

Diplomarbeit

# **Erosionskorrosion hochlegierter Stähle in CO<sub>2</sub> - haltigen Medien**

geschrieben im Auftrag der

**OMV Exploration & Production**

**Durchgeführt von:**

Karin Moscher  
9056372

**Betreuer:**

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

Leoben, 2012

## DANKSAGUNG

Diese Arbeit wurde in Zusammenarbeit mit der OMV AG am Institut für Allgemeine und Analytische Chemie der Montanuniversität Leoben durchgeführt.

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Gregor Mori, meinem Betreuer am Institut, möchte ich für die Unterstützung bei der Erstellung meiner Arbeit und die Begutachtung danken.

Außerdem möchte ich Herrn Ao.Univ.-Prof. Dr. Thomas Meisel für die Möglichkeit der Durchführung der Arbeit und für die Bereitstellung der Infrastruktur des Institutes danken.

Der österreichischen Bundesregierung (insbesondere dem Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie und dem Bundesministerium für Wirtschaft, Familie und Jugend) sowie dem Land Steiermark, vertreten durch die Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft mbH und die Steirische Wirtschaftsförderungsgesellschaft mbH, wird für die finanzielle Unterstützung der Forschungsarbeiten im Rahmen des von der Materials Center Leoben Forschung GmbH abgewickelten K2 Zentrums für „Materials, Processing und Product Engineering“ im Rahmen des Österreichischen COMET Kompetenzzentren Programms sehr herzlich gedankt.

Herrn Dr. mont Jürgen Feyerl, im Rahmen dessen Dissertation ich meine Arbeit verfasste, möchte ich für die konstruktiven Ideen, für die verlässliche Unterstützung, sowie die fachlichen Gespräche bedanken.

Bei Herrn Hubert Falk möchte ich für die Unterstützung bei den elektrochemischen Versuchen bedanken.

Der OMV AG, insbesondere Herrn Markus Oberndorfer möchte ich für die Themenstellung und die Möglichkeit der Durchführung meiner Diplomarbeit danken.

Besonderer Dank gilt meiner Familie. Meinem Mann Hannes danke ich für die Geduld und seine Rücksichtnahme, meine Sohn Valentin für die Auflockerung meines Lernalltages.

# Kurzfassung

## Erosionkorrosion hochlegierter Stähle in CO<sub>2</sub> - haltigen Medien

Erosionskorrosion ist in der Erdöl- und Erdgas Produktion ein schwerwiegendes Problem. Förderraten sind oft durch die kritische Fluidgeschwindigkeit, welche jedoch meist unbekannt ist, limitiert. Durch eine neuartige flow - loop Anlage, welche im Rahmen einer vorhergehenden Diplomarbeit konstruiert und installiert wurde, wurde es möglich Abtragsraten in Gas - Salzwasser - Sand Mehrphasenströmungen mit Geschwindigkeiten bis zu 80 m/s zu ermitteln. Die untersuchten Werkstoffe entsprachen denen, die auf Öl- und Gasfelder eingesetzt werden (es wurden unterschiedliche Stahlqualitäten untersucht).

Es wurden Bedingungen eines Gaskondensat Förderloches, mit einer Gas - Öl - Rate von  $3 \times 10^3$  und einem 27 g/l NaCl haltigem Wasser als Flüssigphase untersucht. Auch der Sandgehalt mit einer Korngröße kleiner 150  $\mu\text{m}$  entsprach den Bedingungen in der Praxis. Als Gasphase wurde CO<sub>2</sub> mit einem Partialdruck von 15 bar verwendet.

Die Abtragsraten wurden nach einer Versuchsdauer von 72 h Stunden, mittels Profilometrie (mit einer Nachweisgrenze von 50 nm), ermittelt. Oberflächenschäden wurde mit REM untersucht.

## **Abstract**

### **Erosionkorrosion hochlegierter Stähle in CO<sub>2</sub> - haltigen Medien**

In oil and gas production erosion corrosion is a major problem at gravel bags, nozzles, a.s.o. Production rates are often limited by critical fluid velocities which in most cases are unknown. A new combined flow loop - jet impingement pilot plant, which has been invented and constructed in a previous work, has been established to determine mass loss rates in a mixed gas - saltwater - sand multiphase flow at velocities up to 80 m/s. Investigated materials were those applied in oil- and gas fields (various stainless steel grades were detected).

For investigations conditions of a gas condensate well using a gas - oil - ratio of 3 x 10<sup>3</sup> and 27 g/l NaCl containing water as liquid phase were taken. Sand content with grain size below 150 µm was corresponding to practice. CO<sub>2</sub> with a partial pressure of 15 bar was used as gas phase.

Mass loss rates have been determined after 72 h exposition time with optical profilometry with detection limit of 50 nm. Damaged surfaces were investigated by SEM.



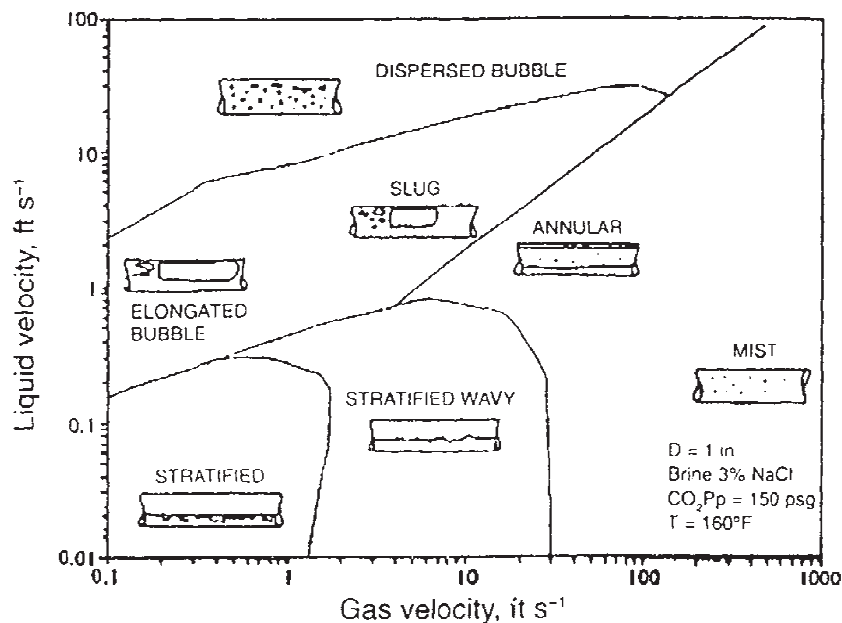
# Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>6</b>
<b>2 KORROSION IN FLIEßENDEN MEDIEN .....</b>	<b>12</b>
2.1 Grundlagen der CO <sub>2</sub> Korrosion .....	15
2.2 Strömungsinduzierte Korrosion .....	19
2.2.1 Kavitationskorrosion .....	19
2.2.2 Tropfenschlagkorrosion .....	21
2.3 Erosionskorrosion .....	24
<b>3 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG .....</b>	<b>32</b>
3.1 Werkstoffe .....	32
3.2 Elektrochemische Untersuchungen .....	33
3.3 Erosionskorrosionsuntersuchungen .....	34
3.3.1 Beschreibung des Untersuchungsstandes .....	34
3.3.2 Versuchsablauf .....	36
3.4 Probenauswertung .....	39
3.4.1 Profilometrische Tiefenauswertung .....	39
3.4.2 Stereomikroskopie .....	41
3.4.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....	41
3.4.4 Röntgendiffraktometrie .....	41
<b>4 ERGEBNISSE .....</b>	<b>42</b>
4.1 Elektrochemie .....	42
4.2 Erosionskorrosionsversuche .....	44
4.2.1 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit .....	44
4.2.2 Einfluss der chemischen Komponenten der Werkstoffe .....	47
4.2.3 Einfluss der mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe .....	49
<b>5 DISKUSSION .....</b>	<b>50</b>
5.1 Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit .....	50
5.2 Einfluß der chemischen Zusammensetzung .....	50
5.3 Einfluß der mechanischen Eigenschaften .....	50
<b>6 ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>52</b>
<b>7 LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>53</b>

# 1 Einleitung

Etwa 15 % der Betriebsausfälle in Öl- und Gasfördersystemen werden durch eine Kombination von Erosion und Korrosion, verursacht durch Flüssigkeiten, welche Feststoffe enthalten, ausgelöst. Diese Störungen können zu Verschmutzungen der Umwelt führen. Dadurch kann es zu Kontamination von Grundwasser und/oder dem Erdreich kommen, wodurch Mensch und Tier gefährdet werden. Die Schädigung erfolgt durch Erosionskorrosion, wobei der jeweilige Anteil an der Einwirkung unbekannt ist. Hierbei werden Mischungen verwendet, die gasförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe enthalten, sowie Wasser und Feststoffe. Das Verhältniss von Gas und Flüssigkeit wird mit dem sogenannten GÖV (Gas - Öl - Verhältnis) angegeben. Der Anteils des Wasser in der Flüssigkeit kann bis zu 96 % betragen. Im Fall, dass Sandbrüche auftreten kann die Feststofffraktion bis zu mehreren Prozent betragen. Das Ziel in der Öl- und Gasförderung ist es möglichst Feststofffrei zu fördern.

Hohe Förderraten sind Voraussetzung für Profitabilität bei der Öl- und Gasförderung. Auf diese Art und Weise kann die Produktivität der Sonde erhöht werden und die Anzahl der doch sehr teuren Bohrungen kann verringert werden. Bei steigender Förderrate steigt jedoch auch der Sandgehalt an, so dass gleichzeitig auch die erosive Angriffskomponente steigt. Entstehende Sanddurchbrüche führen zu Produktionsverlusten. Im schlechtesten Fall kann so ein Sanddurchbruch sogar zum Verlust der Sonde führen.



ung (1) (10)



**BUBBLE**



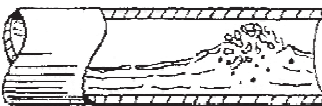
**PLUG**



**STRATIFIED**



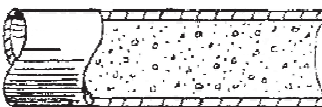
**WAVY**



**SLUG**



**ANNULAR**



**SPRAY**



an am oberen Teil des  
chwindigkeit des Gases  
st einem schäumenden  
ion einen Schaum über

wechselnde, stoßartige  
oberen Teils des Rohres  
der beiden Medien  
zum Teil kann die  
als die des Gases sein.

rohrströmung auf, wobei  
nd sich der Gasstrom an  
Rohrwand mit höherer  
rohrgeschwindigkeit für  
erhalb 1m/s (10).

eschichteten (stratified),  
und damit an der  
igen in Richtung des

er sich noch schneller  
n Mischbereich aus, der  
Rohr bewegt. (1)

legt sich die Flüssigkeit  
nenseite der Rohrwand  
s des Rohres mit hoher  
it für die Ringströmung  
) über 10 m/s. (10)

ssstrom fein verteilt. Es  
öpfchen) in etwa der  
trömung sehr hoch ist.  
**Flow.** (1)

Abbildung 1.2: Schematische Darstellung verschiedener horizontaler Durchflüsse nach Baker (1)(2)(3)(4)

In Fördersystemen sind üblicherweise Mehrphasenströme vorherrschend, deren Bildung schon sehr früh von Baker (1) untersucht wurde. Er betrachtete die Mehrphasenströme als ein Funktion des GÖV (Gas - Öl - Verhältnis), bzw. als Folge der Öl- bzw. Gasfördermenge. Das Baker - Diagramm (Abbildung 1.1 und Abbildung 1.2) zeigt Strömungen für berechnete Durchflußmengen der Flüssig- bzw. der Gasphase. Die Berechnungen basieren auf den gemessenen Durchflussmengen beider Phasen. Die Durchflußmenge des Gases, bzw. von Öl + Wasser wird beim Querschnitt des Durchflußrohres gemessen und auch auf diesen



bezogen, so daß man verschiedenen Durchflußmengen erhält (trotz gleicher oder ähnlicher Durchflußgeschwindigkeiten beider Phasen im Rohr). Auf der Abszisse werden die Verhältnisse in einem reinen Gasfördersystem angegeben. Die y - Achse gibt das Verhältniss in einem reinen Ölfördersystem an. Das GÖV ist von links unten nach rechts oben abnehmend. (1) Ähnliche Darstellungen kann man für horizontale Strömungen bei Y.Sun et al. (5) und für vertikale Strömungen bei Lotz und van Bodegan (6) finden.

Verschiedene Materialien haben unterschiedliche mechanische und chemische Eigenschaften. Der Schädigungseinfluss der mechanischen Eigenschaften ist noch relativ unbekannt. Wohingegen chemische Materialbeeinflussung oft ein Grund für Produktionsausfälle ist. Korrosion ist eine Reaktion zwischen dem Material und seiner Umgebung. Diese Reaktion kann zu Materialveränderungen bis hin zu Korrosionsschäden führen. Die Bezeichnungen Korrosionsschädigung, Korrosionsbeständigkeit und Korrosionsschutz stehen miteinander in Bezug. Dies bedeutet, dass diese Begriffe und ihre Anforderungen gemeinsam betrachtet werden müssen. Diese Abhängigkeit ist einer der Gründe für den schwierigen Gebrauch und Nutzung dieser Terme. Reaktionen der Werkstoffe mit der Umgebung sind meist phasengrenzenbedingt, wobei mehrere homogene oder heterogene Schritte vor- oder nachgeschaltet sein können. Abhängig von den Reaktionspartnern können diese Reaktionen chemische, elektrochemische oder physikalische Prozesse sein. Korrosionsreaktionen sind sehr komplex, da sie aus mehreren Teilschritten bestehen, welche gleichzeitig oder hintereinander ablaufen können. (7) Abbildung 1.3 zeigt einen schematischen Überblick verschiedener Korrosionsformen.

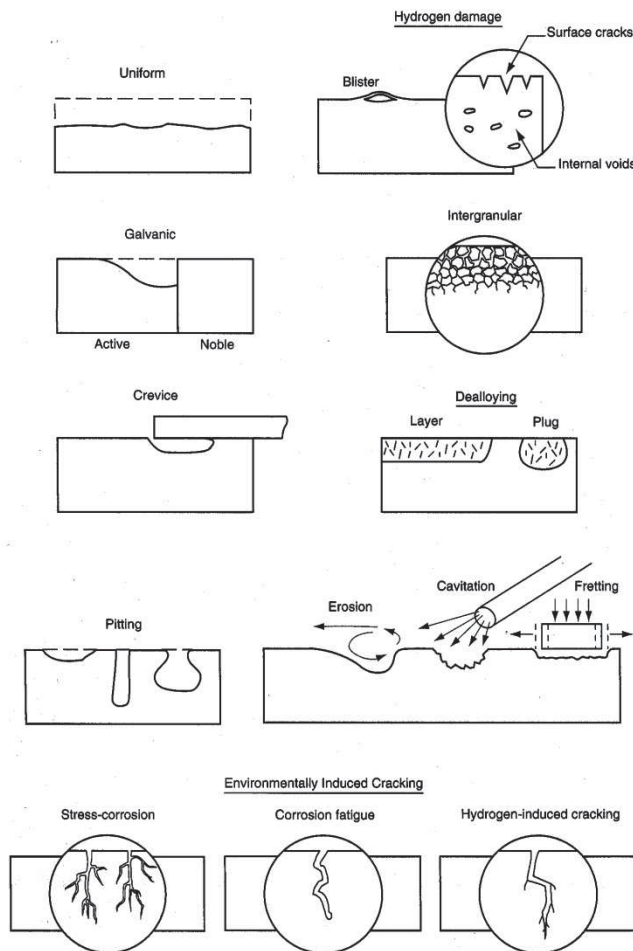


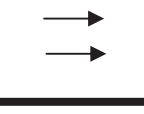


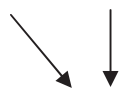




Abbildung 1.3: Schematische Darstellung verschiedener Korrosionsformen (8)

Nach Rahmel et al. müssen die beiden Reaktionspartner, Material und Medium, als ein Gesamtsystem, in dem die Korrosionsreaktion stattfindet, gesehen werden. Der Korrosionsgrad hängt nicht nur von den Eigenschaften der einzelnen Reaktionspartner ab, sondern vom Gesamtsystem, also der Wechselwirkung zwischen den beiden Reaktionspartnern. Somit lässt sich ableiten, dass ein Material niemals nur korrosionsempfindlich oder korrosionsresistent ist, sowie auch ein Medium niemals nur aggressiv ist oder nicht. Die oben genannten Bezeichnungen dürfen für ein bestimmtes System angewandt werden oder im besten Fall für eine Systemgruppe. Es muss berücksichtigt werden, dass sich die Nutzungsbedingungen von einem vorgegeben System ziemlich unterscheiden können. Daher müssen die Bezeichnungen Korrosionsempfindlichkeit und Aggressivität relativ betrachtet werden. (8)

Stähle mit hoher Korrosionsbeständigkeit enthalten vorzugsweise Cr und Mo, das den Ferritanteil erhöht und die Härte meistens vermindert. Im Gegensatz dazu weisen austenitische Stähle eine hohe Härte auf. Dies kann durch hinzufügen von Ni und Mn erreicht werden. Heutzutage wird auch die Austenit begünstigende Eigenschaft von Stickstoff genutzt. (8)

In Tabelle 1.1 sind verschiedene Abtragsarten in Folge von Erosion aufgelistet.

