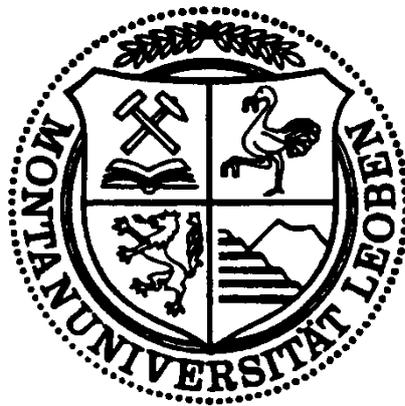


Untersuchung von ausgewählten Stählen auf die Empfindlichkeit gegenüber der Versprödung durch gasförmigen Wasserstoff



Untersuchung von ausgewählten Stählen auf die Empfindlichkeit gegenüber der Versprödung durch gasförmigen Wasserstoff

Im Rahmen des Projekts Underground Sun Storage wird die Wasserstofftoleranz eines Untergrundgasspeichers untersucht. Die technische Eignung der, mit dem Wasserstoffgas-haltigen Medium in Kontakt stehenden, Rohrleitungsstähle L80 und P110 soll in der vorliegenden Arbeit genauer untersucht werden.

Die Anwesenheit von gasförmigem Wasserstoff kann unter bestimmten Voraussetzungen zum spontanen Materialversagen führen. Die Einwirkung von unterschiedlichen korrosiven Spezies im Angriffsmedium, sowie das Auftreten von erhöhten mechanischen Belastungen sind entscheidende Einflussfaktoren im Hinblick auf die Versprödung durch H₂. Im Theorieteil dieser Arbeit soll ein Überblick über die Wasserstoffaufnahme, die Wirkung von im Werkstoff absorbiertem Wasserstoff, sowie über die gängigsten Prüfmethoden zur Feststellung von wasserstoffinduzierter Versprödung gegeben werden.

Um die chemomechanische Beständigkeit der Werkstoffe L80 und P110 zu überprüfen und um ein besseres Verständnis für die Wechselwirkung von Stahl und Wasserstoff zu schaffen, wird ein entsprechendes Versuchsprogramm mit definierten thermodynamischen, chemischen und mechanischen Versuchsparametern festgelegt. Dieses Versuchsprogramm beinhaltet die Durchführung von Langsamzugversuchen, Prüfungen unter konstanter Last und Auslagerungstests zur Untersuchung der Wasserstoffabsorption. Zusätzlich werden Gefüge und die Bruchflächen der beiden Werkstoffe charakterisiert.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Affidavit

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Datum

Unterschrift

Danksagung

Diese Diplomarbeit wurde am Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie und in Zusammenarbeit mit der RAG Rohöl-Aufsuchungs Aktiengesellschaft, sowie der Voestalpine Tubulars erstellt.

Ich bedanke mich sehr herzlich bei Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Gregor Mori für die Möglichkeit zur Durchführung der Arbeit, seine außergewöhnlich kompetente fachliche Betreuung und Unterstützung, sowie für die Bereitstellung der Infrastruktur. Frau Dipl.-Ing. Anna Visser danke ich für ihre beratende Tätigkeit, sowie die kompetente und stete Unterstützung bei der Erstellung dieser Diplomarbeit.

Hon.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Markus Oberndorfer danke ich besonders für die Bereitstellung dieses höchst interessanten Themas, sowie die fachliche Beratung und Unterstützung bei der Umsetzung der Arbeit.

Ich bedanke mich bei Dipl.-Ing. Christoph Holzer, Dipl.-Ing. Andreas Prethaler und Dipl.-Ing. Roland Lackner für ihre fachlichen Auskünfte und die Betreuung bei der Versuchsdurchführung. Hr. Hubert Falk danke ich für seine konsequente Hilfsbereitschaft und fachkundige Beratung im Rahmen der Labortätigkeiten.

Mein besonderer Dank geht an Dipl.-Ing. Dr.mont. Robert Sonnleitner für die unkomplizierte und freundliche Kooperation bei der Bereitstellung der technischen Infrastruktur von voestalpine Tubulars. An dieser Stelle bedanke ich mich auch bei Dipl.-Ing. Dr.mont. Thomas Vogl für die freundliche Kooperation, sowie für die Bereitstellung des Probenmaterials.

Ich bedanke mich sehr herzlich bei meiner Familie, meinen Freunden und meinen Studienkollegen, welche mich während der gesamten Studienzeit begleitet und unterstützt haben.

Leoben, Februar 2014

Karl Jojo Vidic

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
2. THEORETISCHER TEIL	2
2.1 WASSERSTOFFAUFNAHME	2
2.1.1 <i>Wasserstoffbeladung in wässrigen Medien</i>	2
2.1.2 <i>Wasserstoffbeladung in gasförmigen Medien</i>	3
2.2 KRITISCHE WASSERSTOFFKONZENTRATIONEN IM STAHL	4
2.3 SCHADENSKATEGORIEN BEI H ₂ -EINWIRKUNG	11
2.4 SCHÄDIGUNGSMECHANISMEN BEI H ₂ -EINWIRKUNG	12
2.5 DRUCKWASSERSTOFFANGRIFF	15
2.5.1 <i>Thermodynamische Grundlagen</i>	16
2.5.2 <i>Einflussgrößen im Medium</i>	19
2.6 PRÜFMETHODEN ZUR UNTERSUCHUNG VON WASSERSTOFFINDUZIERTEN WERKSTOFFSCHÄDIGUNGEN	24
3. EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN	27
3.1 WERKSTOFFE	27
3.1.1 <i>Chemische Analyse</i>	28
3.1.2 <i>Mechanische Eigenschaften</i>	29
3.1.3 <i>Gefüge</i>	29
3.2 LANGSAMZUGVERSUCHE	31
3.3 TESTS UNTER KONSTANTER LAST	35
3.4 AUSLAGERUNGSTESTS	35
3.5 WEITERFÜHRENDE UNTERSUCHUNGEN	37
3.5.1 <i>Stereomikroskopie</i>	37
3.5.2 <i>REM-Untersuchungen</i>	37

4. ERGEBNISSE	38
4.1 LANGSAMZUGVERSUCHE	38
4.2 TESTS UNTER KONSTANTER LAST	56
4.3 STEREOMIKROSKOPIE	57
4.4 REM-UNTERSUCHUNGEN	62
4.5 AUSLAGERUNGSTESTS	74
5. DISKUSSION	78
5.1 LANGSAMZUGVERSUCHE	78
5.2 TESTS UNTER KONSTANTER LAST	85
5.3 STEREOMIKROSKOPIE	85
5.4 REM-UNTERSUCHUNGEN	86
5.5 AUSLAGERUNGSTESTS	87
6. ZUSAMMENFASSUNG	89
7. LITERATURVERZEICHNIS	91

1. Einleitung

Im Rahmen des Projektes Underground Sun Storage soll die Verträglichkeit eines Untergrundgasspeichers gegenüber einem Wasserstoffanteil im Speichergas von 10 Vol.-% untersucht werden. Um die technische Eignung des Untergrundgasspeichers sicherzustellen, wurden seitens der RAG Rohöl-Aufsuchungs Aktiengesellschaft, unterschiedliche Kooperationspartner mit entsprechenden Arbeitspaketen beauftragt. Die Montanuniversität Leoben stellt einen Kooperationspartner dar, wobei sich das Arbeitspaket 5 – Materials and Corrosion mit der Einsatzfähigkeit der verwendeten Werkstoffe auseinandersetzt. Die wissenschaftlichen Fragestellungen des Arbeitspakets wurden in der vorliegenden Diplomarbeit behandelt.

Die chemomechanische Beständigkeit der im Untergrundgasspeicher verwendeten Stahlsorten L80 und P110 gegenüber einem Angriff durch gasförmigen Wasserstoff, wurde mit Hilfe von spezifischen Korrosionsversuchen untersucht. Dazu wurde ein Versuchsplan festgelegt, welcher eine Differenzierung der Einflüsse von Wasserstoff und der, während des Betriebs eines Untergrundgasspeichers theoretisch möglichen, Komponenten im Angriffsmedium auf die mechanischen Werkstoffeigenschaften ermöglicht. Um eine durch molekularen Wasserstoff unterstützte Werkstoffversprödung in Anwesenheit von unterschiedlichen korrosiven Spezies bei gleichzeitiger mechanischer Belastung zu untersuchen, wurden Langsamzugversuche durchgeführt. Die Reduktion der Bruchdehnung stellte einen geeigneten Parameter dar, um die Einflüsse der Komponenten im Angriffsmedium bei unterschiedlichen Umgebungsdrücken festzustellen. Um eine, durch molekularen Wasserstoff verursachte, vorzeitige Werkstoffschädigung zu untersuchen, wurden Versuche unter konstanter Last durchgeführt. Die Wirkung von gasförmigem H_2 , bei gleichzeitigem Vorhandensein einer definierten mechanischen Spannung, konnte anhand der Standzeiten erfasst werden. Zusätzlich erfolgten fraktographische Untersuchungen an ausgewählten Bruchflächen sowie die Charakterisierung der Gefüge mittels Stereo- und Rasterelektronenmikroskop. Die Wasserstoffabsorption der Werkstoffe L80 und P110 wurde mithilfe von Auslagerungstests untersucht. Dazu wurden geeignete Proben in ausgewählten Medien exponiert und der innerhalb einer definierten Versuchsdauer absorbierte Wasserstoffanteil bestimmt.

2. Theoretischer Teil

Dieses Kapitel verschafft einen Überblick über die Wasserstoffaufnahme von Stahl, die Wirkung von, im Werkstoff absorbiertem, Wasserstoff, sowie über die gängigsten Prüfmethoden zur Untersuchung von wasserstoffinduzierten Werkstoffschädigungen.

2.1 Wasserstoffaufnahme

Die Wasserstoffaufnahme von metallischen Werkstoffen kann über chemische Reaktionen in wasserstoffhaltigen flüssigen und gasförmigen Medien, oder während des Herstellungsprozesses, durch die Einwirkung von Luftfeuchtigkeit und Kohlenwasserstoffen erfolgen. Da Wasserstoff nur atomar in Metalle eindringen kann, muss in jedem Fall ein entsprechender Reaktionsmechanismus vorliegen, sowie eine treibende Kraft (Konzentrations-, Spannungs-, Potential- oder Temperaturgradienten) vorhanden sein, um die Wasserstoffabsorption zu ermöglichen. [1, 2]

2.1.1 Wasserstoffbeladung in wässrigen Medien

In einem wässrigen Elektrolyten, können H^+ -Ionen zur Grenzschicht eines metallischen Gegenstands diffundieren, anschließend über elektrochemische Reaktionen zu elementarem Wasserstoff reduziert werden und an der Metalloberfläche adsorbieren. Es gibt zwei mögliche Reaktionsmechanismen, nach welchen aquatisch gelöste Wasserstoffprotonen an der Werkstoffoberfläche adsorbieren und anschließend zu molekularem Wasserstoff rekombinieren können (Gleichung 1, 2 und 3). Diese Reaktionspfade sind in Abbildung 1 graphisch dargestellt. [2, 3, 4]

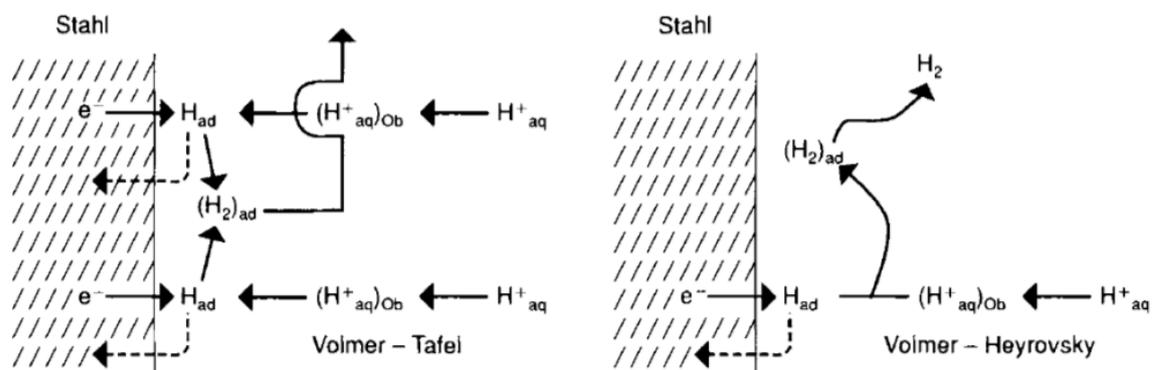
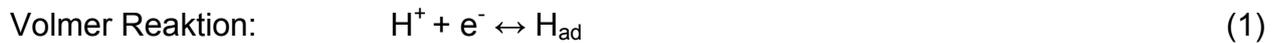
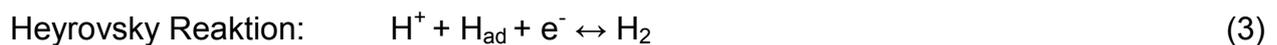


Abbildung 1: Mögliche Reaktionpfade bei der Reduktion von Wasserstoff an der Phasengrenze zwischen Metall und Elektrolyt [1]

Beim Volmer-Tafel Mechanismus kommt es im ersten Teilschritt zu einer Reduktion von H^+ -Ionen, was eine Adsorption von Wasserstoffatomen an der Werkstoffoberfläche zur Folge hat (Gleichung 1). Im zweiten Teilschritt rekombiniert der oberflächlich adsorbierte, atomare Wasserstoff zum Molekül und desorbiert gasförmig (Gleichung. 2). [2, 3, 4]



Beim Volmer-Heyrovsky Mechanismus erfolgt der erste Teilschritt analog (Gleichung 1). Im zweiten Teilschritt rekombinieren aquatisch gelöste Wasserstoffprotonen, atomarer Wasserstoff und Elektronen aus dem Werkstoff (Gleichung 3). Dies hat ebenfalls eine Desorption von molekularem Wasserstoffgas zur Folge. [2, 3, 4]



Das chemische Gleichgewicht zwischen den an der Oberfläche adsorbierten und den im Metall gelösten Wasserstoffatomen (Gleichung 4) ist durch die Wasserstoffkonzentration im Elektrolyt bestimmt. Die Wasserstoffaktivität $a_{H_{ad}}$ und der Bedeckungsgrad Φ des an der Metalloberfläche adsorbierten Wasserstoffes, sind im Hinblick auf eine wasserstoffinduzierte Schädigung entscheidende Einflussfaktoren, da sie den Wasserstoffgehalt des Werkstoffes maßgeblich beeinflussen können. [2, 5]



2.1.2 Wasserstoffbeladung in gasförmigen Medien

In wasserstoffhaltigen Gasen kommt es an der Grenzschicht zwischen Gas und Metalloberfläche zur Adsorption von molekularem Wasserstoff. Die zunächst adsorbierten Wasserstoffmoleküle, können zu atomarem Wasserstoff aufgespalten und vom Werkstoff absorbiert werden (Gleichung 5). [2, 3, 4]



Die Konzentration der im Metall gelösten Wasserstoffatome wird über das Sievertsche Gesetz berechnet (Gleichung 6). Diese Gleichung beschreibt die Proportionalität des Wasserstoff-Partialdruckes p_{H_2} und der Wasserstoffkonzentration c_H im Metall. [5]

$$c_H = S \times \sqrt{p_{H_2}} \quad (6)$$

Die Sievert-Konstante S ist abhängig von der Kinetik der Adsorptions- und Desorptionsprozesse am Interface [3]. Bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur besitzt gasförmiger Wasserstoff eine sehr geringe Löslichkeit in metallischen Werkstoffen. So lösen sich in α -Eisen, bei Raumtemperatur und einem Wasserstoffpartialdruck von 100 atm, nur etwa, 0.45 ppm Wasserstoff (Abbildung 3) [6]. Die thermodynamischen Zusammenhänge der gasförmigen Wasserstoffbeladung, sind in Kapitel 2.5.1 erläutert.

