

Montanuniversität Leoben
Department Allgemeine,
Analytische und Physikalische Chemie
Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie



**Verhalten von Kohlenstoffstählen
unter Gleitkorrosion**

Diplomarbeit

Dipl.-Ing. Dr.mont. Andreas TRAUSMUTH

Leoben, Oktober 2016

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, die vorliegende Diplomarbeit

„Verhalten von Kohlenstoffstählen unter Gleitkorrosion“

eigenständig unter Zuhilfenahme der angeführten Quellen angefertigt zu haben.

Dipl.-Ing. Dr.mont. Andreas TRAUSMUTH

Leoben, 05.10.2016

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner beruflichen Tätigkeit im Kompetenzzentrum für Tribologie.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn **Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Gregor MORI**, einerseits für die Begutachtung und andererseits für das Interesse am Fortschreiten meiner Arbeit, sowie die fachspezifischen Diskussionen, die mich während der Erstellung dieser Arbeit laufend herausgefordert haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt der Geschäftsführung der AC2T research GmbH (AC²T), Österreichisches Kompetenzzentrum für Tribologie, Herrn **Dipl.-Ing. Dr.techn. Andreas PAUSCHITZ** und Herrn **Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Friedrich FRANEK**, einerseits für die Schaffung der Voraussetzung zur Durchführung dieser Arbeit und andererseits für das stetige Interesse am Fortschreiten meiner Arbeit und fachspezifische Unterstützung.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn **Dipl.-Ing. Dr.mont. Ewald BADISCH** und Herrn **Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Manel RODRIGUEZ-RIPOLL**, für deren stetige fachspezifische Unterstützung.

Allen Kollegen bei AC²T möchte ich an dieser Stelle für Ihre Unterstützung danken. Viele haben durch zahllose Anregungen und die stetige Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Die in dieser Arbeit dargestellten Forschungsergebnisse wurden durch das österreichische COMET-Programm (Projekt: COMET K2 XTribology, Nr. 824187 bzw. Nr. 849109; Projektträger: Österreichisches Exzellenzzentrum für Tribologie) gefördert.

Zuletzt, aber nicht an letzter Stelle, möchte ich mich von ganzem Herzen bei meinen Eltern und meiner Frau bedanken, die mir jeder Zeit beistanden.

Zusammenfassung

Bei der Anwendung „Fördersysteme für Erdöl und Erdgas (in der Ölfeldindustrie)“ hat die Korrosion einen zentralen Einfluss auf die Lebensdauer der tribologischen Systeme. In zahlreichen Literaturbeiträgen wird der synergetische Effekt zwischen mechanischem Gleitverschleiß und korrosivem Abtrag angesprochen. Niedriglegierte Kohlenstoffstähle werden als Basismaterial in der Ölfeldindustrie bei Steigrohren eingesetzt und durch Nickel-beschichtete Muffen in korrosiver gasförmiger Atmosphäre und Salzwasser gleitend belastet.

In dieser Arbeit werden die Eigenschaften von niedriglegierten Kohlenstoffstähle unter Gleitkorrosion bei sauerstofffreier Umgebung mittels CO_2 - Atmosphäre und Salzwasser analysiert und beschrieben. Das reale Belastungskollektiv wird auf einem Laborteststand möglichst realitätsnah nachgebildet. Um den Einfluss der Korrosion zu analysieren, werden reine Gleitversuche unter N_2 - Atmosphäre mit technischem Wasser und auch reine Korrosionsversuche mit CO_2 - Atmosphäre in Salzwasser durchgeführt. Diese werden mit Gleitkorrosionsversuchen (dies ist eine Kombination der beiden vorstehend beschriebenen Experimente) verglichen. Anhand ergänzender FEM – Simulationen werden die Kontaktpressung und Spannungen, welche einen Einfluss auf den gleitkorrosiven Kontakt und Schadensmechanismus haben, dargestellt. Zum Erkenntnisgewinn bzgl. der Gleitkorrosionsphänomene werden, ergänzend zu den tribologischen Experimenten, unterschiedliche mikroskopische Methoden herangezogen (z. B. Lichtmikroskope, REM (Rasterelektronenmikroskop) – FIB (Focused Ion Beam)).

Die Ergebnisse zeigen einen signifikanten Einfluss der Gefügestruktur der verwendeten Werkstoffe bei Gleitkorrosion; wobei insbesondere die sich bildende Korrosionsschicht (Siderit-schicht FeCO_3) die tribologischen Eigenschaften beeinflusst.

Schlagworte

Tribologie, Korrosion, Gleitkorrosion, Elektrochemie, Oberflächenpassivierung, Gefügemikrostruktur

Abstract

For the oilfield application for “crude oil and natural gas” corrosion phenomena play an important role and are limiting the lifetime of tribological systems. In a lot of different studies that synergistic effects between mechanical sliding and corrosion often lead to increased volume losses when compared to their individual contributions. Low-alloyed C-steel was used as base material and was tribologically loaded in a novel close-to-reality test rig under reciprocating sliding contact against spray Ni - based coating counterpart.

Within this work the tribological performance of low-alloyed C-steel under sliding / corrosion conditions at specific oxygen-free environment using CO₂ - atmosphere and brine were analysed and characterised. Additionally, pure sliding tests were carried out under N₂ - atmosphere with distilled water and also pure corrosion tests with CO₂ - atmosphere with brine for comparison. FEM - simulation shows the contact pressure and stresses, which have and influence on sliding / corrosion contact and damage mechanisms. For the understanding concerning sliding-corrosion phenomena different microscopic methods were applied (e.g., optical light microscope, SEM (scanning electron microscope) -FIB (Focused Ion Beam)).

The results show a significant influence of the microstructure on the tribological performance under sliding-corrosion conditions; where the formation of corrosion siderite layers (FeCO₃) plays a crucial role for the tribological performance.

Keywords

Tribology, corrosion, sliding corrosion, electrochemistry, surface passivation, lattice micro structure

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	3
2. CO₂ - Korrosion von Kohlenstoffstählen	6
2.1. Wirkung des CO ₂ - Partialdrucks	9
2.2. Wirkung der Temperatur	14
2.3. Wirkung von Chlorid	15
2.4. Wirkung der Strömungsgeschwindigkeit	17
2.5. Wirkung des pH-Wertes	19
2.6. Wirkung von Oberflächenbehandlung	20
2.7. Wirkung des Gefüges und des Cr-Gehalts	20
2.8. Wirkung der Fe ²⁺ Konzentration	24
3. Mechanischer Verschleiß und Gleitkorrosion	25
3.1. Tribokorrosionsmechanismen	28
3.2. Modellierung in der Tribokorrosion	29
3.2.1. Elektrochemische Modelle	29
3.2.2. Elektrochemisch-mechanische Modelle	29
3.2.3. Triboelektrochemische Techniken in Gleitkontakten	30
4. Experimentelle Untersuchungen	32
4.1. Charakterisierung der verwendeten Werkstoffe	32
4.2. Versuchsaufbau und Durchführung	38
4.2.1. Probendefinition und -vorbereitung	41
4.3. Messequipment	44
4.4. Kontaktsimulation	45
5. Ergebnisse	52
5.1. Korrosionsversuche	52
5.1.1. Einfluss des NaCl – Gehalts auf die Korrosion	52
5.1.2. Einfluss des Partialdrucks von CO ₂	53
5.1.3. Einfluss der Flüssigkeitsströmung.....	54
5.1.4. Einfluss des Mikrogefüges, Korn- und Bandstrukturgröße	56
5.1.5. Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Stahlrohre (C & Cr)	57
5.1.6. Statistische Auswertungen der wichtigsten Einflussgrößen auf die Korrosionsrate für ferritisch / perlitische und perlitische Werkstoffe	58
5.1.7. Korrosionsoberfläche und Gefügebilder ausgewählter Werkstoffe	59
5.2. Gleitversuche	63
5.2.1. Einfluss der Härte und Gefügestruktur auf das Verschleißverhalten.....	64
5.2.2. Statistische Auswertung von Einflussgrößen auf den Gleitverschleiß für ferritisch / perlitische und perlitische Werkstoffe	65
5.2.3. Gleitoberfläche und Gefügebilder ausgewählter Werkstoffe	65
5.3. Gleitkorrosionsversuche	69
5.3.1. Einfluss des Werkstoffgefüges auf die Gleitkorrosionseigenschaften.....	69
5.3.2. Statistische Auswertung von Einflussgrößen auf den Gleitkorrosionsverschleiß für ferritisch / perlitische und perlitische Werkstoffe	71
5.3.3. Gleitkorrosive Oberflächen- und Gefügebilder ausgewählter Werkstoffe	72

6. Einfluss der Korrosion auf den Gleitkontakt	76
6.1. Einfluss der Korrosion auf den Reibkoeffizient	76
6.2. Einfluss von NaCl auf die Gleitkorrosionseigenschaften	79
6.3. Einfluss des Korrosionsangriffs auf den Gesamtmassenverlust	82
7. Ableitung eines Schadensmodells	87
8. Zusammenfassung	89
9. Literaturverzeichnis	91
10. Anhang.....	94
10.1. Verwendete Werkstoffe	94
10.2. Korrosionsoberflächen und Gefüge	101
10.3. Gleitoberfläche und Mikrostruktur	108
10.4. Gleitkorrosionsoberflächen und Mikrostruktur.....	115
10.5. Tribometrische Messergebnisse	122
10.6. Zusammenfassung der Ergebnisse	124
11. Verwendete Formelzeichen	125

1. Einleitung

Für die Förderung von Rohöl werden in der Ölfeldindustrie u. a. Pferdekopfpumpen eingesetzt (siehe Abb. 1.1). Hierbei tritt zwischen einer „Muffe“ zur „Ankopplung“ (siehe Abb. 1.1 c) und dem Förderrohr „Gleitkorrosion“ auf. Mit dem Begriff GLEITKORROSION wird in weiterer Folge eine Kombination aus mechanischem Verschleiß (GLEITVERSCHLEIß) infolge einer (in Längsrichtung des Förderrohres auftretenden) linear-oszillierenden Relativbewegung zwischen, im gegenständlichen Fall, zwei gekrümmten Stahloberflächen und dem gleichzeitigen chemischen Angriff/Abtrag der Stahloberflächen infolge KORROSION verstanden.

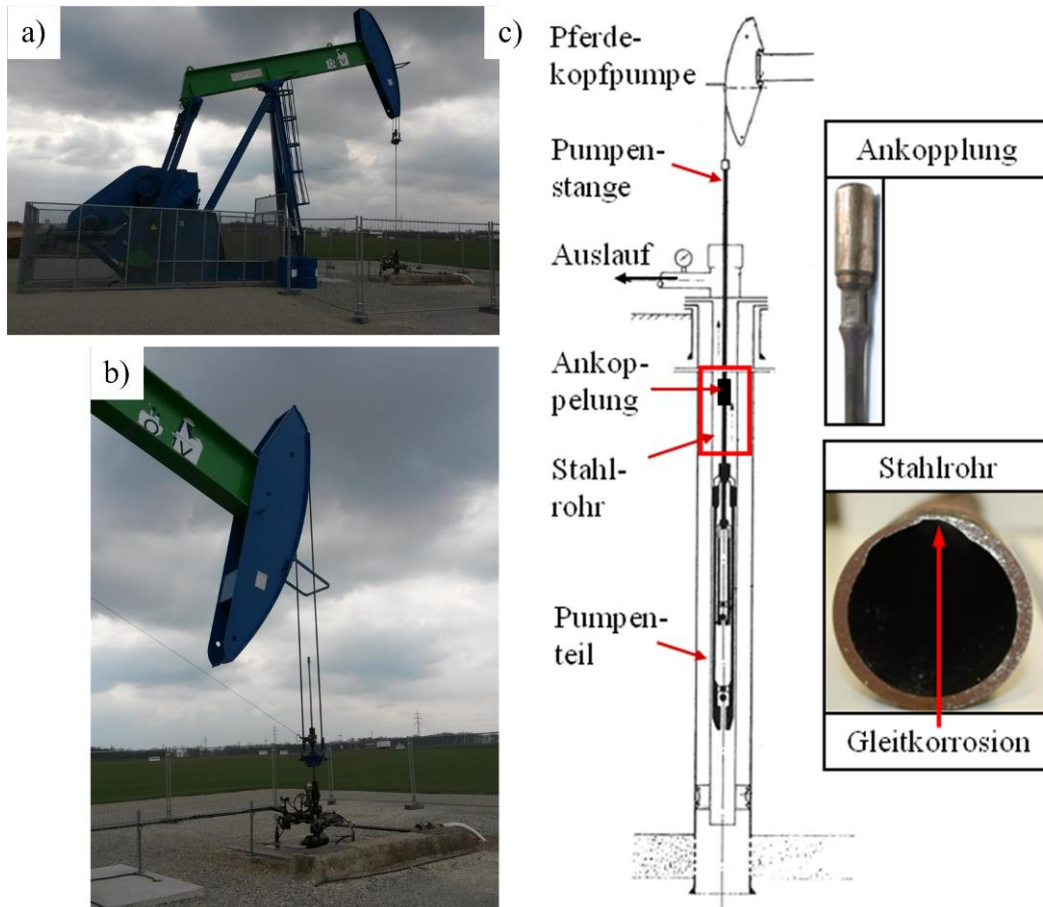


Abb. 1.1: Ölfeld Pferdekopfpumpe: a) OMV Pferdekopfpumpe im Raum Gänserndorf, b) Pumpenstange und Auslauf, c) schematische Darstellung der Pferdekopfpumpe mit Detail der Ankopplung und verschlissenen Rohrsegment im Querschnitt

Im Zuge dieser wissenschaftlichen Arbeit wurde ein Labor-Teststand samt Testprozedur entwickelt, mit dem das tribologische Verhalten der Muffe im Kontakt mit dem Förderrohr nachgebildet wird. Damit wurde die Wirkung ausgewählter Stahlsorten und Wärmebehandlungsverfahren der Steigrohre auf die Systemlebensdauer ermittelt.

Zur Charakterisierung des Gleitkorrosionsverhaltens von unterschiedlichen Werkstoffkombinationen wurden mehrere experimentelle Versuchsmethoden eingesetzt. Die Einzelmechanismen „Gleitverschleiß“ und „Korrosion“ wurden einerseits getrennt voneinander analysiert, und andererseits dem kombinierten Mechanismus der Gleitkorrosion gegenüber gestellt. Dafür

wurden statische und dynamische Korrosionsversuche (C ... corrosion), Gleitverschleißversuche (S ... sliding) und Gleitkorrosionsversuche (SC ... sliding corrosion) durchgeführt. Die zugrunde gelegte Methodik ist in Abb. 1.2 grafisch dargestellt.

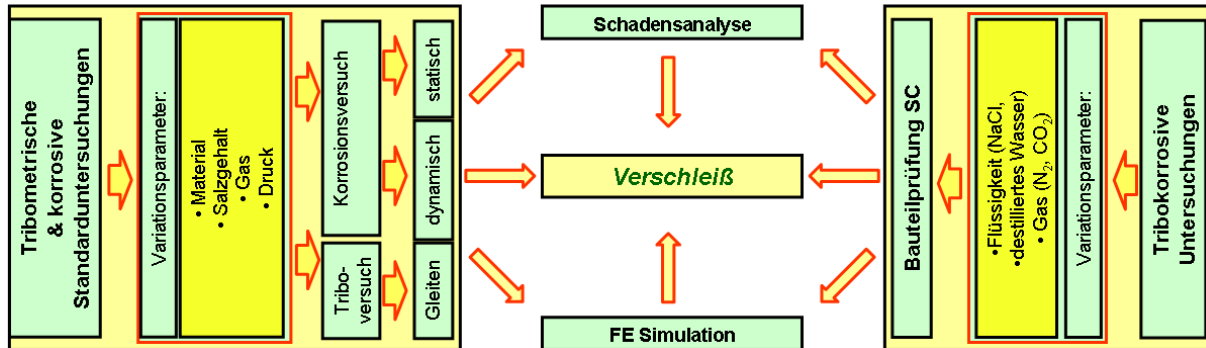


Abb. 1.2: Methodik zur systematischen Untersuchung von Gleitkorrosion

Für diese Arbeit wurden unterschiedliche Rohrwerkstoffe mit ferritisch/perlitischer, perlitischer und martensitischer Gefügestruktur ausgewählt (Anmerkung: Für die Muffe wurde nur ein Werkstoff verwendet). Die Übertragung der Ergebnisse aus den Laborversuchen in das Realsystem wird damit unterstützt, dass die Versuchsproben aus Realsystem-typischen Rohren und Muffen herausgearbeitet wurden und die Umgebungsbedingungen im Ölfeld am Labor-teststand bestmöglich nachgebildet wurden.

Um den Einfluss der chemischen Zusammensetzung und Gefügestruktur zu analysieren, wurden (im Sinne eines systematischen Vorgehens) Varianten unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung (wie z. B. Kohlenstoff- und Chromgehalt), Korngröße und Härte, in einer Versuchsmatrix festgelegt. Anhand einer detaillierten Analyse, mit ausgewählten Analysemethoden (siehe Abb. 1.3), der korrodierten Oberflächen bzw. Verschleißzonen wurden die erkannten Mechanismen beschrieben und ein Schadensmodell erstellt (siehe Kapitel 7).

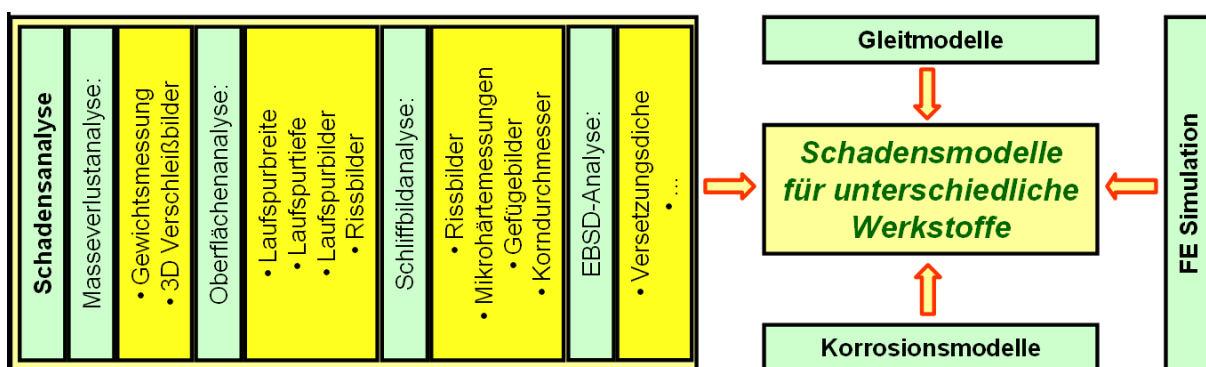


Abb. 1.3: Analyseablauf zur Entwicklung eines Schadensmodells

Nach dem Versuch am Laborteststand wurden der Verschleiß bzw. das Verschleißvolumen, sowie der Oberflächenzustand, durch Ermittlung des Masseverlustes, einerseits mittels makroskopischer 2D- & 3D-Topografiebestimmung der Verschleißzone und andererseits mikroskopischer Methoden, wie z. B. mit der Rasterelektronenmikroskopie, charakterisiert. Bei den tribologischen Tests werden mittels online Messungen die Reibkraft, Kontaktpressung, Temperatur, pH - Wert, Leitfähigkeit der Flüssigkeit, Sauerstoffgehalt und CO₂ - Partialdruck

erfasst und in einem Diagramm (Messschrieb) dargestellt. Diese Daten wurden zur Charakterisierung der vorhandenen Mechanismen herangezogen. In Tabelle 1.1 sind die Anzahl der Versuche und die ausgewählten Rohrwerkstoffe zusammengefasst. Die Experimente und Versuchsparameter sind im Kapitel 4 detailliert beschrieben.

Tabelle 1.1: Anzahl der durchgeführten Versuche; reiner Korrosion (stat. & dyn. Kor.), Gleiten (S) und Gleitkorrosion (SC)

		stat. Korrosion										dyn. Kor.	S	SC	
Druck p in bar		1										3	3	3	3
NaCl-Gehalt in wt%		0	1,5	3,0	4,5	6,0	7,5	9	12	15	3,0	3,0	0	3,0	
Probenanzahl	30MnCr52 [J55 (AR)]	4	6	10	6	6	6	6	4	4	6	8	6	9	
	30MnCr52 [J55 (2*<i>nor.</i>)]	4	6	10	6	6	6	6	4	4	6	8	6	12	
	30MnCr52 [H40 (2*<i>nor.</i>)]	4	6	10	6	6	6	6	4	4	6	8	6	12	
	30Cr1 (AR)	4	6	10	6	6	6	6	4	4	6	8	6	9	
	40MnCr42 (AR)	4	6	10	6	6	6	6	4	4	6	8	6	12	
	40Cr4 (AR)	4	6	10	6	6	6	6	4	4	6	8	6	9	
	60Mn7 (AR)	4	6	10	6	6	6	6	4	4	6	8	6	9	
	30MnCr52 [L80 (Q/T)]	4	6	10	6	6	6	6	4	4	6	8	6	12	
	30MnCr52 [P110 (Q/T)]	4	6	10	6	6	6	6	4	4	6	8	6	9	
	X11CrMo5 (AR)	4	6	10	6	6	6	6	4	4	6	8	6	9	

2. CO₂ - Korrosion von Kohlenstoffstählen

Korrosion ist die unerwünschte, von der Oberfläche ausgehende chemische, physikalisch-chemische oder elektrochemische Reaktion eines Werkstoffes mit einem umgebenden Medium, welche mit einem Schädigungsprozess ausgehend von der Oberfläche verbunden ist [Dav00, Roo05]. Die Korrosion ist somit im Allgemeinen eine Grenzflächenreaktion. Die hierbei auftretenden Reaktionen können vielfältige Erscheinungsformen zur Folge haben.

Die Art und Geschwindigkeit von Korrosionsvorgängen wird wesentlich von der Kombination aus Werkstoffbelastung und den jeweiligen Medienbedingungen kontrolliert (siehe Abb. 2.1). Zu den wesentlichsten Einflussfaktoren auf den Korrosionsablauf zählen bei den Werkstoffeigenschaften [Roo05]:

- Art des Werkstoffs
- Art und Konzentration von Legierungselementen und Verunreinigungen
- Wärmebehandlung des Werkstoffs
- Verformungsgrad, Belastungszustand
- Gefügestruktur und Ausscheidung an den Korngrenzen

Die Einflussfaktoren aus den Umgebungs- und Medienbedingungen auf die Korrosion sind [Roo05]:

- Temperatur
- Partialdruck
- Strömungsbedingungen
- Chemische Zusammensetzung des Mediums (pH-Wert, O₂ - Gehalt, Cl - Gehalt, Inhaltsstoffe)
- ionisierende Strahlung
- Wärmeübertragungsbedingungen

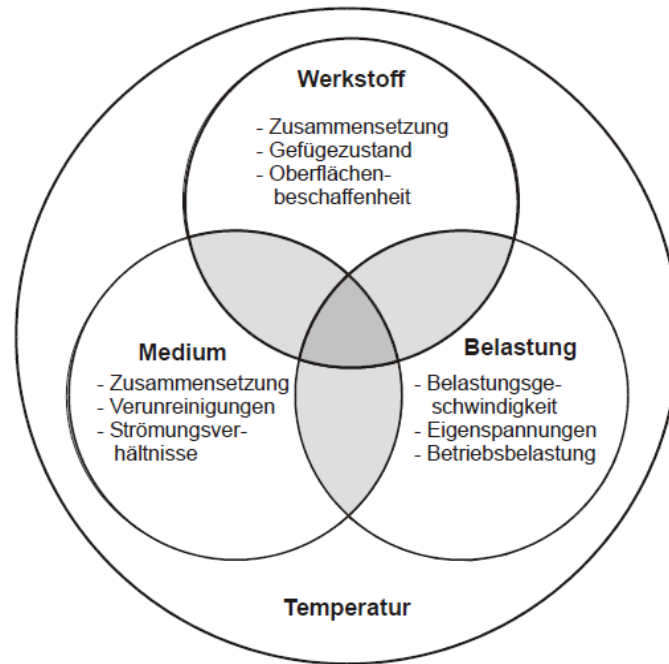


Abb. 2.1: Wechselwirkung der Einflussfaktoren auf die Korrosion [Roo05]

Bei den Belastungen im Werkstoffinneren sind als wesentliche Größen anzuführen [Roo05]:

- Zugspannungen
- Thermospannungen
- Eigenspannungen
- wechselnde Belastung

Diese Einflussfaktoren gelten sowohl für die O₂- Korrosion als auch für die CO₂ - Korrosion, die nachfolgend im Detail beschrieben wird.

Seit nunmehr fast 100 Jahren ist bekannt, dass in einem bestimmten pH-Bereich mehr Korrosionsschäden durch CO₂ als durch Salzsäure verursacht werden [Sch84]. Trockenes CO₂ an sich ist nicht korrosiv. Dieses kommt in der Erdöl- und Erdgasproduktion jedoch nicht vor. CO₂ in Verbindung mit Wasser ist dagegen ein starkes Korrosionsmittel für Kohlenstoffstahl, welcher wiederum der meistverwendete Stahl in der Erdöl- und Erdgasproduktion ist [Ker97]. In der Regel werden bei der Erdöl- bzw. Erdgasförderung nicht nur Kohlenwasserstoffe, sondern immer auch ein gewisser Anteil an Wasser und CO₂ gefördert. CO₂ besitzt eine ausgezeichnete Löslichkeit im Wasser und in Kohlenwasserstoffen. Wird nun neben Wasser auch CO₂ als Begleitgas gefördert, so löst sich dieses im Wasser und verursacht einen korrosiven Angriff des Kohlenstoffstahls [Ker97]. CO₂ bildet mit Wasser Kohlensäure (Gleichung (Glg.) 2.1), welches in zwei Schritten dissoziiert (Glg. 2.2 und Glg. 2.3). Dadurch werden negativ geladene Karbonat- (CO₃²⁻) und Bikarbonationen (HCO₃⁻), sowie positiv geladene Protonen (H⁺), gebildet. Diese Dissoziation der Kohlensäure löst den elektrochemischen Korrosionsangriff aus [Day95].



Die kathodischen Teilreaktionen des Korrosionsangriffes werden mit den Glg. 2.4 bis Glg. 2.6 beschrieben.



Bei der anodischen Teilreaktion, wird das Eisen des Kohlenstoffstahles, wie in Glg. 2.7 beschrieben, oxidiert [Day98].



Die Addition der Teilreaktionen zur Gesamtreaktion (Glg. 2.8) ergibt somit:



Hierbei ist zu berücksichtigen, dass zuerst das Eisen mit Hilfe der Kohlensäure reduziert wird (Glg. 2.9) und in weiterer Folge bilden diese reduzierten Eisenionen mit den oxidierten Karbonationen eine feste Eisenkarbonschicht (Glg. 2.10), welche auch als Siderit bezeichnet wird [Dug06, Gre89].



Die beschriebene CO₂ - Korrosion ist des Weiteren von vielen Einflussfaktoren abhängig, welche sich auch gegenseitig beeinflussen. Die wichtigsten Einflussgrößen auf die CO₂ - Korrosion sind in Abb. 2.2 zusammen gefasst [Vog12]. Die Einflussparameter, die in dieser Arbeit berücksichtigt wurden, sind grün umrandet. Die schwarzumrandeten Parameter werden nicht näher erörtert.

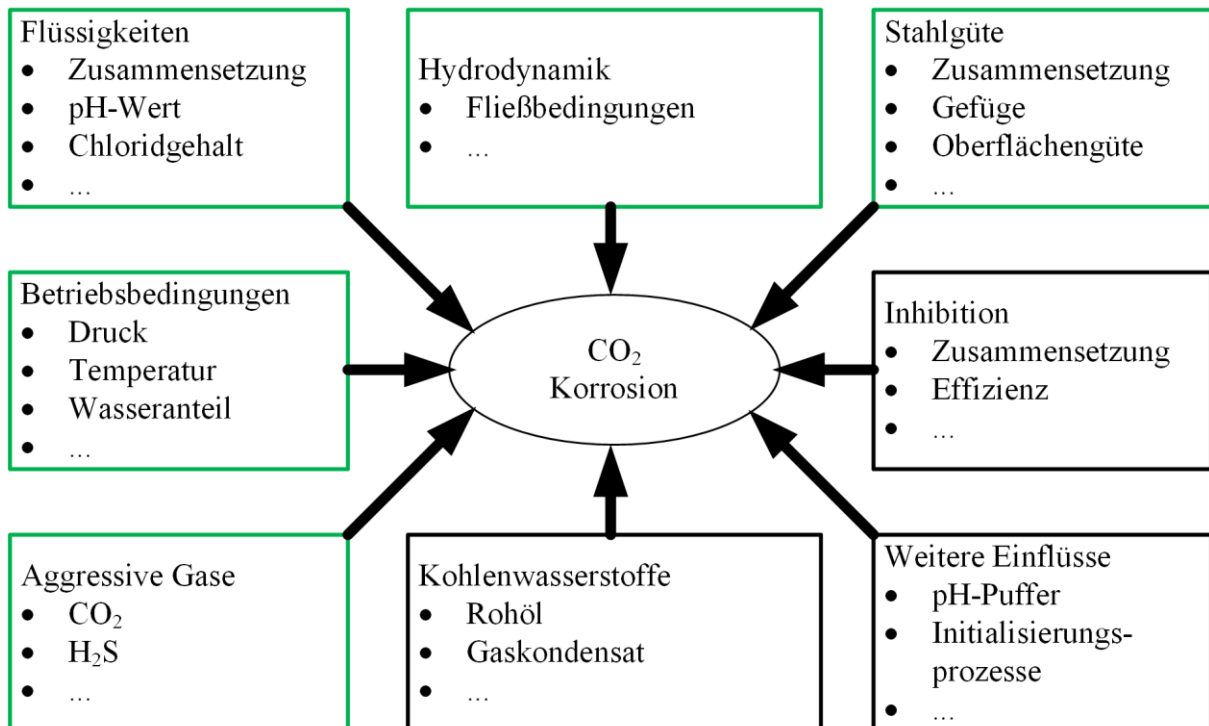


Abb. 2.2: Einflussfaktoren auf die CO₂ - Korrosion [Vog12]

2.1. Wirkung des CO₂ - Partialdrucks

Die Wirkung des Druckes in CO₂ - reichen Atmosphären wird in der Literatur hauptsächlich im Druckbereich von 0 - 1 bar diskutiert. Bei niedrigem Druck bis zu 0,013 bar (0,0013 MPa) sind die Wachstumskonstanten unabhängig vom Druck. Oberhalb von 0,013 bar (0,0013 MPa) steigen die Korrosionsraten rasch an und zeigen sich oberhalb von 0,13 bar (0,013 MPa) wieder unabhängig vom Druck [Coy65]. Höherer Druck führt zu keiner Änderung der Phasenzusammensetzung der Oxidschichten [Tay81]. Die Korrosion wird durch das im Wasser gelöste CO₂ verursacht. Diese CO₂ - Aufnahme ist allerdings direkt mit dem CO₂ - Partialdruck verbunden. Mit steigendem Druck erhöht sich der CO₂ - Anteil im Wasser und somit die Konzentration der Kohlensäure (siehe Abb. 2.3) [Moh11]. Diese Ansäuerung führt zu einer Absenkung des pH-Wertes und zur Erhöhung der Anionenkonzentration in der Lösung (siehe Abb. 2.4 und Abb. 2.5) [Eng86, Mor61, Moh11].

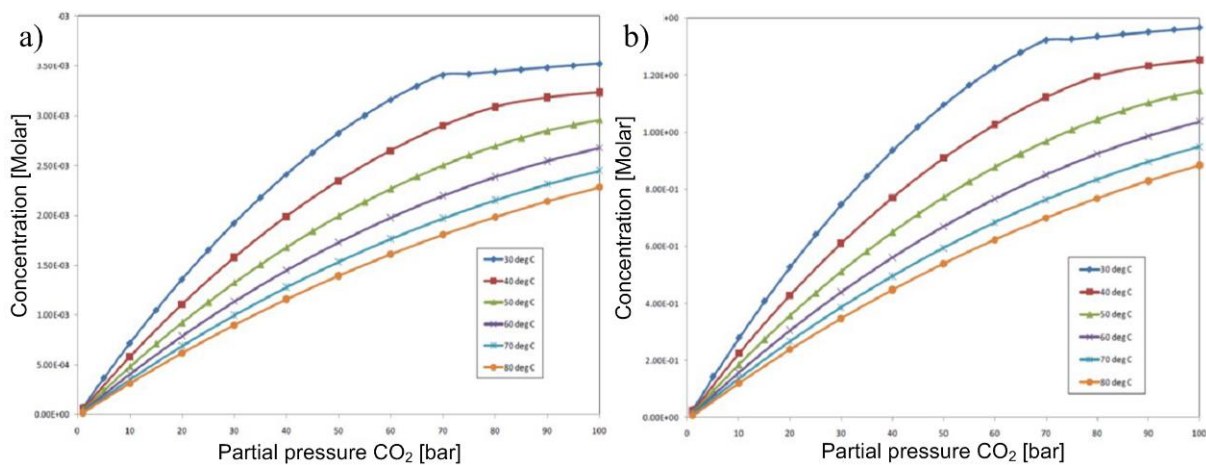


Abb. 2.3: a) CO₂ - Konzentration in Wasser in Abhängigkeit von Partialdruck und Temperatur, b) H₂CO₃ - Konzentration in Wasser in Abhängigkeit von Partialdruck und Temperatur [Moh11]

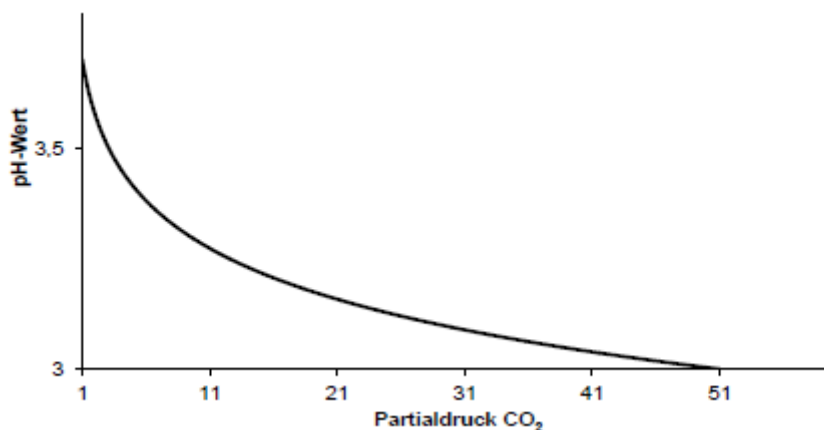


Abb. 2.4: Änderung des pH - Wertes einer CO₂ - gesättigten Wasserlösung in Abhängigkeit des CO₂ - Partialdruckes in bar [Eng86, Mor61]

Der Gesamtdruck ist die Summe des CO₂ - Partialdrucks und des Wasserdampf-Drucks. Eine Erhöhung der Temperatur führt zur schnelleren Filmbildung; allerdings wird häufig beobachtet, dass dies immer durch eine bedeutende Zunahme des Wasserdampf-Partial-Drucks begleitet wird. Dadurch führt die Erhöhung der Temperatur zu einer Verringerung des CO₂ – Partialdrucks in der Gasphase; folglich nimmt der Betrag von aufgelöstem CO₂ in Wasser auch gemäß dem Gesetz von Henry ab. Deshalb wird die Konzentration von CO₃²⁻ auch reduziert. Die Erhöhung der Temperatur führt zu zwei Effekten. Einer davon ist die Zunahme der Niederschlag-Kinetik; der andere ist die Verminderung der Übersättigung [Vog12].

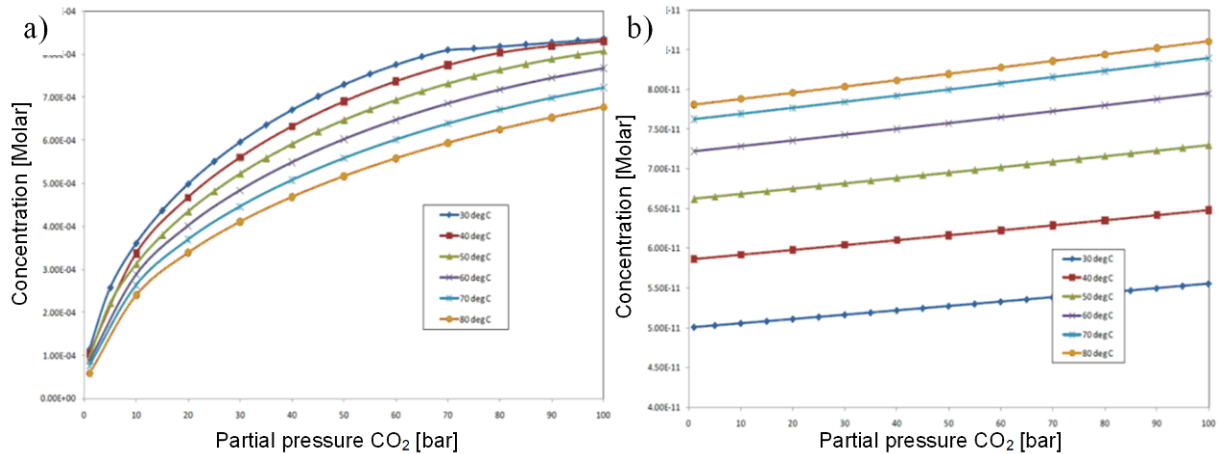


Abb. 2.5: a) HCO₃⁻ - Konzentration in Wasser in Abhängigkeit von Partialdruck und Temperatur, b) CO₃²⁻ - Konzentration in Wasser in Abhängigkeit von Partialdruck und Temperatur [Moh11]

In Abb. 2.6 zeigen die Stromdichte – Potentialkurven (I-U - Kurven) für konstante Bedingungen (pH-Wert = 5, T = 60 °C), dass die Korrosionsstromdichten auch ohne Absenkung des pH-Werts mit zunehmenden Drücken ansteigen. Darauf folgende dynamische Versuche bestätigten, wie in Abb. 2.7 ersichtlich, den unter statischen Bedingungen vorgefundenen Effekt der Erhöhung des korrosiven Abtrags mit steigendem CO₂ – Partialdrucks auch ohne Änderung des pH-Werts. Die in Abb. 2.7 dargestellten Ergebnisse wurden mit drei unterschiedlichen Messmethoden (Linearer Polarisationswiderstand – LPR, Gewichtsverlust – WL und I-U-Kurven – Elektrochemisch) ermittelt. Damit ist der Einfluss der Anionen auf drei unterschiedliche Weisen bestätigt. Zusätzlich wurde dieser Effekt berechnet (Simulationsprogramm: OU V3.0) [Nes04, Geo04, Nes07, Nes11].

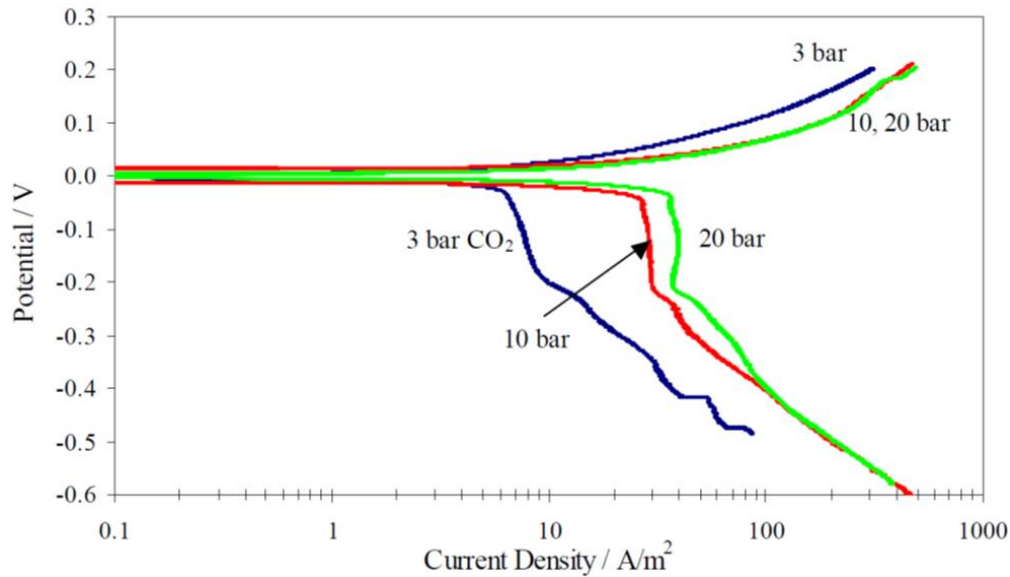


Abb. 2.6: Elektrochemische Messung des CO₂ - Partialdruckeinflusses auf die Korrosionsstromdichte bei konstanten Bedingungen (pH-Wert = 5; T = 60 °C) [Geo04]

Dieser nachgewiesene erhöhte Korrosionsabtrag wird von den Autoren auf den Konzentrationsanstieg der HCO₃⁻ und CO₃²⁻ Anionen zurückgeführt, welcher wiederum die Kathodenreaktionen (Glg. 2.5 und Glg. 2.6) beschleunigt [Geo04, Nes07, Nes11].

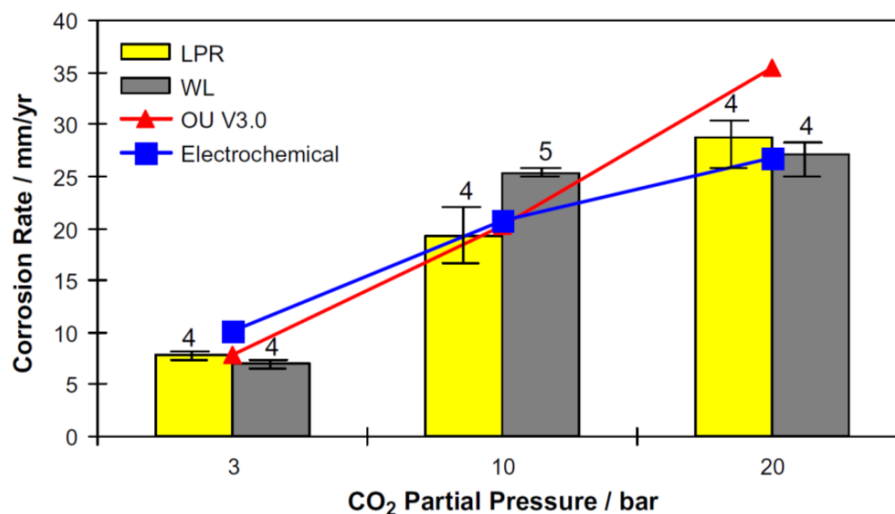


Abb. 2.7: Einfluss des CO₂ - Partialdrucks auf die korrosive Abtragsrate bei konstanten Bedingungen (pH-Wert = 5; T = 60 °C; v = 1 m/s) [Nes07]

Die Ergebnisse von Meng-Han et al., welche einen konstanten pH-Wert ab ca. 10 bar prognostizieren, unterstützen die Theorie von Netic et al. und Wang et al. Wäre der Korrosionsanstieg hauptsächlich durch die Absenkung des pH-Werts hervorgerufen, so müsste die Korrosionsrate ab ca. 10 bar konstant bleiben. Die Messungen der Autoren ergaben, dass die Korrosionsraten bei Drücken über 10 bar weiter ansteigen und nicht stagnieren. Somit ist der Anionenanstieg bei der Erhöhung des CO₂ - Partialdrucks tatsächlich jener Faktor, welcher hauptverantwortlich für die erhöhten Korrosionsraten ist [Vog12].

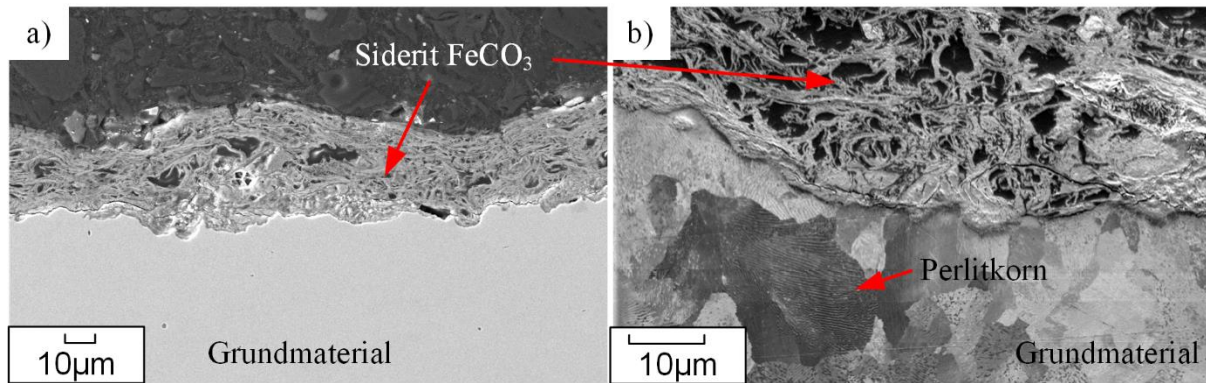


Abb. 2.8: Skizze der CO₂ – Korrosionsschicht (Eisencarbonatschicht „Siderit“ FeCO₃)

Dass der Korrosionsanstieg mit Erhöhung des CO₂ – Partialdruckes abflacht (siehe Abb. 2.7), wird auf die Bildung der schützenden Korrosionsschicht (Siderit) zurückgeführt, welche ab einem Partialdruck von ca. 10 bar deutlich dichter und somit korrosionshemmend wird [Nes11]. Diese Schutzwirkung wurde bei der Simulation (rote Linie in Abb. 2.7) nicht berücksichtigt. Deshalb zeigt die rote Linie einen höheren Abtrag bei 20 bar. Dass das Simulationsprogramm, welches den Korrosionsangriff über die Anionenkonzentration ermittelt, grundsätzlich richtig sein sollte, zeigt sich daran, dass es bei 3 und 10 bar mit den gemessenen Werten weitestgehend übereinstimmt. Diese ist ein weiterer Beweis, dass der Korrosionsangriff durch die Konzentration der Anionen bestimmt ist [Vog12].

Eine Zunahme des CO₂ – Partialdruckes vergrößert die Korrosionsrate. Wenn es zur Bildung einer Korrosionsschicht kommt, kann ein höherer CO₂ – Partialdruck dem Filmwachstum helfen. Vor der Korrosionsschichtbildung führt eine Zunahme des CO₂ – Partialdruckes zu einer höheren Korrosionsrate. Im Falle des „Abreibens“ wird die Bildung einer Korrosionsschicht gehindert. Die frisch verfügbare Stahloberfläche unterliegt wieder dem anfänglichen CO₂ Korrosionsprozess. Deshalb ist eine Zunahme der Korrosionsrate durch die Zunahme des CO₂ – Partialdruckes bedingt (Abb. 2.9 zeigt den Einfluss des CO₂ Partialdruckes [NeN03, NeL03]). Mit zunehmender Eisenionenkonzentration nimmt die Korrosionsrate ab, weil die Flüssigkeit gesättigt wird (siehe Abb. 2.10).

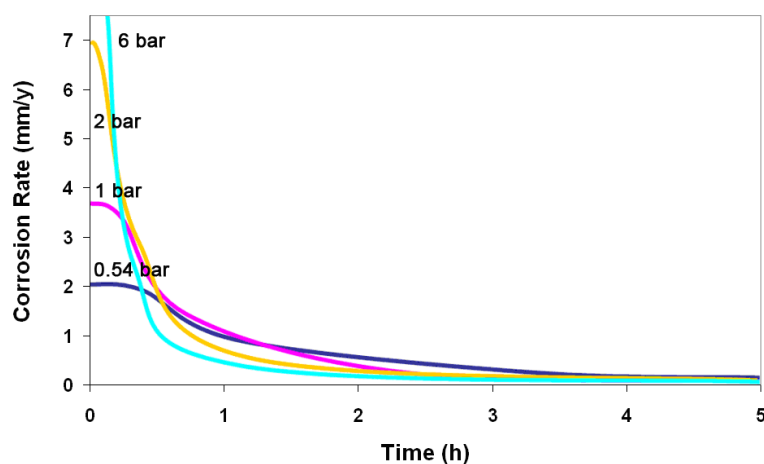


Abb. 2.9: Einfluss des Partialdruckes auf die Korrosionsrate bei J55 ($pH = 6.6$; $T = 80$ °C; $c_{Fe^{2+}} = 250$ ppm und $v = 1$ m/s) [Nes03]

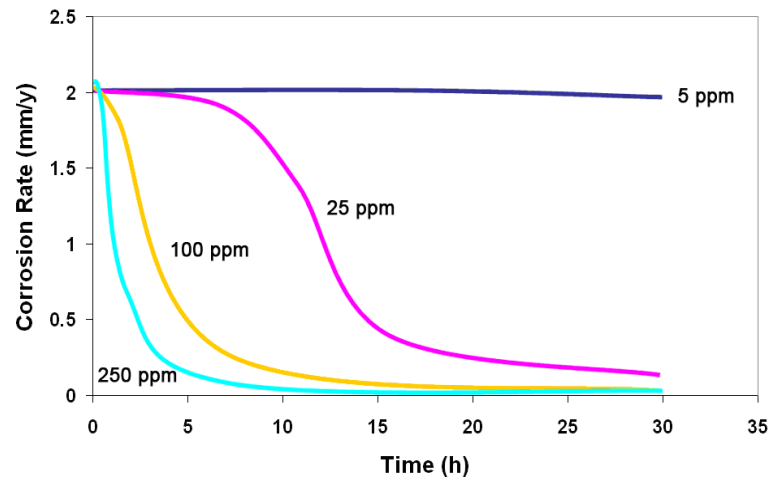


Abb. 2.10: Einfluss der Eisenionenkonzentration auf die Korrosionsrate bei J55 ($pH = 6,6$; $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$; $p_{\text{CO}_2} = 0,54\text{ bar}$ und $v = 1\text{ m/s}$) [NeN03, NeL03]

2.2. Wirkung der Temperatur

Die Temperatur ist einer der zentralen Faktoren, die den Korrosionsprozess beeinflussen; hiervon sind alle an der Korrosion beteiligten Prozesse betroffen, und zwar z. B. elektrochemische Reaktion, chemische Reaktion, Massenübertragung, usw. [Nyb07, Zha07, Gun10]. Eine erhöhte Temperatur unterstützt die Bildung der Korrosionsschicht durch eine Beschleunigung der Niederschlagsreaktionen. Bei 80 °C wächst der Schutzfilm sehr schnell und dicht, im Vergleich zu 65 °C und 55 °C, wo die Kinetik der Filmbildung viel langsamer ist. Bei 50 °C war die Filmbildung so langsam, dass es nur eine poröse Schicht des Eisenkarbonats gab, was wenig Schutz gegen den Korrosionsprozess anbietet. Bei Temperaturen höher als 50 °C kommt es zu einer Zunahme des Korrosionsangriffes, weil die Bildung einer Korrosionsschicht gehindert wird. Abb. 2.11 zeigt die Korrelation zwischen Korrosionsrate und Temperatur.

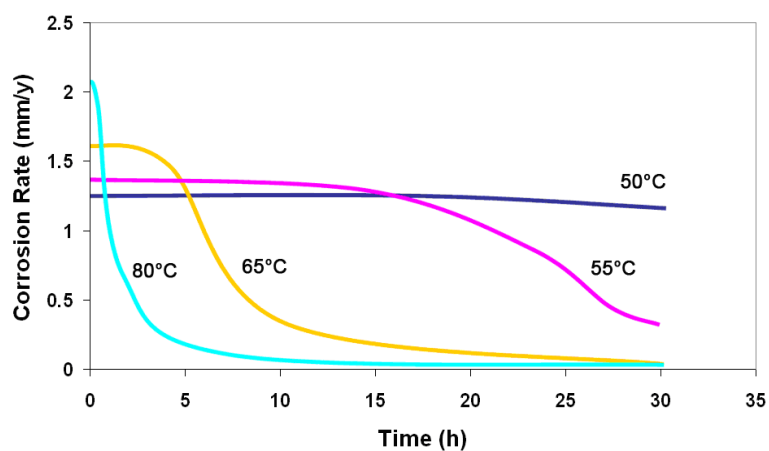


Abb. 2.11: Einfluss der Temperatur auf die Korrosionsrate bei J55 ($pH = 6.6$; $p_{CO_2} = 0,54 \text{ bar}$; $c_{Fe^{2+}} = 250 \text{ ppm}$ und $v = 1 \text{ m/s}$) [NeN03, NeL03]

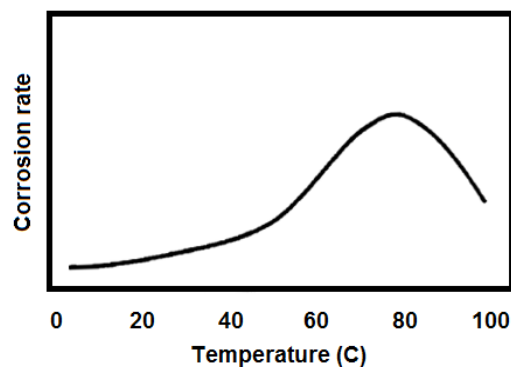


Abb. 2.12: Änderung der Korrosionsrate mit der Temperatur bei J55 [Lop03, Dug94]

In der Arbeit von López u. a. wird festgestellt, dass der Übergang von niedrigen Temperaturen zu Temperaturen höher als 60 °C, die Korrosionsrate steigen lässt (mit einem Maximum bei ungefähr 80 °C). Die Position dieses Maximums hängt von den Faktoren des Systems wie zum Beispiel des CO₂ – Partialdrucks und der Strömungsgeschwindigkeit des Mediums ab. Eine Zunahme der Temperatur über 80 °C führt allerdings zu einer Abnahme der Korrosionsrate, denn je höher die Temperatur ist, desto schneller geht die Bildung einer Schutzschicht vonstatten (siehe Abb. 2.12) [Lop03, Dug94].

2.3. Wirkung von Chlorid

Das bei der Gasförderung mitgeförderte Lagerstättenwasser enthält einen Chlorid-Anteil von bis zu 20.000 ppm. Dieser Chlorid-Anteil kommt von verschiedenen Salzen [Fan06, Jav03], welcher bei Laborexperimenten meistens mit Natriumchlorid (NaCl) nachgestellt wird. Chloride haben einen Einfluss auf die Abtragsrate. Im Gegensatz zu Edeltählen, wo hinlänglich bekannt ist, dass eine Erhöhung der Chlorid-Konzentration zu einem verstärkten korrosiven Angriff führt [Mon07], wird diese Aussage bei Kohlenstoffstählen nicht bestätigt [Vog12]. In manchen Gasfeldern wurden erhöhte Abtragsraten dann gemessen, wenn die Rohre nicht mit Chlorid-haltigem Lagerstättenwasser, sondern mit kondensiertem (destilliertem) Wasser in Berührung kamen [Vog12]. Untersuchungen dieses Effekts ergaben, dass die Korrosionsrate bei C - Stählen bis zu einer NaCl - Konzentration von ca. 3 wt.% ansteigt und anschließend wieder absinkt (Abb. 2.14) [HaC11, HaZ11, Vog12].

Die Erklärung für dieses Verhalten kann damit begründet werden, dass reines H₂O das größte Löslichkeitsvermögen für andere Stoffe hat und somit mehr CO₂ lösen kann als Salzwasser (Abb. 2.13). Des Weiteren wird durch die höhere CO₂ - Konzentration im Wasser mehr Kohlensäure gebildet, welche wiederum hauptverantwortlich für den korrosiven Angriff ist. Dass der Abtrag aber ein Maximum bei ca. 3 wt.% NaCl, welche der durchschnittlichen Meerwasserkonzentration und somit auch der Lagerstättenwasserkonzentration entspricht, besitzt, wird durch das Zusammenspiel vom Löslichkeitsvermögen für andere Stoffe und der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt [HaC11, HaZ11, Sar08, Vog12].

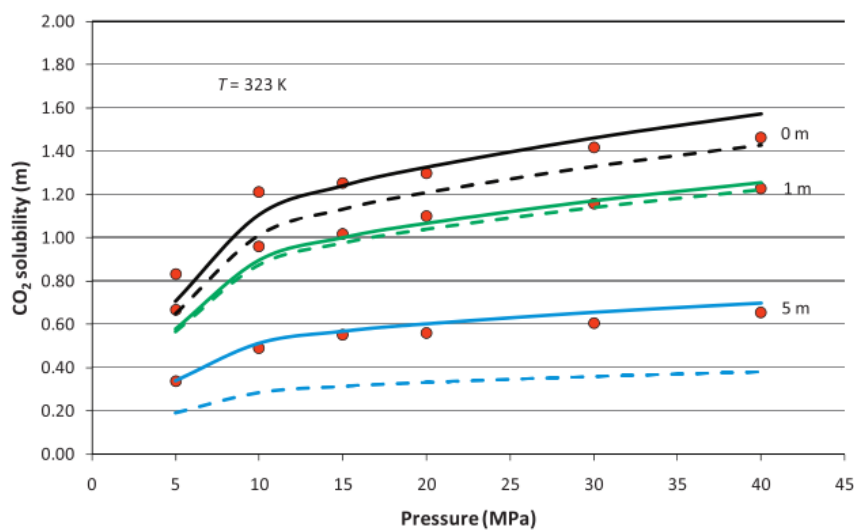


Abb. 2.13: Druckabhängigkeit der CO₂ – Löslichkeit in verschiedenen molaren Salzlösungen (Punkte: gemessene Daten; durchgezogene und strichlierte Line: theoretisch berechnete Werte) [Yan11]

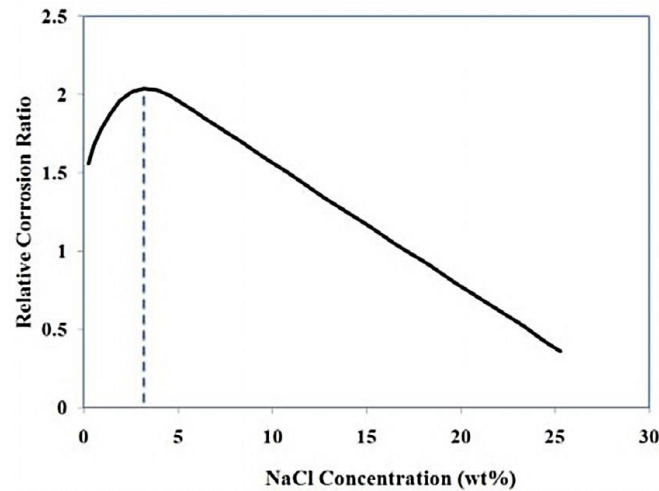


Abb. 2.14: Einfluss des Natriumchlorids auf die Abtragsrate einer C - Stahlprobe in einer belüfteten Lösung [Vog12]

Dieses Verhalten lässt sich damit begründen, dass bei reinem H₂O die elektrische Leitfähigkeit [Fid11] des Wassers sehr gering ist und dadurch die anodischen und kathodischen Bereiche eng beisammen liegen müssen, um einen korrosiven Angriff auszulösen. Bei Zugabe von Salz sinkt zwar einerseits die Löslichkeit [Yan11] für andere Stoffe (bei Uhlig et al.: O₂), es erhöht aber andererseits die elektrische Leitfähigkeit. Daraus folgt, dass die anodischen und kathodischen Bereiche größere Abstände überbrücken können und dadurch einen stärkeren korrosiven Angriff verursachen. Dieses Zusammenspiel zwischen Löslichkeits- und Leitfähigkeitsverhalten erreicht die höchste Aggressivität bei einer Salzkonzentration von 3 wt%. Bei größeren Konzentrationen ist die abnehmende Löslichkeit dafür verantwortlich, dass die Korrosionsrate bis zur maximalen Salzsättigung bei 27 wt.% kontinuierlich abnimmt (Abb. 2.14) [Uhl85, Vog12].