Tabelle 1.1: Abtragsarten auf Grund von Strömung (Erosion) (9)

<u>Strömungsverschleiß</u>  (Erosion)  (Erosionsverschleiß)		Angreifendes Medium		Richtung der mechanischen Beanspruchung zur Oberfläche	Wirkungsmechanismen		Erscheinungsform der Angriffes
		Strömendes Träger Medium	Feste Partikel		Abrasion	Zerrüttung	
<u>Abrasivverschleiß</u>  (Hydroabrasivverschleiß)  (Spülverschleiß)		Fluid	+		+	+	Querverschleiß  Längswelle  Längsrillen  Schultern
<u>Strahlverschleiß</u>	Gleitstrahl	Gas	+		+	+	Mulden
	Schrägstrahl						Querwelle
	Prallstrahl						Längswelle  Schultern
<u>Erosion</u>  (Flüssigkeitserosion)		Fluid (1-phasig)  Wasserdampf  (2-phasig)	-		Scherbeanspruchung		Auswaschungen  Querwelle  Längswelle  Längsrille
<u>Gas Erosion</u>  (thermische Erosion)		Gas, Dampf (1-phasig)	-		Scherbeanspruchung		Aufrauhungen  Mulden  Verschmelzungen
<u>Tropfenschlagerosion</u>		Tropfenstrahl	-		-	+	Aufrauhungen  Mulden
<u>Kavitation</u>  Kavitationserosion, Strömungskavitation oder Schwingungskavitation		Fluid (lokale Dampfblasenbildung)	-	Dyn. Beanspruchung durch implodierende Dampfblasen  	-	+	Krater  Ausbrechungen

Neben austenitischen, ferritischen und martensitischen Phasen können zusätzlich intermetallische Phasen mit einem beträchtlichem Anteil an Legierungselementen aber auch nichtmetallische Verbindungen wie Karbide, Nitride, Sulfide, Oxide und Silikate auftreten. Im Falle, dass diese Phasen selektiv angegriffen werden, sind sie ausschlaggebend für die Korrosionsbeständigkeit von Stählen. Das kann bei Sulfiden relativ oft auftreten, wohingegen es bei Oxiden selten auftritt. Großen Einfluss haben Konzentrationsveränderungen der benachbarten Matrix, die auf Grund von Ausscheidung der genannten Phasen entstehen. (8)

## 2 Korrosion in fließenden Medien

Heutzutage wird in allen Bereichen der Technik versucht die Kapazität zu erhöhen. Das führt nicht nur dazu, dass die Dimensionen von Einheiten und Anlagen vergrößert werden, sondern auch dazu, dass die Effizienz erhöht wird. Das bedeutet, dass in vielen Fällen eine höhere Durchflussrate des Mediums erreicht werden muss. Eine hohe Strömungsgeschwindigkeit tritt in vielen Industrietellen, wie Kraftwerken, Verrohrungen, in der chemischen Industrie, Erdgasproduktion und in der Offshore - Technik auf. Diese Schädigungen treten auf Grund eines mechanischen Angriffes (Erosion) kombiniert mit Korrosion auf. Daher wird dieser Effekt auch Erosionkorrosion genannt. (9)

Laut DIN 50900 ist Erosionkorrosion das gleichzeitige Zusammenwirken von mechanischem Oberflächenangriff (Erosion) oder eines Angriffes verursacht durch eine Strömung und chemischer oder elektrochemischer Korrosion, wobei die Korrosion dadurch initiiert bzw. verstärkt wird, dass die vorangegangene Erosion die Schutzschichten ganz oder teilweise zerstört hat. (9)

Normalerweise ist das fließende Medium einphasig, entweder eine Flüssigkeit (z.B.: Wasser) oder gasförmig (z.B.: Heißdampf). Allerdings kann das Medium auch 2- phasig (gasförmig/flüssig: z.B.: Flüssigkeitstropfen werden entlang eines Gasstromes transportiert), 3- phasig, usw. phasig sein. (9)

Der Effekt der mechanischen Kraft des hauptsächlich parallel zur Oberfläche fließenden Mediums tritt auf Grund von Scherbeanspruchung auf, was zu einem Angriff (Abbau oder Zerstörung) der Deckschicht führt, wodurch die Korrosion initiiert oder deutlich verstärkt wird. Die Stärke des Angriffes ist nicht bestimmt durch die Zusätze, sondern vor allem durch die Synergieeffekte zwischen beiden Komponenten. (9)

In der Praxis kann eine Wechselwirkung zwischen verschiedenen Angriffstypen beobachtet werden. Dieser Effekt kann auf Grund von:

- Veränderung der Fließbedingungen (Strömungsrichtung, Leitung)
- Veränderung des hydrodynamischen Druckverhältnisses
- Unterschiedliche Zusammensetzung der Fließmediums, z.B.: Anwesenheit von Festkörpern
- Unterschiedliche Abtragstypen

Auftretende Schäden können, auf Grund überlappender Beanspruchungstypen, oftmals nicht genau klassifiziert werden. Daher stößt eine klare Einteilung auf gewisse Schwierigkeiten, was teilweise zu einer nicht standardisierten Nutzung der einzelnen Terme führt. (9)

Fließende Medien können prinzipiell verschiedene Stadien entwickeln. Laminar, das bedeutet glattströmend, wirbelfrei (was allerdings nicht zwingendermaßen drehungsfrei sein muss) und turbulent das bedeutet stark verwirbelt. Bei laminarer Strömung gleiten zwei benachbarte Schichten aufeinander, ohne sich jedoch miteinander zu vermischen. Im

Gegensatz dazu tritt bei turbulenter Strömung innerhalb kürzester Zeit eine Vermischung auf. Dies erfolgt auf Grund der intensiven Verwirbelungen. Der Übergang zwischen laminarer und turbulenter Strömung wird durch die Reynoldszahl  $Re$  (dimensionslos) angegeben.

$$Re = \frac{\rho \cdot V \cdot L}{\mu} = \frac{V \cdot d}{\nu} \quad \text{Gleichung 1}$$

- $V$ ..... durchschnittliche Rohrgeschwindigkeit [m/s]
- $d$ ..... Rohrdurchmesser [m]
- $L$ ..... charakteristische Länge (z.B. Rohrdurchmesser) [m]
- $\nu$ ..... dynamische Viskosität des Fluids [Pa·s]
- $\rho$ ..... Dichte des Fluids [kg/m<sup>3</sup>]
- $\mu$ ..... kinematische Viskosität [m<sup>2</sup>/s]

Bei einer Reynoldszahl  $< 2300$  spricht man von laminarer Strömung, liegt  $Re$  über 2300 liegt eine turbulente Strömung vor.

Abbildung 2.1 veranschaulicht die inverse Proportionalität zwischen Reynoldszahl und Viskosität. Mit steigender Viskosität und konstanter Rohrgeschwindigkeit nimmt die Reynoldszahl ab und die Strömung wird immer laminarer.

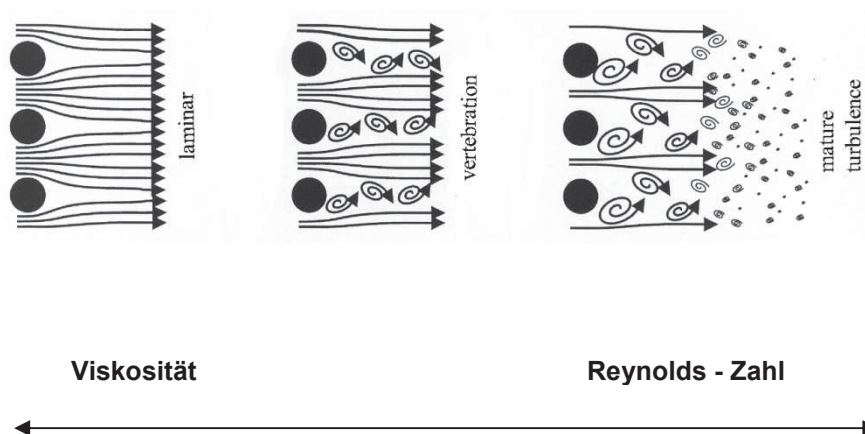


Abbildung 2.1: Zusammenhang zwischen Reynolds - Zahl und Viskosität (10)

Abbildung 2.2 zeigt das Geschwindigkeitsprofil für laminare Rohrströmung, auch Hagen - Poiseuille Strömung genannt. Daraus ist ersichtlich, dass das Geschwindigkeitsprofil eine parabolische Funktion ist. An der Wand liegt die Geschwindigkeit bei 0 und das Maximum ( $V_c$ ) erreicht sie bei der Achse. Außerdem wird gezeigt, dass die mittlere Geschwindigkeit der laminaren Strömung die Hälfte der maximalen Geschwindigkeit beträgt.

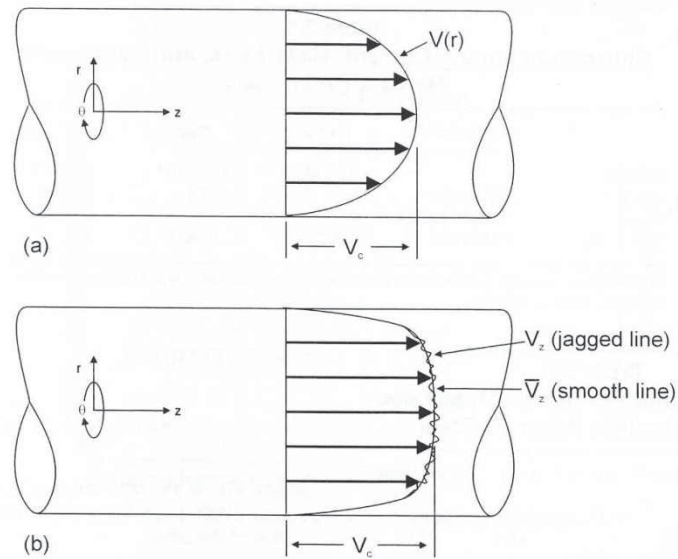


Abbildung 2.2: Geschwindigkeitsprofil für laminare (a) und turbulente (b) Rohrströmungen (10)

Durch vielfache experimentelle Untersuchungen konnte ein Logarithmus entwickelt werden, welcher die Geschwindigkeitsverteilung in einer turbulenten Grenzschicht angibt.

$$V(r) = V_c \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^n \right]^{\frac{1}{n}} \quad \text{Gleichung 2}$$

$V(r)$ .....Axialgeschwindigkeit

$V_c$ .....Geschwindigkeit an der Rohrachse

$r$ .....axiale Position

$R$ .....Innerer Radius des Rohres

$n$ .....Parameter abhängig von der Reynolds Zahl

Wie in Abbildung 2.3 gezeigt wird das turbulente Geschwindigkeitsprofil voller bei steigender  $Re$  oder bei sinkendem  $n$ . (11)

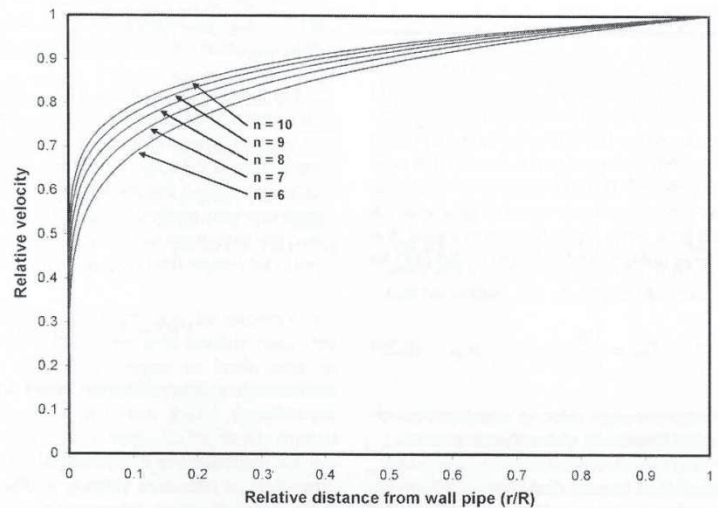


Abbildung 2.3: Typische Geschwindigkeitsprofile für turbulente Strömung (11)

## 2.1 Grundlagen der CO<sub>2</sub> Korrosion

Ein gewisser CO<sub>2</sub> Partialdruck führt zu einer proportionalen Lösung von CO<sub>2</sub> Gas in wässrigem Medium. Anhängig von der Zusammensetzung und Pufferkonzentration kann das Gas zu einer Versäuerung führen. In Bezug auf Korrosion kann das in Wasser gelöste CO<sub>2</sub> zu zwei möglichen oxidierenden Spezies führen, einerseits sind dies H<sup>+</sup> - Ionen andererseits H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Moleküle. (12)

Als primäres Korrosionsprodukt wird Eisenbikarbonat (Fe(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), ein gut lösliches Salz, gebildet. Dieses Korrosionsprodukt besitzt eine hohe Pufferkapazität, was in manchen Fällen sehr vorteilhaft sein kann. Aber in Anwesenheit auch nur geringster Mengen von Korrosionsprodukten (Fe<sup>2+</sup> - Ionen) können destilliertes Wasser und NaCl - Lösungen bezüglich ihres pH - Wertes instabil werden, so dass es in Folge zu einem Absinken des CO<sub>2</sub> Partialdruckes kommt. (12)

Korrosionsablagerungen bestehen allgemein aus unlöslichen Korrosionsprodukten, in diesem Fall aus FeCO<sub>3</sub>, und ungelösten Bestandteilen wie Fe<sub>3</sub>C. Diese FeCO<sub>3</sub> und Fe<sub>3</sub>C Ablagerungen sind weder kompakt noch dicht. Unter diesen Umständen kann eine Schutzwirkung lediglich daher rühren, dass der Transportmechanismus durch diese Schichten behindert wird. Die Ursache dafür ist, dass ein Korrosionsphänomen nicht nur die beiden grundlegenden elektrochemischen Reaktionen umfasst, sondern auch noch durch zwei weitere Prozesse beeinflusst wird, nämlich dem Transport der Reaktanten zur Kathode und dem Abtransport der Produkte von der Anode. (13)

Hierbei können drei verschiedene Arten der Kontrolle beobachtet werden: (13)

- Der Transport von Eisen findet bevorzugt in der festen Phase statt. Die Ablagerungen sind löslich und werden demnach permanent an der



Grenzfläche zum Wasser in Lösung gebracht und gleichzeitig an der Metalloberfläche im selben Ausmaß erzeugt. Diese Art Ablagerungen sind mäßig schützend und stark vom Massentransport an der fest/flüssig Grenzfläche und demzufolge von den Strömungsverhältnissen abhängig. (13)

- Eine zweite Möglichkeit besteht darin, dass der Transport des Eisens hauptsächlich in der flüssigen Phase vorstättengeht, wodurch eine unlösliche Ablagerung erfolgt. Diese erneuert sich nur wenig. Ablagerungen dieser Art sind relativ unempfindlich gegen Stofftransport und Schubspannungen bzw. Strömungsverhältnisse. Sowohl die Ablagerungen als auch die Korrosion werden durch die Diffusion der Eisenionen kontrolliert. Diese kationischen Ablagerungen sind in hohem Maße schützend, selbst wenn sie nur in dünnen Schichten auftreten. (13)
- Das gesamte System kann aber ebenso durch die Diffusion des komplexbildenden Anions gelenkt werden. Unabhängig von der Dicke sind solche anionischen Ablagerungen wenig bis gar nicht schützend, im Gegenteil in manchen Fällen sogar korrosiv. (13)

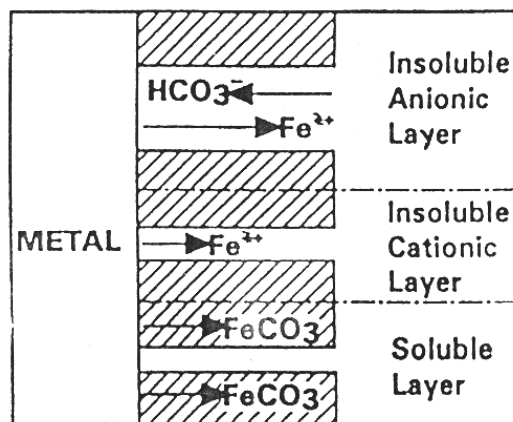


Abbildung 2.4: Darstellung der 3 möglichen geschwindigkeitsbestimmender Schritte bei der Bildung von Korrosionsablagerungen in einem Fe-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> System (13)

Für die Bildung von Korrosionsablagerungen gibt es drei mögliche Faktoren, die Dicke der limitierenden Diffusionschicht, den Diffusionsstrom und die Löslichkeit der Eisenionen. (13)

Bei CO<sub>2</sub> Korrosion von Stählen kann das Bikarbonat und das Hydrogenkarbonation, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, als Puffer gegen Kohlensäure, die Quelle von FeCO<sub>3</sub> Ablagerungen und ein Produkt aus der kathodischen Reaktion, wirken. (12)

Eine Bildung von galvanischen Elementen zwischen dem Stahl und dem Zementitskelett verursacht zusätzlich zur räumlichen Trennung der Produktion von Fe<sup>2+</sup> und HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> eine

Ansäuerung in der sich ausbildenden Schicht, da die  $\text{HCO}_3^-$ -Ionen durch Elektromigration von der Stahloberfläche abtransportiert werden. Dieser Mechanismus kann zu lokaler  $\text{CO}_2$  Korrosion führen. Es wurde gezeigt, dass bereits geringe Veränderungen in den Systemparametern schwerwiegenden Einfluss auf den Schutzeffekt von Korrosionsdeckschichten haben können. So können diese Schichten schützend oder korrosiv wirken, auch wenn sie aus den gleichen festen Komponenten bestehen. (12)

Neben den Umgebungsbedingungen gibt es noch weitere Schlüsselparameter, die die  $\text{CO}_2$  Korrosion beeinflussen können. Dies wären Lösungszusammensetzung, lokaler pH - Wert,  $\text{CO}_2$  - Partialdruck, Phasenverhältnis, Temperatur, Oberflächeneigenschaften inkl. Schichten, Strömungsbedingungen, Eigenschaft des geförderten Produktes und Inhibitoren. (12)

Die kathodische Korrosionsrate ist abhängig vom  $\text{CO}_2$  - Partialdruck und der Temperatur. Der Partialdruck selbst beeinflusst den pH - Wert und die Konzentration der gelösten Spezies. Eine Übersättigung an  $\text{Fe}^{2+}$  spielt eine wichtige Rolle bei der Ausbildung und Stabilisierung von Schutzschichten. Eine hohe Übersättigung an Korrosionsprodukten kann zur Ausbildung von Schutzschichten führen, welche ihrerseits wieder einen großen Einfluss auf die Korrosionsrate haben. (12)

Die Temperatur ist eine wichtige Kennzahl mit großen Einfluss auf die Eigenschaften und die Morphologie der Schutzschichten. Bei niedrigen Temperaturen ( $T < 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) steigt die Korrosionsrate zunehmend an. Es wird vermutet, dass dieser Anstieg mit der Verbesserung des Materialtransportes und einer noch immer relativ geringen Bildung von  $\text{FeCO}_3$  zusammenhängt. Diese Korrosionsprodukte können durch das fließende Medium leicht beseitigt werden. Bei Temperaturen über  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  sinkt die Löslichkeit von  $\text{FeCO}_3$ , so dass die Bildung von  $\text{FeCO}_3$  beschleunigt wird. Weiters wird die Struktur der Ablagerungen kristalliner, der Schutzeffekt steigt und es wird immer schwieriger diese zu entfernen. Zwischen  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  ist der Massenverlust am höchsten. In diesem Bereich wird die Temperatur „Scaling Temperature“ genannt. Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit nimmt auch die „Scaling Temperature“ zu. Bei steigendem pH - Wert bzw. höherem  $\text{CO}_2$  - Partialdruck verlagert sich diese Temperatur zu niedrigeren Werten. Abbildung 2.5 zeigt den Einfluss von Temperatur und Partialdruck.