2.2 Kritische Wasserstoffkonzentrationen im Stahl

Atomarer Wasserstoff kann in metallischen Werkstoffen zu einer Herabsetzung der mechanischen Eigenschaften wie z.B. der Duktilität, Bruchzähigkeit oder der Bruchdehnung führen [6]. Die Anfälligkeit gegenüber einer Wasserstoffversprödung ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung, dem Behandlungszustand und der mechanischen Beanspruchung eines mit Wasserstoff beladenen Bauteils. Bei Vorliegen einer entsprechenden Grenzschichtreaktion, löst sich atomarer Absorptionswasserstoff interstitiell im Metallgitter, kann von Gitterstörstellen (Traps) eingefangen werden, sowie in Mikroporen oder Hohlräumen, zu molekularem Wasserstoff rekombinieren. In Abbildung 2 sind mögliche Aufenthaltsorte von Wasserstoff im Gefüge schematisch dargestellt. [2, 5]

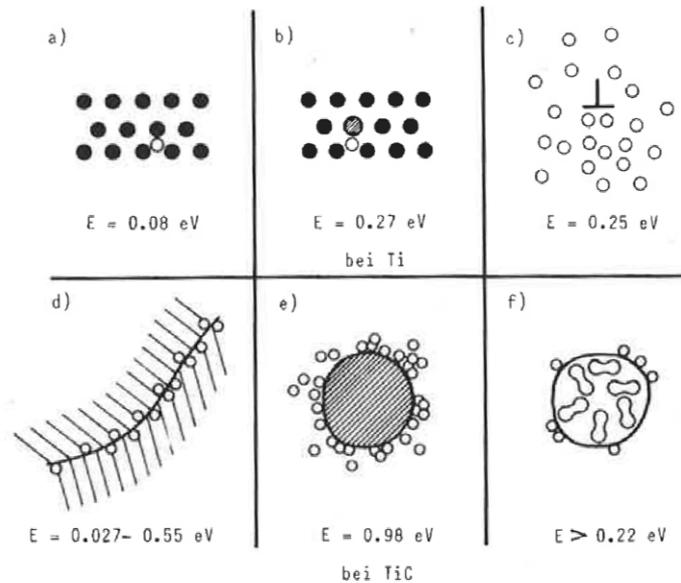


Abbildung 2: Mögliche Aufenthaltsorte von Wasserstoff im Gefüge [5]

- a.) Einfache Lösung im Gitter
- b.) Anlagerung an einem Legierungsbestandteil
- c.) Ansammlung an einer Versetzung
- d.) Ansammlung an einer Korngrenze
- e.) Ansammlung an einer Phasengrenze
- f.) Ansammlung an einer Mikropore mit Rekombination zu H_2

Mit abnehmender Temperatur und sinkendem Umgebungsdruck wird die Löslichkeit von atomarem Absorptionswasserstoff geringer [2, 7, 8]. Die Temperaturabhängigkeit der Wasserstoffkonzentration in α -Eisen unter der Einwirkung von gasförmigem Wasserstoff bei einem Partialdruck von 100 atm wird in Abbildung 3 gezeigt. Die gemessene Wasserstoffkonzentration unterhalb von etwa 400 °C ist weit höher, als es aufgrund des thermodynamischen Gleichgewichts zu erwarten wäre. Ab dieser Temperatur adsorbiert ein Teil des zuvor diffusiv gelösten Wasserstoffs an Gitterstörungen (Wasserstoffsenken, -fallen oder -traps). Infolge dessen übersteigt der Wasserstoffgesamtgehalt die Löslichkeitsgrenze des Werkstoffs. [7]

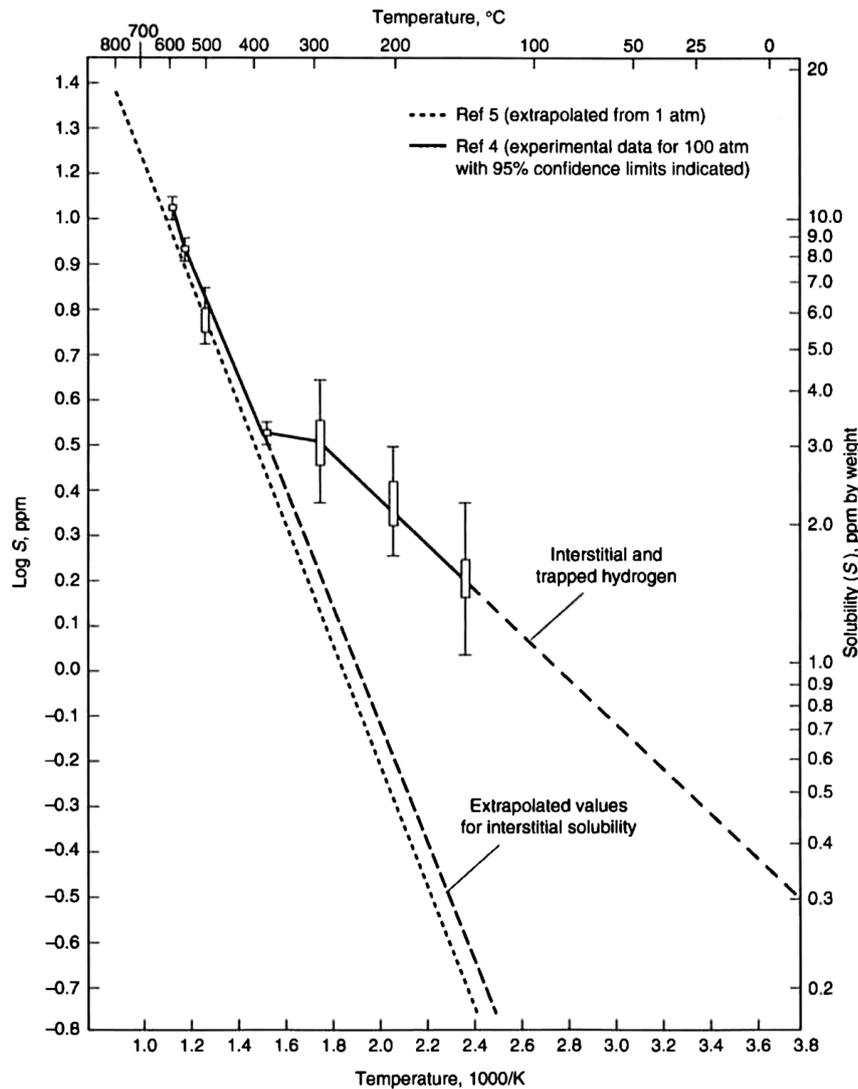


Abbildung 3: Die temperaturabhängige Löslichkeit von Wasserstoff in α -Eisen bei einem Partialdruck von 100 atm [7]

Diffusionsfähiger Wasserstoff, kann zu erhöhten inneren Spannungen und somit zu einer vorzeitigen Bauteilschädigung führen. Im Vergleich zu austenitischen Stählen besitzen ferritische, bainitische und martensitische Stähle eine höhere Diffusionskonstante und eine geringere Löslichkeit für atomaren Wasserstoff. Die Beweglichkeit der Wasserstoffatome ist für den Grad der Anfälligkeit für eine wasserstoffinduzierte Schädigung maßgeblich relevant. [2]

Gitterstörstellen (Traps), an welchen Wasserstoff adsorbieren kann, werden hinsichtlich ihrer Bindungsenergie charakterisiert. Irreversible Traps mit Bindungsenergien von $E_B > 50$ kJ/mol H, sind vor allem Zwischengitterplätze an Korngrenzen, Kerne von

Versetzungen und innere Phasengrenzen. Der dort gebundene Wasserstoff kann nicht mehr desorbieren und ist inaktiv. [2, 3]

Bei reversiblen Traps mit Bindungsenergien von $E_B > 30$ kJ/mol H, handelt es sich z. B. um Werkstoffzonen mit hohen inneren Spannungen oder Verzerrungsfeldern von Versetzungen. Wasserstoff kann hier an elastisch aufgeweiteten Zwischengitterplätzen adsorbieren, bei geänderten Gleichgewichts- oder Belastungszuständen wieder desorbieren und als diffusionsfähiger Wasserstoff durch das Metallgitter wandern. Reversible Traps stellen somit potentielle Wasserstoffquellen dar. [2, 3]

Es gibt Untersuchungen zur gezielten Einbringung von irreversiblen Traps zur Inaktivierung des diffusiven Wasserstoffs in Pipelinestählen. Bei konstanter Zufuhr von gasförmigem Wasserstoff werden zunächst die tiefen Wasserstofffallen gesättigt und der Zeitpunkt, an dem eine ausreichende Menge an diffusivem Wasserstoff vorhanden ist, um den Werkstoff zu schädigen, wird so verzögert. Diese zeitliche Latenz ist jedoch sehr gering und hat im Vergleich zur Lebensdauer von Pipelines keine praktische Bedeutung. [9]

Die Morphologie der Mikrostruktur, der Anteil an Legierungselementen, sowie der Kohlenstoffgehalt, können das Verhalten der absorbierten Wasserstoffatome entscheidend beeinflussen. Eine Steigerung des Kohlenstoffgehalts führt zu einer Verringerung der Diffusionskonstante und zu einer Erhöhung der Löslichkeit. Zementit-Ferrit-Phasengrenzen können als Traps wirken, weshalb durch Wärmebehandlungen, welche eine Kornfeinung verursachen, Trapping-Effekte verstärkt werden. [8,10]

Konträr dazu senken schichtartige Gefügebestandteile, wie z. B. lamellenförmiger Perlit, die Löslichkeit und steigern die Diffusionsgeschwindigkeit [6].

Die Diffusionskonstante von wärmebehandelten, niedriglegierten Kohlenstoffstählen ist etwa um den Faktor 100 höher und die Löslichkeit etwa um den Faktor 10 geringer als jene von martensitischen Stählen. Innere Phasengrenzflächen und die hohe Versetzungsdichte bei martensitischen Gefügen, begünstigen die Wasserstoffadsorption in Traps. [10]

Korngrenzen stellen reversible Wasserstofffallen mit Bindungsenergien zwischen 18 und 20 kJ/mol dar und werden bevorzugt als Diffusionspfade genutzt. Die Korngröße ist hierbei entscheidend, da eine Zunahme der spezifischen Oberfläche bei feineren

Korngrößen die Mobilität der Wasserstoffatome erhöht. Eine feinere Mikrostruktur steigert jedoch auch die Anzahl von Knoten und Verzweigungen, welche den Diffusionsprozess erschweren. Diese beiden konkurrierenden Effekte führen zu einer mittleren Korngröße von 50 μm , bei der die Diffusionskonstante ein Maximum aufweist. [11]

Ausscheidungen wie z. B. Sulfide stellen innere Phasengrenzen dar und können als irreversible Traps wirken. Untersuchungen an Kohlenstoffstählen mit unterschiedlich hohen Schwefelgehalten belegen, dass eine Erhöhung der Schwefelkonzentration zu einer Verringerung der Bindungsenergie von Wasserstofffallen führen kann. [12]

Karbid- und Nitridbildner wie z. B. Mo, V, Nb, Ti oder Zr erhöhen die Trapping-Kapazität von Stählen. Die Wasserstoffabsorption wird durch Legierungselemente wie z. B. Cu, Sn oder Ni gehemmt, während sie beispielsweise durch S, P oder Mn verstärkt werden kann. Das Zulegieren von Cr kann eine verstärkte Einlagerung in Traps bewirken und Si senkt die Wasserstofflöslichkeit. [13]

Untersuchungen an Pipelinestählen verschiedener Festigkeitsklassen zeigen, dass es einen indirekt proportionalen Zusammenhang zwischen der Dehngrenze und der Wasserstoffabsorptionsrate gibt. In Anwesenheit eines entsprechenden Elektrolyten und bei gleichzeitiger kathodischer Polarisation neigen Stähle mit niedriger Dehngrenze verstärkt zur Wasserstoffaufnahme. Mechanische Belastungen können die Absorption von atomarem Wasserstoff begünstigen. [14]

Metallische Werkstoffe weisen unter konstanter Last im elastischen Bereich eine höhere Wasserstofflöslichkeit und eine geringere Diffusionsgeschwindigkeit auf als im unbelasteten Zustand. Die elastische Verformung verursacht eine Zunahme von reversiblen Traps, was den Anteil des diffusiven Wasserstoffs und somit die Versagenswahrscheinlichkeit des Werkstoffes erhöht. [15]

Andere Untersuchungen belegen, dass eine Abnahme der Diffusionskonstante bei elastischer Belastung, auf die Expansion von Kristallgittern und die dadurch erweiterten Diffusionspfade zurück zu führen ist. [16]

Die Kaltumformung von Stählen hat ebenfalls Einfluss auf den Wasserstoffgehalt. Die durch den Verfestigungsprozess gesteigerte Versetzungsdichte verringert den Anteil des diffusiven Wasserstoffes. Die verstärkte Einlagerung von Wasserstoff in reversiblen

Traps und die damit verbundene Abnahme der Bruchdehnung werden durch die Kaltverfestigung begünstigt (Abbildung 4). [17]

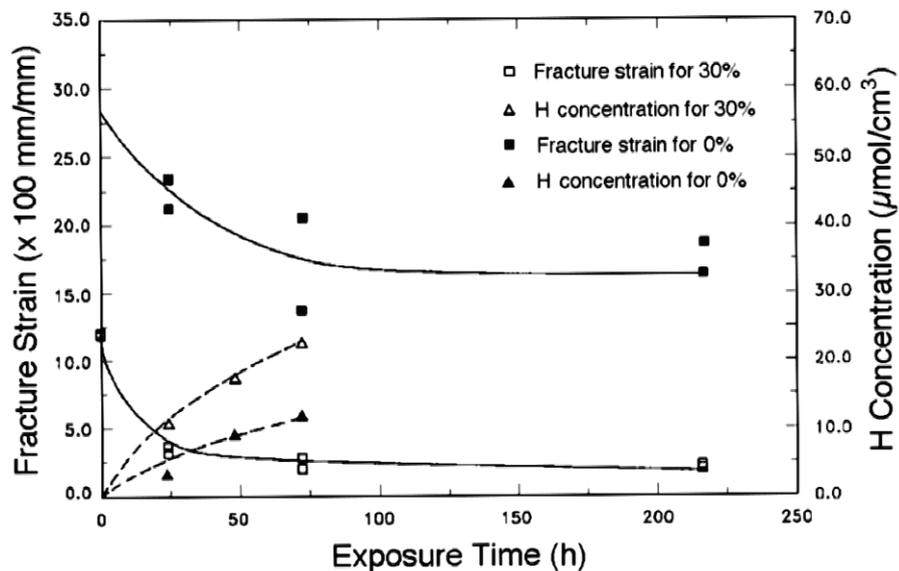


Abbildung 4: Vergleich der Bruchdehnung und der Wasserstoffkonzentration von AISI 1020, 0 % und 30 % kaltverfestigt, in Abhängigkeit von der Auslagerungsdauer [17]

Untersuchungen zeigen, dass weder die Dehngrenze, noch die Zugfestigkeit von Stahlwerkstoffen, durch absorbierten Wasserstoff signifikant beeinflusst werden. Die schädigende Wirkung äußert sich primär in einer Degradation der Bruchdehnung und der Duktilität. Dieser Effekt tritt bei höherfesten Stählen ausgeprägter in Erscheinung, als bei Stählen mit niedriger Festigkeit. In Abbildung 5 wird veranschaulicht, dass bereits sehr geringe Wasserstoffkonzentrationen ausreichen, um die Bruchdehnung von höherfesten Stählen massiv zu reduzieren. [5]