2.4. Wirkung der Strömungsgeschwindigkeit

Die Strömungsbedingungen, mit welchen Medien durch Rohre gepumpt werden, können stark unterschiedlich sein. Dadurch ergeben sich prinzipiell sieben Arten von Rohrströmungen, welche in englischer Sprache wie folgt bezeichnet werden [Tho04]:

- Bubble Flow
- Stratified Flow
- Stratified-Wavy Flow
- Intermittent Flow
- Plug Flow
- Slug Flow
- Annular Flow
- Mist Flow

Allgemein kann die Aussage getroffen werden, dass die unterschiedlichen Strömungen einen unterschiedlichen Einfluss auf die Korrosion haben und folglich unterschiedliche Korrosionsarten hervorrufen können (siehe Tabelle 2.1).

Tabelle 2.1: Einfluss des Strömungsschaubildes auf die Korrosionsart nach Efrid [Efr98, Efr11]

Strömungsschaubild	Flüssigkeitsaufenthaltort	Flüssigkeitsströmung	Korrosionsart
Stratified Flow	6-Uhr Position	stehend bis laminar	Spaltkorrosion
Slug Flow	Großteils in 6-Uhr-Position	sehr turbulent	Strömungsinduzierte Korrosion
Annular Flow	Ringförmig an Rohrwand	turbulent	Strömungsinduzierte Korrosion

Höhere Fließgeschwindigkeiten führen zu höherer Turbulenz und deshalb zu einem verbesserten Mischen der Lösung (siehe Abb. 2.15). Ebenfalls erhöht sich der Massentransport von reaktiven Teilchen zur Metalloberfläche und andererseits können die schützenden Korrosionsprodukte schneller von der Oberfläche entfernt werden. Ab einer kritischen Grenzgeschwindigkeit („Breakaway Velocity“) v_c tritt ein sprunghafter Anstieg in der Korrosionsrate auf. Diese Grenzgeschwindigkeit ist immer im turbulenten Bereich des Strömungsschaubildes zu finden [Yan08].

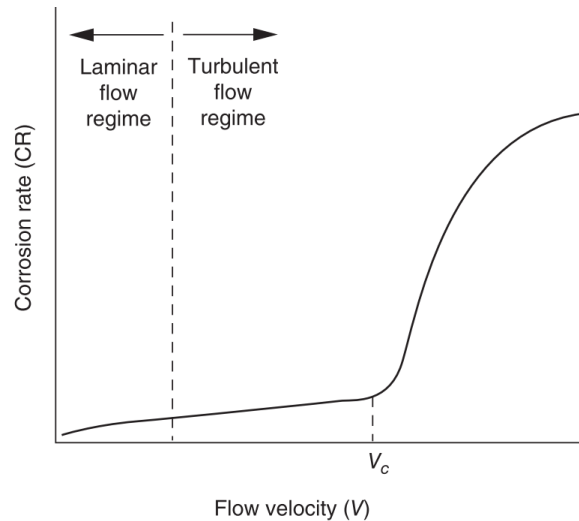


Abb. 2.15: Schematische Darstellung des Einflusses der Strömungsgeschwindigkeit auf die Korrosionsrate [Yan08]

Steigt die Geschwindigkeit v über v_c , so bedeutet dies, dass die Scherkräfte einen Bereich erreicht haben, in dem sie die schützende Korrosionsschicht mechanisch entfernt. Dadurch liegt das Metall in einem blanken Zustand vor, welches wiederum den Korrosionsprozess erhöht. Ebenfalls steigt die Korrosionsrate in Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit nur solange an, bis die diffusionsgesteuerten Korrosionsprozesse in einen Auflösungsprozess übergehen [Yan08].

Ebenfalls vor jeder Korrosionsschichtbildung vergrößern höhere Geschwindigkeiten die Korrosionsrate, weil sich der Transport der kathodischen Anteile zur Stahloberfläche und der Transport der Fe^{2+} Ionen weg von der Stahloberfläche erhöht. Eine niedrigere Fe^{2+} Konzentration in der Nähe der Stahloberfläche führt zu einer niedrigeren Oberflächenübersättigung und somit zu einem niedrigeren Filmniederschlag, zu einer poröseren Korrosionsschicht gebildet wird, die einen geringeren Schutz aufweist. Abb. 2.16 zeigt den Einfluss der Fließgeschwindigkeit auf der Korrosionsrate [NeN03, NeL03]. Sobald eine Korrosionsschicht gebildet wird; kann diese durch Erosion (unwahrscheinlich) oder durch Auflösung der Korrosionsschicht (wahrscheinlicher) wieder eliminiert werden [NeN03, NeL03].

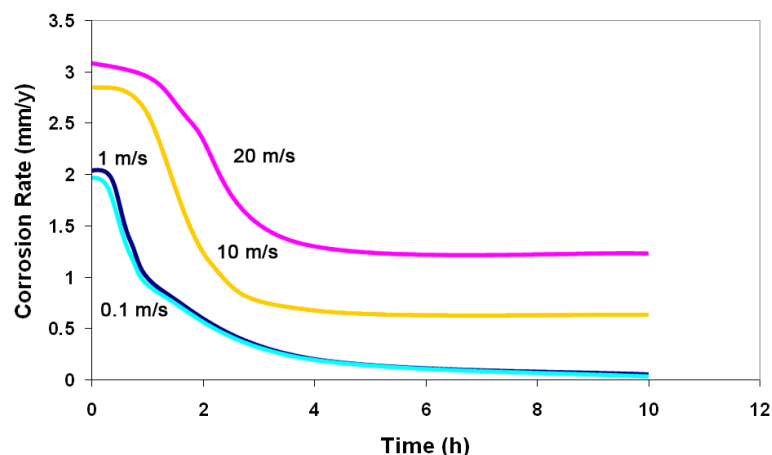


Abb. 2.16: Einfluss der Fließgeschwindigkeit auf die Korrosionsrate bei J55 ($p\text{H} = 6,6$; $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$; $p_{\text{CO}_2} = 0,54\text{ bar}$; $c_{\text{Fe}^{2+}} = 250\text{ ppm}$) [Nes03]

2.5. Wirkung des pH-Wertes

Hohe pH-Werte führen zu einer verminderten Löslichkeit von Sideriten (FeCO₃) und zu einer höheren Niederschlagsrate. Deshalb nimmt die Korrosionsrate mit dem zunehmenden pH-Wert mit der Zeit ab. Der resultierende Schutzfilm für höhere pH-Werte nimmt in der Dicke, im Vergleich zu niedrigeren pH-Werten, nicht zu; aber seine Dichte ist höher. Für die abschleifenden Tests, wo die Stahloberfläche ständig erneuert wird, ist das Gebiet in der Nähe von Stunden X wichtig, wo fast keine Niederschlag-Reaktionen stattgefunden haben. Aus diesem Gesichtspunkt bewirken pH-Werte höher als 6,0 eine Zunahme der Korrosion. Abb. 2.17 zeigt die Korrelation der Korrosionsrate und des pH-Wertes [NeN03, NeL03].

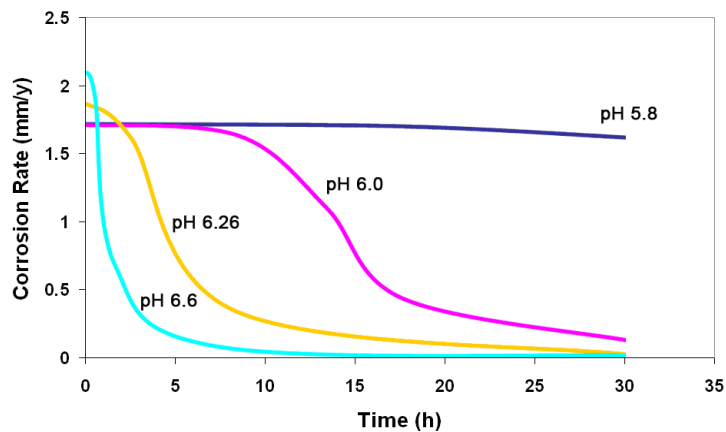


Abb. 2.17: Der Einfluss des pH-Wertes auf die Korrosionsrate ($T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$; $p_{\text{CO}_2} = 0,54\text{ bar}$; $c_{\text{Fe}^{2+}} = 250\text{ ppm}$ und $v = 1\text{ m/s}$) [NeN03, NeL03]

Um einen Eisenkarbonatfilm im Rahmen der CO₂ Korrosion zu bilden, muss der pH-Wert einen kritischen Wert überschreiten, der von Temperatur, Fe²⁺ Konzentration, Ionenstärke usw. abhängt. Über dem kritischen pH-Wert wird die Sättigung überschritten und es bilden sich Niederschlagskeime. In Experimenten (20 °C, 1 bar CO₂, 1 m/s, Hauptteil-pH 6) zeigte sich wegen des Korrosionsprozesses auf der Oberfläche ein höherer pH-Wert als im Hauptteil der Lösung. Diese Wirkung führt zu einer reduzierten Löslichkeit des Eisenkarbonats, womit das Niveau der Übersättigung vergrößert und folglich der Niederschlag (Abb. 2.18) unterstützt wird.

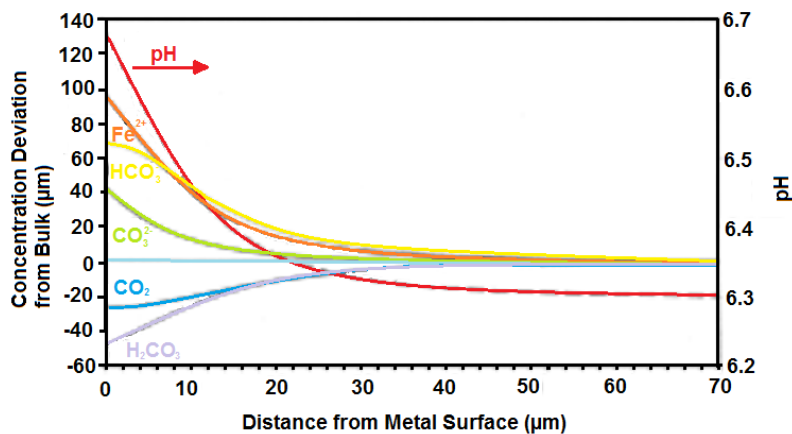


Abb. 2.18: Konzentrationsprofile für die gelösten Spezies in CO₂ gespültem Wasser bei $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{CO}_2} = 1\text{ bar}$, $c_{\text{Fe}^{2+}} = 1\text{ ppm}$, $v = 1\text{ m/s}$ aufgezeigt ist [NeN03, NeL03]

2.6. Wirkung von Oberflächenbehandlung

Nach oberflächennahen Verformungen mit einer anschließend hohen Dichte von Korngrenzen und Gitterstörungen kann Chrom schneller an die Oberfläche gelangen und schützende Oxide bilden [Coy65], sodass kaltverfestigtes Material im Gegensatz zu geglühtem Stahl ohne Verformung langsamer korrodiert. McCoy zeigte jedoch, dass sich nach langen Korrosionszeiten die Wachstumsraten auf kaltverfestigtem Material denen auf einer unbehandelten Legierungsoberfläche angleichen. Giggins und Pettit schlussfolgern aus Korrosionsstudien an Eisenlegierungen mit verschiedenen Chrom- und Nickelgehalten, dass eine Erhöhung der Oberflächenrauheit zu einer erhöhten Korrosionsrate und auch zu einer höheren Aufkohlung führen [Gig80].

2.7. Wirkung des Gefüges und des Cr-Gehalts

Die Einflüsse verschiedenster Legierungselemente auf die Korrosionsbeständigkeit niedriglegierter Kohlenstoffstähle wurden in der Vergangenheit häufig untersucht und von Kermani [Ker97] und Schmitt [Sch84, Sch06] umfangreich zusammengefasst [Vog12].

Aus Studien geht hervor, dass Chrom, auch in kleinen Mengen ($\leq 5\%$), mit Abstand das wichtigste Legierungselement ist, um die Korrosionsraten in CO₂-haltiger Atmosphäre zu reduzieren (Abb. 2.19) [Vog12].

Chromlegierte Kohlenstoffstähle zeigen verbesserte Korrosionseigenschaften im gesamten technisch relevanten Bereich der Öl- und Gasförderung [HuZ11, Vog12].

Diese Verbesserung kommt daher, dass Chrom mit Wasser reagiert (Glg. 2.11) und Chromhydroxid bildet, welches wiederum teilweise zu Chrom(III)oxid dehydriert wird (Glg. 2.12) [HuZ11].



Diese beiden Stoffe, Cr(OH)₃ und Cr₂O₃, werden in die lose, kristalline und nicht schützende Korrosionsschicht eingebaut und verändern dadurch deren Schichtaufbau (Abb. 2.20) [HuZ11].

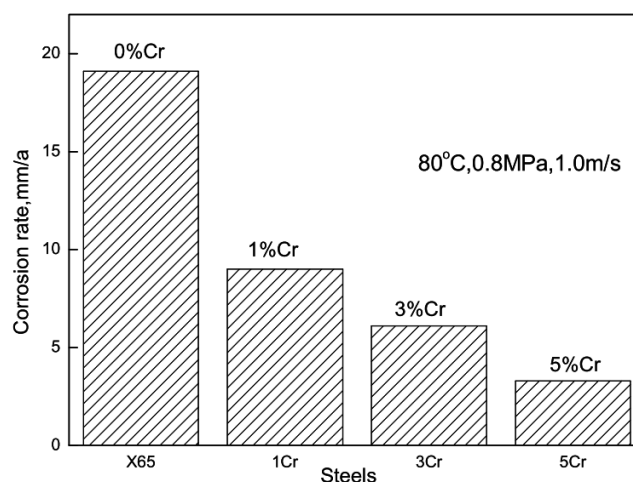


Abb. 2.19: Einfluss des Chromgehalts auf die Korrosionsrate bei unterschiedlich legierten Kohlenstoffstählen ($T = 80\text{ }^\circ\text{C}$; $p = 0,8\text{ MPa}$; $t = 120\text{ h}$) [Che11]

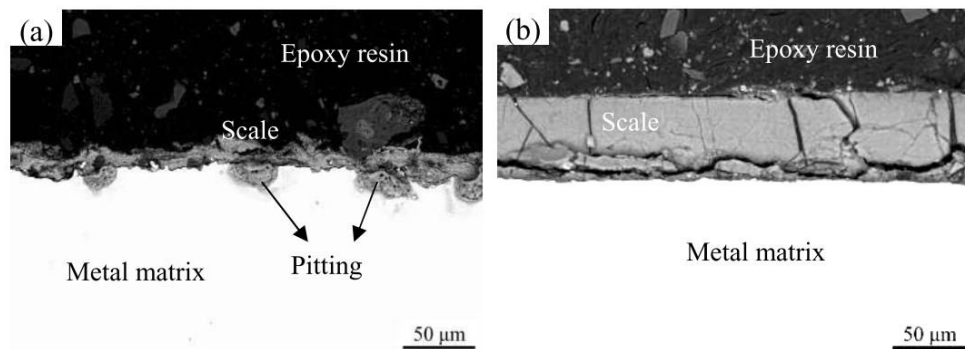


Abb. 2.20: Vergleich der Korrosionsproduktmorphologie [HuZ11]:
a) X65 b) 3 % Chromstahl

Die Schicht aus Korrosionsprodukten des Eisens (siehe Abb. 2.21) verliert entweder ihren kristallinen Charakter und bekommt eine amorphe und dichte Struktur (Abb. 2.22 a, Abb. 2.22 b) oder wird zweigeteilt (Abb. 2.23), wobei der äußere Teil der Schicht kristallin bleibt und sich nur der innere Teil in eine amorphe Schicht umwandelt (Abb. 2.22 c, Abb. 2.22 d). Der einzige Nachteil dieser Wirkungsweise ist, dass diese Stähle eine erhöhte Lokalkorrosionsneigung haben [Ker03, Che11, HuZ11, Vog12].

Die schützende Wirkung des Chroms wird allerdings dadurch beeinträchtigt, dass Chrom eine hohe Affinität zu Kohlenstoff hat und mit jenem Chromkarbide (Cr_{23}C_6) bildet. Durch die Bildung dieser Karbide steht das Chrom für den Korrosionsschutz nicht mehr zur Verfügung. Um dies zu verhindern wird metallurgisch versucht den Gehalt von gelöstem Kohlenstoff zu reduzieren und Legierungselemente (V, Ti, Nb, Mo, usw.) beizumengen, welche thermodynamisch stabilere Karbide als Chrom bilden. Somit kann der Kohlenstoff abgebunden werden und für das Chrom ist es energetisch günstiger die Verbindung mit Sauerstoff, welche korrosionsschützend wirkt (Glg. 2.11 und 2.12), einzugehen [Ker97, Sch06].

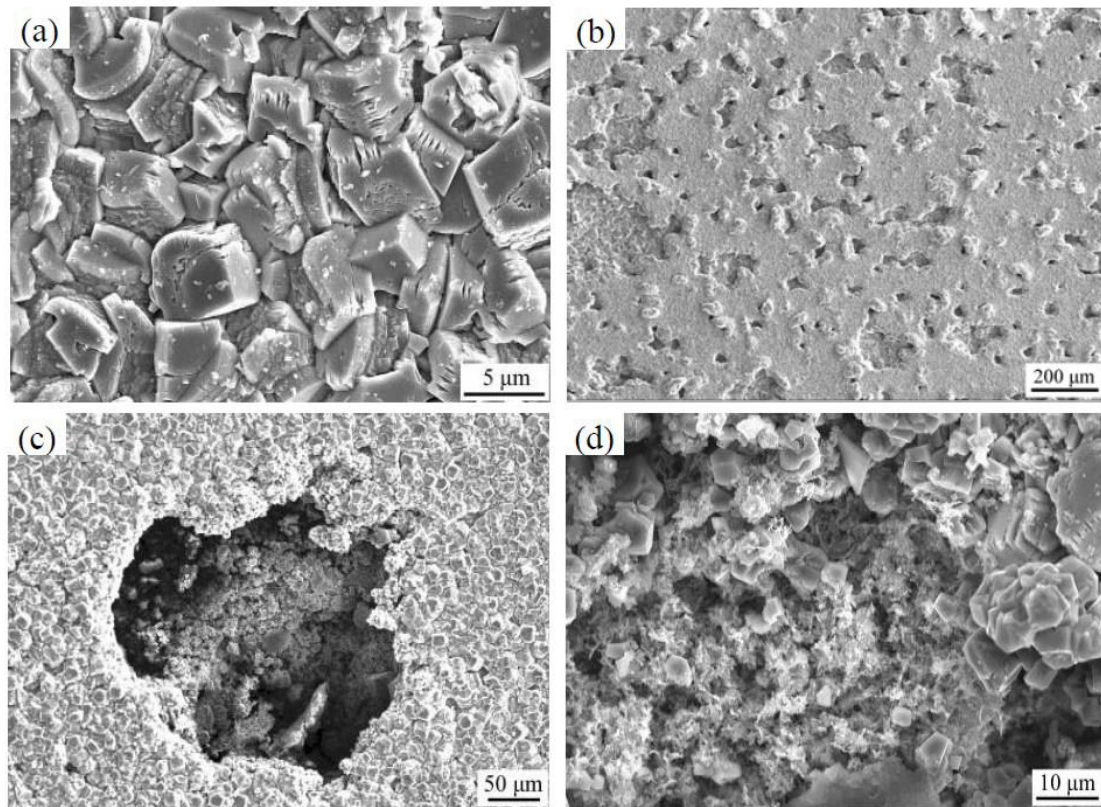


Abb. 2.21: Morphologie der Korrosionsschicht des Pipelinestahles API X65 [HuZ11]:
 a) typische Kristallite der FeCO₃ - Schicht, b - d) Defekte dieser FeCO₃ - Schicht

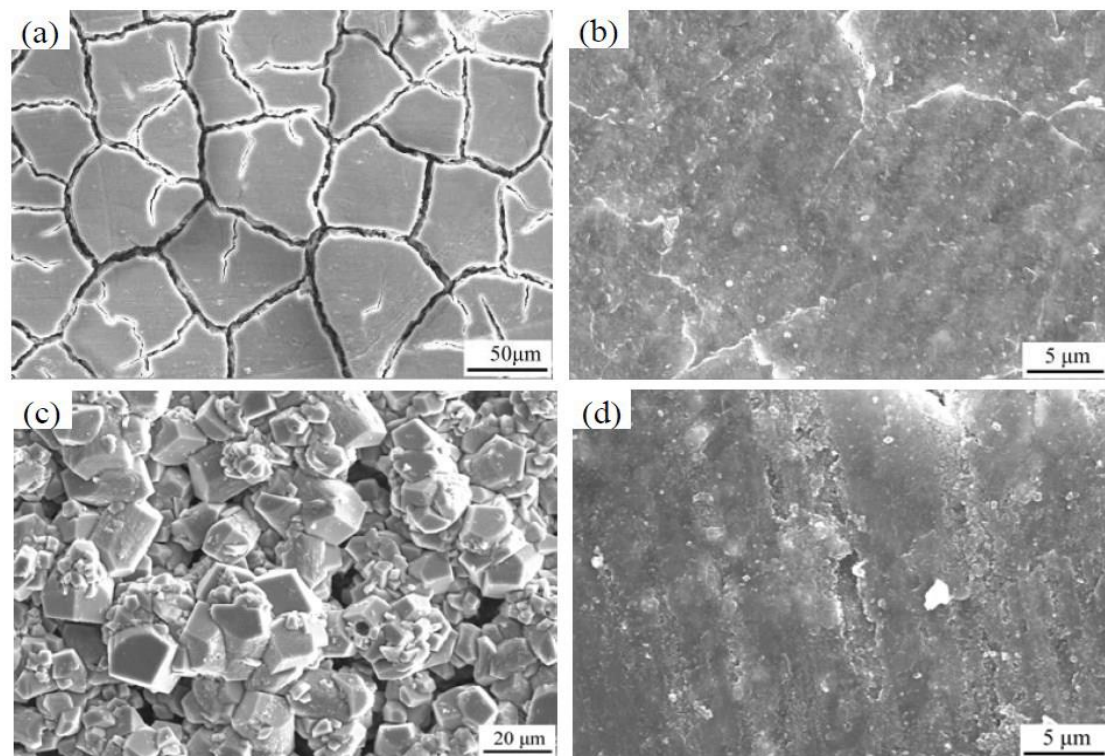


Abb. 2.22: Morphologie der Korrosionsschicht eines 3 % Chrom-Stahles [HuZ11]:
 a) und b) einlagige Deckschicht, c) äußere Deckschicht, d) innere Deckschicht

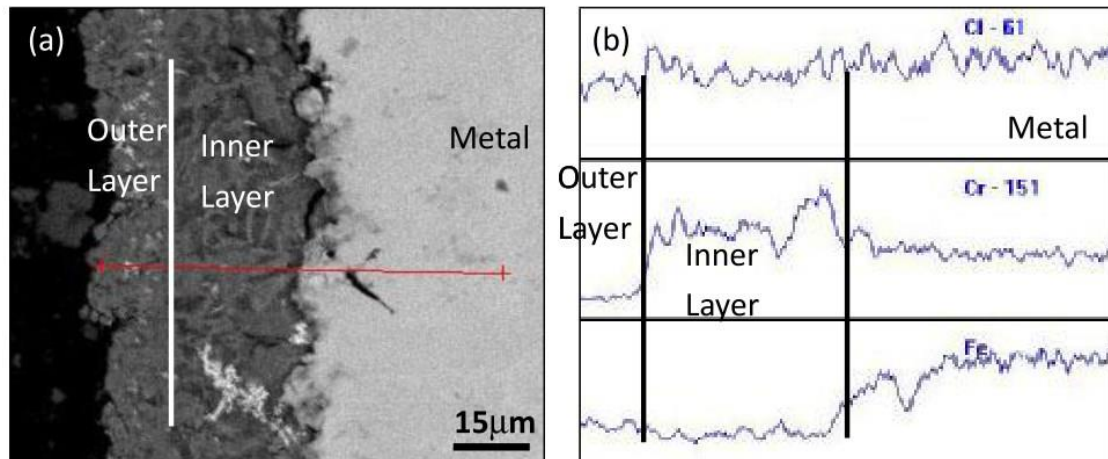


Abb. 2.23: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahme im Sekundärelektronenmodus und Elementverteilung im Querschliff (EDX-Analyse (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) (in Richtung des roten Pfeils) der Korrosionsprodukte eines 3 % Cr-Stahls ($p_{\text{CO}_2} = 0,8 \text{ MPa}$; $T = 120 \text{ °C}$; $v = 1 \text{ m/s}$; $t = 408 \text{ h}$) [Che11]

Obwohl der Einfluss der Mikrostruktur einen wesentlichen Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit von Kohlenstoffstählen in CO₂-haltiger Umgebung hat, ist die genaue Wirkungsweise noch nicht vollständig geklärt. Es wurden deshalb Untersuchungen von zahlreichen Forschern durchgeführt, welche zusammengefasst zu zwei konträren Ergebnissen führten. Die erste Gruppe von Forschern kam zum Ergebnis, dass ein ferritisch / perlitisches Gefüge, im Vergleich zu einem Vergütungsgefüge, die Abtragsrate erhöht, da die Zementitlamellen im Perlit als edlere Kathode wirken, und somit eine galvanische Zelle im Mikromaßstab bilden, welche wiederum die Eisenauflösung beschleunigt (Abb. 2.24) [Ker03, Sch06, Fey06, Ued96, Ued99, Vog12].

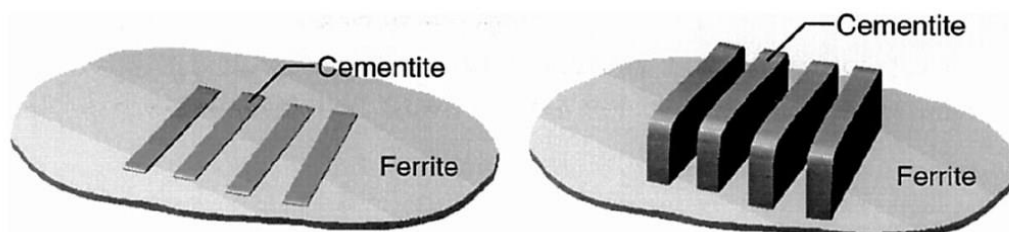


Abb. 2.24: Schematische Darstellung der galvanischen Korrosionswirkung der Zementitlamellen im Perlit [Gul00, Vog12]

Die andere Gruppe hingegen behauptet, dass die Zementitlamellen als eine Art Anker wirken und somit die Korrosionsschicht besser auf der Stahloberfläche haftet, und dadurch der Korrosionsangriff reduziert wird (siehe Abb. 2.25) [Vid96, Dug01, Vog12].

Beide Gruppen sagen jedoch aus, dass bei chromlegierten Kohlenstoffstählen mit zunehmendem Cr - Gehalt und abnehmendem C - Gehalt ein normalisiertes Gefüge bessere Korrosionseigenschaften aufweist als ein Vergütungsgefüge (Abb. 2.26) [Lop03, Ued96, Vog12].

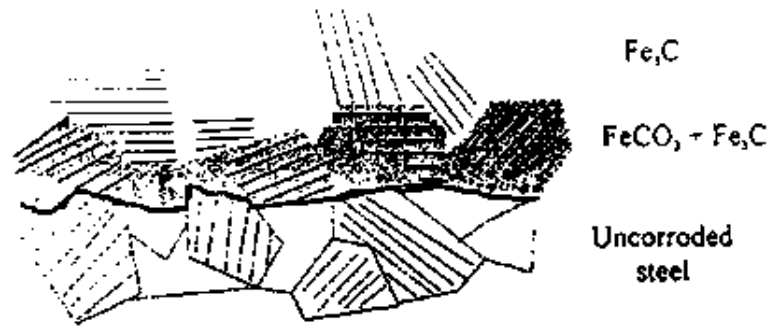


Abb. 2.25: Ankerwirkung der Zementitlamellen, welche dadurch die Haftung zwischen Korrosionsschicht und Stahlsubstrat erhöhen [Vid96]

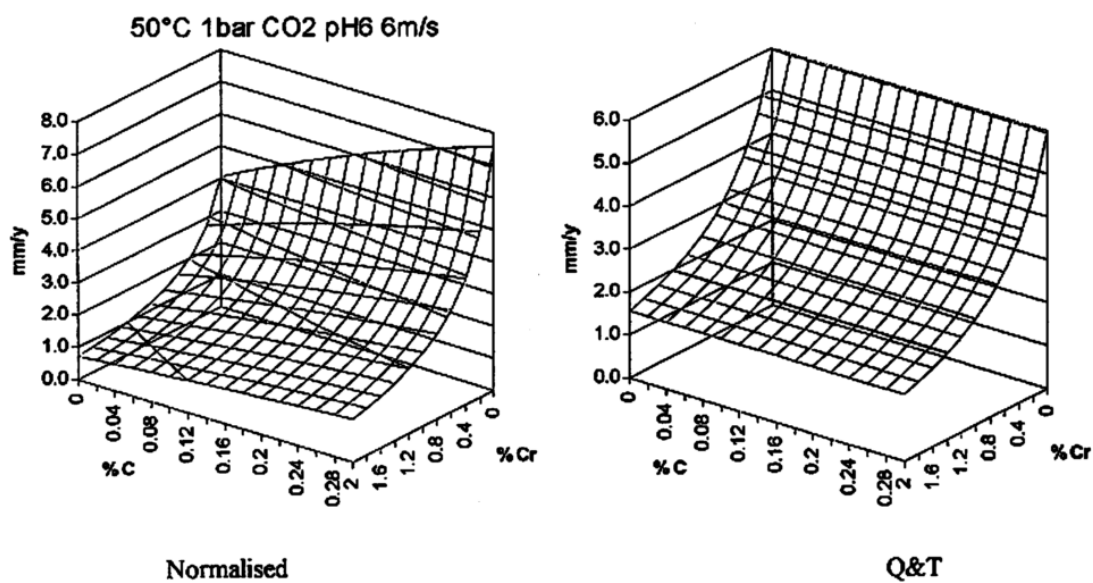


Abb. 2.26: Einfluss des Chrom- und Kohlenstoffgehalts auf die Korrosionsbeständigkeit von Kohlenstoffstählen [Lop03]

2.8. Wirkung der Fe²⁺ Konzentration

Die Zunahme der Fe²⁺ Konzentration führt zu einer höheren Übersättigung der Fe²⁺ Ionen, was zu einer Beschleunigung der Niederschlagsrate des Eisenkarbonats führt. Für Langzeitanwendungen führt diese Wirkung zu einer reduzierten Korrosionsrate. Für die abschleifende Anwendung der Fe²⁺ zeigt die Konzentration keinen bedeutenden Einfluss [Nes03].

Berechnungen zeigen, dass der schnelle Niederschlag an der Oberfläche, welcher bei sehr hohen Fe²⁺ Konzentrationen vorkommt, zur Verminderung des pH-Wertes an den Oberflächen (im Vergleich zum pH-Wert im Bulkmaterial) und zu einer vergrößerten Korrosionsrate führen kann. Das Angebot von zusätzlichen Eisenionen vergrößert den Niederschlag einer Schutzschicht, allerdings nimmt am Anfang die Korrosionsrate, vermutlich wegen dieser Oberflächenansäuerungswirkung am Anfang der Filmbildung, zu [Nes03].

3. Mechanischer Verschleiß und Gleitkorrosion

Bei kontaktbeanspruchten Bauteilen treten unterschiedliche Reibungs- und Verschleißarten auf. Die allgemeine Struktur eines tribologischen Systems ist nach DIN 50320 definiert (siehe Abb. 3.1). Dabei gehen die Eingangsgrößen, wie zum Beispiel Oberflächenstruktur und Belastungskollektiv, in das System ein und man erhält die Änderungen und Verluste am tribologischen System als Ausgangsgrößen [Czi10, Som10, Tra12].

Die Elemente eines Tribosystems bestehen aus stofflichen Komponenten, dem örtlich und zeitlich veränderlichen Kollektiv der Belastung und dem sich daraus ergebenden Reibungszustand wie folgt [Czi10, Som10, Tra12]:

- Grundkörper
- Gegenkörper
- Zwischenstoff (z. B. Schmierstoffe), Umgebungsmedium (z. B. Luft)
- Belastungskollektive in Form von Bewegungsart, Belastungsart, Temperatur etc.

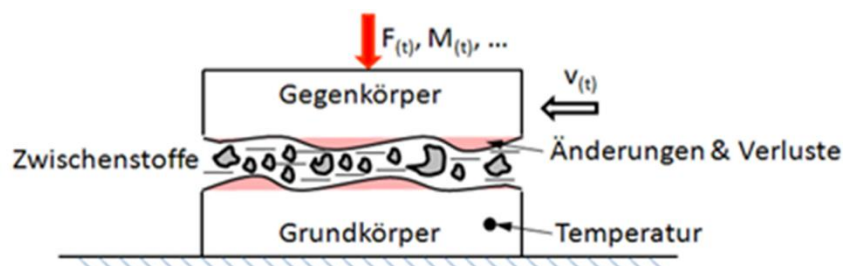


Abb. 3.1: Tribologisches System [Czi10, Som10, Tra12]

U. a. durch den Materialverlust an den Kontaktzonen von Grund- und Gegenkörper kommt es zu Oberflächenschädigungen, die zu einem Ausfall führen können. In Abhängigkeit der Eingangsgrößen ergeben sich unterschiedlich wirkende Verschleißmechanismen, siehe Abb. 3.2. Jeder Reibungs- und Verschleißvorgang ist eine Form der Energieumwandlung; Verschleiß wirkt dabei i. A. bewegungshemmend [Tra12].

Beschreibung von Verschleißmechanismen [Som10, Tra12]:

- Adhäsion bzw. adhäsive Reibung tritt in Form eines allmählichen Materialabtrages an der Oberfläche auf. Es entstehen Vertiefungen und Risse welche durch das punktuelle Verschweißen der in Berührung befindlichen Bereiche der Kontaktflächen zu begründen sind.
- Bei der Abrasion (Riefen oder Mikropflügen) wird der Werkstoff, unter der Einwirkung von harten, abrasiven Teilchen, stark plastisch beansprucht. Diese harten Teilchen verursachen Riefen, Mulden und Späne, die die Abrasion weiter fördern.

- Die Oberflächenzerrüttung kann als Überbegriff für Grübchen (Pittings), Mikropittings und Ablätterungen gesehen werden. Oberflächenzerrüttung ist eine Folge von Materialermüdung. Bei Grübchen (Pittings) tritt diese unterhalb der Oberfläche auf, wo die lokale Vergleichsspannung am größten ist. Bei Mikropittings ist die Werkstoffermüdung in dünnen Oberflächenschichten bis etwa 25 µm Tiefe zu beobachten. Diese wird auch als Graufleckigkeit definiert. Ablätterungen bilden sich speziell bei harten Oberflächen (beschichtete oder nitrierte Oberflächen).
- Thermisch mechanische Oberflächenzerrüttung (Fressen) tritt infolge des Fehlens eines trennenden Schmierfilms auf. Das Material der beiden Kontaktflächen verschweißt auf Grund der Pressung und höheren Temperatur miteinander und wird unmittelbar danach wieder getrennt.
- Tribochemische und physikalische Reaktionen werden als Überbegriff für Reaktionsschichtbildung und Ablation bezeichnet. Reaktionsschichtbildung entsteht bei der Verwendung von Schmierstoffen, wobei durch chemische und physikalische Reaktion an der Oberfläche eine Grenzschicht entsteht. Bei der Ablation wird die Oberfläche zersetzt. Dadurch tritt eine Schädigung auf.

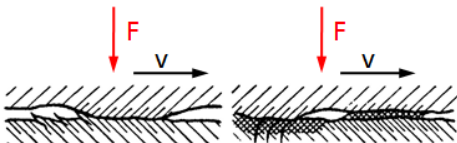
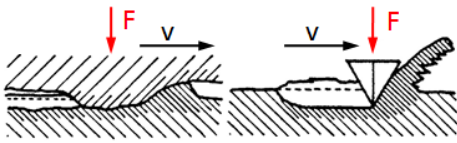
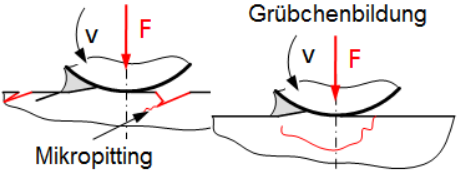
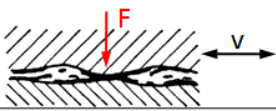

Verschleißmechanismen		Kennzeichen	Merkmale
Adhäsion und Scherung			<ul style="list-style-type: none"> • Vertiefungen • Risse • Werkstoffübertragung • Verformungen • Gefügeänderungen
Abrasion (Riefen oder Mikropflügen)			<ul style="list-style-type: none"> • Riefen • Span • Mulden • Verformungen • Gefügeänderungen
Oberflächenzerrüttung	Grübchen (Pitting)		<ul style="list-style-type: none"> • Verformungen • Risse • Grübchen • Gefügeänderungen
	Graufleckigkeit		
	Ablätterung		
Tribochemische und physikalische Reaktionen	Reaktionsschichtbildung		<ul style="list-style-type: none"> • Schichtbildung • Oxidation
	Ablation		<ul style="list-style-type: none"> • Verdampfen • Zersetzen • Ausgasen

Abb. 3.2: Verschleißmechanismen [Czi10, Som10, Tra12]

Bei gegenständlichen Kontaktsystem (Muffe mit Stahlrohr) tritt neben der Korrosion eine Kombination von Stoß- und Gleitbewegung auf. Die Stoßvorgänge treten auf, da der Muffendurchmesser um zirka 25 % kleiner ist als der Rohrdurchmesser. Beim Stahlrohr ist der Gleit- und Korrosionsverschleiß das häufigste Ausfallkriterium. Dabei bestimmt die Scherfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit die Lebensdauer des Bauteils. Beides beeinflusst unabhängig, als auch abhängig, voneinander die Lebensdauer und wird unter dem Begriff „Tribokorrosionsermüdung“ zusammengefasst. Die lokalen Pressungen, sowie die Oberflächen- und

Tiefenspannungsverläufe sind von Trausmuth in seiner Dissertation genauer beschrieben [Tra12].

Forschung zur Tribokorrosion setzt sich aus Forschungsmethoden / Gebieten der Tribologie und Korrosion zusammen. Material-, Oberflächeneigenschaften und elektrochemische Reaktionen sind zentrale Aspekte um die Auswirkungen auf Reibung und Verschleiß zu verstehen. Mittels Variation von mechanischen und chemischen Parameter kann ein Erkenntnisgewinn zu einzelnen Mechanismen und ihrem Zusammenwirken erzielt werden.

Tribokorrosion beschreibt somit die materielle Degradierung auf Grund gleichzeitigen Auftretens von chemischen und mechanischen Belastungen in einem tribologischen Kontakt. Tribokorrosion kann unter einer Vielfalt von Bedingungen (d. h. Gleiten, Rollen, Stoßen) in einem aggressiven Medium vorkommen. Wenn zwei Oberflächen relativ zueinander sich gleitend bewegen, spricht man von Zwei-Körper-Kontakt, was bei Gleitkorrosion vorherrscht. Wenn die gleitenden Oberflächen durch Verschleißpartikel oder absichtlich hinzugefügten Partikeln getrennt sind, wird die Situation als Drei-Körper-Kontakt bezeichnet. Bei der Gleitkorrosion können Zwei - oder Drei-Körper-Kontakte eine Ursache der Degradierung und des Verschleißes sein.

Verschiedene singuläre Mechanismen tragen zu materieller Degradierung bei und die Betrachtung der individuellen Mechanismen (mechanischer Verschleiß, Korrosion) allein ist nicht ausreichend um Tribokorrosion zu beschreiben. Daher sind mehrere Mechanismen, die gleichzeitigen am elektrochemischen und mechanisch-tribologischen Schaden mitwirken und zu Strukturveränderungen im Werkstoff führen, zu analysieren [Lan11]. Beispielhaft kann die (Mikro-)Strukturänderungen im Tiefenprofil, wie in Abb. 3.3 dargestellt, klassifiziert werden [Czi10].

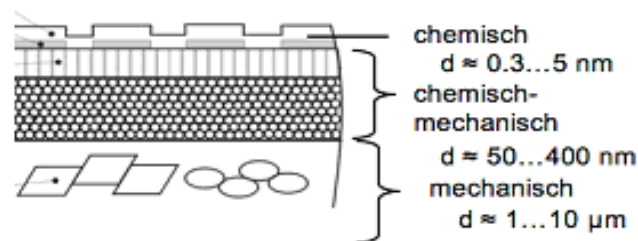


Abb. 3.3: Mikrostrukturänderung [Czi10]

Die Wirkung der Oberflächenchemie auf das mechanische Verhalten von Materialien wird seit dem Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts studiert (Roscoe 1926, Rosenberg 1935). Später wurde die Wirkung der Korrosion intensiver betrachtet und ein Zersetzungsmechanismus für Baustahl vorgeschlagen, der in Luft und feuchter Luft (Uhlig 1954) zerfressen wird. In den 1970er Jahren und 1980er Jahren wurden die Mechanismen der Abreibe- und Erosionskorrosion von Metallen untersucht (Noël und Ball 1983, Madsen 1988). In den 1990er Jahren wurden Tribokorrosionsmechanismen in Gleitkontakten verstärkt studiert (Mischler 1993, Madsen 1994) [Lan11].

3.1. Tribokorrosionsmechanismen

Es gibt mehrere Arten der Annäherungen an das Thema. In dieser Arbeit erfolgt die Annäherung wie nachstehend beschrieben.

Die mechanistische Annäherung unterscheidet zwei Hauptbeiträge:

- Anodische-Auflösung (abtragbeschleunigte Korrosion)
- Mechanisches Entfernen von Metallpartikeln (mechanisches Tragen)

Eine mechanistische Annäherung für Abrieb-Korrosionssysteme wurde zuerst von Uhlig (1954) vorgeschlagen, feststellend, dass dieser Mechanismus, einen chemischen und einen mechanischen Faktor mit einem beobachteten Schaden einschließt, sich im Allgemeinen aus beiden ergibt. Eine Methodik, anodische Auflösung und mechanisches Entfernen von Metallpartikel zu messen, wurde am Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne Anfang der 1990er Jahre entwickelt (Mischler 1993, 1998, 1999; Jemmely 1999). Einerseits wurde bemerkt, dass die elektrochemische materielle Eliminierungsrate stark unter Einfluss mechanischer Parameter steht und andererseits ist die mechanische materielle Eliminierungsrate von den vorherrschenden elektrochemischen Bedingungen abhängig. In dieser Annäherung und für eine mechanistische Interpretation des Tribokorrosion-Phänomens wird das Gesamtabtragvolumen (V_t) als die Summe des Metallverlustes auf Grund chemischer oder elektrochemischer Oxidation (V_{chem}) und des Metallverlustes auf Grund des mechanischen Abtrags (V_{mech}), Glg. 3.1, verstanden [Lan11]:

$$V_t = V_{mech} + V_{chem} \quad (\text{Glg. 3.1})$$

Die Oxidationskinetik wird deshalb in-situ quantifiziert und in Realzeit durch das Messen des Stromflusses über die Metallelektrode (I_p) (Mischler 1993) bestimmt. In einem potentiostatischen Tribokorrosions-Experiment wird der Betrag des anodisch oxidierten Metalls (V_{chem}) über den gemessenen Strom mit dem Gesetz von Faraday (Glg. 3.2) bestimmt [Lan11].

$$V_{chem} = (QM) / nF * \rho \quad (\text{Glg. 3.2})$$

3.2. Modellierung in der Tribokorrosion

3.2.1. Elektrochemische Modelle

Aus elektrochemischer Sicht, wurden Tribokorrosions-Modelle vorgeschlagen, in Bezug auf die Rolle der Repassivierungskinetik in Tribokorrosionsgleitsystemen, um mathematisch die aktuelle Evolution während der Reibung zu analysieren und modellieren. Für einen passiven Film, der die komplette Oberfläche bedeckt, können zwei Typen von ratenbeschränkenden Prozessen von Bedeutung sein [Lan11]:

- Hochfeld-Ionentransport durch den Film
- Ladungstransfer entweder an der Metall/Film- oder Film/Elektrolyt-Schnittstelle

Diese rein elektrochemischen Modelle werden High-Field (HFM) und Interface (IFM) Modelle genannt [Lan11]:

- Das HFM Modell nimmt an, dass der Transport der ionischen Arten im Oxid durch die Wanderung und die Wachstumsrate des passiven Films beschränkt wird. Am konstanten Potential vermindert sich das elektrische Feld mit der Erhöhung der Oxiddicke und der Wachstumsrate.
- Das IFM Modell nimmt an, dass die elektrochemischen Reaktionen entweder am Metalloxid oder an der Oxidlösungsschnittstelle die Wachstumsrate beschränken. Das elektrische Feld im Oxid ist konstant, und deshalb vermindern sich der potenzielle Unterschied an der Schnittstelle und folglich die Wachstumsrate mit der zunehmenden Filmdicke.

Diese klassischen elektrochemischen Modelle wurden bereits in den 1980er Jahren in den ersten Versuchen verwendet. Diese Annäherung wurde später in Tribokorrosionstests verwendet, um die Repassivierungskinetik während des Gleitens in zerfressenden Medien zu modellieren [Lan11].

3.2.2. Elektrochemisch-mechanische Modelle

Die oben beschriebenen Modelle haben nur die individuellen elektrochemischen Aspekte in Tribokorrosion-Systemen berücksichtigt. Jedoch sind Modelle, die die vereinigten Aspekte der Mechanik und Korrosion beinhalten, auch in der Literatur verfügbar (Mischler 1998; Landolt 2001; Jiang 2002; Jiang und Stapel 2006; von der Ohe 2010).

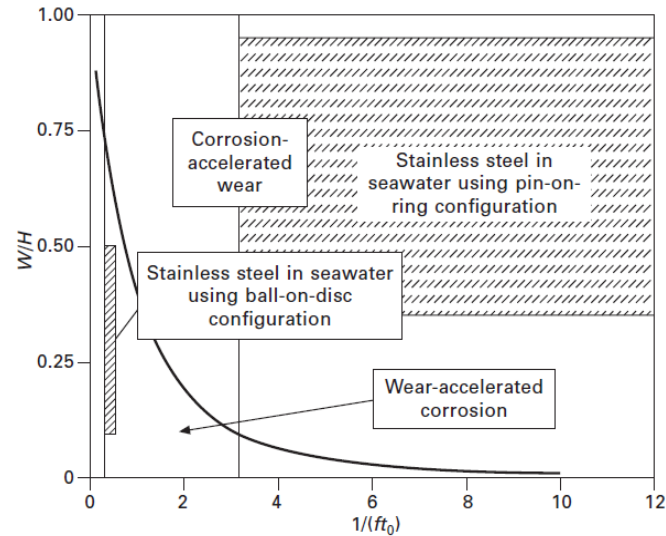


Abb. 3.4: Bereiche der unterschiedlichen Experimente mit unterschiedlichen Materialien [Lan11]

Ein Modell aufgestellt von Mischler (1998) verbindet den anodischen Strom während eines Tribokorrosions-Tests im elektrochemischen und mechanischen Rahmen [Lan11]. Es prognostiziert die Verschleißrate beschleunigter Korrosion in einem Zwei-Körper Gleitkontakt, wobei sowohl die Wirkung von Normalkraft und das Repassivierungsverhalten des Metalls berücksichtigt, jedoch die Wirkung des dritten Körpers (Partikel) vernachlässigt wird. Das Modell nimmt an, dass der durchschnittliche anodische Strom, der während des Gleitens (Tribokorrosion) gemessen wird, proportional dem realen Kontaktgebiet ist, multipliziert mit dem Repassivierungsstrom (I_p) und der gleitenden Frequenz (f) (Abb. 3.4). Das Verhältnis W/H in der y-Achse beschreibt die ladende Verhältnisintensität, während die dimensionslose Nummer $1/(ft_0)$, in der x-Achse die Verhältniszeit für die korrosionsfördernde Rissfortpflanzung beschreibt [Lan11].

3.2.3. Triboelektrochemische Techniken in Gleitkontakten

Im Prinzip kann Tribokorrosion mittels Elektrochemie untersucht werden, wenn man die mechanische Störung durch den Reibpartner als neue Eingangsgröße sieht. Daher wird hier die Terminologie der Triboelektrochemie eingeführt. Im Gegensatz zu traditionellen physikalisch/chemischen Parametern wird in der Triboelektrochemie die Wechselwirkung zwischen Metall und abrasiven Gegenkörper nicht direkt im Rahmen der Elektrodenkinetik verstanden.

Nachstehend sind zwei schematische Beispiele für den Aufbau einer elektrochemischen Messung bei Gleitkontakten dargestellt (Abb. 3.6, Abb. 3.7).

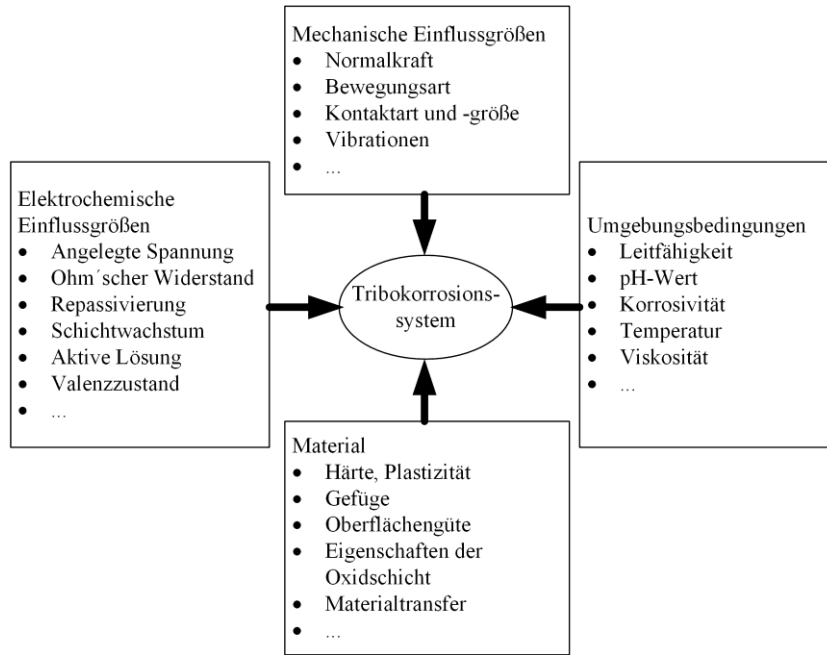


Abb. 3.5: Schema mit vier Parametern, die das tribokorrosive Verhalten eines Reibkontakts unter elektrochemischer Kontrolle beschreiben [Lan11]

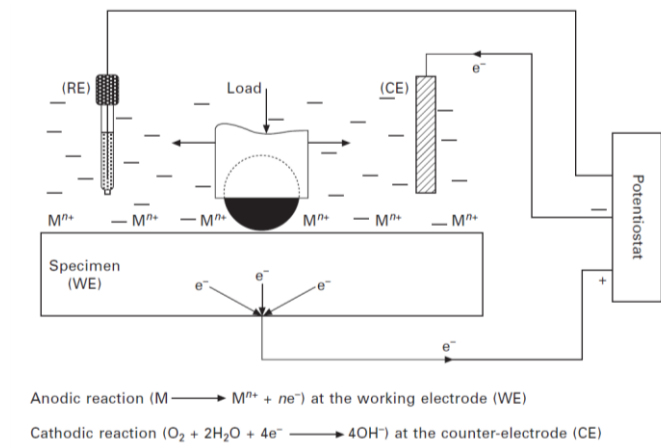


Abb. 3.6: Anodische Korrosion kombiniert mit Verschleiß [Lan11]

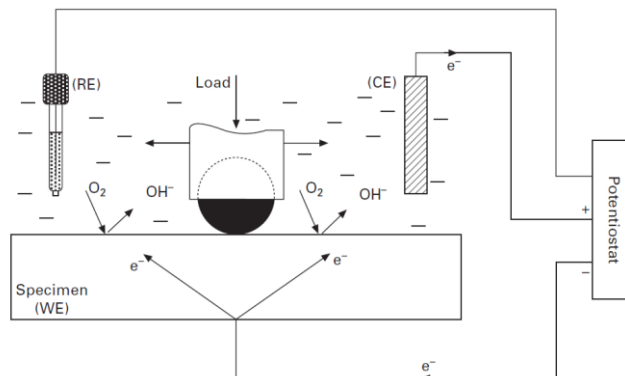


Abb. 3.7: Verschleiß unter einer kathodischen Potentialanlegung [Lan11]

4. Experimentelle Untersuchungen

4.1. Charakterisierung der verwendeten Werkstoffe

Die API Norm (z. B. J55, L80, P110, ...) wird in der Ölindustrie verwendet. In dieser Arbeit wurden bei allen Werkstoffen die DIN - sowohl auch die API - Norm verwendet. Details der chemischen Zusammensetzung, Härte und Wärmebehandlung der untersuchten Werkstoffe wird in Tabelle 4.1 gezeigt.

Tabelle 4.1: Zusammenfassung von chemischer Zusammensetzung, Härte und Wärmebehandlung der untersuchten Werkstoffe

Gefüge	Werkstoffe	C in %	Cr in %	Mo in %	Mn in %	Si in %	Härte in HV1	Wärmebehandlung
Ferritisch/ perlitischer Stahl	30MnCr52 [J55 (AR)]	0,31	0,39	-	1,35	0,20	212 ± 8	---
	30MnCr52 [J55 (2* <i>nor.</i>)]	0,31	0,39	-	1,35	0,20	205 ± 6	Zwei mal normalisiert - Luftabkühlung
	30MnCr52 [H40 (2* <i>nor.</i>)]	0,31	0,39	-	1,35	0,20	175 ± 7	Zwei mal normalisiert - Ofenabkühlung
	30Cr1 (AR)	0,30	0,25	-	0,75	0,20	220 ± 10	---
	40MnCr42 (AR)	0,40	0,50	-	1,00	0,20	185 ± 12	---
	40Cr4 (AR)	0,38	1,00	-	0,75	0,20	240 ± 9	---
Perlitischer Stahl	60Mn7 (AR)	0,64	0,07	-	1,75	0,20	300 ± 12	---
Martensitischer Stahl	30MnCr52 [L80 (Q/T)]	0,31	0,39	-	1,35	0,20	245 ± 7	Härten / Tempern
	30MnCr52 [P110 (Q/T)]	0,31	0,39	-	1,35	0,20	317 ± 7	Härten / Tempern
	X11CrMo5 (AR)	0,11	5,00	0,50	0,36	0,40	420 ± 18	---

Als Referenzmaterial wurde J55 (AR) gewählt, einem ferritisch / perlitischen Gefüge mit den Hauptelementen 0,31 % C und 0,39 % Cr. Auf Grund unterschiedlicher Wärmebehandlungen wurden unterschiedliche Gefügetypen für ferritisch / perlitisch (J55 (AR), J55 (2**nor.*), H40 (2**nor.*)) und für martensitisch (L80 (Q/T), P110 (Q/T)) bei gleicher chemischer Zusammensetzung erzeugt. Zusätzlich wurden noch ferritisch / perlitische Werkstoffe mit geringeren Cr – Gehalt (30Cr1 (AR)) als auch mit höheren Cr – Gehalt (40MnCr42 (AR) und 40Cr4 (AR)) gewählt. Für einen perlitischen Werkstoff wurde 60Mn7 (AR) gewählt. Der Werkstoff X11CrMo5 (AR) ist auf Grund des sehr hohen Cr – Gehalts ein Lufthärter und zeigt ein martensitisch / bainitisches Gefüge.

Anhand dieser Werkstoffmatrix wurden mehrere Einflussfaktoren auf die Förderrohrlebensdauer bezüglich Korrosion, Gleitverschleiß und Gleitkorrosion wissenschaftlich ermittelt:

- Einfluss der unterschiedlichen Gefügearten (Ferritisch / perlitisch, perlitisch und martensitisch)
- Einfluss der Härte
- Einfluss des Normalisierens durch Gegenüberstellung der J55 Serie mit J55 (AR) und J55 (2**nor.*)
- Einfluss der Korngröße zwischen J55 (2**nor.*) und H40 (2**nor.*)
- Einfluss des Cr - Gehaltes bei den ferritisch / perlitischen Werkstoffen

Detaillierte Gefügeuntersuchungen wurden mit Hilfe von optischen Mikroskopen und mit Messungen der Härteprofile gemacht. Um das Werkstoffgefüge zu analysieren wurden Schliffproben angefertigt und nachträglich mit einer 3 prozentigen Nital-Ätzung für zirka 2 bis 3 sec angeätzt. Genauere Detailanalysen, wie Gefügebilder und Korngrößenmessungen wurden von Rohrrinnen- und -außenseite, sowie von der Rohrmittle gemacht (siehe Abb. 4.1). Zusätzlich wurde von der Rohrrinnenseite bis in eine Tiefe von zirka 0,5 mm ein Härteverlauf erstellt. Abb. 4.2 bis Abb. 4.4 zeigen die Gefügebilder und Härteverläufe dreier typischer Vertreter der elf Werkstoffe die in der Tab. 4.1 aufgelistet sind. Es wird jeweils ein Werkstoff der ferritisch / perlitischen, perlitischen und martensitischen Gruppe genauer analysiert betrachtet.

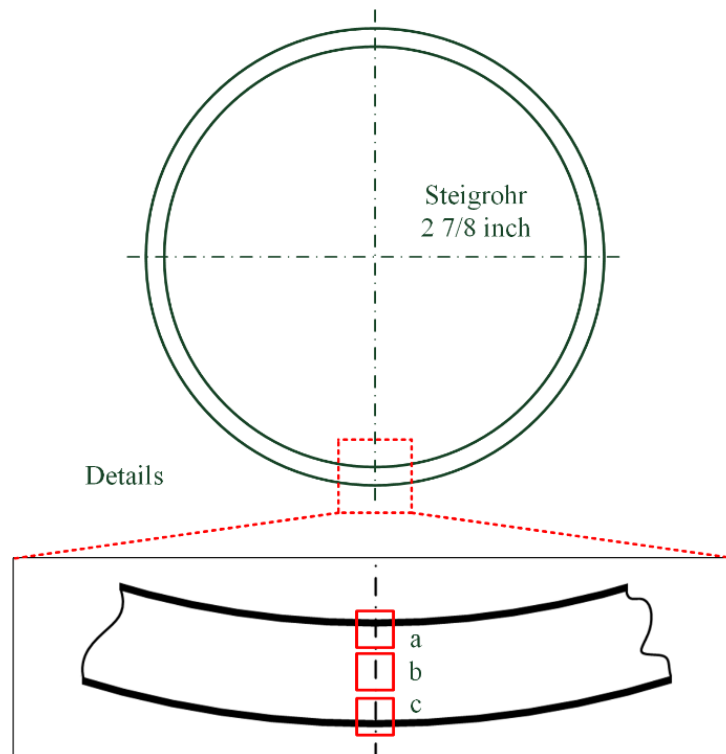


Abb. 4.1: Übersicht der analysierten Regionen

J55 (im Walzzustand, AR) ist ein typischer Vertreter der ferritisch / perlitischen Werkstoffe (siehe Abb. 4.2). Die Gefügebilder zeigen auf der Innenseite eine $\sim 50 \mu\text{m}$ dicke Entkohlungszone. Diese weist eine geringere Härte von zirka $80 - 100 \text{ HV}_{0,05}$ gegenüber dem Kernmaterial auf. Die durchschnittliche Härte liegt bei $212 \pm 8 \text{ HV}_1$. Die Analysen der Ferritkonzentration zeigen eine Erhöhung in der Entkohlungszone von $\sim 37 \%$ (im

Kernmaterial) auf ~ 63 %. Eine quantitative Analyse der Korngröße zeigt ein Ergebnis etwas höher als 4 µm. Generell wird der ferritisch / perlitische Werkstoff J55 meistens mit einen oder zwei zusätzlichen Normalisierungsschritten (Wärmebehandlung) und anschließender Luftabkühlung eingesetzt. Wird der anschließende Abkühlungsprozess im Ofen durchgeführt, dann entsteht ein Werkstoff H40 (2*norm.). Dies hat nicht nur auf die mechanischen Eigenschaften wie zum Beispiel die Härte (siehe Tabelle 4.1) Auswirkungen, sondern auch auf die Gefügestrukturen wie Korngröße und Entkohlungszone (siehe Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2: Härte, Entkohlungstiefe und Korngröße des Werkstoffes 30MnCr52 nach unterschiedlicher Wärmebehandlung

Gefüge	Werkstoffe	Härte in HV1	Tiefe EKZ in µm	KG mitte in µm	Wärmebehandlung
Ferritisch/ perlitischer Stahl	30MnCr52 [J55 (AR)]	212 ± 8	~ 50	~ 4,4	---
	30MnCr52 [J55 (2*norm.)]	205 ± 6	~ 80	~ 3,6	Zwei mal normalisiert - Luftabkühlung
	30MnCr52 [H40 (2*norm.)]	175 ± 7	~ 100	~ 6,3	Zwei mal normalisiert - Ofenabkühlung

Die Tiefe der Entkohlungszone nimmt mit längerer Wärmebehandlung zu. Durch das Normalisieren und anschließender Luftabkühlung wird das Gefüge homogener und die Korngröße kleiner. Bei H40 dauert die Abkühlung im Ofen wesentlich länger und dadurch wird das Gefüge inhomogener und die mittlere Korngröße wird um ~ 30 % auf 6,3 µm größer als bei J55 (AR). Die Schlifffbildübersicht, Details und Härteverläufe der Werkstoffe J55 (2*norm.) und H40 (2*norm.) sind im Anhang angeführt.