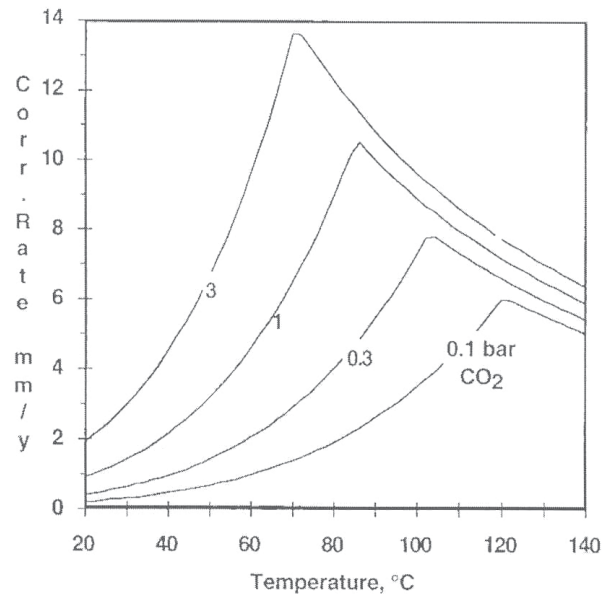


Abbildung 2.5: Einfluss von Temperatur und Druck auf die Korrosionsrate bei CO<sub>2</sub> Korrosion (12)

Der pH - Wert nimmt Einfluss auf die elektrochemische Reaktion (führt zu Auflösung von Eisen), aber auch auf die Entstehung der Schutzschichten. Es ist bekannt, dass für die Bildung von Eisenkarbonat auf Grund von CO<sub>2</sub> Korrosion ein kritischer pH - Wert, welcher seinerseits abhängig ist von der Temperatur und der Fe<sup>2+</sup> - Konzentration, überschritten werden muss. Über diesem kritischen pH - Wert ist die Sättigungskonzentration von Fe<sup>2+</sup> und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> erreicht und die Bildung von FeCO<sub>3</sub> Ablagerungen beginnt. Wobei die Abtragsrate die Korrosionsrate solange nicht übersteigt, bis hohe pH - Werte (pH - Werte > 5), abhängig von der Temperatur und der Konzentration der Spezies, erreicht sind. (13) (14)

Die Bildung von FeCO<sub>3</sub> tritt dann auf wenn die Fe<sup>2+</sup> Konzentration die Löslichkeit von FeCO<sub>3</sub> übersteigt. Es werden zwei Reaktionsprodukte gebildet, während der anodischen Reaktion Fe<sup>2+</sup> und während der kathodischen Reaktion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Bei gleichförmiger Korrosion werden beide Produkte in gleichem Ausmaß gebildet. Eine Möglichkeit um die Bildung von Schutzschichten zu verstärken ist eine Erhöhung der Fe<sup>2+</sup> Konzentration in der Lösung. Auf Grund des fließenden Systems hat dieser Faktor im Normalfall keine Auswirkungen auf die Praxis. Abhängig davon tritt kein wesentlicher Anstieg der Konzentration auf. (13) (14)

Bei steigendem CO<sub>2</sub> - Partialdruck steigt auch die CO<sub>2</sub> Korrosion an, so wie auch die Schichtbildung. Bei konstantem pH - Wert kann ein steigender CO<sub>2</sub> Partialdruck dazu führen, dass die Schichtbildung schneller voranschreitet als die Korrosion. Ein Anstieg des CO<sub>2</sub> - Partialdruckes begünstigt die Bildung von FeCO<sub>3</sub>, was wiederum zu einer verminderten Korrosionsrate führt. (13) (14)

Strömungsbedingungen können die Bildung von Schutzschichten auf verschiedene Arten beeinflussen, einerseits durch mechanischen Verschleiß und andererseits durch chemische Auflösung oder durch eine Kombination aus beiden. (13) (14)

## **2.2 Strömungsinduzierte Korrosion**

### **2.2.1 Kavitationskorrosion**

Laut ASM Handbook ist Kavitationserosion die Bildung und der Zerfall von Gasblasen oder Blasen, welche Dampf oder Gas oder beides enthalten, in einer Flüssigkeit. Im Allgemeinen ist Kavitation die Folge des Absinkens des statischen Drucks in einer Flüssigkeit. Hierbei unterscheidet sich Kavitation vom Sieden, was durch einen Temperaturanstieg in der Flüssigkeit entsteht. Es mag Situationen geben, in denen es relativ schwierig ist Kavitation und Sieden zu unterscheiden, daher wird der Gebrauch der allgemeineren Bezeichnung bevorzugt. Um eine Schädigung durch Kavitation zu ermöglichen ist es notwendig, dass die Blasen auf oder zumindest in der Nähe der Oberfläche implodieren. Kavitation ist definiert als schrittweiser Abtrag des Originalmaterials einer festen Oberfläche auf Grund kontinuierlicher Beanspruchung durch Implosion von Gasblasen. Der Abtrag erfolgt dadurch, Mikrojets nahe der Werkstückoberfläche bilden, welche eine zyklische Beanspruchung darstellen. Kavitation bezieht sich nur auf die Bildung und das Zerplatzen von Gasblasen in einer Flüssigkeit. Sie kann zudem auch durch eine chemische Aktion verstärkt werden. (15)

Jones seinerseits beschreibt Kavitation als eine Sonderform der strömungsinduzierten Korrosion. Diese tritt auf, wenn die Geschwindigkeit so hoch ist, dass die Druckminderung in der Strömung ausreichend ist, um Wasserdampfblasen zu bilden, welche an der Oberfläche implodieren (zerplatzen). Die Implosionen erzeugen einen extrem hohen Zerplatzdruck, welcher Oberflächenschichten zerstören kann. Außerdem kann er sogar Teilchen aus dem Metall selbst entfernen. Die entstehenden Angriffsformen sind zumeist aufgeraute Mulden, welche unter Umständen auch zu Durchbrüchen führen können. Kavitation tritt in Turbinenblättern, Pumpenrädern, Kardanwellen und in Rohren und Leitungen, in denen ein großer Druckunterschied herrscht, auf. Obwohl Kavitation ein weitgehend mechanischer Vorgang ist, sind der chemische und der elektrochemische Beitrag, durch eine entsprechende Auswahl korrosionsbeständigerer Materialien und durch die Zusammensetzung der Lösung, offensichtlich. (16)

Reine Kavitation, ohne Korrosion von duktilen Legierungen tritt vermutlich durch schrittweise Oberflächenaushärtung, Ermüdung, Versprödung und Mikrobrüche auf. Bevor der Angriff beginnt, tritt eine Inkubationsphase auf. Härtere Legierungen sind beständiger. (16)

Sedriks beschreibt Kavitation als eine Angriffsform, bei der die relative Geschwindigkeit zwischen der Flüssigkeit und dem Feststoff sehr hoch ist. In der Technik begegnet man dieser Form in Pumpen, Kardanwellen und hydraulischen Turbinen auf. Außerdem erfordert das Verständnis dieses Problems ein sehr großes Wissen der Hydromechanik. Im Wesentlichen werden durch eine Flüssigkeit, auf Grund von Strömungsabweichung, Rotation oder Vibrationen, Bereiche mit geringem Druck gebildet. Sollte der Druck in diesen

Bereichen unter den Dampfdruck fallen, können Blasen gebildet werden, welche in heftiger Weise zerplatzen können wenn sie hohem Druck ausgesetzt werden. (17)

In Bezug auf Bläschenkavitation wird Erosion durch Emissionen während der Belastungen, welche, in Bezug auf Bläschenkavitation, entweder durch die Erzeugung einer Pulswelle oder durch die Bildung eines Hochgeschwindigkeitsstrahles, erreicht. Beide Varianten sind Resultate aus dem Zerfall der Bläschen. Die Magnitude der Beanspruchungsimpulse ist groß genug, um Deformationen und in weiterer Folge Erosion von Industrielegierung hervorzurufen. Zusätzlich zu Bläschenkavitation treten hierbei auch komplexere Arten der Kavitation auf, wie Wirbelkavitation. Allerdings sind die weiteren Kavitationsarten noch relativ wenig untersucht. (17)

Abbildung 2.6 zeigt das Kavitationerosionsverhalten verschiedener martensitischer, austenitischer and ferritischer Stähle und eines Manganstahles.

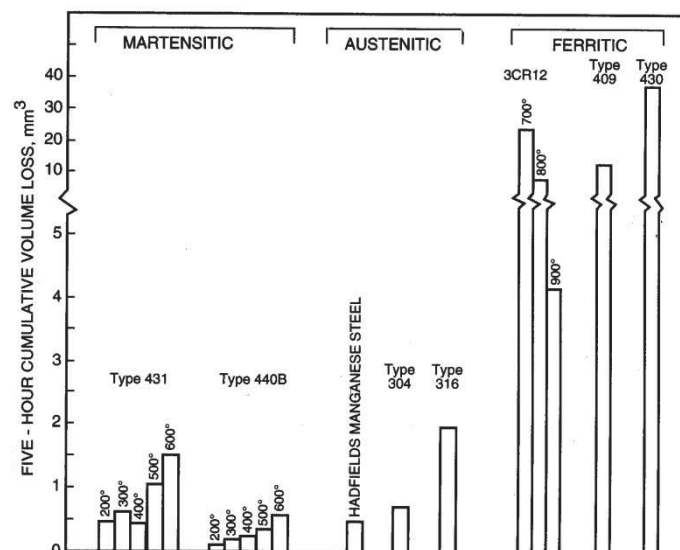


Abbildung 2.6: Verhalten von verschiedenen Edelstahl und eines Manganstahls bei Kavitationsbeanspruchung (Temperaturen in °C) (17)

Die martensitischen Edelstähle weisen die höchste Kavitationsbeständigkeit auf, gefolgt von den austenitischen Edelstählen; die ferritischen Edelstähle zeigen die geringste Kavitationsbeständigkeit. Das schlechte Kavitationsverhalten der ferritischen Stähle lässt sich auf die hohe Verformungsgeschwindigkeit, welche durch Kavitation hervorgerufen wird, zurückführen. Die hohe Beständigkeit der martensitischen Edelstähle lässt sich auf die Härte (welche mit steigender Anlasstemperatur sinkt) zurückführen. Das Kavitationerosionsverhalten von austenitischen Legierung lässt sich mit den Verformungseigenschaften diese Legierungen in Verbindung bringen. (17)

Manchmal ist kathodischer Korrosionsschutz von Vorteil, zwar nicht auf Grund einer geringeren Korrosionsrate, aber auf Grund der mildernden Wirkung des auf der Oberfläche gebildeten Wasserstoffes. Eine Abnahme des gelösten Sauerstoffes ist oftmals günstig, da gelöstes Gas, bei Druckminderung, eher eine Ansammlung von Kavitationsbläschen bilden

kann. Wie bereits erwähnt sind korrosionsbeständigere Materialien im Allgemeinen auch beständiger gegen Kavitation, aber sie sind nicht immun dagegen. Ein durchdachter Aufbau von Pumpen und anderen Anlagen ist ebenso erforderlich, wie ein angemessener Betrieb. So sollte eine Pumpe zum Beispiel nicht bei verstopften oder verminderten Stromlinie in Betrieb sein. Der daraus resultierende Eingangsdruck mindert den Umgebungsdruck auf die Flüssigkeit und führt zu einer Ansammlung von Kavitationsbläschen innerhalb der Pumpe. (16)

## 2.2.2 Tropfenschlagkorrosion

Laut ASM Handbuch ist Tropfenschlagkorrosion ein Prozess der aus einer fortlaufenden Sequenz von Einschlägen zwischen flüssigen oder festen Partikeln und einer festen Oberfläche resultiert. In dem bevorzugtem Gebrauch bedeutet Tropfenschlagkorrosion auch, dass die aufschlagenden Teilchen kleiner sind als die Oberfläche und dass die Einschläge über die gesamte Oberfläche, bzw. zumindest über einen Teil der Oberfläche, verteilt sind. Sollten die Einschläge übereinanderliegen, entweder am selben Punkt oder auch in der gleichen Zone, wird der Ausdruck wiederholter Einschläge bevorzugt. (15)

In der Praxis ist es schwierig Flüssigkeitstropfen auf eine hohe Geschwindigkeit zu bringen, ohne dass sie zerplatzen. Tropfenschlagkorrosion ist hauptsächlich dann ein Problem, wenn sich der Zielkörper sehr schnell bewegt und dabei mit Flüssigkeitstropfen kollidiert, welche sich jedoch bei weitem langsamer bewegen. Jedes Mal wenn Dampf- oder Gasflüsse, welche Flüssigkeitströpfchen enthalten, auf einer festen Oberfläche aufprallen, kann auch Erosion auftreten. Die wahrscheinliche Auftreffgeschwindigkeit und der Aufprallwinkel sind meistens so, dass eine reine Flüssigkeitstropfenschlagkorrosion als einziger Mechanismus eher unwahrscheinlich ist. Es ist eher wahrscheinlich, dass auch ein Erosionskorrosionsmechanismus beteiligt ist. (18)

Abbildung 2.7 zeigt das sogenannte „Erosion - Zeit - Muster“, welches sich üblicherweise aus folgenden Stufen zusammensetzt:

- **Inkubationsphase**, in dieser Phase tritt kaum oder auch gar kein Materialverlust auf, obwohl ein Aufrauen und metallurgische Veränderungen an der Oberfläche auftreten. Sollten die Aufprallbedingungen dermaßen sein, dass bereits jeder einzelne Aufprall einen Materialverlust verursacht, tritt diese Inkubationsphase nicht auf.
- **Beschleunigungsphase**, innerhalb dieser Phase steigt die Erosionsrate schnell bis zu einem Maximum an.
- **Phase maximaler Belastung**, innerhalb dieser Phase bleibt die Erosionsrate annähernd gleich, bzw. gleich. Die Erosionsrate dieser Stufe ist meistens angegeben als ein Einzelergebnis eines Erosionstestes. Einige Tests zeigen nur eine flüchtige Spitze in der Erosion - Zeit - Kurve, ohne eine langanhaltende, beständige Rate.
- **Verzögerungs- (oder Milderungs-) phase**, innerhalb dieser Phase sinkt die Erosionsrate auf einen Bruchteil (oft von  $\frac{1}{4}$  auf  $\frac{1}{2}$ ) der Maximalrate.

- **Finale Phase, Phase des stationären Zustandes**, innerhalb dieser Phase bleibt die Erosionsrate wiederum auf unbestimmte Zeit konstant. Bei manchen Tests tritt diese Phase nicht auf und die Erosionsrate sinkt weiter oder geht über in eine Reihe von Schwankungen. Bei manchen spröden Materialien oder bei Beschichtungen kann die Rate ansteigen, sodass dies dann als „vernichtende Phase“ bezeichnet wird. (18)

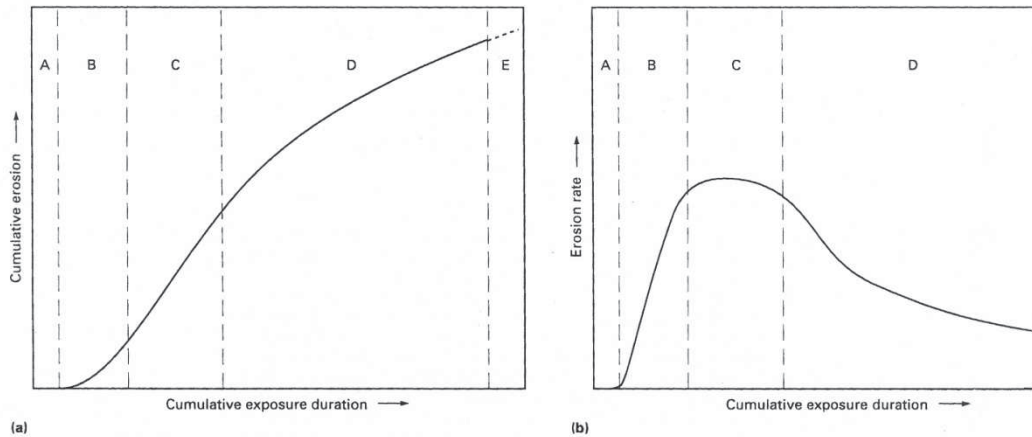


Abbildung 2.7: Charakteristische Kurven: Erosion über Zeit a) kumulierte Erosion (Massen- oder Volumensverlust) über Beanspruchungsdauer (Zeit, oder kumulierte Masse oder beaufschlagtes Volumen). b) Entsprechende Erosionsrate über Dauer erhalten aus der differenzierenden Kurve a). Auftretende Stadien können auftreten: A Inkubationsphase; B Beschleunigungsphase; C Phase maximaler Belastung; D Verzögerungsphase; E Finale Phase, stationärer Zustand, falls existent (18)

Der Materialverlust verursacht durch Tropfenschlagerosion, ist gekennzeichnet durch einen wiederholten Aufprall von Tropfen oder eines Flüssigkeitsstrahl. Bei entsprechender Intensität ist es möglich, dass die Materialoberfläche bereits durch kurzzeitige Aufprälle geschädigt wird. Für das Abtragsverhalten bestimmend ist die räumliche und zeitliche Verteilung des Aufpralldrucks. Der Aufpralldruck seinerseits wird durch die Fluideigenschaften und das Material beeinflusst. Sobald der Flüssigkeitstropfen aufschlägt werden an der Phasengrenze Flüssigkeitsstrahlen gebildet. Dieser Strahl wird im Zentrum des Aufpralles gebildet und fließt dann entlang der Oberfläche strahlenförmig nach außen. Bei einer Aufprallgeschwindigkeit von 100 m/s liegt die Geschwindigkeit des Strahles bei etwa 600 m/s. Auch wenn diese Ziffern absolute Werte sind, können sie einen Eindruck über die Beanspruchung, welcher das Material ausgesetzt ist, geben. Innerhalb der Aufprallzone herrscht hauptsächlich Druckspannung, so dass duktile Materialien kuppelförmige und ringförmige Vertiefung ausbilden, wohingegen spröde Materialien dazu neigen ringförmige Risse auszubilden (auf Grund der Zugspannung, die als Konsequenz der Deformationen an der Materialoberfläche auftritt). Nach einer gewissen Inkubationszeit startet ein schrittweiser Materialabtrag. Auf Grund der anwachsenden Risse an der Oberfläche nimmt diese Entwicklung danach ab. Die hohe Geschwindigkeit der Tropfen, welche eine Zugkraft

hervorrufen die höher ist als die Materialfestigkeit, führt zu einer tiefgreifenden Schädigung innerhalb kurzer Zeit. (19)