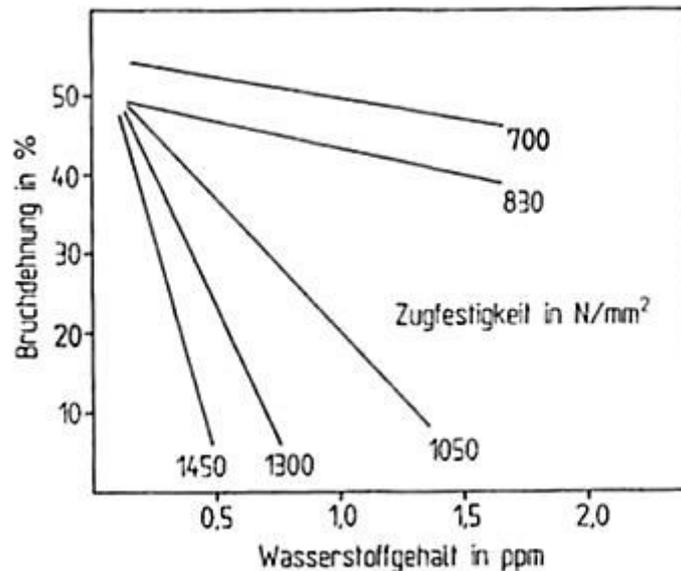


Abbildung 5: Abhängigkeit der Bruchdehnung und des Wasserstoffgehalts, für Stähle mit unterschiedlichen Zugfestigkeiten [1]

Um einen Werkstoff durch wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion zu schädigen, muss die kritische Wasserstoffaktivität $a(H)_{\text{krit}}$ an einer Störstelle vorliegen, sowie eine kritische Grenzspannung σ_{krit} vorhanden sein. Für Stähle mit einer Dehngrenze unterhalb von etwa 600 N/mm^2 nimmt σ_{krit} mit steigender Dehngrenze zu, während oberhalb dieses Wertes ein entgegengesetzter Effekt eintritt. Ab einem Wert von etwa 800 N/mm^2 , kann es bei Belastungen unterhalb von 10 % der Dehngrenze, bereits zu einem Materialversagen kommen. [1]

Der Zusammenhang zwischen Zugfestigkeit und Wasserstoffgehalt, sowie dessen Einfluss auf die Versprödungsneigung ist in Abbildung 6 dargestellt. Bei zunehmender Dehngrenze (Linie A) und steigendem Wasserstoffgehalt (Abszisse), sinkt die Bindungsstärke zwischen den unterschiedlichen metallurgischen Phasengrenzen (Linie B). Je nach Belastung kann sich ein Spannungsgradient an der Rissspitze ausbilden (Linie C). Bei einem kritischen Wasserstoffgehalt überschreitet dieser Spannungsgradient die Bindungsstärke zwischen den metallurgischen Phasengrenzen und es kommt zur Rissbildung. [18]

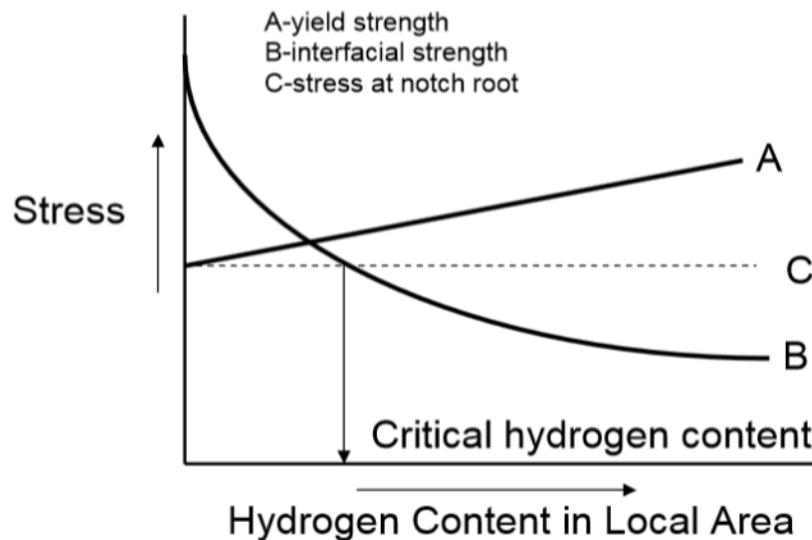


Abbildung 6: Zusammenhang zwischen dem Wasserstoffgehalt an einer Gitterstörstelle und der Dehngrenze (Linie A), der Bindungsstärke zwischen metallurgischen Phasengrenzen (Linie B), sowie der Spannung an der Risspitze (Linie C) [18]

2.3 Schadenskategorien bei H₂-Einwirkung

Durch die komplexe Natur der, durch Wasserstoff hervorgerufenen, Schädigungsarten ist deren konsistente Einteilung problematisch. Allgemein kann zwischen drei Schädigungskategorien unterschieden werden (chemisch induzierte Wasserstoffrisbildung CIW, physikalisch induzierte Wasserstoffrisbildung PIW und elektrochemisch induzierte Wasserstoffrisbildung EIW), welche auch in kombinierter Form auftreten können. Bei Grenzwertüberschreitungen von Wasserstoffpartialdruck, Temperatur und Einwirkzeit kann es bei entsprechenden Legierungszusammensetzungen zu CIW kommen (Druckwasserstoffangriff, Schäden durch Dampfspaltung, Chemical Reaction Embrittlement). PIW setzt eine entsprechende Reinheit des Wasserstoffangebotes voraus, da Anteile von z. B. O₂ oder H₂O inhibierend wirken können. Weiters muss eine statische oder dynamische Mindestbeanspruchung, sowie eine entsprechend anfällige Legierungszusammensetzung vorliegen, um ein Werkstoffversagen auszulösen, welches als Internal Hydrogen Embrittlement (IHE) bezeichnet wird. Bei ausreichendem Wasserstoffangebot an der Phasengrenze zwischen Metall und Medium ist EIW möglich. Hier kommt es in Kombination mit äußeren mechanischen Spannungen, zu kathodischer Spannungsrissskorrosion oder H₂S-Spannungsrissskorrosion.

Beizsprödigkeit, statische Ermüdung oder Hydrogen Environment Embrittlement (die Einwirkung von gasförmigem Wasserstoff) fallen ebenfalls in diese Schadenskategorie. [2]

2.4 Schädigungsmechanismen bei H₂-Einwirkung

Die internationale Forschungsarbeit auf dem Gebiet der wasserstoffinduzierten Korrosion führte zur Entwicklung von verschiedenen anerkannten Modellen, welche die Mechanismen von wasserstoffinduzierten Werkstoffschädigungen theoretisch erklären können. Deren jeweilige Gültigkeit unterliegt einer Vielzahl von Kombinationen unterschiedlicher Einflussfaktoren, wie z. B. Werkstoff, Mikrostruktur und Umgebungsbedingungen. In Veröffentlichungen werden diese theoretischen Modelle durch experimentelle Nachweise bestätigt. In spezifischen Fällen liefern einzelne Modelle zumeist nur eine unzureichende Erklärung für die tatsächlich vorliegende Werkstoffschädigung und einzelne Teilgebiete der Theorien müssen miteinander kombiniert werden. Nachfolgend werden die vier allgemein anerkannten Schädigungsmechanismen in Kurzform erklärt.

Drucktheorie

Dieses Modell basiert darauf, dass atomar gelöster Wasserstoff an inneren Oberflächen wie Poren, Mikrorissen oder an nichtmetallischen Einschlüssen (z. B. MnS, oxidische Einschlüsse) zu molekularem Wasserstoff rekombiniert. Gasförmiger Wasserstoff steht mit dem im Werkstoffinneren gelösten und dem an der Werkstoffoberfläche adsorbierten Wasserstoff im Gleichgewicht. Der in den Hohlräumen herrschende Druck wird durch die Aktivität des an der Oberfläche adsorbierten Wasserstoffes bestimmt.

Hohe lokale Drücke verursachen innere Zugspannungen und setzen somit die Bindungskräfte von benachbarten Metallatomen herab. Extern anliegende und von Gitterfehlern ausgehende Spannungen begünstigen diesen Effekt. Dieser Schädigungsmechanismus ist insbesondere für weiche Stähle relevant, da solche Werkstoffe bei entsprechender Wasserstoffbeladung ein indirekt proportionales Verhältnis zwischen Streckgrenze und Versagenswahrscheinlichkeit aufweisen.

Irreversible Werkstoffschädigungen, wie Hydrogen Induced Cracking (HIC), Beizblasen (Blistering), Flocken oder Kaltrisse an Schweißnähten werden ebenfalls durch diesen Mechanismus erklärt. [2, 5, 19]

Adsorptionstheorie

Die Adsorptionssprödbruchhypothese besagt, dass die an der Rissspitze adsorbierte Spezies die Oberflächenenergie herabsetzt. Da für die Bildung von neuer Oberfläche Energie aufgewendet werden muss, verringert adsorbierter Wasserstoff die, für den Rissfortschritt erforderliche, kritische Spannung und führt zu einer Abnahme der Duktilität. Die Sprödbruchneigung wird unterstützt, wenn die Trennfestigkeit des Gitters unterhalb der kritischen Schubspannung an der Rissspitze liegt. Nach derzeitigem Kenntnisstand, ist diese Hypothese nur bedingt haltbar. Die Erklärung von wasserstoff-induzierten Werkstofftrennungen mittels der Adsorptionstheorie ist unzureichend, da die Bruchkeime nicht an der Rissoberfläche selbst, sondern durch den überhöhten Normalspannungszustand in Bereichen nahe der Rissspitze entstehen. [2, 5, 19]

Dekohäsionstheorie

Das von Troiano vorgeschlagene und von Oriani weiterentwickelte Modell basiert auf dem Grundgedanken, dass die Bindungskraft von Metallatomen durch atomaren Adsorptionswasserstoff herabgesetzt wird und dies, in Kombination mit überhöhten mechanischen Spannungen, eine rein elastische Materialtrennung bewirkt. Im Unterschied zum Adsorptionsmodell wird hier die Bruchkeimbildung im rissspitzen-nahen Bereich im Metallinneren berücksichtigt.

Der im Werkstoff gelöste Wasserstoff diffundiert bevorzugt zu Bereichen mit erhöhten mechanischen Spannungen, die durch den mehrachsigen Spannungszustand vor Kerben oder Rissspitzen vorliegen. Die dadurch verursachte, verstärkte Mobilität der Wasserstoffatome führt zu einer Wasserstoffanreicherung im elastisch aufgeweiteten Gitter und wird als Gorsky Effekt bezeichnet. Mit der Abgabe eines Wasserstoffelektrons an das Metallgitter, stellt sich ein Zustand erhöhter Energie ein. Diese Gitterwechselwirkung hat eine Verringerung der Kohäsionskräfte zwischen den Metallatomen zur Folge und begünstigt somit den Rissfortschritt. Mit Hilfe der Dekohäsionstheorie können Werkstofftrennungen auch bei geringer Wasserstoffabsorption erklärt werden. Dieses Konzept (HEDE, Hydrogen Enhanced Decohesion) findet bevorzugt bei hochfesten Stählen seine Anwendung, da hohe lokale Spannungen an der Rissspitze existieren. [2, 5, 19]

Versetzungstheorie

Diese erstmals von Beachem vorgeschlagene Theorie besagt, dass atomar gelöster Wasserstoff die Beweglichkeit von Versetzungen im Bereich der Rissspitze unterstützt. Daraus folgt ein unterkritisches Risswachstum mit makroskopisch sprödem Charakter. Basierend auf dieser Theorie konnten zwei Mechanismen abgeleitet werden, AIDE (Adsorption Induced Dislocation Emission) und HELP (Hydrogen Enhanced Localized Plasticity). [20]

Der AIDE Mechanismus erklärt, dass die wasserstoffinduzierte Schwächung der Bindungskräfte zwischen Metallatomen, zu einer gesteigerten Emission von Versetzungen führt. Die Emissionsquelle liegt an der Rissspitzenoberfläche, welche mit atomarem Adsorptionswasserstoff angereichert ist. Durch mechanische Belastungen wird die plastische Deformation an der Rissspitze unterstützt und es kommt zur Ausbildung von Mikroporen. Die Interaktion von miteinander koaleszierenden Mikroporen und Abgleitungen, welche durch emittierte Versetzungen ausgelöst werden, führt zu einer scharf ausgebildeten Rissspitze. Abhängig vom Ort der Versetzungsemission, sowie der Anordnung von Mikroporen, kommt es zu einem trans- oder interkristallinen Rissverlauf. [20, 21]

Der HELP Mechanismus beruht auf der Tatsache, dass atomar gelöster Wasserstoff die Mobilität von Versetzungen verstärkt und lokal plastische Verformungen erzeugt. Dies äußert sich in einem makroskopisch spröden, unterkritischen Risswachstum. Bei genauerer Betrachtung zeigt sich, dass sich atomare Wasserstoffatmosphären in Bereichen um die Versetzungskerne, sowie um Barrieren für Versetzungsbewegungen (z. B. weitere Versetzungen, gelöste Fremdatome) anreichern. Diese Atmosphären können sich innerhalb von elastischen Spannungsfeldern dermaßen rekonfigurieren, dass der Energiebetrag zwischen Versetzung und Hindernis und somit auch die Spannung, welche notwendig ist um Versetzungsbewegungen auszulösen, herabgesetzt wird. Daraus folgen lokal stark begrenzte, duktile Bruchprozesse, während ein makroskopisch sprödes Bruchverhalten auftritt. [8, 20, 21]

2.5 Druckwasserstoffangriff

Bei einem Angriff durch gasförmigen Wasserstoff sind physikalische und chemische Sorptionsprozesse an der Phasengrenze zwischen Gas und Metall ausschlaggebend. Molekularer Wasserstoff adsorbiert an der Metalloberfläche, kann dort, durch Abgabe von Elektronen an das Metall, zu atomarem Wasserstoff dissoziieren und anschließend in den Werkstoff eindringen. [2, 3, 5]

Die Dissoziation und Chemisorption des Wasserstoffs findet bevorzugt an Oberflächenbereichen mit niedrigen potentiellen Energien, relativ zu den Gitterenergien im Werkstoff, statt. Im Vergleich zu herkömmlichen Zwischengitterplätzen zeigen jene innerhalb der äußeren Atomlagen eines Werkstoffs eine verstärkte Fallenwirkung. Dadurch kann es in den Randschichten zu erhöhten Wasserstoffkonzentrationen kommen. Der gesamte Absorptionsprozess ist sehr komplex und vom Zusammenwirken unterschiedlicher physikalischer und chemischer Einflussfaktoren abhängig (z. B. Medium, Druck, Temperatur, Werkstoff, mechanische Spannungen, Oberflächenzustand, Bedeckungsgrad). [20, 22]

Bei entsprechenden Stählen führen hohe Wasserstoffpartialdrücke und Temperaturen ab etwa 220 °C, durch eine chemische Reaktion von absorbiertem Wasserstoff und Zementit, zur Bildung von Methan. Im Material kann es dadurch zur Entstehung von hohen Methandrücken kommen, was zu überhöhten mechanischen Spannungen führt und ein verformungsarmes Bauteilversagen auslösen kann. Diese Schädigungsform ist als Bosch-Druckwasserstoffangriff bekannt. [2]

Untersuchungen von Werkstoffen mit kubisch raumzentriertem Gefüge belegen, dass Zugbeanspruchungen bei konstanten Dehnraten, unter gleichzeitiger Anwesenheit von gasförmigem Wasserstoff ($p_{\text{H}_2} = 100 \text{ bar}$, $T = 20 \text{ °C}$), zu einer signifikanten Reduktion der makroskopischen Duktilität führen. Ein vorzeitiges Werkstoffversagen wird von wasserstoffinduzierten Oberflächenrissen ausgelöst, wobei HELP als dominierender Schädigungsmechanismus identifiziert werden kann. [23]