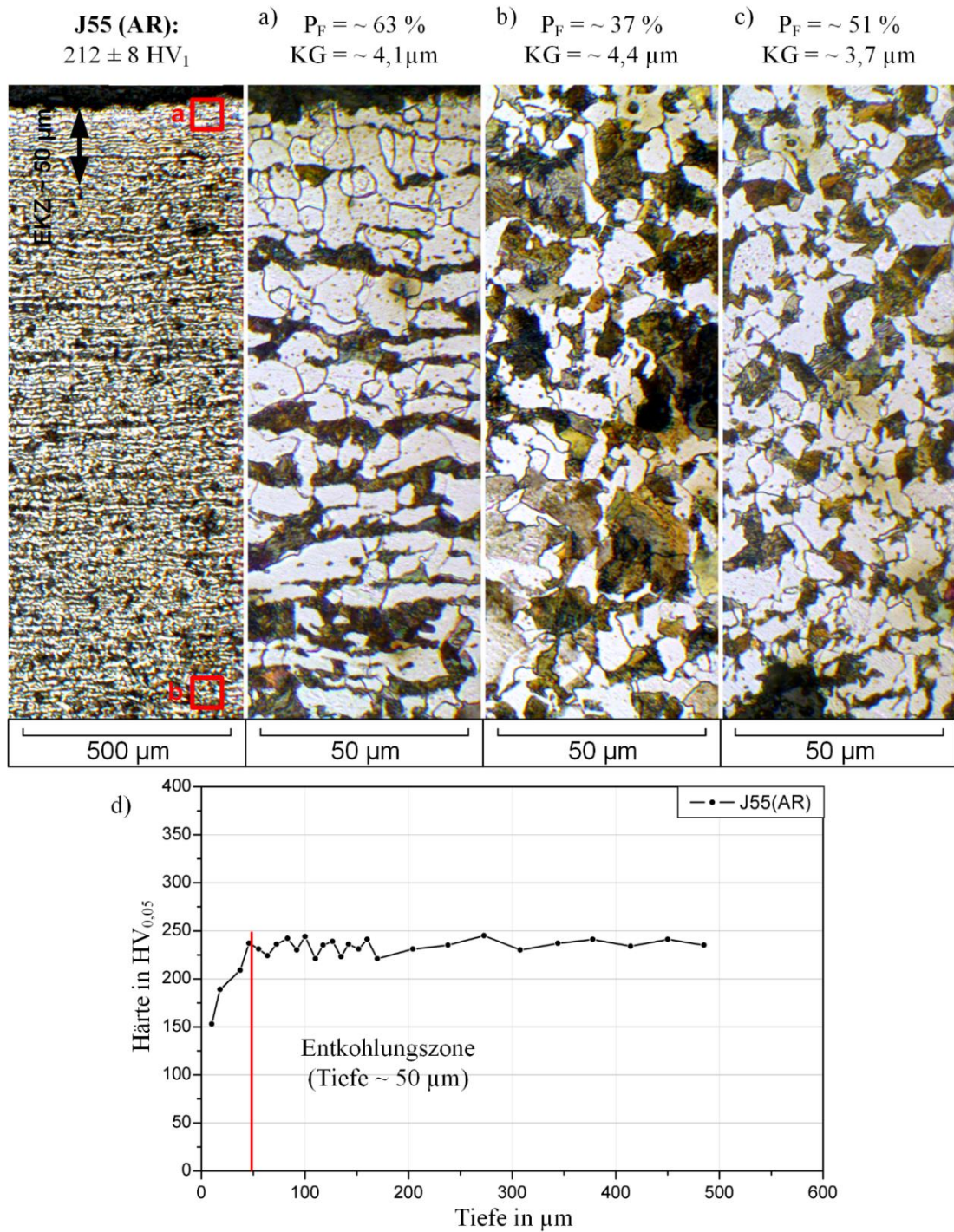


Abb. 4.2: Schliffbildübersicht von J55 (AR) (linkes Bild): a) Detail bei der Rohrinneiseite, b) Detail Rohrmitte, c) Detail bei der Rohraußenseite, d) Härteverlauf $\text{HV}_{0,05}$ von der Rohrinneiseite zur Mitte P_F ... Ferritkonzentration

60Mn7 (AR) ist ein typischer Vertreter der perlitischen Werkstoffe (siehe Abb. 4.3) mit einer geringen Entkohlungszone (Tiefe $\sim 30 \mu\text{m}$), wo auch ein erhöhter Ferritanteil von $\sim 12\%$ ersichtlich ist. Diese Zone zeigt eine um $\sim 100 \text{HV}_{0,05}$ geringere Härte als das Grundmaterial. Die durchschnittliche Härte des Grundmaterials liegt bei $300 \pm 12 \text{HV}_1$. Der Werkstoff 60Mn7 (AR) weist einen Ferritanteil unter 5% auf. Die Korngröße liegt in einem Bereich von $5,9 - 6,8 \mu\text{m}$ und ist somit höher als bei den J55 Qualitäten.

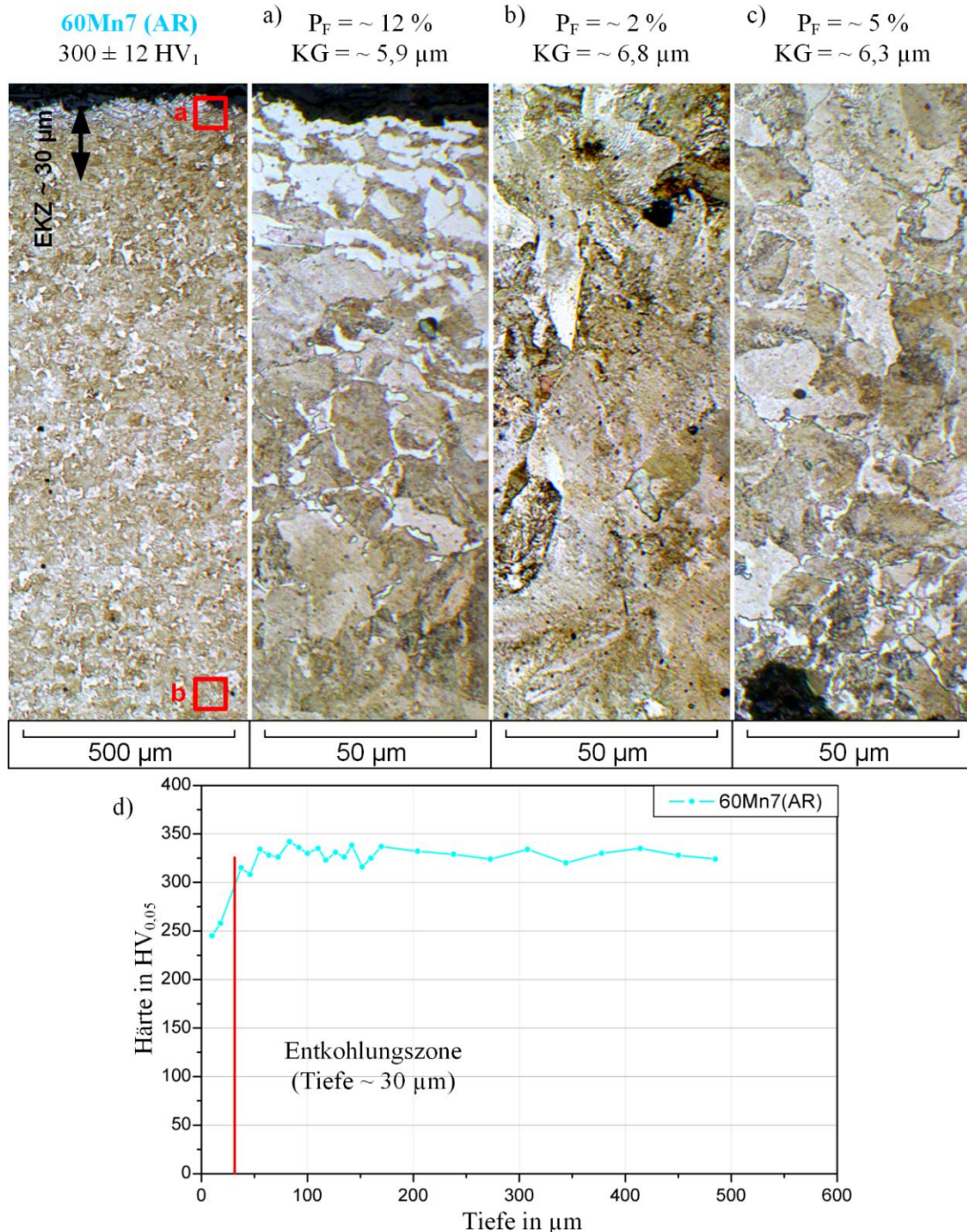


Abb. 4.3: Schlibbildübersicht von 60Mn7 (AR) (linkes Bild): a) Detail bei der Rohrinneiseite, b) Detail Rohrmitte, c) Detail bei der Rohraußenseite, d) Härteverlauf $\text{HV}_{0,05}$ von der Rohrinneiseite zur Mitte
 P_F ... Ferritkonzentration

L80 (gehärtet & getempert, Q/T) ist ein Rohrstaahl mit einer feinen martensitischen Gefügestruktur (siehe Abb. 4.4) und zeigt in der Rohrrinnenseite eine Entkohlungszone von einer Tiefe $\sim 60 \mu\text{m}$. In der Entkohlungszone ist nur eine geringer Härteverlust von $\sim 50 \text{HV}_{0,05}$ feststellbar. Die durchschnittliche Härte liegt bei $245 \pm 7 \text{HV}_1$.

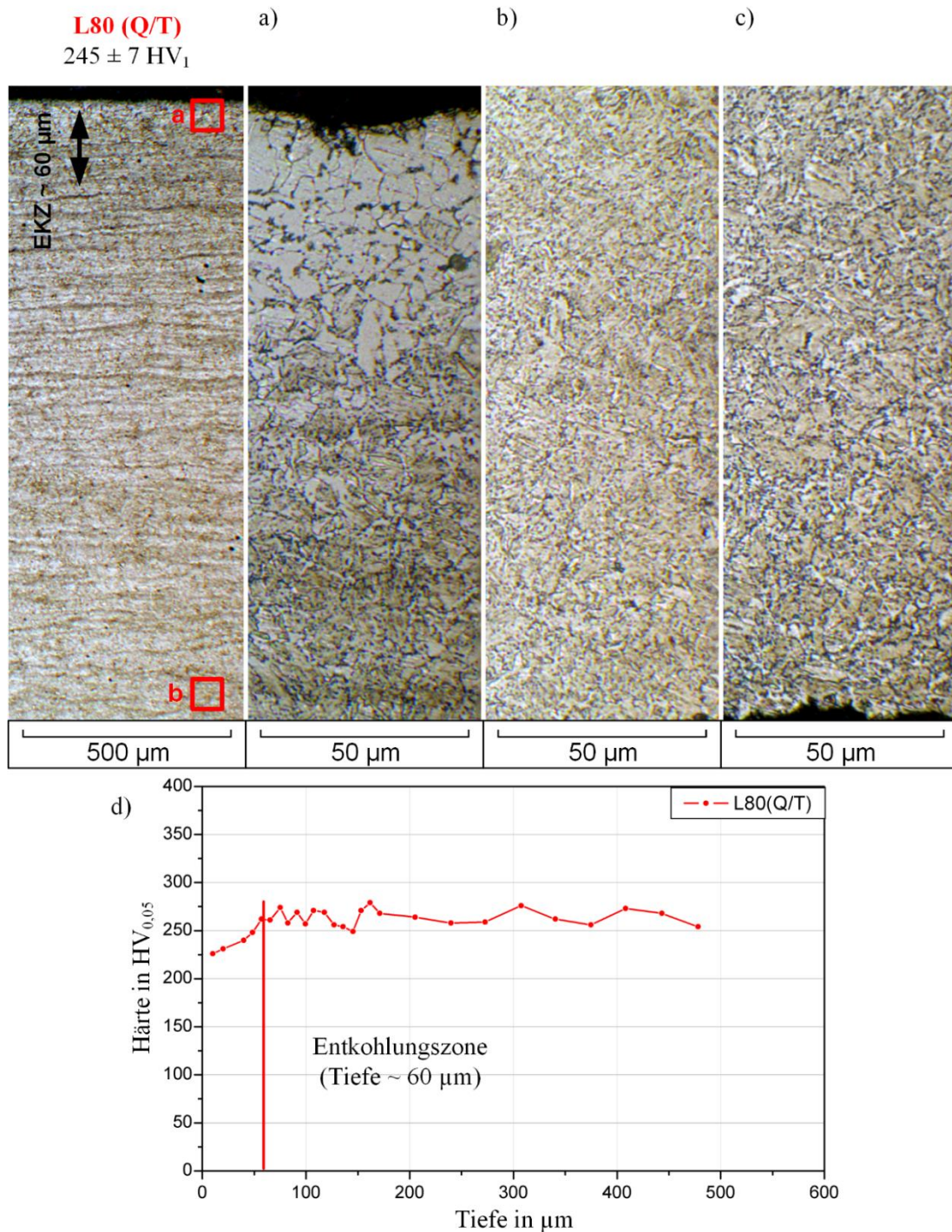


Abb. 4.4: Schlibbildübersicht von L80 (Q/T) (linkes Bild): a) Detail bei der Rohrrinnenseite, b) Detail Rohrmittle, c) Detail bei der Rohraußenseite, d) Härteverlauf $\text{HV}_{0,05}$ von der Rohrrinnenseite zur Mitte

Der **Grundwerkstoff der Muffe** (siehe Abb. 4.5) zeigt ein ferritisch / perlitisches Gefüge mit einer durchschnittlichen Härte von $252 \pm 16 \text{ HV}_1$. Rund um die Muffe befindet sich eine $\sim 500 \mu\text{m}$ dicke NiCr – Schicht. Die durchschnittliche Härte dieser Schicht beträgt $785 \pm 13 \text{ HV}_1$.

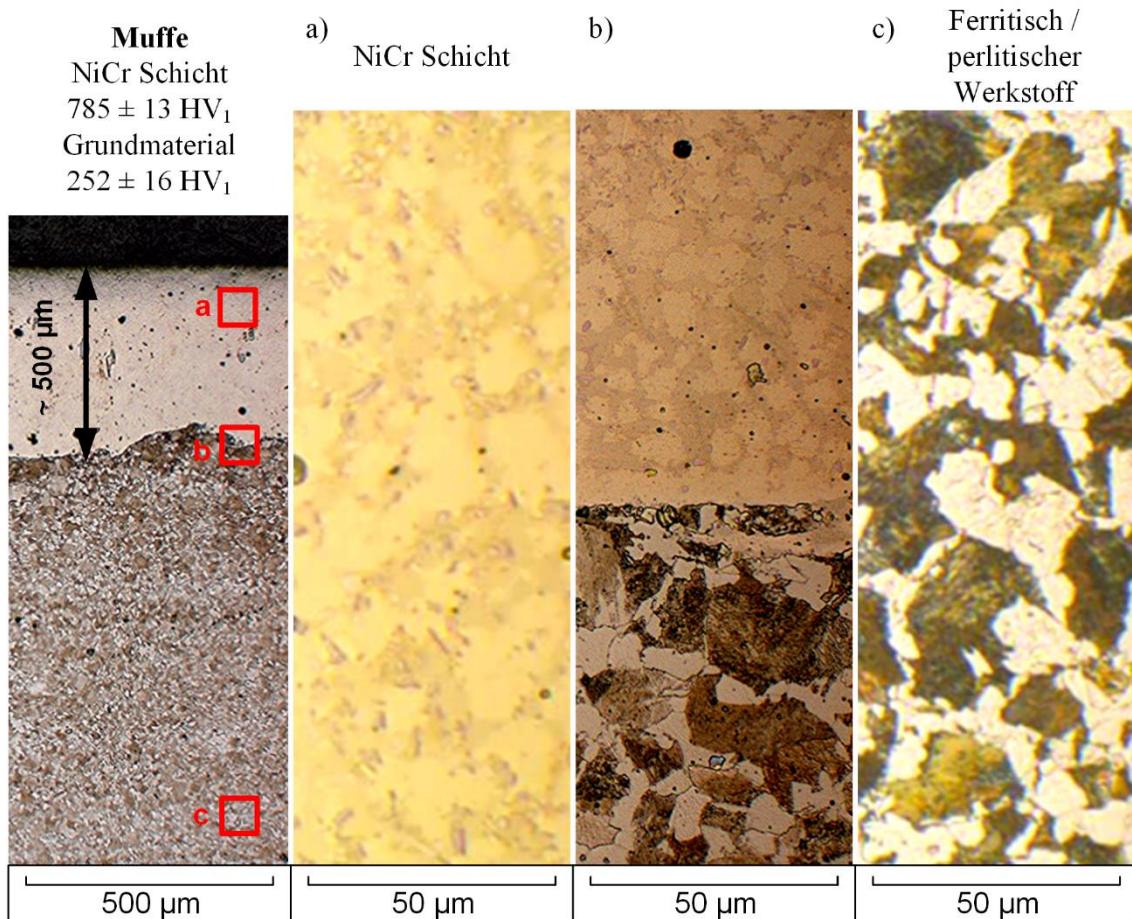


Abb. 4.5: Schliffbildübersicht der Muffe (linkes Bild): a) NiCr - Schicht, b) Schichtübergang, c) Grundwerkstoff

4.2. Versuchsaufbau und Durchführung

Der Laborteststand sollte die Umgebungsbedingungen wie sie im Ölfeld auftreten nachstellen (z. B. Temperatur, CO_2 - Überdruck, O_2 - Freiheit, NaCl - Beimengung). Ebenfalls sollten damit die Einflüsse und Wechselwirkungen zwischen der Korrosion und Tribologie näher studiert werden. Bei der Umsetzung wurden folgende Versuchsvarianten und Versuchsparameter definiert, siehe Tabelle 4.3. Um den Einfluss der Korrosion im Detail studieren zu können, wurden drei Versuchsvarianten definiert. Bei der ersten Variante „Gleitkorrosionsversuch“ (engl.: Sliding Corrosion; SC-Versuch) tritt gleichzeitig mechanischer und chemischer Abtrag (Korrosion) auf. Salzwasser so wie auch das Süßgas CO_2 beschleunigen die Korrosion. Bei der zweiten Variante „Gleitversuch“ (engl.: Sliding; S-Versuch) tritt nur mechanischer Abtrag auf. Durch die Verwendung von N_2 – gespülten demineralisierten Wasser wird der Korrosionsangriff stark reduziert. Bei der dritten Variante wurde reiner Korrosionsangriff (engl.: Corrosion; C-Versuch) untersucht. Unterschiedliche Salzwasser-

konzentrationen, Druck und Strömung so wie auch das Süßgas CO₂ haben Einfluss auf die Korrosion.

Tabelle 4.3: Übersicht der Versuchsparameter für die drei Testvarianten: Gleitkorrosions-, Gleit- & Korrosionsversuch

	Gleitkorrosions- versuch	Gleitversuch	Korrosionsversuch
Temperatur in °C	60	60	60
Druck in bar	3	3	1 / 3
Verwendetes Gas	CO ₂	N ₂	CO ₂
Flüssiges Medium	Salzwasser (3 wt% NaCl)	destilliertes Wasser	Salzwasser (0 - 15 wt% NaCl)
Sauerstoffgehalt in der Testzelle in ppm	< 10	< 10	< 10
Normalkraft in N	500	500	-
Hertz'sche Pressung in MPa	32	32	-
Gleitgeschwindigkeit in m/s	0,6	0,6	-
Haltezeit in sec	~ 5	keine	-
Zykluszeit in sec	~ 7	~ 2	-
Zyklusanzahl	56.000	56.000	-
Versuchsdauer in h	120	34	120
Flüssigkeitsströmung	Ja	Ja	Ja / Nein

Um die Randbedingungen bestmöglich zu erfüllen, wurde eine große Testzelle entwickelt, wo Rohrsegmente und Ankoppelungssegmente eingesetzt werden können. Der Teststand ist in Abb. 4.6 a abgebildet. Der Hauptteil des Teststandes ist die Testzelle, die sich in der Mitte befindet. Eine Schnittansicht der Testzelle ist in Abb. 4.6 c dargestellt. Um die gewünschte Strömung in der Prü fzelle (für die Gleit- & Gleitkorrosionsversuche) und im Couponbehälter (für die Korrosionsversuche) zu erzeugen, wurde eine Umwälzpumpe eingesetzt. Da das flüssige Medium korrosiv wirkt, wurde eine Schlauchquetschpumpe eingesetzt. Die Testzelle und der Couponbehälter können separat angesteuert werden, wodurch der Einfluss der Strömung auf die Korrosion ermittelt werden kann. Um die gewünschte Temperatur in der Testzelle zu erreichen, wurde eine externe Wasserheizung mit einem Wärmeaustauscher vorgesehen. Dadurch wurde die Wasserrohrleitung rund um die Testzelle (unterhalb der schwarzen Isolierung) und zusätzlich die Testzellenflüssigkeit durch den Wärmetauscher temperiert. Ausgleichs- und Couponbehälter wurden mit einer elektrischen Zusatzheizung beheizt. Die Gaszuführung und -abführung erfolgten über steuerbare Ventile, wobei auch hier die Testzelle mit Ausgleichsbehälter und Couponbehälter separat angesteuert werden können. Der Ausgleichsbehälter diente zum Nachfüllen der Flüssigkeit in der Testzelle, z. B. beim gezielten Ablassen von der Testflüssigkeit während des Versuches (für Flüssigkeitsanalysen) oder auch bei Flüssigkeitsverlusten. Die Anordnung der Rohr- und Ankoppelungssegmente ist im schematischen Bild genauer ersichtlich, siehe Abb. 4.6 b. Bei jedem Versuch wurden drei Segmentpaare, die um je 120° versetzt sind, montiert. Für die Gleitbewegung der Ankoppelungssegmente auf den Rohrsegmenten wurden die beiden Bewegungszylinder (siehe Abb. 4.6 a) benötigt. Diese bewegen über eine Verbindungsstange im Unterbau der Testzelle die in der Mitte liegende Führungsstange, wo die Ankoppelungssegmente befestigt sind (siehe Abb. 4.6 b). Die Halterungen der Segmente sind aus hochfestem Kunststoff gefertigt, um

keinen zusätzlichen Elektronenfluss zu generieren. Die Rohrsegmenthalterung ist ebenfalls aus hochfestem Kunststoff auf die drei Kraftmessdosen am Deckel montiert, damit bei der Auf- und Abwärtsbewegung der Führungsstange die Reibkraft gemessen werden kann. Ebenso sind am Deckel Sauerstoff-, Leitfähigkeits-, pH- und Drucksensor montiert (siehe Abb. 4.6 a im Sensorbereich). Die dafür benötigten Auswerteeinheiten sind ebenfalls ersichtlich. Alle Sensoren und steuerbare Ventile sind über USB-Schnittstelle mit dem Computer verbunden und wurden laut Ablaufvorgabe der Software angesteuert.

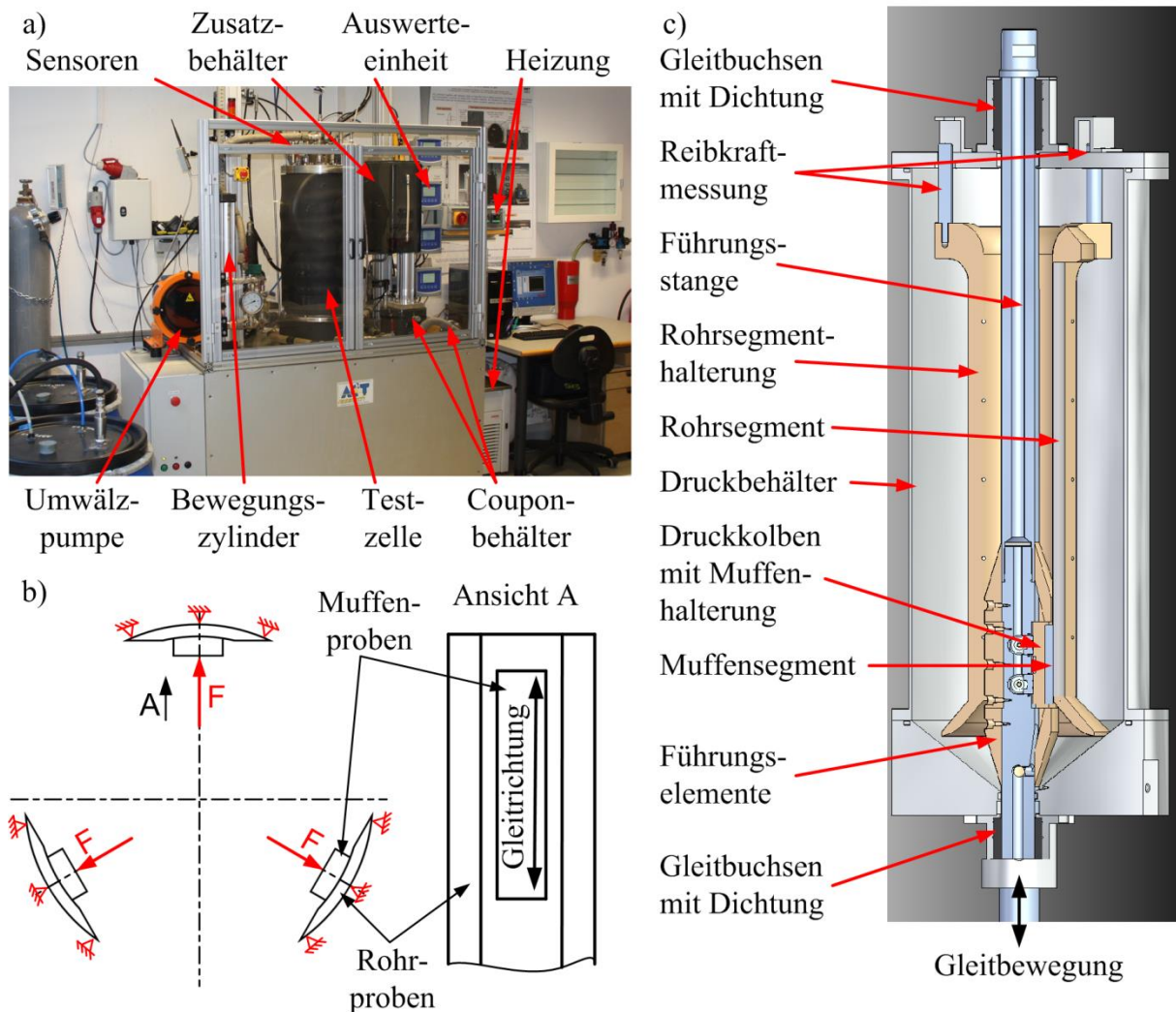


Abb. 4.6: a) Teststand, b) schematisches Bild der Probenanordnung [TRA15], c) Schnittansicht der Testzelle

Die Testzelle und der Couponbehälter sind für einen Innendruck von bis zu 4 bar ausgelegt. Auf Grund der vielen Dichtungssysteme kann ein Sauerstoffgehalt <1 ppm erreicht werden. In der Mitte der Testzelle befinden sich ebenfalls zwei Coupons, die ständig in der Flüssigkeit sind. Diese wurden zur Kontrolle herangezogen. In beiden Couponbehälter können bis zu je 6 Coupons hineingehängt werden, wo die Einflüsse von Salzgehalt, Druck, Strömung und Temperatur auf den Korrosionsangriff untersucht werden können. Zusätzlich steht noch ein statischer Korrosionsteststand zur Verfügung, mit welchem ebenfalls die Einflüsse von Salzgehalt untersucht werden können. Beide Testzellen wurden aufeinander abgestimmt und kalibriert (gleiche Flüssigkeitsmenge und Temperatur). Bei den Korrosionsversuchen mit unterschiedlichen Salzgehalt wurden beide parallel betrieben um den Versuchszeitraum so

gering wie möglich zu halten. Der Teststand wird durch eine bei AC²T entwickelte Software (TRIBOSOFT®) betrieben. Der Versuchsablauf ist Ereignis- und zeitgesteuert programmiert, siehe Tabelle 4.4.

Tabelle 4.4: Versuchsabläufe für SC- und S-Versuch

Ereignisse	Gleitkorrosionsversuch	Gleitversuch	Bemerkung
Testzelle, Coupon- und Ausgleichsbehälter mit Gas spülen in min	2 (CO ₂)	2 (N ₂)	Sauerstoff reduzieren
Testzelle und Ausgleichsbehälter mit Flüssigkeit füllen in min	~ 10 (3 wt% NaCl)	~ 10 (destilliertes Wasser)	Die Flüssigkeit ist mit dem Versuchsgas vorgespült.
O ₂ - Gehalt minimieren in h Flüssigkeit auf Solltemperatur aufheizen	~ 12 (< 10 ppm O ₂)	~ 12 (< 10 ppm O ₂)	Flüssigkeit wird umgepumpt und mit Versuchsgas gespült
Füllen des Couponbehälters und Flüssigkeitsausgleich (wenn < 10 ppm O ₂)	Ja	Ja	Der Flüssigkeitsstand wird mit Ausgleichbehälter wieder auf Sollstand gebracht
Start der oszillierenden Gleitbewegung	Ja	Ja	wenn < 10 ppm O ₂
Versuchsdauer in h	120	34	

4.2.1. Probendefinition und -vorbereitung

Aus den Rohr- und Muffenstücken wurden jeweils drei Probensegmente herausgearbeitet. Diese sind in Abb. 4.7 dargestellt. Die Rohrsegmente wurden auf eine Länge von 550 mm gekürzt. Die Muffensegmente wurden nicht gekürzt.

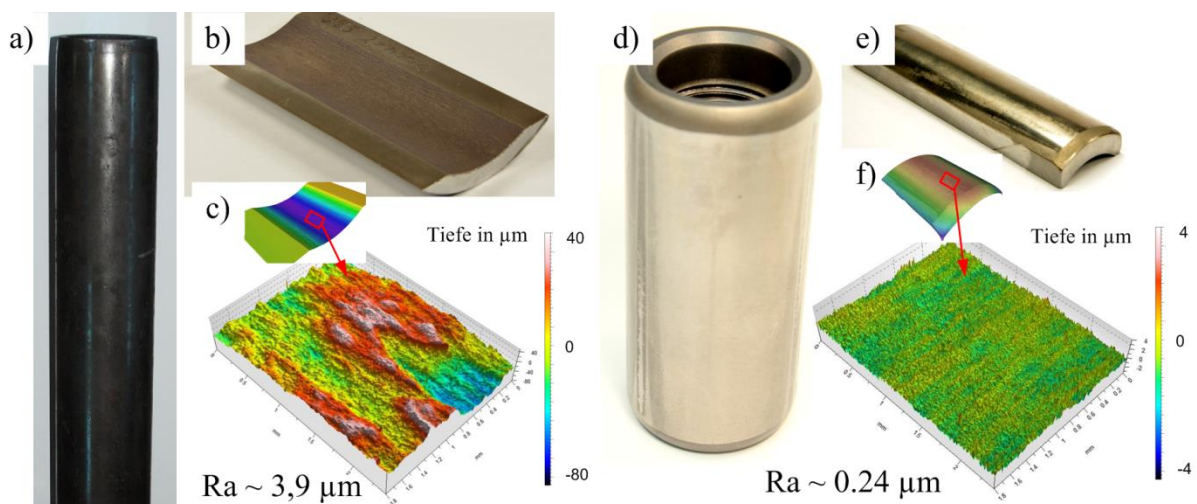


Abb. 4.7: Probensegmente für die Rohre und Muffen: a) Rohrstück, b) Rohrsegment, c) Oberflächenanalyse, d) Muffe, e) Muffensegment, f) Oberflächenanalyse [Tra15]

Auf Grund der Wärmebehandlung und / oder der nachstehenden Abkühlung der Rohre an der Luft, entstehen an der Rohrrinnen- und Rohraußenseite Oxidschichten, die eine unterschiedliche Dicke bei den unterschiedlichen Werkstoffen aufweisen können. Für die Werkstoffe J55 (AR) und J55 (2**nor.*) sind die Oxidschichten in Abb. 4.8 dargestellt.

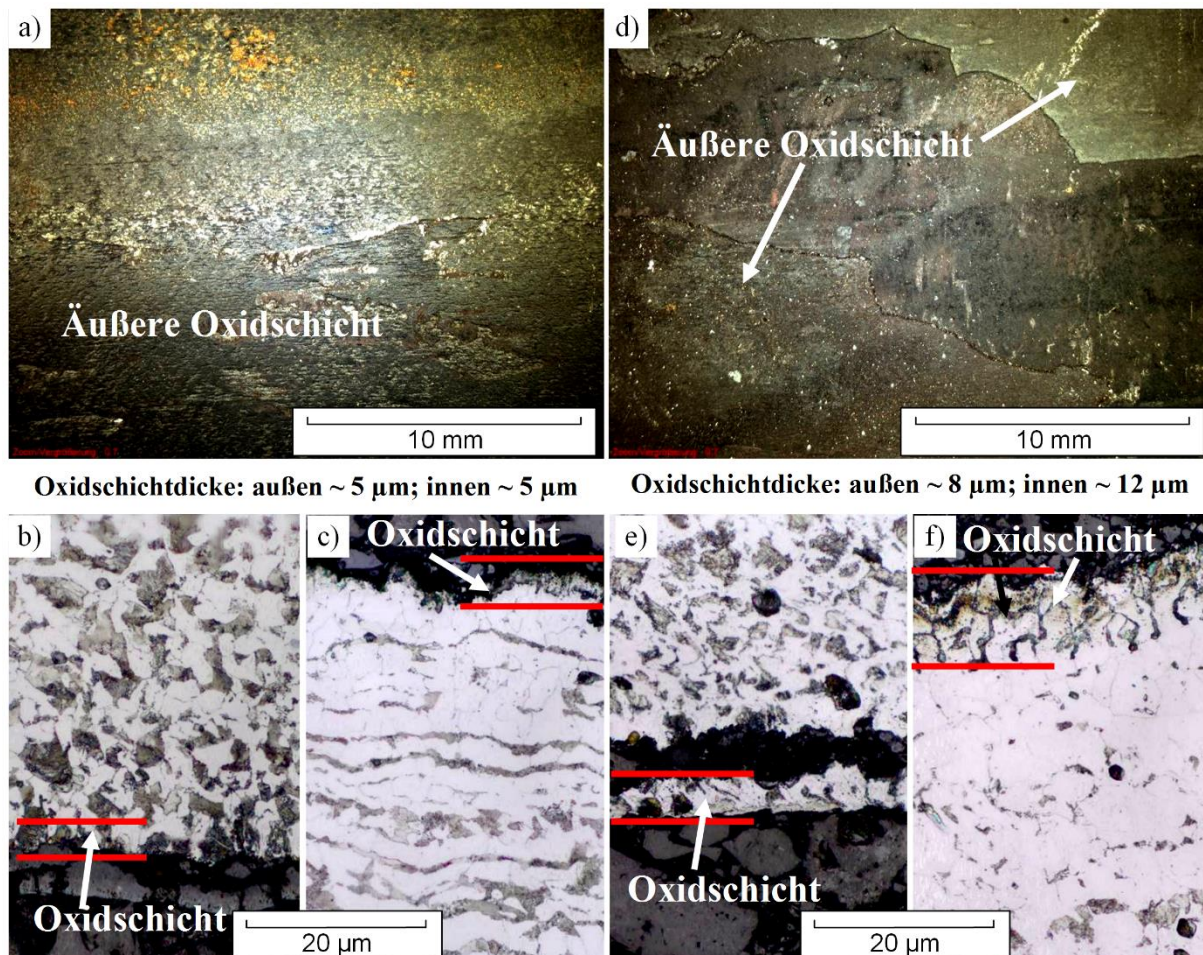


Abb. 4.8: Darstellung der Oxidschichten mittels optischer Mikroskopie
 a) J55 (AR), b) Außenseite J55 (AR), c) Innenseite J55 (AR), d) J55 (2**nor.*),
 e) Außenseite J55 (2**nor.*), f) Innenseite J55 (2**nor.*)

Es wurde der Masseverlust der Proben bestimmt. Um die Vergleichbarkeit der Versuche zu gewährleisten, wurden alle Rohr- und Muffensegmente vorbehandelt. Für die Messung des Masseverlusts wurden die nachstehenden 6 Schritte durchgeführt. Diese sind in Abb. 4.9 im Detail dargestellt. Die Präparation für die Muffensegmente ist gleich wie bei den Rohrproben, allerdings wurde der zweite Schritt weggelassen, da bereits ein definierter Oberflächenzustand vorhanden ist.

Die Probenmarkierung beinhaltet folgendes, um eine eindeutige Zuordnung aller Rohrsegmente gewährleisten zu können.

- Werkstoffkennzeichnung, Versuchsvariante, Versuchsanzahl, Rohrbezeichnung

Eine typische Probenmarkierung ist somit z. B. 60Mn7-TC-VS1-1. Es wurde damit zuerst der Werkstoff, dann der Versuchstyp und die Versuchsanzahl gekennzeichnet.

Um die Korrosion der Proben an allen Flächen, außer an der Gleitfläche zu vermeiden, wurden die Proben mit einem korrosionsbeständigen Lack eingesprüht. Dadurch wurde auch die Gleitfläche vor O_2 - Korrosion während der Sauerstoffreduzierung geschützt, bis die Bewegung startet (O_2 - Gehalt ≤ 10 ppm). Durch die Gleitbewegung wurde der Lack an den Kontaktstellen entfernt; es konnten mittels Röntgenfotoelektronenspektroskopie (XPS) Analyse keine Lackrückstände in der Gleitzone ermittelt werden.

Bei den Coupons wurden alle Präparationsschritte wie bei den Rohrproben gemacht, nur eine 2 cm^2 große Fläche an der Rohrinneenseite blieb ungeschützt. Um O_2 - Korrosion zu verhindern, wurde der Couponbehälter erst mit Flüssigkeit geflutet, wenn der O_2 - Gehalt ≤ 10 ppm war und der Bewegungsvorgang startete. Der Couponbehälter wurde vorher nur mit CO_2 - Gas gespült.



Abb. 4.9: Abfolge der Präparationsschritte der Rohrsegmente (Ankoppelungen werden ohne Schritt 2 vorbehandelt)

Durch eine Beizung wurde im zweiten Schritt die Oxidschicht völlig abgetragen. Dafür wurde eine Beizabtrag-Zeitkurve für jeden Werkstoff ermittelt, welche die Mindestbeizzeit beschreibt. Es ist aus Abb. 4.10 ersichtlich, dass Rohrtypen die gehärtet oder nur gewalzt wurden, eine geringere Dauer zum Beizen benötigen. Bei diesen Werkstofftypen ist auch die dünnste Oxidschicht vorhanden. Werkstoffe, die nach dem Walzprozess noch zusätzlich normalisiert wurden, zeigen eine deutlich stärker ausgeprägte Oxidschicht und benötigen daher eine längere Dauer zum Beizen.

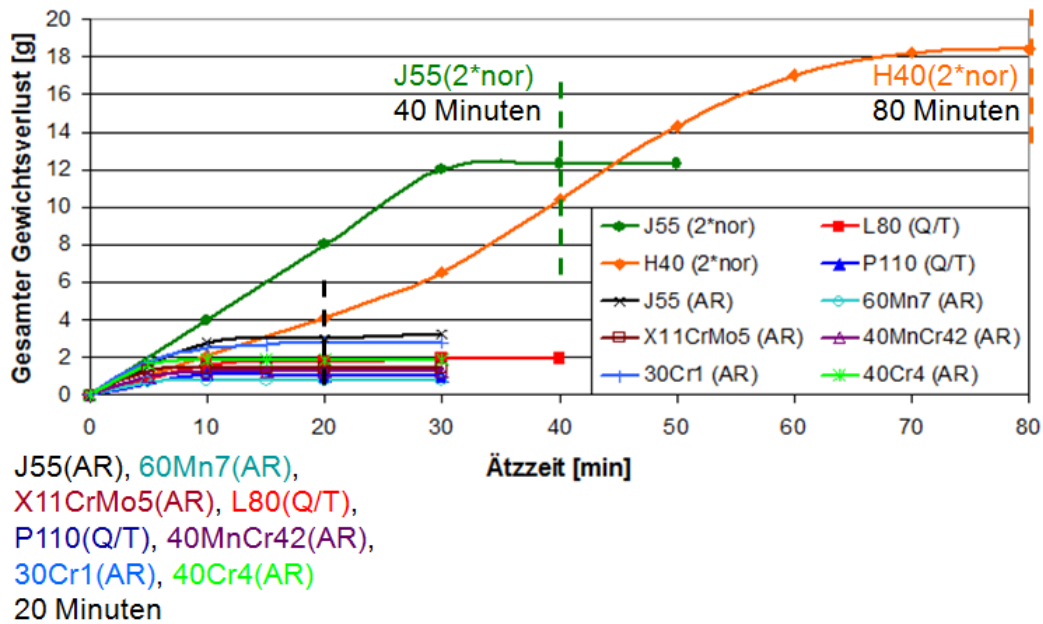


Abb. 4.10: Übersicht der Beizabtrag-Zeitkurven der verwendeten Werkstoffe

4.3. Messequipment

Für die Werkstoff- und Verschleißanalysen wurden folgende Geräte verwendet:

- Stereomikroskop Olympus SZX12
Es bietet Vergrößerungen von 3,5 bis 144x. Es wurde zur Analyse der Oberfläche der geschädigten Versuchsmuster verwendet.
- Auflichtmikroskop Leica
Es bietet Vergrößerungen von 3,5 bis 1000x. Es wurde ebenfalls zur Analyse der Oberfläche der geschädigten Versuchsmuster verwendet. Ebenfalls wurden die Gefügebilder analysiert.
- Rasterelektronenmikroskop (REM) ZEISS
Rasterelektronenmikroskop mit EDX-Analyse mit bis zu 100.000x Vergrößerung. Es wurde zur hochauflösenden Analyse der beschädigten getrennten und geschliffenen Versuchsmuster eingesetzt.
- Härteprüfgerät
Dieses Messgerät dient zur instrumentierten Mikro-Härteprüfung nach EN ISO 14577. Der Eindringkörper ist eine vierseitige Diamant Vickers-Pyramide. Bei allen Messungen wurde eine Kraft von 100 mN oder 500 mN verwendet. Durch diese bewusst gewählte feine Auflösung konnte die Mikrohärtigkeit der plasmanitrierten Randschicht ermittelt werden.

4.4. Kontaktsimulation

Die Kontaktsimulation zeigt die Spannungen in und außerhalb des Kontaktbereichs zwischen der Muffe und dem Stahlrohr. Die analytische Berechnung wird zur Kontrolle der numerischen Simulation herangezogen, um die Flächenpressung und die Kontaktfläche besser abschätzen zu können. Bei der numerischen Berechnung wurden örtlich große Spannungsänderungen und Spannungsgradienten bei der Flächenpressung, der Oberflächen- und bei den Tiefenspannungen besser sichtbar. Ziel war es, diese lokalen Spannungsverläufe möglichst genau zu ermitteln, damit der mechanische Verschleiß besser beurteilt werden konnte. Die nachstehenden Modelle sind vereinfacht und daher wurde die Rauheit, Flüssigkeitsströmung, und das plastische Werkstoffverhalten nicht berücksichtigt. Die Praxis zeigt, dass diese vereinfachten Modelle trotzdem gut auf ein reales System übertragbar sind.

Nach der Theorie von Hertz berühren sich die gekrümmten Festkörper in einer Druckfläche, deren Projektion auf eine zur Krafrichtung senkrechte Ebene eine Ellipse mit den Halbachsen a und b ist. Der Verlauf der Kontaktpressung, mit p_0 als maximalen Druck, stellt ein Ellipsoid dar, das über der gepressten Kontaktfläche aufgebracht ist [Wis00, Joh99].

$$p = p_{\max} \cdot \sqrt{1 - \left(\frac{x}{a}\right)^2 - \left(\frac{y}{b}\right)^2} \quad \text{für } 1 - \left(\frac{x}{a}\right)^2 - \left(\frac{y}{b}\right)^2 \geq 0 \quad (\text{Glg. 4.1})$$

Zwischen der Muffe und dem Stahlrohr liegt ein Linienkontakt vor. Unbelastet berühren sich die Kontaktkörper linienförmig und unter Last kommt es durch elastische Deformationen zu einer, vereinfacht betrachtet, rechteckigen Kontaktfläche (siehe Abb. 4.11).

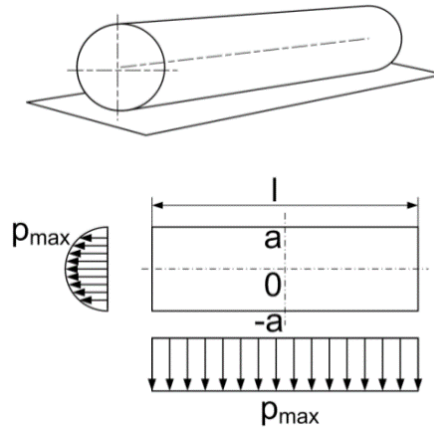


Abb. 4.11: Kontaktmodell mit Kontaktfläche für Zylinder-Ebene

Als Grundlage für die analytische Berechnung der Werkstoffbeanspruchung dient beim Kontakt gekrümmter Oberflächen unter Normalbeanspruchung die Hertz'sche Theorie. Die Berechnung der Ersatzkraft für die Einheitsdicke erfolgt nach Glg. 4.2:

$$F_N' = \frac{F_N}{l} \quad (\text{Glg. 4.2})$$

Die maximale Hertz'sche Pressung für Linienkontakt lautet nach Glg. 4.3:

$$p_{max} = \sqrt{\frac{F_N' \cdot E^*}{\pi \cdot r^*}} \quad (\text{Glg. 4.3})$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \quad (\text{Glg. 4.4})$$

$$\frac{1}{r^*} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_k} = \frac{1}{r_k} \quad (\text{Glg. 4.5})$$

Die Flächenpressung nimmt vom Mittelpunkt bis zum Abstand a kontinuierlich ab. Ab dem Abstand a befindet man sich außerhalb der Kontaktfläche und die Flächenpressung ist Null [Joh99].

$$a = 2 \cdot \sqrt{\frac{F_N' \cdot r^*}{\pi \cdot E^*}} \quad (\text{Glg. 4.6})$$

Mit Gleichung 4.7 wird die Flächenpressung in Abhängigkeit vom Mittenabstand berechnet.

$$p(x) = p_{max} \cdot \sqrt{1 - \frac{r^2}{a^2}} \quad (\text{Glg. 4.7})$$

Die numerische Simulation wurde in zwei Schritten durchgeführt. Im ersten Schritt wurde die Flächenpressung und die von Mises – Vergleichsspannung ohne Reibung gerechnet und mit den analytischen Ergebnissen verglichen. Im zweiten Schritt wurden die berechneten Flächenpressungen und von Mises – Vergleichsspannungen des 3D - Modells mit dem 2D - Modell verglichen und auf Grund der Übereinstimmung wurden bei erneuten Berechnungen am 3D - Modell die Reibung berücksichtigt und die Tiefen- und Oberflächenspannungen im Kontaktbereich bestimmt. Das 2D - Modell ist in Abb. 4.12 dargestellt.

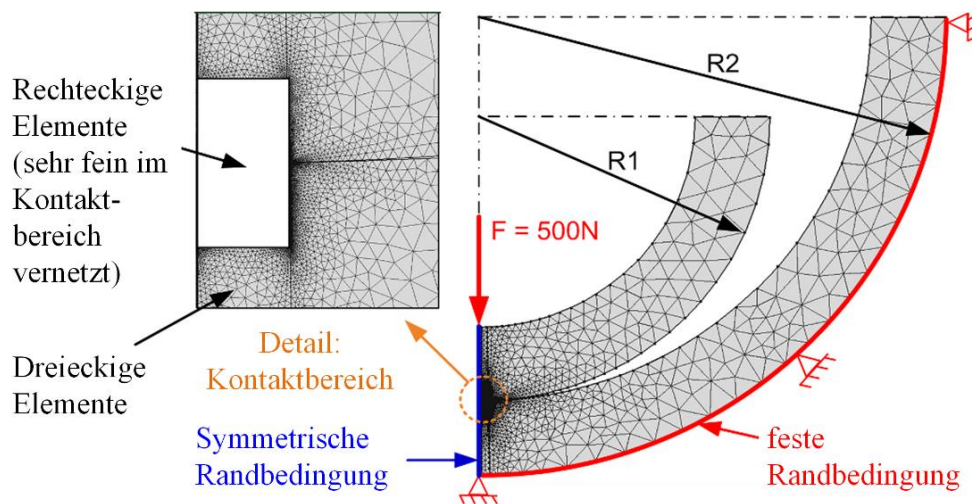


Abb. 4.12: 2D – Kontaktmodell (Rohr – Muffe)

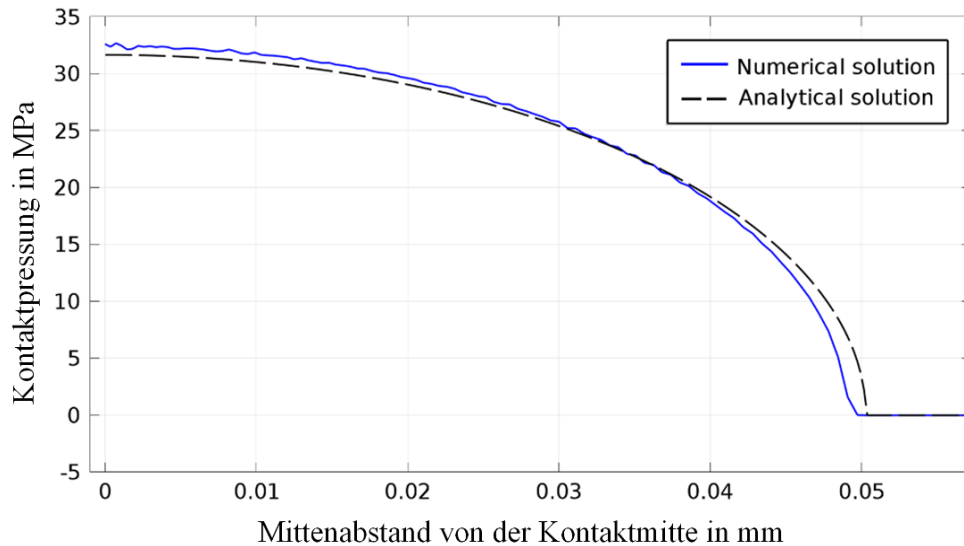


Abb. 4.13: Vergleich der Kontaktpressung zwischen analytischer und numerischer Berechnung

Um Elemente und Rechenzeit zu sparen wurde in der Mitte des 2D - Modell seine Symmetriebedingung festgelegt. Im Kontaktbereich, direkt an der Kontaktfläche, wurden lineare Rechteckelemente mit reduzierter Integration mit einer Größe von $0,4 \times 5,0 \mu\text{m}$ in Höhe und Breite verwendet. In die Tiefe wurden die Elemente kontinuierlich in der Höhe vergrößert damit im Übergangsbereich zu den Dreieckselementen eine Größe von $5,0 \times 5,0 \mu\text{m}$ vorhanden ist. Die sehr feinen Elemente an der Kontaktfläche werden benötigt, um im Kontaktübergang die Pressung und die Oberflächenspannungen besser auflösen zu können. Die analytische und numerische Berechnung der Flächenpressung ist in Abb. 4.13 dargestellt. Der Unterschied zwischen analytischen und numerischen Ergebnis ist kleiner 2 % und daher nicht signifikant. Die Hertz'sche Pressung (in der Mitte der Kontaktfläche) ist bei $\sim 32 \text{ MPa}$.

Die von Mises – Vergleichsspannung ohne Reibkoeffizient ist in Abb. 4.14 dargestellt.

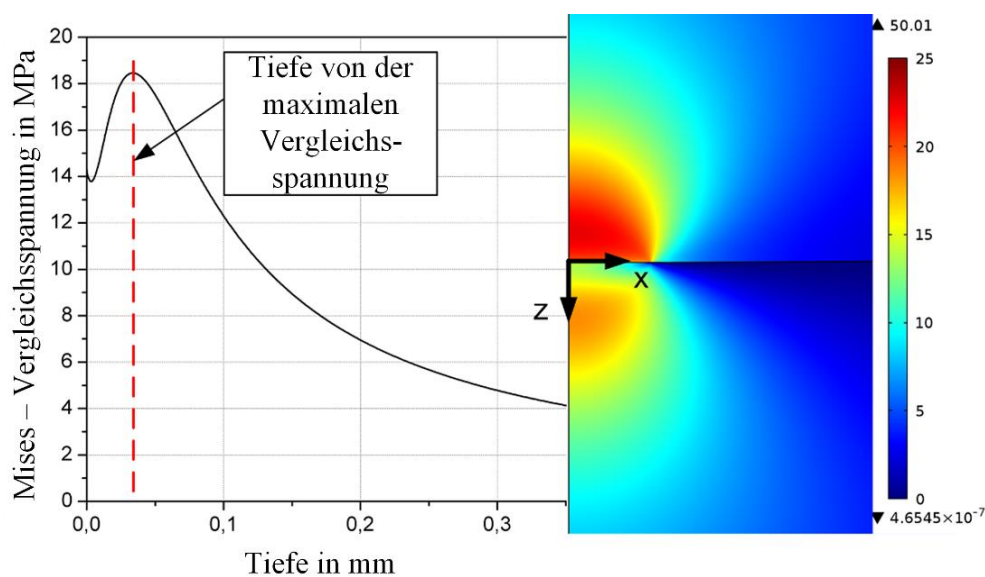


Abb. 4.14: von Mises – Vergleichsspannungsverlauf in die Tiefe beim Stahlrohr in der Mitte des Kontaktbereichs (2D – Modell)

Die maximale von Mises – Vergleichsspannung von $\sim 18,5$ MPa befindet sich unterhalb der Kontaktfläche in einer Tiefe von ~ 35 μm . Der Unterschied der von Mises – Vergleichsspannung zwischen dem Rohr und der Muffe ist auf Grund des unterschiedlichen E – Moduls zwischen Stahl und der Nickelschicht zurückzuführen. Mit dem 3D – Modell können die Normalspannungen in allen Richtungen mit Reibung berechnet werden. Das 3D – Modell ist in Abb. 4.15.

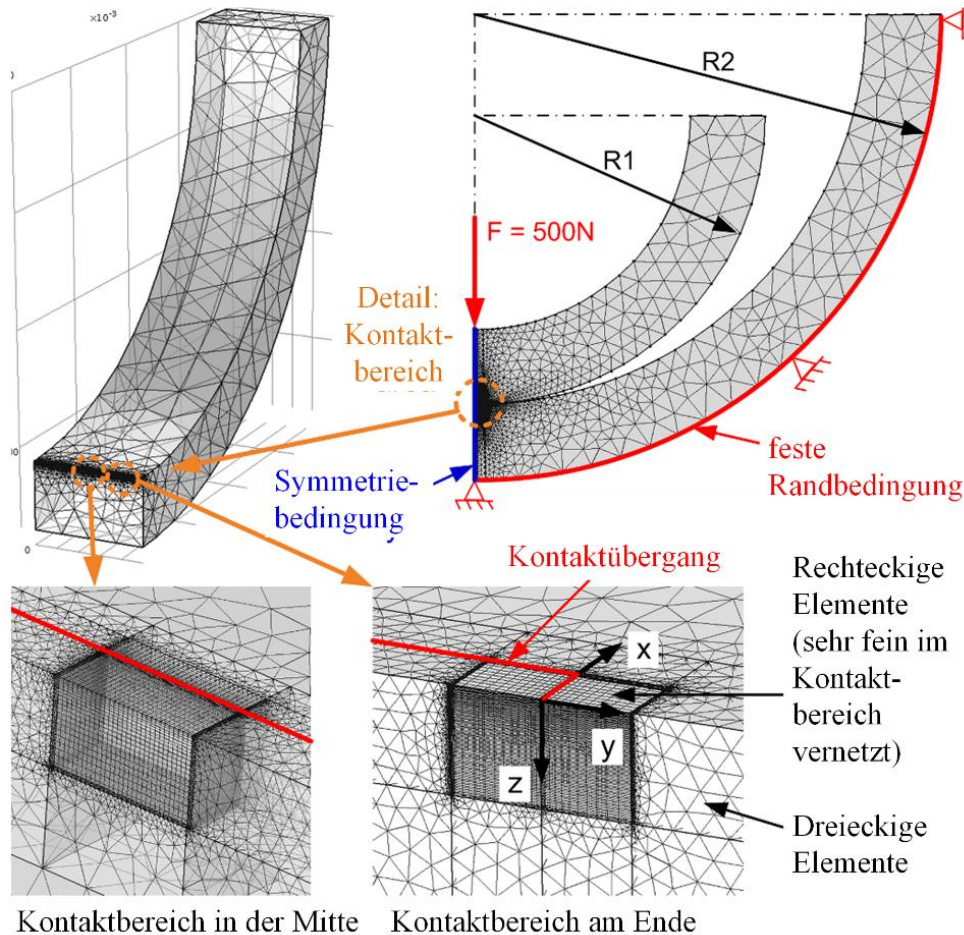


Abb. 4.15: 3D – Kontaktmodell Rohr – Muffe

Die Randbedingungen und Kräfte wurden vom 2D – Modell für das 3D – Modell übernommen. Die sehr kleine Elementgröße im 2D – Modell würde beim 3D – Modell die maximale Elementanzahl übersteigen und dadurch wurde die Elementgröße im 3D – Modell etwas erhöht. Dies zeigt im Vergleich des von Mises – Vergleichsspannungsverlaufs beim Stahlrohr eine ~ 2 prozentige Abweichung zu geringeren Werten hin (siehe Abb. 4.16).

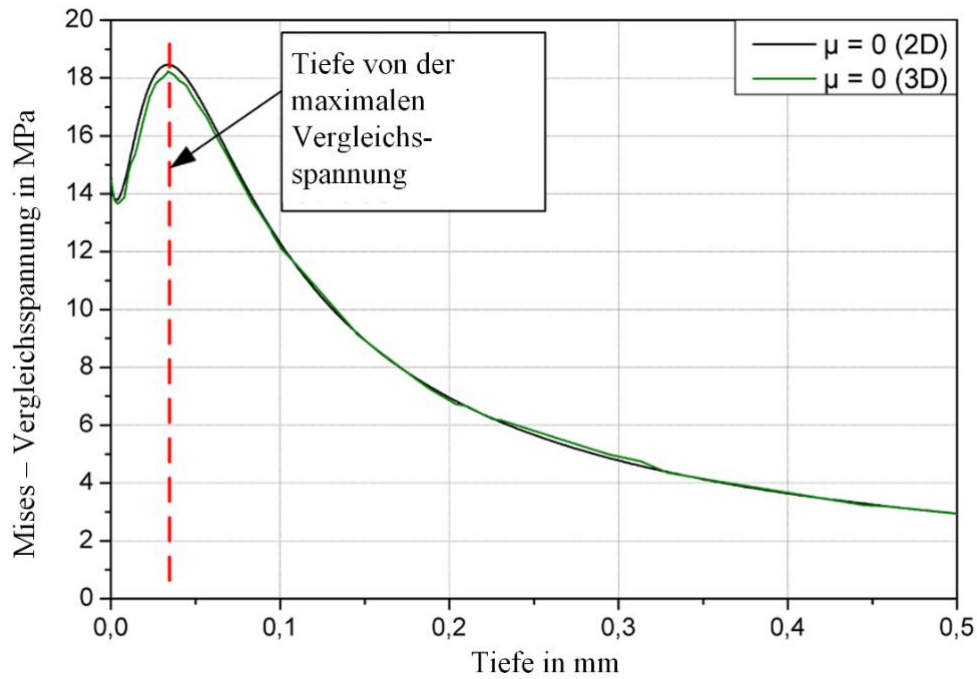


Abb. 4.16: Vergleich des von Mises – Vergleichsspannungsverlaufs zwischen 2D – und 3D – Modell ohne Reibung beim Stahlrohr in der Mitte des Kontaktbereichs

Den von Mises – Vergleichsspannungsverlauf beim Stahlrohr ohne und mit Reibung im 3D – Modell zeigt Abb. 4.17.