Die bedeutendsten mechanischen Kennzahlen sind Aufprallgeschwindigkeit, Tropfengröße und Auftreffwinkel. Wie aus Abbildung 2.8 ersichtlich variiert die Erosionsrate, in Abhängigkeit der Aufprallgeschwindigkeit, sehr stark. (19)

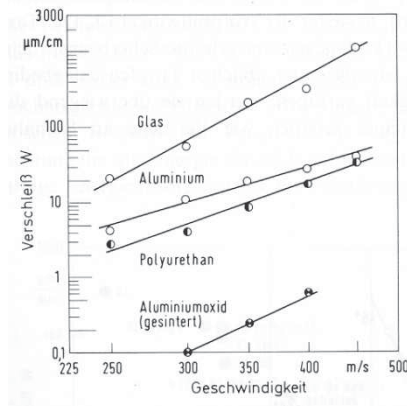


Abbildung 2.8: Geschwindigkeitsabhängiger Tropfenschlag für verschiedene Materialien (19)

Der Aufpralldruck kann mittels folgender Annäherung berechnet werden:

$$p = \rho \cdot c \cdot v$$

Gleichung 3

$\rho$ .....Dichte

$c$ .....Schallgeschwindigkeit des Fluides

$v$ .....relative Geschwindigkeit des Fluides und des Festkörpers

Wie aus Gleichung 3 ersichtlich hat der Tröpfchendurchmesser keinen Einfluss auf den Aufpralldruck. Dennoch zeigen unterschiedliche Materialien gegensätzliche Abhängigkeiten. Gründe dafür sind einzelne überlappende Eigenschaften, welche auf Grund von veränderlichen Materialverhalten unterschiedliche Auswirkungen haben. (19)

Der Aufprallwinkel hingegen beeinflusst die Schädigung des Materials. In einer ersten Annäherung bestimmt die Normalkomponente der Aufprallgeschwindigkeit den Aufpralldruck. Je steiler der Aufprallwinkel desto höher ist der Aufpralldruck. Im Gegensatz dazu ruft die Tangentialkomponente der Geschwindigkeit eine höhere Scherspannung an der Oberfläche hervor. Die meisten Materialien weisen eine ausreichend hohe Scherspannung auf, so dass sie normalerweise nur durch die Normalkomponente geschädigt werden. (19)

Neben den mechanischen Komponenten können auch korrosive Einflüsse zu einer Materialschädigung unter Aufprallbedingungen beitragen. Der Schädigungsmechanismus



wird durch diese Effekte beschleunigt, vor allem wenn ein Belag oder eine Passivschicht durch den Fluidaufprall entfernt wird, so dass die Oberfläche des Materials dem korrosiven Angriff ausgesetzt ist. (19)

Faktoren, welche die Beständigkeit positiv beeinflussen können sind Festigkeit, Härte, Homogenität und Korrosionsbeständigkeit. (19)

## **2.3 Erosionskorrosion**

Laut ASM Handbook ist die Definition für Erosion, der Materialverlust einer festen Oberfläche auf Grund einer Relativbewegung bei Kontakt mit einer Flüssigkeit welche feste Teilchen enthält. Erosion, bei der die Relativbewegung der Teilchen nahezu parallel zur Oberfläche verläuft wird Abrasionserosion genannt. Erosion, bei der die Relativbewegung der festen Teilchen nahezu normal zur Oberfläche verläuft wird auch Schlagerosion genannt. Erosion ist der fortlaufende Verlust von dem Originalmaterial einer festen Oberfläche auf Grund einer mechanischen Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und einem Fluid, einer Mehrkomponentenflüssigkeit und einem aufprallendem Medium oder von Festkörperteilchen. Auf Grund der breitgefächerten Verwendung dieses Begriffes ist es empfohlen die maßgeblichen Mechanismen oder Zusammenhänge, wie zum Beispiel Abrasionserosion, zu beschreiben. Die Definition, laut ASM Handbook, für Erosionskorrosion ist eine gemeinsame Aktion von Korrosion und Erosion in Anwesenheit von korrosiven Substanzen. (15)

Jones beschreibt Erosionskorrosion als Kombination eines korrosiven Mediums und einer hohen Fließgeschwindigkeit. Dieselbe ruhende oder langsam fließende Flüssigkeit würde eine niedrige oder mäßige Korrosionsrate hervorrufen, aber schnelle Bewegungen des korrosiven Mediums erodieren physikalisch und entfernen Korrosionsschutzschichten, sodass die darunterliegende reaktive Verbindung zum Vorschein kommt und die Korrosion beschleunigt wird. Sand oder suspendierte Schlämme fördern die Erosion und beschleunigen den Angriff durch Erosionskorrosion. Verbindungen mit einer geringen Festigkeit, deren Korrosionsbeständigkeit von der Bildung von Korrosionsschutzschichten an der Oberfläche abhängen sind besonders anfällig. Der Angriff erfolgt meist in Richtung des örtlichen Durchflusses und Turbulenzen treten bei Oberflächenunebenheiten auf. (16)

Abbildung 2.9 zeigt charakteristische, hufeisenförmige Eindrücke, deren Enden in Richtung stromabwärtsliegender Durchflussrichtung weisen, wie sie in Kupfer und Messing Kondensatorleitungen auftreten können. Härtere Legierungen, wie Bronze und Messing, sind widerstandsfähiger. Dass chemische Komponenten dennoch Einfluss auf den Mechanismus haben, ist daran ersichtlich, dass die Zusammensetzung des Fließmediums für den Vorgang von Bedeutung ist. Legierungselemente, wie Nickel und Aluminium, führen dazu, dass die gebildeten Oberflächenfilme, fester sind und besser anhaften, wodurch die Beständigkeit verbessert wird. Erosionskorrosion ist ein übliches Problem bei Stahlleitungen, welche strömenden Dampf mit Kondenswassertropfen führen. (16)

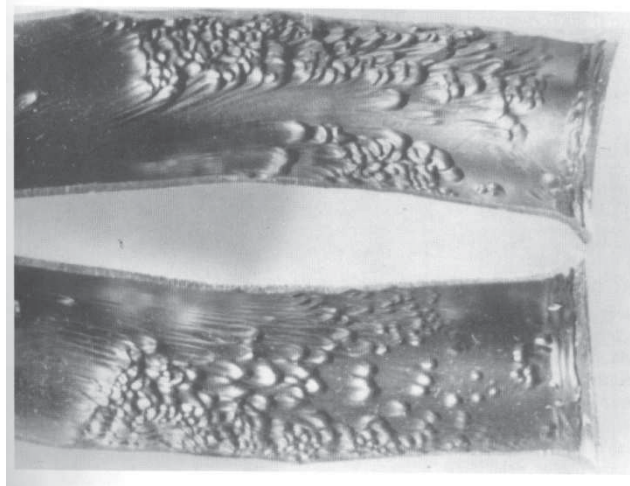


Abbildung 2.9: Kondensatorrohr aus Blech, Erosionskorrosion durch Salzwasser (16)

Schnell fließende Medien können anhaftende Oberflächenfilme und Ablagerungen zerstören, welche ansonsten als Schutz gegen die Korrosion dienen. Ein ausdünnender Abtrag der Oberflächenfilme durch Erosion erhöht den Anteil der Korrosion, so dass es zu einer sogenannten Erosionskorrosion kommt. Der Angriff wird an Stellen, die die Strömungsrichtung oder -geschwindigkeit verändern und somit Turbulenzen verstärken, wie bei Krümmungen, Turbinen, Pumpen und Rohrverengungen, forciert. Erosionskorrosion tritt häufig dann auf, wenn sich das Korrosionsmedium in flüssiger Phase befindet. Schwebstoffe verschärfen die Erosion der Oberflächenfilme und erhöhen die Erosionskorrosion. Der Angriff kann vor allem in einem 2-Phasen-Strom, wenn Dampf und Wasserdampftröpfchen gleichzeitig anwesend sind, sehr stark sein. (16)

Verbindungen mit einer geringeren Härte und einer geringeren Korrosionsbeständigkeit, wie Kohlenstoffstähle, Kupfer und Aluminium, sind besonders anfällig für Erosionskorrosion. Wohingegen Edelstähle, Nickelverbindungen und Titan auf Grund ihrer hartnäckigen und beständigen Passivschichten normalerweise beständig sind. Sollten die Korrosionsbedingungen jedoch stark genug sein, können auch diese Verbindungen Erosionskorrosion aufweisen. (16)

Erosionskorrosion kann verschiedene Erscheinungsformen, wie Einkerbungen, Wellen, Rinnen, tränenförmige Eindrücke und hufeisenförmige Vertiefungen, aufweisen. Der hydrodynamische Einfluss ist noch nicht geklärt. So können Aushöhlungen sowohl stromabwärts als auch stromaufwärts auftreten. Üblicherweise sind die hufeisenförmigen Vertiefungen am stromaufwärtsliegenden Ende ausgehöhlt, im Gegensatz zu den tränenförmigen Eindrücken, die üblicherweise flussabwärts in die Länge gezogen und ausgehöhlt sind. (16)

Wie in Abbildung 2.10 ersichtlich dünne turbulente Verwirbelungen den Schutzfilm lokal aus, um als flussabwärtsliegende Aushöhlungen zu gelten.

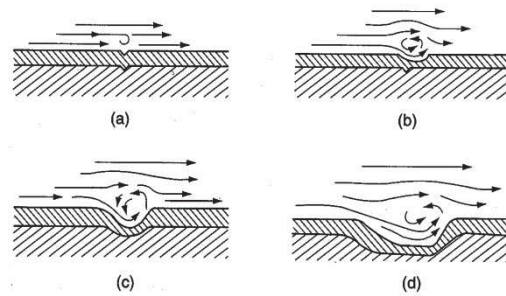


Abbildung 2.10: Turbulente Verwirbelungen für stromabwärtsliegende Aushöhlungen (16)

Wasserdampf mit Kondenswassertropfen kann besonders schädigend für Stahl sein. Stahlrohre bilden üblicherweise eine schützende Oxidschicht aus. In dem Moment in dem die Wassertropfen aufschlagen, erodiert das Oxid und wird ausgedünnt, so dass die Reoxidation und die Korrosion der darunterliegenden Oberfläche beschleunigt werden. (16)

Mit steigender Erosionsintensität kann ein Metall reiner Erosion ausgesetzt sein, ohne dass ein zusätzlicher Anteil von Korrosion vorliegt. Kavitation ist ein Beispiel dafür, dass Schädigung auch ohne Korrosion erfolgen kann, da bereits der Aufprall der zerplatzenden Bläschen ausreicht, um das Material direkt abzutragen. Erosionsintensität kann auch dadurch erhöht werden, dass sich in einem flüssigen Schlamm Festkörperteilchen befinden. Schleifmittel, Kugeln oder Stäbe die in Mühlen rotieren, verursachen Schädigung während der Zerkleinerung von Erzen und anderen Materialien, die in die Mühle eingebracht werden. In all diesen Fällen entsteht die Schädigung ohne das Einwirken von Korrosion, wobei natürlich die Zugabe von Wasser oder anderen korrosiven Medien den Abtrag erhöht. Erosion von Schlämmen kann in Kanälen, Ventilen und Pumpen sehr hoch sein. (16)

Sedriks definiert Erosionskorrosion als Beschleunigung des Angriffes verursacht durch einen schnellen Fluss des Korrosionsmediums, welches manchmal auch Festkörperchen enthalten, die wiederum Erosion oder Schädigung verursachen. Bei Geschwindigkeiten, die normalerweise in Marinetechnologien verwendet werden, verursacht Meerwasser nur eine geringe Erosionskorrosion von Edelstählen. (17)

Austenitische Stähle weisen in fließendem Meereswasser, solange die Fließgeschwindigkeit 50 m/s nicht überschreitet, keine erhebliche Erosionskorrosion auf. Wobei berücksichtigt werden muss, dass in der Meerestechnologie kaum Geschwindigkeiten über 50 m/s auftreten. Typische Geschwindigkeiten in diesem Bereich sind  $40 \pm 5$  m/s bei Tragflächen, 25 m/s (max.) am Rand von Kreiselpumpen und 5 m/s in Rohrleitungsnetzen. Weiters ist es noch nicht geklärt, dass es sich bei Angriff über 50 m/s tatsächlich um Erosionskorrosion handelt, da bei diesen Geschwindigkeiten auch das Einsetzen von Kavitationserosion möglich ist. (17)

Bei Edelstählen wurde Erosionskorrosion in Lösungen, die Ölfeldwasser simulieren (z.B.: chloridhaltige Lösungen bis zu 500 ppm  $H_2S$  und mit einem pH - Wert von 4), nachgewiesen. Ein Beispiel ist in Abbildung 2.11 gegeben. Aus dieser Abbildung ist ersichtlich, dass, von

den untersuchten Edelstählen, bei hohen Geschwindigkeiten, nur der Edelstahl mit hohem Molybdängehalt, IN – 862, eine hohe Beständigkeit gegenüber der Erosionskorrosion zeigt. (17)

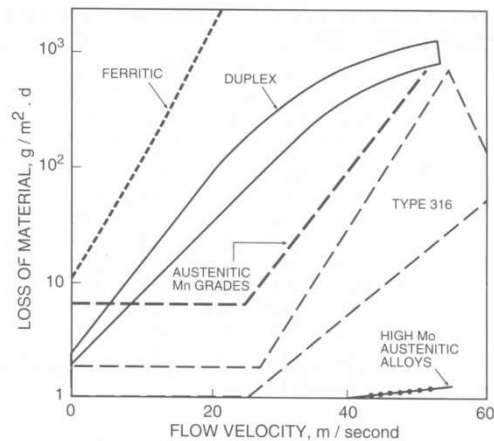


Abbildung 2.11: Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf Materialverlust verschiedener Edelstähle und austenitischer Verbindungen (mit hohem Molybdängehalt) in Chlorid-haltigen Lösungen (500 ppm Schwefelwasserstoff bei pH 4)(16)

Bei Edelstählen wurde Erosionskorrosion auch in Kohlendioxid haltigen Öl - Wasser Lösungen gefunden. Der martensitische Edelstahl Typ 420 wurde bei 80 °C, mit einer 3 % NaCl Lösung mit 10 ppb Sauerstoff und Kohlendioxid und einem Partialdruck von 4 MPa untersucht. Hierbei wies er mit zunehmender Geschwindigkeit eine zunehmende Korrosionsrate auf, beginnend bei sehr geringen Werten bis zu 0,5 mm/Jahr. Bei Geschwindigkeiten zwischen 3 und 17 m/s stellte sich eine konstante Korrosionsrate von 0,5 mm/Jahr ein. (17)

Faktoren, die Erosionskorrosion beschleunigen können sind Turbulenzen (turbulentere Strömungen verursachen höhere Erosionskorrosionsraten als laminare Strömungen) und Bauweisen die Tropfenschlag verursachen können (z.B.: scharfe Knie in Verrohrungen, die die Flüssigkeit zu einer Richtungsänderung zwingen). Naheliegende Abhilfemaßnahmen beinhalten den Gebrauch von beständigeren Verbindungen, Änderungen in der Bauart, kathodischen Korrosionsschutz und die Entfernung von suspendierten Feststoffen. In Fällen bei denen andere Abhilfemaßnahmen nicht wünschenswert sind, Auftragsschweißungen von korrosionsbeständigeren Materialien können eine praktikable Lösung darstellen. (17)

Erosionskorrosion kann durch die Auswahl des Materials und des Designs vermieden werden. Eine neue Bauform des Anlagenteils kann die Oberflächengeschwindigkeit und die Turbulenzen reduzieren. Maßnahmen die die Erosionskorrosion mindern können sind zum Beispiel größere Radien der Knie, größere Rohrdurchmesser und langsame anstatt von abrupten Dimensionsänderungen. Auch eine ausgeprägte Änderung der Korrosivität der

Lösung (z.B.: pH, Gehalt an gelöstem Sauerstoff) kann einen großen Einfluss haben. Durch die Beigabe von Inhibitoren oder Passivierungsmitteln kann die Erosionskorrosion kontrolliert werden. Die ökonomischste Maßnahme ist oft die Vergrößerung der Profile. Sollten Änderungen in der Bauart oder im Prozess nicht sinnvoll sein, kann die Auswahl einer etwas korrosionsbeständigeren Verbindung die Stabilität der Oberflächenfilme schon in ausreichendem Maße verbessern, um die Angriff zu stoppen. (16)

Sechs Hauptfaktoren werden herangezogen, um Korrosion zu bestimmen und den Bereich zur Erosionskorrosion abzugrenzen. Diese Faktoren sind Material, Umfeld, Flüssigkeitsbewegung, Temperatur, Oberflächenrauigkeit und Wechselwirkungen. Ein weiterer wichtiger Faktor für die Korrosionsbeständigkeit eines Materials ist die Bildung und Erhaltung einer Schutzschicht. Diese Schutzschichten kann man in drei Kategorien einteilen:

- relativ dicke und poröse Diffusionsbarrieren, wie solche die auf Kohlenstoffstählen als roter Staub gebildet werden
- dünnere und kompaktere Filme, wie sie durch Kupferoxid auf Kupfer und seinen Verbindungen gebildet werden
- dünne, unsichtbare Passivschichten, wie sie auf Edelstählen , Nickelverbindungen und anderen Passivmetallen wie Titan gebildet werden

Abbildung 2.12 zeigt die Auswirkung auf die Erosionskorrosion durch hinzufügen von Cr, Cu oder Mo. (11)

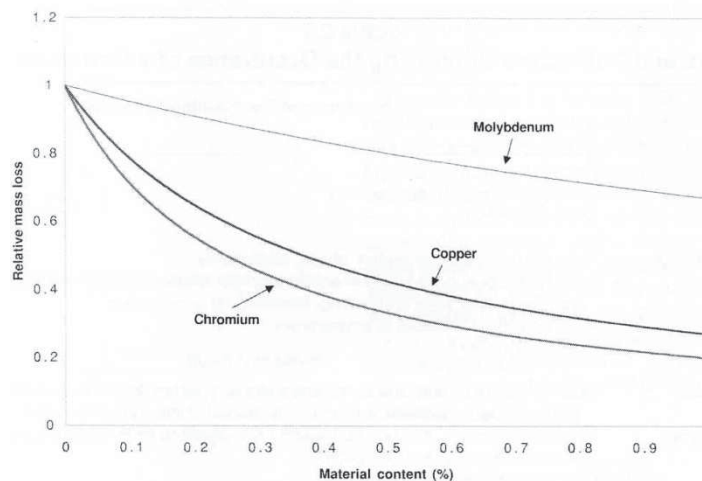


Abbildung 2.12: Einfluss der einzelnen Legierungskomponenten auf die Erosionskorrosionsrate (11)

Ökologisch betrachtet sind pH - Wert, Sauerstoffgehalt und Temperatur des Wassers die wichtigsten Faktoren. Bei einphasigen Bedingung wurden sowohl ein hoher pH - Wert als auch eine geringe Zugabe von Sauerstoff genutzt, um Erosionskorrosion zu vermeiden. Auf

Grund der Aufteilung zwischen Wasser und Dampf ist es schwieriger dies auch bei einem Zweiphasensystem zu erreichen. (11)

Für die meisten in der Technik üblicherweise eingesetzten Materialien ist Meereswasser ein aggressives Umfeld. In Meereswasser laufen zwei konkurrierende Prozesse gleichzeitig ab.

