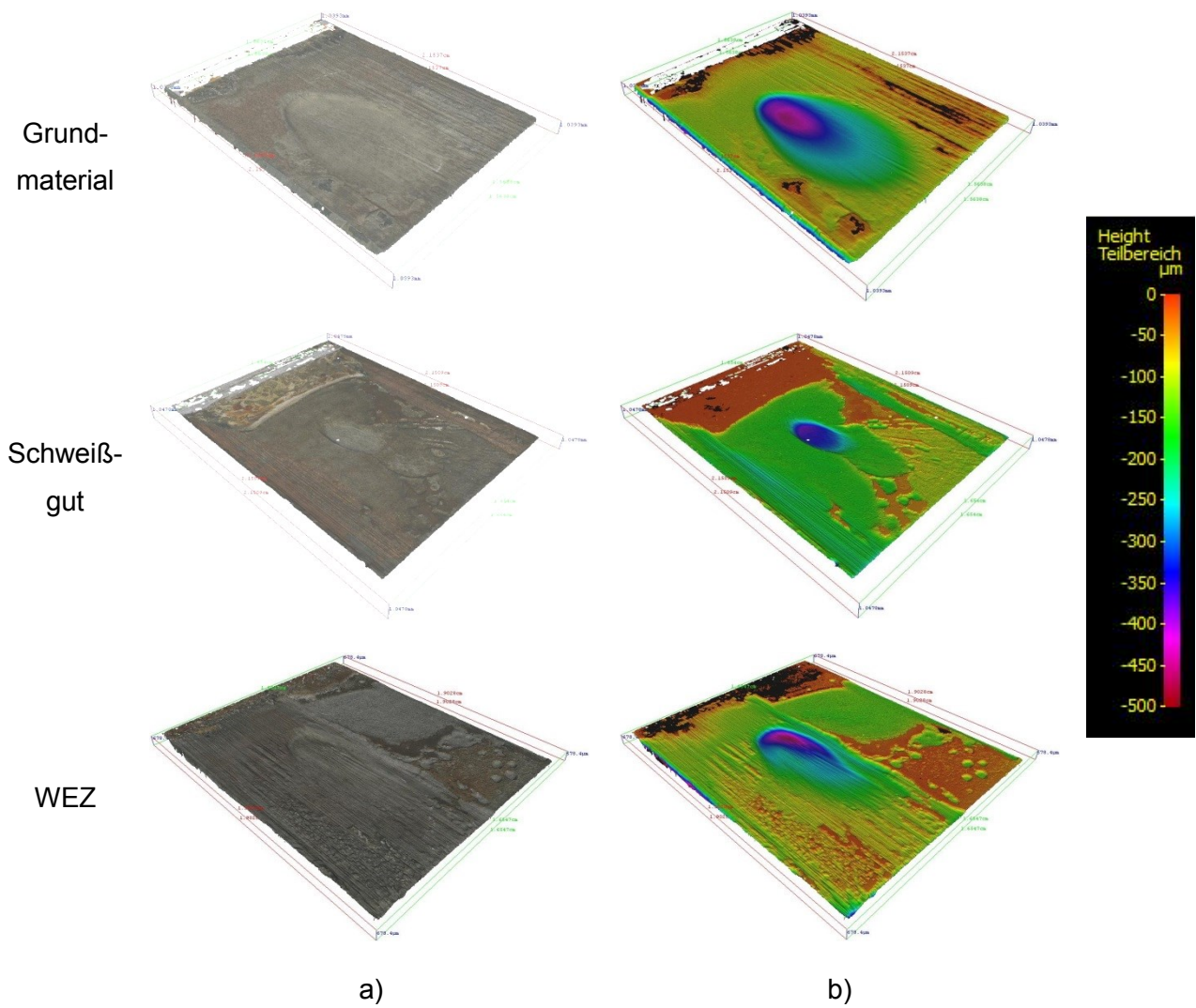


Abbildung 4.17: 3D-Oberflächenbilder von Grundmaterial, Schweißgut bzw. Wärmeinflusszone nach den Versuchen ohne Inhibitoren, a) Realfarben, b) Falschfarben