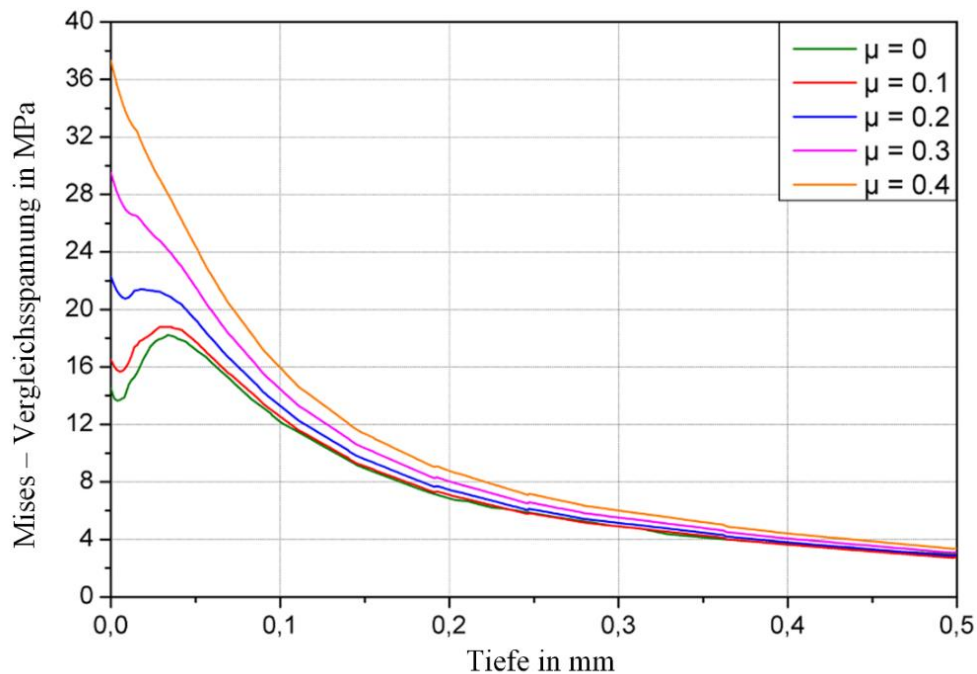


Abb. 4.17: von Mises – Vergleichsspannungsverlauf in die Tiefe ohne und mit Reibung beim Stahlrohr in der Mitte des Kontaktbereichs

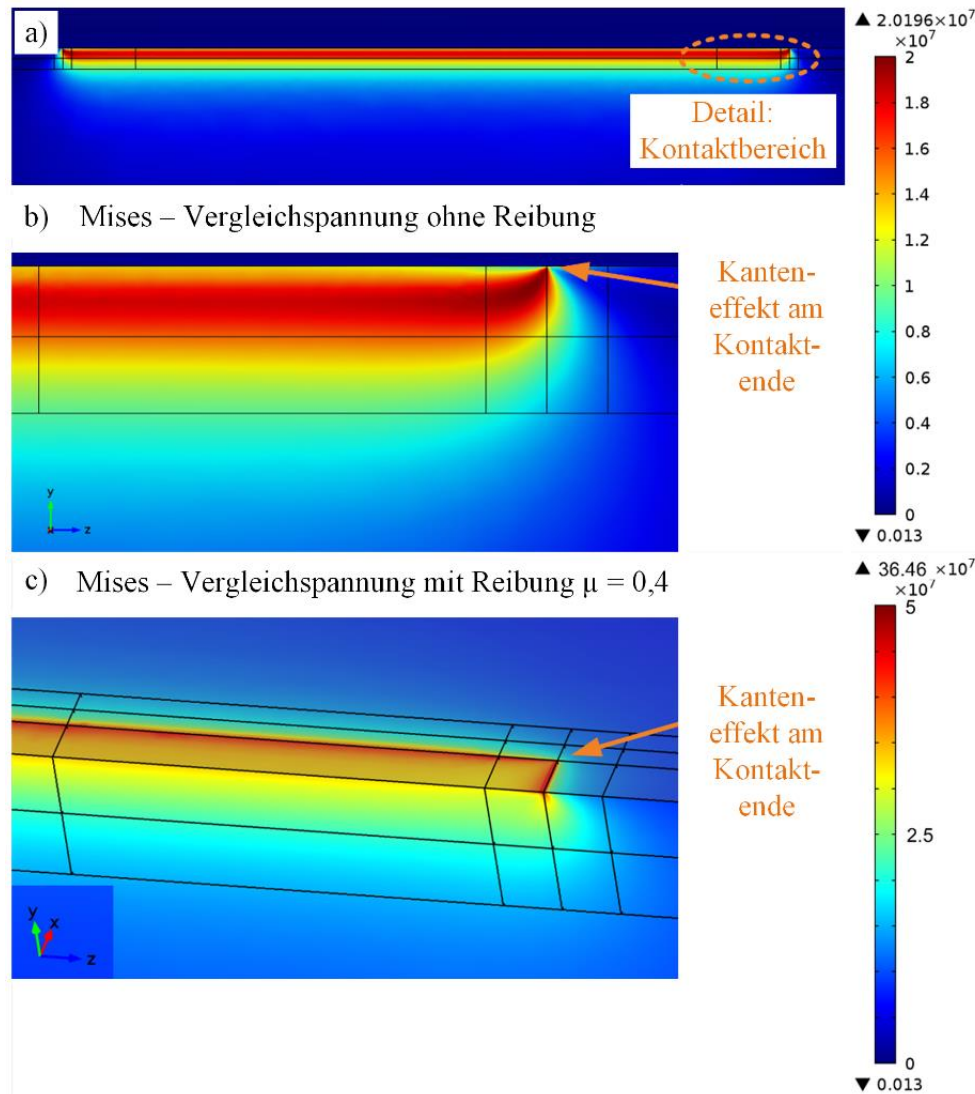


Abb. 4.18: von Mises – Vergleichsspannung in die Tiefe in der Kontaktmitte:
 a) gesamte Muffenlänge, b) Detail am Kontaktende ohne Reibung,
 c) Detail am Kontaktende mit Reibung

Ohne Reibkoeffizient liegt die maximale von Mises – Vergleichsspannung in einer Tiefe von $0,35 \mu\text{m}$. Mit steigendem Reibkoeffizient wandert die maximale Vergleichsspannung zur Oberfläche. Ab einem Reibkoeffizient von $\sim 0,25$ befindet sich der maximale Wert der Vergleichsspannung an der Oberfläche weil der Anteil der Oberflächennormalspannung überwiegt. Am Kontaktübergang gibt es einen sogenannten „Kanteneffekt“ wodurch es an der Oberfläche eine Spannungserhöhung im Verlauf der von Mises – Vergleichsspannung gibt (siehe Abb. 4.18 a). Diese Spannungserhöhung am Kontaktübergang ist um $\sim 10\%$ höher (Abb. 4.18 b) und steigt mit steigendem Reibkoeffizient an. Bei einem Reibkoeffizient von $\mu = 0,4$ ergibt diese Spannungsüberhöhung bereits einen Faktor von 2 (Abb. 4.18 c). Dies kann durch die Oberflächennormalspannung in x - und z - Richtung begründet werden.

Die Normalspannung an der Oberfläche im Kontaktbereich in x – und y – Richtung ohne und mit Reibkoeffizient ist in Abb. 4.19 dargestellt.

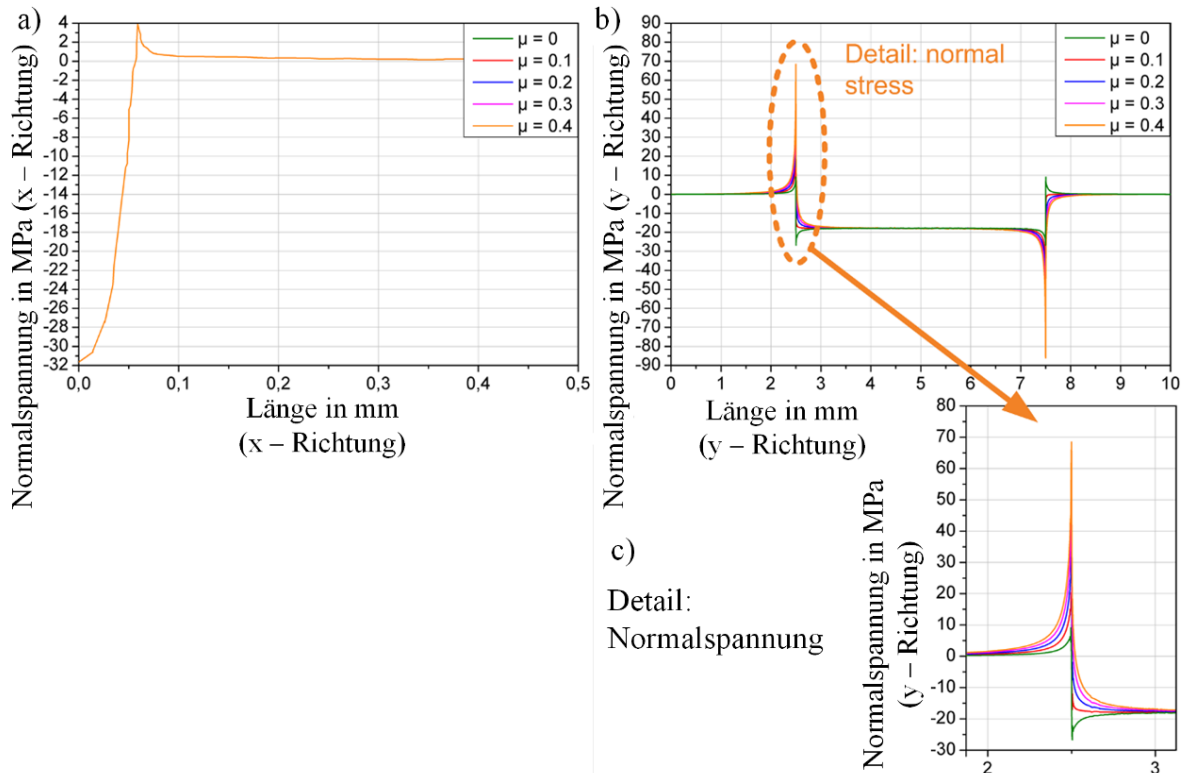


Abb. 4.19: Normalspannung an der Oberfläche: a) in der Kontaktmitte in x – Richtung, b) gesamte Kontaktlänge in y – Richtung in der Mitte, c) Detail am Kontaktübergang in y – Richtung

Unterhalb der Kontaktfläche tritt eine Drucknormalspannung auf. Beim Kontaktübergang tritt in x – und y – Richtung ohne Reibung annähernd die gleiche kleine Zugnormalspannungsspitze auf. Der geringe Unterschied ist begründbar, dass in x – Richtung der Stahlrohrradius vorhanden ist und in y – Richtung ein ebener Übergang auftritt. In y – Richtung findet die Gleitbewegung statt, und dadurch steigt die Zugnormalspannungsspitze beim Kontaktübergang mit steigendem Reibkoeffizienten. In x – Richtung gibt es auf Grund der Gleitbewegung in y – Richtung keine Änderung. Bei einem Reibkoeffizienten von $\mu = 0,4$ erhöht sich diese Zugnormalspannungsspitze um einen Faktor von ~ 7 . Dies kann an der Oberfläche Risse verursachen und die Schädigung vor allem in korrosiven Medien beschleunigen.

5. Ergebnisse

5.1. Korrosionsversuche

5.1.1. Einfluss des NaCl – Gehalts auf die Korrosion

Die Versuche wurden am statischen Korrosionsteststand unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

- 1 bar CO₂ – Druck (eingeblassen)
- 60 °C Flüssigkeitstemperatur
- 120 h Versuchsdauer

Der Einfluss des NaCl – Gehalts ist sehr hoch für die Korrosionsrate. Die Korrosionsrate steigt mit zunehmendem NaCl – Gehalt (Zunahme der Cl⁻ – Ionen) bis zu einem Maximum bei ~ 3,5 bis 4,5 wt% NaCl. Nach dem Knickpunkt nimmt die Korrosionsrate wieder ab, weil eine Sättigung der Cl⁻ – Ionen eingetreten ist (Abb. 5.1). Die Gefügestruktur hat einen Einfluss auf die Lage des Maximums des Korrosionsangriffes. Martensitische Stähle zeigen schon bei geringerem NaCl - Gehalt den maximalen Korrosionsangriff als ferritisch / perlitische Stähle. Die Korrosionsrate von ferritisch / perlitischen Stählen ist im Vergleich zu den martensitischen Stählen um einen Faktor > 2 höher. Dies kann dadurch erklärt werden, dass ein martensitischer Werkstoff generell eine dichtere Sideritschicht hat und diese besser vor Korrosion schützt (vergleiche Abb. 5.8 mit 5.9). Die Einzelauswertungen aller Werkstoffe mit der Streubreite sind im Anhang zusammengefasst.

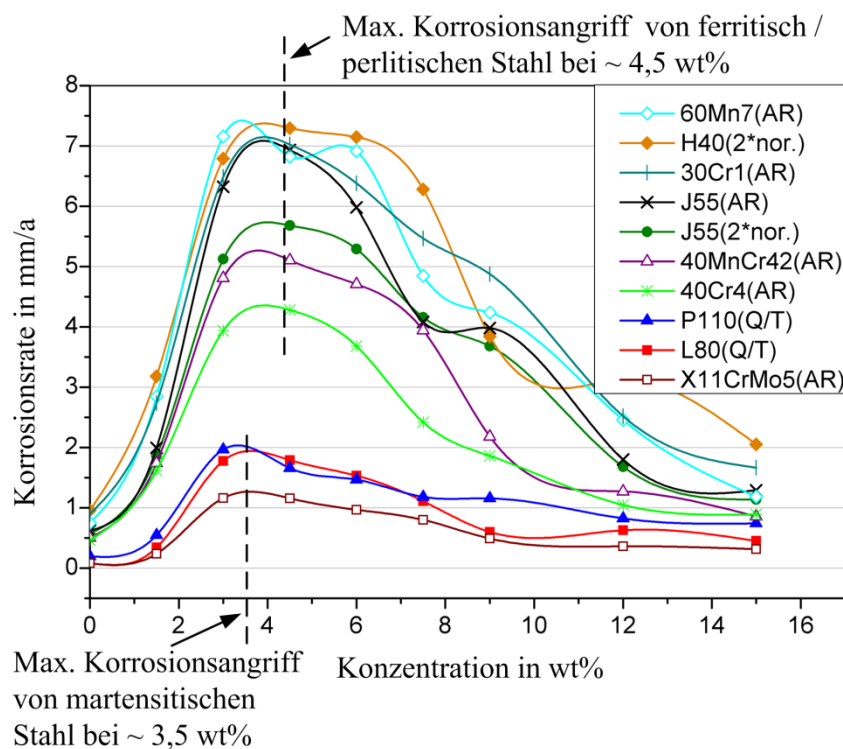


Abb. 5.1: Einfluss des NaCl – Gehalts auf die Korrosionsrate im Auslagerungsversuch (1 bar CO₂ – Druck, T = 60 °C, 120 h)

5.1.2. Einfluss des Partialdrucks von CO₂

Die Versuche für 1 bar CO₂ – Partialdruck wurden am statischen Korrosionsteststand und die Versuche für 3 bar CO₂ – Partialdruck wurden am Gleitkorrosionsteststand in der Couponbox durchgeführt. Die Flüssigkeitstemperatur beträgt bei beiden Testständen 60 °C bei 3 wt% NaCl – Gehalt. Tabelle 5.1 zeigt eine Übersicht der Korrosionsrate von allen getesteten Werkstoffen.

Es ist ersichtlich, dass beim höheren CO₂ – Partialdruck von 3 bar die Korrosionsrate um ~ 20 % höher ist als bei 1 bar. Der Werkstoff 60Mn7 (AR), der fast ein rein perlitisches Gefüge aufweist, zeigt die höchste Korrosionsrate. Dies wird damit begründet, dass das perlitische Gefüge über viele mikrogalvanische Korrosionszellen verfügt. Der Vergleich zwischen den Werkstoffen J55 (AR) und J55 (2**nor.*) zeigt, dass durch die Wärmebehandlung von zweimal Normalisieren eine um 10 – 20 % geringere Korrosionsrate aufweist.

Tabelle 5.1: Einfluss des CO₂ – Partialdrucks auf die Abtragsrate bei 3 wt% NaCl – Gehalt, T = 60 °C, 120 h

	Werkstofftypen	Korrosionsrate (1 bar) in mm/a	Korrosionsrate (3 bar) in mm/a
Ferritisch / perlitische Stähle	J55(AR)	6,3 ± 2,4	6,8 ± 1,8
	J55(2* <i>nor.</i>)	5,1 ± 0,5	5,9 ± 2,1
	H40(2* <i>nor.</i>)	6,8 ± 2,4	8,1 ± 1,6
	30Cr1(AR)	6,5 ± 1,8	7,5 ± 1,9
	40MnCr42(AR)	4,8 ± 0,9	5,7 ± 1,7
	40Cr4(AR)	3,9 ± 0,7	5,1 ± 1,5
Perlitischer Stahl	60Mn7(AR)	7,2 ± 1,1	8,5 ± 1,9
Martensitische Stähle	L80(Q/T)	1,8 ± 0,6	2,3 ± 0,5
	P110(Q/T)	2,0 ± 0,3	2,3 ± 0,6
	X11CrMo5(AR)	1,2 ± 0,5	1,5 ± 0,4

Die statistische Analyse des CO₂ – Partialdruckeinflusses ist in Abb. 5.2 dargestellt. Es wurden alle Korrosionsergebnisse auf eine lineare Korrelation zwischen Ergebnissen bei 1 und bei 3 bar überprüft. Die Regressionsgerade wurde mit nachstehenden Gleichungen berechnet:

$$\text{Lineare Gleichungsgerade: } y = a + b \cdot x \quad (\text{Glg. 5.1})$$

$$\text{Neigung: } b = \frac{\sum_{i=1}^n [(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})]}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (\text{Glg. 5.2})$$

$$R^2: r = \frac{\sum [(x - \bar{x}) \cdot (y - \bar{y})]}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 \cdot \sum (y - \bar{y})^2}} \quad (\text{Glg. 5.3})$$

Die Abweichung R² befindet sich bei beiden Werkstofftypen (ferritisch / perlitisch und martensitisch) innerhalb eines Bereiches von ~ 0,95, wodurch die Korrelation zwischen 1 bar und 3 bar CO₂ – Partialdruck sehr hoch ist. Die Neigung der Funktionsgeraden der ferritisch / perlitischen und der martensitischen Werkstoffe sind vergleichbar.

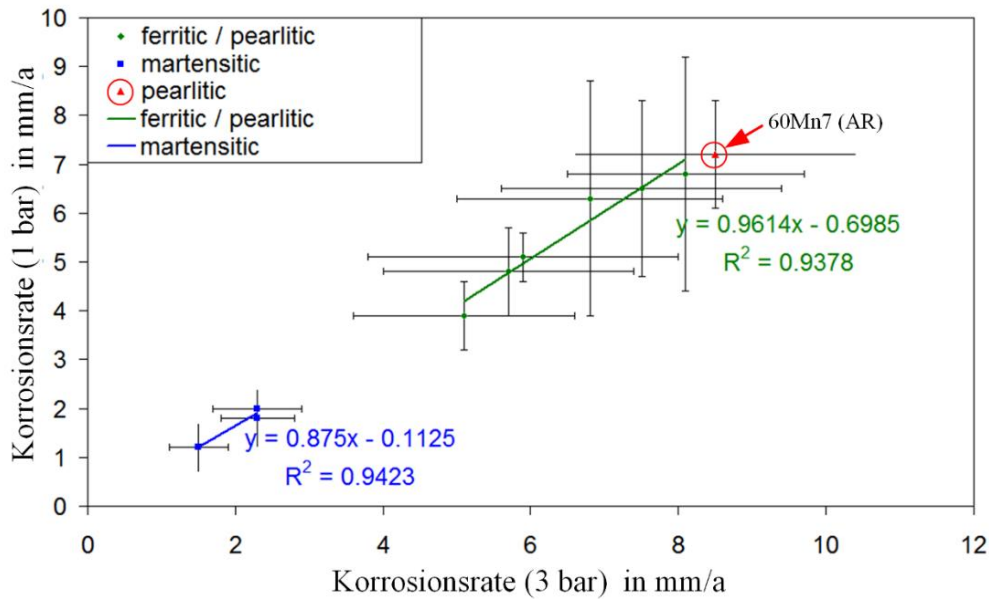


Abb. 5.2: Statistische Auswertung der Korrosionsrate bei 1 bar und 3 bar CO_2 – Partialdruck (3 wt% NaCl – Gehalt, $T = 60^\circ\text{C}$, 120 h)

5.1.3. Einfluss der Flüssigkeitsströmung

Die statischen und dynamischen Korrosionsversuche mit 3 bar CO_2 – Partialdruck wurden in der Couponbox am Gleitkorrosionsteststand durchgeführt und miteinander verglichen. Die Temperatur wurde sowohl beim den statischen als dynamischen Versuchen bei 60°C konstant bei einem NaCl – Gehalt von 3 wt% gehalten. Die Zusammenfassung aller Ergebnisse bezüglich der Korrosionsraten ist in Tabelle 5.2 dargestellt.

Die gemessenen Korrosionsraten mit Flüssigkeitsströmung zeigen einen wesentlich höheren Wert, um einen Faktor ~ 2 bei ferritisch / perlitischen und einen Faktor ~ 3 bei martensitischen Werkstoffen, als ohne Strömung. Dies wird damit erklärt, dass durch die Strömung der Aufbau der Sideritschicht gestört wird, und permanent gesättigte Flüssigkeit durch frische Flüssigkeit ausgetauscht wird, und es durch beide Effekte zu einer höheren Korrosionsrate kommt. Bei martensitischen Werkstoffen fehlt die dichtere und daher besser schützende Sideritschicht und dadurch ist hier der Korrosionsangriff im Verhältnis höher. Ebenfalls kann dadurch bei martensitischen Werkstoffen bei diesen Bedingungen eine erhöhte lokalisierte Korrosion auftreten, die die Korrosionsrate zusätzlich erhöht.

Die statistische Analyse des Strömungseinflusses auf die Korrosionsrate ist in Abb. 5.3 dargestellt. Der Wert R_2 von beiden Werkstofftypen (ferritisch / perlitisch und martensitisch) ist höher als 0,85, was die Korrelation zwischen statischer und dynamischer Korrosion bei 3 bar CO_2 – Partialdruck signifikant zeigt.

Tabelle 5.2: Einfluss der Strömung auf die Korrosionsrate
(3 bar CO₂ – Partialdruck, 3 wt% NaCl – Gehalt, T = 60 °C, 120 h)

	Werkstofftypen	Korrosionsrate (3 bar) in mm/a	Korrosionsrate (3 bar & Strömung) in mm/a
Ferritisch / perlitisches Stähle	J55(AR)	6,8 ± 1,8	13,2 ± 3,6
	J55(2*<i>nor.</i>)	5,9 ± 2,1	12,2 ± 4,8
	H40(2*<i>nor.</i>)	8,1 ± 1,6	14,1 ± 4,6
	30Cr1(AR)	7,5 ± 1,9	14,5 ± 4,3
	40MnCr42(AR)	5,7 ± 1,7	10,2 ± 3,2
	40Cr4(AR)	5,1 ± 1,5	8,7 ± 2,8
Perlitische Stähle	60Mn7(AR)	8,5 ± 1,9	16,2 ± 4,4
Martensitische Stähle	L80(Q/T)	2,3 ± 0,5	6,5 ± 0,9
	P110(Q/T)	2,3 ± 0,6	6,1 ± 1,2
	X11CrMo5(AR)	1,5 ± 0,4	2,9 ± 0,7

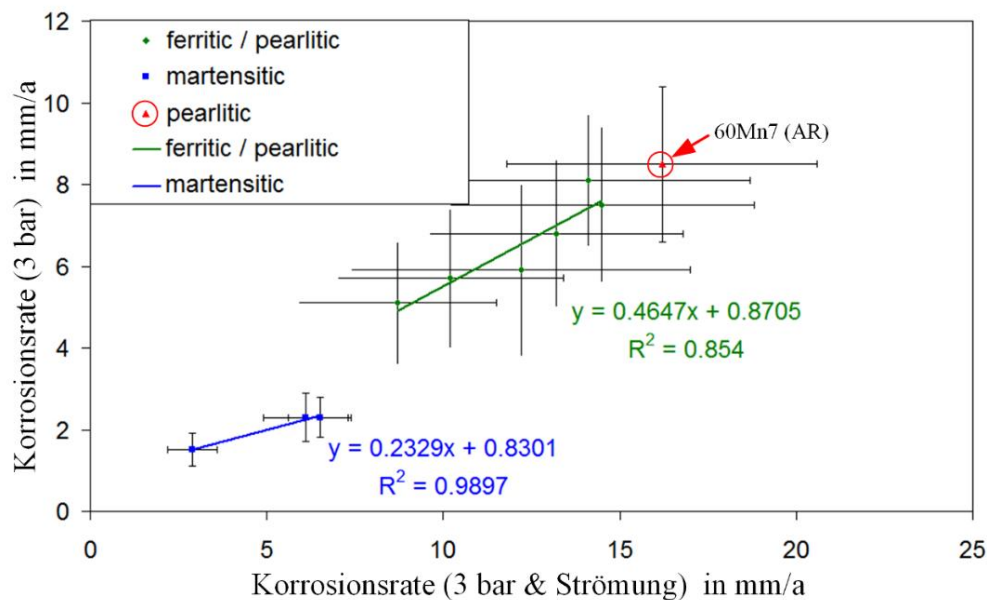


Abb. 5.3: Statistische Analyse von 3 bar CO₂ - Partialdruck
(statisch vs. dynamisch; 3 wt% NaCl – Gehalt, T = 60 °C, 120 h)

5.1.4. Einfluss des Mikrogefüges, Korn- und Bandstrukturgröße

Die Werkstoffe J55 (AR), J55 (2**nor.*), H40 (2**nor.*), L80 (Q/T) und P110 (Q/T) haben die gleiche chemische Zusammensetzung. Der Wärmebehandlungsprozess wurde bei allen Varianten verändert (siehe Tabelle 4.2). Eine Zusammenfassung aller gemessenen Korrosionsraten dieser Werkstoffe bei unterschiedlichen NaCl-Gehalt ist in Abb. 5.4 dargestellt. Es ist eindeutig ersichtlich, dass die martensitischen Gefüge von L80 und P110 eine viel geringere Korrosionsrate zeigen (max. Wert von ~ 2,0 mm/a). Im Vergleich zeigen die ferritisch / perlitischen Gefüge einen wesentlich höhere Korrosionsrate von ~ 5,7 – 7,3 mm/a.

Vergleicht man die J55 Typen im gewalztem Zustand (AR) und mit nachträglichen zweimaligen Normalisieren (2**nor.*) zeigt die zusätzliche Wärmebehandlung eine bessere Korrosionsbeständigkeit, was durch das gleichmäßigere Gefüge begründet werden kann.

Die höchste Korrosionsrate zeigt H40 (2**nor.*) und kann damit begründet werden, dass im Gefüge eine eindeutig sichtbare ferritisch / perlitische zeilige Struktur mit zusätzlich sehr großen Körnern von ~ 6 μm vorhanden sind. Es kann angenommen werden, dass beide Effekte – Zeiligkeit und Grobkörnigkeit – die Korrosionsbeständigkeit im Vergleich zu J55 (2**nor.*) verringern.

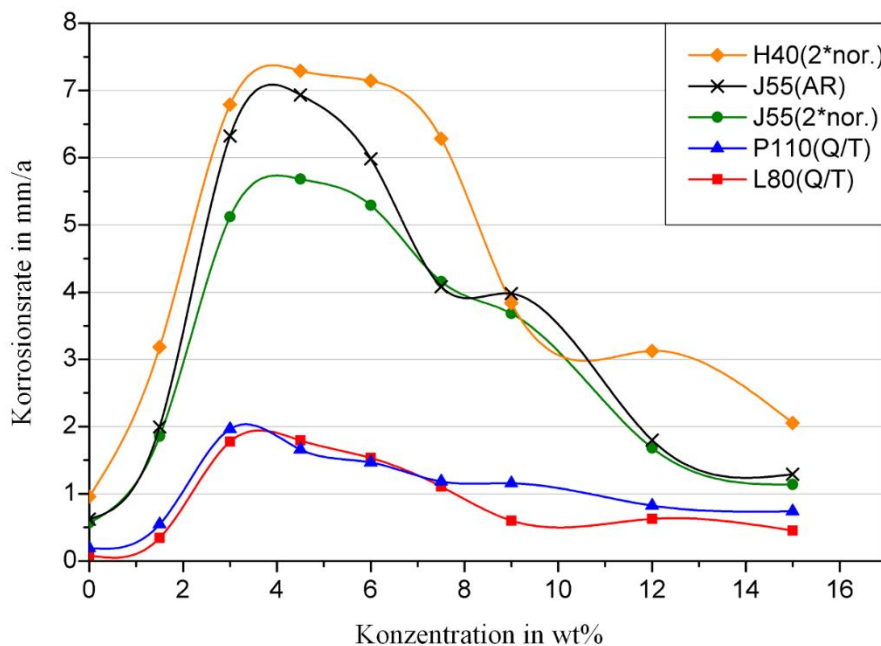


Abb. 5.4: Einfluss der unterschiedlichen Wärmebehandlungen auf die Korrosionsrate bei Variation des NaCl-Gehalts (1 bar CO₂-Partialdruck, 120 h, T = 60 °C)

Die Zusammenfassung der Korngröße, des Ferritanteil in der Mitte der Rohrwand und die daraus resultierende Korrosionsrate ist in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Tabelle 5.3: Einfluss der Wärmebehandlung auf die Korngröße, Ferritanteil und Korrosionsrate bei 1 bar CO₂ – Partialdruck und 3 wt% NaCl – Gehalt, (T = 60 °C, 120 h)

	Werkstofftypen	Korngröße (Mitte) in µm	Ferritgehalt (Mitte) in %	Korrosionsrate (1 bar) in mm/a
Ferritisch / perlische Stähle	J55(AR)	~ 4,4	~ 37	6,3 ± 2,4
	J55(2*nor.)	~ 3,6	~ 35	5,1 ± 0,5
	H40(2*nor.)	~ 6,3	~ 37	6,8 ± 2,4
Martensitische Stähle	L80(Q/T)	-	-	1,8 ± 0,6
	P110(Q/T)	-	-	2,0 ± 0,3

Die Werkstoffe J55 (AR), J55 (2*nor.) und H40 (2*nor.) weisen unterschiedliche Korngröße und Bandstruktur auf, was im Kapitel 4.1 und Kapitel 10.1 bei den Beschreibungen der Gefüge ergänzend beschrieben ist. J55 (2*nor.) zeigt eine geringe Bandstruktur und keine Korngröße im Vergleich zu H40 (2*nor.). Beide Eigenschaften, Korngröße und Bandstruktur, haben einen großen Einfluss auf die Korrosionsrate.

5.1.5. Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Stahlrohre (C & Cr)

Die Tabelle 5.4 zeigt den C - und Cr – Gehalt und die Korrosionsrate bei 1 bar CO₂ – Partialdruck und 3 wt% NaCl – Gehalt. Es wurden nur die gewalzten Qualitäten (AR) berücksichtigt.

Die statistische Auswertung des Einflusses von C - und Cr – Gehalt ist in Abb. 5.5 dargestellt. Die gekennzeichneten und rot eingekreisten Werkstoffe sind keine gewalzten Qualitäten. Der Wert R² passt für die gewalzten Qualitäten gut überein. Nachstehend wird eine statistische Analyse mit Pareto-Diagramm vorgestellt, um Informationen zu bekommen, welche Einflussfaktoren die Korrosionsrate am meisten beeinflussen.

Tabelle 5.4: Einfluss von C – und Cr – Gehalt auf die Korrosionsrate bei 1 bar CO₂ – Partialdruck und 3 wt% NaCl – Gehalt, (T = 60 °C, 120 h)

	Werkstofftypen	Korngröße (Mitte) in µm	Ferritgehalt (Mitte) in %	C - Gehalt in wt%	Cr - Gehalt in wt%	Korrosionsrate (1 bar) in mm/a
Ferritisch / perlische Stähle	J55(AR)	~ 4,4	~ 37	0,31	0,39	6,3 ± 2,4
	J55(2*nor.)	~ 3,6	~ 35	0,31	0,39	5,1 ± 0,5
	H40(2*nor.)	~ 6,3	~ 37	0,31	0,39	6,8 ± 2,4
	30Cr1(AR)	~ 4,2	~ 46	0,30	0,25	6,5 ± 1,8
	40MnCr42(AR)	~ 4,6	~ 30	0,40	0,50	4,8 ± 0,9
	40Cr4(AR)	~ 4,4	~ 31	0,38	1,00	3,9 ± 0,7
Perlische Stähle	60Mn7(AR)	~ 6,8	~ 2	0,64	0,07	7,2 ± 1,1
Martensitische Stähle	L80(Q/T)	-	-	0,31	0,39	1,8 ± 0,6
	P110(Q/T)	-	-	0,31	0,39	2,0 ± 0,3
	X11CrMo5(AR)	-	-	0,11	5,00	1,2 ± 0,5

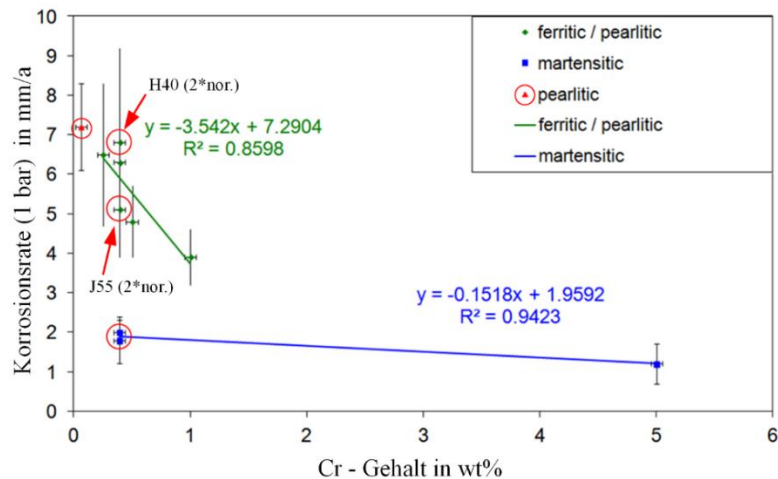


Abb. 5.5: Einfluss des Cr – Gehalts auf die Korrosionsrate (lineare Gleichung)
(1 bar CO_2 – Partialdruck, 3 wt% NaCl – Gehalt, $T = 60^\circ\text{C}$, 120 h)

5.1.6. Statistische Auswertungen der wichtigsten Einflussgrößen auf die Korrosionsrate für ferritisch / perlitische und perlitische Werkstoffe

Das Pareto-Diagramm wird verwendet um die Einflussgrößen nach der Wichtigkeit zu ordnen. Dabei werden alle Einflussgrößen wie die Korngröße, Ferritgehalt, C – & Cr – Gehalt eingegeben und auf die Korrosionsrate übertragen. Der größte und einzige wichtige Einfluss auf die Korrosionsrate bei reinen Korrosionsversuchen ist der Cr – Gehalt. Korngröße und C – Gehalt befinden sich unterhalb des t-Value und sind somit nicht signifikant wichtig für die Korrosionsrate (siehe Abb. 5.6).

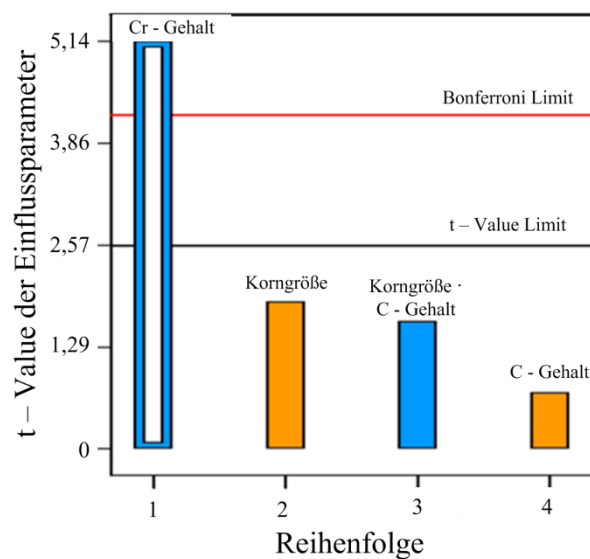


Abb. 5.6: Zusammenfassung von t-Value aller Einflussfaktoren (Effekte oberhalb von t-Value sind signifikant wichtige Einflussgrößen auf die Korrosion)
(1 bar CO_2 – Partialdruck, 3 wt% NaCl – Gehalt, $T = 60^\circ\text{C}$, 120 h)

Es ist ersichtlich, dass der Cr – Gehalt der Hauptfaktor mit ~ 94 % von 100 % aufweist. Ein Nebenfaktor stellt die Korngröße mit ~ 5 % dar.

Endgleichung mit allen Faktoren: $C = \cdot 13.41 + 0.50 \cdot B + 0.35 \cdot B \cdot D - 7.36 \cdot E$
C ... Korrosionsrate, B ... Korngröße, D ... C – Gehalt, E ... Cr - Gehalt

Begriffserklärung zum Pareto-Diagramm:

- Bonferroni limit: Effekte oberhalb von Bonferroni limit sind immer signifikant wichtig.
- t-value limit: Effekte oberhalb des t-Value sind möglicherweise signifikant wichtig und sollten näher betrachtet werden

5.1.7. Korrosionsoberfläche und Gefügebilder ausgewählter Werkstoffe

Eine qualitative Charakterisierung der Oberflächen nach dem Korrosionsversuchen wurde für die typischen Vertreter ferritisch / perlitische, perlitische und martensitische Werkstoffe durchgeführt. Abb. 5.7 bis Abb. 5.9 zeigen REM – Oberflächen- und FIB – Schnittbilder von der korrodierten Oberfläche. Für die anderen Werkstoffe befinden sich diese Auswertungen im Anhang. Alle Korrosionsproben die nachstehend analysiert wurden, wurden unter 3 bar CO₂ – Partialdruck in statischer Umgebung getestet.

J55 (AR) als typischer Vertreter für ferritisch /perlitisches Gefüge ist in Abb. 5.7 dargestellt.

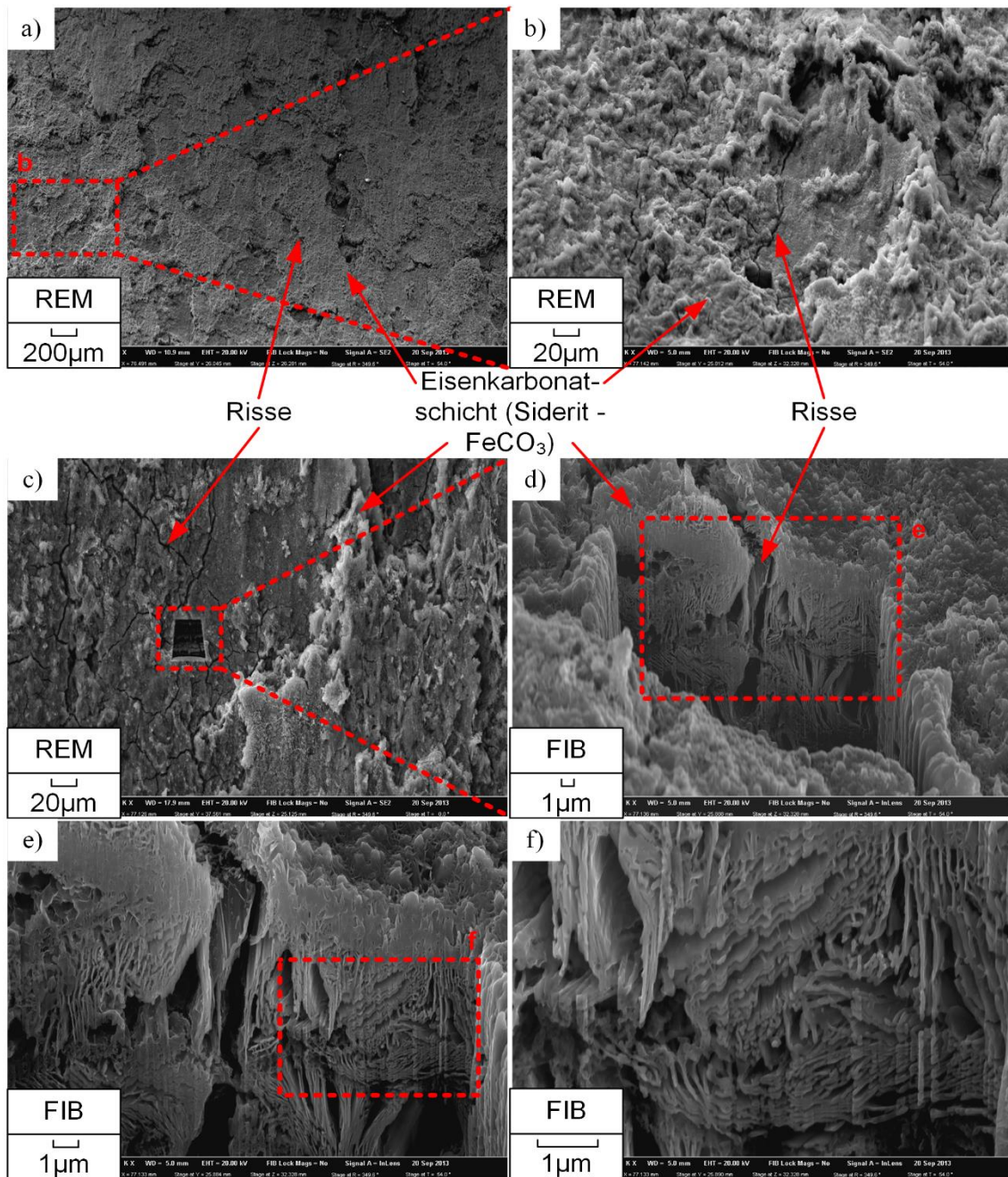


Abb. 5.7: Korrodierte J55 (AR) Probe: a) Korrosionsoberfläche, b) Detail der Korrosionsoberfläche, c) Risse an der Sideritschicht (Position des FIB-Schnittes), d) Korrosionsschicht im FIB - Schnitt, e) und f) Detail der Korrosionsschicht im FIB – Schnitt (Zementitlamellen) (1 bar CO_2 – Partialdruck, 3 wt% NaCl – Gehalt, $T = 60\text{ }^\circ C$, 120 h)

Die korrodierte Oberfläche ist bedeckt mit einer unregelmäßigen Sideritschicht die ein Netz aus Rissen aufweist. Auf der Sideritschicht gibt es viele Bereiche die eine Menge Abplatzungen zeigen, wo die poröse Schicht zu dick wird (siehe Abb. 5.7 c). Unter dieser porösen Sideritschicht tritt selektive Korrosion innerhalb des ferritisch / perlitischen Gefüges als dominierender Mechanismus auf, wo eine lamellenartige Struktur ersichtlich ist (siehe Abb. 5.7 e und Abb. 5.7 f). Diese kann auf Grund der mikrogalvanischen Zellbildung des Perlits (edler

Zementit & unedler Ferrit) unterhalb der Sideritschicht gut beobachtet werden. Die Zementitlamellen sind die Restprodukte nach der Korrosion des Ferrits im Perlitkorn. Diese lamellenartige Struktur bildet eine poröse Sideritschicht aus.

Eine typisch korrodierte Oberfläche eines martensitischen Gefüges von **L80 (Q/T)** ist in Abb. 5.8 dargestellt. Die martensitische Gefügestruktur ist sehr homogen, was auch der Grund ist, dass die Sideritschicht eine dichtere und homogenere Struktur mit kaum sichtbaren Rissen aufweist (siehe Abb. 5.8 a). Durch diese dichtere Struktur wird die Korrosionsrate im Gegensatz zum ferritisch /perlitischen Gefüge reduziert. Unterhalb der Sideritschicht sind vereinzelt poröse Strukturen in der korrodierten Zone des Martensits sichtbar (siehe Abb. 5.8 c und Abb. 5.8 d).

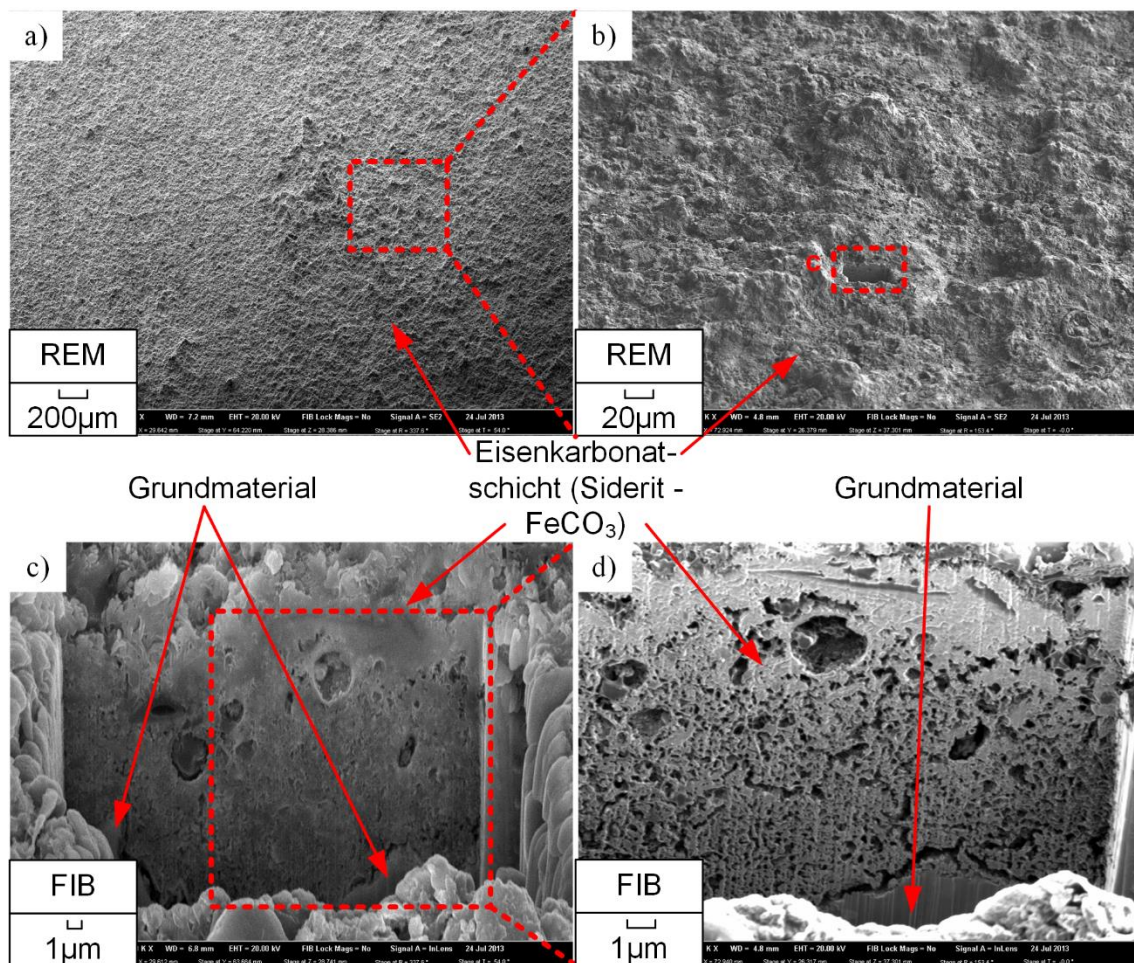


Abb. 5.8: Korrodierte L80 (Q/T) Probe: a) Korrosionsoberfläche, b) Detail der Korrosionsoberfläche und Position des FIB-Schnittes, c) Korrosionsschicht im FIB - Schnitt, d) Detail der Korrosionsschicht im FIB – Schnitt (1 bar CO₂ – Partialdruck, 3 wt% NaCl – Gehalt, T = 60 °C, 120 h)

Der **60Mn7 (AR)** ist ein typischer Vertreter für perlitisches Gefüge (siehe Abb. 5.9).

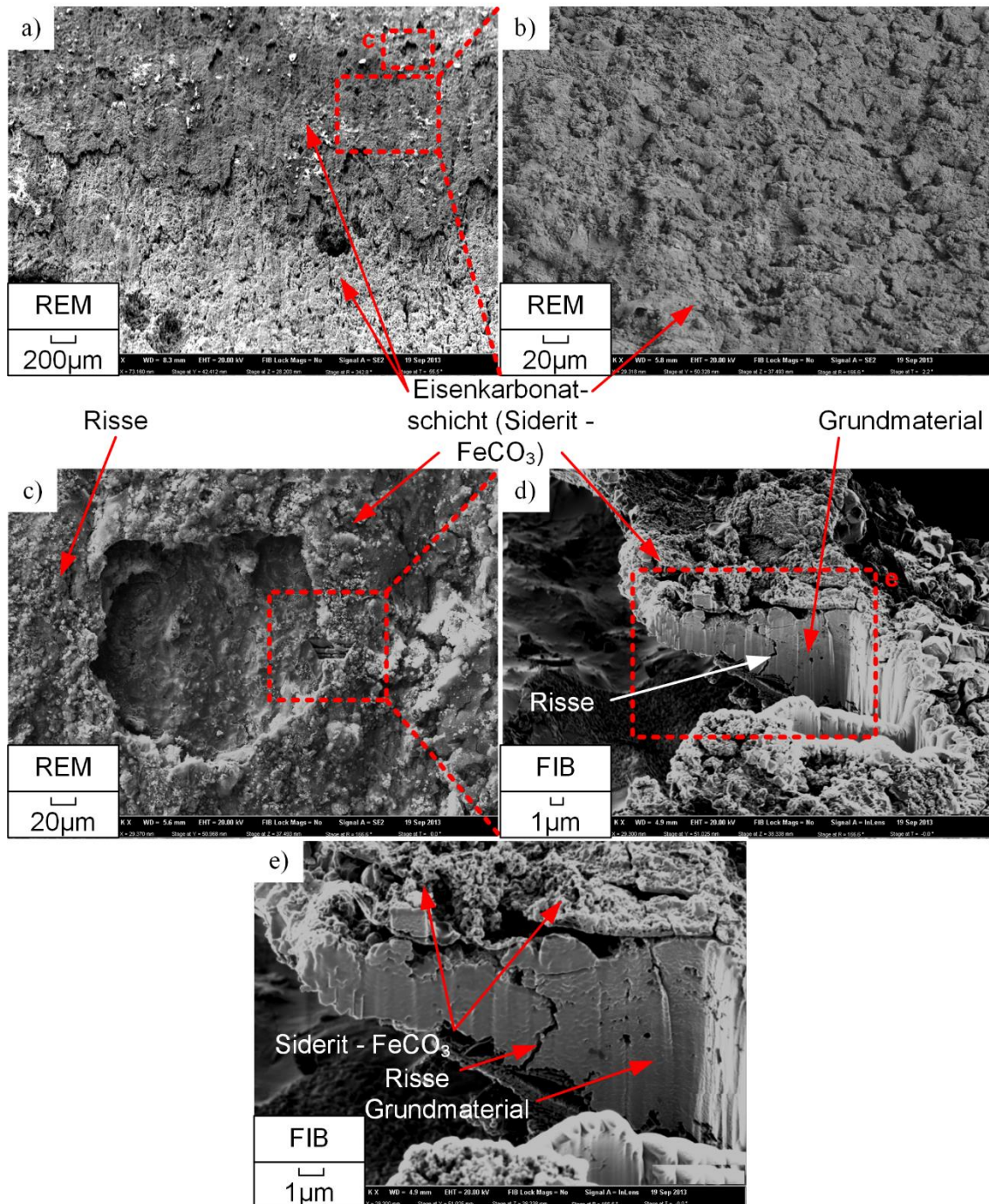


Abb. 5.9: Korrodierte 60Mn7 (AR) Probe: a) Korrosionsoberfläche, b) Detail der Korrosionsoberfläche und Position des FIB-Schnittes, c) Korrosionsschicht im FIB - Schnitt, d) Detail der Korrosionsschicht im FIB – Schnitt (1 bar CO_2 – Partialdruck, 3 wt% NaCl – Gehalt, $T = 60^\circ\text{C}$, 120 h)

Der Werkstoff **60Mn7 (AR)** zeigt von allen Werkstoffen die höchste Korrosionsrate. Die Sideritschicht ist nicht gleichförmig an der Oberfläche ausgebildet, was in Abb. 5.9 a und Abb. 5.9 c ersichtlich ist. Korngrenzenkorrosion kann auftreten und dadurch brechen Körner aus. In Abb. 5.9 e ist auf der linken Seite des Risses ein Korn ersichtlich. Diese Korngrenzenkorrosion an ferritreichen Korngrenzen, welche als Anode wirken, zeigt dadurch die höchste Korrosionsrate von allen getesteten Werkstoffen.

5.2. Gleitversuche

Die Gleitversuche wurden durchgeführt, um das Verschleiß- und das Reibverhalten aller Werkstoffe ohne Korrosion zu bestimmen und diese dann mit den Gleitkorrosionsversuchen zu vergleichen. Die Gleitversuche wurden am Gleitkorrosionsteststand mit folgenden Parametern durchgeführt:

- 3 bar N₂ – Partialdruck
- Technisches Wasser bei einer Temperatur von 60 °C
- 500 N Normalkraft ~ 32 MPa Hertz'sche Pressung
- 56.000 Zyklen

Alle diese Parameter werden online gemessen. Zusätzlich werden noch folgende Parameter gemessen und für jeden Versuch ein Messschrieb erstellt (Abb. 5.10).

- Tangentialkräfte um den Reibkoeffizient zu berechnen
- pH-Wert und Temperatur
- O₂ – Gehalt
- N₂ – Druck
- Leitfähigkeit der Flüssigkeit

Nach dem Versuch wurde der Masseverlust ausgewertet. Die Vorgehensweise zur Massenbestimmung ist in Kapitel 4.2.1 beschrieben.

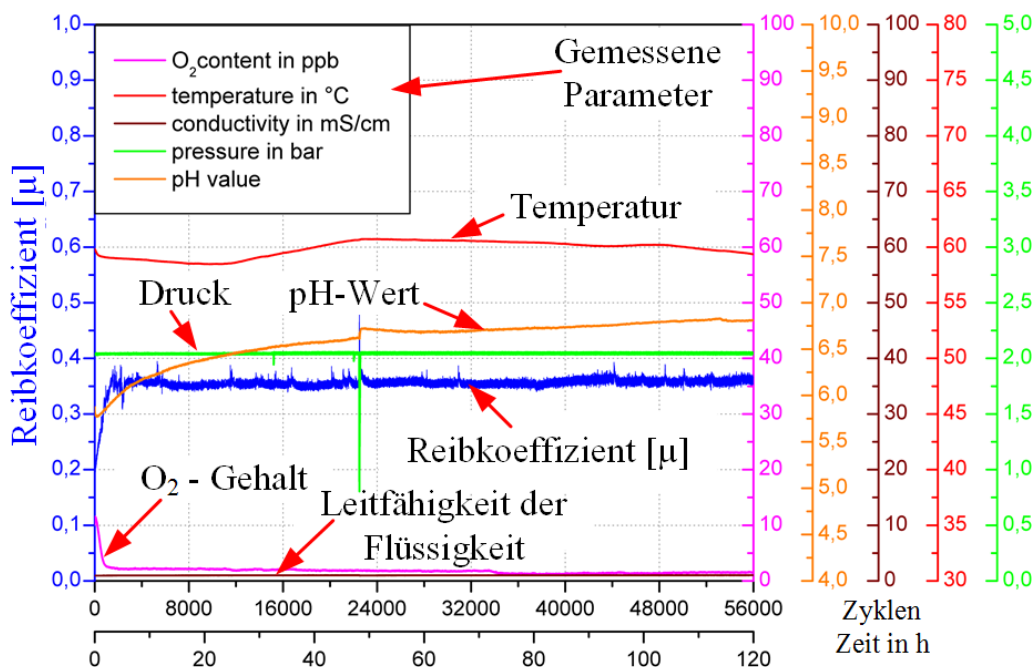


Abb. 5.10: Online Messschrieb für einen Gleitversuch

Bei Gleitversuchen wird demineralisiertes Wasser verwendet. Die Leitfähigkeit von demineralisiertes Wasser liegt bei etwa ~ 2 mS/cm. Dies ist ein guter Indikator um Gleit- und Gleitkorrosionsversuche zu unterscheiden. Gleitversuche zeigen im Gegensatz zu den Gleitkorrosionsversuchen einen höheren Reibkoeffizient von ~ 0,35 – 0,4.

5.2.1. Einfluss der Härte und Gefügestruktur auf das Verschleißverhalten

Bei reinen Gleitversuchen haben die Härte und die Gefügestruktur einen großen Einfluss. Tabelle 5.5 zeigt die Masseverluste und Härten aller Werkstoffe beim reinen Gleitversuch.

Tabelle 5.5: Ergebnisse der Masseverluste bei allen Werkstoffen beim Gleitkontakt (3 bar N_2 – Partialdruck, $T = 60\text{ °C}$, 120 h, 56000 Zyklen, $F_N = 500\text{ N}$)

Gefüge	Werkstofftypen	Härte in HV1	Masseverlust Gleiten in g
Ferritisch / perlitische Stähle	J55(AR)	212 ± 8	3,1 ± 0,8
	J55(2* <i>nor.</i>)	205 ± 6	3,2 ± 1,0
	H40(2* <i>nor.</i>)	175 ± 7	3,8 ± 0,6
	30Cr1(AR)	220 ± 10	3,0 ± 0,5
	40MnCr42(AR)	185 ± 12	3,4 ± 0,6
	40Cr4(AR)	240 ± 9	2,8 ± 0,4
Perlitische Stähle	60Mn7(AR)	300 ± 12	1,3 ± 0,2
Martensitische Stähle	L80(Q/T)	245 ± 7	3,0 ± 0,6
	P110(Q/T)	317 ± 7	2,4 ± 0,5
	X11CrMo5(AR)	420 ± 18	2,0 ± 0,3

Der perlitische Werkstoff 60Mn7 weist den geringsten Masseverlust und somit den geringsten Verschleiß unter reinem Gleiten auf. Das wird durch die Härte und durch die Anordnung der Ferrit und Zementitlamellen innerhalb der Perlitstruktur erklärt. Bei reinem Gleiten passen sich die Lamellen der Gleitbewegung an und dadurch wird der Verschleiß verringert. Die martensitischen Stähle zeigen ein besseres Verschleißverhalten als die ferritisch / perlitischen Stähle, weil die Härte höher ist. Abb. 5.11 zeigt die statistische Auswertung der Masseverluste über der Härte. Man sieht eine klare Korrelation zwischen Härte und Masseverlust (Verschleiß) und somit bei steigender Härte wird der Verschleiß reduziert. Der Einfluss des Perlits zeigt eine positive Abweichung gegenüber der verlängerten grünen Linie.