- Chloridionenaktivität, zerstört die Passivschicht
- gelöster Sauerstoff kann die Passivschicht eines metallischen Materials fördern und wiederherstellen; sollten sich die metallischen Materialien gerade im aktiven Zustand befinden, kann der gelöste Sauerstoff die Korrosion beschleunigen.

Der pH - Wert von Meereswasser liegt zwischen 7,4 und 8,4 und wird durch ein komplexes Kohlenstoffsystem gepuffert. Eine Minderung des pH - Wertes in Süßwasser und Meereswasser erhöht die Erosionskorrosionsrate bei jeder beliebiger Geschwindigkeit. Ein geringer pH - Wert kann die Repassivierung und Bildung von Passivschichten verhindern. Die Anwesenheit von Luft oder anderer Gase, in Form von Bläschen, verstärkt den durch Erosionskorrosion herbeigeführten Schaden. Der schädigende Effekt der Blaseneinschlüsse sinkt mit abfallendem mittlerem Durchmesser. Oxidierende Biozide, wie Chlorgas oder Ozon können einen ungünstigen Effekt auf die gesamte Korrosionsrate von Edelstählen und Nickelbasislegierung haben. (11)

Flüßigkeitsbewegungen können einen großen Einfluss auf das Korrosionsverhalten von Metallen und Legierungen haben. Titan und einige Nickel - Chrom - Molybdän Legierungen weisen ein gutes Korrosionsverhalten in langsamen, mittleren und hohen Geschwindigkeitsbereichen bis zu  $40 \text{ ms}^{-1}$  auf. Edelstähle und Nickelbasislegierungen, welche eine oxidische Schutzschicht bilden können, sind anfällig für Lochfraßkorrosion in ruhenden und langsam fließenden Meereswasser. Kupfer und Kupferverbindungen zeigen ein gutes Verhalten bei geringen Geschwindigkeiten in unverschmutztem Meereswasser, weisen aber bei mittleren und hohen Geschwindigkeiten einen hohen Erosionskorrosionsangriff auf.

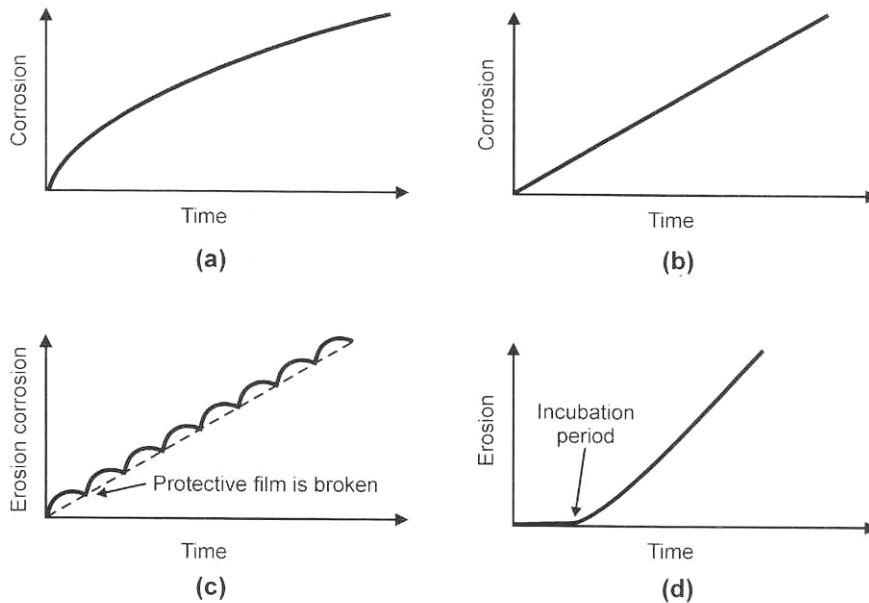


Abbildung 2.13: Charakteristische Materialverlustverläufe für: (a) Korrosion folgt einem parabolischen Zeitgesetz, (b) FAC folgt einem linearen Zeitgesetz, (c) Erosionskorrosion folgt einem quasilinearen Zeitgesetz, wenn es zu einem periodischen Aufbrechen bzw. Abplatzen der Deckschicht kommt, (d) reine Erosion zeigt nach einer Inkubationszeit eine lineare Zeitabhängigkeit (11)

Faktoren, welche die Erosionskorrosion in Rohrbiegungen beeinflussen, beinhalten den Grad der inneren Elliptizität und Asymmetrie sowie plötzliche Veränderungen des Querschnittes. Es wurde schon gezeigt, dass der Massenübertragungskoeffizient in einer zwei Phasen Ringströmung in 180° Biegungen etwa 4 - 6- mal so hoch war, wie bei ähnlichen Strömungen in geraden Verrohrungen. Wenn der Radius der Richtungsänderung verringert wird steigt die Erosionskorrosionsrate an. Ein laminarer Fluss kann durch Kanten, Risse, Ablagerungen und andere Hindernisse gestört werden, so dass es zu einer turbulenten Strömung mit hohen Geschwindigkeiten kommt. (11)

Temperatur beeinflusst die Kinetik von Oxidations- und Reduktionsreaktionen ebenso wie auch die Größe anderer thermophysikalischer Eigenschaften. (11)

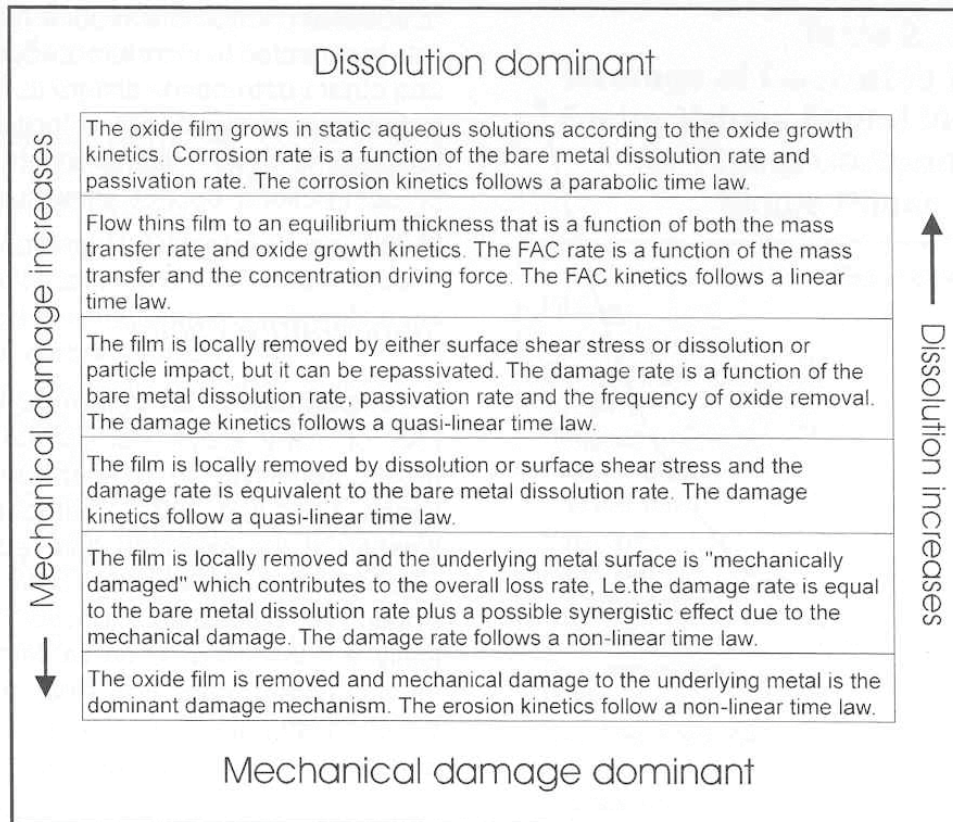


Abbildung 2.14: Zusammenfassung der bei FAC auftretenden Schädigungsmechanismen (11)

Massentransport an einer Oberfläche und in Folgenden der korrosive Angriff hängen auch von der Oberflächenrauigkeit der ausgesetzten Oberfläche ab. Über einer kritischen Reynolds Zahl führt ein Anstieg in der Oberflächenrauigkeit auch zu einem Anstieg des Massentransportes. Bei sinkender Reynolds Zahl sinkt auch die Rauigkeit. Eine Aufrauhung der Oberfläche führt anschließend meist zu einer Erhöhung der Schädigung durch Erosionskorrosion. (11)



### 3 Versuchsdurchführung

#### 3.1 Werkstoffe

In der Öl- und Erdgasproduktion werden Materialien mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften verwendet. Diese Materialien werden in Festigkeitsklassen eingeteilt. Vielfach verwendete Werkstoffe für Verrohrungen sind J55, L80 (C - Stahl und 13% Chromstahl) und C95 für Verrohrungen und Ummantelungen entsprechend API 5 CT. Für die verschiedenen Materialien gibt es unterschiedliche Beschränkungen, vor allem hinsichtlich ihrer Zusammensetzung. Diese Qualitäten werden durch Wärmebehandlungen einem gewissen Festigkeitsbereich angepasst. (14) (20)

Tabelle 3.1: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Materialien

Material				Chemical analysis															
Category	US/Int notation	Designation	Material DIN no.	C [%]	Si [%]	Mn [%]	P [%]	S [%]	Cr [%]	Mo [%]	Ni [%]	Al [%]	Cu [%]	N [%]	Nb [%]	W [%]	V [%]	Fe [%]	Co [%]
C - steel	J-55	-	-	0.29 - 0.32	0.19 - 0.22	1.35 - 1.40	0.009 - 0.015	0.006 - 0.016	0.4 - 0.43	0.004 - 0.03	0.03 - 0.03	0.02 - 0.03	0.04 - 0.09	0.006 - 0.008	-	-	-	-	-
13% Cr - steel	L-80	X20Cr13	1.4021	0.18 - 0.20	0.27 - 0.32	0.48 - 0.54	0.01 - 0.014	0.0 - 0.001	12.2 - 12.4	-	0.16 - 0.17	-	0.17 - 0.20	-	-	-	-	-	-
Duplex steels	AF 22	X2CrNiMoN22-3	1.4462	0.02 - 0.03	0.48 - 0.57	1.6 - 1.8	0.02 - 0.03	0.0005 - 0.001	22.0 - 22.6	3.3 - 3.5	5.0 - 5.4	-	-	0.15 - 0.17	-	-	-	-	-
High alloyed steels	Sanicro 28	X1NiCrMoCuN31-27-4	1.4563	0.012 - 0.02	0.39 - 0.45	1.7 - 1.8	0.016 - 0.018	0.004 - 0.005	26.3 - 26.4	3.2 - 3.3	31.7 - 32.1	-	0.98 - 1.00	-	-	-	-	-	-
	A 975 cold-worked	Cr27Ni29M03N0.3	1.4563	0.018	0.26	2.67	<0.01	0.29	27.34	3.14	29.28	-	-	-	<0.005	-	-	-	-
	A 975 annealed	Cr27Ni29M03N0.3	1.4563	0.018	0.26	2.67	<0.01	0.29	27.34	3.14	29.28	-	-	-	<0.005	-	-	-	-
Hastelloey	Hastelloey C 276	NiMo16Cr15W	2.4819	<0.01	<0.08	0,36	0,03	<0.001	14,81	15,64	57,6	0,15	0,095	-	-	3,34	0,16	5,8	1,9

In dieser Arbeit wurden hauptsächlich hochlegierte Stähle untersucht. Diese Materialien werden üblicherweise in der Erdöl- und Erdgasproduktion, vor allem in Bereichen in denen eine hohe Korrosionsbeständigkeit oder eine besonders hohe Festigkeit erforderlich ist, eingesetzt. Hierbei wurde das Hauptaugenmerk auf die 13% Chromstähle (Festigkeitsklasse L - 80), AF22 (Duplex Stahl) und Sanicro28 (Superaustenit) gelegt. Damit auch Vergleiche mit niedriger legierten Stähle gezogen werden konnten, wurden einige Versuche mit einem J55 (C - Stahl) durchgeführt. Um den Einfluss der Härte und der chemischen Zusammensetzung zu untersuchen wurde ein lösungsgeglühter A975, ein kaltverformter A975 und ein Hastelloy für Untersuchungen herangezogen. Tabelle 3.1 zeigt die chemische Zusammensetzung und Tabelle 3.2 die mechanischen Eigenschaften der untersuchten Materialien.

Tabelle 3.2: Mechanische Eigenschaften der untersuchten Materialien

Material				Mechanical characteristics		
Category	US/Int notation	Designation	Material DIN no.	Tensile yield strength [N/mm <sup>2</sup> ]	Tensile strength [N/mm <sup>2</sup> ]	Elongation [%]
C - steel	J-55	-	-	415	650	22
				-	-	-
				465	750	34
13% Cr - steel	L-80	X20Cr13	1.4021	610	760	26
				-	-	-
				620	780	28
Duplex steels	AF 22	X2CrNiMoN22-3	1.4462	895	980	20
				-	-	-
				910	990	22
High alloyed steels	Sanicro 28	X1NiCrMoCuN31-27-4	1.4563	920	980	12
				-	-	-
				960	1020	16
	A 975 cold-worked	Cr27Ni29M03N0.3	1.4563	1245	1475	12,5
A 975 annealed	Cr27Ni29M03N0.3	1.4563	429	808	49,5	
Hastelloey	Hastelloey C 276	NiMo 16 Cr 15 W	2.4819			

### 3.2 Elektrochemische Untersuchungen

Zusätzlich zu den Erosionskorrosionsuntersuchungen wurden die Materialien auch elektrochemisch untersucht. Für diese Untersuchungen wurde eine gesättigte Kalomelektrode (SCE) als Referenzelektrode verwendet. Das Potential der SCE entspricht  $240 \text{ mV}_{\text{SHE}}$  (Standardwasserstoffelektrode).

Ein Platin Blech wurde als Gegenelektrode eingesetzt. Dieses Platinblech wurde vor jedem Versuch in konzentrierter HCl gereinigt und ausgeglüht.

Die Messstation für die elektrochemischen Untersuchungen bestand aus drei Hauptteilen, der Beprobungszelle, dem Potentiometer und einem PC. Der Potentiometer sorgte für die gewünschte Spannung und über ihn wurde der auftretende Strom gemessen. Über den PC konnte der Potentiostat gesteuert und die Daten ausgewertet werden.

Die Proben wurden mit einer wässrigen Lösung 27 g/l NaCl untersucht. Diese Lösung wurde mit CO<sub>2</sub>, pH - Wert von 3,8, gespült. Die Versuche wurden bei Raumtemperatur und 80 °C durchgeführt. Der elektrische Kontakt zur Probe wurde mittels Platin - Knopf und Platin Draht sichergestellt.

Die Probe und die Gegenelektrode wurden in der Prüfzelle angeordnet. Die Referenzelektrode war in einer gesättigten KCl - Lösung eingetaucht und über ein Agar - Agar - Gel elektrisch mit der Lösung verbunden.

Der Versuchsablauf sah folgendermaßen aus:

1. Versuchstemperatur der Prüflösung einstellen, für 15 min. auf dieser Temperatur halten, Spülung des Elektrolyten mit CO<sub>2</sub>, 30 min. spülen,
2. Das Ruhepotential wurde 1 Stunde lang gemessen,
3. Nach der Ruhepotentialmessung wurde die Polarisation gestartet, hierbei galt für das Starpotential = Ruhepotential - 200mV, die Geschwindigkeit für den Potentialvorschub betrug 200 mV/h, nachdem eine Stromdichte von 1 mA/cm<sup>2</sup> erreicht wurde, wurde die Messung umgedreht,
4. Nach der Versuchsdurchführung wurden die Proben zuerst für 5 min. H<sub>2</sub>O dest. und danach im Ultraschallbad (mit Ethanol) gereinigt,
5. Zum Schluss wurden sie in einen Trockenschrank gegeben (bei 105°C) und danach ausgekühlt. (14).

### **3.3 Erosionskorrosionsuntersuchungen**

#### **3.3.1 Beschreibung des Untersuchungsstandes**

Abbildung 3.1 zeigt eine Übersicht der die Versuchsanlage. Sie wurde einem sogenannten „Flow Loop“ nachempfunden. Es wurde ein geschlossener CO<sub>2</sub> Gasfluss aufgebaut, der über eine Umlaufpumpe im Kreis geführt wurde. Über eine Dampfzugmaschine wurde eine konstante Menge an Testlösung eingeblasen. Durch eine Düse konnte der erreichte Mehrphasenstrahl beschleunigt und in die gewünschte Richtung (zur Probenoberfläche) gelenkt werden. In der Versuchsanlage konnten verschiedene Auftreffwinkel eingestellt werden (von 20° bis 90°, wobei die Versuche dieser Arbeit bei einem konstanten Winkel von 60° durchgeführt wurden). Der Systemdruck lag zwischen 15 - 16 bar. Die Versuchsdauer der Versuchsreihen betrug 72h. Die durchgeführten Versuche wurden bei einer Temperatur von 80 °C ausgeführt. Die Testlösung wurde mit einem Kolben, der sich langsam nach unten bewegt, in das Gas gepresst. Die Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit erfolgte über den Düsendurchmesser. Abbildung 3.2 zeigt eine detaillierte Ansicht der Prüfzelle, in der die Proben montiert wurden. An der Unterseite der Prüfzelle war ein Entwässerungsröhrchen angebracht, durch welches die Lösung zu einem Separator abgeleitet wurde.