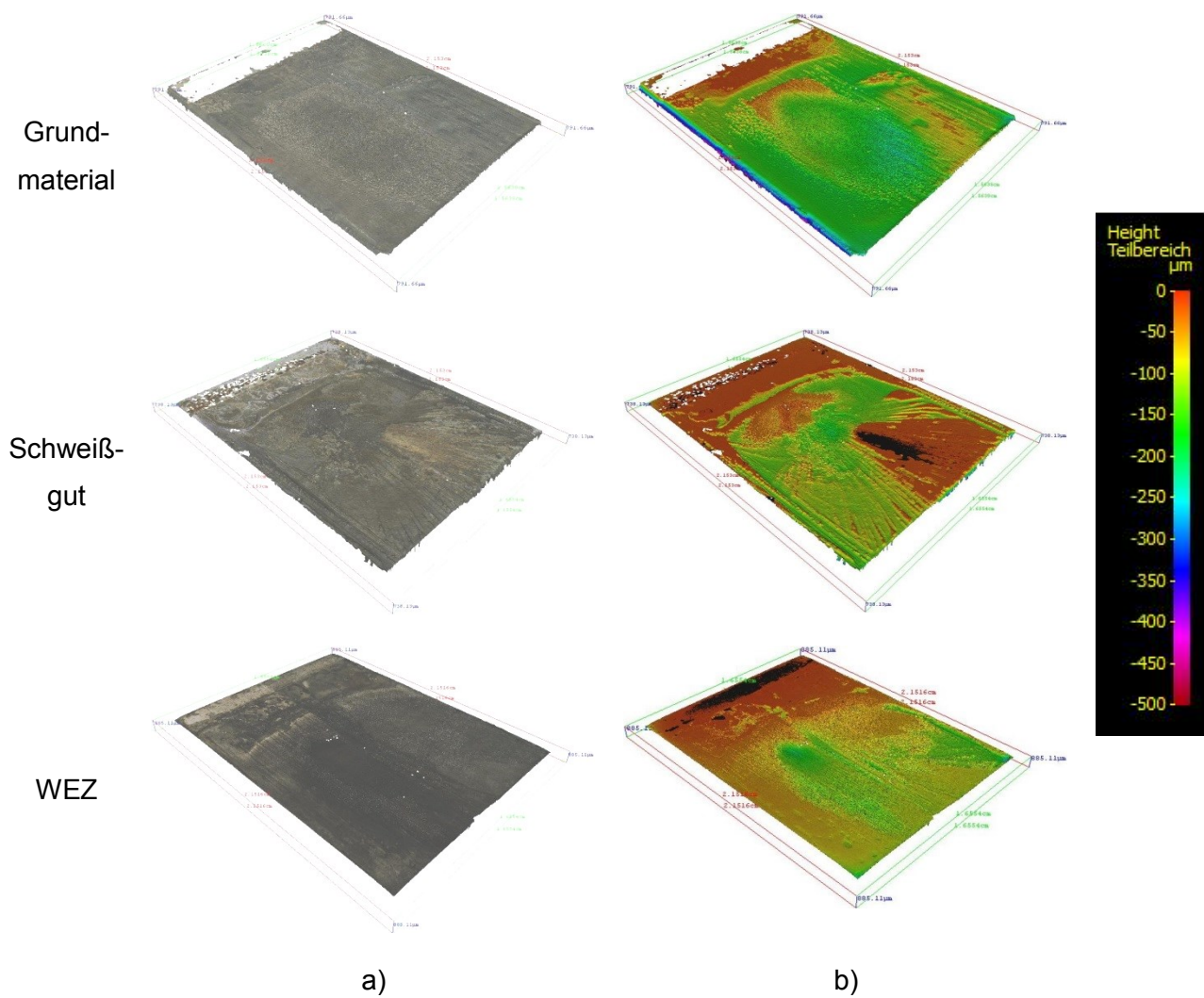


Abbildung 4.18: 3D-Oberflächenbilder von Grundmaterial, Schweißgut bzw. Wärmeeinflusszone nach den Versuchen mit 30 ppm Inhibitor A, a) Realfarben, b) Falschfarben

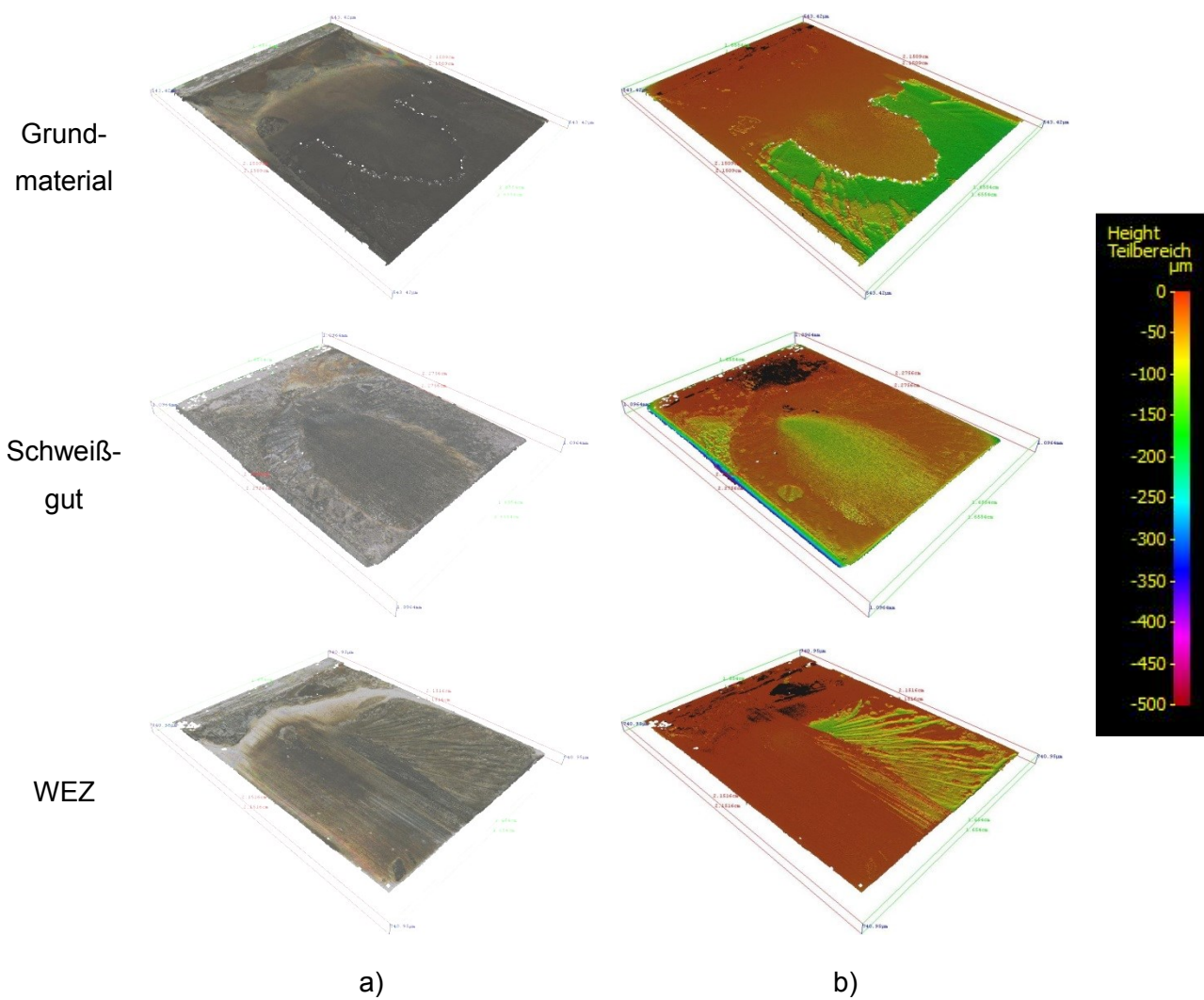


Abbildung 4.19: 3D-Oberflächenbilder von Grundmaterial, Schweißgut bzw. Wärmeinflusszone nach den Versuchen mit 30 ppm Inhibitor B, a) Realfarben, b) Falschfarben

4.5 Elektrochemische Charakterisierung der Schweißnaht

Die Ruhepotentiale aus der elektrochemischen Untersuchung der Schweißnahtproben nach 1 stündiger Lagerung im Exsikkatorschrank sind in Bezug auf SHE in Tabelle 4.3 wiedergegeben. Die Verwendung einer relativ milden Elektrolytlösung ermöglicht eine feinere Differenzierung als aggressivere Medien, da letztere verschiedene Materialien weniger selektiv angreifen. Das Schweißgut stellt sich somit in der vorliegenden Konstellation als edelstes Material dar.