Eine Studie belegt, dass die Anwesenheit von Druckwasserstoff ($p_{\text{H}_2} = 80 \text{ bar}$) keinen signifikanten Einfluss auf die Zugfestigkeit, die Bruchdehnung und die Brucheinschnürung des Grundmaterials eines hochfrequenz-induktionsgeschweißten Rohrleitungsstahls mit einer Zugfestigkeit von etwa 600 MPa hat. Auch im Schweißnahtbereich ist keine signifikante Anfälligkeit gegenüber einem H_2 -Partialdruck

von 80 bar gegeben. Unter den getesteten Bedingungen zeigen auch höherfeste Rohrleitungsstähle eine gute Beständigkeit gegenüber einer H-induzierten Rissbildung. [24]

Bei Vorliegen von zyklischen mechanischen Belastungen kann die Anwesenheit von Wasserstoff die Rissbildung unterstützen. Der Schädigungsmechanismus (AIDE mit der Beteiligung von HELP und HEDE) ist jedoch unabhängig davon, ob Wasserstoff gasförmig und mit ausreichendem Druck, oder in wässrigen Lösungen mit entsprechenden Konzentrationen vorhanden ist. Je mehr Wasserstoff in den Werkstoff aufgenommen wird, desto höher ist die Risswachstumsgeschwindigkeit. [22]

Untersuchungen zeigen, dass kohlenstoffarme Manganstähle mit Festigkeiten unterhalb von 800 MPa eine gute Beständigkeit gegenüber Wasserstoffpartialdrücken im Bereich von 210 bar aufweisen. In Anwesenheit von Druckwasserstoff und bei hohen Festigkeiten ist der Einsatz von niedriglegierten Vergütungsstählen von Vorteil, da sie eine bessere Schweißeignung und eine höhere Duktilität aufweisen als hochfeste Stähle mit mittlerem bis hohem Kohlenstoffgehalt. Abhängig von den Betriebsbedingungen in Untertagegasspeichern (Lastzyklen, Druckspiele, Schwingungen) sind bei der Verwendung von kohlenstoffarmen Manganstählen bzw. niedriglegierten Vergütungsstählen, nur geringe Einflüsse auf die Bauteilintegrität zu erwarten. Es wird empfohlen, die Langzeitverträglichkeit von Stahlwerkstoffen gegenüber einem Angriff durch H_2 für den jeweiligen Anwendungsfall spezifisch zu untersuchen. [25]

2.5.1 Thermodynamische Grundlagen

Das Gleichgewicht der sehr endothermen Reaktion $H_2 \leftrightarrow 2 H$ liegt bei Raumtemperatur stark auf der Eduktseite ($K = 1,6 \times 10^{-71}$). Damit diese Reaktion ablaufen kann, werden erhebliche Energiemengen benötigt ($\Delta H_R = 436,22 \text{ kJ}$). Bei extremer Temperaturerhöhung können die Gleichgewichtskonstante und der Dissoziationsgrad der homolytischen Wasserstoffspaltung $H_2 \leftrightarrow 2 H$ um mehrere Zehnerpotenzen zunehmen. Eine Druckerhöhung bewirkt hingegen eine Gleichgewichtsverschiebung zugunsten des molekularen Wasserstoffes. [2, 26]

In Abbildung 7 werden die Existenzbereiche der unterschiedlichen Phasen des Wasserstoffs, in Abhängigkeit von Druck und Temperatur, dargestellt.

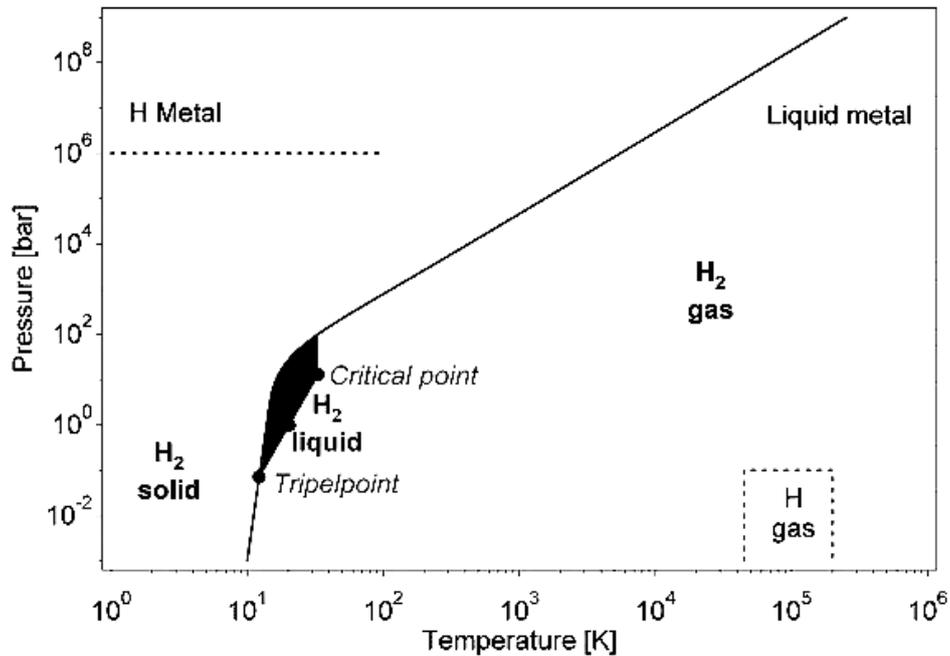


Abbildung 7: Darstellung der unterschiedlichen Phasen von Wasserstoff in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [27]

Bei ausreichendem Wasserstoffangebot, sowie entsprechenden Reaktionsbedingungen und Werkstoffeigenschaften steht gasförmiger, molekularer Wasserstoff mit dem vom Metall aufgenommenen Wasserstoff im Gleichgewicht (Gleichung 5). Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 8 graphisch dargestellt.

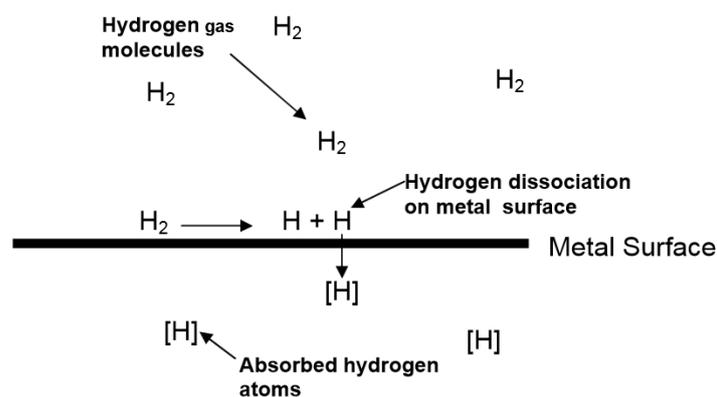


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Wasserstoffaufnahme von Metallen in einem H_2 -haltigen, gasförmigen Medium [18]

Der Molenstrom des, an der Oberfläche adsorbierten, Wasserstoffes j_{ads} ist proportional zum Wasserstoffpartialdruck p_{H_2} , zur Gleichgewichtskonstante der Hinreaktion k_{ads} und zum Quadrat des unbedeckten Anteils der Werkstoffoberfläche (Gleichung 8). Der, bei der Rückreaktion (Gleichung 7) desorbierte, Molenstrom j_{des} ist proportional zur Gleichgewichtskonstante k_{des} und zum Quadrat des Bedeckungsgrades Φ (Gleichung 9). Die quadratischen Abhängigkeiten sind darin begründet, dass jeweils zwei benachbarte Wasserstoffatome rekombinieren können. [3]



$$j_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} \times (1 - \Phi)^2 \times p_{\text{H}_2} \quad (8)$$

$$j_{\text{des}} = k_{\text{des}} \times \Phi^2 \quad (9)$$

In einem weiteren Reaktionsschritt kommt es zur Absorption der, an der Werkstoffoberfläche adsorbierten, Wasserstoffatome (Gleichung 10). Der Molenstrom des adsorbierten Wasserstoffs j_{abs} ist proportional zum Bedeckungsgrad Φ und zur Proportionalitätskonstante γ . Die Rückreaktion (Gleichung 10) stellt die Diffusion von adsorbierten Wasserstoffatomen aus dem Bulkmaterial dar. Der entsprechende Molenstrom j_{des} ist proportional zum unbedeckten Anteil der Werkstoffoberfläche, zur Wasserstoffkonzentration im Werkstoff und zur Proportionalitätskonstante β . [3]



$$j_{\text{abs}} = \gamma \times \Phi \quad (11)$$

$$j_{\text{des}} = c_{\text{H}} \times (1 - \Phi) \times \beta \quad (12)$$

$$j_{\text{Netto}} = k_{\text{ads}} \times (1 - \Phi)^2 \times p - k_{\text{des}} \times \Phi^2 \quad (13)$$

$$j_{\text{Netto}} = \gamma \times \Phi - c_{\text{H}} \times (1 - \Phi) \times \beta \quad (14)$$

Im Gleichgewicht ist der Netto-Molenstrom j_{Netto} gleich Null und durch Gleichsetzen der Gleichungen 13 und 14, sowie entsprechendes Umformen lässt sich der Bedeckungsgrad Φ und die Wasserstoffkonzentration im Werkstoff c_{H} berechnen. Diese Beziehung ist als das Sievertsche Gesetz bekannt und hängt von thermodynamischen Parametern wie Temperatur und Druck, sowie der werkstoffspezifischen Lösungsentropie ΔS_{s} und -enthalpie ΔH_{s} des Wasserstoffes ab (Gleichung 15). [3, 28]

Das Sievertsche Gesetz stellt eine Erweiterung des Henryschen Gesetzes dar, entspricht einer Arrheniusbeziehung und wird auch häufig mit der spezifischen Lösungswärme des Wasserstoffes angegeben. [2]

$$c_H = \sqrt{\frac{p_{H_2}}{p_0}} \times e^{\frac{\Delta S_S}{k}} \times e^{\frac{\Delta H_S}{k \times T}} \quad (15)$$

2.5.2 Einflussgrößen im Medium

Die Aggressivität jenes Angriffsmediums, welches bei Untergrundgasspeichern vorliegt, ist von unterschiedlichen Faktoren abhängig. Dieses Kapitel gibt einen Überblick über korrosionsrelevante Einflussgrößen im Medium sowie deren Wechselwirkung mit molekularem Wasserstoff.

Feuchtigkeit

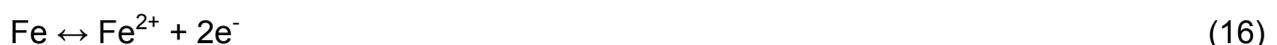
Aufgrund der unterschiedlichen, möglichen Wasserstoffquellen in einem wässrigen Elektrolyten sind die Adsorptionsmechanismen wesentlich komplexer als in der reinen Gasphase. In solchen Medien muss entweder eine chemische oder eine elektrochemische Dissoziation von, im Medium gelösten, Wasserstoffmolekülen ablaufen, um eine Adsorption zu gewährleisten. Weitere, im Elektrolyten solvatisierte, Ionen und Wassermoleküle können ebenfalls an der Werkstoffoberfläche adsorbieren und stehen dort in Wechselwirkung mit adsorbiertem Wasserstoff. [4]

Gelöste Wasserstoffprotonen können unter bestimmten Voraussetzungen zu molekularem Wasserstoffgas rekombinieren. Dies erfolgt über den Volmer-Tafel oder den Volmer-Heyrovsky Mechanismus, welche in Kapitel 2.1.1 erklärt werden. Gasförmiger Wasserstoff ist in Wasser nur sehr schwer löslich und die dazugehörige Henry-Konstante k_H beträgt bei 25 °C lediglich $7,8 \times 10^{-4}$ [Mol / (kg x bar)] [29]. Wie in Kapitel 2.5.1 beschrieben, ist die homolytische Wasserstoffdissoziation $H_2 \leftrightarrow 2 H$ energetisch sehr aufwändig und nur über thermische Spaltung bei sehr hohen Temperaturen möglich. Die heterolytische Wasserstoffdissoziation in wässriger Lösung $H_2 \leftrightarrow H^+ + H^-$ ist mit $\Delta H_R = 1675$ kJ energetisch noch aufwändiger und das Gleichgewicht liegt, trotz Stabilisierung der gebildeten Ionen durch Hydratation, fast vollständig auf der Seite des molekularen Wasserstoffes. [26]

Chloridgehalt der Feuchtigkeit

Chloridionen erhöhen den allgemeinen Korrosionsangriff und können die Bildung, sowie das Bestehen von Deck- und Schutzschichten negativ beeinflussen. Durch Hydrolyse entstandene Korrosionsprodukte können zu einer lokalen pH-Wert Absenkung führen und anodische Bereiche in Spalten oder unter Ablagerungen werden stabilisiert. [2]

Bei Durchbruch der Passivschicht kann es zu einer lokalen anodischen Eisenauflösung (Gleichung 16), sowie zur kathodischen Reduktion des gelösten Sauerstoffes kommen (Gleichung 17). In weiterer Folge können Eisen- und Chloridionen wasserlösliches Eisenchlorid bilden (Gleichung 18). Durch weitere, hier nicht näher beschriebene Teilreaktionen, formieren sich Eisenoxide am Locheingang und verhindern den Eintritt des im Medium gelösten Sauerstoffes. Die Vermischung des sich im Loch befindlichen Elektrolyten mit dem Medium außerhalb des Loches wird so ebenfalls unterbunden. Im Loch kommt es durch Hydrolyse zur Bildung von Eisenhydroxid und Salzsäure, was eine lokale Ansäuerung bewirkt (Gleichung 19). Wenn das elektrochemische Potential im Loch unterhalb des reversiblen Wasserstoffpotentials liegt, kann Wasser an anodischen Bereichen dissoziieren und die Bildung von Wasserstoffprotonen bewirken. Diese Ionen können zu den kathodischen Bereichen im Loch migrieren, zu elementarem Wasserstoff reduziert und an der Lochoberfläche adsorbiert werden (Gleichung 1). In weiterer Folge besteht die Möglichkeit einer Rekombination zu elementarem Wasserstoff (Gleichung 2 und 3) oder zur Absorption von Wasserstoffatomen in den Werkstoff (Gleichung 4). [30]



Der Einfluss des gasförmigen Wasserstoffes ist bei praxisrelevanten Druckbedingungen eher gering und durch seine geringe Wasserlöslichkeit stark begrenzt [29]. Messungen belegen, dass die Anwesenheit von Chloridionen die Rekombination von Wasserstoffprotonen zu molekularem Wasserstoff bremsen kann. An der Werkstoffoberfläche kann eine reversible Adsorption von Chloridionen ablaufen, jedoch ist der Chlorid-Bedeckungsgrad und dessen Einfluss auf den Wasserstoffbedeckungsgrad Φ sehr gering. [31]

pH-Wert

In einer wässrigen Lösung wird die Konzentration der Wasserstoffprotonen mit dem pH-Wert angegeben. Durch die Steigerung der Konzentration von H^+ -Ionen stehen mehr Edukte für die Volmer- und die Heyrovskyreaktion zur Verfügung (Gleichung 1 und 3). In Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung und der jeweiligen Gleichgewichts-Elektrodenpotentiale E können für Metalle unterschiedliche Bereiche thermodynamischer Stabilität, in Pourbaix-Diagrammen dargestellt werden (Abbildung 9). [2, 4]

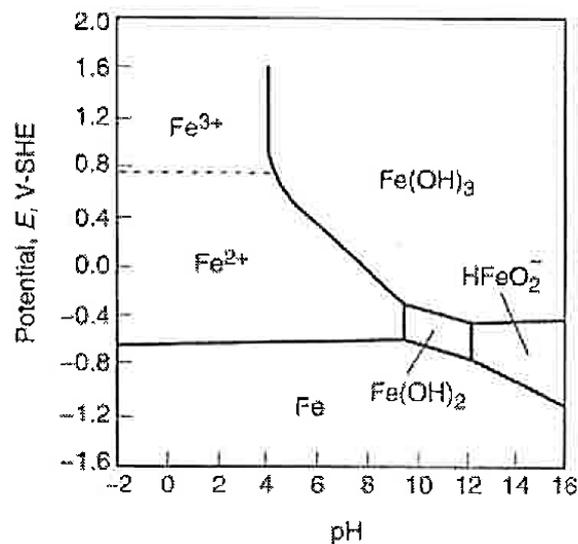


Abbildung 9: Thermodynamische Stabilitätsbereiche für Fe , Fe^{2+} , Fe^{3+} , $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ und $HFeO_2^-$ in Abhängigkeit vom pH-Wert des Mediums und dem relativ zur Standardwasserstoffelektrode gemessenen Potential [32]

Die anodische Eisenauflösung (Gleichung 16) nimmt mit zunehmendem pH-Wert ab, da immer weniger Wasserstoffprotonen für die zugehörige Reduktionsreaktion $2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2$ zur Verfügung stehen [33].