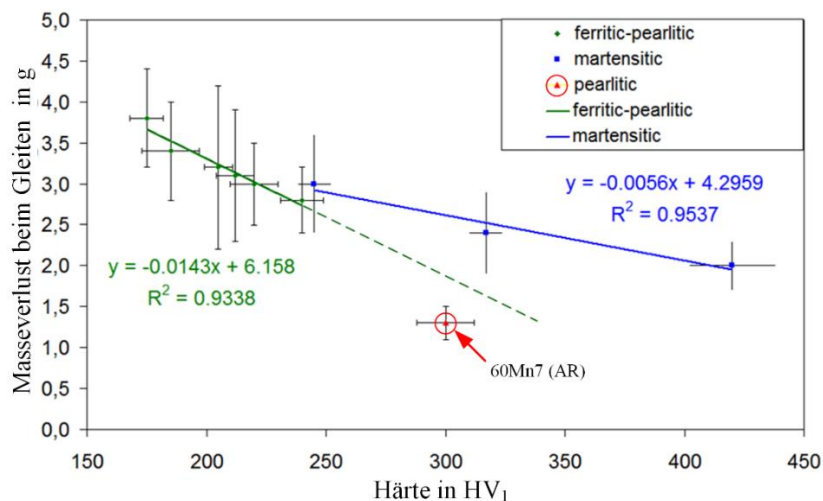


Abb. 5.11: Statistische Analyse des Gleitverschleiß-Massenverlusts über der Härte (3 bar N_2 – Partialdruck, $T = 60\text{ °C}$, 120 h, 56000 Zyklen, $F_N = 500\text{ N}$)

Nachstehend wurde eine statistische Auswertung mit einem Pareto-Diagramm durchgeführt, welche die relevanten Einflussfaktoren auf den Gleitverschleiß beschreibt.

5.2.2. Statistische Auswertung von Einflussgrößen auf den Gleitverschleiß für ferritisch / perlische und perlische Werkstoffe

Bei dieser statistischen Auswertung nach Pareto wurde die Härte, Korngröße, Ferritgehalt und C – und Cr – Gehalt berücksichtigt. Abb. 5.12 zeigt das Ergebnis noch im Pareto-Diagramm, wo die Härte deutlich über dem t-Value sich befindet.

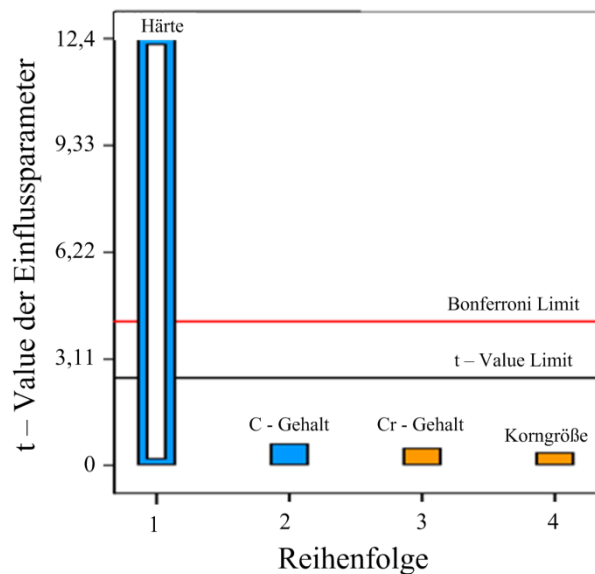


Abb. 5.12: Zusammenfassung von t-Value aller Einflussfaktoren (Effekte oberhalb von t-Value sind signifikant wichtige Einflussgrößen auf den Masseverlust) (3 bar N_2 – Partialdruck, $T = 60$ °C, 120 h, 56000 Zyklen, $F_N = 500$ N)

Dabei ist deutlich ersichtlich, dass die Härte der Hauptfaktor mit ~ 95 % von 100 % aufweist.

$$\text{Endgleichung mit allen Faktoren: } S = -7.06278 - 0.018763 \cdot A;$$

S ... Masseverlust (Verschleiß); A ... Härte

5.2.3. Gleitoberfläche und Gefügebilder ausgewählter Werkstoffe

Auch hier wurde, wie in Kapitel 5.1 beschrieben, die qualitative Charakterisierung der Oberflächen nach den Gleitversuchen durchgeführt. Es wurden die typischen Verschleißbilder für ferritisch / perlische, perlische und martensitische Werkstoffe ausgewählt. Abb. 5.13 bis Abb. 5.15 zeigen Lichtmikroskopiebilder der Oberflächen und Schlibbilder bzw. REM – Oberflächenbilder von den verschlissenen Oberflächen. Für die anderen Werkstoffe befinden sich diese Auswertungen im Anhang.

J55 (AR) als typischer Vertreter für ferritisch /perlisches Gefüge ist in Abb. 5.13 dargestellt. Dieser zeigt unterhalb der Kontaktfläche starke plastische Deformationen und Ermüdungsrisse die sich zu einen Ausbruch (Pitting) entwickeln (Abb. 5.13 b, Abb. 5.13 c, Abb. 5.13 e). Dies kann durch die höheren Reibkoeffizienten und somit höheren Reibkräfte begründet werden.

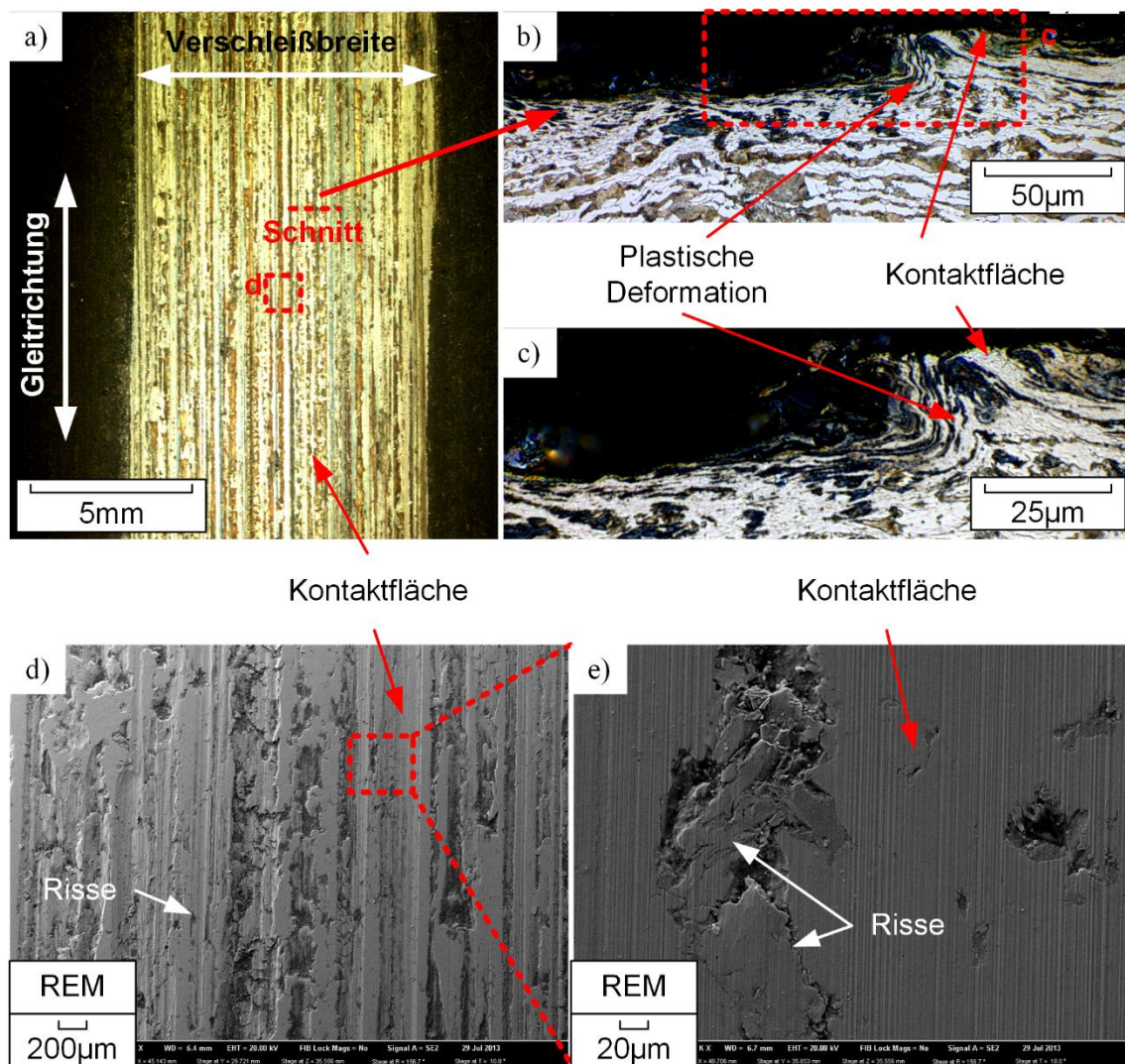


Abb. 5.13: Verschlissene J55 (AR) Probe: a) Gleitoberfläche, b) Schliffbild, c) Detail des Schliffbildes aus b, d) Gleitoberfläche REM, e) Detail der Gleitoberfläche (Rissbildung)
 (3 bar N_2 – Partialdruck, $T = 60\text{ °C}$, 120 h, 56000 Zyklen, $F_N = 500\text{ N}$)

Für ein martensitisches Gefüge wurde der Werkstoff **L80 (Q/T)** ausgewählt und in Abb. 5.14 dargestellt. Dieser zeigt ebenfalls plastische Deformationen (Abb. 5.14 b, Abb. 5.14 c), die zum Vergleich mit dem Werkstoff J55 (AR) eine geringere Tiefe aufweisen. Die Rasterelektronenmikroskopie-Analysen zeigen einen milderen Gleitverschleiß an der Oberfläche (Abb. 5.14 d, Abb. 5.14 e). Ermüdungsrisse wie bei J55 (AR) sind kaum ersichtlic.

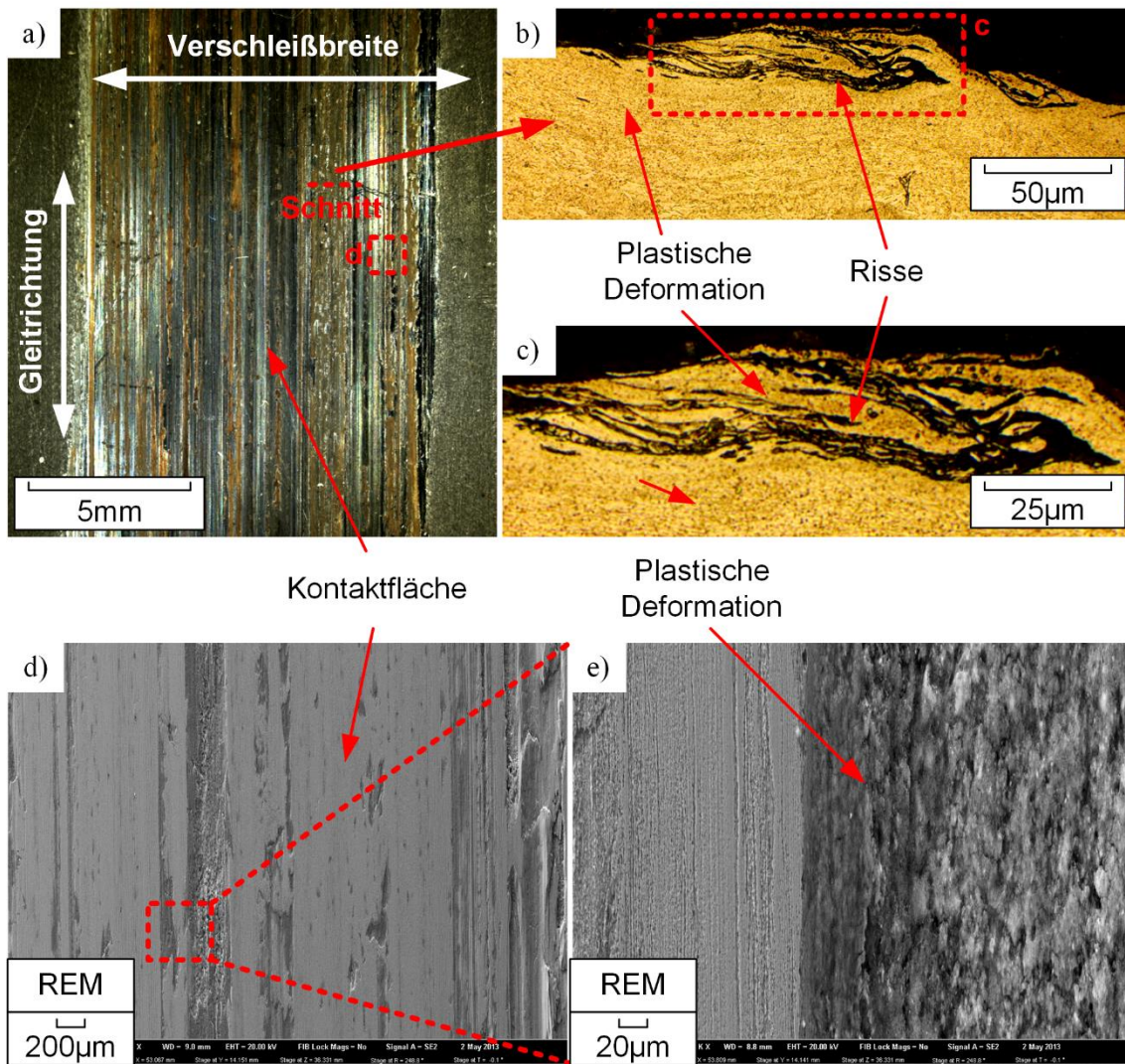


Abb. 5.14: Verschlissene L80 (Q/T) Probe: a) Gleitoberfläche, b) Schliffbild, c) Detail des Schliffbildes aus b, d) Gleitoberfläche REM, e) Detail der Gleitoberfläche (3 bar N_2 – Partialdruck, $T = 60^\circ\text{C}$, 120 h, 56000 Zyklen, $F_N = 500\text{ N}$)

Der perlitische Werkstoff **60Mn7 (AR)** (Abb. 5.15) zeigt eine kleinere Verschleißbreite / -bereich im Vergleich zu dem Werkstoffen J55 (AR) und L80 (Q/T) Güte, was durch die höhere Härte begründet wird. Die Gleitoberfläche zeigt ebenfalls plastische Deformationen und Risse. Der perlitische Werkstoff zeigt eine höhere Verformung als die martensitischen Werkstoffe.

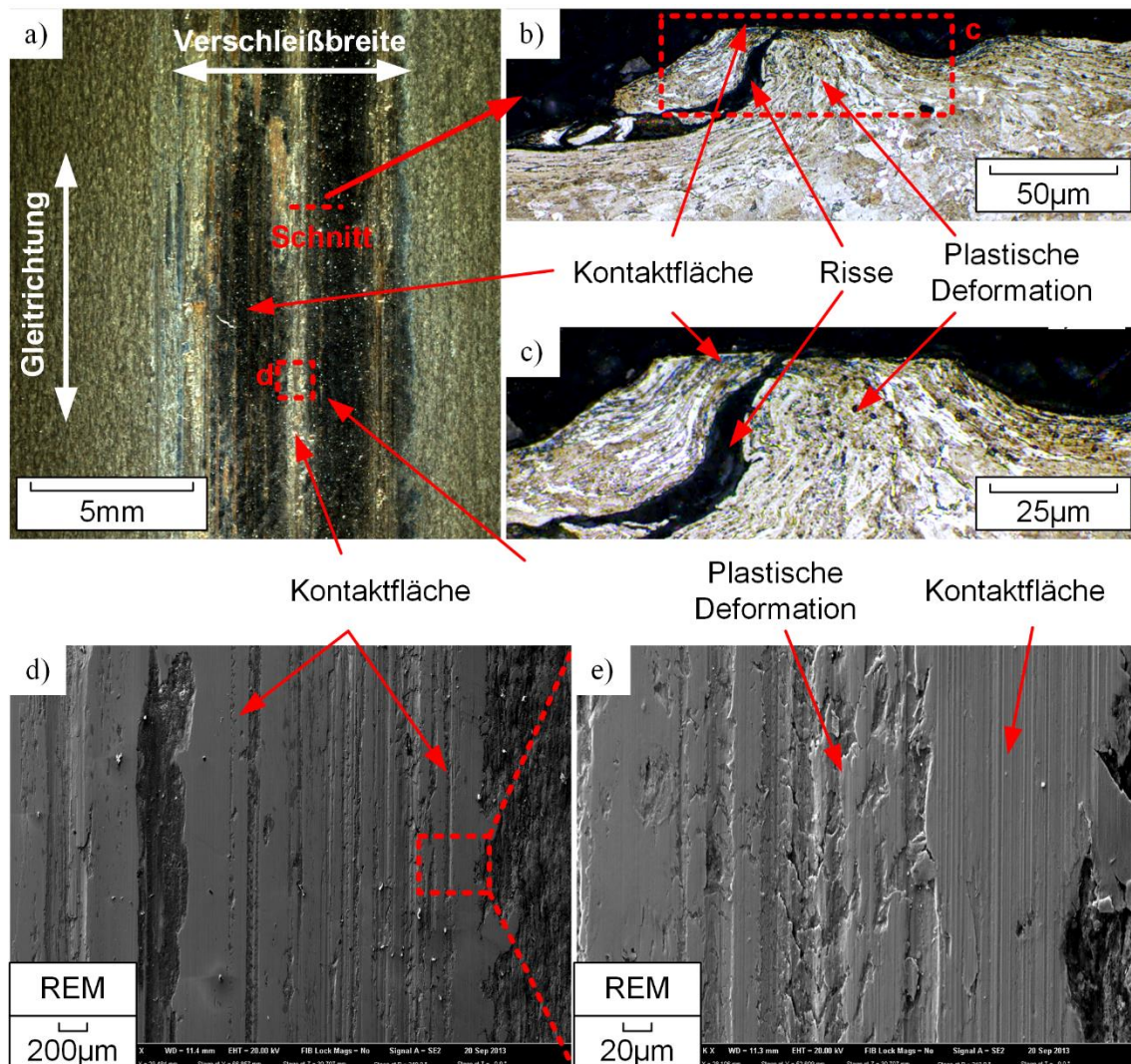


Abb. 5.15: Verschlossene L80 (Q/T) Probe: a) Gleitoberfläche, b) Schliffbild, c) Detail des Schliffbildes aus b, d) Gleitoberfläche REM, e) Detail der Gleitoberfläche
(3 bar N_2 – Partialdruck, $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, 120 h, 56000 Zyklen, $F_N = 500\text{ N}$)

5.3. Gleitkorrosionsversuche

Wie die Gleitversuche wurden die Gleitkorrosionsversuche am Gleitkorrosionsteststand durchgeführt; allerdings waren bei diesen Versuchen ein korrosives Medium vorhanden.

- 3 bar CO₂ - Druck
- 3 wt% NaCl-Gehalt

Es wurden ebenfalls 56.000 Zyklen in einer Zeit von 120 h gefahren. Der Unterschied zwischen Gleit- und Gleitkorrosionsparameter ist in Tabelle 4.3 dargestellt. Wie bei den Gleitversuchen wurde auch bei den Gleitkorrosionsversuchen ein Online-Messschrieb für jeden Versuch erstellt (siehe Abb. 5.16).

Die Leitfähigkeit einer 3 wt% NaCl Lösung ist wesentlich höher als jene von salzfreiem Wasser und liegt in etwa bei ~ 50 mS/cm. Ebenfalls sind bei den Gleitkorrosionsversuchen die Reibkoeffizienten unter 0,2.

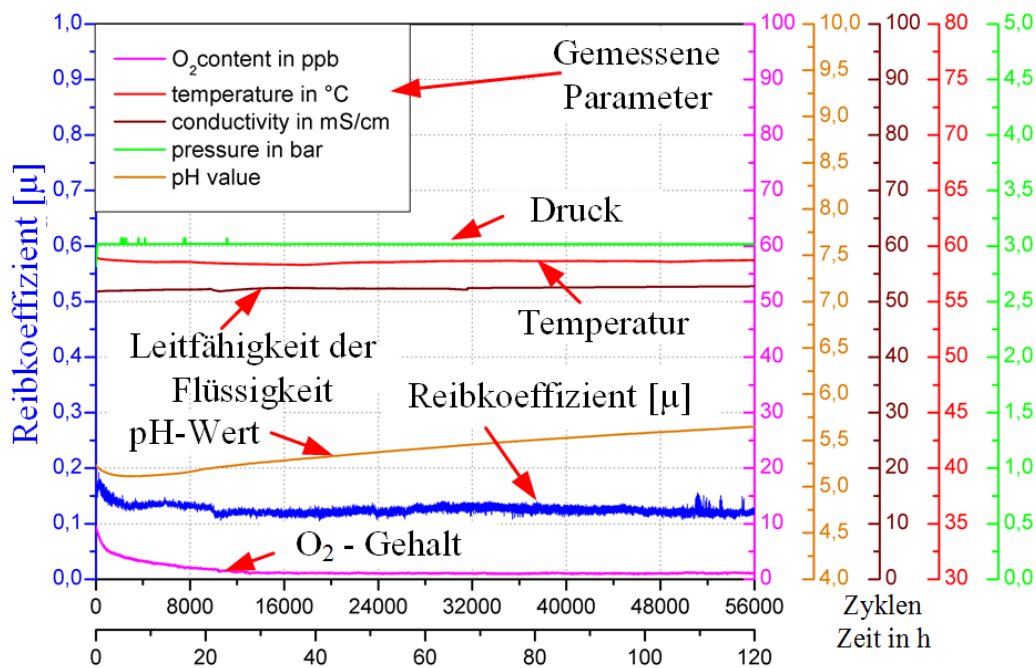


Abb. 5.16: Online-Messschrieb eines Gleitkorrosionsversuchs

5.3.1. Einfluss des Werkstoffgefüges auf die Gleitkorrosionseigenschaften

Die Einflussgrößen bei der Korrosion und beim Gleiten haben gemeinsam bei der Gleitkorrosion einen Anteil auf die Beständigkeit. Daher wurden in Tabelle 5.6 alle Einflussgrößen mit dem Masseverlust dargestellt. Der hochlegierte bainitisch / martensitische Werkstoff X11CrMo5 (AR) zeigt den geringsten Masseverlust (Verschleiß) unter Gleitkorrosionsbedingungen. Generell zeigen die martensitischen Werkstoffe eine bessere Beständigkeit als die ferritisch / perlitischen und reinen perlitischen Werkstoffe. Den höchsten Masseverlust zeigt der ferritisch / perlitische Werkstoff H40 (2*norm.), wogegen der ferritisch / perlitische Werkstoff 40Cr4 (AR) nur halb so viel Masseverlust aufweist und das auch die besten Ergebnisse bei diesem Gefügetyp sind. Dies ist aufgrund des hohen Cr – Gehalts erklärbar (1,0 wt%). Abb. 5.17 zeigt eine statistische Analyse zwischen gleitkorrosiv erzeugtem

Masseverlust über der dynamischen Korrosionsrate bei 3 bar Druck. Es ist eine klare Korrelation mit Ausnahme von H40 und 60Mn7 ersichtlich. Abb. 5.18 zeigt die statistische Analyse zwischen Korngröße und gleitkorrosivem Masseverlust für die Werkstoffe H40 und J55 Typen. Hier ist eine deutliche Abhängigkeit der Korngröße feststellbar.

Tabelle 5.6: Zusammenfassung aller Gefügeparameter und des Masseverlustes für Gleitkorrosion für alle Werkstoffe (3 bar CO₂ – Partialdruck, 3 wt% NaCl, T = 60 °C, 120 h, 56000 Zyklen, F_N = 500 N)

	Werkstofftypen	Härte in HV1	Korngröße (Mitte) in µm	Ferritgehalt (Mitte) in %	C - Gehalt in wt%	Cr - Gehalt in wt%	Gleitkorrosiver Masseverlust in g
Ferritisch / perlitische Stähle	J55(AR)	212 ± 8	~ 4,4	~ 37	0,31	0,39	5,4 ± 0,6
	J55(2*nor.)	205 ± 6	~ 3,6	~ 35	0,31	0,39	5,0 ± 0,5
	H40(2*nor.)	175 ± 7	~ 6,3	~ 37	0,31	0,39	7,9 ± 0,9
	30Cr1(AR)	220 ± 10	~ 4,2	~ 46	0,30	0,25	6,2 ± 0,5
	40MnCr42(AR)	185 ± 12	~ 4,6	~ 30	0,40	0,50	4,3 ± 0,2
	40Cr4(AR)	240 ± 9	~ 4,4	~ 31	0,38	1,00	3,8 ± 0,4
Perlitische Stähle	60Mn7(AR)	300 ± 12	~ 6,8	~ 2	0,64	0,07	5,0 ± 0,4
Martensitische Stähle	L80(Q/T)	245 ± 7			0,31	0,39	3,3 ± 0,8
	P110(Q/T)	317 ± 7			0,31	0,39	2,8 ± 0,5
	X11CrMo5(AR)	420 ± 18			0,11	5,00	2,7 ± 0,4

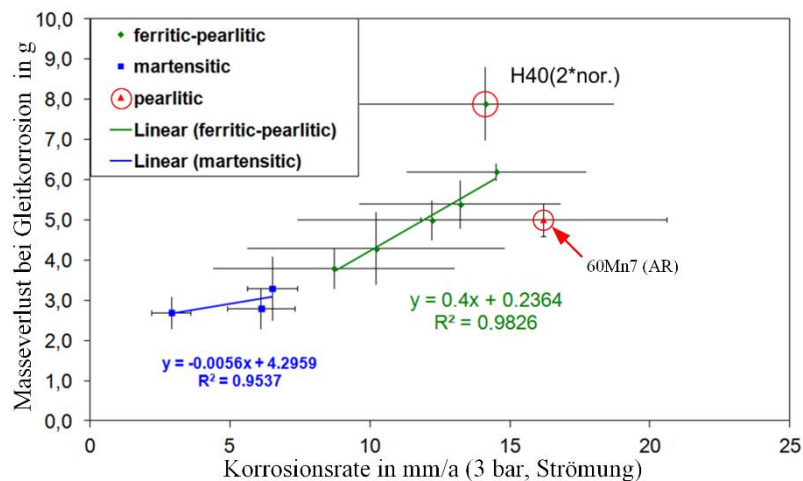


Abb. 5.17: Statistische Analyse zwischen gleitkorrosivem Masseverlust und dynamischer Korrosionsrate (3 bar CO₂ – Partialdruck, 3 wt% NaCl, T = 60 °C, 120 h, 56000 Zyklen, F_N = 500 N)

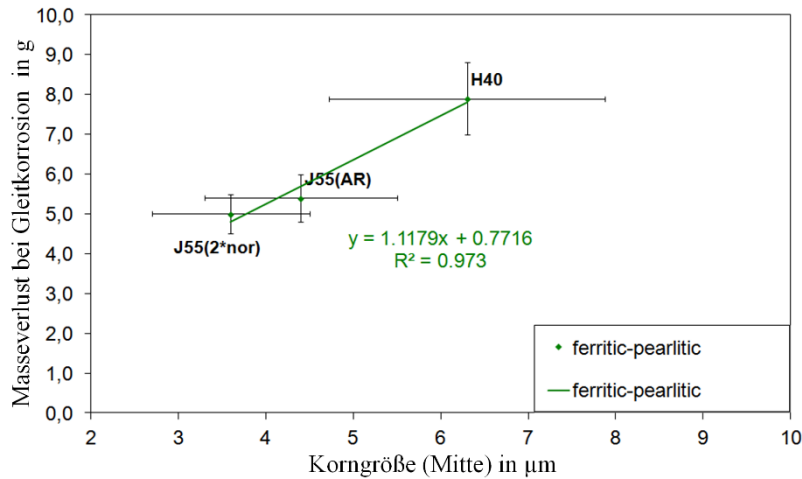


Abb. 5.18: Einfluss der Korngröße auf den gleitkorrosiven Masseverlust
(3 bar CO_2 – Partialdruck, 3 wt% NaCl, $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, 120 h, 56000 Zyklen, $F_N = 500\text{ N}$)

5.3.2. Statistische Auswertung von Einflussgrößen auf den Gleitkorrosionsverschleiß für ferritisch / perlitische und perlitische Werkstoffe

Abb. 5.19 zeigt das Ergebnis im Pareto-Diagramm, wo der Cr – Gehalt sowohl auch dem Verhältnis Härte zur Korngröße deutlich über dem t-Value sich befindet.

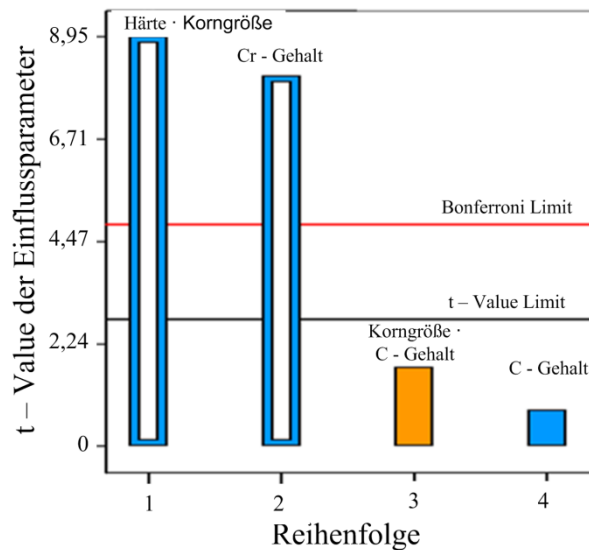


Abb. 5.19: Zusammenfassung von t-Value aller Einflussfaktoren (Effekte oberhalb von t-Value sind signifikant wichtige Einflussgrößen auf den Masseverlust)
(3 bar CO_2 – Partialdruck, 3 wt% NaCl, $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, 120 h, 56000 Zyklen, $F_N = 500\text{ N}$)

Die Gleitkorrosion ist abhängig von Cr – Gehalt sowohl auch dem Verhältnis Härte zur Korngröße.

Endgleichung mit allen Faktoren: $SC = \cdot 5.11 - 1.53 \cdot E - 2.52 \cdot AB$
SC ... gleitkorrosiver Masseverlust, A ... Härte, B ... Korngröße, E ... Cr – Gehalt

5.3.3. Gleitkorrosive Oberflächen- und Gefügebilder ausgewählter Werkstoffe

Es wurde je ein Vertreter der ferritisch/perlitischen, perlitischen und martensitischen Werkstoffe ausgewählt. Abb. 5.29 bis Abb. 5.22 zeigen Lichtmikroskopiebilder der Oberflächen, Schliffbilder, REM – Oberflächenbilder von der verschlissenen Oberflächen und FIB – Bilder. Für die anderen Werkstoffe befinden sich diese Auswertungen im Anhang.

J55 (AR) zeigt helle und dunkle Regionen am Stereomikroskop auf der Verschleißfläche. Bei den dunklen Stellen tritt Korrosion auf, während bei den hellen Stellen der Gleitkontakt stattfindet (Abb. 5.20 a). Die lokale Korrosion verursacht einen tieferen Materialabtrag (Abb. 5.20 b). Die Korrosion breitet sich unterhalb der Gleitfläche in der Zeilenstruktur des Ferrit / Perlit-Gefüges aus. Es werden Korrosionskanäle bevorzugt in den Perlitzeilen gebildet (Abb. 5.20 c). Bei J55 (2nor.) ist dieser Mechanismus besonders gut zu sehen. Ist die Korrosion zu weit fortgeschritten, kann die mechanische Belastung durch die Gleitbewegung nicht mehr ertragen werden und die Körner brechen aus. Daher kann man annehmen, dass die Gleitbewegung den Verschleiß verstärkt und dadurch werden ständig neue Gleitflächen gebildet.

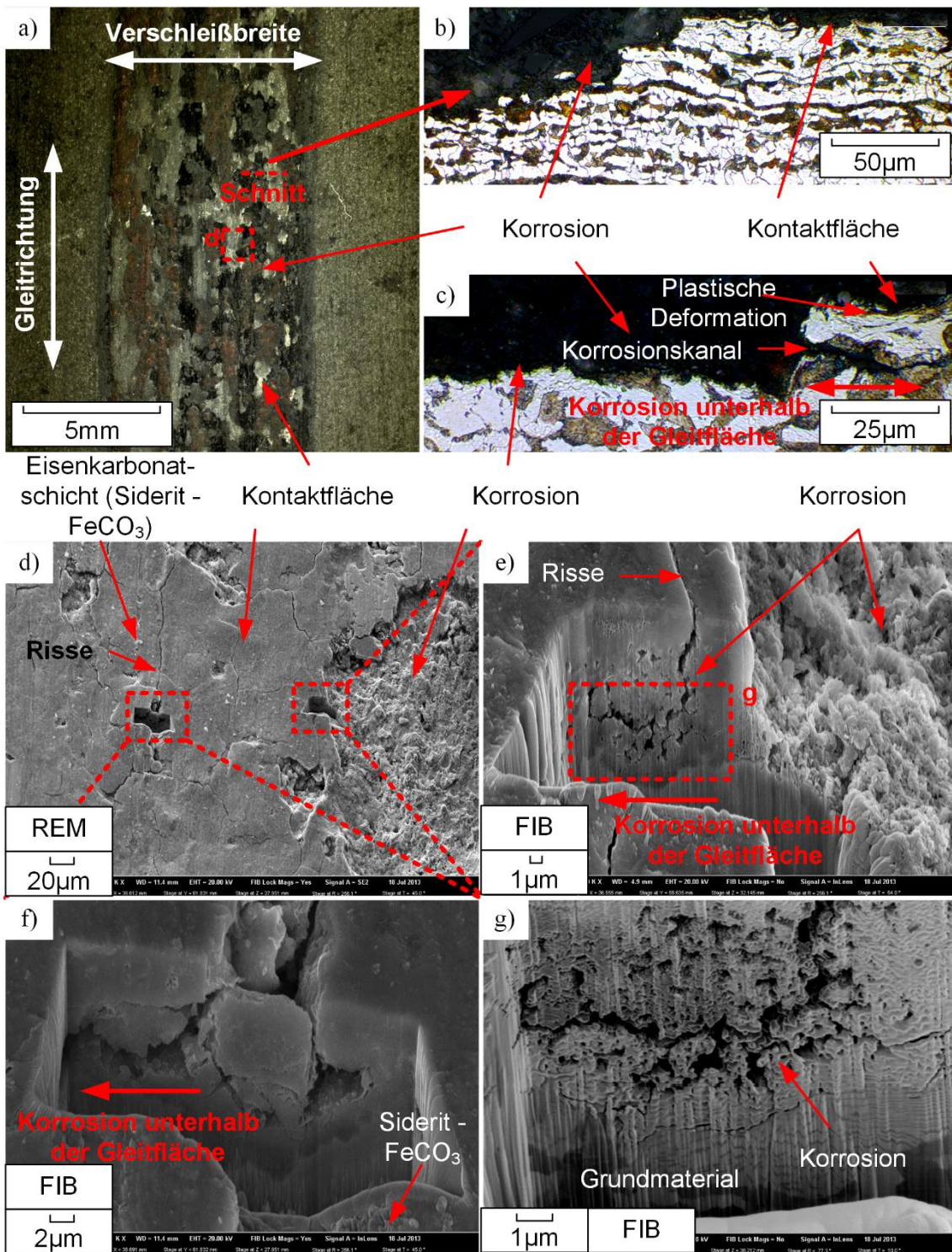


Abb. 5.20: J55 (AR) Probe nach dem Versuch: a) Gleitoberfläche, b) Schlifffbild, c) Detail des Schlifffbildes aus b, d) Gleitoberfläche REM (FIB-Schnittpositionen), e, f, g) Detail der FIB-Schnitte (3 bar CO_2 – Partialdruck, 3 wt% NaCl, $T = 60^\circ\text{C}$, 120 h, 56000 Zyklen, $F_N = 500\text{ N}$)

L80 (Q/T) zeigt eine Gleitfläche und lokale Korrosionsoberflächenzone (Abb. 5.21 a). Der Korrosionsangriff ist unregelmäßig und unterhalb der Gleitflächen werden Korrosionskanäle ausgebildet (Abb. 5.21 c, Abb. 5.21 e). Ist der Korrosionsangriff zu weit fortgeschritten, bricht die Gleitfläche auf Grund der mechanischen Belastung zusammen und neue Gleitflächen werden gebildet. Dadurch wird der Verschleiß beschleunigt.

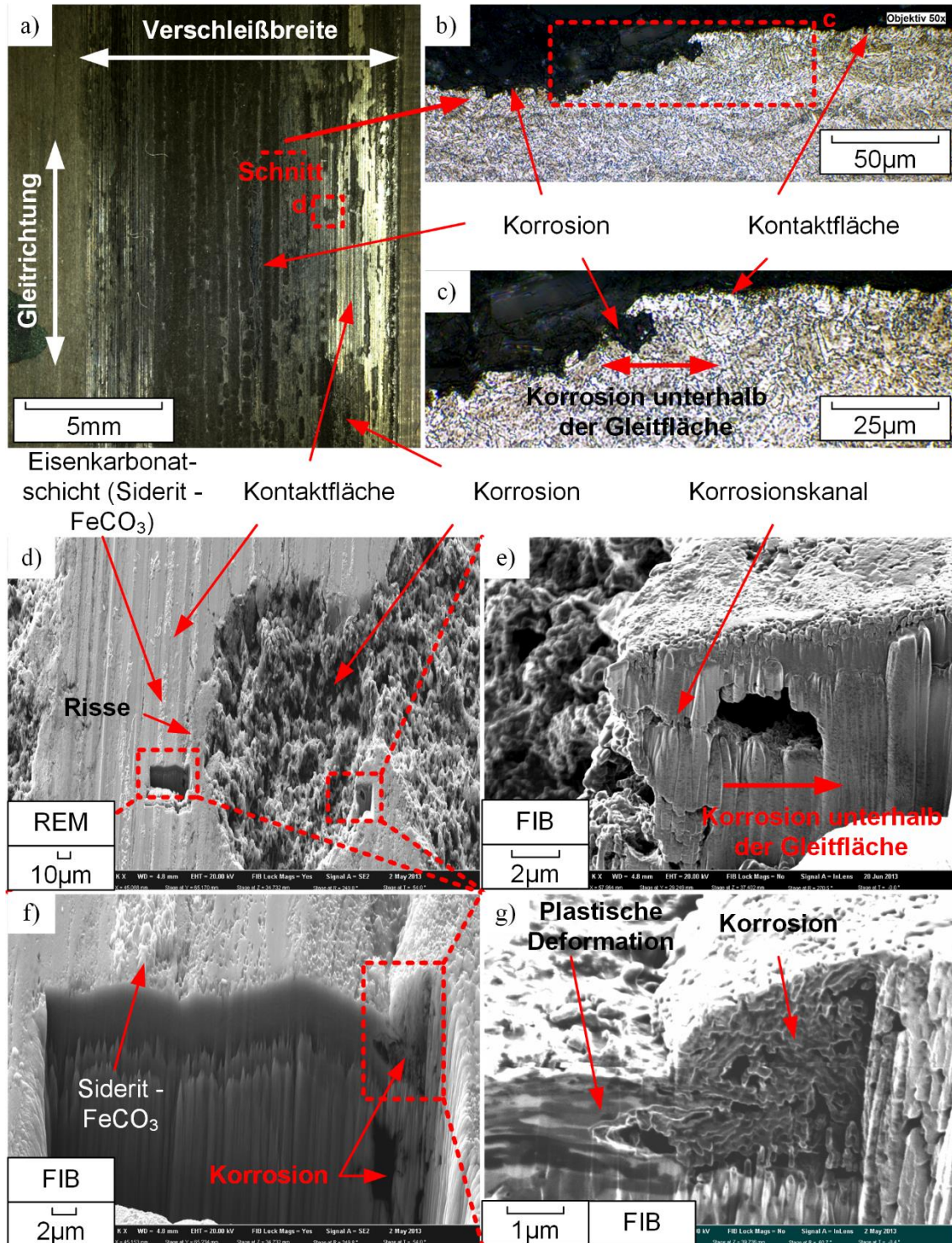


Abb. 5.21: L80(Q/T) Probe nach dem Versuch: a) Gleitoberfläche, b) Schlibbild, c) Detail des Schlibbildes aus b, d) Gleitoberfläche REM (FIB-Schnittpositionen), e, f, g) Detail der FIB-Schnitte (3 bar CO_2 – Partialdruck, 3 wt% NaCl, $T = 60\text{ }^\circ C$, 120 h, 56000 Zyklen, $F_N = 500\text{ N}$)

60Mn7 (AR) zeigt einen sehr lokalen Korrosionsangriff, wodurch es zu sehr rauen Verschleißflächen kommt (Abb. 5.22 a). Die ferritreichen Korngrenzen entlang der Perlitkörner verursachen Korngrenzenkorrosion wodurch es auf Grund der mechanischen Gleitbelastung zu einem Ausbrechen der Körner kommt (Abb. 5.22 c). Dies verursacht einen sehr hohen Masseverlust, wodurch sich die perlitischen Werkstoffe unter Gleitkorrosions-beanspruchung ungünstiger verhalten als ferritisch / perlitische Werkstoffe.

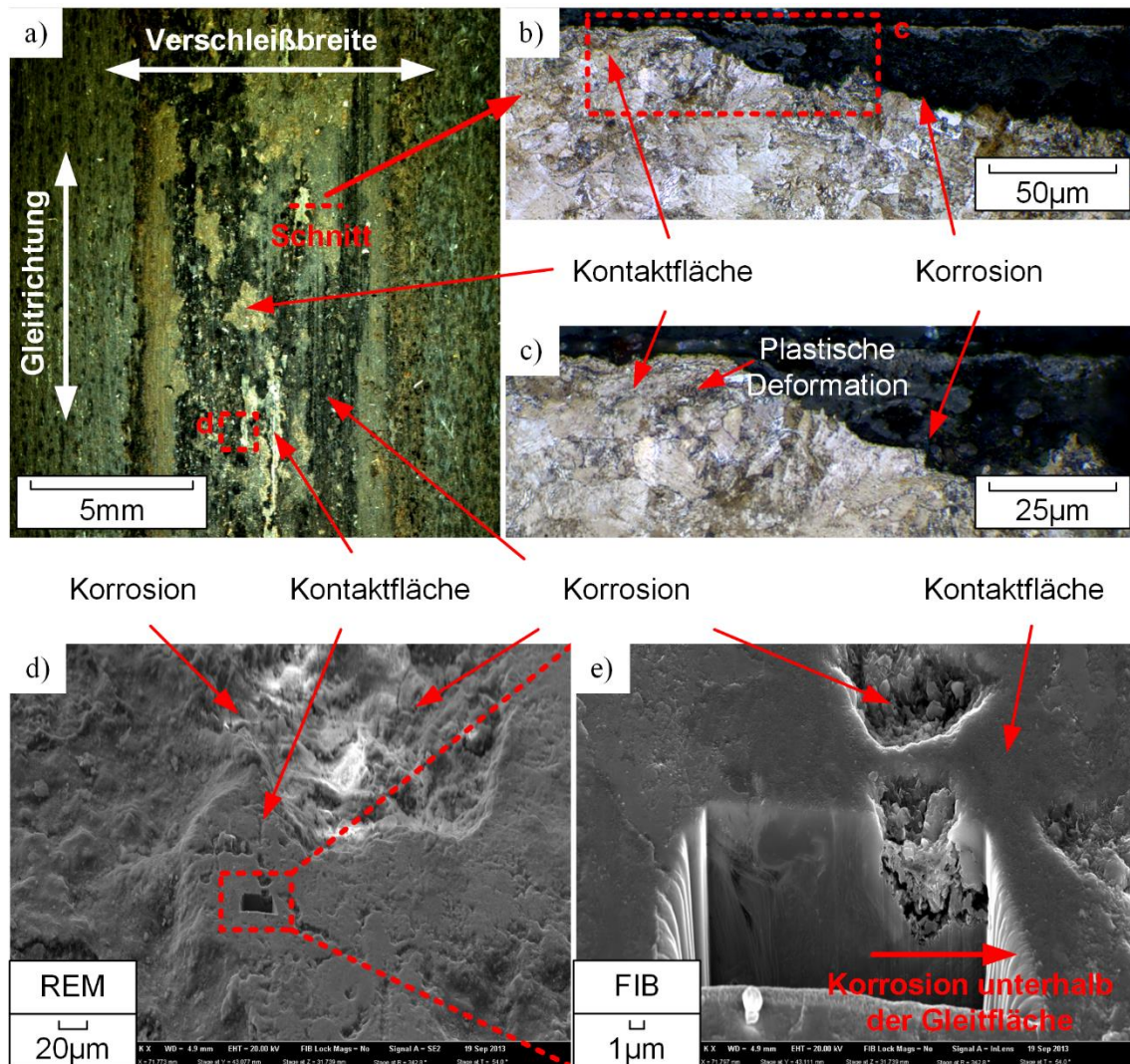


Abb. 5.22: 60Mn7(AR) Probe nach dem Versuch: a) Gleitoberfläche, b) Schlibfbild, c) Detail des Schlibfbildes aus b, d) Gleitoberfläche REM (FIB-Schnittpositionen), e) Detail der FIB-Schnitte (3 bar CO₂ – Partialdruck, 3 wt% NaCl, T = 60 °C, 120 h, 56000 Zyklen, F_N = 500 N)

6. Einfluss der Korrosion auf den Gleitkontakt

6.1. Einfluss der Korrosion auf den Reibkoeffizient

Die Gleitkorrosionsversuche zeigen einen niedrigeren Reibkoeffizient als die Gleitversuche. Das Korrosionsprodukt (Siderit) wirkt wie eine schmierende Schicht. Die unterschiedlichen Gefüge zeigen unterschiedliche Reibkoeffizienten.

Den größten Unterschied zwischen Gleit- und Gleitkorrosionsversuchen zeigen die ferritisch / perlitischen Werkstoffe infolge der hohen Korrosionsrate. Perlitische Werkstoffe zeigen bei Gleitkorrosionsversuchen von Beginn an einen vergleichbaren Reibkoeffizienten wie ferritisch / perlitische Werkstoffe. Nach der Einlaufphase erhöht sich jedoch der Reibkoeffizient. Perlitische Werkstoffe haben die höchste Korrosionsrate und in der Einlaufphase ist das Korrosionsprodukt an der Gleitkontaktfläche. Perlitischen Werkstoffe zeigen selektiven Ferritangriff, wodurch das verbleibende Zementitskelett ausbrechen kann, sodass in Folge auch Teile der Korrosionsschicht wegbrechen. Dadurch geht an der Kontaktfläche die schmierende Korrosionsschicht verloren und die nachwachsende Schicht von Korrosionsprodukten füllt zuerst diese Löcher. Dadurch erhöht sich der Reibkoeffizient nach der Einlaufphase. Martensitische Stähle zeigen einen höheren Reibkoeffizient, weil die Korrosionsrate und die Dicke der Korrosionsprodukte geringer sind.

Generell zeigen alle Werkstoffe bei Gleitkorrosionsversuchen einen um einen Faktor von 2,5 bis 3 geringeren Reibkoeffizient als bei den Gleitversuchen. Abb. 6.1 zeigt die Ergebnisse der in situ-Messungen von ferritisch / perlitischen (J55), martensitischen (L80) und perlitischen (60Mn7) Werkstoffen von Gleit- und Gleitkorrosionsversuchen. Der ferritisch / perlitische (40Cr4) Werkstoff zeigt beim Gleitkorrosionsversuch einen höheren Reibkoeffizient als die anderen ferritisch / perlitischen Werkstoffe, weil dieser die geringste Korrosionsrate hat (siehe Abb. 6.2).

In Abb. 6.3 ist ein Vergleich aller getesteten Werkstoffe dargestellt. Das Diagramm zeigt unterschiedliche Reibkoeffizienten zwischen unterschiedlichen Gefügetypen bei den reinen Gleitversuchen. Die ferritisch / perlitischen Stähle zeigen den höchsten Reibkoeffizienten ($\mu = \sim 0,36 - 0,4$). Die martensitischen Stähle zeigen einen etwas geringeren Reibkoeffizienten ($\mu = \sim 0,33 - 0,8$), weil diese eine höhere Verschleißbeständigkeit haben und daher die Kontaktfläche etwas geringer ist. Die perlitischen Stähle zeigen den geringsten Reibkoeffizienten ($\mu = \sim 0,32$). Die perlitischen Stähle zeigen gute Gleiteigenschaften weil sich die kleinen Ferrit- und Zementitlamellen besser in Gleitrichtung deformieren lassen.

Der Reibkoeffizient bei Gleitkorrosionsversuchen ist abhängig von der Korrosionsrate. Je höher die Korrosionsrate ist, desto kleiner ist infolge der Korrosionsprodukte der Reibkoeffizient (Abb. 6.3). Diese Eigenschaft wurde bei allen unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen der ferritisch / perlitischen Gefüge beobachtet.

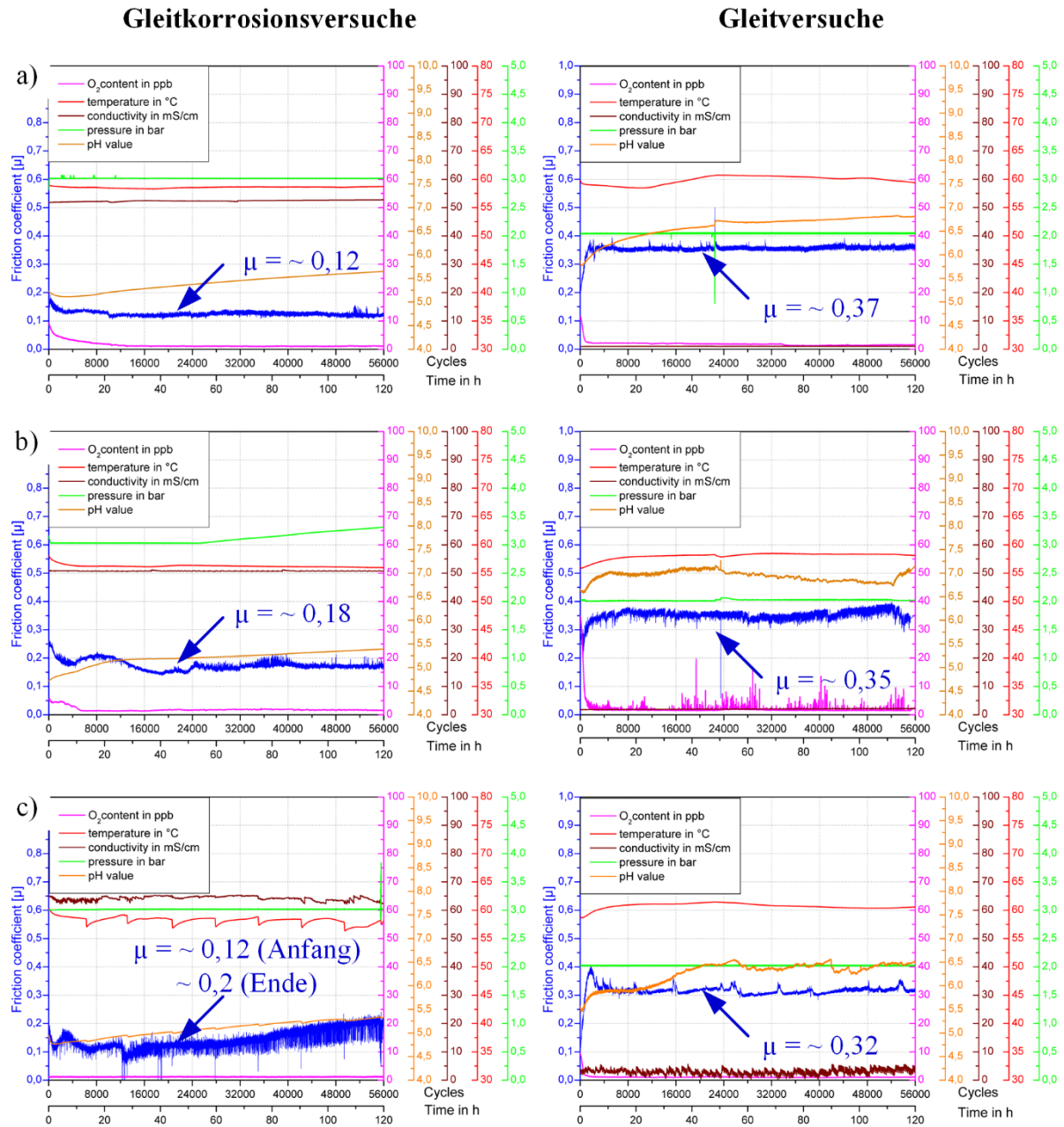


Abb. 6.1: In situ-Messung von Gleit- (S) und Gleitkorrosionsversuch (SC):
 a) J55 (AR), b) L80 (Q/T), c) 60Mn7 (AR)
 (3 bar N₂ – Partialdruck, T = 60 °C, 120 h, 56000 Zyklen, F_N = 500 N)
 (3 bar CO₂ – Partialdruck, 3 wt% NaCl, T = 60 °C, 120 h, 56000 Zyklen, F_N = 500 N)

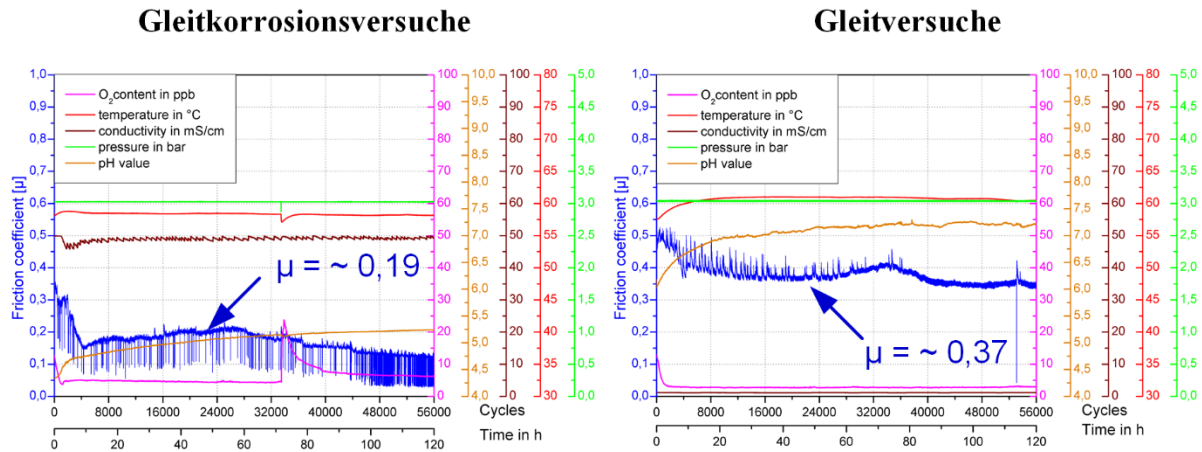


Abb. 6.2: In situ-Messung von Gleit- (S) und Gleitkorrosionsversuch (SC) von 40Cr4 (AR) (3 bar N₂ – Partialdruck, T = 60 °C, 120 h, 56000 Zyklen, F_N = 500 N) (3 bar CO₂ – Partialdruck, 3 wt% NaCl, T = 60 °C, 120 h, 56000 Zyklen, F_N = 500 N)

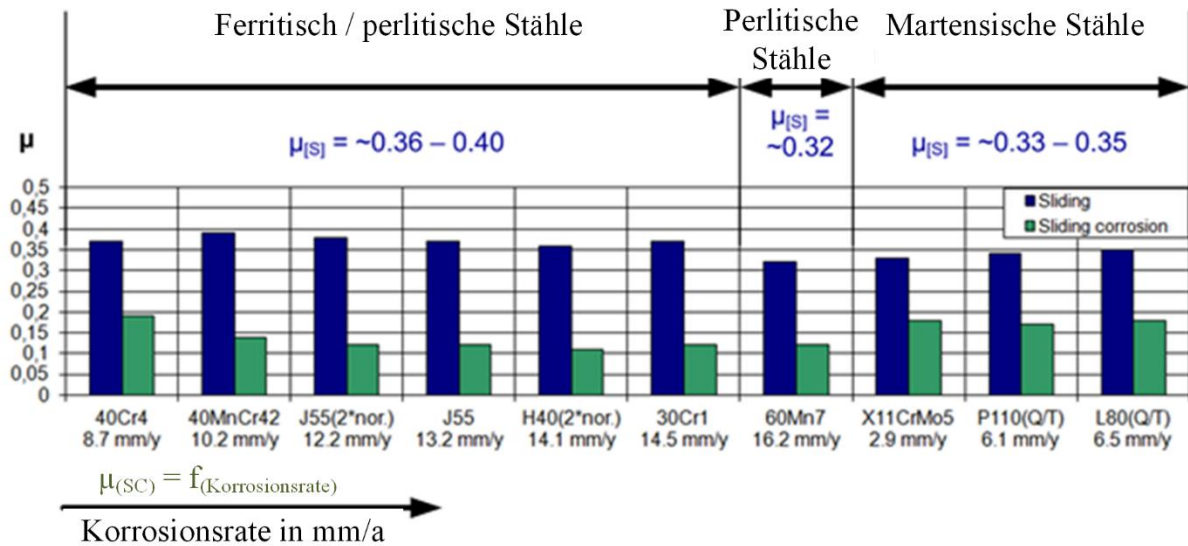


Abb. 6.3: Vergleich der Reibkoeffizienten von S- und SC-Versuchen für alle Werkstoffe

6.2. Einfluss von NaCl auf die Gleitkorrosionseigenschaften

Die Gleitkorrosionsversuche wurden mit einem korrosiven Medium (3 wt% NaCl in technischem Wasser mit CO₂ – Begasung) durchgeführt. Beide Komponenten (NaCl und CO₂) haben einen starken Einfluss auf die Korrosion. NaCl führt zu einem lokalen Angriff, wodurch der Reibkoeffizient herabgesetzt wird (Abb. 6.4). Alle Versuche wurden mit dem Werkstoff J55 (2**nor.*) durchgeführt.

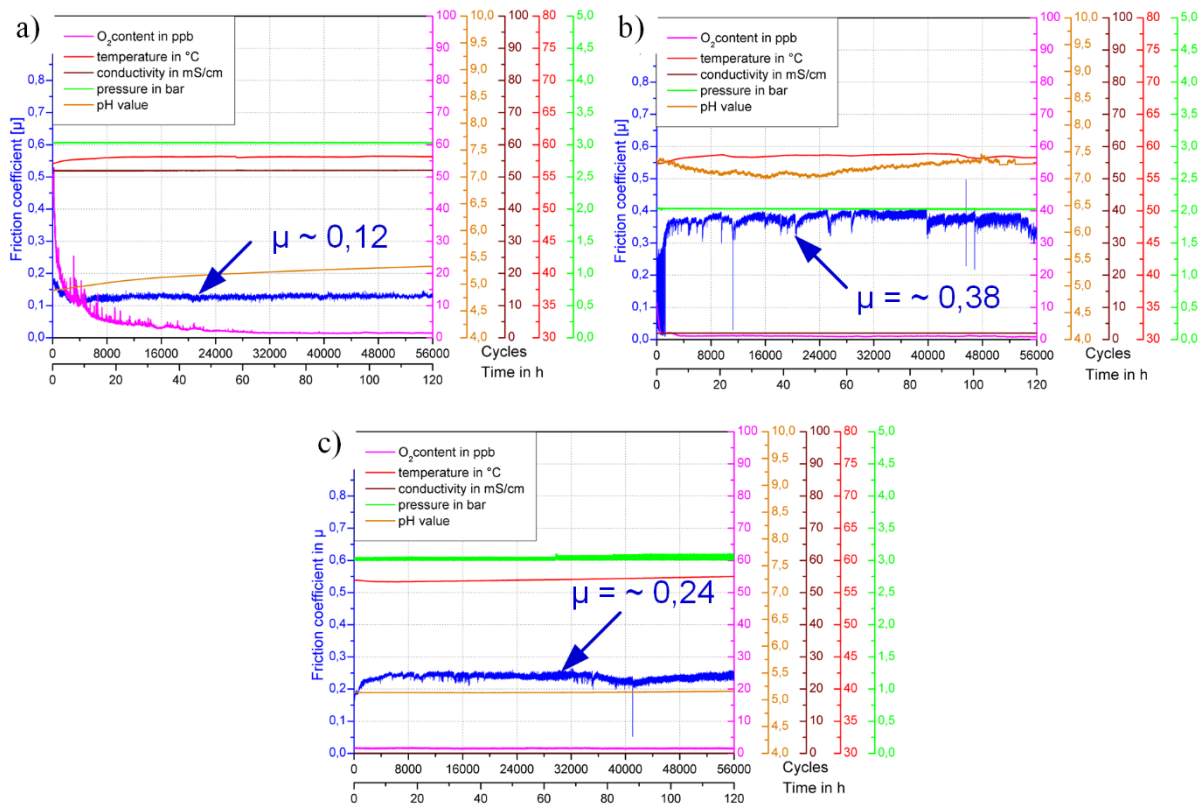


Abb. 6.4: Einfluss von NaCl auf den Reibkoeffizienten (bei J55(2**nor.*)):
 a) Gleitkorrosionsversuch mit CO₂ und NaCl, b) Gleitversuch mit N₂, c)
 Gleitkorrosionsversuch mit CO₂ ohne NaCl

Ohne NaCl ist der Reibkoeffizient um einen Faktor 2 höher. Durch die höhere Reibkraft wird der Bereich unterhalb der Gleitfläche stärker plastisch verformt. Abb. 6.5 bis Abb. 6.7 zeigt den Einfluss von NaCl auf die Verschleißfläche. Die Schlibbilder zeigen den Bereich unterhalb der Kontaktzone.