Tabelle 4.3: Ruhepotentiale der Schweißnahtproben, nach 1 stündiger Lagerung im Exsikkatorschrank

Probe	E_R [mV]
Schweißgut	25
Wärmeeinflusszone	-30
Grundmaterial	-50

5 Diskussion

5.1 Einflüsse des Versuchsaufbaus

Für die Untersuchung des Korrosionsverhaltens unter Strömung wurden verschiedene Methoden entwickelt. Vorwiegend werden die Konzepte Flow Loop, Rotating Cylinder, Rotating Cage sowie das in dieser Arbeit verwendete Jet Impingement Prinzip, eingesetzt. Eine häufige Problemstellung in der Öl- und Gasproduktion ist die Durchströmung von Rohrsystemen, welcher eine Flow Loop sehr gut entspricht. Die anderen genannten Methoden sind hinsichtlich des Versuchsaufbaues und der Versuchsdurchführung weniger aufwändig als eine Rohranordnung, weichen jedoch auch mehr von den realen Bedingungen ab [65].

Bei der Jet Impingement Versuchsanordnung bildet sich beim lotrechten Strahl gegen eine ebene Platte eine Strömung mit den Geschwindigkeitsprofilen wie in Abbildung 5.1 gezeigt aus. Nach dem Düsenaustritt wird der Strahl aufgeweitet. Ausgehend vom Zentrum des aufprallenden Strahles kann die radiale Strömung in die Stagnationszone und die Wall Jet-Zone unterteilt werden. Die maximale Strömungsgeschwindigkeit wird im Abstand des zweifachen Düsenradius vom Zentrum des Auftreffpunktes erreicht. Unter anderen Auftreffwinkeln ändert sich das Geschwindigkeitsprofil dahingehend, dass die Strömung nach der Strahlumlenkung in der Abwärtsfließrichtung beschleunigt wird, und in Aufwärtsrichtung Wirbel entstehen. Im Geschwindigkeitsprofil in Abbildung 5.2, ermittelt mit einer Particle Image Velocimetry Messung (PIV), ist die Strömung beim Auftreffen auf die Probenoberfläche unter einem Winkel von 60° dargestellt [62,66,67].

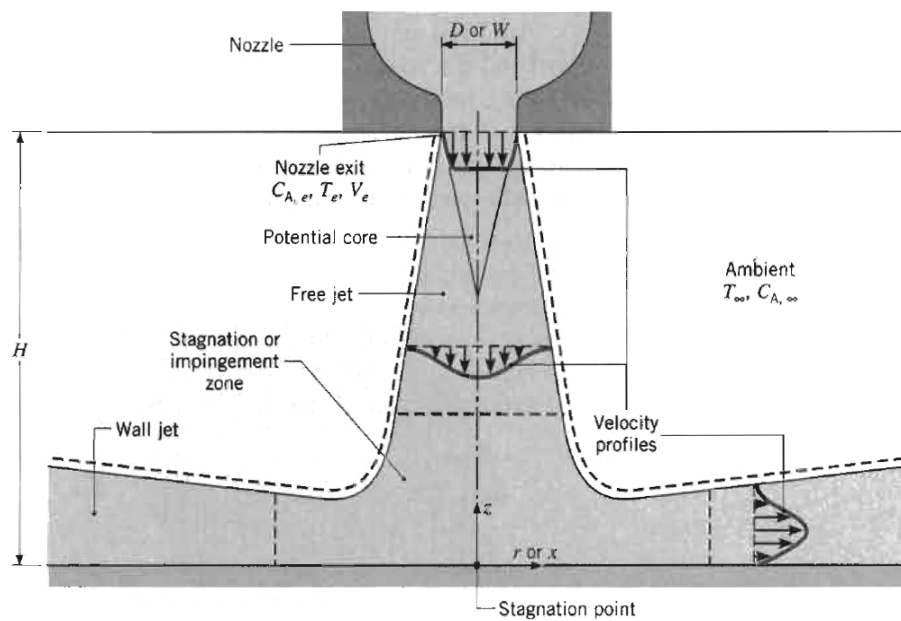


Abbildung 5.1: Charakteristische Strömungsverhältnisse bei der Jet Impingement Anordnung [66]

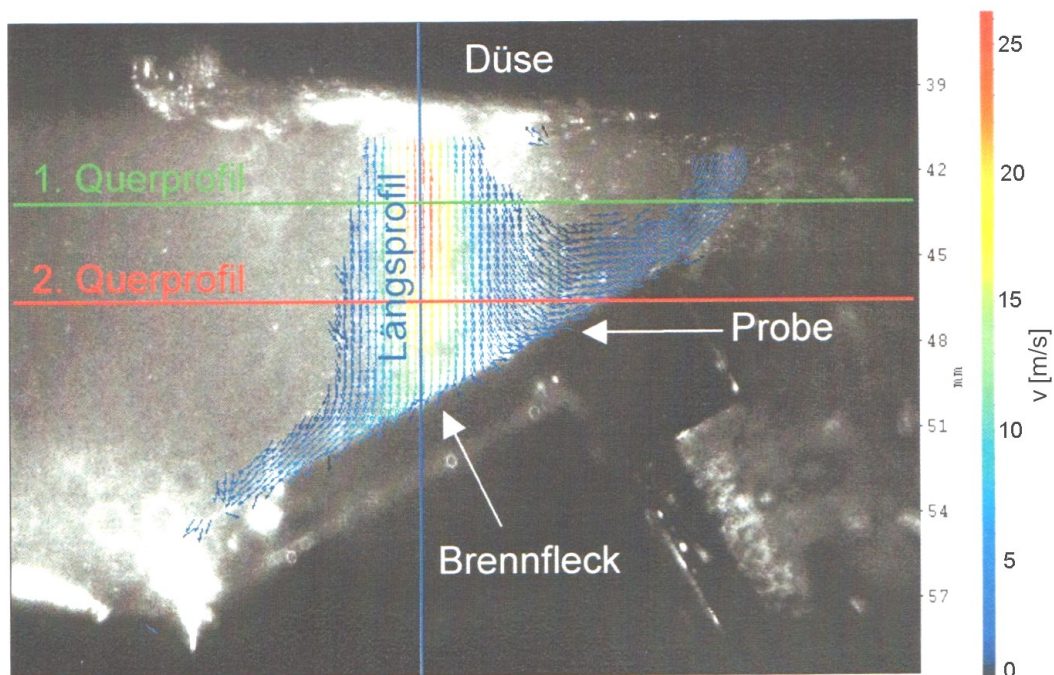


Abbildung 5.2: Geschwindigkeitsfeld des Strahles unter 60° Auftreffwinkel auf die Probenoberfläche [62]

Die Abtragsrate wurde einerseits mittels des Massenverlustes (gravimetrische Untersuchung) ermittelt, andererseits über die maximale Abtragstiefe im Brennfleck des auftreffenden Strahles. Für die Bewertung der Ergebnisse liegt das Hauptaugenmerk auf den

Abtragstiefen, da in technischen Anwendungen lokales Versagen kritisch ist, und diese Betrachtungsweise besser den realen Anforderungen entspricht.