Aufgrund der schlechten Löslichkeit und einer energetisch sehr aufwändigen Dissoziation, kann der Einfluss von aquatisch gelöstem gasförmigem Wasserstoff auf die H_3O^+ -Ionen Konzentration im Medium vernachlässigt werden [26, 29].

Kohlendioxid

In einer wässrigen Lösung ist Kohlendioxid an drei wesentlichen Gleichgewichtsreaktionen beteiligt. Zuerst kommt es zur Bildung der schwachen Säure H_2CO_3 (Gleichung 20), welche in zwei weiteren Teilschritten dissoziiert (Gleichung 21 und 22). Die, für die Korrosion relevante und dominierende, anodische Teilreaktion ist die Auflösung des Eisens (Gleichung 23). Unter gewissen Bedingungen kann festes FeCO_3 ausfallen (Gleichung 24) und an der Werkstoffoberfläche neben anderen Bestandteilen als Diffusionsbarriere für Ionen und Elektronen wirken. Dadurch kommt es an der Metalloberfläche zu einer Anhebung des pH-Wertes und es besteht die Möglichkeit, dass sich im Bereich der Korrosionsproduktschicht eine pseudopassive Phase aus FeCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$ und Fe_3O_4 bildet. Infolge dieser Passivierung kann sich lokal ein höheres Potential einstellen. Relativ dazu ist das Potential an ungeschützten Oberflächenbereichen wesentlich geringer. Durch die resultierende Potentialdifferenz wird das Auftreten von Lochkorrosion an unbedeckten Bereichen begünstigt. Wenn an den korrodierten Stellen ausreichend FeCO_3 vorhanden ist, kommt es durch die lokale Anhebung des pH-Wertes zu einer Repassivierung und die Lochkorrosion wird dadurch gehemmt. [14, 20]



Die Erhöhung des CO_2 -Partialdruckes und der Temperatur steigert die Anfälligkeit für Lochkorrosion, welche bevorzugt bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten auftritt. Bei mittleren Durchflussraten kann es zum Abplatzen der Schutzschicht kommen und in Kombination mit elektrochemischen Reaktionen tritt Mesa-Korrosion auf. Kritische Strömungsgeschwindigkeiten und entsprechende Geometrien, sowie durch Loch- oder Mesa-Korrosion geschädigte Bereiche, unterstützen eine strömungsinduzierte Korrosion. [16]

In Kombination mit mechanischen Spannungen innerhalb der Schutzschichten, welche durch das Schichtwachstum verursacht werden, können bereits existierende Schichten

abplatzen und damit die Werkstoffschädigung vorantreiben. Bei Erosionskorrosion werden die Umgebungsbedingungen durch die Anwesenheit von CO_2 verschärft. [35]

Basierend auf empirischen Daten und chemisch-physikalischen Gesetzmäßigkeiten wurde in den letzten Jahrzehnten eine Vielzahl unterschiedlicher Modelle entwickelt, um die Korrosionsrate von Kohlendioxid-haltigen Systemen zu berechnen [36, 37].

Unter entsprechenden Voraussetzungen kann aquatisch gelöstes CO_2 die Wasserstoffadsorption an der Werkstoffoberfläche begünstigen. Die Möglichkeit einer anschließenden Absorption von adsorbierten Wasserstoffanteilen ist somit gegeben. [38]

Die Wechselwirkung von aquatisch gelöstem, gasförmigem Wasserstoff mit gelöstem CO_2 kann bei den in Untergrundgasspeichern üblichen Drücken und Temperaturen vernachlässigt werden [26, 29].

Schwefelwasserstoff

H_2S ist, wie andere nichtmetallische Hydride (H_2Se , H_2Te , PH_3 , AsH_3), ein starker Wasserstoffpromotor und bewirkt bei metallischen Werkstoffen, wie z. B. an Kohlenstoff- oder niedriglegierten Stählen, in wässrigen Lösungen eine verstärkte Wasserstoffaufnahme. Die Rekombination des, an der Werkstoffoberfläche adsorbierten, atomaren Wasserstoffs (Gleichung 2 und 3) wird durch die katalytische Wirkung von H_2S gehemmt, sodass mehr adsorbierter Wasserstoff zur Verfügung steht, um in das Metall einzudringen. Die Bindungsstärke zwischen Metall und adsorbiertem Wasserstoff wird durch die Anwesenheit von Wasserstoffpromotoren gestärkt, was zur Folge hat, dass der Bedeckungsgrad Φ bei sinkender Rekombinationsrate zunimmt. Gleichzeitig wird diese Bindungskraft insofern geschwächt, dass der Transfer des adsorbierten Wasserstoffs von der Oberfläche in den Material-Bulk erleichtert wird. Durch die Adsorption von Wasserstoffpromotoren sinkt die Wahrscheinlichkeit eines lokalen Zusammentreffens adsorbierter Wasserstoffatome und die Rekombinationsrate nimmt ab. Dadurch wird der Wasserstofftransport in den Werkstoff begünstigt, obwohl der Bedeckungsgrad Φ abnimmt. Die an der Werkstoffoberfläche adsorbierte oder elektrochemisch gebildete, konjugierte Base des Schwefelwasserstoffs führt, durch die Bildung des Übergangskomplexes $[\text{HSH}]^*_{\text{ads}}$, zu einer erhöhten Wasserstoffkonzentration im Metall (Gleichung 25 und 26). [39, 40]



In wässrigen Medien kann es, hauptsächlich durch heterogene chemische Reaktionen, zur Bildung von inhomogenen Eisensulfidschichten an der Werkstoffoberfläche kommen. Diese spröden, für Ionen und Elektronen durchlässigen Schichten besitzen Halbleiter-Eigenschaften und sind nur in gewissen pH-Bereichen stabil. [41]

Der Promotoreffekt kann auch an anderen Oxid- und Hydroxidschichten auftreten, solange sie dünn genug sind um Wasserstoffatomen den Durchtritt zu ermöglichen. [27]

Bei niedrigen Temperaturen und Drücken ist eine Wechselwirkung von aquatisch gelöstem gasförmigem Wasserstoff mit gelöstem H_2S als unkritisch einzustufen. Das Angebot von oberflächlich adsorbiertem Wasserstoff ist durch die geringe Löslichkeit des Wasserstoffgases begrenzt und die Spaltung in Atome oder Ionen ist energetisch sehr aufwändig. [26, 29]

2.6 Prüfmethode zur Untersuchung von wasserstoff-induzierten Werkstoffschädigungen

Um Stähle auf die Resistenz gegenüber einer wasserstoffinduzierten Schädigung zu untersuchen, können unterschiedliche Prüfmethode angewendet werden. Der korrosive Einfluss des Mediums auf die mechanischen Werkstoffeigenschaften kann mit Hilfe der jeweiligen Prüfmethode und den gewählten Versuchsparametern untersucht werden. Nachstehend werden einige der wichtigsten Prüfmethode erläutert.

Langsamzugversuche

Die Anwendung von Langsamzugversuchen hat den Vorteil, aussagekräftige Informationen über den Einfluss des Mediums auf den zu untersuchenden Werkstoff in einer verhältnismäßig kurzen Zeitspanne zu erhalten. Bei dieser Testmethode wird das Auftreten von Spannungsrisskorrosion durch das simultane Einwirken von Zugspannungen und korrosivem Medium begünstigt. [42]

Die Dehnratenabhängigkeit der Wasserstoffversprödung und die Beobachtung, dass die Diffusionsgeschwindigkeit einen kritischen Faktor im Versprödungsprozess darstellt, sind miteinander konsistent. Mit fallender Dehngeschwindigkeit nimmt die Anfälligkeit für eine Versprödung zu, da dem Diffusions- und Schädigungsprozess mehr Zeit zur

Verfügung steht. Mit zunehmender Temperatur steigt die Wahrscheinlichkeit einer Wasserstoffabscheidung an Gitterstörstellen. Mit fallender Temperatur nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit des absorbierten Wasserstoffes ab. Diese Temperaturabhängigkeiten führen zu einem Bereich, welcher ungefähr bei Raumtemperatur liegt und an dem die Versagenswahrscheinlichkeit maximal ist. Dies gilt für die meisten Stähle, wobei es auch Ausnahmen gibt, bei welchen der kritische Temperaturbereich anders liegt. In Abbildung 10 ist der Zusammenhang zwischen Dehnrates, Temperatur und Versprödung für einen niedriglegierten Werkstoff mit kubisch raumzentriertem Gefüge dargestellt. [18]

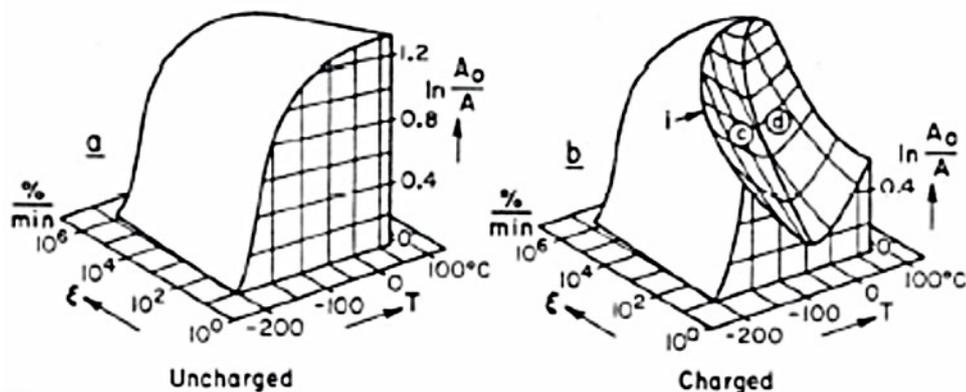


Abbildung 10: Abhängigkeit der Brucheinschnürung $\ln(A_0/A)$ von Temperatur und Dehnrates bei einem kubisch raumzentrierten Werkstoff ohne (a) und mit Wasserstoffbeladung (b) [18]

Tests unter konstanter Last

Die Zusammenhänge in Abbildung 10 lassen darauf schließen, dass die stärkste Versprödung bei einer Dehnrates von Null, also bei konstanter Last gegeben ist. Dies ist bei vielen Stahlwerkstoffen der Fall, welche bei entsprechender mechanischer Belastung und kritischem Wasserstoffgehalt, zu einem zeitverzögerten Bruchverhalten neigen. Wenn diese Stähle einer konstanten Belastung von beispielsweise 80 % ihrer Dehngrenze $R_{p0.2}$ ausgesetzt sind, kann es durch den Angriff des Mediums nach einer bestimmten Zeitspanne zum Bruch ohne makroskopisch plastische Verformung kommen. Die Anfälligkeit gegenüber einem zeitverzögerten Bruchverhalten ist von den metallurgischen Eigenschaften des untersuchten Werkstoffes, dem Wasserstoffgehalt, der mechanischen Belastung und vom lokalen Spannungsgradienten abhängig.

Diese Zeitstandversuche stellen eine gängige Methode dar, um Werkstoffe bezüglich ihrer Anfälligkeit für eine verzögerte Schädigung durch das Angriffsmedium zu charakterisieren. [2, 18, 43]

Rissfortschrittmessungen

Bei dieser Prüfmethode wird die Rissausbreitungsgeschwindigkeit an bruchmechanischen Proben in Abhängigkeit von der aufgetragenen Spannungsintensität K_I gemessen. Weiters wird ein Mindest-Spannungsintensitätsfaktor K_{H-SCC} ermittelt, bei dem es zu einem technisch relevanten Risswachstum für den jeweiligen Wasserstoffbeladungszustand kommt. Bruchmechanikproben können mechanisch mit einer Kerbe oder mit einem Dauerschwinganriss versehen werden, wobei die Rissöffnung konstant gehalten wird. Am Punkt des größten dreiaxigen Spannungszustandes kommt es in einem aggressiven Angriffsmedium, am Übergang von der plastischen Zone an der Risspitze zum elastisch verformten Kern, zur Eindiffusion von Wasserstoff und zur Bildung eines Mikrorisses. [2]

Diese Versuche können unter zyklischer Last durchgeführt werden, wobei Prüfparameter wie die Spannungsamplitude, das Lastverhältnis R , die Lastfrequenz f und die Wasserstoffaktivität das Risswachstum beeinflussen. Die Auswertung kann z. B. durch die Auftragung des Risswachstums pro Lastwechsel da/dN über die Spannungsintensität ΔK erfolgen. Dabei ergeben sich typischerweise in Abhängigkeit des Mediums unterschiedliche Risswachstumsbereiche. [44]

3. Experimentelle Untersuchungen

Die Werkstoffe L80 und P110 wurden auf die Anfälligkeit gegenüber einer wasserstoffinduzierten Versprödung, mittels Langsamzugversuchen (SSRTs) und Versuchen bei konstanter Last (CLTs), in unterschiedlichen Medien untersucht. Zusätzlich wurden Auslagerungstests unter spezifischen Versuchsbedingungen durchgeführt und der absorbierte Wasserstoffanteil bestimmt. Die Versuchsbedingungen und die Zusammensetzung der Prüfmedien wurden in einem Versuchsplan festgelegt (Tabelle 3).

3.1 Werkstoffe

Die von voestalpine Tubulars in Kindberg (VATK) zur Verfügung gestellten Materialien sind niedriglegierte Vergütungsstähle und werden vorwiegend als Rohrwerkstoffe (tubing und casing) in der Öl- und Gasindustrie eingesetzt. Die beiden Werkstoffe erfüllen die chemischen und mechanischen Mindestanforderungen, welche von der API Spezifikation 5CT / ISO 11960 vorgeschrieben werden [45]. Die zu untersuchenden Materialien wurden in Form von Rohrabschnitten angeliefert und haben einen Außendurchmesser von 180 mm, eine Wandstärke von 10 mm und eine Höhe von 250 mm (Abbildung 11 und 12). Aus den Rohrmänteln wurden Zug- und Auslagerungsproben mit den erforderlichen Abmessungen und Oberflächengüten bei externen Betrieben gefertigt (Abbildung 13 und 14).