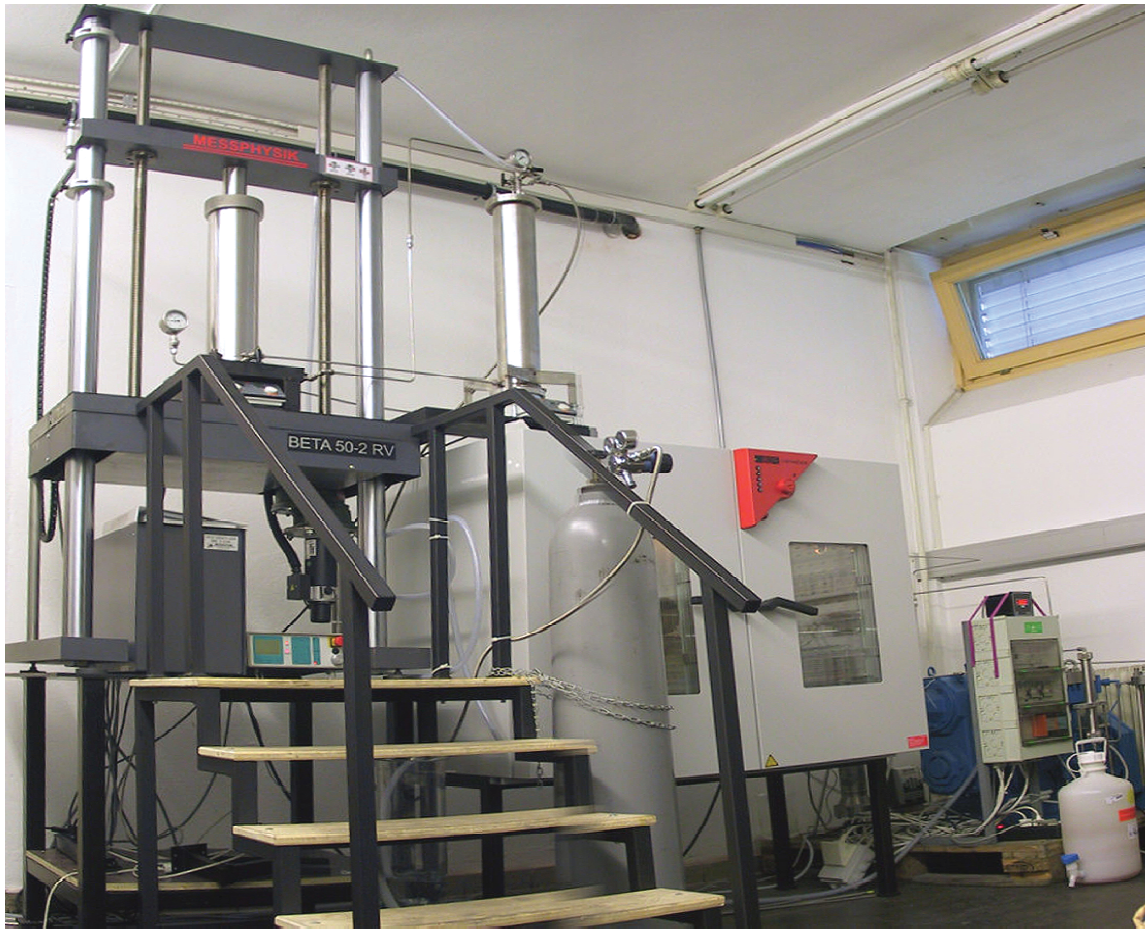


Abbildung 3.1: Übersicht der Versuchsanlage (14)

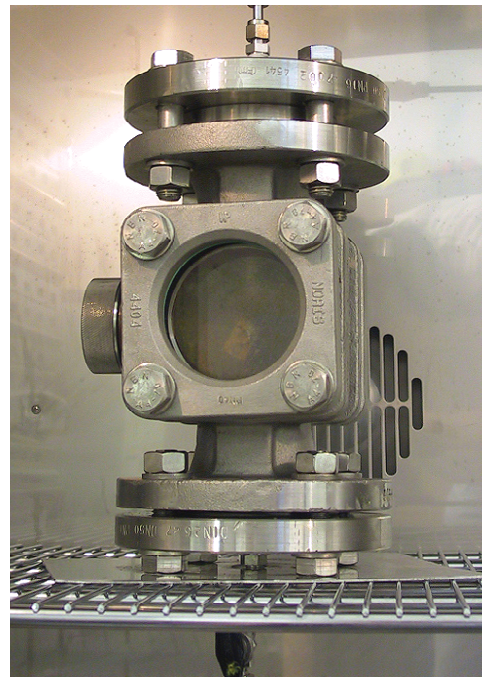
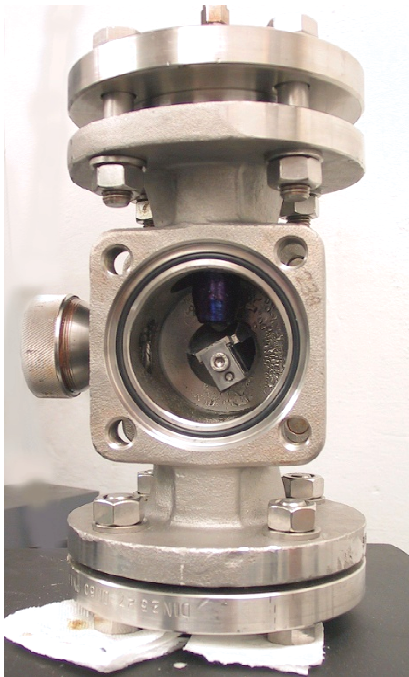


Abbildung 3.2: Prüfzelle (14)

Abbildung 3.3 zeigt den Teil der Versuchsanlage, die für das Vorwaschen und die Flüssigkeitsdosierung zuständig ist.

Die Testlösung, wurde in den Vorratsbehälter gefüllt, wo es für mindestens zwei Stunden mit CO<sub>2</sub> Gas durchgespült wurde. Um die Lösung umzufüllen, ist es notwendig, dass sie mit Überdruck versehen wird, so dass sie in den Dosierzylinder gesaugt werden kann.

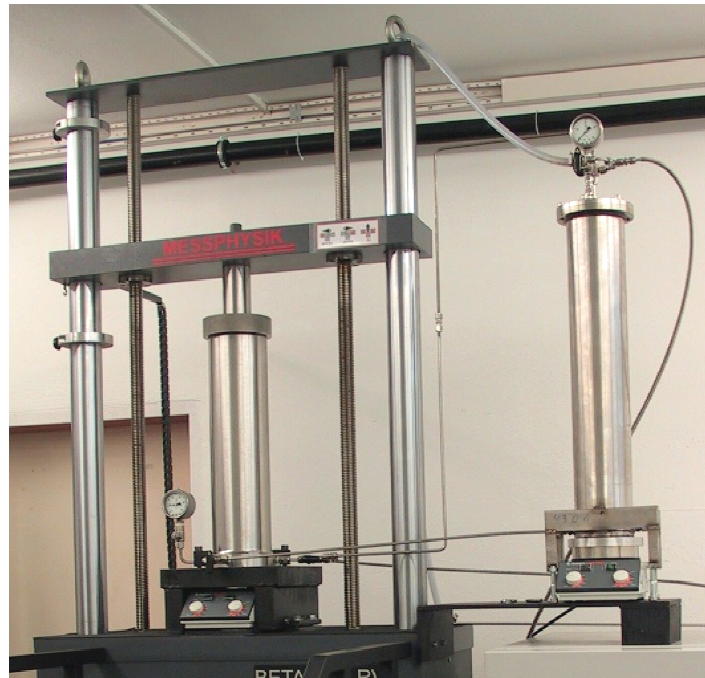


Abbildung 3.3: Vorwascheinheit und Flüssigkeitsdosierung (14)

Für die Untersuchungen wurden zwei verschiedene Düsengeometrien und mehrere unterschiedliche Düsendurchmesser verwendet.

Düse 1 war eine Hochdruck - Strahldüse der Fa. Hennlich. Diese Düse weist sehr große Querschnittsprünge auf, was sich wiederum als ungünstig für den Strömungsverlauf erwies. Daher wurde in Zusammenarbeit mit der OMV AG eine 2. Düse entwickelt. Genauere Details (wie Konstruktion, Werkstoff, usw.) zu den verschiedenen Düsen sind in (14) beschrieben. Um hohe Geschwindigkeiten erreichen zu können wurden die Querschnittsübergänge nicht so sprunghaft gestaltet. Durch die bei Düse 2 gewählte Geometrie konnten auch hochlegierte Stähle und Ni - Basislegierungen geschädigt werden.

### 3.3.2 Versuchsablauf

Der Untersuchungsablauf erfolgte nach einem festgelegten Schema das sich aus mehreren Einzelschritten zusammensetzte.

- Leitungen auf Druckfreiheit überprüfen (vor dem Öffnen)
- einfüllen der Testlösung (~ 3 Liter 27 %ige NaCl - Lösung)
- Zugabe von Sand
- Anschließen des Vorratsbehälters an den Dosierzylinder
- 2-stündige Spülung des Vorratsbehälters mit CO<sub>2</sub>

- Druckaufbau im Vorratsbehälter (auf 5 - 10 bar)
- Öffnen des Verbindungshahns zum Dosierzylinders
- Durch das Programm „Spritzeaufziehen\_Test“ wurde der Dosierzylinders befüllt
- Steigerung der Geschwindigkeit des Querhubes von 1 mm/min auf max. 32 mm/min
- Am oberen Totpunkt mit einer Querhubgeschwindigkeit von 0,25 mm/min wurde das Programm angehalten und die Verbindungshähne geschlossen
- Entspannung des Vorratsbehälter über das Entgasungsgefäß
- Probe auf Probenhalterung einstellen und fest machen
- Die Verschlusschraubengewinde wurden eingefettet
- Danach wurde der Probenhalter eingebaut und mit der Zelle verschraubt
- Einstellen des Winkels
- Öffnen des Verbindungshahn zur CO<sub>2</sub> - Flasche
- Die Anlage wurde mit CO<sub>2</sub> - Gas gespült
- Stoßentlüftung, durch öfteres, kurzzeitiges Öffnen und Schließen des Auslasshahnes (Stoßentlüften)
- Druckeinstellung auf 15 bar
- Unterbrechung der Gaszufuhr
- Öffnung der Wasserzufuhr zum Gasverdichter
- Druckangleich im System durch Öffnen des Separatorhahnes
- Einschalten des Durchflussmesser
- Start des Programmes „Flüssigkeitsdosierung\_Werkstoffbezeichnung“
- Bei 5 bar Überdruck Öffnung des Verbindungshahnes zum Dosierzylinder
- Nach dem Ende des Tests die beiden Programme Durchflussmesser und Druckversuch beenden
- Schließen des Verbindungshahnes zum Dosierzylinder
- Stoppen der Wasserzufuhr zum Gasverdichter
- Entleerung der Separatoren
- Belüftung der Probenzelle
- Probe ausbauen und Zelle reinigen (14)

Tabelle 3.3 zeigt eine detaillierte Zusammensetzung des für die Untersuchungen verwendeten Sandes.

Die zu beprobenden Werkstücke wurden mit einer Bandsäge aus Rohrleitungen entnommen. Anschließend wurden sie auf eine Größe von 20 x 15 x 5,2 gefräst und geschliffen. (14)

Tabelle 3.3: Zusammensetzung des verwendeten Sandes

Name	Chemische Formel	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Härte [Moh]	Gruppe
Quarz	SiO <sub>2</sub>	2,65	7	Oxid/Silikat
Albit	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	2,6 – 2,8	6 – 6,5	Silikat/Na-Feldspat
Orthoklas	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	2,55	6	Silikat/K-Feldspat
Anorthit	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	2,76	6 – 6,5	Silikat/Ca-Feldspat
Plagioklas	Ca[Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ] - Na[AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> ]	2,6 – 2,8	6 – 6,5	Silikat/Feldspat
Ankerit	Ca(Fe <sup>2+</sup> , Mg, Mn)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3 – 3,1	3,5 - 4	Karbonat
Muskovit	KAl <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (OH, F) <sub>2</sub>	2,75 – 2,9	2 - 3	Silikat/Glimmer
Granat	X <sup>''</sup> <sub>3</sub> Y <sup>'''</sup> <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3,6 – 4,3	6 – 7,5	Silikat/Mineral
Staurolith	(Fe, Mg) <sub>2</sub> (Al, Fe, Ti) <sub>9</sub> O <sub>6</sub> [(Si, Al)O <sub>4</sub> ] <sub>4</sub> (O, OH) <sub>2</sub>	3,8	7 – 7,5	Silikat/Mineral
Disthen	Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	3,56 – 3,67	4,5 – 6,5	Silikat/Mineral
Rutil	TiO <sub>2</sub>	4,2 – 4,3	6 – 6,5	Oxid/Mineral
Epidot	Ca <sub>2</sub> (Al, Fe)Al <sub>2</sub> [O, OH, SiO <sub>4</sub> , Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ]	3,3 – 3,5	6 - 7	Silikat/Mineral

Vor der Versuchsdurchführung wurden die Proben noch elektropoliert. Vor dem Elektropolieren mussten noch folgende Schritte ausgeführt werden:

- Proben wurden mit Schleifpapier, der Körnung 120, nass geschliffen, dabei wurden die Kanten abgerundet
- Danach wurden die Proben in dest. Wasser gereinigt
- Daraufhin erfolgte eine Reinigen im Ultraschallbad
- Die Proben wurden bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet
- Nach dem Herausnehmen der Proben wurden diese abgekühlt
- Zum Schluss wurden die Proben abgemessen und abgewogen

Gleich nach dem Elektropolieren wurden die Proben mit Alkohol und destilliertem Wasser gespült. Danach wurden sie für einige Minuten in den Trockenschrank gegeben (bei 105 °C). Zum Abkühlen wurden sie in einen Exsikkator gegeben, sobald die Proben ausgekühlt waren wurden sie gewogen. Dieses Gewicht wurde für die gravimetrische Auswertung herangezogen. Bevor an den Proben ein Versuch durchgeführt werden konnte, mussten diese für min. 24h in den Exsikkator, so dass eine eventuelle Repassivierung gewährleistet werden konnte.

Um einen eventuellen korrosiven Angriff an der Rückseite und den Seiten zu verhindern wurden die Proben vor der Beprobung zusätzlich mit einem Korrosionsschutz auf Acrylbasis bestrichen.

Je nach Material wurden zwei unterschiedliche Elektrolyte verwendet. Die verwendeten Elektrolyte und ihre Parameter können aus Tabelle 3.4 entnommen werden.

Tabelle 3.4: Verwendete Elektrolyte und Polierparameter

Werkstoff	C-Stahl 13 % - Cr Stahl	Duplex-Stahl AF22 Superaustenit Sanicro28 A 975	Hastelloy C 276
Elektrolyt	500 ml 85% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 50 g CrO <sub>3</sub> 25 ml H <sub>2</sub> O dist.	Poligrat E268 Laut Hersteller auf H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -Basis	Poligrat E268 Laut Hersteller auf H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -Basis
Poliertemperatur [°C]	60 - 70	5 - 20	0 - 4
Stromdichte [A/cm <sup>2</sup> ]	0,3 – 0,5	0,3 – 0,5	0,3 – 0,5
Spannung [V]	3	5 - 9	9
Polierdauer [min]	30	45 - 60	75

### 3.4 Probenauswertung

#### 3.4.1 Profilometrische Tiefenauswertung

Die profilometrische Tiefenauswertung wurde mit einem konfokalen Weißlichtmikroskop  $\mu\text{Surf}^{\text{®}}$  der Firma *NanoFocus*<sup>®</sup> AG am Kompetenzzentrum für Tribologie AC<sup>2</sup>T research GmbH in Wiener Neustadt durchgeführt.

Detaillierte Angaben zu Aufbau und Auswertung können (14) entnommen werden.



Abbildung 3.4 zeigt eine 2D- und eine 3D - Falschfarbendarstellung einer Probestopographie des Duplex Stahl AF22.

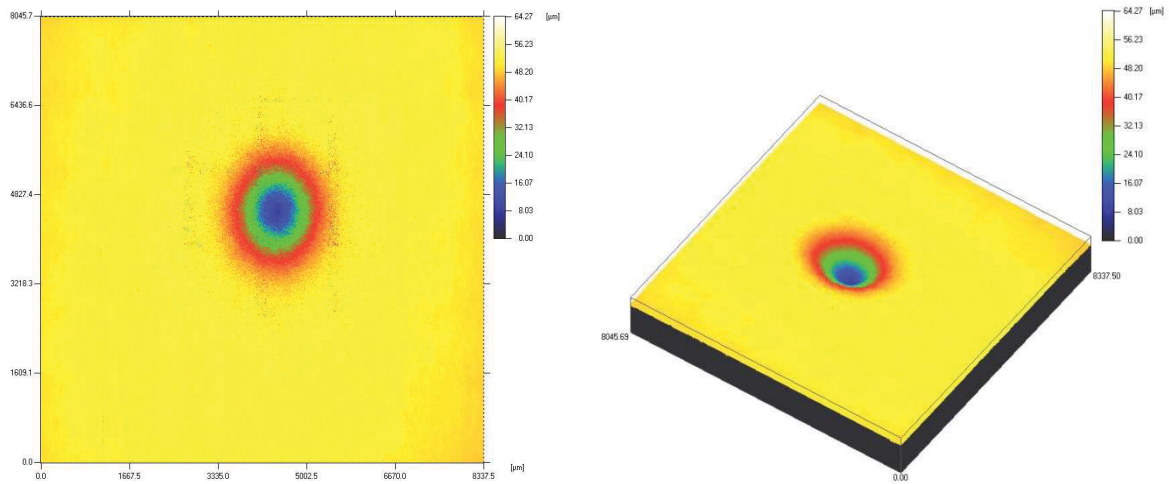


Abbildung 3.4: Beispiel für eine Probenauswertung mittels eines konfokalen 3D - Mikroskop  $\mu$ Surf<sup>®</sup> NanoFocus<sup>®</sup>, links - 2D Ansicht, rechts 3D Ansicht, Duplex Stahl AF22

Abbildung 3.5 zeigt ein durch diese Auswertungsmethode erhaltenes, typisches Linienprofil eines Duplex Stahl AF22.