Auffällig ist auch bei einzelnen Proben das Auftreten von Längsriefen, welche wahrscheinlich auf eine Gefügetextur als Relikt des Walzprozesses zurückzuführen sind. Die unterschiedlichen Gefügezustände bei den einzelnen Proben rühren vermutlich von den verschiedenen Verläufen der Wärmebehandlung in Abhängigkeit von der Position im Rundstab des Ausgangsmaterials. Aufgrund der geringen Tiefe von wenigen μm und der feinen Struktur dürften diese Unterschiede jedoch zu vernachlässigen sein.

5.2 Einfluss vom Auftreffwinkel und von Sand

Die Zusammenhänge von Abtragsrate und Auftreffwinkel unter Einwirkung eines Wasserstrahles sowie von Sand sind aus der Literatur [24,32,68] bekannt. Abbildung 5.3 zeigt diese Zusammenhänge (ohne Aussage über deren Gewichtung) und den zu erwartenden Verlauf bei der Einbringung von Sand in den Wasserstrahl schematisch. Für den reinen Wasserstrahl tritt das Maximum unter dem Winkel von 60° auf, der niedrigste Abtrag unter 90° . Das Maximum des Erosionsabtrages durch Sand ist unter 30° , das Minimum unter 90° zu beobachten. In der Kombination liegt daher das Minimum wiederum bei 90° , das Maximum ist unter einem niedrigen Winkel zwischen 30° und 60° zu erwarten. In der verwendeten Jet Impingement Anordnung bewirkt der Sand eine Aufweitung und Zerstäubung des Wasserstrahles. Es ist anzunehmen dass dadurch die Auftreffgeschwindigkeit reduziert wird, und Sand daher zu einem kleineren Tiefenabtrag bei gleicher Düsendeschwindigkeit führt. Diese Tendenz ist im Diagramm durch die roten Pfeile veranschaulicht.

Die Versuchsergebnisse korrelieren grundsätzlich mit den Annahmen, allerdings sind die Unterschiede durch die Parametervariation weniger markant als erwartet. Im Vergleich dazu sind die Streubänder, als Folge der diskontinuierlichen Vorgänge beim parallelen Ablauf von Erosion und Korrosion, breit. Daher kann man keine unbedingte Unterscheidung zwischen den Ergebnissen treffen, es sind lediglich Aussagen über Tendenzen möglich. Der Massenverlust ist mit Sand unter allen untersuchten Winkeln durchschnittlich um 25 % erhöht, was auf die großflächige Abspülung von noch wenig haftenden Korrosionsprodukten durch den aufgeweiteten Strahl zurückzuführen ist. Die Winkelvariation hat dagegen keinen Einfluss. Die Abtragstiefe ist unter 30° geringfügig höher als unter 90° , die Zugabe von Sand führt zu keiner bedeutenden Veränderung. Offenbar überwiegt der Effekt der

Strahlaufweitung durch den Sand, bzw. die Erosionskorrosion durch den bloßen Wasserstrahl, sodass die erosive Wirkung von Sand nur gering ausfällt. Insgesamt ist von einem hohen korrosiven Anteil auszugehen, da außerhalb des Brennfleckes eine relativ gleichmäßige Abtragstiefe von rund 100 μm über der gesamten Probenoberfläche festgestellt werden kann.

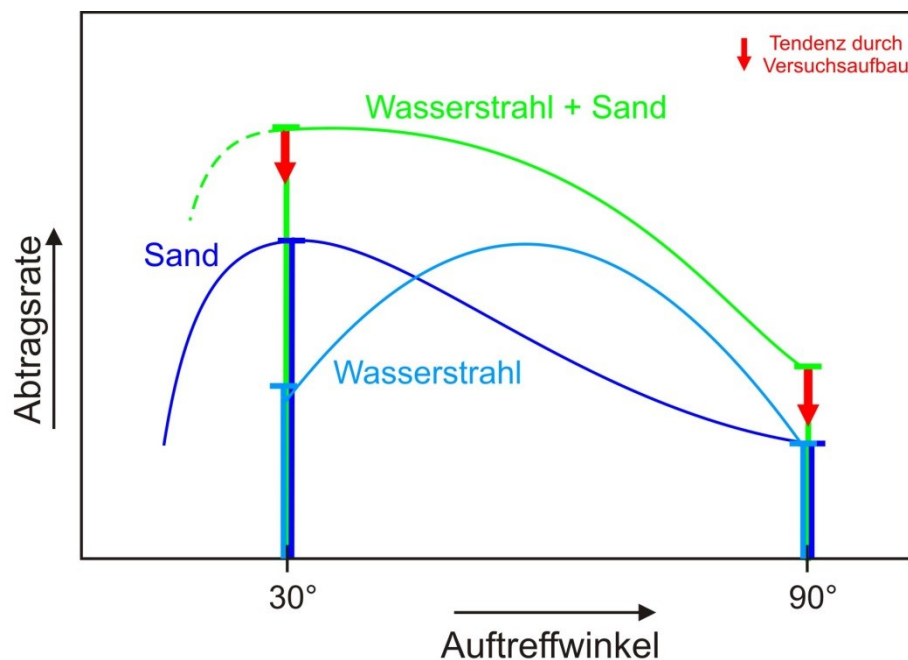


Abbildung 5.3: Abhängigkeit der Abtragsrate vom Auftreffwinkel für einen Wasserstrahl bzw. mit beigemengtem Sand

5.3 Einfluss von Inhibitoren

Die Ergebnisse der Versuche zeigen dass grundsätzlich beide eingesetzten Inhibitorprodukte die Abtragsraten verringern, auch die Beimengung von Sand hat in dieser Versuchsanordnung keinen negativen Effekt. Etwaige Adsorption von Inhibitormolekülen an Sandpartikeln tritt, vermutlich aufgrund der hohen Geschwindigkeit und der geringen Verweildauer, in dieser Versuchsanordnung nicht im signifikanten Maßstab auf. Die im vorigen Abschnitt erwähnte Reduzierung der Auftreffgeschwindigkeit durch den Sand ist auch hier zu beachten. Es ist davon auszugehen dass die Strahlerstäubung sogar für eine bessere Verteilung des Inhibitors sorgt. Denn während Sand ohne Inhibitor zu einem um 20 % höheren Massenabtrag führt, ist mit Inhibitor eine Verringerung festzustellen. Die Schutzschicht mit Inhibitor A (Amin-basiert) ist, wie der Tiefenabtrag und die 3D-

Oberflächenbilder erkennen lassen, bei 30 m/s Strömungsgeschwindigkeit weniger stabil als Inhibitor B (Imidazolin-basiert). Inhibitor B zeigt sogar die Tendenz, besonders jene Probenbereiche zu schützen, die direkt angeströmt werden. Genauere Aussagen betreffend die Mobilität von Inhibitoren sind an dieser Stelle jedoch nicht möglich und bedürften weiterer Untersuchungen.