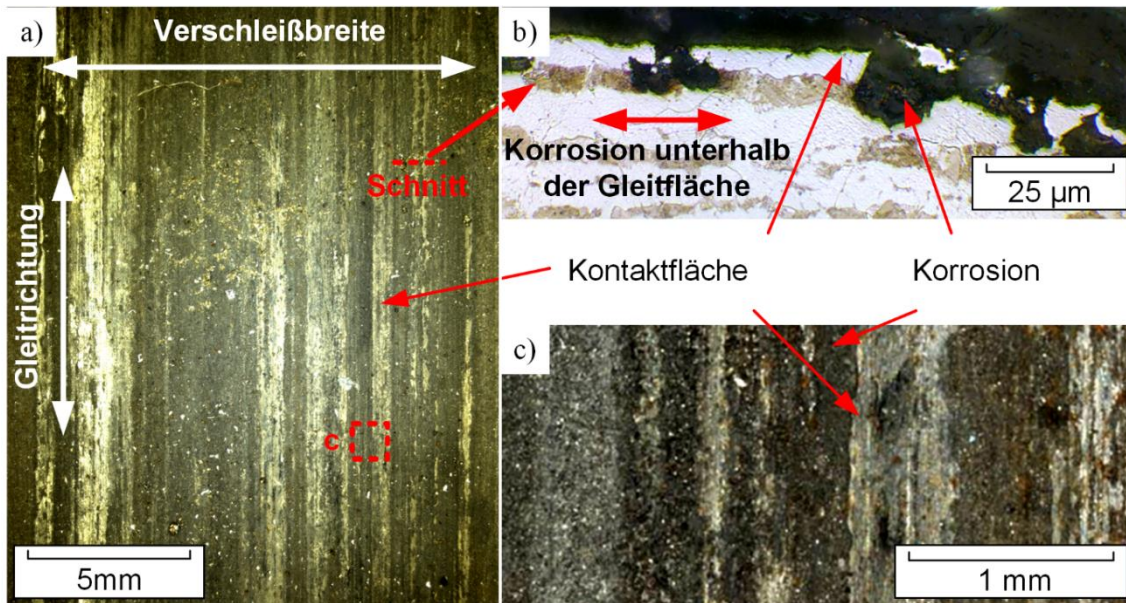


Abb. 6.5: Gleitkorrosionsversuch mit CO_2 und NaCl für J55(2*norm.): a) Oberflächenbild, b) Schliffbild, c) Detail der Oberfläche
(3 bar CO_2 – Partialdruck, 3 wt% NaCl , $T = 60^\circ\text{C}$, 120 h, 56000 Zyklen, $F_N = 500\text{ N}$)

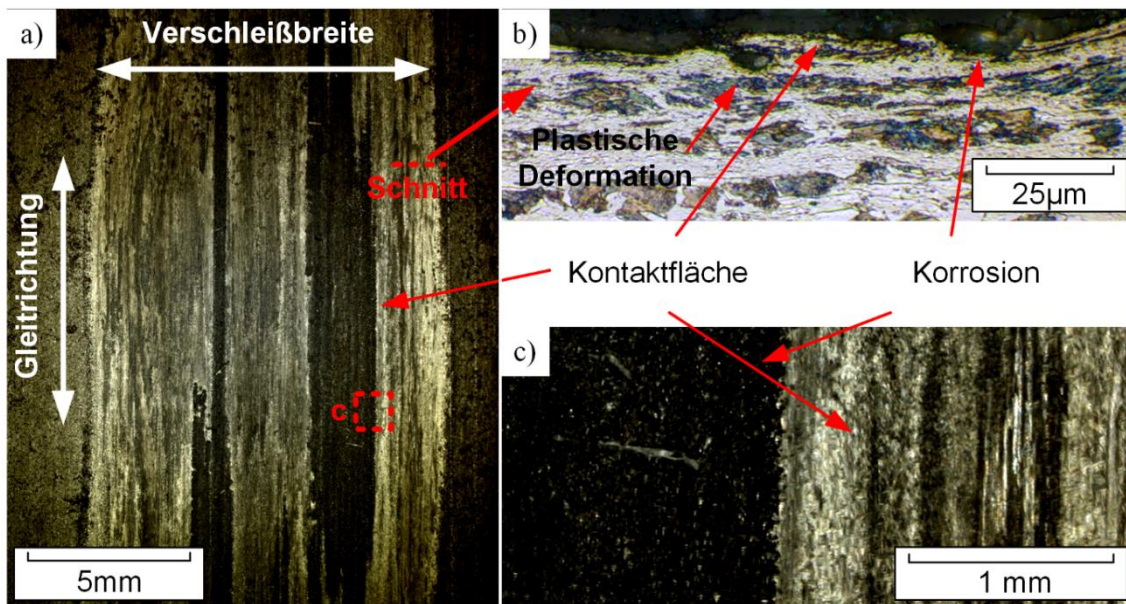


Abb. 6.6: Gleitkorrosionsversuch mit CO_2 ohne NaCl für J55(2*norm.): a) Oberflächenbild, b) Schliffbild, c) Detail der Oberfläche
(3 bar CO_2 – Partialdruck, $T = 60^\circ\text{C}$, 120 h, 56000 Zyklen, $F_N = 500\text{ N}$)

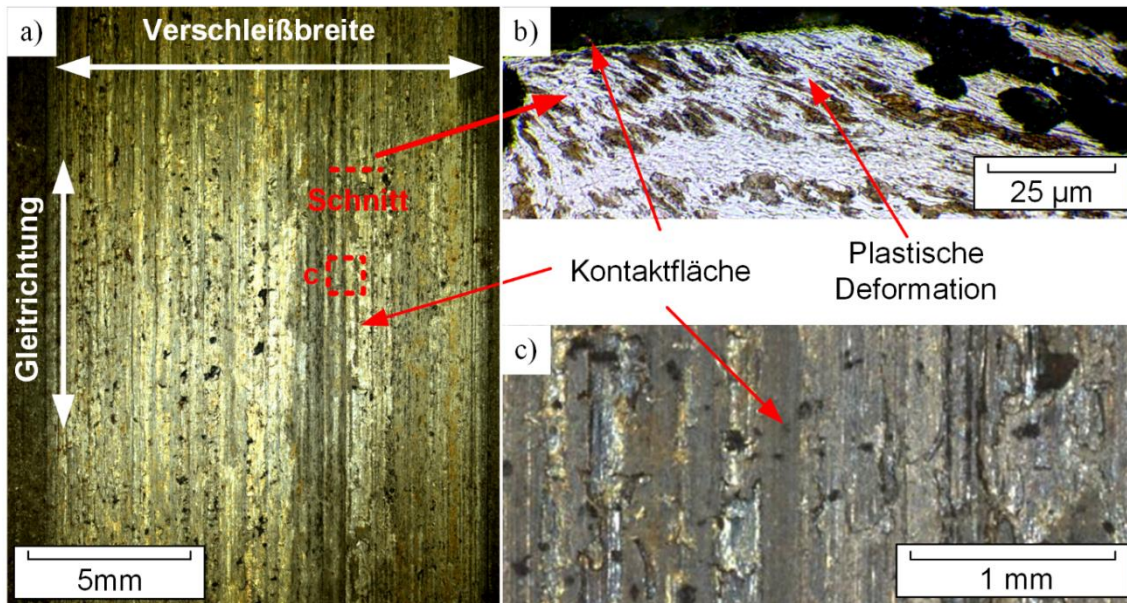


Abb. 6.7: Gleitversuch mit N_2 technisches Wasser für J55(2*norm.): a) Oberflächenbild, b) Schliffbild, c) Detail der Oberfläche
(3 bar N_2 – Partialdruck, $T = 60^\circ C$, 120 h, 56000 Zyklen, $F_N = 500 N$)

Bei Versuchen mit NaCl sind die geringsten plastischen Deformationen unter der Rohroberfläche sichtbar. Die Schliffbilder zeigen ein sehr homogenes Gefüge mit Ferrit- und Perlitkörnern. Nahe der Oberfläche kann man eine zeilige Struktur erkennen. Der Korrosionsangriff läuft unterhalb der Gleitfläche im Perlitband. Ohne NaCl zeigt sich großflächiger Korrosionsangriff (dunkle Bereiche), welcher tiefer ist. Neben der Gleitfläche ist kein Korrosionsangriff sichtbar. Diese Versuche zeigen einen höheren Masseverlust, wegen der tieferen und größeren Korrosionsbereiche und dem höheren mechanischen Verschleiß. Tabelle 6.1 zeigt den Massenverlust der unterschiedlichen Versuche.

Tabelle 6.1: Einfluss von NaCl auf den Massenverlust am Rohr

Massenverlust J55 (2*norm.)	
Gleitkorrosionsversuch mit CO_2 und NaCl	5.0 ± 0.5 g (8 Proben)
Gleitkorrosionsversuch mit CO_2	7.7 ± 1.1 g (3 Proben)
Gleitversuch mit N_2	3.2 ± 1.0 g (6 Proben)

6.3. Einfluss des Korrosionsangriffs auf den Gesamtmassenverlust

Die Korrosionsversuche zeigen, dass der Cr – Gehalt einen hohen Einfluss auf die Korrosionseigenschaften hat. Bei den Gleitversuchen zeigt die Härte der Werkstoffe einen hohen Einfluss auf die Gleiteigenschaften. Beide Werte von diesen Tests zeigen einen hohen Einfluss auf die Gleitkorrosionsergebnisse. Tabelle 6.2 stellt die Ergebnisse aller getesteten Werkstoffe in allen unterschiedlichen Versuchsmethoden gegenüber. Abb. 6.8 veranschaulicht die Einflüsse der Härte und Korrosionsrate auf die Gleit- und Gleitkorrosionseigenschaften auf Basis der Tabelle 6.2.

Tabelle 6.2: Korrosionsraten und Massenverlust bei S- und SC-Tests

	Werkstofftypen	Härte in HV1	Korngröße (Mitte) in μm	Ferritgehalt (Mitte) in %	C - Gehalt in wt%	Cr - Gehalt in wt%	Gleitverschleiß (Masseverlust) in g	Gleitkorrosiver Masseverlust in g
Ferritisch / perlitische Stähle	J55(AR)	212 ± 8	~ 4,4	~ 37	0,31	0,39	3,1 ± 0,8	5,4 ± 0,6
	J55(2*nor.)	205 ± 6	~ 3,6	~ 35	0,31	0,39	3,2 ± 1,0	5,0 ± 0,5
	H40(2*nor.)	175 ± 7	~ 6,3	~ 37	0,31	0,39	3,8 ± 0,6	7,9 ± 0,9
	30Cr1(AR)	220 ± 10	~ 4,2	~ 46	0,30	0,25	3,0 ± 0,5	6,2 ± 0,5
	40MnCr42(AR)	185 ± 12	~ 4,6	~ 30	0,40	0,50	3,4 ± 0,6	4,3 ± 0,2
	40Cr4(AR)	240 ± 9	~ 4,4	~ 31	0,38	1,00	2,8 ± 0,4	3,8 ± 0,4
Perlitische Stähle	60Mn7(AR)	300 ± 12	~ 6,8	~ 2	0,64	0,07	1,3 ± 0,2	5,0 ± 0,4
Martensitische Stähle	L80(Q/T)	245 ± 7			0,31	0,39	3,0 ± 0,6	3,3 ± 0,8
	P110(Q/T)	317 ± 7			0,31	0,39	2,4 ± 0,5	2,8 ± 0,5
	X11CrMo5(AR)	420 ± 18			0,11	5,00	2,0 ± 0,3	2,7 ± 0,4

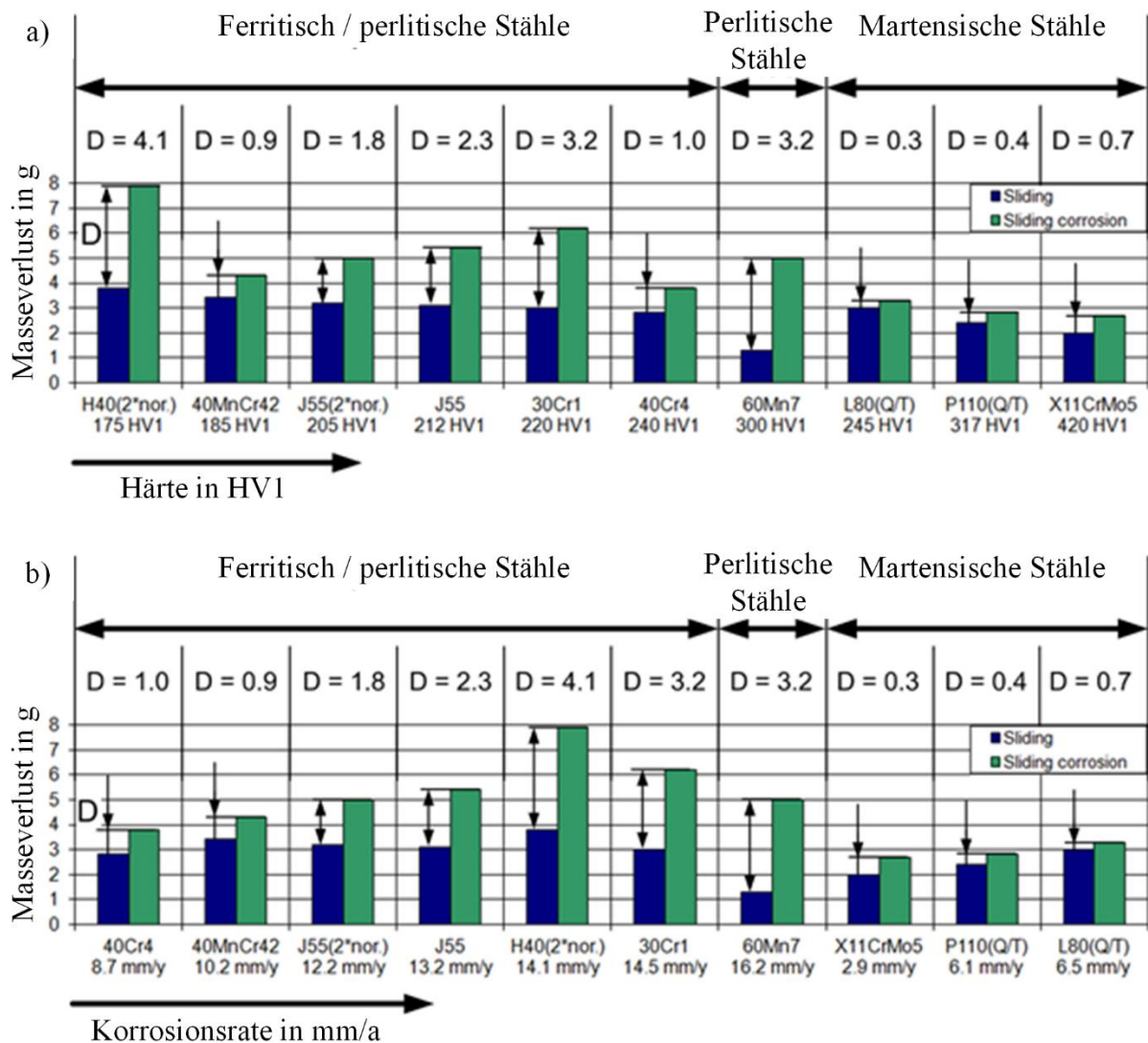


Abb. 6.8: Massenverlust als Funktion der Härte (a) und Korrosionsrate (b) bei Gleit- und Gleitkorrosionsversuchen

Das Diagramm Abb. 6.8 a zeigt, dass die Gleitversuche für ferritisch / perlitische und martensitische Stähle von der Härte abhängig sind (blaue Balken). Die martensitischen Stähle zeigen ein besseres Gleitverhalten als die ferritisch / perlitischen Stähle. Der perlitische Stahl zeigt das beste Gleitverhalten, wegen der Lamellenstruktur von Ferrit und Zementit.

D ist die Differenz des Masseverlustes zwischen Gleitkorrosions- und Gleitversuchen ($D = m_{SC} - m_S$). Hier ist ersichtlich, dass die martensitischen Stähle die kleinste Differenz D zeigen. Das Diagramm Abb. 6.8 b zeigt, die Abhängigkeit von D von der Korrosionsrate. Hier ist eine Korrelation zwischen Korrosionsrate und D ersichtlich. Wird die Korrosionsrate kleiner, wird auch D kleiner. Beim den ferritisch / perlitischen und perlitischen Stählen ist der positive Einfluss des Cr – Gehalts auf die Korrosionsrate und somit auf den Masseverlust ersichtlich. Nur die Qualität H40 (2*nor.) zeigt diesen Effekt nicht, weil dieser Werkstoff die größte Korngröße und die am deutlichsten ausgeprägte Zeilenstruktur aufweist. Über 0,5 wt% Cr – Gehalt ist die Masseverlustdifferenz zwischen Gleit- und Gleitkorrosion kleiner 1 g. Martensitische Stähle weisen ebenfalls eine Relation zwischen Masseverlust bei Gleitkorrosion und der Korrosionsrate auf.

Vor und nach den Versuchen wurden Härteprofile in die Tiefe mit $HV_{0,05}$ gemessen. Abb. 6.9 zeigt eine Übersicht wie die Messungen durchgeführt wurden.

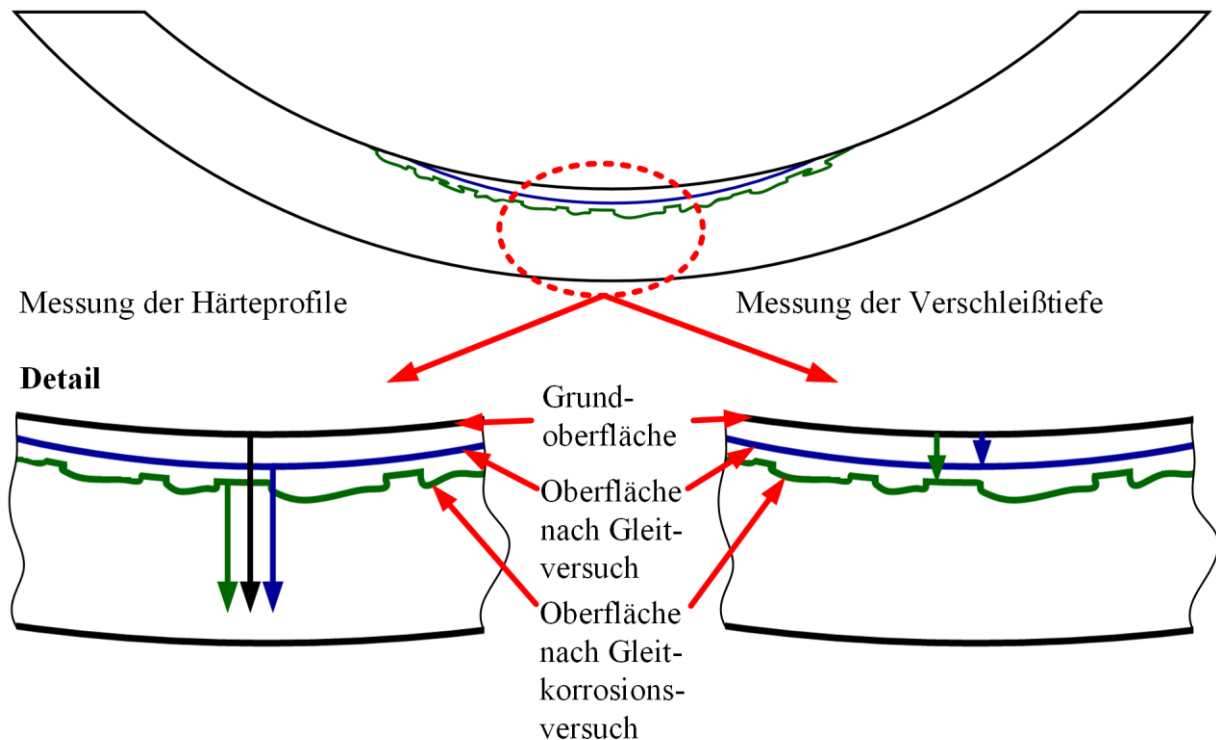


Abb. 6.9: Übersicht zur Lage des Rohrverschleißes und zur Lage der Härteprofile
(Hinweis: Die Differenz zwischen blauer und grüner Linie wird in weiterer Folge als Oberflächentiefenunterschied bezeichnet)

Die Abb. 6.10 und Abb. 6.11 zeigen die Härteprofile aller Werkstoffe. In den Diagrammen sind die Entkohlungszone, Verschleißtiefe, Ver- und Entfestigung dargestellt. Der Vergleich von D (Masseverlustdifferenz zwischen Gleit- und Gleitkorrosionsversuchen) mit der Verschleißtiefe zwischen Gleit- und Gleitkorrosionsversuchen zeigt eine deutliche Korrelation. Die Oberflächendifferenz ist kleiner als die Masseverlustdifferenz, weil die Tiefe der Korrosionslöcher nicht berücksichtigt ist.

Bei den Gleitversuchen ist unterhalb der Kontaktfläche eine Verfestigung und somit eine Gefügedeformation feststellbar. Die Tiefe der Verfestigung ist von der Härte des Werkstoffes abhängig. Eine geringere Härte des Werkstoffes verursacht eine tiefere Zone der Verfestigung.

Bei Gleitkorrosionsversuchen zeigt sich infolge des Korrosionsangriffs eine Entfestigung. Bei höherer Korrosionsrate wird die Entfestigung in einer tieferen Zone feststellbar.

Ferritisch / perlitische Werkstoffe mit 0,5 wt% Cr – Gehalt oder mehr zeigen keine Oberflächentiefenunterschiede. Die besten Eigenschaften für beide Versuchsvarianten zeigt 40Cr4 (AR).

Der perlitische Werkstoff zeigt von allen untersuchten Werkstoffen den größten Unterschied zwischen Gleit- und Gleitkorrosionsversuch. Auch die Tiefe der Entfestigung bei Korrosionsangriff ist sehr hoch. 60Mn7 (AR) zeigt die besten Gleiteigenschaften.

Die martensitischen Werkstoffe zeigen nicht wirklich einen Oberflächentiefenunterschied. Die Ent- und Verfestigung ist sehr viel geringer als bei ferritisch / perlischen Werkstoffen.

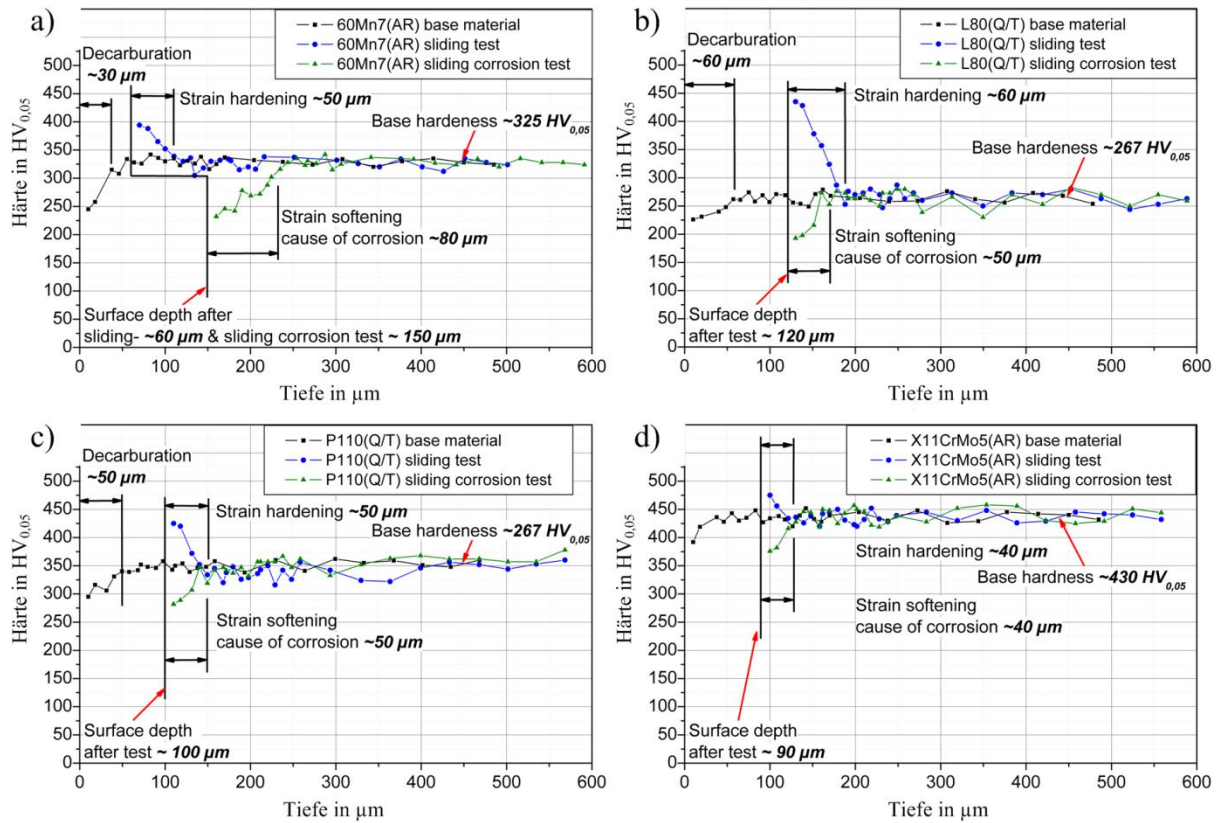


Abb. 6.10: Vickers Härteprofil vom perlitischen Stahl und martensitischen Stahl, beginnend von der inneren Rohroberfläche aus: a) 60Mn7 (AR), b) L80 (Q/T), c) P110 (Q/T), d) X11CrMo5 (AR)

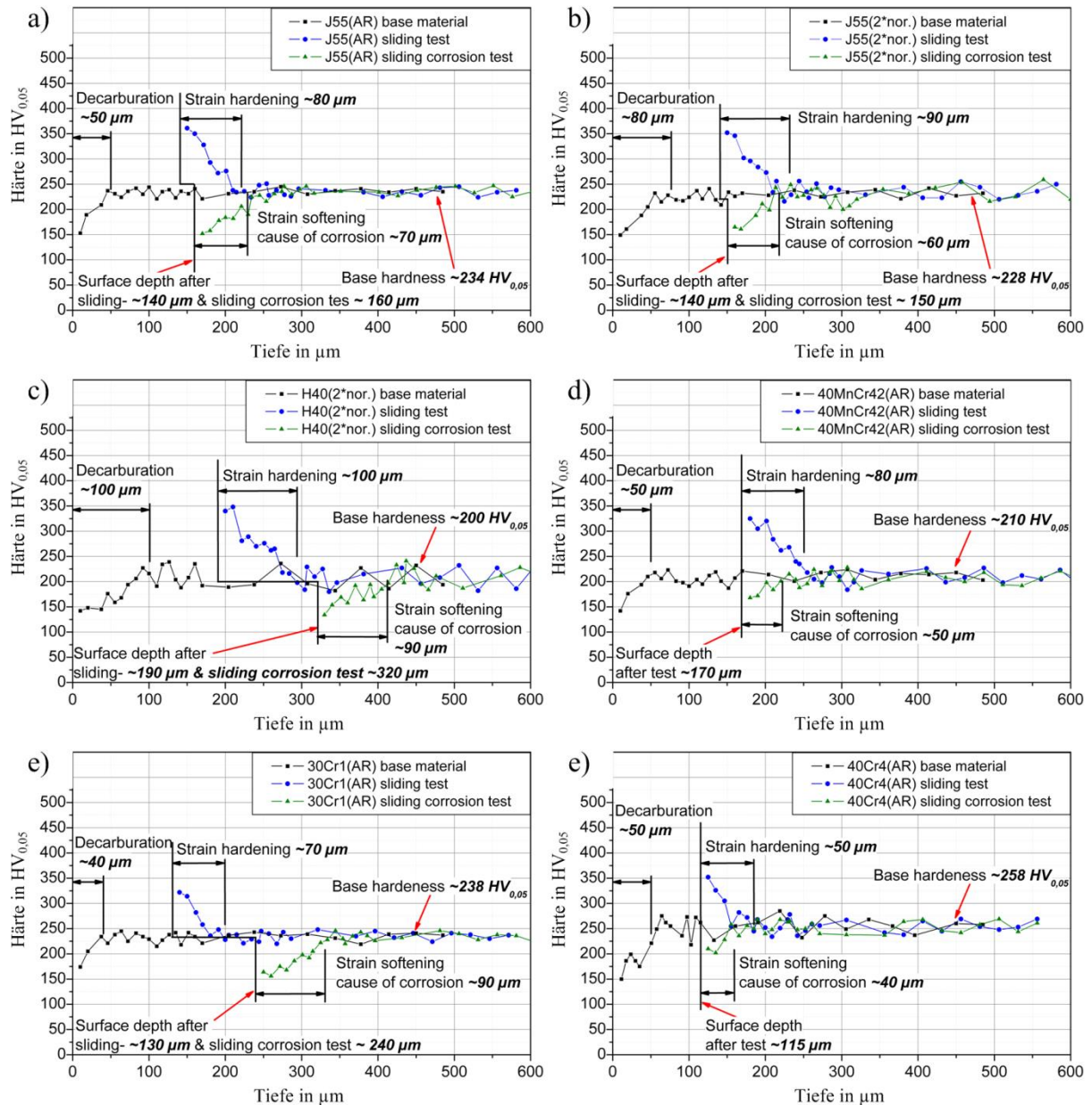


Abb. 6.11: Vickers Härteprofil vom ferritisch/perlitischen Stahl, beginnend von der inneren Rohroberfläche aus: a) J55 (AR), b) J55 (2**nor.*), c) H40 (2**nor.*), d) 40MnCr4 (AR), e) 30Cr1 (AR), f) 40Cr4

7. Ableitung eines Schadensmodells

Auf Basis der erzielten Erkenntnisse zu den unterschiedlichen Werkstoffen wurde für Gleit- und Gleitkorrosion ein Schadensmodell generiert. In Abb. 7.1 ist das Schadensmodell visuell dargestellt.

Durch den Gleitvorgang des Muffensegmentes am Rohrsegment verursacht das Muffensegment an den beiden Enden, direkt an der Oberfläche eine Zug- oder Druckspannung, abhängig von der Gleitrichtung und des Reibungszustandes (Abb. 7.1 d). Bei reinem Gleitversuchen tritt ein Reibkoeffizient von $\mu \sim 0,32$ bis $0,40$ auf, wodurch eine höhere Zug- und Druckspannung verursacht wird. Durch die von Gleiten verursachte Oberflächenzerrüttung (plastische Verformung, Fressen, Riefenbildung), die erhöhten Zugspannung am Kontaktübergang und die erhöhten von Mises Vergleichsspannungen (Abb. 7.1 d, e) bewirken eine Rissinitiierung an der Oberfläche und ein Risswachstum in das Werkstoffinnere des Rohrsegments (Abb. 7.1 a, b, c). Dies führt zu Verschleiß an der Gleitfläche. Die plastische Gefügedeformation bewirkt eine Verfestigung der oberflächennahen Bereiche des Werkstoffes (siehe Härteverläufe Abb. 6.10, Abb. 6.11 und Abb. 7.1 a, b).

Durch den Gleitvorgang unter korrosiven Umgebungsbedingungen treten zwei gegenseitig wechselwirkende Schädigungsmechanismen zugleich auf. Auf der Gleitoberfläche sind Risse sichtbar (Abb. 7.1 h), die einerseits durch lokale Korrosion und andererseits durch die Oberflächenspannungen entstehen. Durch den geringeren Reibkoeffizient ($\mu \sim 0,12$ bis $0,20$) sind auch die Oberflächenspannungen um zirka 60 % kleiner. Durch die Oberflächenzugspannung gibt es immer ein Rissöffnen, wodurch das korrosive Medium in den Riss eindringen kann (Abb. 7.1 i). Dieser Effekt ermöglicht das Ausbreiten der Korrosion unterhalb der Oberfläche (Abb. 7.1 f, g). Mit fortschreitender Korrosion entstehen viele Hohlräume mit dünnen tragenden metallischen Stegen wo der Gleitkontakt stattfindet (Abb. 7.1 f, g). Werden die tragenden metallischen Stege zu dünn, dann können diese der Kontaktpressung nicht entgegenwirken und die Gleitflächen brechen zusammen. Mit Fortdauer verändert sich die Gleitoberfläche durch die wirkende Pressung und von Mises Vergleichsspannung, die einen maximalen Wert in einer Tiefe von $z = 40 \mu\text{m}$ besitzt (Abb. 7.1 e).

An Stellen wo kein Gleitkontakt vorhanden ist, wirkt ausschließlich die Korrosion (Abb. 7.1 g, h). Der korrosive Angriff ist dem Gleitverschleiß vauseilend und verursacht den höheren Masseverlust gegenüber reinem Gleitverschleiß. Die Korrosionsflächen befinden sich typischerweise weiter im Werkstoffinneren.

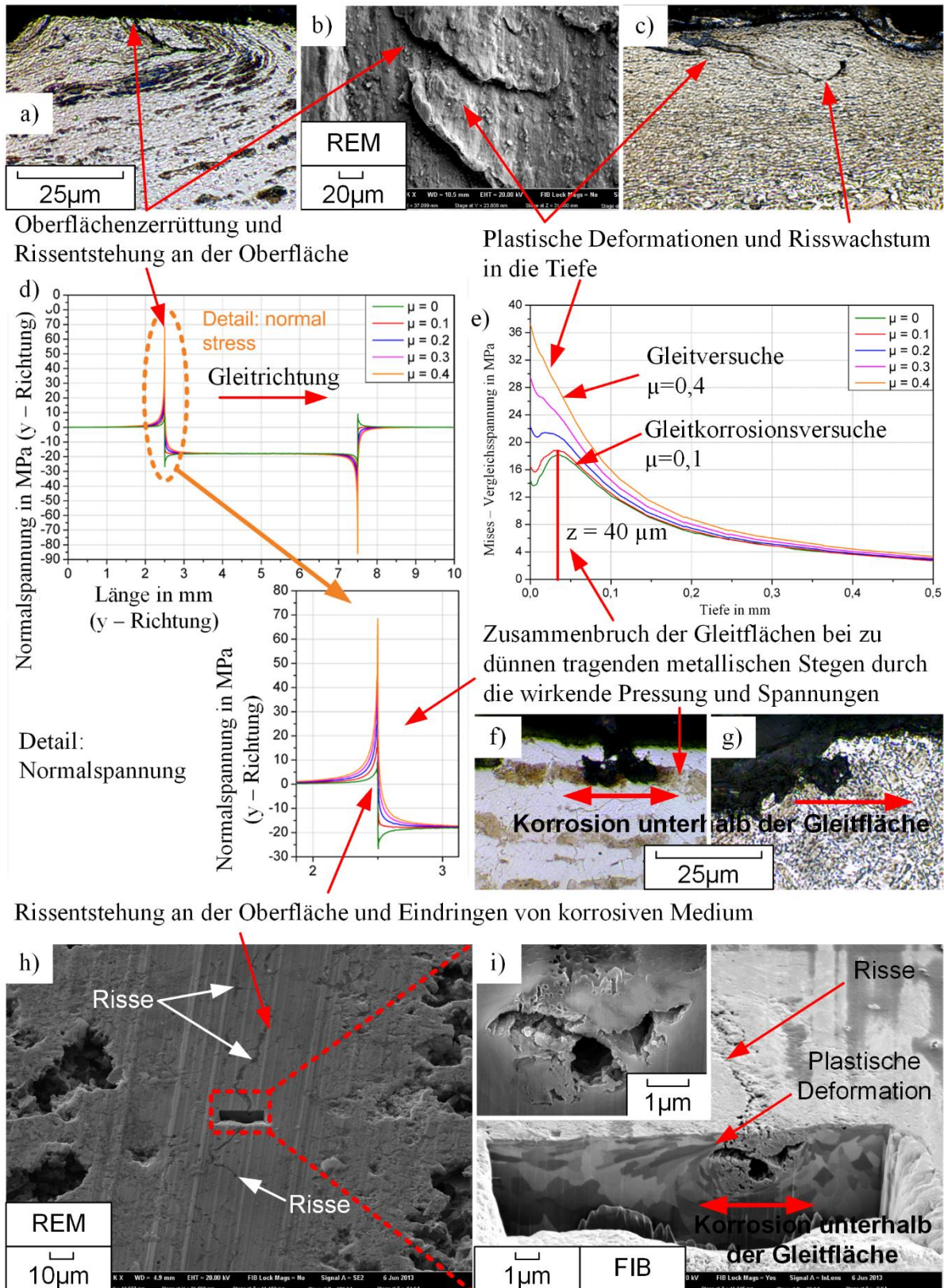


Abb. 7.1: Schadensmodell für Gleitversuch (oben) und Gleitkorrosionsversuch (unten):
 a) Schliffbild von Gleitversuchen (Ferrit-Perlit), b) Schliffbild von Gleitversuch (Martensit),
 c) REM Oberflächenbild, d) Normalspannung an der Oberfläche, e) von Mises Vergleichsspannung für unterschiedliche Reibkoeffizienten, f) Schliffbild von Gleitkorrosionsversuch (Ferrit-Perlit), g) Schliffbild von Gleitkorrosionsversuch (Martensit), h) REM Oberflächenbild, i) Tiefenrisse mit Korrosion

8. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist die Analyse und ganzheitliche Betrachtung der tribokorrosiven Eigenschaften der untersuchten Stähle mittels Korrosions-, Gleit- und Gleitkorrosionsversuchen. Dafür wurden Rohre mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und Gefügestruktur nach unterschiedlicher Wärmebehandlung herangezogen. Insgesamt wurden 10 unterschiedliche Rohrwerkstoffe auf Basis der Anwendungen im Ölfeld ausgewählt.

- 6 ferritisch / perlitische Werkstoffe
- 1 perlitischer Werkstoff
- 3 martensitische Werkstoffe

Diese wurden anhand von den 3 folgenden Versuchsverfahren charakterisiert:

- Korrosionsversuch
- Gleitversuch
- Gleitkorrosionsversuch

Für die industrielle Anwendung ist die Übertragung der wissenschaftlichen Ergebnisse auf das Realsystem von zentraler Bedeutung. Die gewählten Parameter bei den Gleitkorrosionsversuchen stellen Extremwerte aus der Realanwendung dar. Im realen Ölfeld ist der NaCl – Gehalt überwiegend geringer, die geförderte Flüssigkeit beinhaltet zusätzlich Rohöl, welches vor Korrosion schützt und zusätzlich schmierend wirkt. Um die Korrosionsergebnisse mit den Gleit- und gleitkorrosiven Ergebnissen zusammenzuführen und mit realen Erfahrungswerten vergleichen zu können, müssen die Masseverluste von g in mm/a umgerechnet werden.

Eine Übersicht über die Ergebnisse für Korrosion (3 bar & Strömung), Gleiten, und Gleitkorrosion ist in Abb. 8.1 dargestellt. Um die Ergebnisse gegenüberstellen zu können, wurden diese für Gleiten und Gleitkorrosion (Massenverlust in g) auf mm/a umgerechnet. Die Wertetabelle aller Ergebnisse ist in Tab. 10.1 ersichtlich.

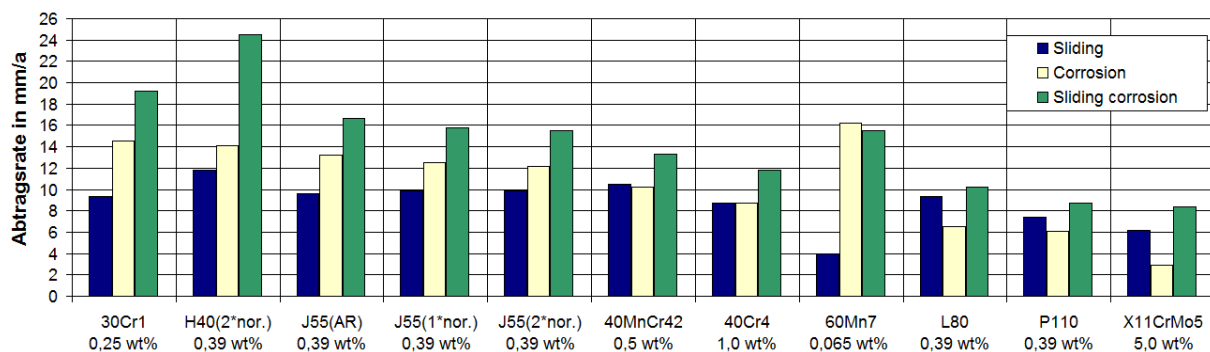


Abb. 8.1: Zusammenfassung der Ergebnisse für Korrosion (3 bar & Strömung), Gleiten, und Gleitkorrosion in mm/a

Bei den **Korrosionsversuchen** zeigen ferritisch / perlitische Stähle eine höhere Korrosionsrate als martensitische Stähle. Die höchste Korrosionsrate zeigt der perlitischer Stahl 60Mn7 auf Grund der Korngrenzenkorrosion und des geringen Cr – Gehalts. Der Cr – Gehalt hat den höchsten Einfluss auf die Korrosionsrate. Wenn der Cr – Gehalt steigt, fällt die Korrosionsrate. Der Druck und die Flüssigkeitsströmung haben ebenso einen Einfluss auf die Korrosionsrate. Diese steigt mit höherem Druck; mit Flüssigkeitsströmung steigt diese signifikant.

Die Härte hat den maßgeblichen Einfluss bei den **Gleitversuchen**. Daher zeigen martensitische Stähle bessere Gleiteigenschaften als ferritisch/perlitische Stähle. Die besten Gleiteigenschaften zeigen perlitische Stähle, infolge der feinen Lamellenstruktur der Perlitkörner, die sich leichter plastisch an die Gleitbewegung anpassen können.

Für **Gleitkorrosionsversuche** sind die Härte, Cr – Gehalt, Korngröße und Gefügestruktur (z.B. ferritisch / perlitisch, martensitisch) die Haupteinflussparameter. Bei den ferritisch / perlitischen Werkstoffen zeigt der Werkstoff 40Cr4 das beste gleitkorrosive Verhalten, während dies bei den martensitischen Stählen X11CrMo5 ist.

Vergleicht man die Korrosions- und Gleitergebnisse zeigen ferritisch / perlitische und perlitische Stähle eine höhere Korrosionsrate als Gleitabtragsrate im Gegensatz zu den martensitischen Stählen. Das Addieren der Korrosionsrate mit der Gleitabtragsrate ergibt höhere Werte als in den gleitkorrosiven Versuchen ermittelten Ergebnissen und ist daher nicht erlaubt. Dies kann begründet werden, dass durch den höheren Reibkoeffizient im reinen Gleitkontakt die Gleitabtragsrate überschätzt wird. Ebenfalls wird durch den Gleitkontakt der korrosive Angriff beeinflusst, was nicht so weiteres abgeschätzt werden kann.

9. Literaturverzeichnis

- [Che11] T. Chen, L. Xu, W. Chang, L. Zhang, Study on Factory Affecting Low Cr Alloy Steels in a CO₂ Corrosion System, in: Corrosion 2011, 13.-17.3.2011, Houston, TX, NACE, p. 11074.
- [Coy65] H.E. McCoy, Type 304 Stainless steels vs. flowing CO₂ at atmospheric pressure and 1100-1800°F, Corrosion Science 21(1965) 84-94
- [Dah93] W. Dahl, Eigenschaften und Anwendungen von Stählen, Verlag der Augustinus Buchhandlung, Band 1 und 2, Aachen, 1993 Kapitel 6, 12
- [Day95] E. Dayalan, G. Vani, J.R. Shadley, S.A. Shirazi, E.F. Rybicki, Modeling CO₂ Corrosion of Carbon Steels in Pipe Flow, in: Corrosion 1995, 26.-31.3.1995, Houston, TX, NACE, p. 118.
- [Day98] E. Dayalan, F.D. Moraes, J.R. Shadley, S.A. Shirazi, E.F. Rybicki, CO₂ Corrosion Prediction in Pipe Flow under FeCO₃ Scale-Forming Conditions, in: Corrosion 1998, 22.-27.03.1998, San Diego, CA, NACE, p. 51.
- [Dav00] J.R. Davis, Corrosion: Understanding the Basics, ASM International, Ohio, 2000, ISBN: 0-87170-641-5
- [Dug94] A. Dugstad, L. Lunde, S. Nestic, Control of internal corrosion in multi-phase oil and gas pipelines; in: Prevention of Pipeline Corrosion Conference 1994, 17.-20.10.1994, Houston, TX
- [Dug01] A. Dugstad, H. Hemmer, M. Seiersten, Effect of Steel Microstructure on Corrosion Rate and Protective Iron Carbonate Film Formation, Corrosion Science 57 (2001) 369.
- [Efr98] K.D. Efrid, Disturbed Flow and Flow Accelerated Corrosion in Oil and Gas Production, Journal of Energy Resources Technology 120 (1998) 72-77.
- [Efr11] K.D. Efrid, Flow Effects on Corrosion, in: Uhlig's Corrosion Handbook, Wiley Verlag, 2011: pp. 203-214.
- [Eng86] D. Engels, Einflussgrößen der Lokalkorrosion von Stahl in CO₂ - haltigen Medien, Dissertation, RWTH Aachen, 1986.
- [Fan06] H. Fang, S. Nestic, B. Brown, General CO₂ Corrosion in High Salinity Brines, in: Corrosion 2006, 12.-16.03.2006, San Diego, CA, NACE, p. 06372.
- [Fey06] J. Feyerl, Erosionskorrosion in Öl- und Gasfördersystemen, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2006.
- [Fid11] M. Fidaleo, M. Moresi, Electrodialytic Desalting of Model Concentrated NaCl Brines as such or enriched with a Non-electrolyte Osmotic Component, Journal of Membrane Science 367 (2011) 220-232.
- [Geo04] K. George, S. Wang, S. Nestic, K.D. Waard, High Pressure CO₂ Corrosion Electrochemistry and the Effect of Acetic Acid, in: Corrosion 2004, 28.03-01.04.2004, New Orleans, LU, NACE, p. 4375.
- [Gig80] C.S. Giggins and F.S. Petit: Corrosion of metals and alloys in mixed gas environments at elevated temperatures. in: Oxidation of Metals, 14, Nr. 5, 1980
- [Gul00] E. Gulbrandsen, R. Nyborg, T. Loland, K. Nisancioglu, Effect of Steel Microstructure and Composition on Inhibition of CO₂ Corrosion, in: Corrosion 2000, 26.-31.03.2000, Orlando, FL, NACE, p. 00023
- [Gun10] Y. Gunaltun, U. Kaewpradap, M. Singer, S. Nestic, S. Punpruk, M. Thammachart, Progress in the prediction of top of the line corrosion and challenges to predict corrosion rates measured in gas Pipelines, 2010, NACE, ISBN: 10093 2010 CP
- [HaC11] J. Han, J.W. Carey, J. Zhang, A Coupled Electrochemical – Geochemical Model of Corrosion for Mild Steel in High-Pressure CO₂ – Saline Environments, International Journal of Greenhouse Gas Control 5 (2011) 777-787.
- [HaZ11] J. Han, J. Zhang, J.W. Carey, Effect of Bicarbonate on Corrosion of Carbon Steel in CO₂ Saturated Brines, International Journal of Greenhouse Gas Control 5 (2011) 1680-1683.

- [HuZ11] L. Hu, L. Zhang, W. Chang, L. Minxu, L. Xu, Compare the Corrosion Resistance of 3 % Cr Steel with API X 65 Pipeline steel in CO₂ Corrosion Environment, in: Corrosion 2011, 13.-17.03.2011, Houston, TX, Nace, p. 11073.
- [Lan11] D. Landolt, St. Mischler, Tribocorrosion of passive metals and coatings, Woodhead Publishing in Materials, Cambridge 2011, ISBN 978-1-84569-966-6
- [Lop03] D.A. López, T. Pérez, S.N. Simison, The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steels in in CO₂ corrosion. A state-of-the-art appraisal, Materials and Design 24 (2003) 561-575
- [Jav03] P.H. Javora, M. Ke, R.F. Stevens, S.L. Berry, The Chemistry of Formate Brines at Downhole Conditions, in: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry 2003, 05.-07.02.2003, Houston, TX, Society of Petroleum Engineers, p. 80211
- [Kae90] H. Kaesche, Die Korrosion der Metalle, Springer; Auflage: 3, Berlin Heidelberg, ISBN: 978-3-642-64774-1
- [Ker97] M.B. Kermani, L. M. Smith, The Mechanism of CO₂ Corrosion, in: A.D. Mercer (Ed.) 1997, London, A Working Party Report on CO₂ Corrosion Control in Oil and Gas Production: Design Considerations (EFC 23), The Institute of Materials, pp. 4-5
- [Ker03] M.B. Kermani, A. Morshed, Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production - A Compendium, Corrosion Science and Engineering 59 (2003) 659-683
- [Moh11] M.F. Mohamed, A.M. Nor, M.F. Suhor, M. Singer, Y.S. Choi, S. Nescic, Water Chemistry for Corrosion Prediction in High Pressure CO₂ Environments, in: Corrosion 2011, 13.-17.03.2011, Houston, TX, Nace, p 11375
- [Mon07] B.J. Moniz, Metallurgy, 4th ed., American Technical Publisher, Inc, Homewood, IL, 2007.
- [Mor61] J. Morlet, Contribution a l'étude de l'action corrosive du gaz de ville sur principaux metaux utilises dans la distribution en fonction de sa teneur en gaz carbonique, in: Congrès De l'Industrie Du Gaz 77 1961, Paris, Association Technique de l'Industrie du Gaz en France, p. 634-655.
- [NeL03] S. Nescic and K. L.-J. Lee, A Mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Iron Carbonate Films – Part 3: Film Growth Model, NACE Corrosion Vol. 59, 2003, No. 7; 616-628; Part III
- [NeN03] S. Nescic, M. Nordsveen, R. Nyborg, A. Stangeland, A Mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Iron Carbonate Films Part 2: A Numerical Experiment; Corrosion, Vol. 59, 2003, No.6, 489-497
- [Nes04] S. Nescic, S. Wang, J. Cai, Y. Xiao, Integrated CO₂ Corrosion - Multiphase Flow Model, in: SPE International Symposium on Oilfield Corrosion 2004, 28.05.2004, Aberdeen, SPE, p. 87555
- [Nes07] S. Nescic, Key Issues Related to Modelling of Internal Corrosion of Oil and Gas Pipelines – A Review, Corrosion Science 49 (2007) p. 4308-4338
- [Nes11] S. Nescic, Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel, in: R.W. Revie (Ed.) 2011, Uhlig's Corrosion Handbook, 3rd ed., A John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, p. 229-245
- [Nyb07] R. Nyborg, A. Dugstad, Top of line corrosion and water condensation rates in wet gas pipelines, in Corrosion 2007, 11.-15.03.2007, Nashville, TE, Nace, p. 07555
- [Roo05] E. Roos, Werkstoffkunde für Ingenieure, Springer; Auflage: 4, bearb. Aufl. 2011 (28. Oktober 2011), S 337-339, ISBN-13: 978-3642174636
- [Sar08] H. Sarmiento, D. Laverde, C. Vasquez, Evaluation of the Corrosion of UNS G10200 Steel in aerated Brines under Hydrodynamic conditions, Corrosion Science 50 (2008) 2718-2723
- [Sch84] G. Schmitt, Fundamental Aspects of CO₂ Corrosion, in: Corrosion 1984, Houston, TX, NACE, p. 10.
- [Sch96] W. Schatt, Einführung in die Werkstoffwissenschaft, 4. Auflage, Weinheim, Wiley-VCH, 1996

- [Sch06] G. Schmitt, M. Hörstemeier, Fundamental aspects of CO₂ Metal loss Corrosion - Part II: Influence of different Parameters on CO₂ Corrosion Mechanisms, in: Corrosion 2006, 12.-16.03.2016, San Diego, CA, NACE, p. 06112
- [Tay81] M. F. Taylor, The application of thermodynamics to the oxidation behavior of mild steels in carbon dioxide based atmospheres, Oxidation of Metals, 16, Nr. 1/2, 1981
- [Tho04] J.R. Thome, Two-Phase Flow Patterns, in: Engineering Data Book III 2004, Wolverine Tube, Inc, Lausanne, CH, pp. 1-34.
- [Tra12] A. Trausmuth: Oberflächenermüdung von nitrierten, einsatz- und durchgehärteten Werkstoffen, Dissertation Leoben Mai 2012
- [Tra15] A. Trausmuth, M. Rodriguez Ripoll, G. Zehethofer, T. Vogl, E. Badisch: Impact of corrosion on sliding wear properties of lowalloyed carbon steel, Wear 328–329 (2015), 338–347
- [Ued96] M. Ueda, A. Ikeda, Effect of Microstructure and Cr Content in Steel on CO₂ Corrosion, in: Corrosion 96, 24.-29.03.1996, Denver, CO, NACE, p. 13
- [Ued99] M. Ueda, H. Takabe, Effect of Environmental Factor and Microstructure on Morphology of Corrosion Products in CO₂ Environment, in: Corrosion 99, 25.-30.04.1999, San Antonio, TX, NACE, p. 13
- [Uhl85] H.H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, 1985.
- [Vid96] K. Videm, T. Perez, Surface Effects on the Electrochemistry of Iron and Carbon Steel Electrodes in Aqueous CO₂ Solutions, in: Corrosion 96, 24.-29.03.1996, Denver, CO, NACE, p. 1
- [Vog12] T.J. Vogl, ‘‘Untersuchung des Erosionskorrosionsverhaltens von Kohlenstoffstählen bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten in Anwesenheit von Inhibitoren’’, Leoben, Juni 2012
- [Yan08] L. Yang, Techniques for Corrosion Monitoring, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, 2008.
- [Yan11] W. Yan, S. Huang, E.H. Stenby, Measurement and modeling of CO₂ solubility in NaCl brine and CO₂-saturated NaCl brine density, International Journal of Greenhouse Gas Control 5 (2011) 1460-1477
- [Zha07] Z. Zhang, D. Hinkson, M. Singer, H. Wang, S. Nestic, A mechanistic model of top of line corrosion, in: Corrosion 2007, 11.-15.03.2007, Nashville, TE, NACE, p. 07556
- [God84] M. Godet, The third-body approach: A mechanical view of wear, Wear 100(1984)437–452
- [God91] M. Godet, Y. Berthier, J. Lancaster, L. Vincent, Wear modelling: Using fundamental understanding or practical experience, Wear 149 (1991) 325–340

10. Anhang

10.1. Verwendete Werkstoffe

Die Werkstoffe welche in den vorangehenden Kapiteln nicht detaillierter beschrieben wurden, sind nachfolgend dokumentiert.

Der **J55 (2**nor.*)** ist ein ferritisch / perlitischen Werkstoff. Auf Grund der nachträglichen Wärmebehandlung durch zweimaliges normalisieren ist die Entkohlungszone etwas stärker ausgeprägt. Jedoch ist das Gefüge homogener und die Korngrößen kleiner als bei J55 (AR).

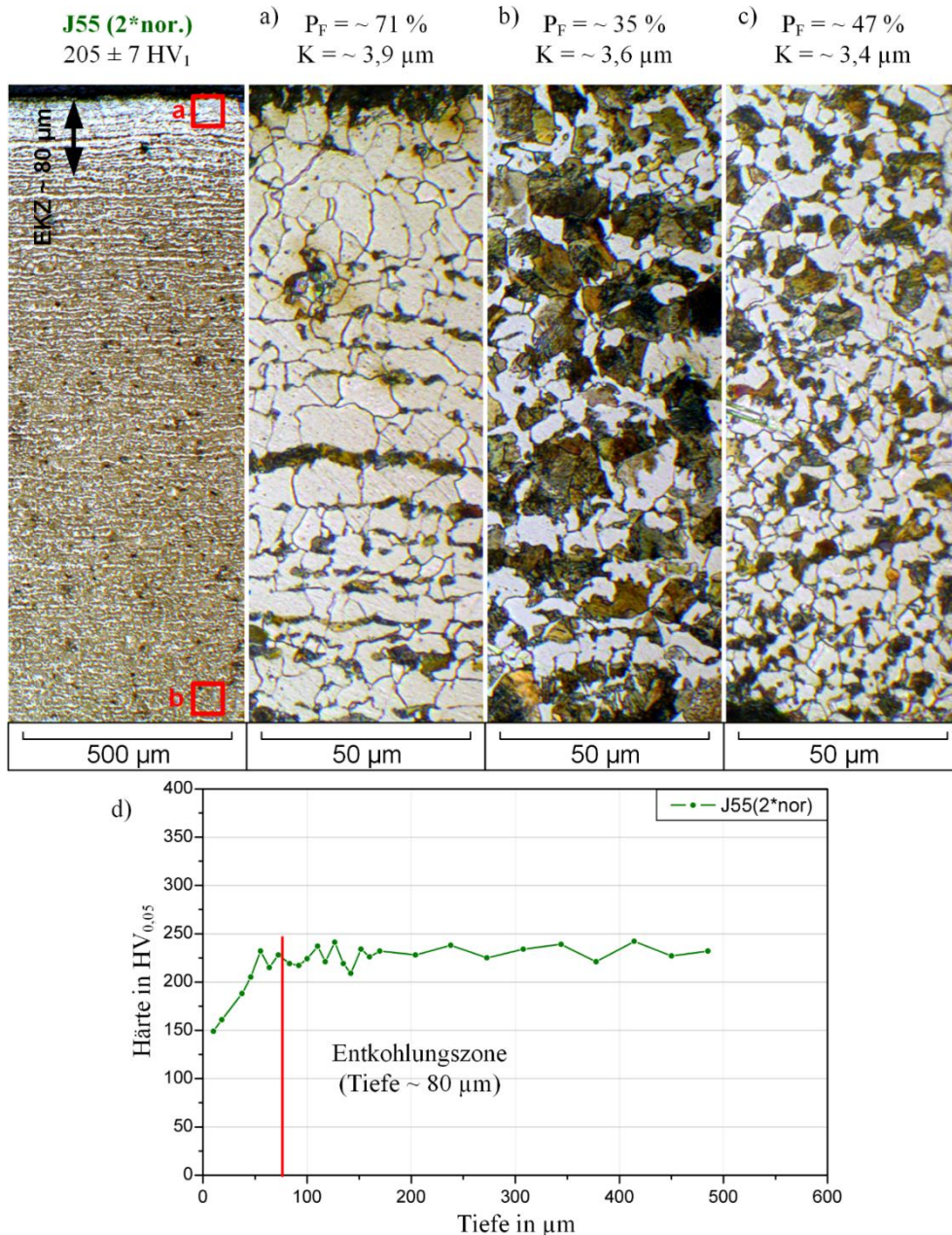


Abb. 10.1: Schliﬀbildübersicht von J55 (2**nor.*) (linkes Bild): a) Detail bei der Rohrinneenseite, b) Detail Rohrmittle, c) Detail bei der Rohraußenseite, d) Härteverlauf HV_{0,05} von der Rohrinneenseite zur Mitte

Der **H40 (2**nor.*)** hat ein ferritisch / perlitisches Gefüge der nach dem Walzprozess zweimal Normalisiert und anschließend im Ofen abgekühlt wird. Dadurch wird die Härte stark reduziert. Ebenfalls werden größere Korngrößen erzeugt die in der Korrosion nachteilig sein können.