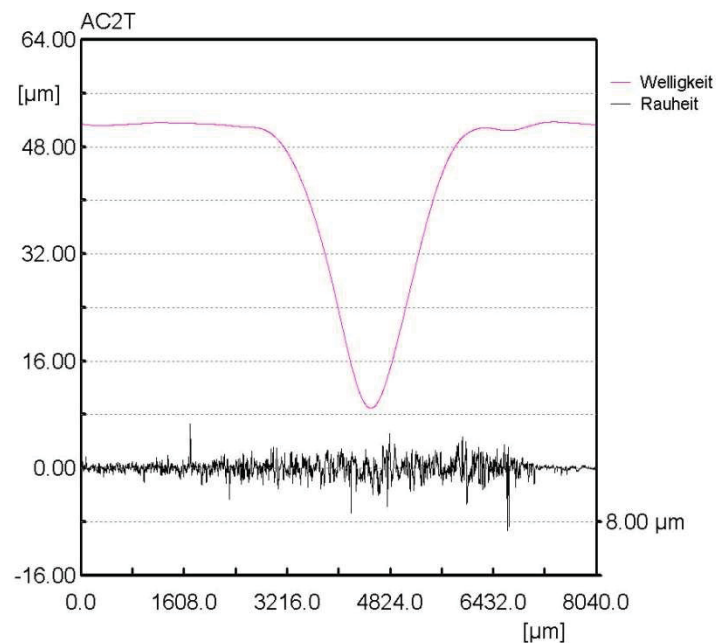


Abbildung 3.5: Beispiel eines typischen für die Auswertung verwendetes Linienprofil, Duplex steel AF 22

### 3.4.2 Stereomikroskopie

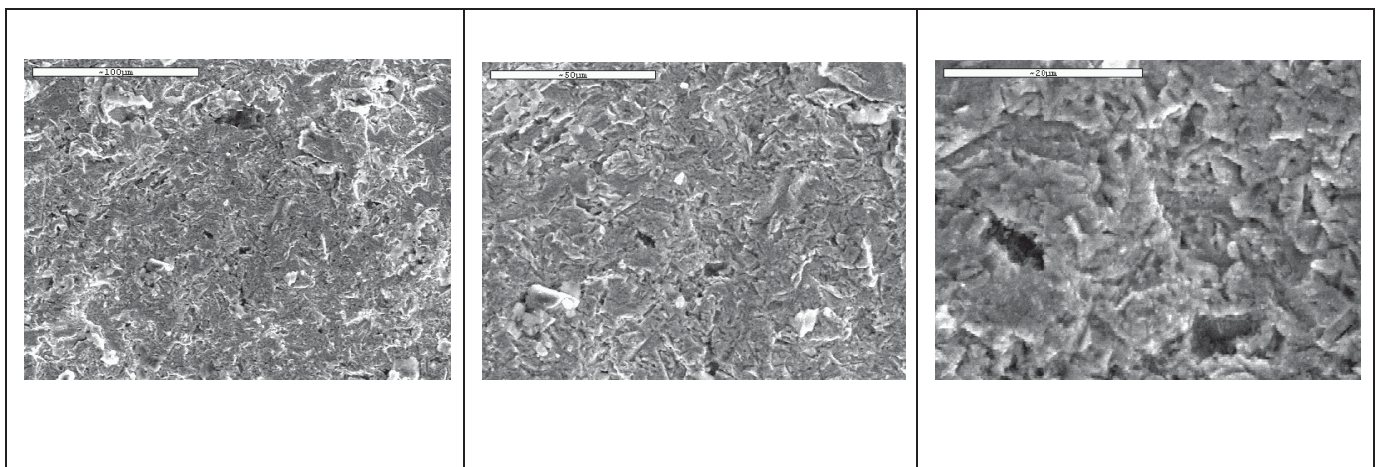
Nach der Prüfung am Erosionskorrosion - Prüfstand wurde die Probenoberfläche mittels Stereomikroskopie dokumentiert. Dies diente zur visuellen Untersuchung von Angriffsform und - qualitativ - von Angriffstiefe. Die Durchführung der Untersuchung ist in (14) beschrieben.

### 3.4.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Ergänzend wurden rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen an den erosionskorrosionsbeanspruchten Proben durchgeführt. Nähere Details sind in (14) wiedergegeben.

Tabelle 3.5 zeigt verschieden Vergrößerungen von Bildern wie sie durch eine REM Untersuchung erhalten werden.

Tabelle 3.5: Beispielbilder einer Rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung, 13% Cr - Stahl, Brennfleck, nicht poliert, ~100 µm, 50 µm and 20µm



### 3.4.4 Röntgendiffraktometrie

Zu Durchführung dieser Untersuchungen wurde ein Diffraktometer des Typs Siemens D5000 mit einer  $\text{CuK}\alpha$  -Strahlung herangezogen. Damit konnten Korrosionsdeckschichten auf den Proben untersucht werden. (14)

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Elektrochemie

Die Stromdichte - Potentialkurven wurden bei zwei verschiedenen Temperaturen (Raumtemperatur (RT) und 80 °C) durchgeführt. Abbildung 4.1 gibt die Kurven der untersuchten Stähle bei RT wieder.

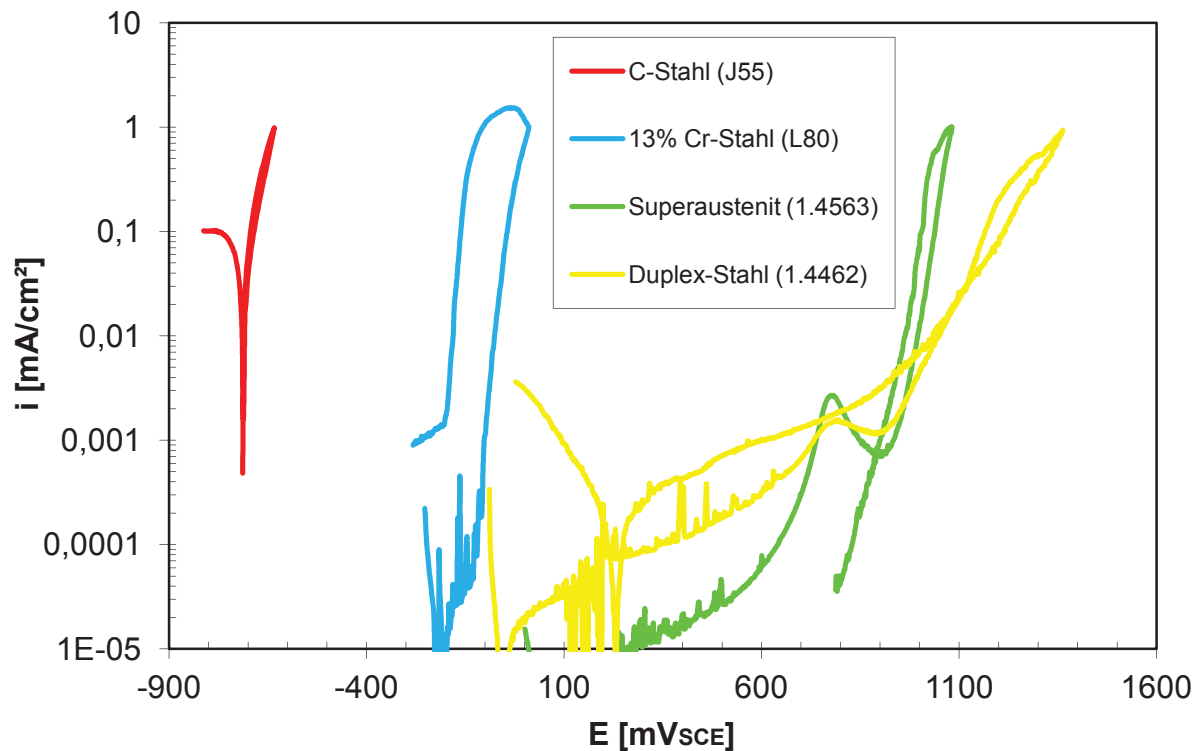


Abbildung 4.1: Stromdichte - Potential - Kurven der untersuchten Stähle bei RT, 27 g/l NaCl, 1 bar  $\text{CO}_2$ , 200 mV/h

Aus Abbildung 4.2 kann der Verlauf der geprüften Materialien bei 80 °C entnommen werden.

Der Kohlenstoffstahl J55 weist bei beiden Temperaturen keinerlei Repassivierungspotential auf. Bei beiden Temperaturen hat diese Stahlqualität einen steilen anodischen Potentialanstieg und einen gleichmäßigen Korrosionsangriff.

Wohingegen der 13% Chrom - Stahl bei beiden Temperaturen ein wesentlich höheres Potential aufweist als der Kohlenstoffstahl J55. Der 13% Chromstahl zeigt bei beiden Varianten bereits Formen von Lochkorrosion. Die hier entstehenden Löcher können nicht mehr repassiviert werden können.

Die beiden anderen hochlegierten Stähle (Superaustenit und Duplex Stahl) zeigen bei beiden Temperaturen ein wesentlich edleres Verhalten als die beiden anderen untersuchten Stähle (J55 und 13%Cr). Untereinander unterscheiden sie sich jedoch nicht sehr. Bei Raumtemperatur sind diese beiden Qualitäten beständig gegen Lochkorrosion.

Bei 80 °C weisen auch diese beiden Stähle Lochkorrosion auf, wobei sie, im Gegensatz zum hochlegierten 13 % Chrom - Stahl), wieder repassivieren können, was zu einem besseren Korrosionsverhalten führt.

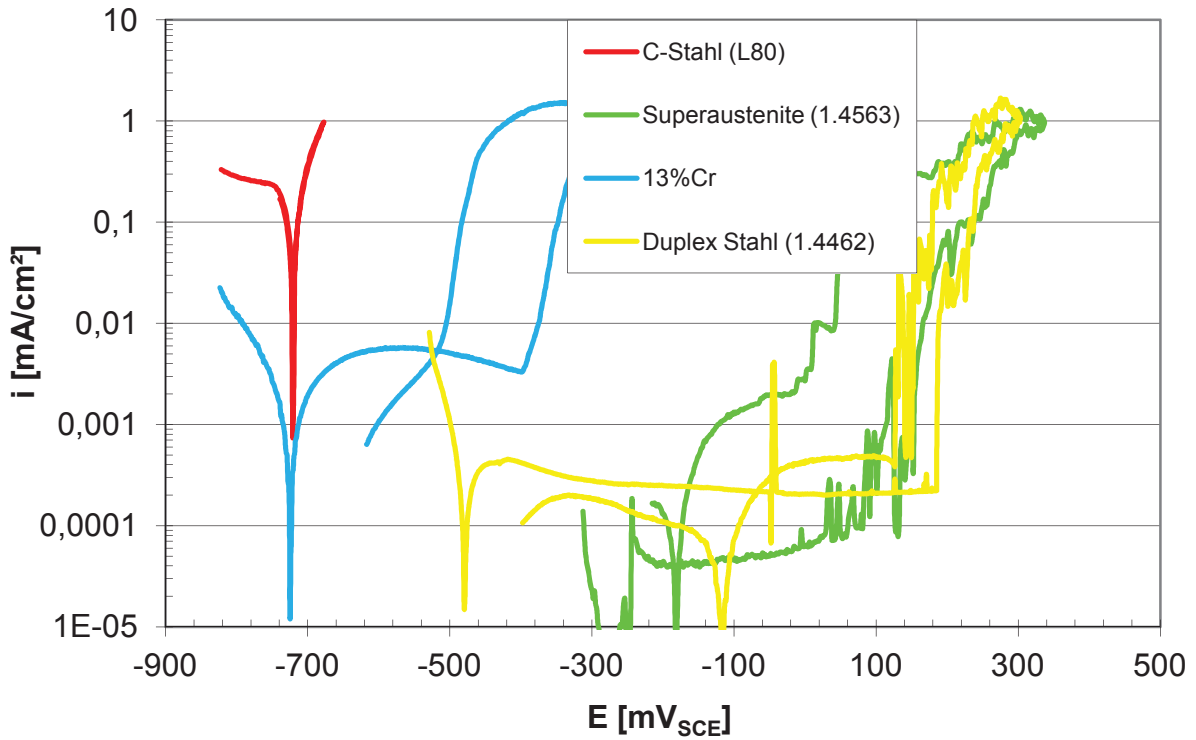


Abbildung 4.2: Stromdichte - Potential - Kurven der untersuchten Stähle bei 80 °C, 27 g/l NaCl, 1 bar CO<sub>2</sub>, 200 mV/h

## 4.2 Erosionskorrosionsversuche

### 4.2.1 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit

Um einen eventuellen Einfluss der Gasgeschwindigkeit auf die Abtragsrate zu eruieren, wurden zwei verschiedene Düsengeometrien, durch welche jeweils unterschiedliche Gasgeschwindigkeiten erreicht werden konnten, für die Untersuchungen verwendet.

Wie aus Abbildung 4.3 und Abbildung 4.4 ersichtlich konnten mit Düse 2 weitaus höhere Gasgeschwindigkeiten als mit Düse 1 erzielt werden. Bei Düse 1 konnte beim C - Stahl schon ein gewisser Abtrag nachgewiesen werden, wohingegen bei den höher legierten Stählen (13% Cr - Stahl, Duplex Stahl und Superaustenit) kaum eine Schädigung auftrat.

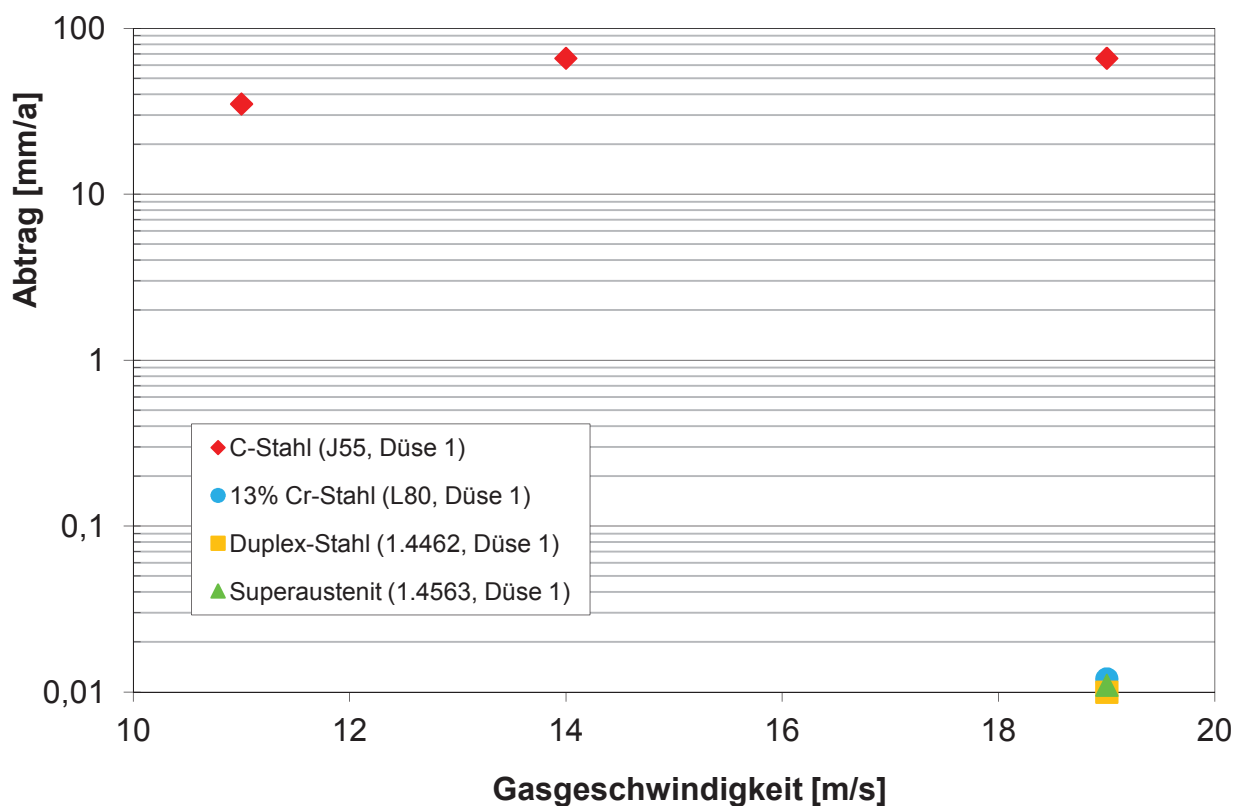


Abbildung 4.3: Abhängigkeit der Erosionskorrosionsrate als Funktion der Gasgeschwindigkeit, Düse 1, 15 bar CO<sub>2</sub>, 110 ml/h Flüssigkeitszugabe 27 g/l NaCl, 0,9 g Sand/l Lösung, 60° Anströmwinkel, 80° C, 72 h

Wie aus Abbildung 4.4 ersichtlich konnte mit Düse 2 auch eine Schädigung der höher legierten Stähle erzielt werden, was darauf schließen lässt, dass die Gasgeschwindigkeit für den Korrosionsangriff eine wesentliche Rolle spielt.

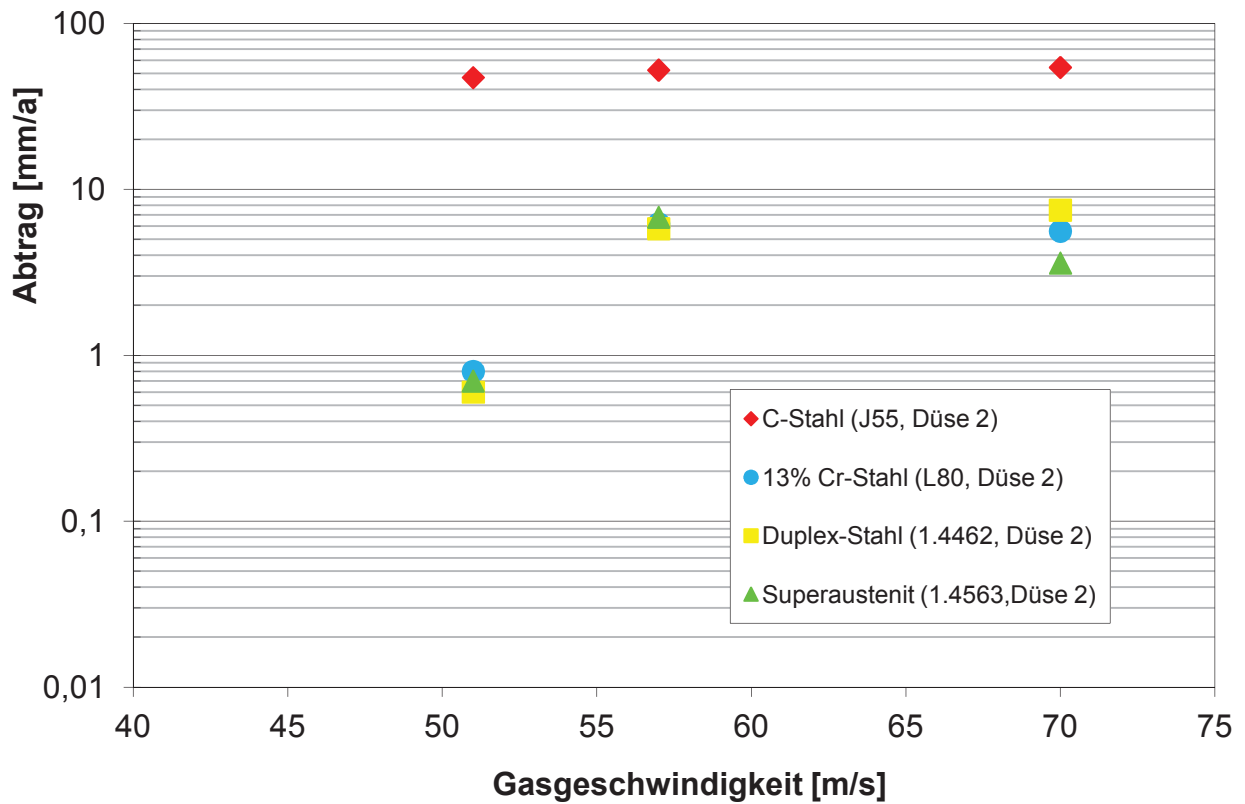


Abbildung 4.4: Abhängigkeit der Erosionskorrosionsrate als Funktion der Gasgeschwindigkeit, Düse 2, 15 bar CO<sub>2</sub>, 110 ml/h Flüssigkeitszugabe, 27 g/l NaCl, 0,9 g Sand/l Lösung, 60° Anströmwinkel, 80°C, 72 h

Tabelle 4.1: Einfluß der verschiedenen Düsengeometrien (Düse 1 und Düse 2) auf die Abtragsrate bei unterschiedlicher Auftreffgeschwindigkeit des Gases, 15 bar CO<sub>2</sub>, Flüssigkeitszugabe 110 ml/h, 27 g/l NaCl, 0,9 g Sand/l Lösung, Anströmwinkel 60°, 80°C, 72 h

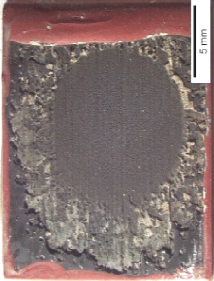
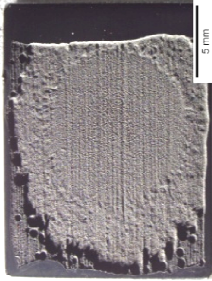





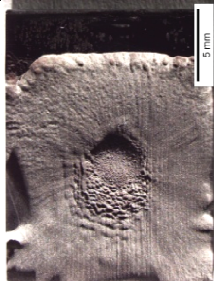
Düse	13%Cr		Angriff	J55		Angriff
1	ungereinigt	gereinigt	~ 28 mm/a	ungereinigt	gereinigt	~ 74 mm/a
						
Düse	13%Cr			J55		
2	ungereinigt	gereinigt	~ 6 mm/a	ungereinigt	gereinigt	~ 70 mm/a
						

Tabelle 4.1 zeigt die Probenstücke nach der Versuchsdurchführung, jeweils in ungereinigtem und gereinigtem Zustand.