Die erhöhte Inhibitorkonzentration bietet erwartungsgemäß eine wesentlich höhere Schutzwirkung. Inhibitor A erreicht hinsichtlich des Massenverlustes beinahe die Werte von Inhibitor B. Beim Tiefenabtrag erzielt Inhibitor A zwar eine deutliche Verbesserung gegenüber der niedrigeren Konzentration, bleibt jedoch hinter Inhibitor B zurück. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass Inhibitor B unter hohen Strömungsgeschwindigkeiten eine stabilere Schutzschicht bildet.

5.4 Einfluss von Schweißungen

Die Ergebnisse der Schweißnahtproben sind besonders kritisch zu betrachten, da sie als Mischproben vorliegen, und die verschiedenen Materialien nicht einzeln und ungekoppelt geprüft werden können. Aufgrund der vorgegebenen Probengeometrie wurde im Randbereich der Schweißgutproben Gefüge der WEZ mitgeprüft, bei der WEZ Probe liegt das zu prüfende Material als schmaler Streifen zwischen Grundmaterial und Schweißgut vor, und ist mit durch die Ausdehnung des auftreffenden Strahles nicht exakt zu erfassen. Dennoch ist die Untersuchung der gekoppelten Proben sinnvoll, da dies auch den Verhältnissen in der realen Schweißnaht entspricht. Im Vergleich sind zumindest Tendenzen hinsichtlich der Schutzwirkung in den Schweißnahtzonen durch die Inhibitoren zu erkennen.

Ohne Inhibitoren weist das Grundmaterial den größten Tiefenabtrag auf, die WEZ den geringsten. In den 3D-Oberflächenbildern ist auch eine deutlich veränderte Form des Brennflecks im Bereich der WEZ zu erkennen, was wahrscheinlich auf die höhere Härte der WEZ (ca. 60 HV härter als das Grundmaterial und Schweißgut) zurückzuführen ist. Bestätigt wird dies durch die Untersuchungen von Haberl [68], wonach bei einer höheren Werkstofffestigkeit bzw. Härte eine niedrigere Abtragsrate zu erwarten ist. Der Abtrag am Schweißgut ist, wohl wegen des edleren Charakters, geringer als am Grundmaterial, jedoch höher als in der WEZ. Sein Ruhepotential liegt 55 mV positiver als die WEZ, bzw. 75 mV über dem Grundmaterial.

Einen Überblick über die Verhältnisse in der Schweißnaht gibt die WEZ-Probe (siehe Querschnitt in Abbildung 5.4). Vom Strahl getroffen ist die WEZ, daneben auch das Grundmaterial. Außerhalb des Brennflecks ist der allgemeine Abtrag im Schweißgutteil um etwa 40 μm größer als im Grundmaterial, und vor allem gleichmäßiger. Dagegen sind die WEZ und das Grundmaterial von einer dunklen, zerfurchten Schicht aus Korrosionsprodukten bedeckt. Daraus ist zu schließen, dass das Schweißgut unter den gegebenen Bedingungen keine stabile Deckschicht bildet. Die Schweißgutzusammensetzung liefert keine Begründung, da sie der Zusammensetzung des Grundmaterials zu sehr ähnelt. Eine Erklärung können galvanische Effekte sein, für eine detailliertere Analyse wären weitergehende Versuche notwendig.

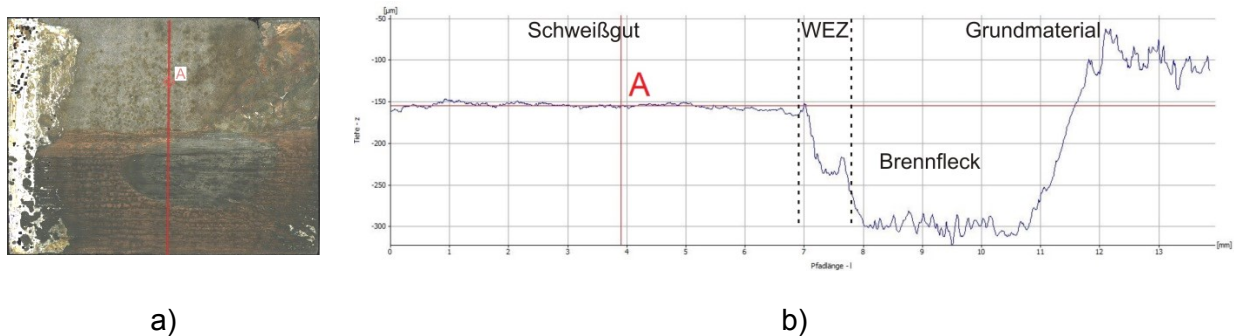


Abbildung 5.4: a) Vertikaler Querschnitt durch das Oberflächenprofil der WEZ-Probe, Referenzpunkt A im Schweißgutteil, b) Tiefenprofil

Beide untersuchten Inhibitoren führen auch bei den Materialien der Schweißnaht zu einer, hier teils sehr unterschiedlichen, Verringerung der Abtragsraten, wobei wiederum Inhibitor B eine deutlich höhere Schutzwirkung erzielt als Inhibitor A. Die Verringerung des Abtrags durch Inhibitor A liegt im Durchschnitt zwischen 30 % und 65 %, mit der größten Wirksamkeit bei der WEZ, der geringsten beim Schweißgut. Das Ergebnis sind ähnliche Abtragsraten für das Grundmaterial und das Schweißgut, die WEZ erleidet um 70 % weniger Abtrag. Inhibitor B bewirkt die kleinste Veränderung ebenfalls beim Schweißgut (50 % Verringerung der Abtragsrate), beim Grundmaterial und der WEZ eine Verringerung um 90 %. Damit ergeben sich die niedrigsten Abtragsraten in der WEZ und am Grundmaterial, um ca. 80 % weniger als das Schweißgut. Auffällig ist also, dass das Schweißgut von beiden Inhibitoren den geringsten Schutz erfährt. Als Grund hierfür kann, zusätzlich zur oben dargestellten Beschaffenheit der Schweißnaht, die Zusammensetzung der Inhibitoren vermutet werden. Die verwendeten Inhibitoren haben einen überwiegend anodischen Charakter, wodurch

Bereiche mit höherer anodischer Aktivität (unedleres Grundmaterial und WEZ) effizienter geschützt werden als kathodische Bereiche (edleres Schweißgut).