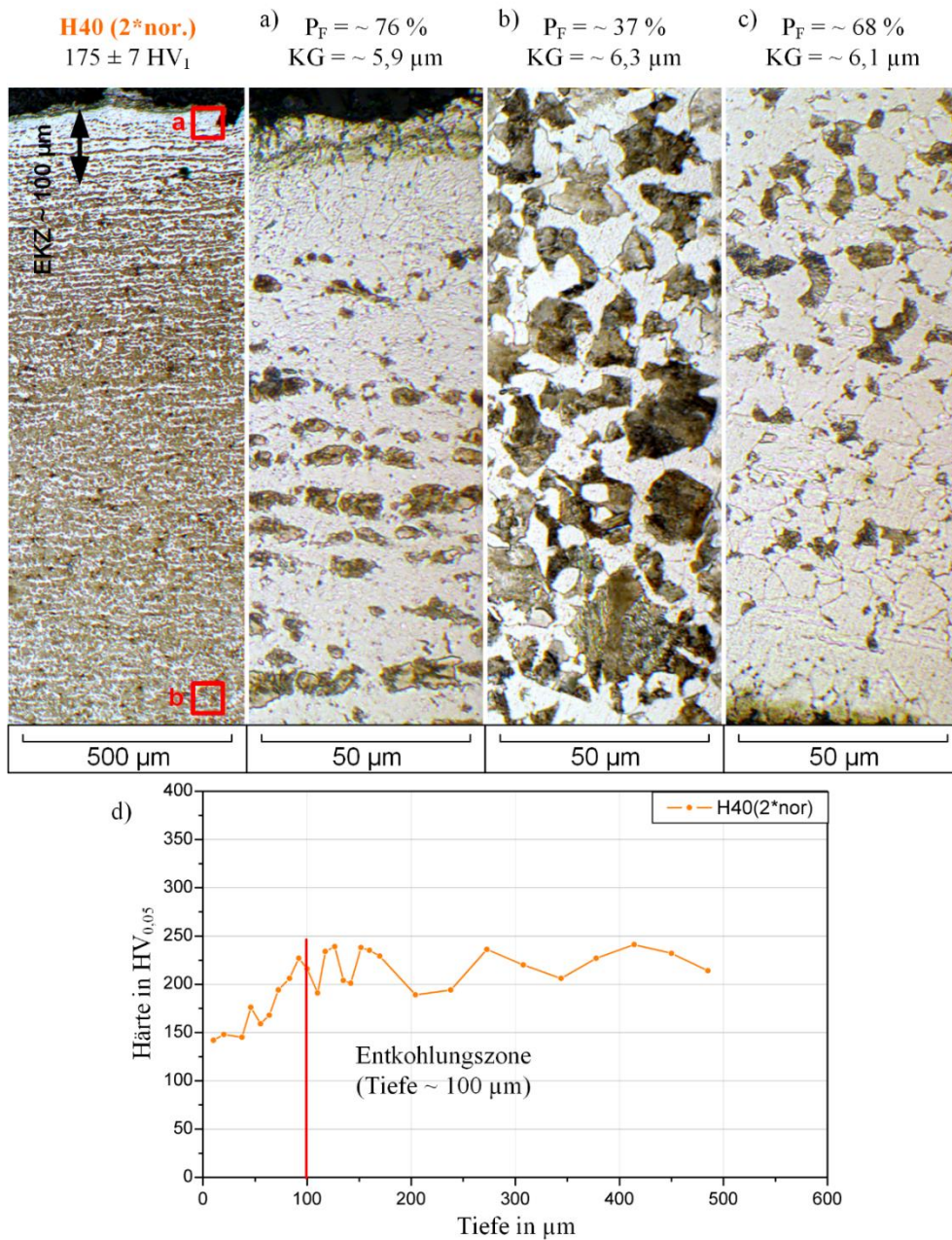


Abb. 10.2: Schliiffbildübersicht von H40 (2**nor.*) (linkes Bild): a) Detail bei der Rohrinneenseite, b) Detail Rohrmitte, c) Detail bei der Rohraußenseite, d) Härteverlauf HV_{0,05} von der Rohrinneenseite zur Mitte

Der **30Cr1 (AR)** verfügt über ein ferritisch / perlitisches Gefüge der einen höheren Ferritgehalt aufweist. Dieser Werkstoff hat von allen ausgewählten ferritisch / perlitischen Werkstoffen den geringsten C - & Cr – Gehalt.

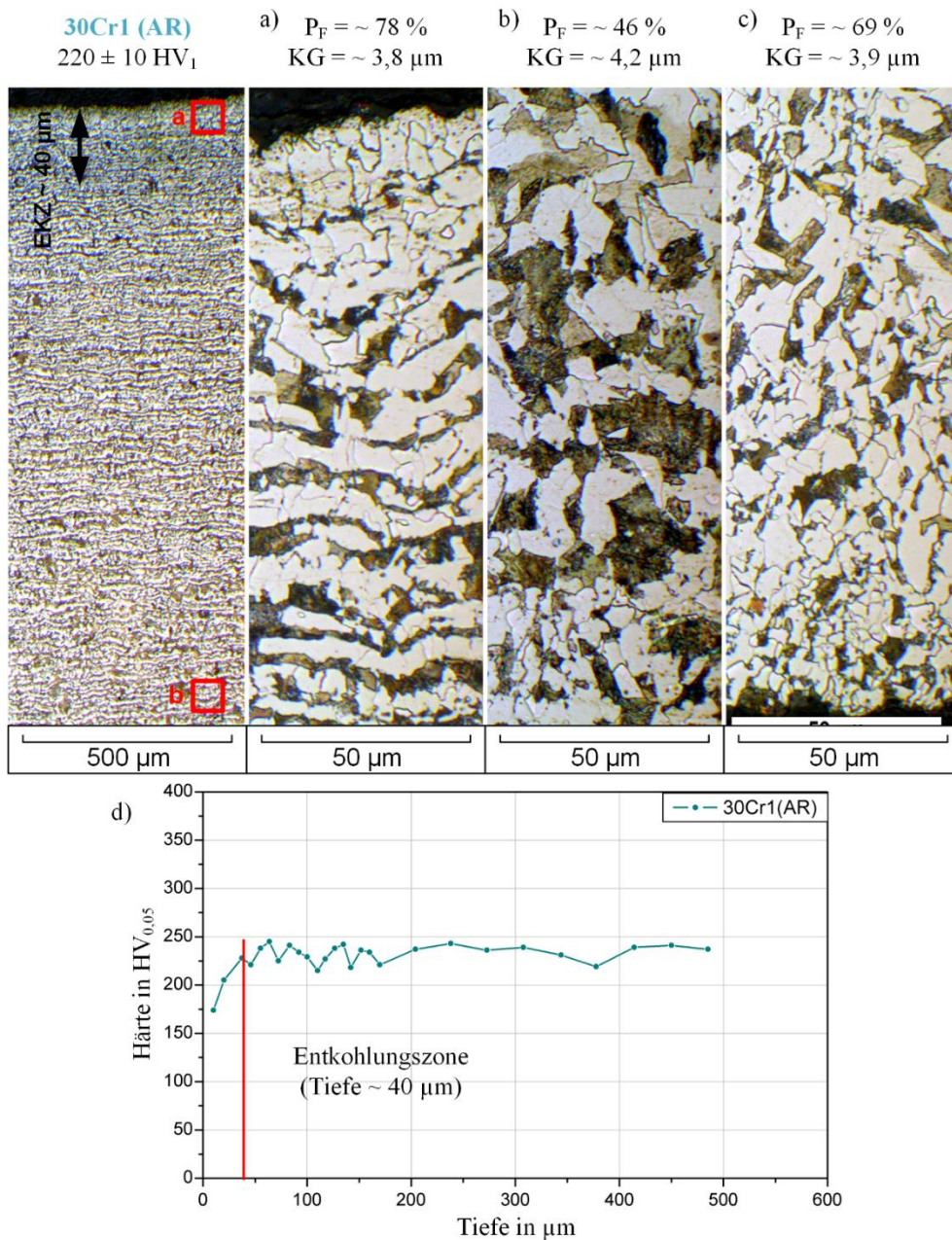


Abb. 10.3: Schliffbildübersicht von 30Cr1 (AR) (linkes Bild): a) Detail bei der Rohrinneenseite, b) Detail Rohrmitte, 3) Detail bei der Rohraußenseite, d) Härteverlauf HV_{0,05} von der Rohrinneenseite zur Mitte

Der **40MnCr42 (AR)** verfügt über ein ferritisch / perlitisches Gefüge der einen höheren C – & Cr – Gehalt aufweist.

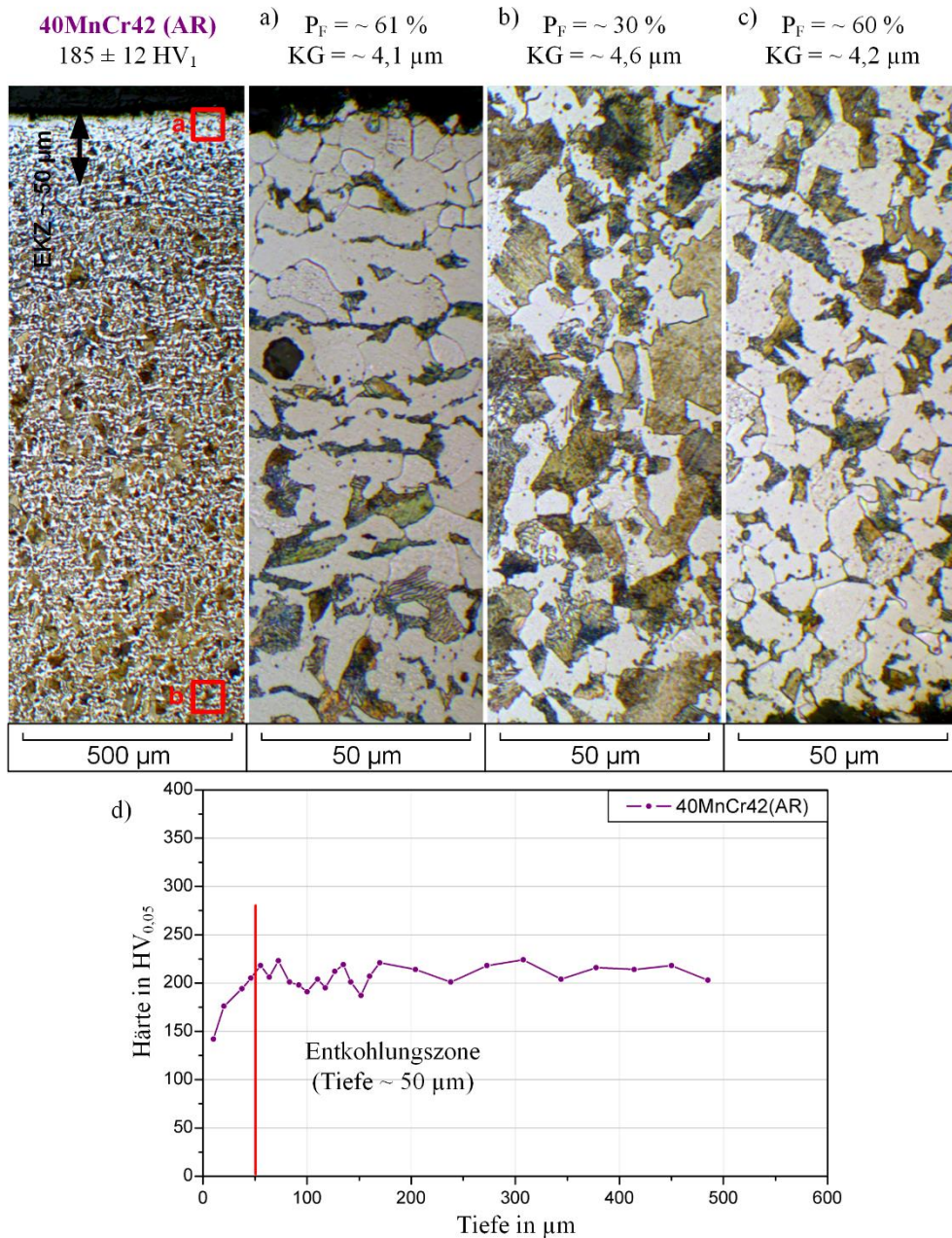


Abb. 10.4: Schlibbildübersicht von 40CrMnCr42 (AR) (linkes Bild): a) Detail bei der Rohrrinnenseite, b) Detail Rohrmittle, 3) Detail bei der Rohraußenseite, d) Härteverlauf HV_{0,05} von der Rohrrinnenseite zur Mitte

Der **40Cr4 (AR)** verfügt über ein ferritisch / perlitisches Gefüge der einen höheren C – Gehalt hat und von allen ausgewählten ferritisch / perlitischen Werkstoffe den höchsten Cr – Gehalt von $\sim 1,0$ wt% hat.

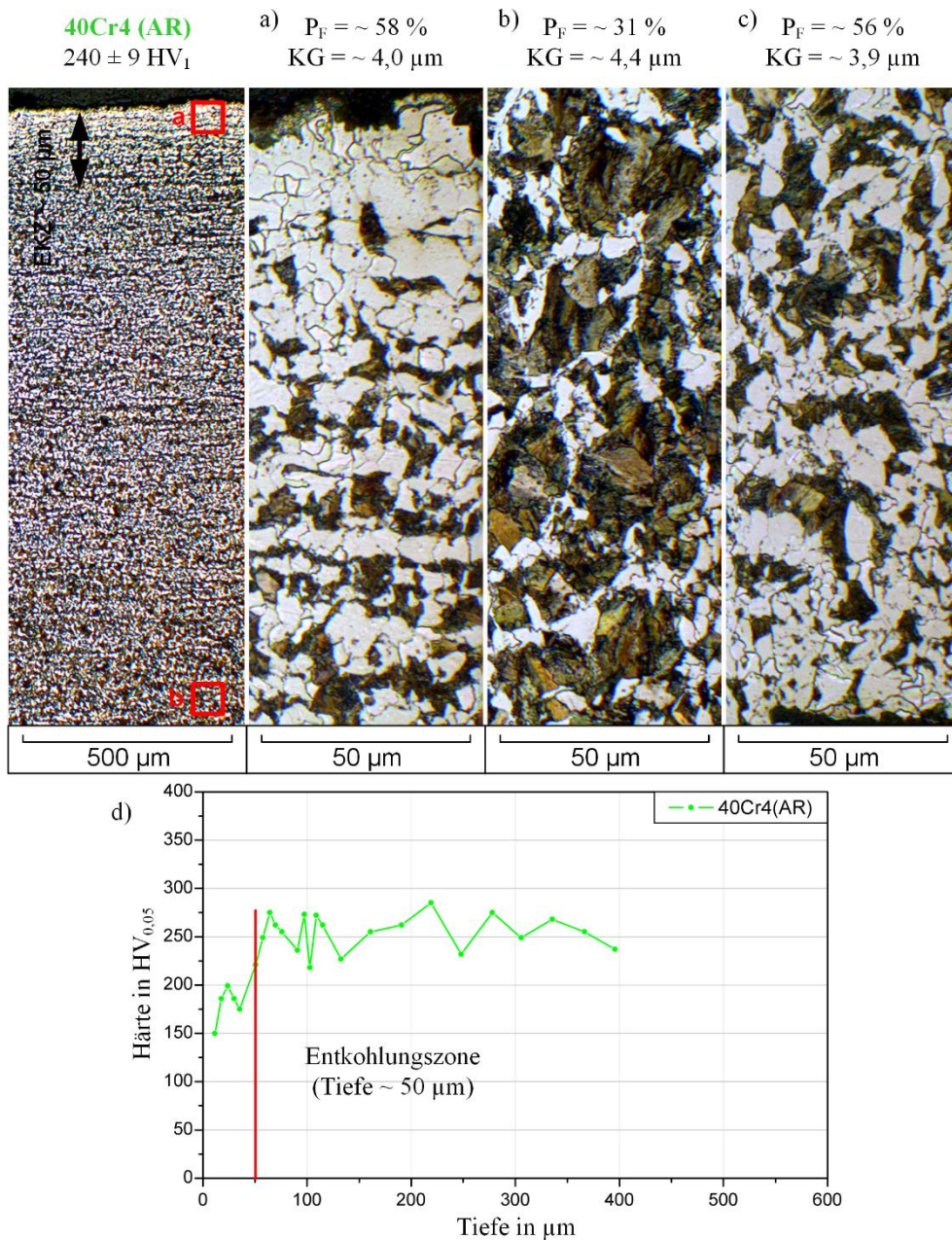


Abb. 10.5: Schlibbildübersicht von 40Cr4 (AR) (linkes Bild): a) Detail bei der Rohrrinnenseite, b) Detail Rohrmitte, 3) Detail bei der Rohraußenseite, d) Härteverlauf HV_{0,05} von der Rohrrinnenseite zur Mitte

Der **P110 (Q/T)** verfügt über ein martensitisches Gefüge und hat die gleiche chemische Zusammensetzung wie J55, H40 und L80. Auf Grund der Wärmebehandlung weist dieser Werkstoff die höchste Härte auf. P110 hat ein homogeneres und feineres martensitisches Gefüge als L80.

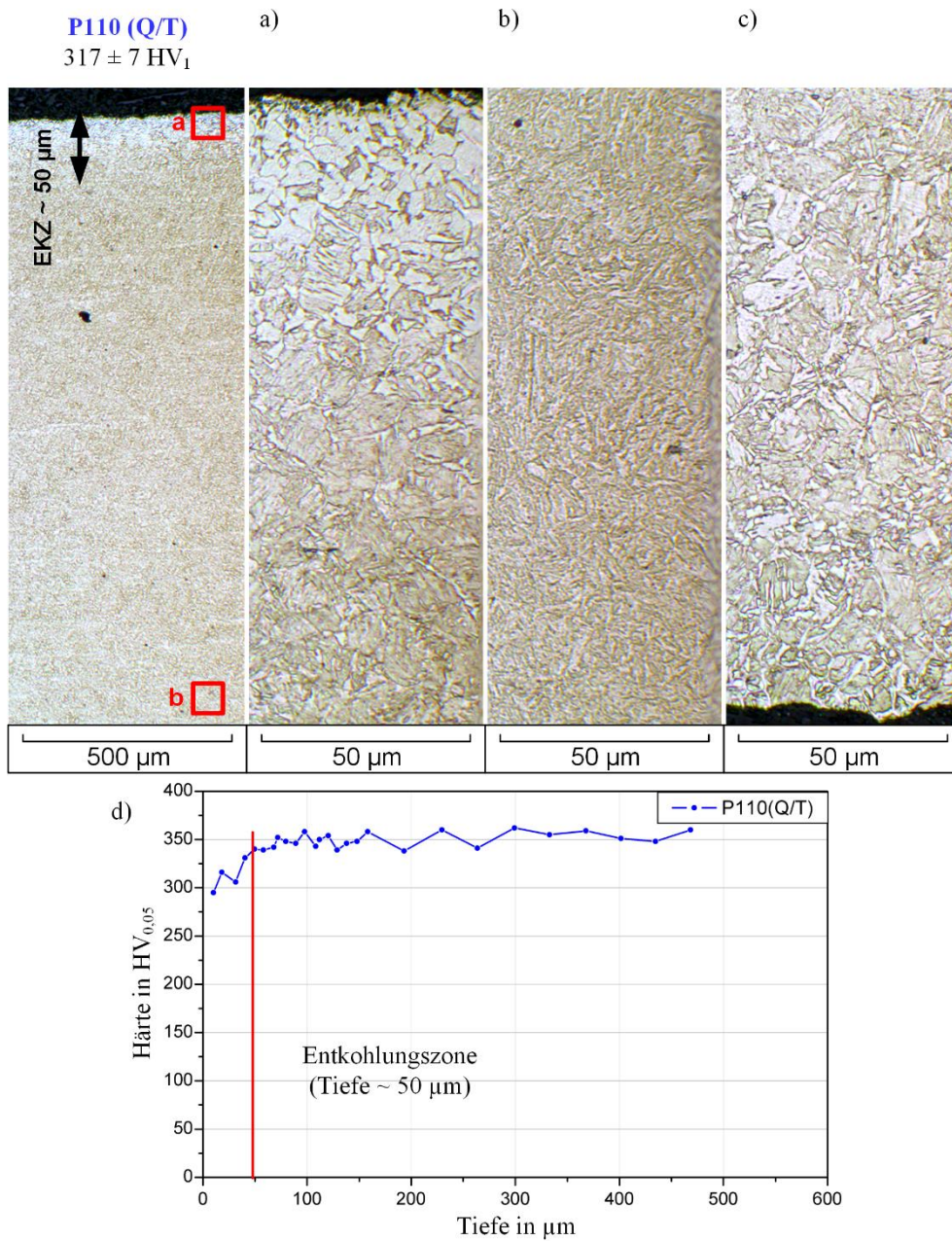


Abb. 10.6: Schliffbildübersicht von P110 (Q/T) (linkes Bild): a) Detail bei der Rohrinneiseite, b) Detail Rohrmittle, 3) Detail bei der Rohraußenseite, d) Härteverlauf HV_{0,05} von der Rohrinneiseite zur Mitte

Der **X11CrMo5 (AR)** verfügt über ein bainitische / martensitisches Gefüge und bildet dies infolge des hohen Cr – Gehalts von $\sim 5,0$ wt% auch bei Luftabkühlung. Dieser Werkstoff weist die höchste Härte von ~ 420 HV₁ von allen ausgewählten Werkstoffen auf.

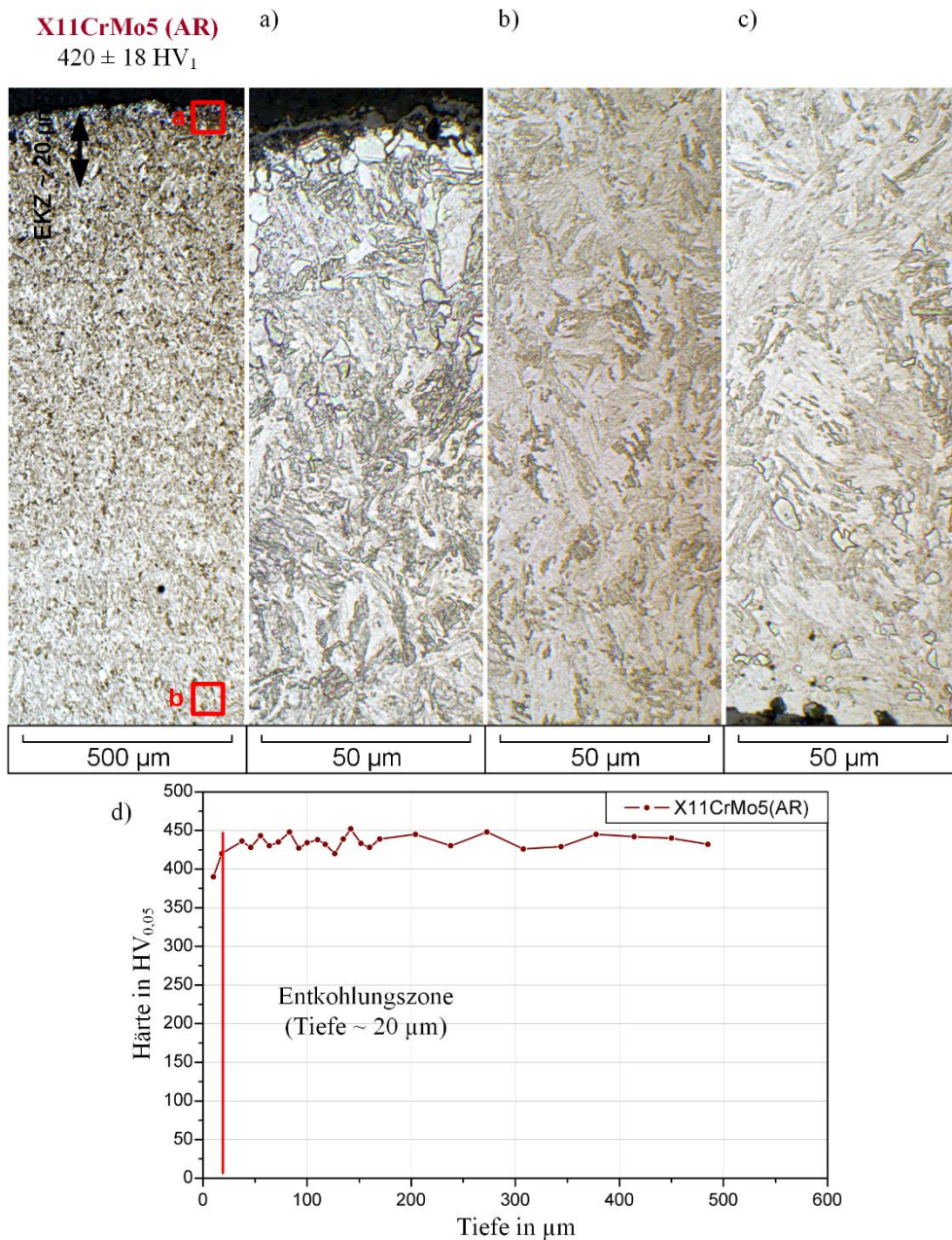


Abb. 10.7: Schlibbildübersicht von X11CrMo5 (AR) (linkes Bild): a) Detail bei der Rohrinneenseite, b) Detail Rohrmittle, 3) Detail bei der Rohraußenseite, d) Härteverlauf HV_{0,05} von der Rohrinneenseite zur Mitte

10.2. Korrosionsoberflächen und Gefüge

Die Werkstoffe die im Hauptteil nicht näher beschrieben wurden, sind hier abgebildet.

Der **J55(2**nor.*)** zeigt eine kompaktere Sideritschicht als J55 AR).

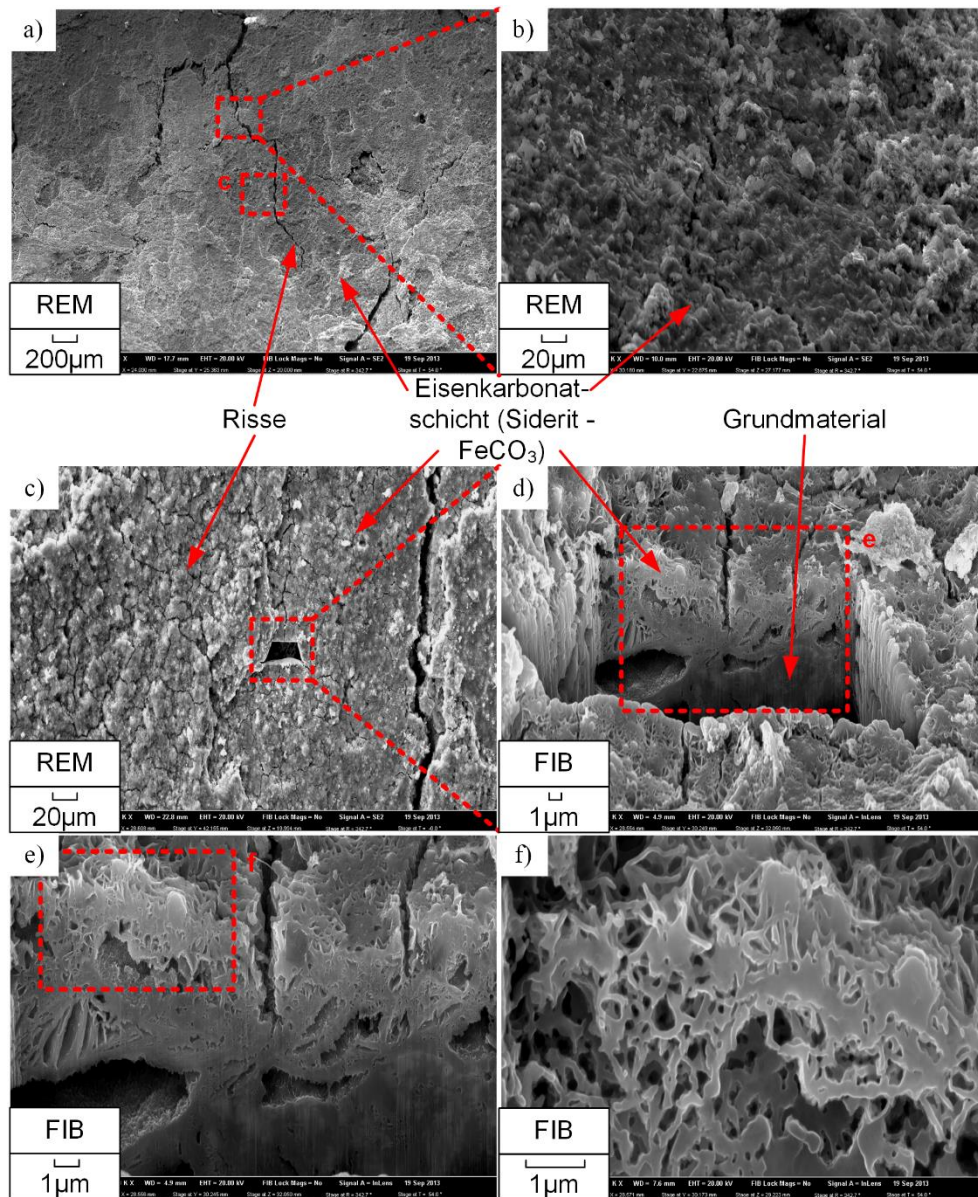


Abb. 10.8: korrodierte J55(2**nor.*) Probe: a) Korrosionsoberfläche, b) Detail der Korrosionsoberfläche, c) Risse an der Sideritschicht (Position des FIB-Schnittes), d) Korrosionsschicht im FIB - Schnitt, e) & f) Detail der Korrosionsschicht im FIB – Schnitt (Zementitlamellen) (1 bar CO₂ – Partialdruck, 3 wt% NaCl, T = 60 °C, 120 h)

Der **H40(2*nor.)** zeigt eine ähnliche Sideritschicht als J55, jedoch ohne Risse und ist etwas dünner.

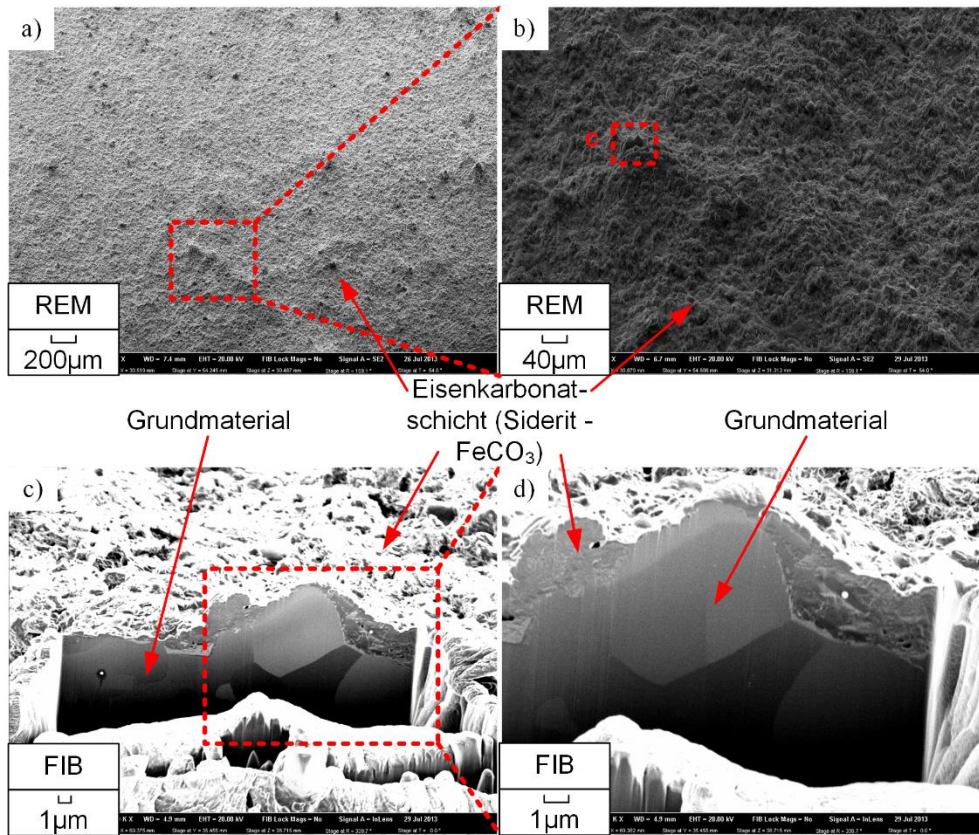


Abb. 10.9: korrodierte H40(2*nor.) Probe: a) Korrosionsoberfläche, b) Detail der Korrosionsoberfläche, c) Korrosionsschicht im FIB - Schnitt, d) Detail der Korrosionsschicht im FIB - Schnitt (1 bar CO₂ – Partialdruck, 3 wt% NaCl, T = 60 °C, 120 h)

Der **40MnCr42(AR)** zeigt eine dicke poröse Sideritschicht mit teilweisen Ablätterungen.

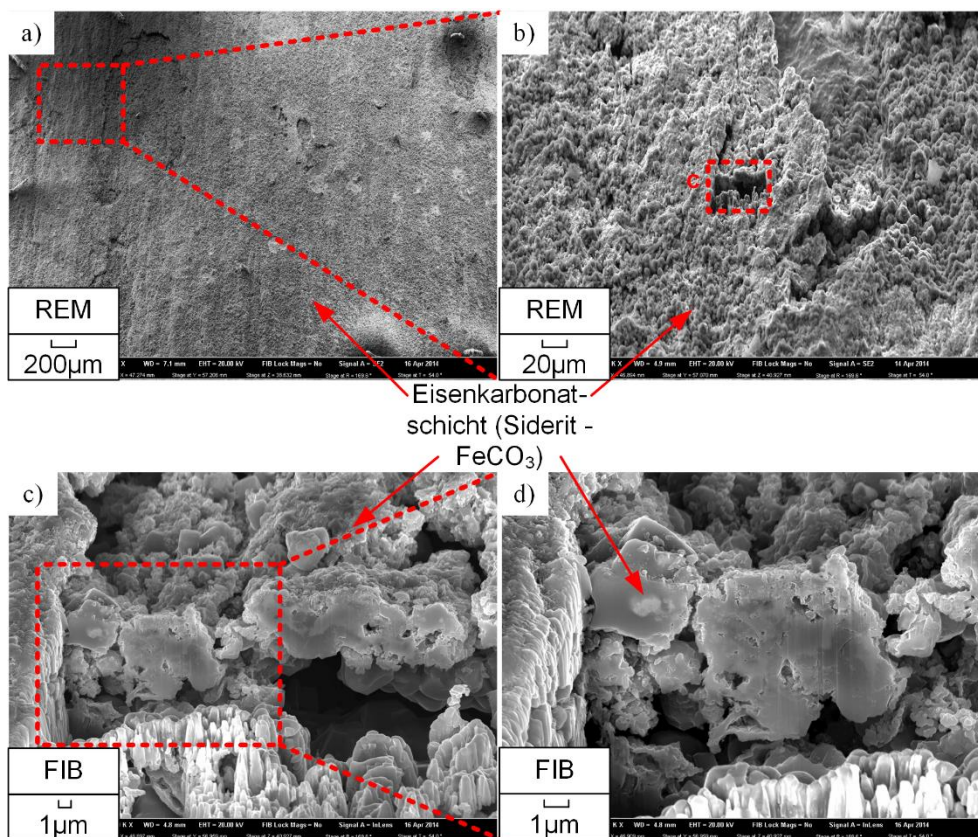


Abb. 10.10: korrodierte 40MnCr42(AR) Probe: a) Korrosionsoberfläche, b) Detail der Korrosionsoberfläche, c) Korrosionsschicht im FIB - Schnitt, d) Detail der Korrosionsschicht im FIB - Schnitt (1 bar CO_2 - Partialdruck, 3 wt% NaCl, $T = 60^\circ\text{C}$, 120 h)

Der **30Cr1(AR)** zeigt eine dichte Sideritschicht mit großen Flächen von Ablätterungen.

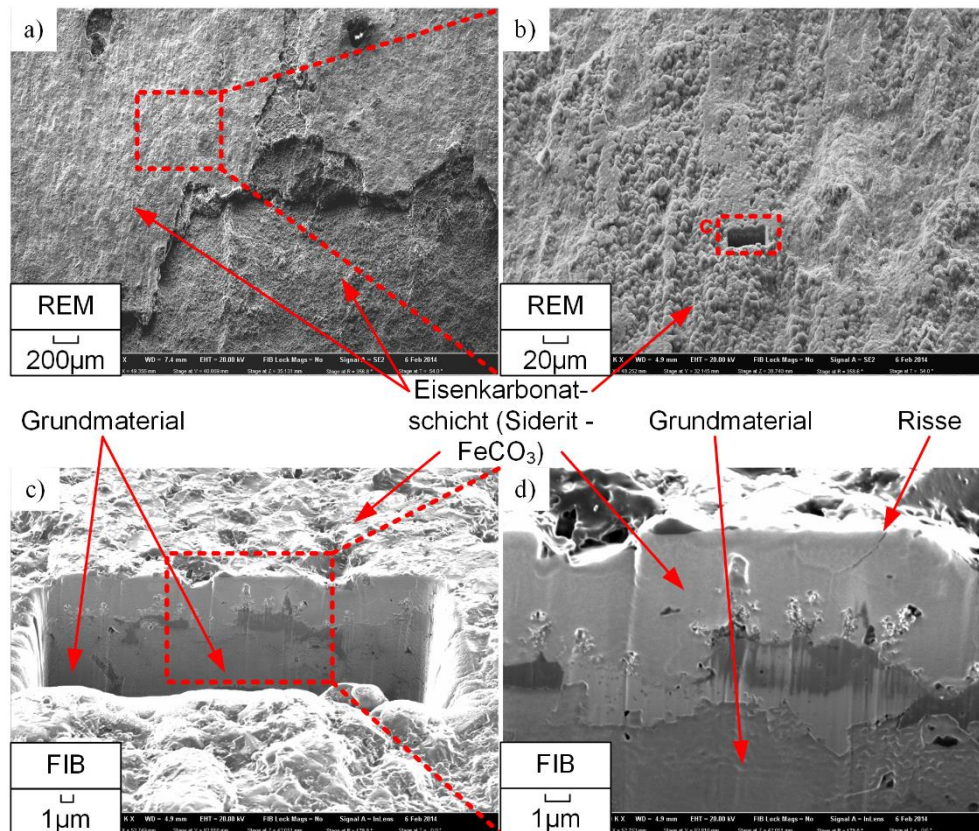


Abb. 10.11: korrodierte 30Cr1(AR) Probe: a) Korrosionsoberfläche, b) Detail der Korrosionsoberfläche, c) Korrosionsschicht im FIB - Schnitt, d) Detail der Korrosionsschicht im FIB – Schnitt
(1 bar CO₂ – Partialdruck, 3 wt% NaCl, T = 60 °C, 120 h)

Der **40Cr4(AR)** zeigt eine dichte Sideritschicht mit geringer Dicke. Teilweise sind Risse in der Schicht sichtbar.

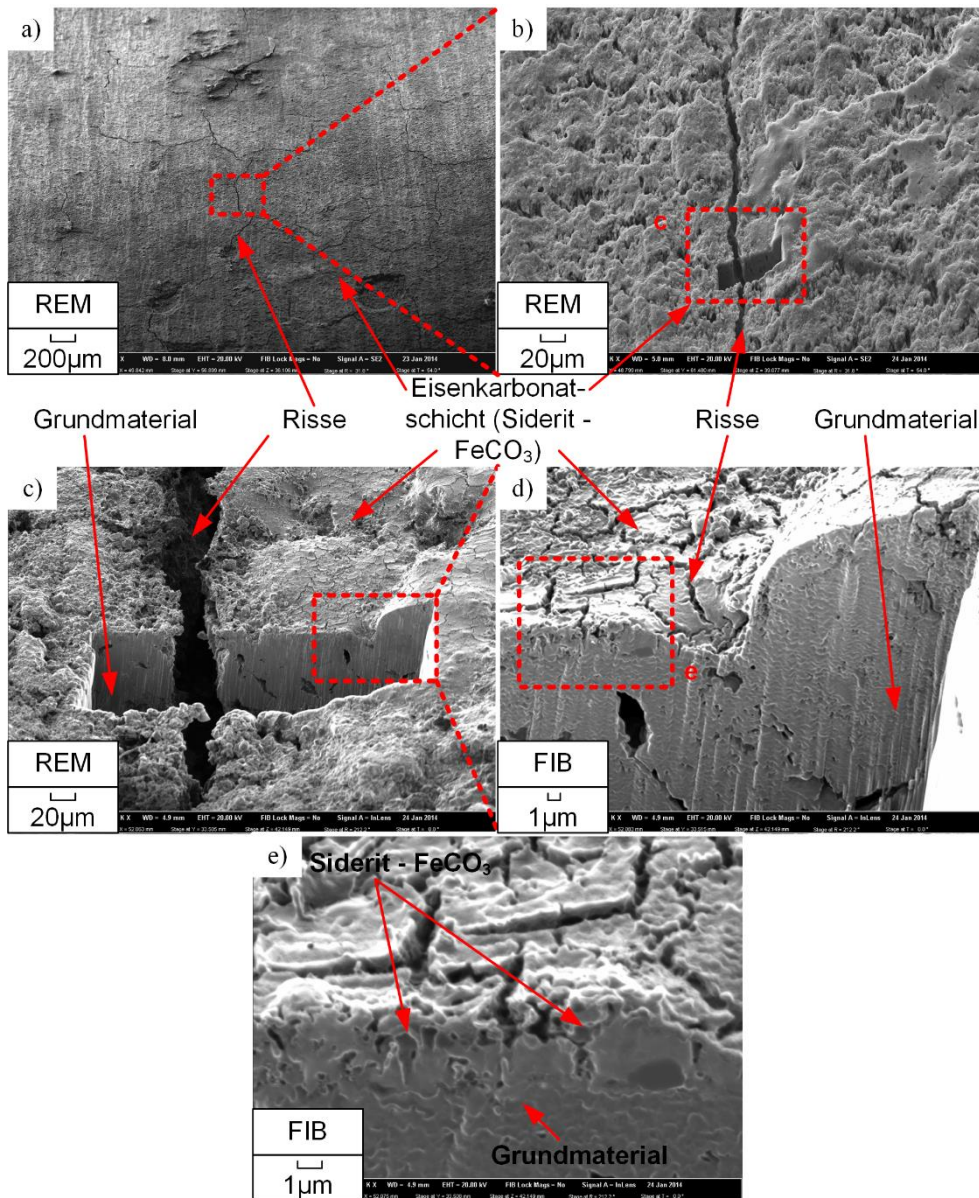


Abb. 10.12: korrodierte 40Cr4(AR) Probe: a) Korrosionsoberfläche, b) Detail der Korrosionsoberfläche, c) Risse an der Sideritschicht (Position des FIB-Schnittes), d) Korrosionsschicht im FIB - Schnitt, e) Detail der Korrosionsschicht im FIB – Schnitt (1 bar CO_2 – Partialdruck, 3 wt% NaCl, $T = 60^\circ\text{C}$, 120 h)

Der P110(Q/T) zeigt eine ähnliche Korrosionsschicht wie L80 (Q/T).

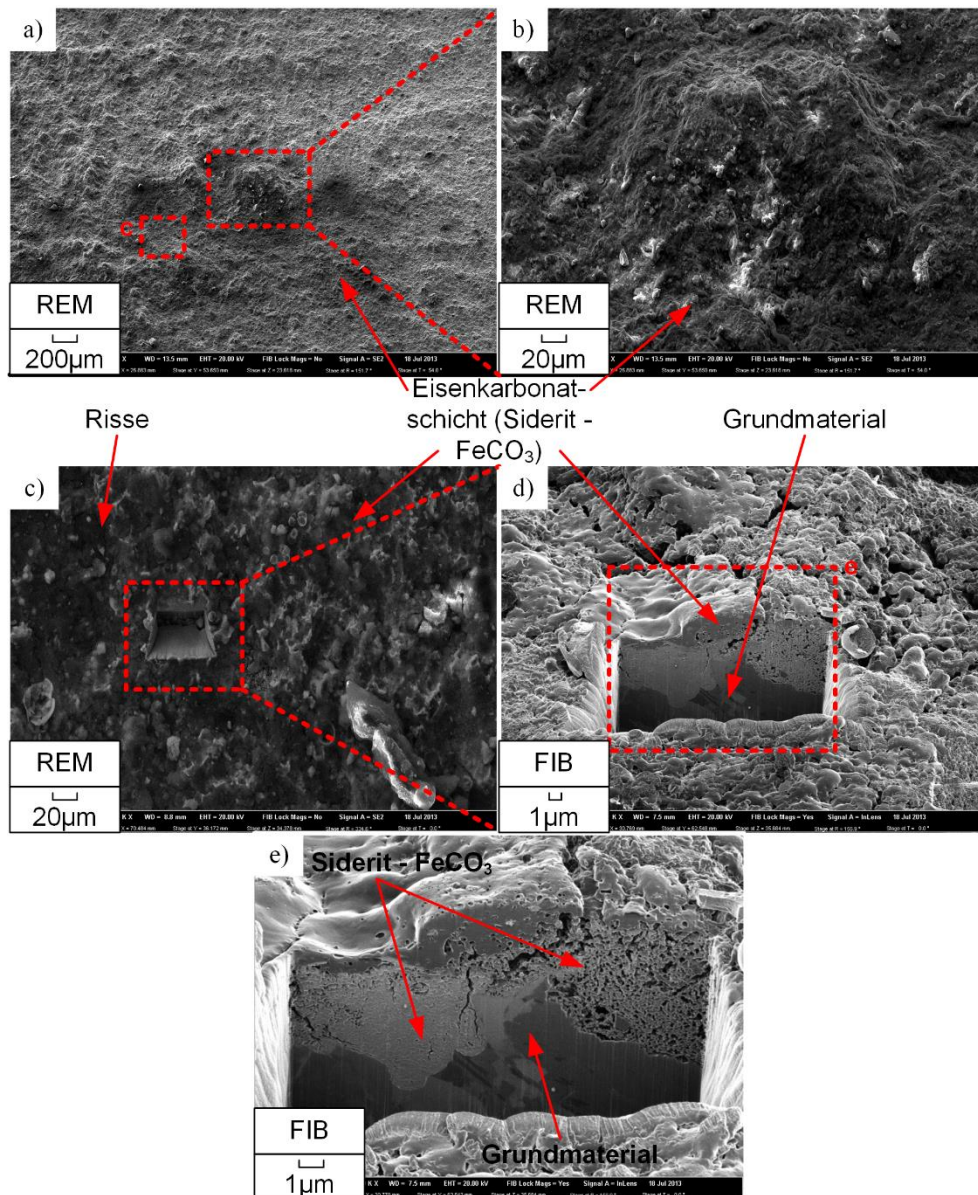


Abb. 10.13: korrodierte P110 (Q/T) Probe: a) Korrosionsoberfläche, b) Detail der Korrosionsoberfläche, c) Position des FIB-Schnittes, d) Korrosionsschicht im FIB - Schnitt, e) Detail der Korrosionsschicht im FIB - Schnitt
 (1 bar CO₂ – Partialdruck, 3 wt% NaCl, T = 60 °C, 120 h)

Der X11CrMo5(AR) zeigt eine dünne Korrosionsschicht mit vielen feinen Rissen.

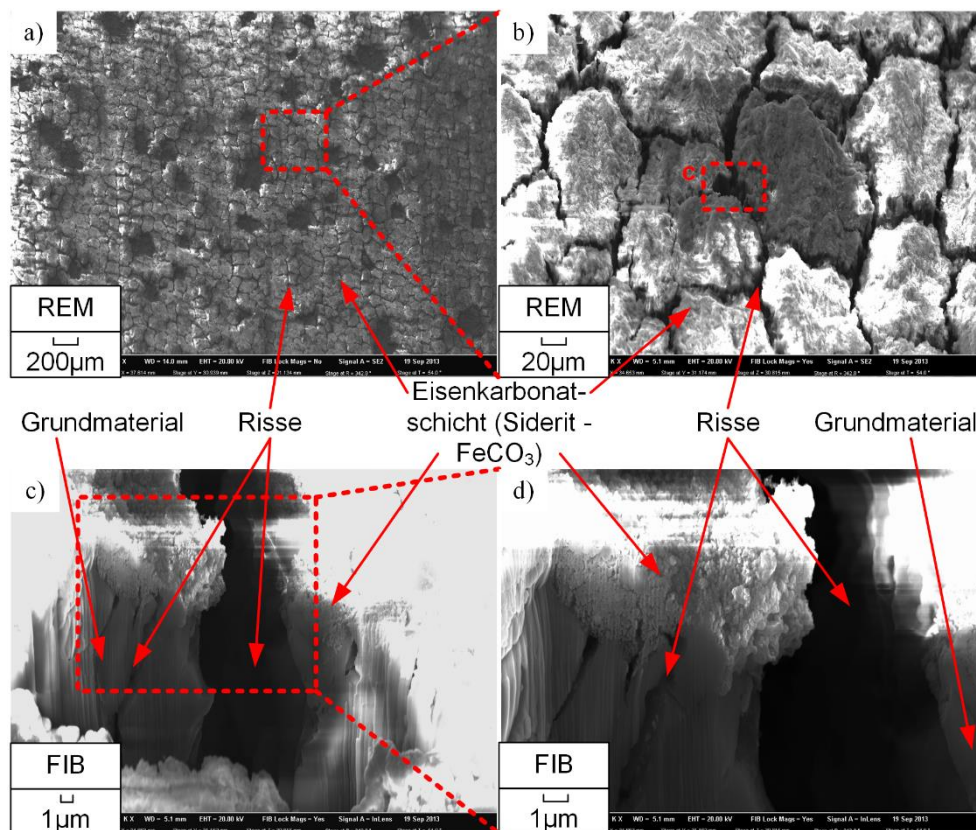


Abb. 10.14: korrodierte X11CrMo5(AR) Probe: a) Korrosionsoberfläche, b) Detail der Korrosionsoberfläche, c) Korrosionsschicht im FIB – Schnitt mit Rissen, d) Detail der Korrosionsschicht im FIB – Schnitt (1 bar CO₂ – Partialdruck, 3 wt% NaCl, T = 60 °C, 120 h)

10.3. Gleitoberfläche und Mikrostruktur

Der **J55(2**nor.*)** zeigt große plastische Deformationen aber mit J55 (AR) vergleichbar. Die Schadensoberfläche weist auf Pitting hin.

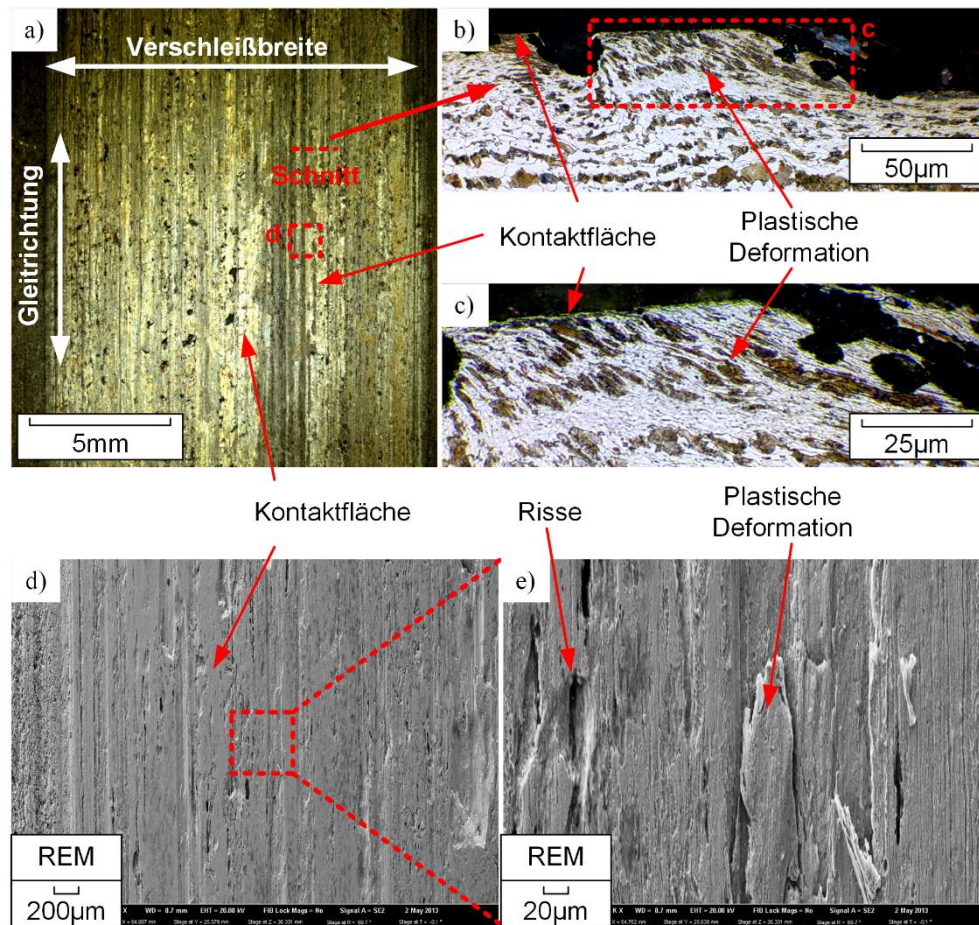


Abb. 10.15: verschlissene J55 (2**nor.*) Probe: a) Gleitoberfläche, b) Schliffbild, c) Detail des Schliffbildes aus b, d) Gleitoberfläche REM, e) Detail der Gleitoberfläche (Rissbildung) (3 bar N_2 – Partialdruck, $T = 60^\circ C$, 120 h)

Der **H40(2**nor*)** zeigt große plastische Deformationen. Die Schadensoberfläche zeigt Ablätterungen.

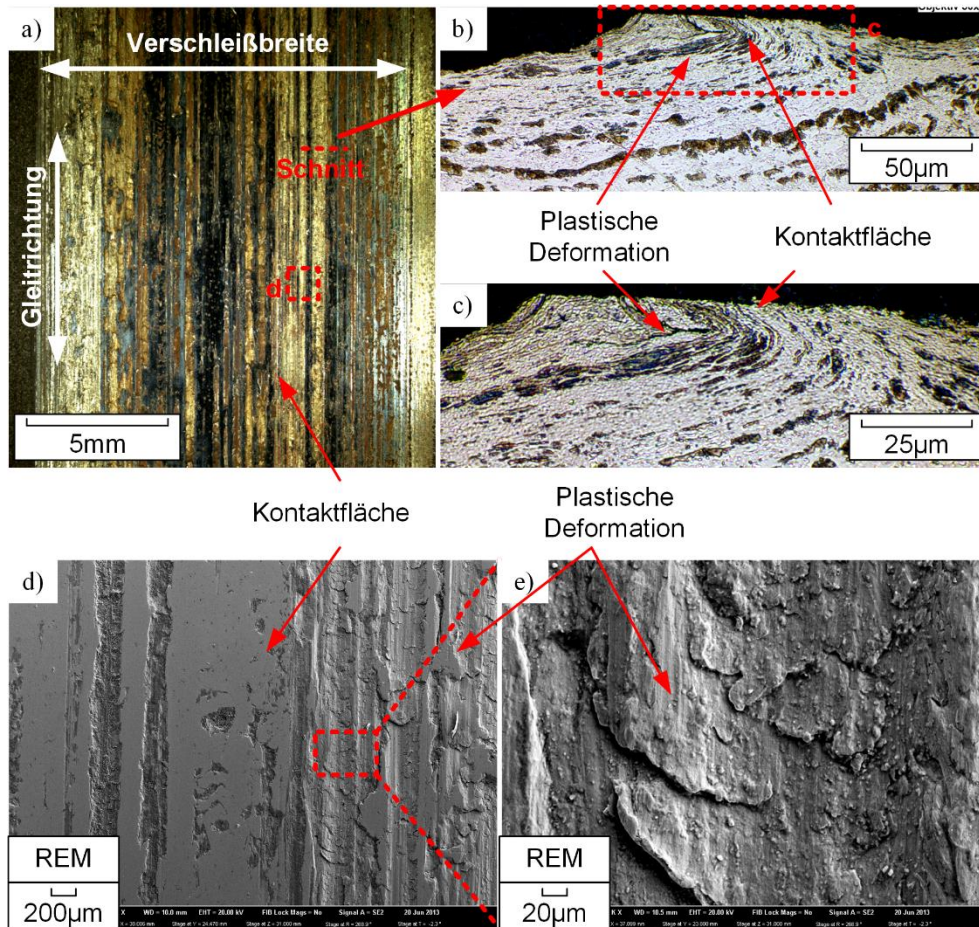


Abb. 10.16: verschlissene H40 (2**nor*.) Probe: a) Gleitoberfläche, b) Schliffbild, c) Detail des Schliffbildes aus b, d) Gleitoberfläche REM, e) Detail der Gleitoberfläche (Rissbildung) (3 bar N_2 – Partialdruck, $T = 60\text{ °C}$, 120 h)

Der **40MnCr42(AR)** schaut ähnlich wie H40 (2**nor.*) aus.

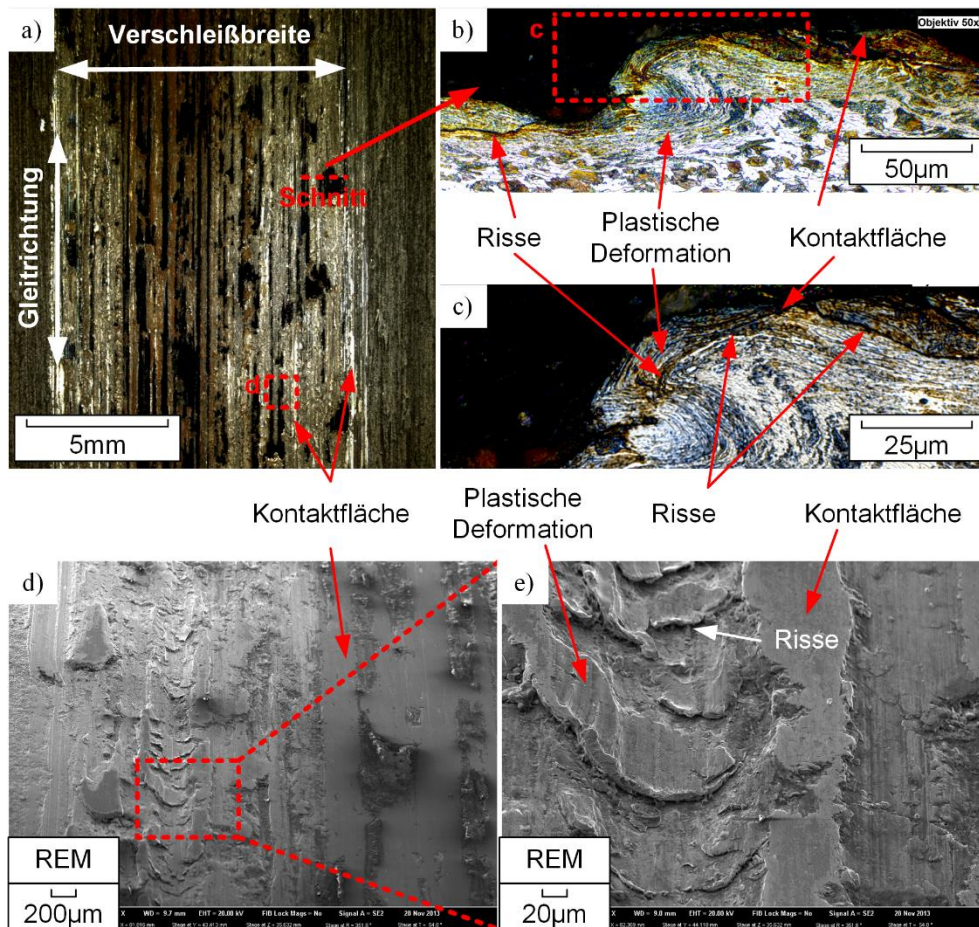


Abb. 10.17: verschlissene 40MnCr42 (AR) Probe: a) Gleitoberfläche, b) Schliffbild, c) Detail des Schliffbildes aus b, d) Gleitoberfläche REM, e) Detail der Gleitoberfläche (Rissbildung) (3 bar N_2 – Partialdruck, $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, 120 h)

Der **30Cr1(AR)** zeigt Ähnlichkeiten zu H40(2**nor*) mit größeren plastischen Bereichen.