Abbildung 11: Rohrabschnitt L80



Abbildung 12: Rohrabschnitt P110

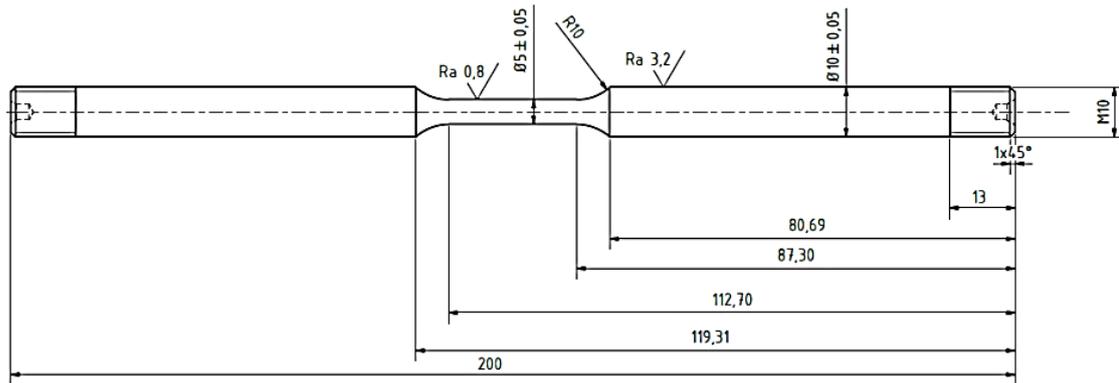


Abbildung 13: Geometrie der Zugproben

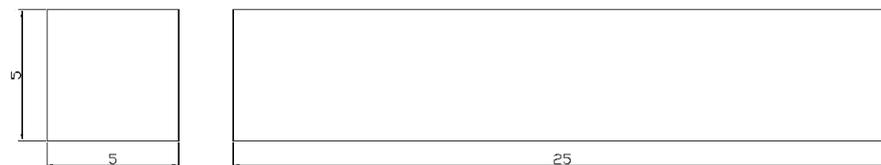


Abbildung 14: Geometrie der Auslagerungsproben, Abmessungen in mm, Oberfläche allseitig gefräst, Rauheit Ra = 0,8

3.1.1 Chemische Analyse

Die von VATK durchgeführte Funkenspektroskopie zeigt, dass sich die Werkstoffe hauptsächlich in ihren Mangan-, Molybdän- und Chromgehalten unterscheiden. Die restlichen Legierungsgehalte weichen geringfügig voneinander ab. Die nach API Spezifikation 5CT / ISO 11960 relevanten Analysenergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst [45].

Tabelle 1: Legierungsgehalte der Werkstoffe L80 und P110 in Gew.-%

	C	Mn	Mo	Cr	Ni	Cu	P	S	Si
L80	0,28	0,68	0,19	0,97	0,03	0,03	0,009	0,006	0,25
P110	0,30	1,35	0,007	0,24	0,02	0,03	0,017	0,009	0,20

3.1.2 Mechanische Eigenschaften

Die Spezifikation L80 bedeutet, dass dieser Stahl eine Mindeststreckgrenze (specified minimum yield strength SMYS) von 80 ksi (entspricht 552 MPa) aufweisen muss. Analoges gilt für den Werkstoff P110, weshalb die Mindeststreckgrenze hier bei 758 MPa liegt. Die beiden angelieferten Rohrwerkstoffe erfüllen diese Vorgaben. Die Wärmebehandlung beider Stähle ist durch die Bezeichnung Q&T (quenched and tempered) deklariert, was bedeutet, dass sie gehärtet und anschließend angelassen wurden. Durch die bei der Wärmebehandlung durchgeführten Zeit-Temperatur-Umwandlungsprozesse wurden die jeweiligen mechanischen Werkstoffeigenschaften erzielt. Die beiden Werkstoffe wurden unterschiedlich hoch angelassen, wodurch sich im Vergleich zum relativ duktilen Werkstoff L80, beim Stahl P110 eine höhere Festigkeit und geringere Duktilität einstellt. In Tabelle 2 sind die von VATK angegebenen mechanischen Kennwerte angeführt.

Tabelle 2: Mechanische Eigenschaften der Werkstoffe L80 und P110

	$R_{p0.2}$ [MPa]	R_m [MPa]	ϵ [%]
L80	668	803	22,7
P110	861	992	15,7

3.1.3 Gefüge

Aus den Rohrabschnitten der beiden Werkstoffe wurden Bereiche herausgetrennt, um Schliffbilder in Quer- und Längsrichtung zu erstellen. Diese Proben wurden heiß eingebettet und für das Schleifen und die anschließende Nital-Ätzung vorbereitet. Die Gefügestruktur wurde unter dem Auflichtmikroskop mit unterschiedlichen Vergrößerungen aufgenommen. In den Abbildungen 15 und 16 sind die Gefüge der Werkstoffe L80 und P110 jeweils in Quer- und in Längsrichtung dargestellt. Bei beiden Werkstoffen konnte ein Gefüge aus angelassenem Martensit mit Zwischenstufe identifiziert werden. Die mittlere Korngröße beider Werkstoffe beträgt etwa 30 μm . Die Längsschliffe weisen eine unterschiedlich ausgeprägte Textur mit einer Orientierung in axialer Rohrrichtung auf, was auf den Herstellungsprozess zurückgeführt werden kann. Die relativ feine Textur des Werkstoffs P110, im Querschliff in Abbildung 16 (a), weist auf Schleifriefen hin, welche bei der Probenvorbereitung entstanden sind.

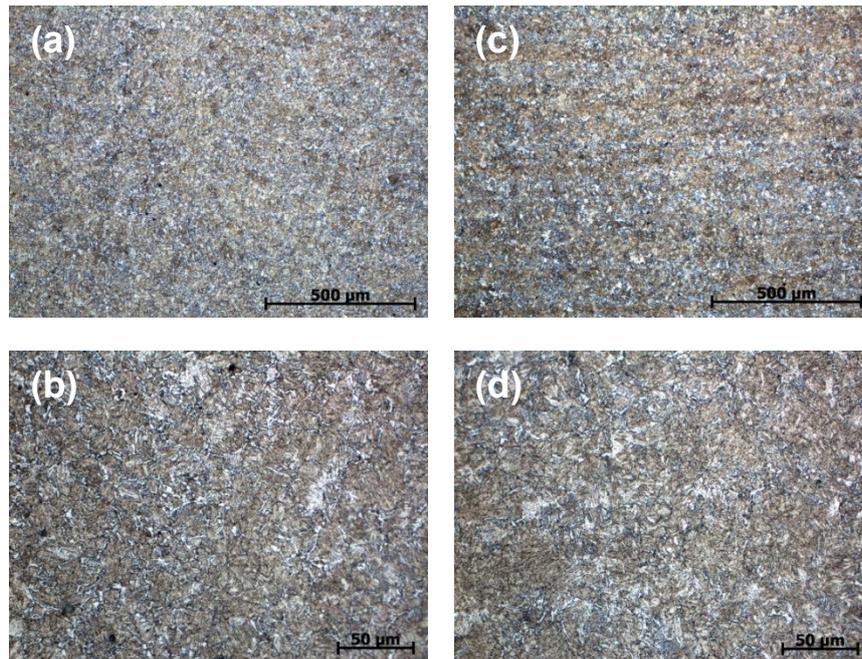


Abbildung 15: Gefügebilder des Werkstoffs L80 mit (a) und (b) als Querschliff, sowie (c) und (d) als Längsschliff

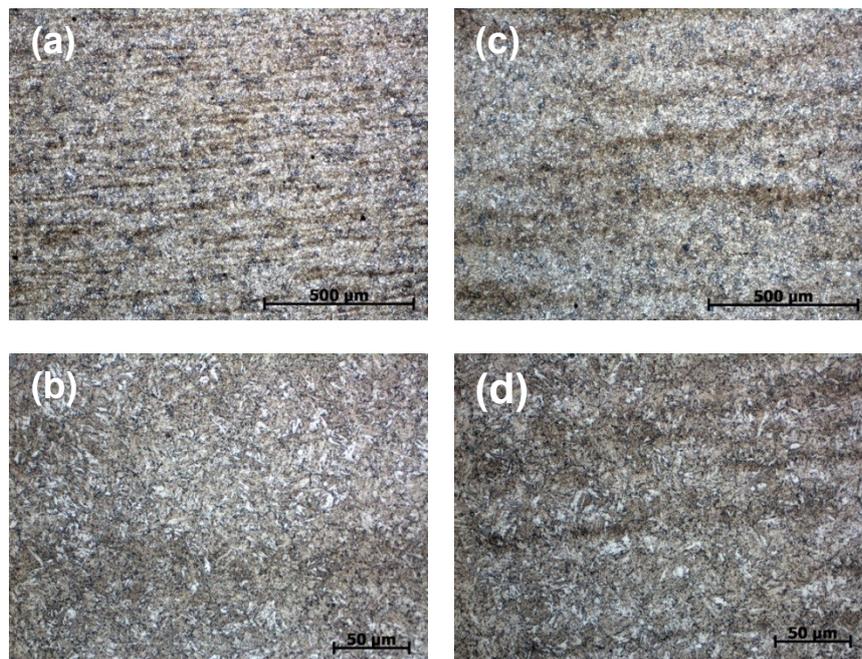


Abbildung 16: Gefügebilder des Werkstoffs P110 mit (a) und (b) als Querschliff, sowie (c) und (d) als Längsschliff

3.2 Langsamzugversuche

Um den schädigenden Einfluss von gasförmigem Wasserstoff auf die Werkstoffe L80 und P110 festzustellen, wurden Langsamzugversuche in einer Borsilikatglaszelle (Elektrolytvolumen 250 ml) bei Atmosphärendruck und im Autoklaven (Elektrolytvolumen 850 ml) bei Überdruck durchgeführt. Die Gaseinbringung in die Glaszelle erfolgte mittels einer, sich im Medium befindlichen, Filterkerze aus Borosilikatglas (Porosität 3). Die Spülrate wurde mit einem Durchflussregler so eingestellt, dass eine ausreichende Sättigung der Prüflösung gegeben war. Im Autoklaven erfolgte die Gaszufuhr über ein inertes Zulaufrohr, welches vollständig in die Prüflösung eintauchte. Die Messungen bei einem Druck von 1 bar wurden an einer Messphysik- und jene bei 12 bar an einer Cornet-Zugprüfeinrichtung durchgeführt (Abbildung 17 und 18).

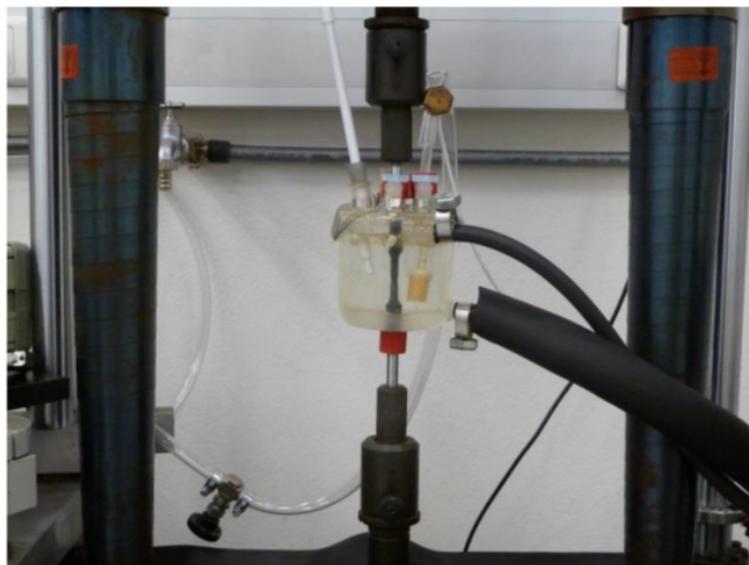


Abbildung 17: Versuchsaufbau eines Langsamzugversuchs bei 1 bar



Abbildung 18: Versuchsaufbau eines Langsamzugversuchs bei 12 bar

Die Tests erfolgten bei einer konstanten Temperatur von 25 °C und einer Dehnrates von 10^{-6} s^{-1} . Die gewählten Temperatur- und Dehnrateswerte liegen im Hinblick auf eine wasserstoffinduzierte Schädigung im kritischen Bereich [18].

Der Versuchsplan ist in Tabelle 3 dargestellt. Die festgelegten Versuchsbedingungen (Vbs) sind von 1 bis 7 mit ansteigender Aggressivität angeordnet. Mit jeder Vb ändern sich die gasförmigen und flüssigen Bestandteile im Angriffsmedium insofern, dass eine Differenzierung der Korrosionseinflüsse der einzelnen Komponenten des Prüfmediums möglich ist. Je Werkstoff und Prüfdruck wurden zwei Parallelmessungen durchgeführt. Die Herstellung der Prüflösungen erfolgte unmittelbar vor dem jeweiligen Versuchsstart und als Lösungsmittel wurde deionisiertes Wasser verwendet.

Die SSRTs im inerten Medium (Vb 1) und in den chloridhaltigen Prüflösungen, welche jeweils mit N_2 , CO_2 sowie mit $\text{CO}_2 + \text{H}_2$ gespült wurden (Vb 2, 3 und 4), erfolgten bei einem Druck von 1 und 12 bar. Die Tests in den chlorid- und essigsäurehaltigen Prüflösungen mit den Spülgasen N_2 , $\text{H}_2\text{S} + \text{N}_2$ sowie $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2$ (Vb 5, 6 und 7) wurden bei einem Druck von 1 bar durchgeführt. Die verwendete Essigsäure (Rotipuran, 95,9 % p.a.), welche in dieser Arbeit als HAc (hydrogen acetate) bezeichnet wird, hatte eine Reinheit von 96 % sowie eine Dichte ρ von 1,05 g / l. Mit Hilfe der Versuchsbedingungen 2, 3 und 4 wurden die unterschiedlichen Einflüsse von Chlorid, Kohlendioxid und Wasserstoff untersucht. Bei einem Wasserstoffanteil im Prüfgas von 83 Vol.-% und einem Druck von 12 bar entsprach der Wasserstoffpartialdruck

$p_{\text{H}_2} = 9,96$ bar (Vb 4). Damit konnten die Werkstoffe unter möglichst betriebsnahen Umgebungsbedingungen untersucht werden.

Mithilfe von Vb 5, 6 und 7 wurden die unterschiedlichen Einflüsse von Essigsäure, Schwefelwasserstoff und Wasserstoff untersucht. Da Schwefelwasserstoff die Rekombination von adsorbierten H-Atomen zu molekularem H_2 hemmt und die Absorption von atomarem H unterstützt, sind Vb 6 und Vb 7 als sehr aggressiv einzustufen. Die Zusammensetzung des Prüfgases bei Vb 6 wurde entsprechend NACE TM 0177 (mild conditions) festgelegt [42]. Unter Vb 7 wurde der Stickstoff in dem Prüfgas mit 7 Vol.-% H_2S + 93 Vol.-% N_2 (Vb 6) durch gasförmigen Wasserstoff ersetzt. Damit wurde sichergestellt, dass der Einfluss von molekularem Wasserstoff differenziert dargestellt werden kann.