Inhibitor A schützt wiederum Probenbereiche am schlechtesten, an denen die größte Strömungsgeschwindigkeit herrscht. Dagegen wird die Tendenz von Inhibitor B besonders Probenbereiche zu schützen, die direkt angeströmt werden, bei den Proben der WEZ und des Grundmaterials besonders deutlich. Bereiche die von einer weniger dichten Inhibitorschicht geschützt werden, erfahren dann einen entsprechend stärkeren Korrosionsangriff. Im Brennfleck des auftreffenden Strahles ist eine Abtragtiefe von wenigen μm festzustellen, während abseits des Brennflecks ein erheblicher Abtrag (ca. $100 \mu\text{m}$) auftritt. Die direkt bestrahlte, unedlere WEZ erlitt kaum einen Angriff, daneben zeigt das edlere Schweißgut Riefen mit $150 \mu\text{m}$ Tiefe. Somit kann Inhibitor B im Vergleich zu Inhibitor A eine Tendenz zu geringerer Mobilität zugesprochen werden.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Erosionskorrosionsversuche an handelsüblichem Vergütungsstahl 25CrMo4 (1.7218) entsprechend der API 5CT-Spezifikation im geschweißten und ungeschweißten Zustand, unter hochturbulenten Strömungsbedingungen und dem Einwirken von Sand und Inhibitoren, durchgeführt. Verwendet wurde hierfür eine Erosionskorrosionsprüfanlage vom Typ Jet Impingement, mit geschlossenem Gaskreislauf und Flüssigkeits- und Sanddosierung. Die allgemeinen Versuchsbedingungen ($q_{\text{Fluid}}=0,2$ l/h, $q_{\text{Gas}}=0,25$ Nm³/h, $v=30$ m/s, $p_{\text{CO}_2}=15$ bar, $T=80^\circ\text{C}$, $t=72$ h) sind durch die Versuchsanlage gegeben bzw. wurden aus den Ergebnissen früherer Arbeiten [32,62,68] abgeleitet. Der Masseverlust spielt nur eine untergeordnete Rolle, da die Ergebnisse durch unregelmäßige Schichtbildungen, insbesondere beim Einsatz von Inhibitoren, stark verfälscht werden und nur wenig Aussagekraft besitzen. Hauptsächlich erfolgte die Probenauswertung über Oberflächenprofilometrie, mittels des 3D-Oberflächenanalysegerätes Infinitefocus IFM G4. Die maximale Abtragtiefe ist auch hinsichtlich des Bauteilversagens weitaus kritischer zu beurteilen als der Massenverlust.

Die Untersuchungen des Einflusses vom Auftreffwinkel und von Sand konnten die Erwartungen auf Grundlage der Literatur bestätigen. Allerdings sind die Unterschiede durch die Parametervariation im Vergleich zu den Streubändern wenig markant, sodass lediglich Aussagen über Tendenzen möglich sind. Der größte Tiefenabtrag ergibt sich beim Auftreffwinkel von 30° . Dabei überwiegt in dieser verwendeten Düsenanordnung die Strahlaufweitung und teilweise Zerstäubung gegenüber der zusätzlichen erosiven Wirkung durch den Sand. Aufgrund der Erkenntnisse aus diesen Versuchen wurden sämtliche weitere Versuche unter 30° Auftreffwinkel durchgeführt, um eine größtmögliche Differenzierung der Ergebnisse zu erhalten. Zudem kommt dies auch den Bedingungen in einem durchströmten Rohr näher.

Beide Inhibitoren reduzieren in allen untersuchten Fällen den Tiefenabtrag, wobei Inhibitor B (Imidazolin-basiert) deutlich wirksamer ist als Inhibitor A (Amin-basiert). Dafür reicht bereits eine Konzentration von 30 ppm, eine Erhöhung auf 100 ppm führt zu einer entsprechend

höheren Schutzwirkung. Zudem zeigt Inhibitor B die Tendenz, besonders Probenbereiche zu schützen die direkt angeströmt werden, während Inhibitor A durch die hohe Strömungsgeschwindigkeit leichter abgelöst wird. Die Beimengung von Sand bewirkt keine Verschlechterung, da Adsorption von Inhibitormolekülen an die Sandpartikel, zumindest in signifikantem Maße, ausbleibt. Der Trend des geringeren Tiefenabtrages mit Sand setzt sich daher bei den Versuchen mit Inhibitoren fort.

Die Korrosion an Schweißnähten zeichnet sich durch das Hinzukommen von galvanischen Effekten aufgrund der Kombination verschiedener Materialien aus. Eine getrennte Prüfung der Schweißnahtzonen ist in der verwendeten Versuchsanordnung nicht möglich. Zielführender ist aber ohnedies die Überprüfung der gekoppelten Proben, da sie die realen Gegebenheiten berücksichtigt. Das Grundmaterial weist den größten Tiefenabtrag im Brennfleck auf, die WEZ (mit ca. 60 HV höherer Härte) den niedrigsten. Das Schweißgut mit dem edelsten Ruhepotential liegt dazwischen. Die untersuchten Inhibitoren führen auch bei den Materialien der Schweißnaht zu einer, teils sehr unterschiedlichen, Verringerung der Abtragsraten. Inhibitor B bewirkt bei allen Materialien einen effektiveren Schutz gegen Erosionskorrosion als Inhibitor A. Allerdings zeigt Inhibitor B auch teilweise Tendenzen, bevorzugt Bereiche zu schützen die direkt angeströmt werden, was besonders bei der WEZ-Probe auffällig ist. Dies deutet auf eine geringere Mobilität der Moleküle von Inhibitor B hin, für genauere Aussagen wären allerdings weitere Untersuchungen nötig. Das edlere Schweißgut wird von beiden Inhibitoren im Vergleich zu den anderen Materialien am wenigsten geschützt. Der Grund ist vermutlich deren überwiegend anodischer Charakter, was bedeutet, dass Bereiche mit höherer anodischer Aktivität effizienter geschützt werden. Bei Schweißnähten ist also, eine makellose Ausführung vorausgesetzt, ohne Inhibitor kein lokaler Angriff des Schweißgutes oder der WEZ zu erwarten. Beide Inhibitoren ermöglichen auch einen effektiven Schutz von Schweißnähten.