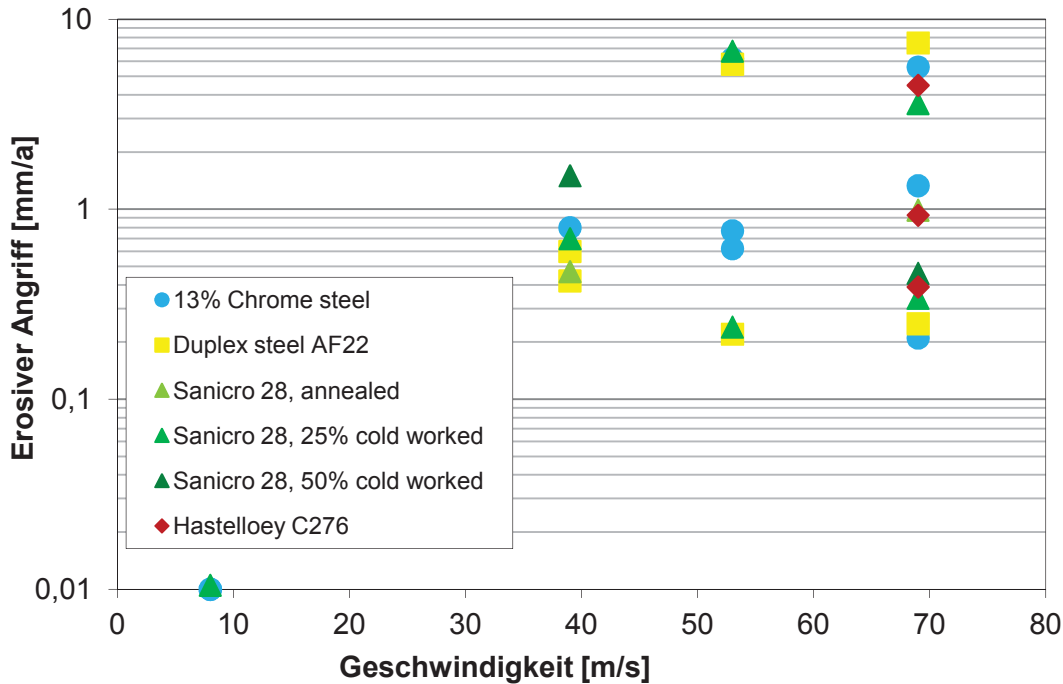


Abbildung 4.5: Abtragsrate hochlegierter Stähle als Funktion der Teilchengeschwindigkeit (Teilchengröße = 100  $\mu\text{m}$ ), 15 bar  $\text{CO}_2$ , 110 ml/h Flüssigkeitszugabe, 27 g/l NaCl, 0,9 g Sand/l Lösung, Anströmwinkel 60°, 80 °C, 72 h

Abbildung 4.5 zeigt die Abtragsrate aller geprüften Stahlqualitäten als Funktion der Teilchengeschwindigkeiten. Es werden auch die unterschiedlichen Festigkeitsklassen des Sanicro28 ausgewiesen.

Es ist ersichtlich, dass ab einer Auftreffgeschwindigkeit von ca. 35 m/s ein rapider Anstieg in der Abtragsrate erfolgt. Bei einer Auftreffgeschwindigkeit von ca. 8 m/s ist unter den gegebenen Prüfbedingungen kein Schädigungsnachweis möglich.









#### 4.2.2 Einfluss der chemischen Komponenten der Werkstoffe

Um den Einfluss der chemischen Komponente zu untersuchen wurden Werkstoffe verschiedener Legierungsklassen verwendet. Das Hauptaugenmerk wurde auf hochlegierte Stähle gelegt, um jedoch auch einen Vergleich mit einem niedriglegierterem Werkstoff ziehen zu können, wurde ein C - Stahl (J55) untersucht.

Tabelle 4.2 zeigt die untersuchten Werkstoffe in gereinigtem und ungereinigtem Zustand, mit den jeweiligen Abtragsraten.



Tabelle 4.2: Einfluss der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Werkstoffe auf die Abtragsrate, Düse 4 (Durchmesse 1,2 mm), Anströmwinkel 60°,  $v_{max}$ , 72h, 27g/l NaCl, 0,867g/l Sand

	ungereinigt	gereinigt
J55		
Abtrag	~ 66 mm/a	
	ungereinigt	gereinigt
13%Cr		
Abtrag	~ 2,6 mm/a	
	ungereinigt	gereinigt
Sanicro28		
Abtrag	~ 1,6 mm/a	
	ungereinigt	gereinigt
AF22		
Abtrag	~ 1 mm	

### 4.2.3 Einfluss der mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe

Um einen eventuellen Einfluss der Festigkeit zu eruieren, wurde ein Sanicro28 in verschiedenen Qualitäten untersucht. Dafür wurden ein Sanicro28 lösungsgeglüht, eine Sanicro28 25% kaltverformt und ein Sanicro28 50% kaltverformt herangezogen. Bei der lösungsgeglühten Probe und dem 25% kaltverformten Probenstück konnte kaum ein Unterschied in der ermittelten Abtragsrate festgestellt werden. Wohingegen der Sanicro28 in 50% kaltverformten Zustand eine wesentlich höhere Beständigkeit aufwies als die beiden anderen Probenstücke.

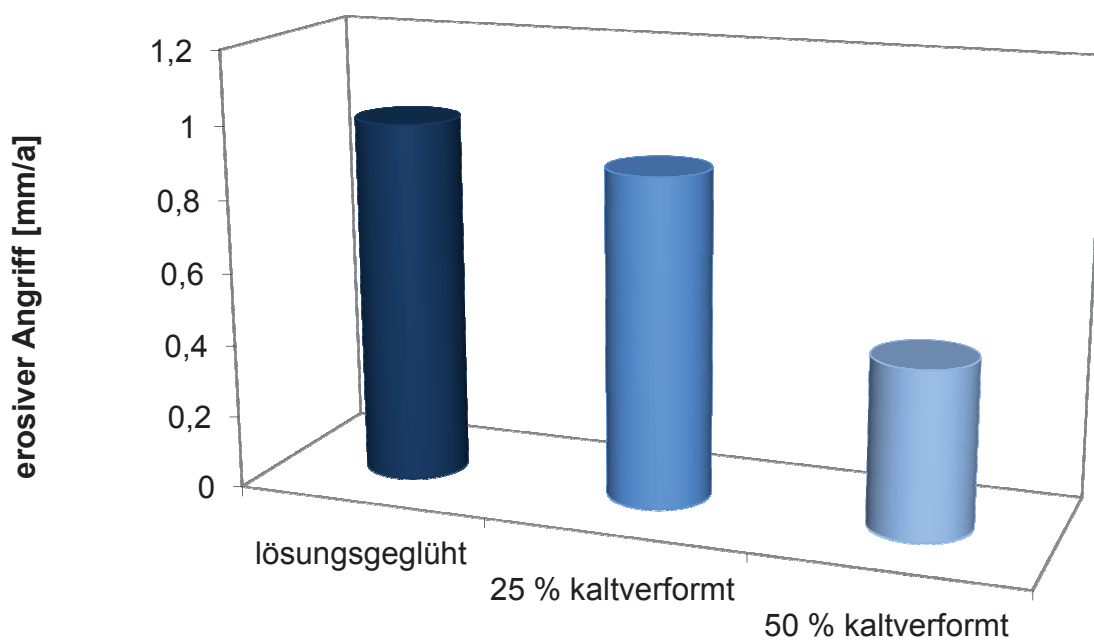


Abbildung 4.6: Einfluss der Festigkeit, Sanicro 28, 3 verschiedene Bearbeitungsstadien, Angriff mit maximaler Auftreffgeschwindigkeit, 15 bar CO<sub>2</sub>, 110 ml/h Flüssigkeitszugabe, 27 g/l NaCl, 0,9 g Sand/l Lösung, Anströmwinkel 60°, 80°C, 72 h,  $v_{\text{sand}, \varnothing 100\mu\text{m}} = 69 \text{ m/s}$

## **5 Diskussion**

### **5.1 Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit**

Durch den Einsatz zweier verschiedener Düsengeometrien (Düse 1 und Düse 2) konnte der Einfluss der Auftreffgeschwindigkeit untersucht werden. Dabei wurde festgestellt, dass die hochlegierten Stähle durch Düse 1 nicht geschädigt werden konnten. Düse 2 hingegen konnte auch bei den hochlegierten Stählen eine Schädigung hervorrufen. Wie aus Abbildung 4.4 ersichtlich ist, weist der C - Stahl eine höhere Abtragsrate auf als die hochlegierten Stähle.

Prinzipiell führt eine höher Auftreffgeschwindigkeit des Mediums zu einer höheren mechanischen Beanspruchung und zu vermehrter Plastifizierung. Eine Grenzggeschwindigkeit die verschiedene Werkstoffe differenziert, konnte nur insofern festgestellt werde, als sich der C - Stahl von den passivierbaren Stählen massiv unterscheidet. Ersterer wird bereits bei sehr geringen Strömungsgeschwindigkeiten angegriffen, letztere erst im Bereich von 15 - 30 m/s genannten Intervall derselben.

Eine Unterscheidung verschiedener passivierbarer Werkstoffe in Hinblick auf die ertragbare Grenz- Strömungsgeschwindigkeit wurde nicht festgestellt. Dies dürfte im Wesentlichen darin begründet sein, dass mit Ausnahme des kaltumgeformten Werkstoffes A975 alle übrigen passivierbaren Werkstoffe in einem engen Zugfestigkeitsbereiches zwischen 700 und 1000 MPa liegen.

### **5.2 Einfluß der chemischen Zusammensetzung**

Bei den passivierbaren Werkstoffen konnten keine Unterschiede im Abtragsverhalten aufgrund unterschiedlicher Legierungslage festgestellt werden. Die Ursache ist in der für diese Werkstoffgruppe geringen Aggressivität des verwendeten Elektrolyten zu suchen. Die Werkstoffe 1.4563 und 1.4462 zeigen elektrochemisch einen ausgeprägten Passivbereich, wodurch die Schädigung im Erosionskorrosionsprüfstand praktisch ausschließlich mechanisch erfolgt. Der 13% Cr - Stahl zeigt unter den Prüfbedingungen nur einen sehr schmalen Passivbereich. Hier ist ein geringfügiger Korrosionsangriff durch Verletzung der Passivschicht nach Teilchenaufprall zu erwarten. Im Erosionskorrosionsprüfstand was dies jedoch nicht signifikant nachzuweisen. Der C - Stahl zeigt hingegen ein aktives Verhalten, wodurch von einem deutlichen Anteil der Gesamtschädigung durch Korrosion auszugehen ist.

### **5.3 Einfluß der mechanischen Eigenschaften**

Durch die Versuche am Sanicro28, mit unterschiedlichen Festigkeitsstufen konnte gezeigt werden, dass die Festigkeit einen hohen Einfluss auf das Abtragsverhalten hat. Die Proben mit der höchsten Festigkeit (50% kaltverformt) wiesen eine relativ hohe

Schädigungsresistenz auf, diese sank mit abnehmender Festigkeit, so dass der Sanicro28 lösungsgeglüht die größte Abtragsrate aufwies.

Der Aufprall der Sandteilchen auf der Oberfläche führt zu einer mechanischen Schädigung, der Einbringung von Gitterfehlern sowie Versetzungen und Leerstellen. Dadurch kommt es zu einer Plastifizierung des Werkstoffes, was wiederum zu einer Schädigung führt.

Ein kaltverformter Werkstoff zeigt im Zugversuch bei höheren Beanspruchungen ein rein bzw. überwiegend elastisches Verhalten. Dieses Verhalten führt zu keiner Schädigung des Werkstoffes. Im Unterschied dazu hat ein lösungsgeglühtes Material eine kürzere Hook'sche Gerade im Zugversuch und plastifiziert bereits bei kleineren Lasten. Daher kommt es bei diesen Werkstoffen zu einer größeren Schädigung.

## 6 Zusammenfassung

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bei den in dieser Arbeit untersuchten Werkstoffen, die hochlegierten Stähle, im Gegensatz zum untersuchten C - Stahl geringere Abtragsraten aufwiesen. Bei den hochlegierten Stählen hat die Aufprallgeschwindigkeit Einfluss auf die zu erwartende Abtragsrate. Weiter scheint die chemische Zusammensetzung (die Legierungselemente) keinen Einfluss auszuüben, wohingegen die Festigkeit sehr wohl einen Einfluss hat.

Um jedoch genauere Aussagen treffen zu können, wäre es zielführend weitere Erosionskorrosionsversuche mit unterschiedlichen Medien, Sandgehalten und einer längeren Prüfdauer durchzuführen.

## 7 Literaturverzeichnis

1. **Baker, O.** *Simultaneous Flow of Oil and Gas*. 1954. pp. 183 - 195.
2. **Oberndorfer, M.** *Korrosion und Werkstoffprüfung im Pipelinebau, Vorlesungsskript*. [ed.] MU Leoben. Leoben : s.n., 2003.
3. **Schütze, M.** *Corrosion and Environmental Degradation, Vol. 1*. Weinheim : WILEY - VCH, 2000. pp. 265 - 285.
4. **Elhofer, I.** *CO<sub>2</sub> Korrosion und Inhibierung bei hoher Fördergeschwindigkeit in der Erdgasproduktion*. Wien : TU Wien, 1996. pp. 1 - 35. Diplomarbeit.
5. **Y. Sun, T. Hong, C. Bosch.** *Carbon Dioxide Corrosion in Wet Gas Annular Flow at Elevated Temperature*. 2003. pp. 733 - 740.
6. **L. van Bodegan, U. Lotz.** *Flow Effects on Corrosion of Carbon Steel*. Amsterdam : NACE, 1988. pp. 123 - 138.
7. **F. Brix, O. Schultz.** *Erdöl und Erdgas in Österreich*. Horn, Wien : Naturhistorisches Museum Wien und F. Berger, 1993. pp. 385 - 393.
8. **A. Rahmel, W. Schenk.** *Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen*. New York : Chemie Weinheim, 1977.
9. **Kunze, E.** *Korrosion und Korrosionsschutz*. s.l. : WILEY - VCH, 2001. Vols. 1, Einführung und wissenschaftliche Grundlagen.
10. **U. Lotz.** *Velocity Effects in Flow Induced Corrosion, Corrosion 90 - Flow Induced Corrosion: Fundamental Studies and Industry Experience*. Houston : NACE, 1991. pp. 1-22. Vol. 8.
11. **P. Roberge, B.C. Syrett.** *Erosion-Corrosion - Corrosion Testing Made Easy*. s.l. : NACE International, 2004.
12. **C. de Waard, U. Lotz.** *Predicting CO<sub>2</sub> Corrosion in the Oil and Gas Industry, Predicting of CO<sub>2</sub> Corrosion of Carbon Steel*. s.l. : The Institute of Materials, 1994.
13. **Crolet, J.-L.** *Predicting CO<sub>2</sub> Corrosion in the Oil and Gas Industry, which CO<sub>2</sub> Corrosion, hence which Prediction*. s.l. : The Institute of Materials, 1994.
14. **Feyerl, Jürgen.** *Erosionskorrosion in Öl- und Gasfördersystemen*. Leoben : s.n., 2006.
15. **Handbook, ASM.** *Friction, Lubrication and wear Technology*. Volume 18.
16. **D.A. Jones.** *Principles and Prevention of Corrosion*. Upper Saddle River, NJ 07458 : Prentice Hall, 1992.

17. **Sedriks, A.J.** *Corrosion of Stainless Steels*. 2nd edition. New York : John Wiley Sons Inc., 1996.
18. **Heymann, F.J.** *Liquid Impingement Erosion*. s.l. : ASM Handbook. Vol. Volume 18.
19. **Uetz, H.** *Abrasion und Erosion*. München Wien : Carl Hanser, 1986.
20. *Specification for Casing and Tubing*. s.l. : American Petroleum Institute, 2001.
21. **Holzleitner, St.** *Strömunginduzierte, örtliche Korrosion in CO<sub>2</sub>-haltigen Medien*. Leoben : MU Leoben, 2005.
22. API RP 14E, Recommended Practice for Design and Installation of Offshore Production Piping Systems. Washington : American Petroleum Institute, October 1991. pp. 1 - 59.