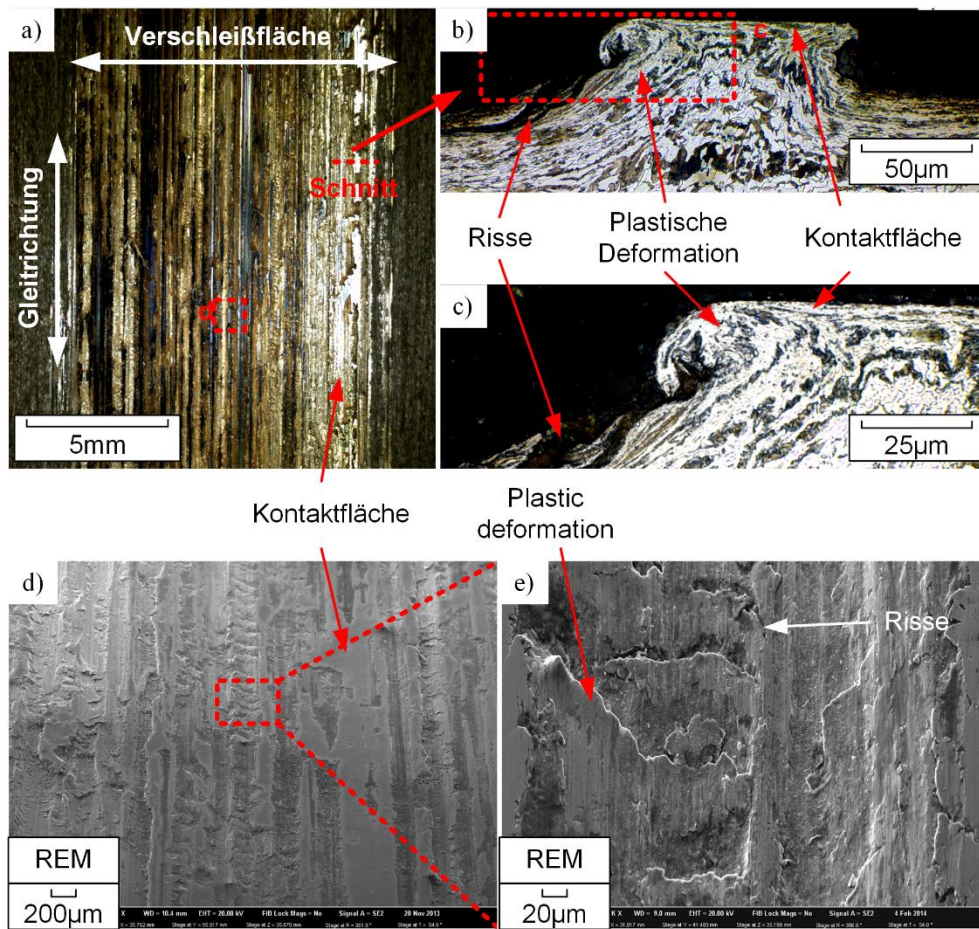


Abb. 10.18: verschlissene 30Cr1 (AR) Probe: a) Gleitoberfläche, b) Schliffbild, c) Detail des Schliffbildes aus b, d) Gleitoberfläche REM, e) Detail der Gleitoberfläche (Rissbildung) (3 bar N_2 – Partialdruck, $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, 120 h)

Der **40Cr4(AR)** zeigt wenig plastische Deformationen. Rissinitiiierung erfolgt unterhalb der Oberfläche (Ermüdung).

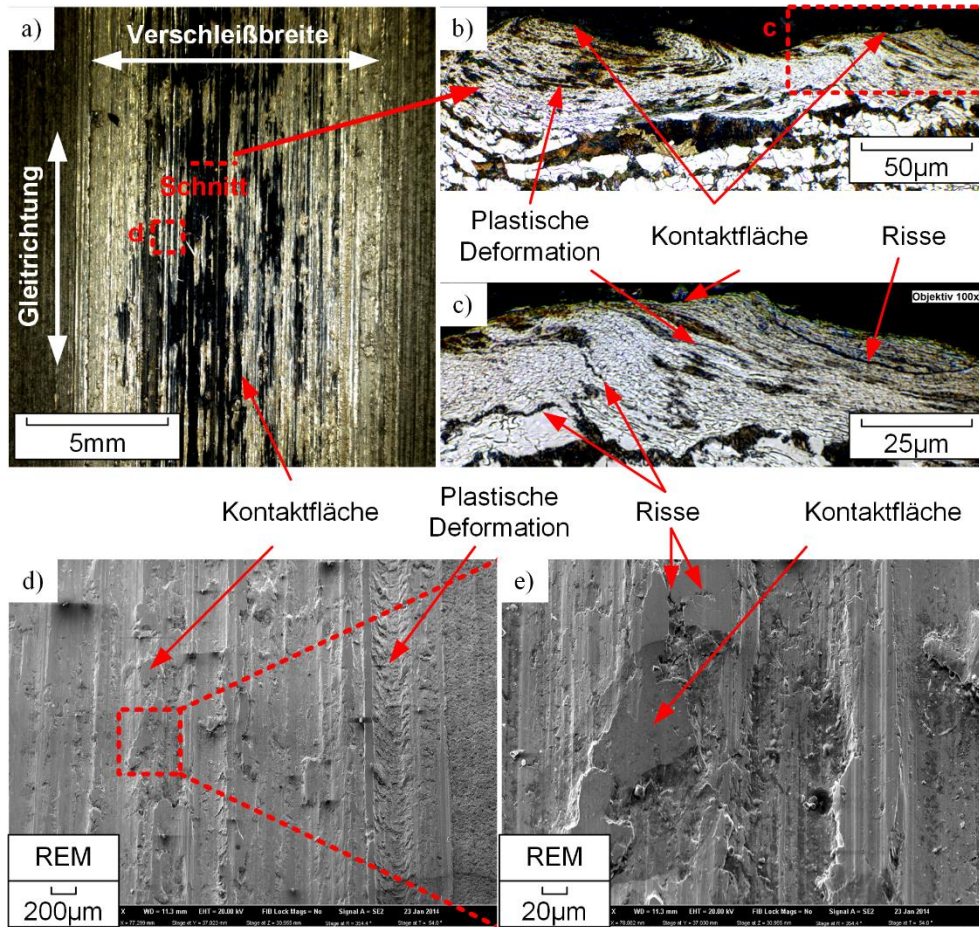


Abb. 10.19: verschlissene 40Cr4 (AR) Probe: a) Gleitoberfläche, b) Schlibbild, c) Detail des Schlibbildes aus b, d) Gleitoberfläche REM, e) Detail der Gleitoberfläche (Rissbildung) (3 bar N_2 – Partialdruck, $T = 60^\circ C$, 120 h)

Der P110(Q/T) zeigt Ähnlichkeit zu L80, mit geringeren plastischen Deformationen.

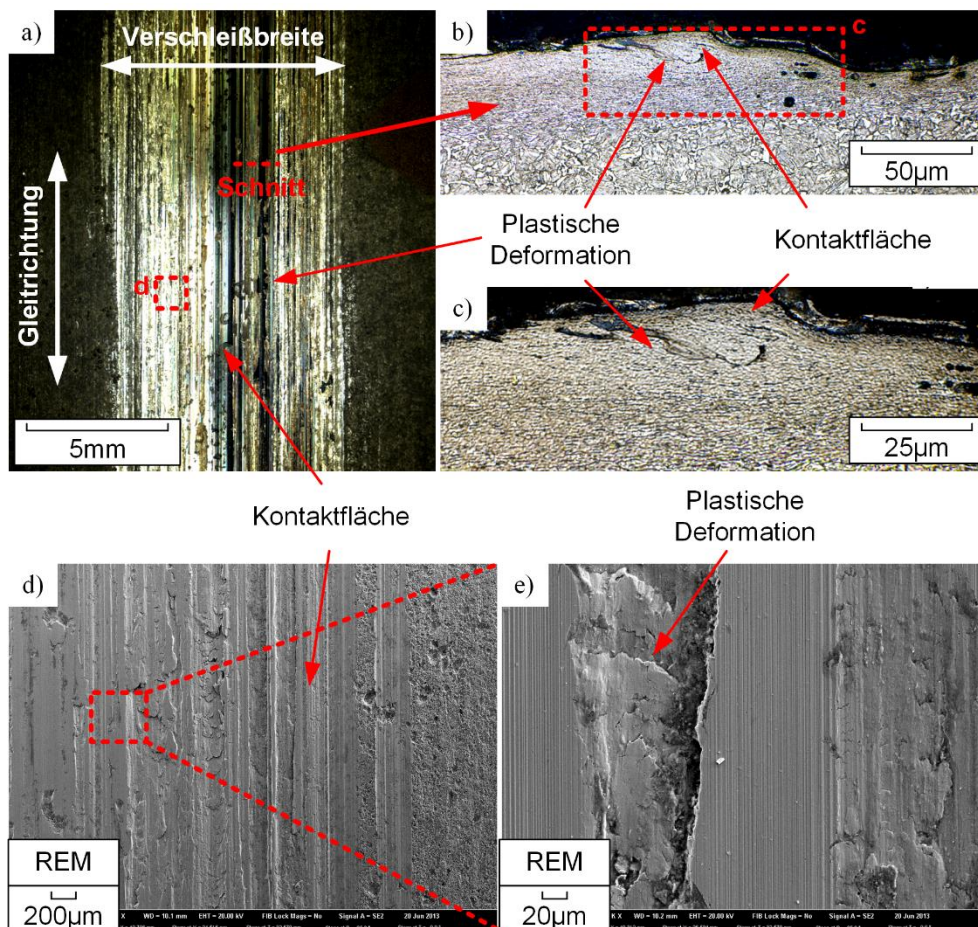


Abb. 10.20: verschlissene P110 (Q/T) Probe: a) Gleitoberfläche, b) Schlibbild, c) Detail des Schlibbildes aus b, d) Gleitoberfläche REM, e) Detail der Gleitoberfläche (Rissbildung) (3 bar N_2 – Partialdruck, $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, 120 h)

Der X11CrMo5(AR) zeigt wenig plastische Deformationen und kleine Risse.

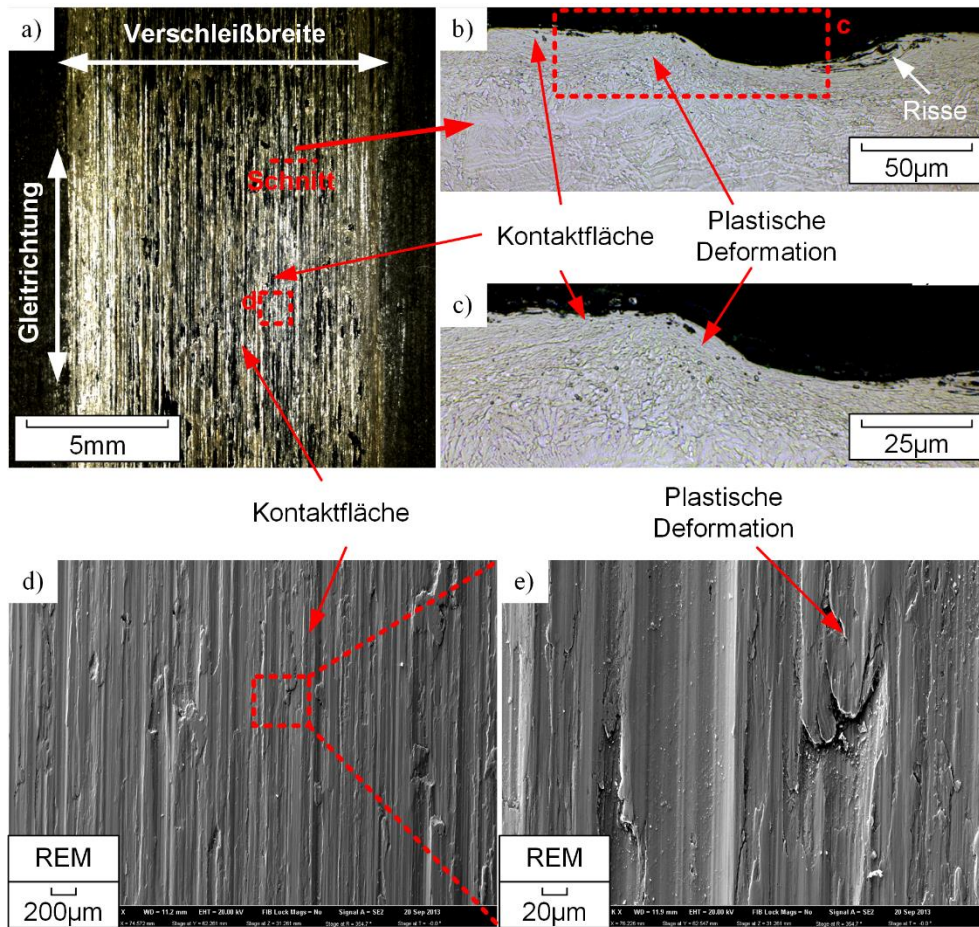


Abb. 10.21: verschlissene X11CrMo5 (AR) Probe: a) Gleitoberfläche, b) Schliffbild, c) Detail des Schliffbildes aus b, d) Gleitoberfläche REM, e) Detail der Gleitoberfläche (3 bar N_2 – Partialdruck, $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, 120 h)

10.4. Gleitkorrosionsoberflächen und Mikrostruktur

Der J55(2**nor.*) zeigt ähnliches Verhalten wie J55 (AR).

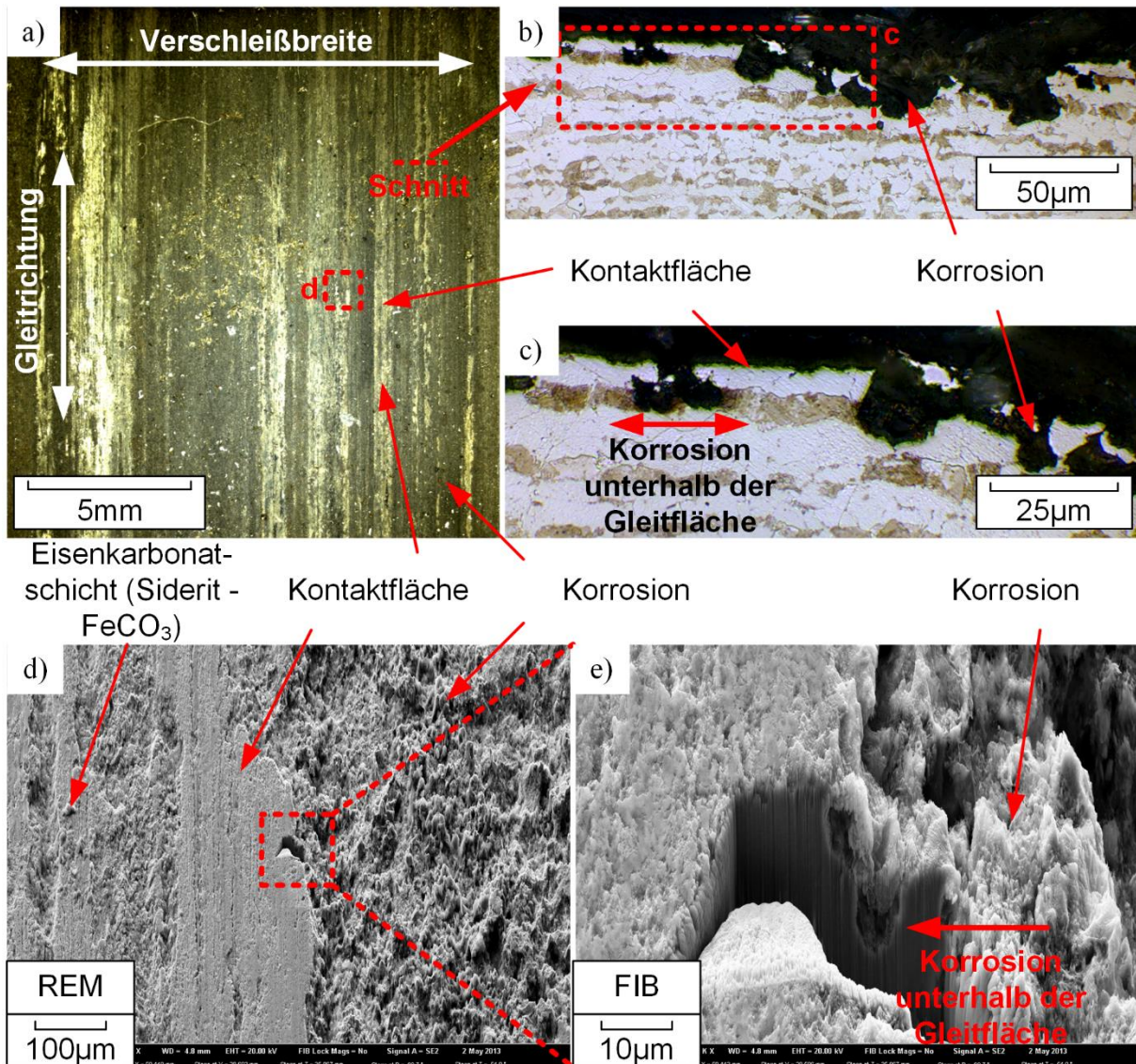


Abb. 10.22: J55 (2**nor.*) Probe nach dem Versuch: a) Gleitoberfläche, b) Schlibfbild, c) Detail des Schlibfbildes aus b, d) Gleitoberfläche REM (FIB-Schnittpositionen), e) Detail der FIB-Schnitte (3 bar CO_2 – Partialdruck, 3 wt% NaCl, $T = 60^\circ\text{C}$, 120 h, 56000 Zyklen, $F_N = 500\text{ N}$)

Der **H40(2**nor.*)** zeigt ähnliches Verhalten wie J55 (AR).

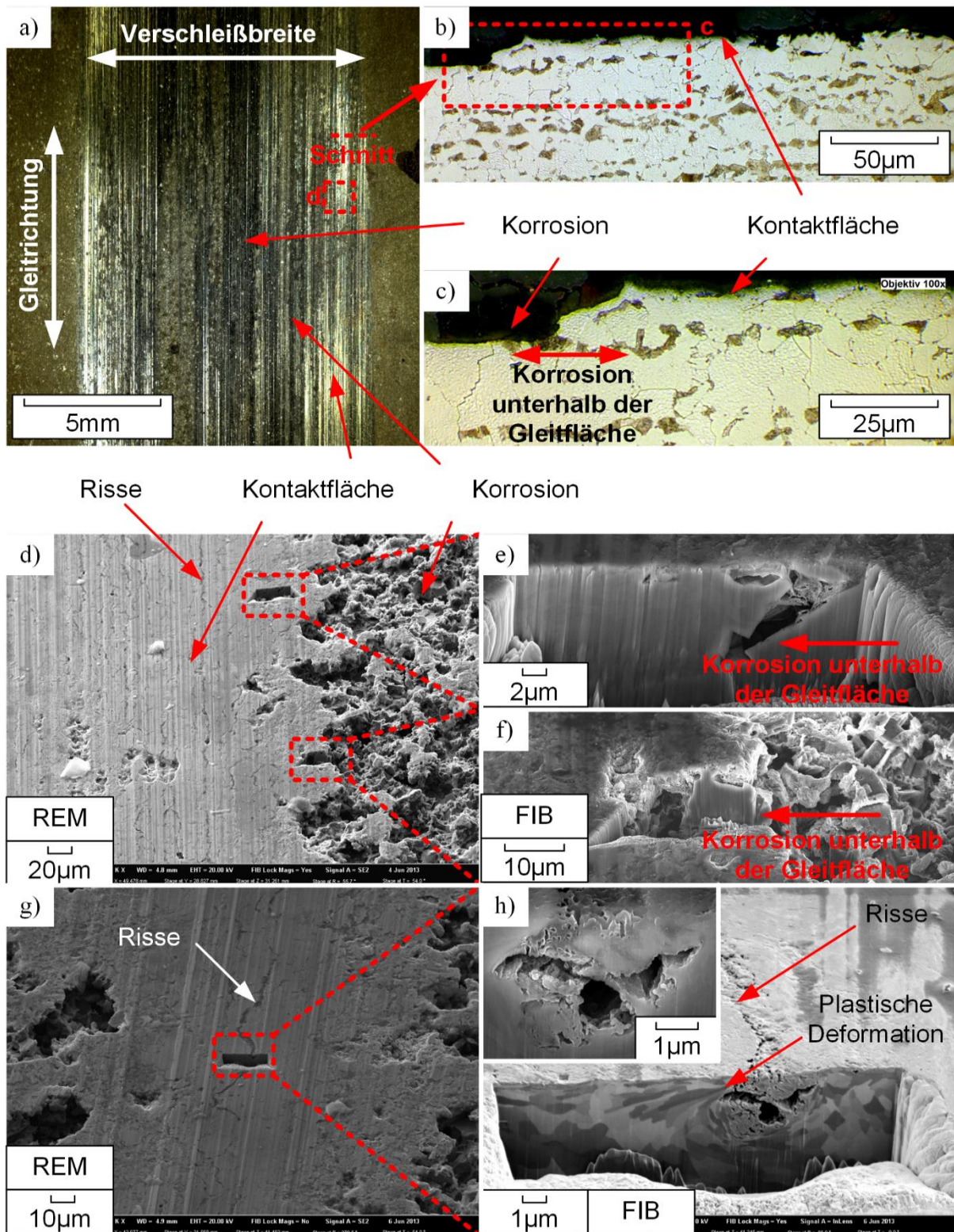


Abb. 10.23: H40 (2**nor.*) Probe nach dem Versuch: a) Gleitoberfläche, b) Schliffbild, c) Detail des Schliffbildes aus b, d) Gleitoberfläche REM (FIB-Schnittpositionen), e, f) Detail der FIB-Schnitte, g) Gleitoberfläche REM (FIB-Schnittposition), h) Detail der FIB-Schnitte (3 bar CO₂ – Partialdruck, 3 wt% NaCl, T = 60 °C, 120 h, 56000 Zyklen, F_N = 500 N)

Der 40MnCr42(AR) zeigt ähnliches Verhalten wie J55 (AR).

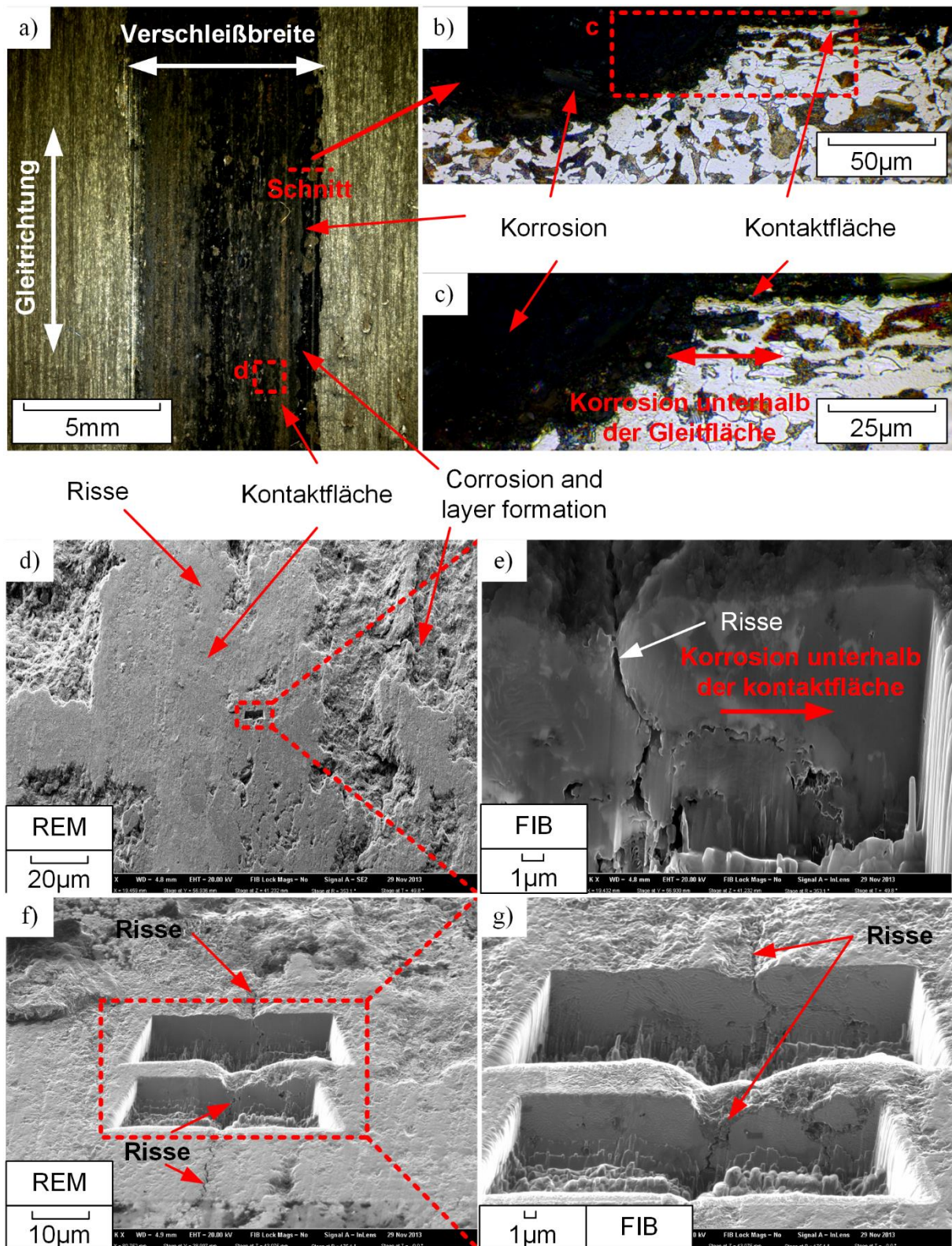


Abb. 10.24: 40MnCr42 (AR) Probe nach dem Versuch: a) Gleitoberfläche, b) Schlibbild, c) Detail des Schlibbildes aus b, d) Gleitoberfläche REM (FIB-Schnittpositionen), e) Detail der FIB-Schnitte, f) Gleitoberfläche REM (FIB-Schnittposition), g) Detail der FIB-Schnitte (3 bar CO₂ – Partialdruck, 3 wt% NaCl, T = 60 °C, 120 h, 56000 Zyklen, F_N = 500 N)

Der **30Cr1(AR)** zeigt ähnliches Verhalten wie J55 (AR).

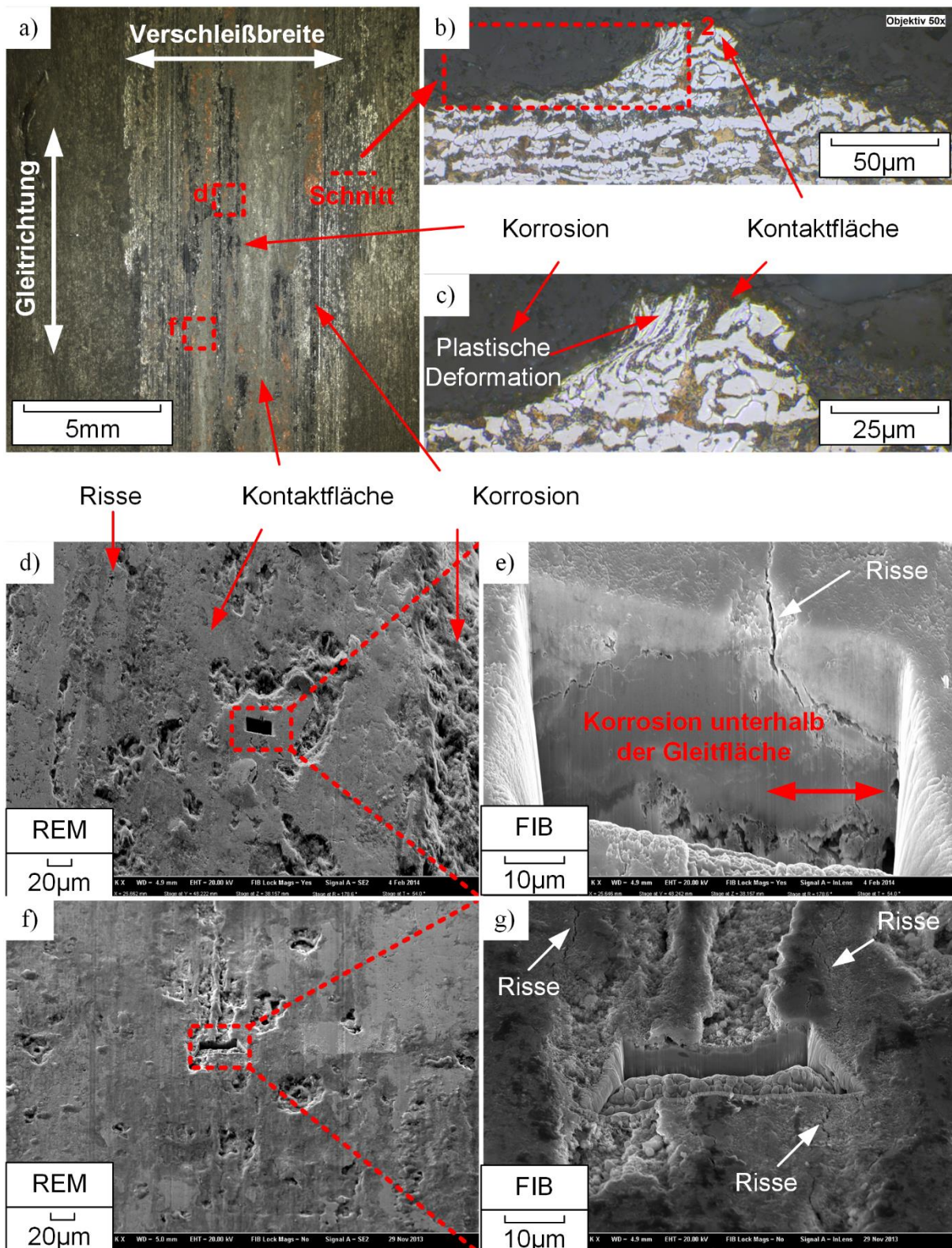


Abb. 10.25: 30Cr1 (AR) Probe nach dem Versuch: a) Gleitoberfläche, b) Schliffbild, c) Detail des Schliffbildes aus b, d) Gleitoberfläche REM (FIB-Schnittpositionen), e) Detail der FIB-Schnitte, f)Gleitoberfläche REM (FIB-Schnittposition), g) Detail der FIB-Schnitte (3 bar CO₂ – Partialdruck, 3 wt% NaCl, T = 60 °C, 120 h, 56000 Zyklen, F_N = 500 N)

Der **40Cr4(AR)** zeigt ähnliches Verhalten wie J55 (AR).

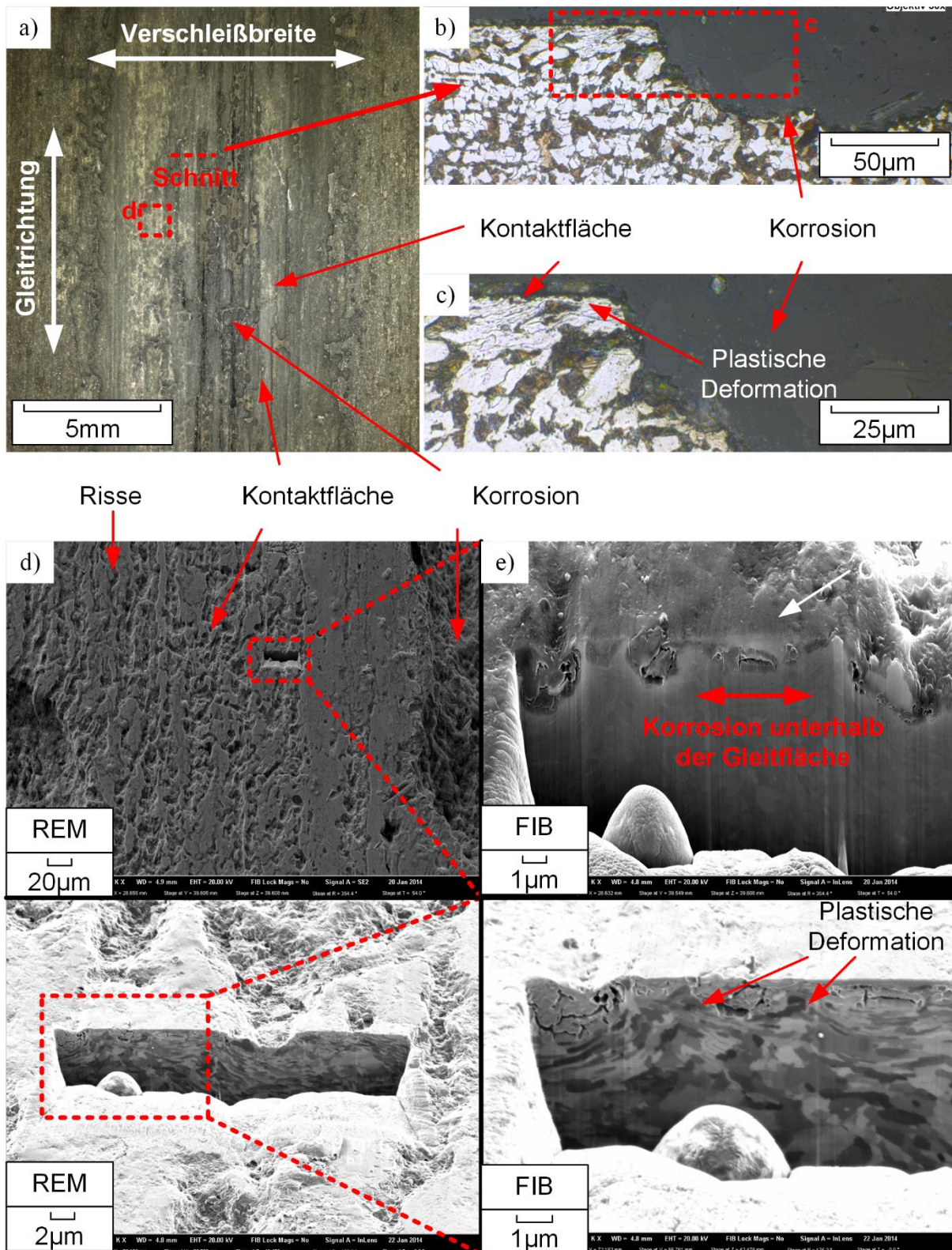


Abb. 10.26: 40Cr4 (AR) Probe nach dem Versuch: a) Gleitoberfläche, b) Schliffbild, c) Detail des Schliffbildes aus b, d) Gleitoberfläche REM (FIB-Schnittpositionen), e) Detail der FIB-Schnitte, f) Gleitoberfläche REM (FIB-Schnittposition), g) Detail der FIB-Schnitte (3 bar CO₂ – Partialdruck, 3 wt% NaCl, T = 60 °C, 120 h, 56000 Zyklen, F_N = 500 N)

Der P110(Q/T) zeigt ähnliches Verhalten wie L80.

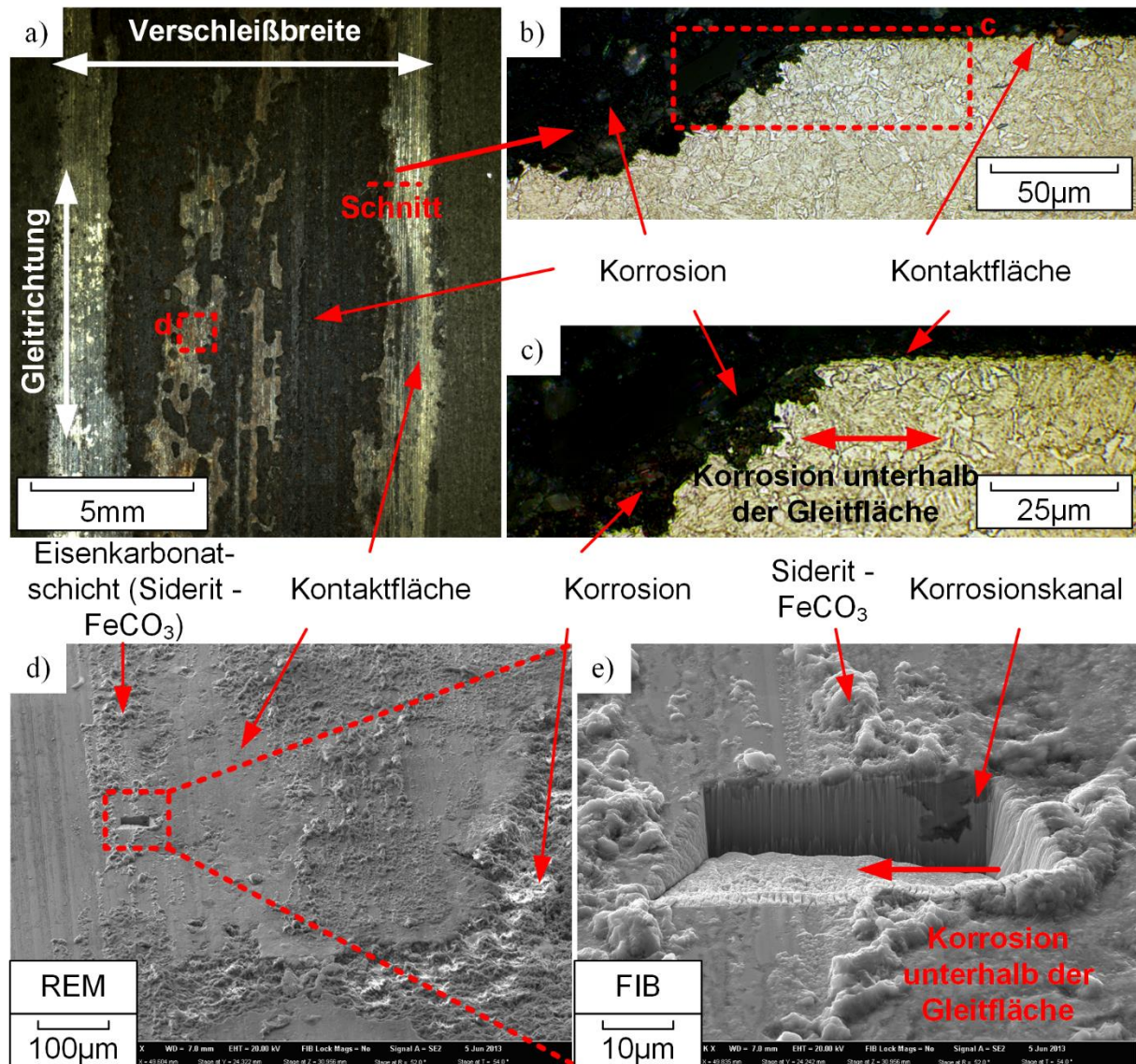


Abb. 10.27: 40Cr4 (AR) Probe nach dem Versuch: a) Gleitoberfläche, b) Schliffbild, c) Detail des Schliffbildes aus b, d) Gleitoberfläche REM (FIB-Schnittpositionen), e) Detail der FIB-Schnitte (3 bar CO_2 – Partialdruck, 3 wt% NaCl, $T = 60\text{ °C}$, 120 h, 56000 Zyklen, $F_N = 500\text{ N}$)

Der X11CrMo5(AR) zeigt ähnliches Verhalten wie L80.

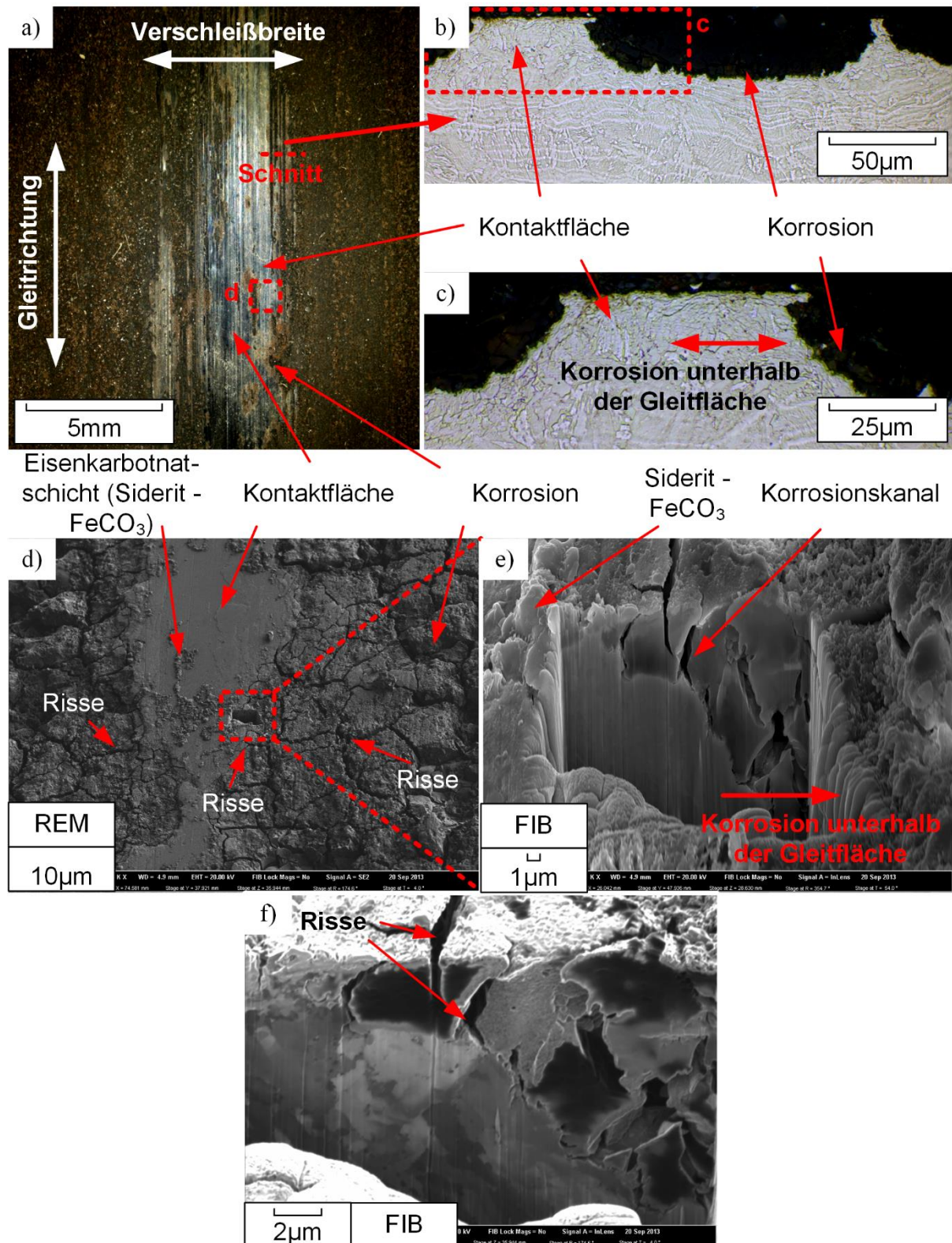


Abb. 10.28: 40Cr4 (AR) Probe nach dem Versuch: a) Gleitoberfläche, b) Schlibbild, c) Detail des Schlibbildes aus b, d) Gleitoberfläche REM (FIB-Schnittpositionen), e, f) Detail der FIB-Schnitte (3 bar CO_2 – Partialdruck, 3 wt% NaCl, $T = 60^\circ\text{C}$, 120 h, 56000 Zyklen, $F_N = 500\text{ N}$)

10.5. Tribometrische Messergebnisse

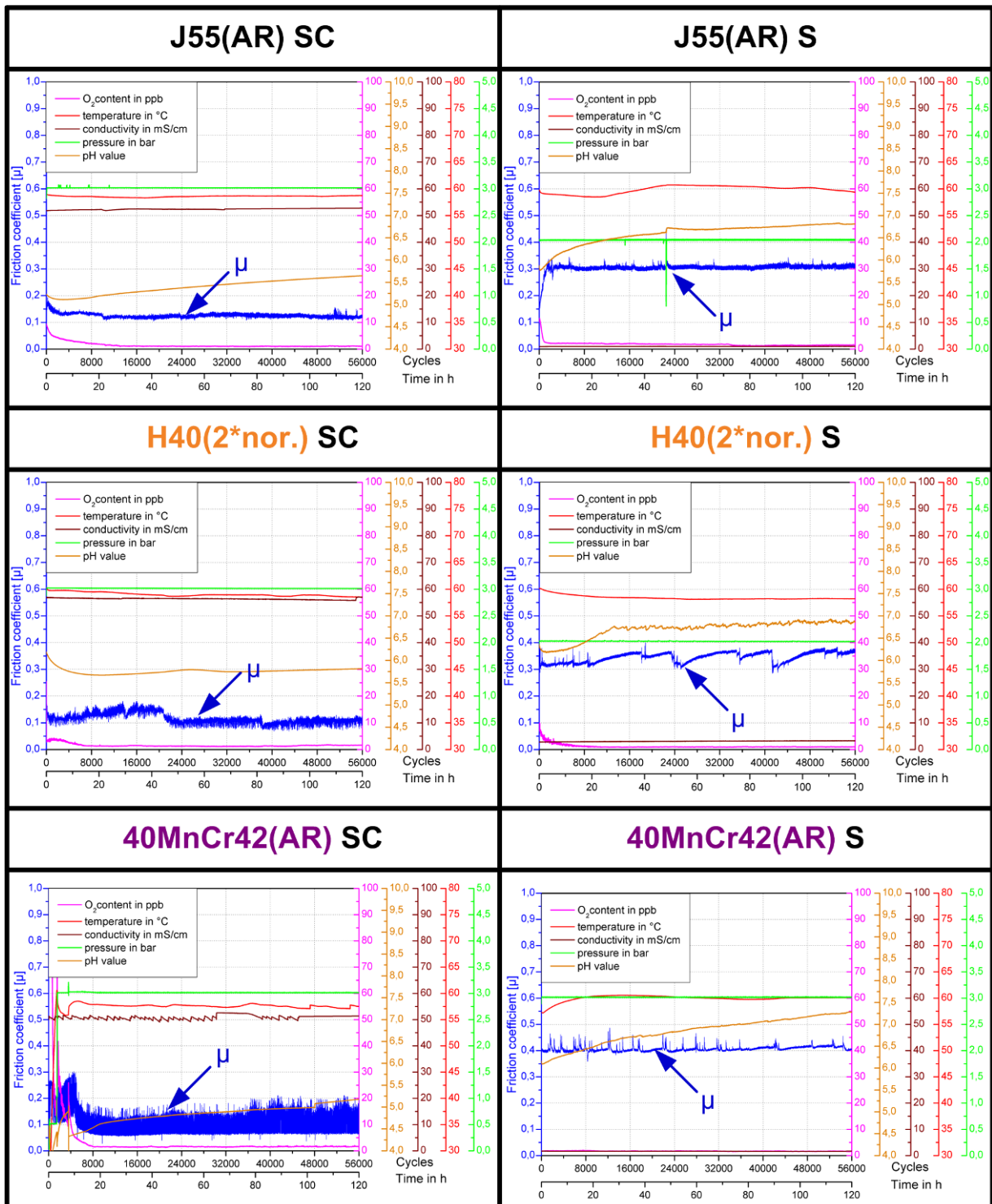


Abb. 10.29: Messschriebe von Tribometertests
 (3 bar CO_2 – Partialdruck, 3 wt% NaCl, $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, 120 h, 56000 Zyklen, $F_N = 500\text{ N}$)
 (3 bar N_2 – Partialdruck, $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$, 120 h, 56000 Zyklen, $F_N = 500\text{ N}$)

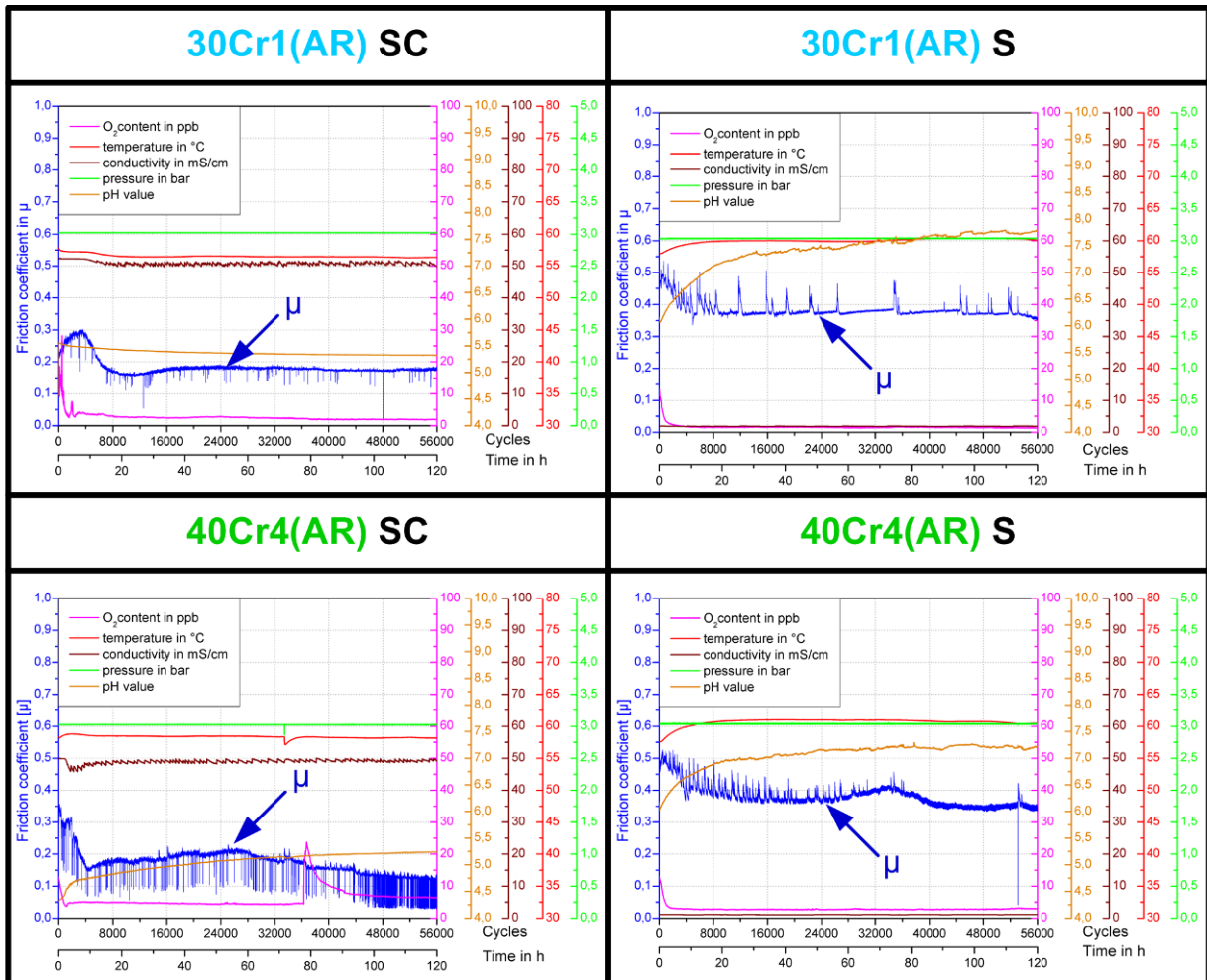


Abb. 10.30: Messschriebe von Tribometertests
 (3 bar CO₂ – Partialdruck, 3 wt% NaCl, T = 60 °C, 120 h, 56000 Zyklen, F_N = 500 N)
 (3 bar N₂ – Partialdruck, T = 60 °C, 120 h, 56000 Zyklen, F_N = 500 N)

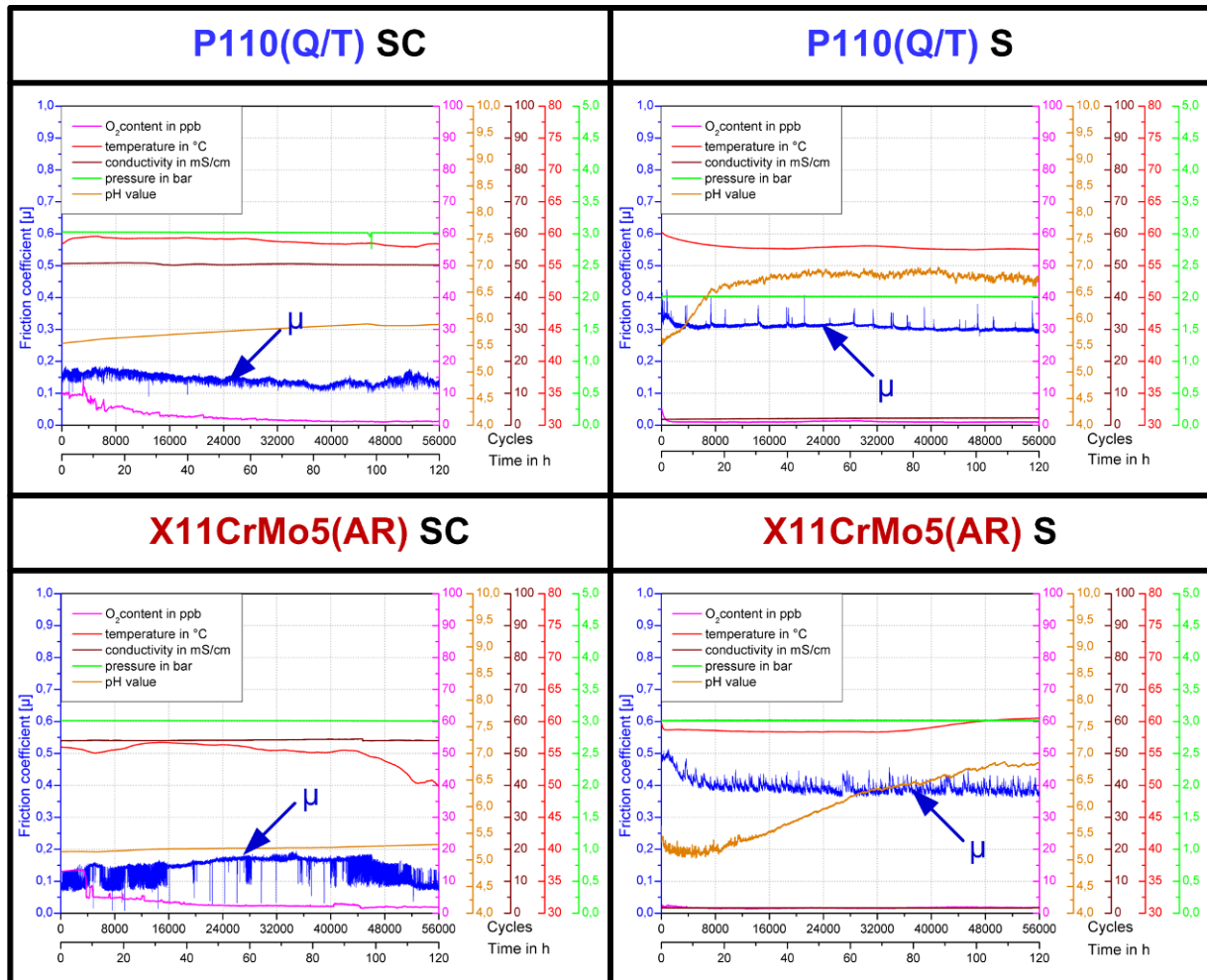


Abb. 10.31: Messschriebe von Tribometertests
 (3 bar CO₂ – Partialdruck, 3 wt% NaCl, T = 60 °C, 120 h, 56000 Zyklen, F_N = 500 N)
 (3 bar N₂ – Partialdruck, T = 60 °C, 120 h, 56000 Zyklen, F_N = 500 N)

10.6. Zusammenfassung der Ergebnisse

Tabelle 10.1: Zusammenfassung der Ergebnisse der Korrosionstests, Gleitverschleißtests und Gleitkorrosionstests

Gefüge	Werkstofftypen	Härte in HV1	C - Gehalt in wt%	Cr - Gehalt in wt%	Korrosionsrate (1 bar) in mm/a	Korrosionsrate (3 bar) in mm/a	Korrosionsrate (3 bar & Strömung) in mm/a	Gleitverschleiß Masseverlust in g	Gleitkorrosiver Masseverlust in g	Gleitverschleiß in mm/a	Gleitkorrosiver Verschleiß in mm/a
Ferritisch / perlitische Stähle	J55(AR)	212 ± 8	0,31	0,39	6,3 ± 2,4	6,8 ± 1,8	13,2 ± 3,6	3,1 ± 0,8	5,4 ± 0,6	9,6 ± 2,5	16,7 ± 1,9
	J55(1* <i>nor.</i>)	207 ± 8	0,31	0,39	5,5 ± 2,7	6,4 ± 2,1	12,5 ± 3,9	3,2 ± 0,7	5,1 ± 0,4	9,9 ± 2,2	15,8 ± 1,2
	J55(2* <i>nor.</i>)	205 ± 6	0,31	0,39	5,1 ± 0,5	5,9 ± 2,1	12,2 ± 4,8	3,2 ± 1,0	5,0 ± 0,5	9,9 ± 3,1	15,5 ± 1,5
	H40(2* <i>nor.</i>)	175 ± 7	0,31	0,39	6,8 ± 2,4	8,1 ± 1,6	14,1 ± 4,6	3,8 ± 0,6	7,9 ± 0,9	11,8 ± 1,9	24,5 ± 2,8
	30Cr1(AR)	220 ± 10	0,28	0,25	6,5 ± 1,8	7,5 ± 1,9	14,5 ± 4,3	3,0 ± 0,5	6,2 ± 0,5	9,3 ± 1,5	19,2 ± 1,5
	40MnCr42(AR)	185 ± 12	0,4	0,50	4,8 ± 0,9	5,7 ± 1,7	10,2 ± 3,2	3,4 ± 0,6	4,3 ± 0,2	10,5 ± 1,9	13,3 ± 0,6
Perlitische Stähle	40Cr4(AR)	240 ± 9	0,38	1,00	3,9 ± 0,7	5,1 ± 1,5	8,7 ± 2,8	2,8 ± 0,4	3,8 ± 0,4	8,7 ± 1,2	11,8 ± 1,2
	60Mn7(AR)	300 ± 12	0,64	0,07	7,2 ± 1,1	8,5 ± 1,9	16,2 ± 4,4	1,3 ± 0,2	5,0 ± 0,4	4,0 ± 0,6	15,5 ± 1,2
Martensitische Stähle	L80(Q/T)	245 ± 7	0,31	0,39	1,8 ± 0,6	2,3 ± 0,5	6,5 ± 0,9	3,0 ± 0,6	3,3 ± 0,8	9,3 ± 1,9	10,2 ± 2,5
	P110(Q/T)	317 ± 7	0,31	0,39	2,0 ± 0,3	2,3 ± 0,6	6,1 ± 1,2	2,4 ± 0,5	2,8 ± 0,5	7,4 ± 1,5	8,7 ± 1,5
	X11CrMo5(AR)	420 ± 18	0,11	5,00	1,2 ± 0,5	1,5 ± 0,4	2,9 ± 0,7	2,0 ± 0,3	2,7 ± 0,4	6,2 ± 1,2	8,4 ± 1,2

11. Verwendete Formelzeichen

Zeichen	Einheit	Benennung
a, b	mm	Halbe Kontaktlänge
l	mm	Kontaktlänge
$p(x)$	GPa	Pressungsverlauf
p_{max}	GPa	Hertz'sche Pressung
$q(x)$	N/mm ²	Tangentialspannung
r	mm	Radius der Kontaktfläche
r^*	mm	Resultierende Radius
z	N/mm ²	Tiefe
E	N/mm ²	E-Modul
E^*	N/mm ²	Resultierender E-Modul
F_{max}	N	Prüfkraft
F_n	N	Normalkraft
K	μm	Korngröße
μ	-	Reibungskoeffizient
ν	-	Querkontraktionszahl
$\sigma_{V\ Mises/Tresca}$	N/mm ²	Vergleichsspannung
$\sigma_{xx,1;yy,2;zz,3}$	N/mm ²	Hauptnormalspannungen