7 Ausblick

Die vorliegenden Versuchsergebnisse bestätigen die Schutzwirkung der beiden untersuchten Inhibitoren an niedrig legierten Stählen bereits bei den geringen Konzentrationen von 30 ppm. Das Schädigungsbild durch die Erosionskorrosion hängt sehr stark von den speziellen Strömungsbedingungen in der Düsenanordnung und wahrscheinlich ebenso vom Ausgangszustand des Materials ab.

Für genauere Aussagen sind ohne Zweifel weitere Untersuchungen, sowie auch Mehrfachdurchführungen mit gleichen Parametern nötig. Auch die Prüfung von Schweißnähten unter realeren Bedingungen, beispielsweise in der Rohranordnung (flow loop Konzept) verspricht neue Erkenntnisse. In einem solchen Versuchsaufbau ließe sich vermutlich auch der Einfluss von Sand in geeigneterer Weise untersuchen, da in der Rohrströmung keine Abhängigkeit von Effekten wie Strahlaufweitung und –zerstäubung besteht. Dennoch hat die Düsenanwendung mit Weiterentwicklungen Potential für kostengünstigere Erosionskorrosionstests, um beispielsweise raschere Aussagen über die Wirksamkeit von Inhibitoren treffen zu können.

Literaturverzeichnis

- 1 R.A. Dawe, Modern Petroleum Technology, Band 1, 6. Auflage, John Wiley & Sons, Chichester, 2000, S. 216, 225-227, 417
- 2 C. Khan, R. Amin, G. Madden, Carbon dioxide injection for enhanced gas recovery and storage (reservoir simulation), Elsevier, Egyptian Journal of Petroleum 22 (2013), S. 225-240
- 3 M.B. Kermani, D. Harrop, The impact of corrosion on the oil and gas industry, SPE Production & Facilities (1996), S. 186-190
- 4 M.B. Kermani, Hydrogen cracking and its mitigation in the petroleum industry, in: Conference on Hydrogen Transport and Cracking in Metals 1994, London, 1-8
- 5 S. Nešić, Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines – A review, Corrosion Science 49 (2007), 4308-4338
- 6 M.B. Kermani, L.M. Smith, CO₂ corrosion control in oil and gas production, European Federation of Corrosion Publications 23, London, 1997, 1-19
- 7 R. Nyborg, Overview of CO₂ corrosion models for wells and pipelines, in: Corrosion 2002, Denver, CO, NACE, Houston, TX, paper 02233
- 8 C. De Waard, D.E. Milliams, Carbonic acid corrosion of steel, in: Corrosion 1975, NACE, Houston, TX, paper 31
- 9 C. De Waard, U. Lotz, Prediction of CO₂ corrosion of carbon steel, Corrosion 1993, NACE, Houston, TX, paper 69
- 10 A. Dugstad, Mechanism of protective film formation during CO₂ Corrosion of carbon steel, Corrosion 1998, NACE, Houston, TX, paper 31
- 11 S. Nešić, S. Wang, J. Cai, Y. Xiao, Integrated CO₂ Corrosion – Multiphase flow Model, Corrosion 2004, NACE, Houston, TX, paper 04626
- 12 M. Gao, X. Pang, K. Gao, The growth mechanism of CO₂ corrosion product films, Corrosion Science 53 (2011)
- 13 R Nyborg, A. Dugstad, Understanding and prediction of Mesa Corrosion Attack, Corrosion 2003, NACE, Houston, TX, paper 03642

- 14 S. Nešić, K.-L.J. Lee, A mechanistic model for CO₂ Corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate scales – Part O: Scale growth model, Corrosion 2003, NACE, Houston, TX, paper 59
- 15 G. Schmitt, T. Gudde, E. Strobel-Effertz, Fracture mechanical properties of CO₂ Corrosion product scales and their relation to localized corrosion, Corrosion 1996, NACE, Houston, TX, paper 9
- 16 G. Schmitt, M. Mueller, M. Papenfuss, E. Strobel-Effertz, Understanding localized CO₂ Corrosion of carbon steel from physical properties of iron carbonate scales, Corrosion 1999, NACE, Houston, TX, paper 38
- 17 S. Levy, Two phase flow in complex systems, John Wiley & Sons, New York, 1999, 159-161
- 18 J.R. Thome, Two phase flow patterns, Engineering Data Book 3, 2004
- 19 C.E. Brennen, Fundamentals of multiphase flows, California Institute of Technology, Pasadena, 2005, 163-168
- 20 P. Roberge, Erosion-Corrosion, NACE International, Houston, 2004, 3-10
- 21 U. Lotz, L. van Bodegom, C. Ouwehand, The effect of type of oil or gas condensate on carbonic acid corrosion, Corrosion 1990, NACE, Houston, TX, paper 41
- 22 G. Schmitt, C. Bosch, U.Pankoke, Evaluation of critical flow intensities for FILC in sour gas production, Corrosion 1998, NACE, Houston, TX, paper 46
- 23 G. Schmitt, M. Mueller, Critical wall shear stresses in CO₂ Corrosion of carbon steel, Corrosion 1999, NACE, Houston, TX, paper 44
- 24 K. Jordan, Erosion in multiphase production of oil & gas, Corrosion 1998, NACE, Houston, TX, paper 58
- 25 A.V. Levy, Solid particle erosion and erosion-corrosion of materials, ASM International, 1995, 1-33
- 26 A.V. Levy, The erosion of metal alloys and their scales, in: Conference Corrosion-erosion-wear of materials in emerging fossil energy systems 1982, Berkeley, NACE, Houston, TX, 298-376
- 27 I. Finnie, The mechanism of erosion of ductile metals, in: 3rd US National Congress of Applied Mechanics, 1958, New York, American Society of Mechanical Engineers, 527-532
- 28 J.G.A. Bitter, A study of erosion phenomena, Wear 6 (1963), 169-190
- 29 G.P. Tilly, A two stage mechanism of ductile erosion, Wear 23 (1973), 87-96
- 30 A.V. Levy, The solid particle erosion behavior of steel as a function of microstructure, Wear 68 (1981), 269-287