Tabelle 3: Versuchsplan zur Untersuchung der Werkstoffe L80 und P110 bei $T = 25\text{ °C}$ und einer Dehnrates von 10^{-6} s^{-1}

Vb [Nr.]	Medium	Druck p [bar]	Werkstoffe	
			L80	P110
1	Glycerin	1	2 x	2 x
	Glycerin 100 Vol.-% N ₂	12	2 x	2 x
2	5 Gew.-% NaCl 100 Vol.-% N ₂	1	2 x	2 x
		12	2 x	2 x
3	5 Gew.-% NaCl 100 Vol.-% CO ₂	1	2 x	2 x
		12	2 x	2 x
4	5 Gew.-% NaCl, 17 Vol.-% CO ₂ 83 Vol.-% H ₂	1	2 x	2 x
		12	2 x	2 x
5	5 Gew.-% NaCl 0,5 Vol.-% HAc 100 Vol.-% N ₂	1	2 x	2 x
6	5 Gew.-% NaCl 0,5 Vol.-% HAc 7 Vol.-% H ₂ S 93 Vol.-% N ₂	1	2 x	2 x
7	5 Gew.-% NaCl 0,5 Vol.-% HAc 7 Vol.-% H ₂ S 93 Vol.-% H ₂	1	2 x	2 x



Aggressivität der Versuchsbedingungen

x...Anzahl der Parallelversuche

3.3 Tests unter konstanter Last

Die Stähle L80 und P110 wurden an einer mechanischen Hebelapparatur mit einer konstanten Last von 100 % $R_{P0,2}$, für eine maximale Prüfdauer von 720 h beaufschlagt. Die Einbringung der Gase in die, mit 250 ml Elektrolyt gefüllten, Borsilikatglaszellen erfolgte analog wie bei den SSRTs. Um eine konstante Sättigung der Prüflösung zu gewährleisten, wurde die Spülrate mit einem Durchflussregler entsprechend eingestellt. Der Versuchsaufbau der Tests unter konstanter Last ist in Abbildung 17 dargestellt. Im Vorfeld wurde festgelegt, dass eine Probe, welche unter der gewählten Last im jeweiligen Medium während einer maximalen Laufzeit von 720 h nicht bricht, als Durchläufer gilt. Für jede Stahlart wurde ein Versuch in 5 Gew.-% NaCl und 100 Vol.-% CO_2 (Vb 3), sowie in 5 Gew.-% NaCl und 17 Vol.-% CO_2 + 83 Vol.-% H_2 (Vb 4), bei einer Temperatur von 25 °C und bei einem Druck von 1 bar durchgeführt. Ziel war eine Differenzierung der korrosiven Auswirkungen von Wasserstoff und Kohlendioxid anhand der Laufzeit der jeweiligen Versuche.



Abbildung 19: Versuchsaufbau für Tests unter konstanter Last

3.4 Auslagerungstests

Um den Einfluss der unterschiedlichen Medien und insbesondere jenen des gasförmigen Wasserstoffs auf die Wasserstoffabsorption und den Wasserstoffgehalt der Werkstoffe L80 und P110 zu untersuchen, wurden von jeder Stahlart und je Auslagerungsdauer drei quaderförmige Proben bei einer Temperatur von 25 °C und bei

einem Druck von 1 bar ausgelagert (Abbildung 20). Dieser Versuch wurde in allen Prüflösungen durchgeführt, mit Ausnahme jener aus Vb 1 (Glycerin) und Vb 2 (NaCl + N₂), da unter diesen Versuchsbedingungen keine signifikante Wasserstoffabsorption zu erwarten war. Die Auslagerung erfolgte in Glaszellen mit einem Füllvolumen von 500 ml. Die Gaseinbringung in den Elektrolyten wurde mit einer Filterkerze (Porosität 3) realisiert und über einen Durchflussregler so eingestellt, dass eine ausreichende Sättigung der Prüflösung gegeben war. Für jede Stahlsorte wurde eine eigene Glaszelle verwendet. Der Versuchsaufbau der Auslagerungstests ist in Abbildung 20 dargestellt. Die Auslagerungstests erfolgten bei Vb 3, 5, 6 und 7 jeweils für 72 h. Bei Vb 4 wurde für jeweils 48, 72 und 168 h ausgelagert. Damit konnte der zeitliche Einfluss der Wasserstoffabsorption bei Exposition in gasförmigem Wasserstoff und Kohlendioxid genauer untersucht werden. Mittels Heißgasextraktion wurde der Wasserstoffgehalt der beiden Werkstoffe im Anlieferungszustand, sowie nach deren Auslagerung bestimmt. Um eine H-Effusion aus den Auslagerungsproben zu unterbinden, wurden diese nach Beendigung der Auslagerung aus der jeweiligen Glaszelle entnommen und unmittelbar danach in flüssigem Stickstoff tiefgekühlt. Vor der Analyse wurden die Oberflächen der korrodierten Proben auf der Tellerschleifmaschine mit Schleifpapier der Körnung 240 gesäubert und zwischenzeitlich immer wieder in flüssigem N₂ abgekühlt.



Abbildung 20: Versuchsaufbau für Auslagerungstests

3.5 Weiterführende Untersuchungen

Die Wirkung der Prüfbedingungen sowie der Einfluss von molekularem Wasserstoff auf die Beschaffenheit der Bruchflächen wurden mithilfe stereomikroskopischer und rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen detailliert untersucht. Die Proben, welche unter 12 bar getestet wurden, verhielten sich in Bezug auf die Reduktion der Duktilität sehr ähnlich wie jene Proben, welche bei 1 bar in denselben Medien geprüft wurden. Aus diesem Grund wurde bei den unter 12 bar getesteten SSRT-Proben auf die Auswertung der Bruchflächen mittels Stereomikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie verzichtet.

3.5.1 Stereomikroskopie

Die Bruchflächen der unter Vb 1 bis 7, bei 1 bar, durch SSRTs geprüften Zugproben wurden mit dem Stereomikroskop aufgenommen und anschließend ausgewertet. Die Gegenüberstellung dieser Bruchflächen erfolgt in Tabelle 4 und 5.

3.5.2 REM-Untersuchungen

Von jenen Bruchflächen welche in Glycerin (Vb 1), 5 Gew.-NaCl + 100 Vol.-% CO₂ (Vb 3), 5 Gew.-NaCl + 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ (Vb 4), sowie 5 Gew.-NaCl + 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂ (Vb 6) und 5 Gew.-NaCl + 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% H₂ (Vb 7) bei 1 bar und 25 °C entstanden, wurden jeweils REM-Aufnahmen mit unterschiedlichen Vergrößerungen erstellt, welche in den Abbildungen 44 bis 53 dargestellt sind.

4. Ergebnisse

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der Langsamzugversuche, der Tests unter konstanter Last, die Auswertung der stereo- und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen, sowie die Ergebnisse der Auslagerungstests zusammengefasst.

4.1 Langsamzugversuche

In den Abbildungen 21 bis 31 sind die Spannungs-Dehnungskurven des Werkstoffes L80 und in den Abbildungen 32 bis 42 jene des Werkstoffes P110, jeweils getrennt für 1 und für 12 bar dargestellt. Je Werkstoff und Prüfmedium wurden zwei parallele Messungen durchgeführt, welche durch eine gepunktete und eine durchgezogene Linie dargestellt werden.

Zunächst werden in den Abbildungen 21 bis 28, sowie in den Abbildungen 32 bis 39 die NaCl-Kurven mit unterschiedlichen Spülgasen den Glycerin-Kurven gegenübergestellt und untereinander verglichen. Die Abbildungen 29 bis 31 und die Abbildungen 40 bis 42 zeigen die Ergebnisse in der NaCl + HAc-Lösung sowie jene in Glycerin. Diese Diagramme bieten einen Vergleich der Wirkung von N_2 , CO_2 , H_2S und H_2 auf den Kurvenverlauf. So kann zwischen den Einflüssen der Prüflösungen, der Spülgase und der Druckbedingungen auf die mechanischen Eigenschaften der Stähle gut differenziert werden. Insbesondere kann so die Wirkung des molekularen Wasserstoffs von den Einflüssen anderer Komponenten der Prüfmedien besser unterschieden werden.

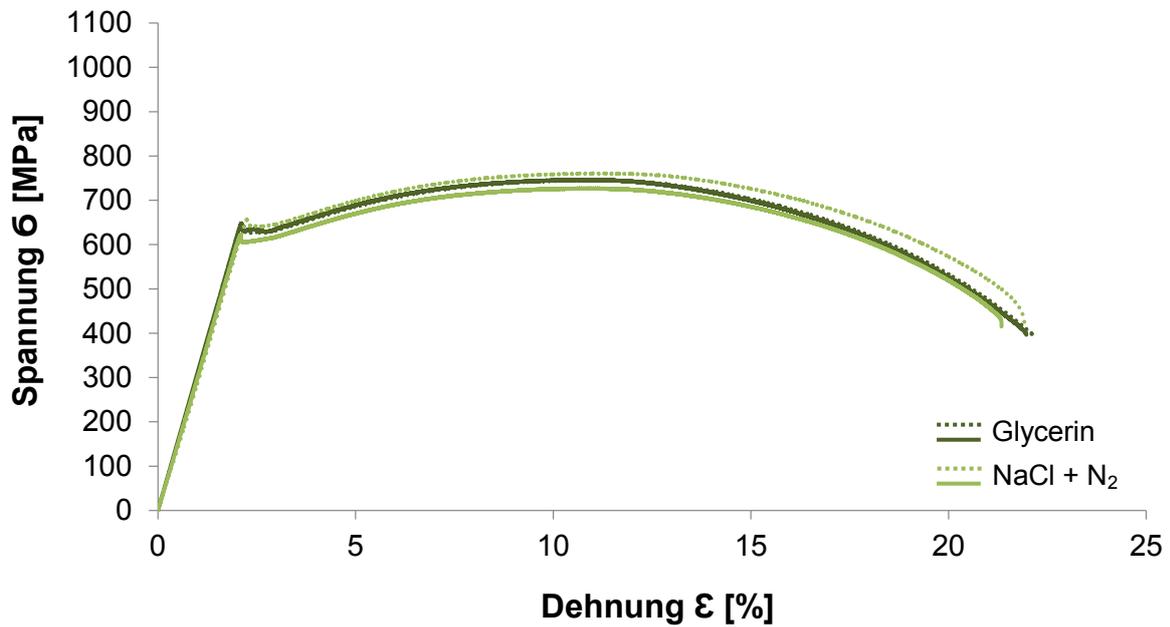


Abbildung 21: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für den Werkstoff L80 in Glycerin und in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% N₂, 1 bar, 25 °C

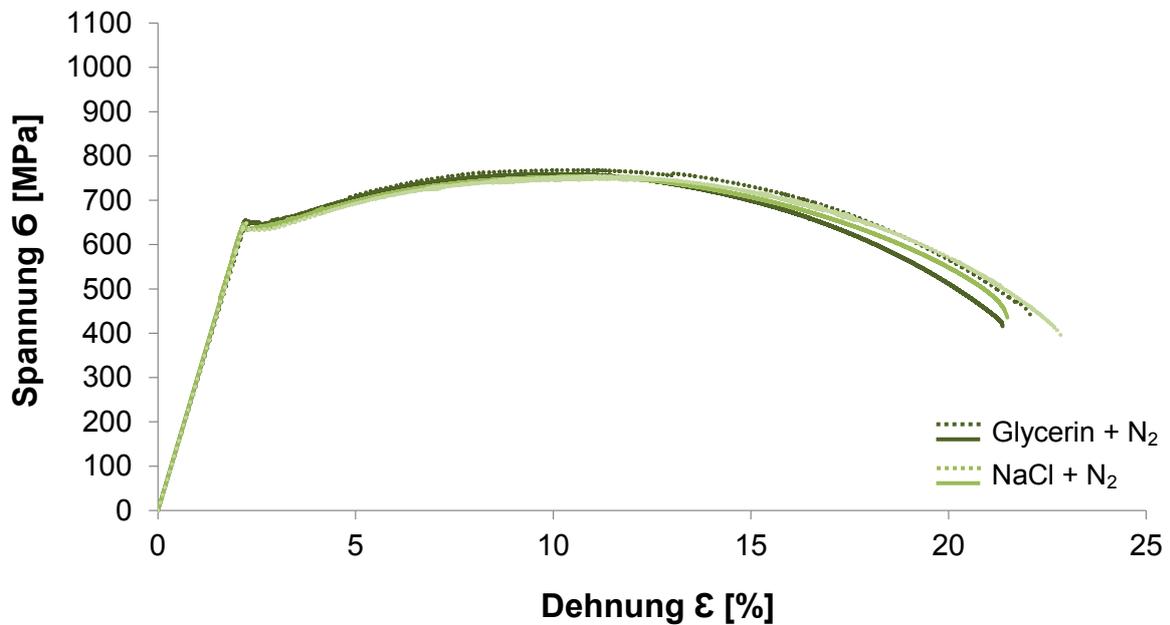


Abbildung 22: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für den Werkstoff L80 in Glycerin mit 100 Vol.-% N₂ und in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% N₂, 12 bar, 25 °C

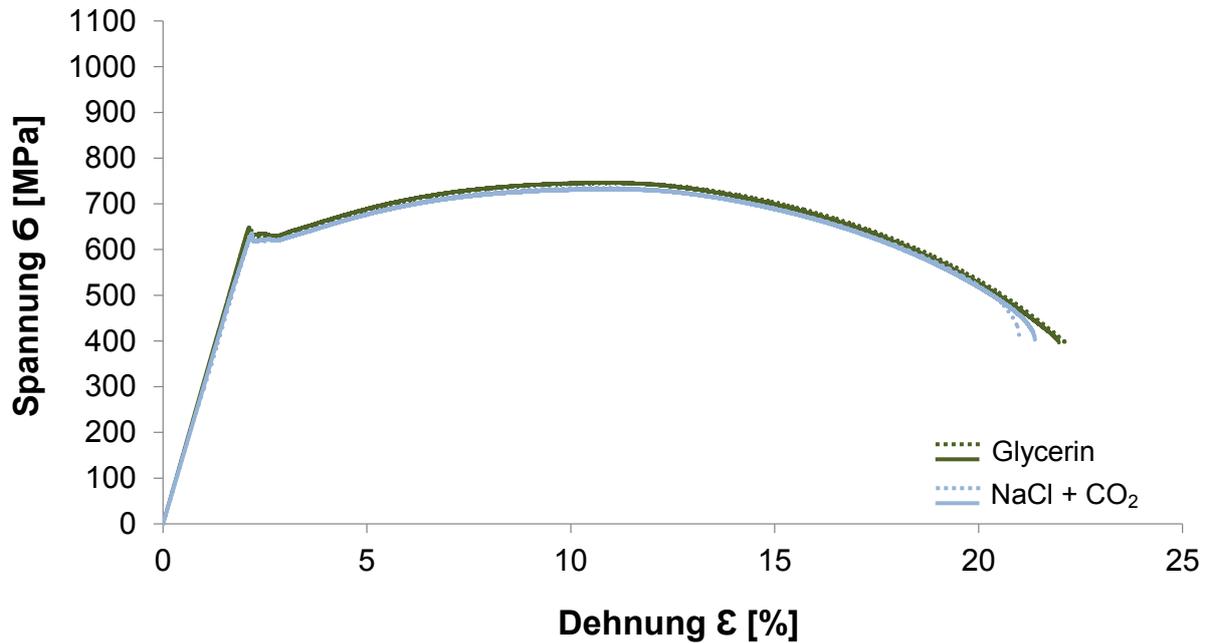


Abbildung 23: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für den Werkstoff L80 in Glycerin und in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% CO₂, 1 bar, 25 °C

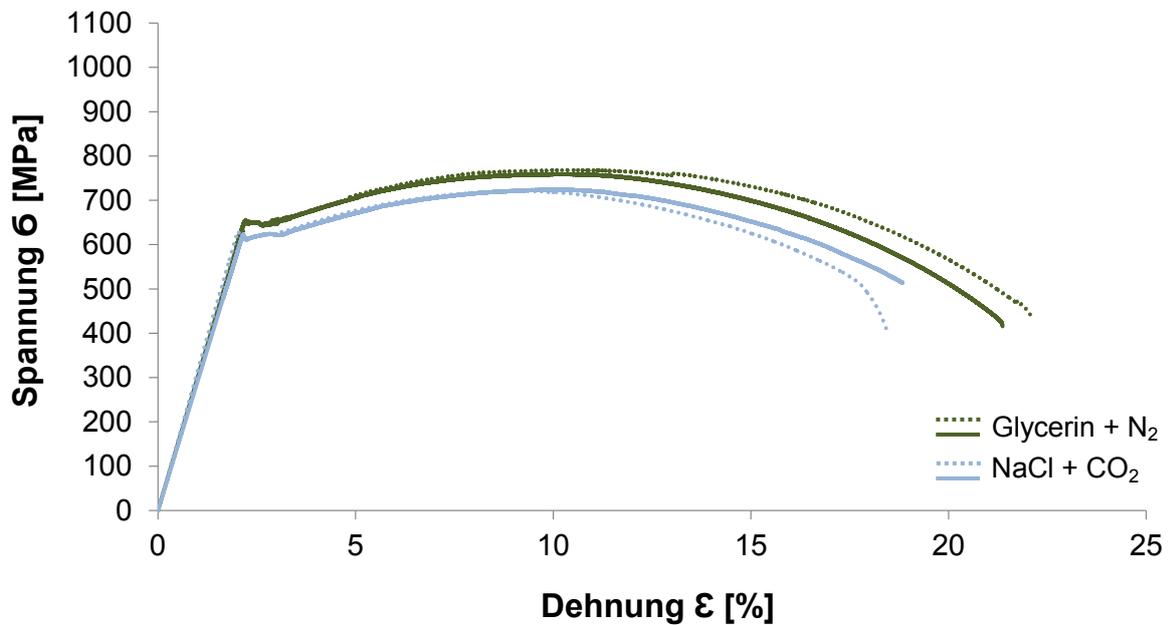


Abbildung 24: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für den Werkstoff L80 in Glycerin mit 100 Vol.-% N₂ und in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% CO₂, 12 bar, 25 °C

In Abbildung 21 sind die Spannungs-Dehnungs-Kurven des Werkstoffes L80 in Glycerin (Vb 1), sowie in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% N₂ (Vb 2), bei einem Druck von 1 bar gegenübergestellt. Im Vergleich zum inerten Medium, tritt keine signifikante Verringerung der Bruchdehnung in der NaCl-Lösung auf. Die Zugfestigkeiten und Dehngrenzen im inerten Medium unterscheiden sich von jenen im chloridhaltigen Medium nicht signifikant.