- 31 D.M. Rishel, F.S. Pettit, N. Birks, Some principal mechanisms in the simultaneous erosion and corrosion attack of metals at high temperatures, *Materials Science and Engineering A143* (1991), 197-211
- 32 T.J. Vogl, Untersuchung des Erosionskorrosionsverhaltens von Kohlenstoffstählen bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten in Anwesenheit von Inhibitoren, Dissertation, Leoben, 2012
- 33 S. Turgoose, J.W. Palmer, G.E. Dicken, Preferential weld corrosion of 1% Ni welds: Effect of solution conductivity and corrosion inhibitors, *Corrosion 2005*, NACE, Houston, TX, paper 05275
- 34 R. Barker, X. Hu, A. Neville, The influence of high shear and sand impingement on preferential weld corrosion of carbon steel pipework in CO₂-saturated environments, *Tribology International* 68 (2013), 17-25
- 35 J.R. Davis, *Corrosion of Weldments*, ASM International, Ohio, 2006, 14-41.
- 36 D. Queen, C.M. Lee, J. Palmer, E. Gulbrandsen, Guideline for the prevention, control and monitoring of preferential weld corrosion of ferritic steels in wet hydrocarbon production systems containing CO₂, *SPE International* 87552 (2004)
- 37 I.G. Winning, N. Bretherton, A. McMahon, D. McNaughtan, Evaluation of weld corrosion behavior and the application of corrosion inhibitors and combined scale/corrosion inhibitors, *Corrosion 2004*, NACE, Houston, TX, paper 04538
- 38 U. Dilthey, *Schweisstechnische Fertigungsverfahren, Band 2, 2. Auflage*, VDI Verlag, Düsseldorf, 1995, 49-60, 344
- 39 V.S. Sastri, *Corrosion Inhibitors: Principles and applications*, John Wiley & Sons, New York, 1998, 2-36
- 40 P.R. Roberge, *Handbook of corrosion engineering*, McGraw-Hill, New York, 2000, 833-856
- 41 S. Yariv, H. Cross, *Geochemistry of colloid systems for earth scientists*, Springer-Verlag, New York, 1979, 136
- 42 P.W. Atkins, *Physikalische Chemie, 3. Auflage*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2001, 952
- 43 M.A. Kelland, *Production chemicals for the oil and gas industry*, CRC Press, Boca Raton, 2014, 195
- 44 V. Jovancevic, S. Ramachandran, P. Prince, Inhibition of carbon dioxide corrosion of mild steel by imidazolines and their precursors, *Corrosion 1999*, NACE, Houston, TX, paper 55
- 45 G. Schmitt, Drag reduction by corrosion inhibitors – a neglected option for mitigation of flow induced localized corrosion, *Materials and Corrosion* 52 (2001), 329-343

- 46 B.A. Toms, Some observation on the flow of linear polymer solution through straight pipe at large Reynolds numbers, in: International Congress on Rheology, 1948, Scheveningen, 135-141
- 47 R.C. Woollam, W.H. Durnie, M.A. Gough, Physical chemistry versus oil field lore – The key to demystifying corrosion inhibition, Corrosion 2013, NACE, Houston, TX, paper 2802
- 48 V.S. Sastri, Green corrosion inhibitors, John Wiley & Sons, New Jersey, 2011, 128-130
- 49 T. Burchardt, T. Våland, J. Kvarekvål, The effect of diamines on CO₂ Corrosion of low carbon steel, European Federation of Corrosion Publications 26, IOM Communications Ltd., London, 1999, 410-416
- 50 C. Mackenzie, P. Singh, M. Achour, Mapping effective corrosion inhibitor dose in a large onshore oilfield, Corrosion 2014, NACE, Houston, TX, paper 4245
- 51 Krüss GmbH., Glossar, <http://www.kruss.de/de/service/schulung-theorie/glossar/mizelle/>, Abgerufen am 13.Februar 2015
- 52 Y. Xiong, B. Brown, B. Kinsella, S. Nestic, AFM studies of the adhesion properties of surfactant corrosion inhibitor films, Corrosion 2013, NACE, Houston, TX, paper 2521
- 53 J.A. Dougherty, Controlling CO₂ corrosion with inhibitors, Corrosion 1998, NACE, Houston, TX, paper 15
- 54 A. Pedersen, K. Bilkova, E. Gulbrandsen, J. Kvarekvål, CO₂ corrosion inhibitor performance in the presence of solids: Test method development, Corrosion 2008, NACE, Houston, TX, paper 8632
- 55 R. Barker, X. Hu, A. Neville, Assessment of preferential weld corrosion of carbon steel pipework in CO₂-saturated flow induced corrosion environments, Corrosion 2012, NACE, Houston, TX, paper C2012-0001286
- 56 M. Martinez, M. Robinson, A. MacDonald, K. Alawadhi, G. Nelson, Control of preferential weld corrosion of X65 pipeline steel in flowing brines containing carbon dioxide, Corrosion 2011, NACE, Houston, TX, paper 11268
- 57 D. Queen, Guidelines for the prevention, control and monitoring of preferential weld corrosion of ferritic steels in wet hydrocarbon production systems containing CO₂, SPE International 87552 (2004)
- 58 American Petroleum Institute, API Specification 5CT, 8. Edition, 2005, 87
- 59 R. Heidersbach, Metallurgy and corrosion control in oil and gas production, John Wiley & Sons, New Jersey, 2011, 49
- 60 Champion Technologies, Sicherheitsdatenblatt Cortron CK929-G, 27.7.2004
- 61 Champion Technologies, Sicherheitsdatenblatt Cortron RN-518, 24.12.2009

- 62 J. Feyerl, Erosionskorrosion in Öl- und Gasfördersystemen, Dissertation, Leoben, 2006
- 63 Buehler GmbH, Sicherheitsdatenblatt 1907/2006 Dr. Vogels Sparbeize, 2010
- 64 G. Mori, Vorlesungsskriptum Korrosionskunde, Montanuniversität Leoben, Leoben, 2010
- 65 K.D. Efirid, Flow accelerated corrosion testing basics, Corrosion 2006, NACE, Houston, TX, paper 06689
- 66 F.P. Incropera, D.P. DeWitt, T.L. Bergman, A.S. Lavine, Fundamentals of heat and mass transfer, 6. Auflage, John Wiley & Sons, New York, 2006, 447
- 67 R.W. Revie, Uhlig's corrosion handbook, 3. Auflage, John Wiley & Sons, New Jersey, 2011, 1124
- 68 J. Haberl, Erosionskorrosion an hochlegierten Werkstoffen in der Öl- und Gasproduktion, Dissertation, Leoben, 2009, 96