Die Ergebnisse der Langsamzugversuche für den Werkstoff L80 in Glycerin + N₂ (Vb 1) und in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% N₂ (Vb 2) bei 12 bar sind in Abbildung 22 dargestellt. Es sind keine signifikanten Abweichungen in den Bruchdehnungen feststellbar. Die Zugfestigkeiten und Dehngrenzen liegen nahe aneinander und weisen keine signifikanten Differenzen auf.

Abbildung 23 zeigt die Spannungs-Dehnungs-Kurven des Werkstoffes L80, in Glycerin (Vb 1) und in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% CO₂ (Vb 3), bei einem Druck von 1 bar. Es existieren keine signifikanten Unterschiede in den Bruchdehnungen. Unter beiden Versuchsbedingungen treten keine signifikanten Differenzen in den Zugfestigkeiten und den Dehngrenzen auf.

In Abbildung 24 werden die Ergebnisse der SSRTs am Werkstoff L80 in Glycerin (Vb 1) und in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% CO₂ (Vb 3), bei einem Druck von 12 bar gegenübergestellt. In Anwesenheit von 100 Vol.-% CO₂ kommt es zu einer deutlichen Degradation der Bruchdehnung. Trotz geringfügiger Abweichungen untereinander, zeigen die Parallelmessungen die gleiche Tendenz. Im Vergleich zur aggressiven Versuchsbedingung mit CO₂ als Spülgas, liegen die Zugfestigkeiten und Bruchdehnungen im Glycerin geringfügig höher.

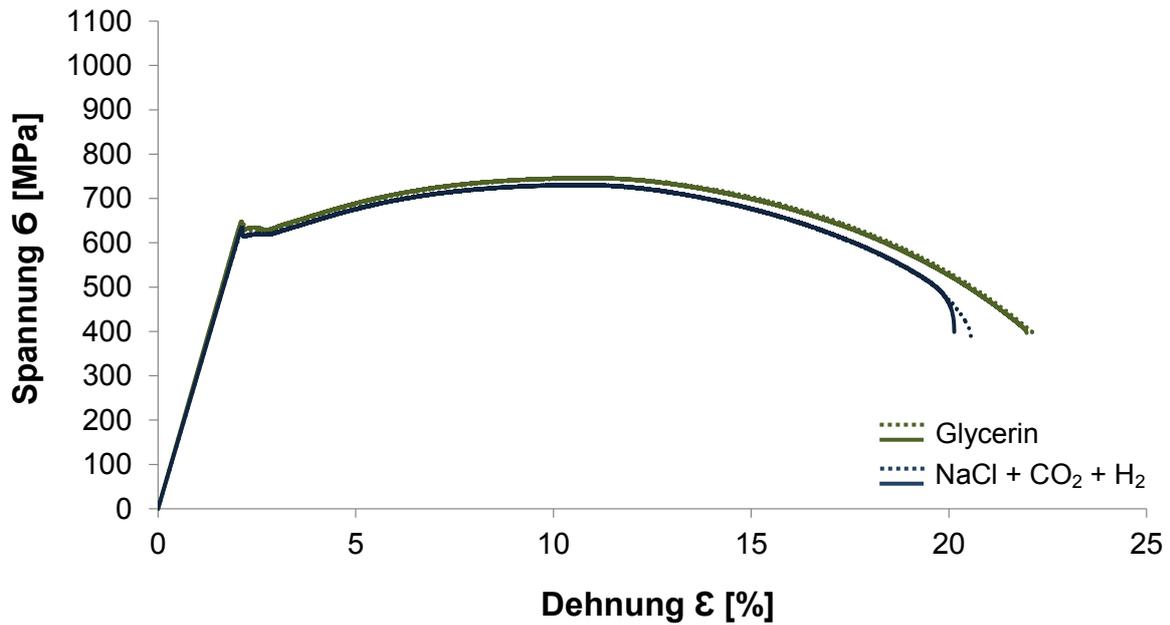


Abbildung 25: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für den Werkstoff L80 in Glycerin und in 5 Gew.-% NaCl mit 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂, 1 bar, 25 °C

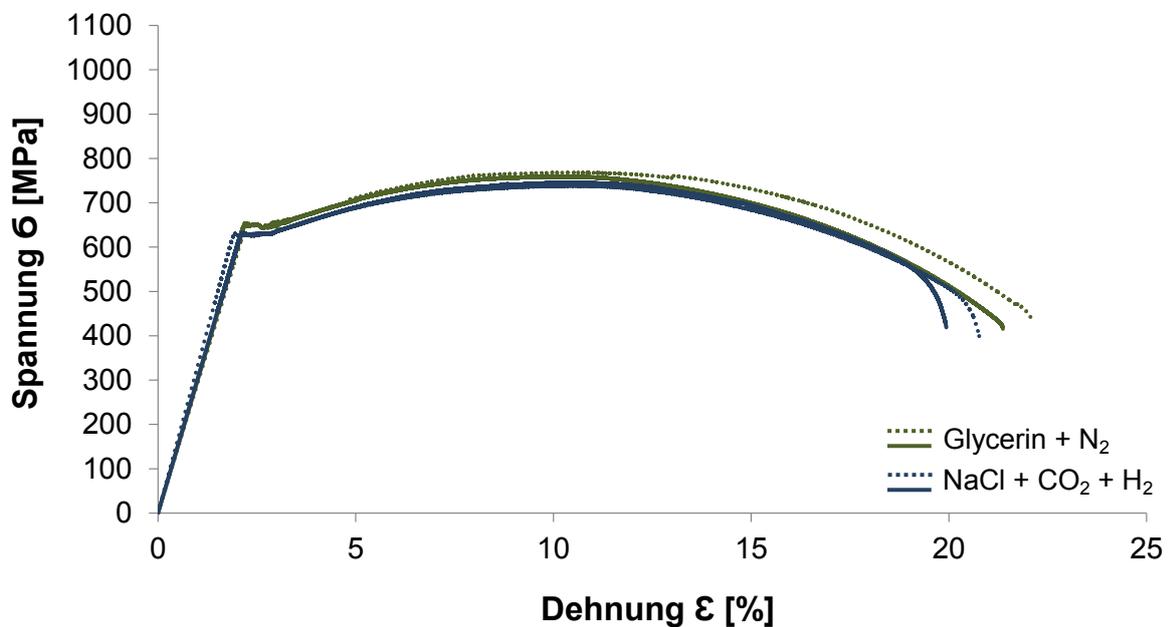


Abbildung 26: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für den Werkstoff L80 in Glycerin mit 100 Vol.-% N₂ und in 5 Gew.-% NaCl mit 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂, 12 bar, 25 °C

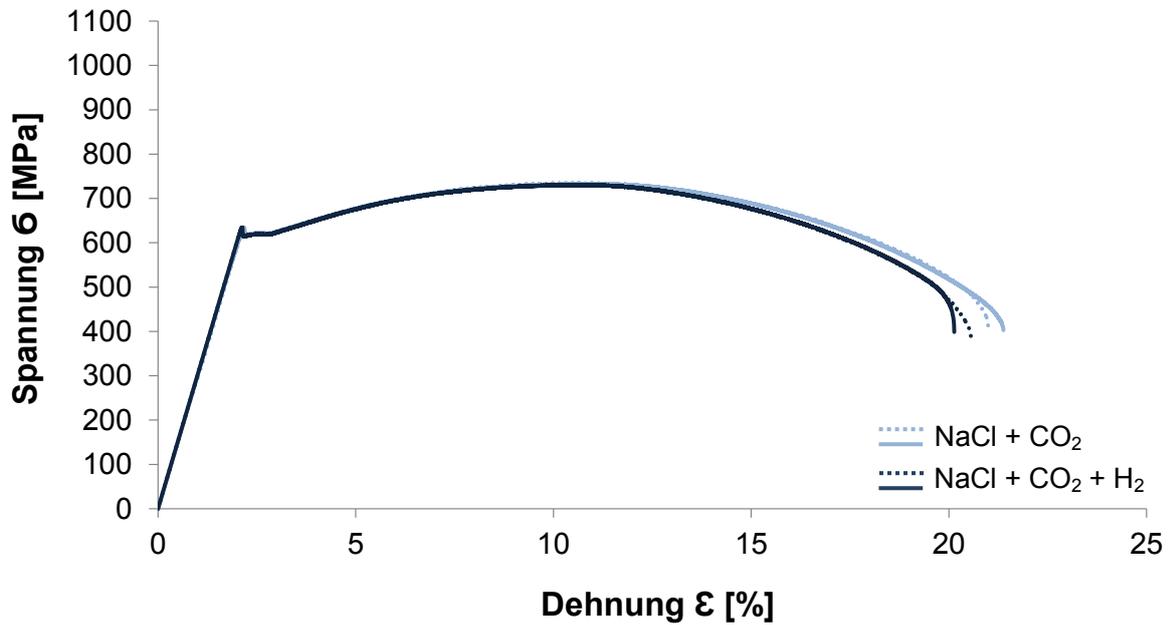


Abbildung 27: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für den Werkstoff L80 in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% CO₂ und in 5 Gew.-% NaCl mit 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂, 1 bar, 25 °C

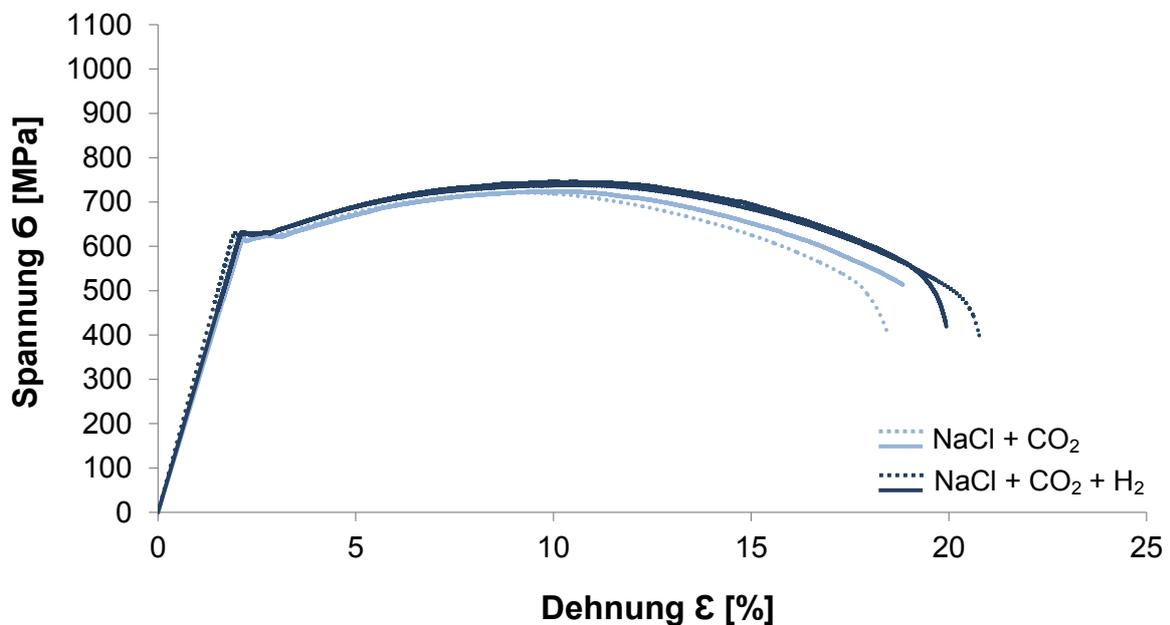


Abbildung 28: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für den Werkstoff L80 in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% CO₂, sowie in 5 Gew.-% NaCl mit 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂, 12 bar, 25 °C

Abbildung 25 veranschaulicht die Versuche am Werkstoff L80 in Glycerin (Vb 1) und in 5 Gew.-% NaCl mit 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ (Vb 4), bei einem Druck von 1 bar. Im Vergleich zu den Bruchdehnungen im inerten Medium, sind jene im aggressiven Medium geringfügig reduziert. Unter den aggressiven Versuchsbedingungen mit CO₂ + H₂ als Spülgas, kommt es im Vergleich zu den Messungen in Glycerin, zu einer geringfügigen Abnahme der Zugfestigkeit und der Dehngrenze, jedoch sind diese Beträge nicht signifikant.

Die in Abbildung 26 dargestellten Graphen, zeigen die Ergebnisse der SSRTs am Werkstoff L80 in Glycerin + N₂ (Vb 1) und in 5 Gew.-% NaCl mit 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ (Vb 3), bei einem Druck von 12 bar. Verglichen mit den Tests in Glycerin, sind die Bruchdehnungen im aggressiven CO₂ + H₂-haltigen Medium leicht reduziert. In geringen Maßen ist dies auch bei den Zugfestigkeiten und Dehngrenzen der Fall, jedoch sind die Differenzen relativ gering und nicht signifikant.

In Abbildung 27 werden die Langsamzugversuche am Werkstoff L80 in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% CO₂ (Vb 3) und in 5 Gew.-% NaCl mit 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ (Vb 4), bei einem Druck von 1 bar gegenübergestellt. Die Bruchdehnungen im H₂-haltigen Medium liegen etwas niedriger als jene im Medium mit reinem CO₂. Die Zugfestigkeiten und Dehngrenzen zeigen keine signifikanten Unterschiede.

Abbildung 28 zeigt die Spannungs-Dehnungs-Kurven des Werkstoffs L80 in 5 Gew.-% NaCl mit reinem CO₂ (Vb 3), sowie in 5 Gew.-% NaCl mit 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ (Vb 4) bei einem Druck von 12 bar. Im Vergleich zu den Tests in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% Kohlendioxid, kommt es in Anwesenheit von gasförmigem Wasserstoff zu keiner verstärkten Reduktion der Bruchdehnung. Die Zugfestigkeiten und Dehngrenzen der Messungen in Anwesenheit von reinem Kohlendioxid, sind im Vergleich zu den Messungen bei 83 Vol.-% H₂ um einen nicht signifikanten Anteil reduziert.

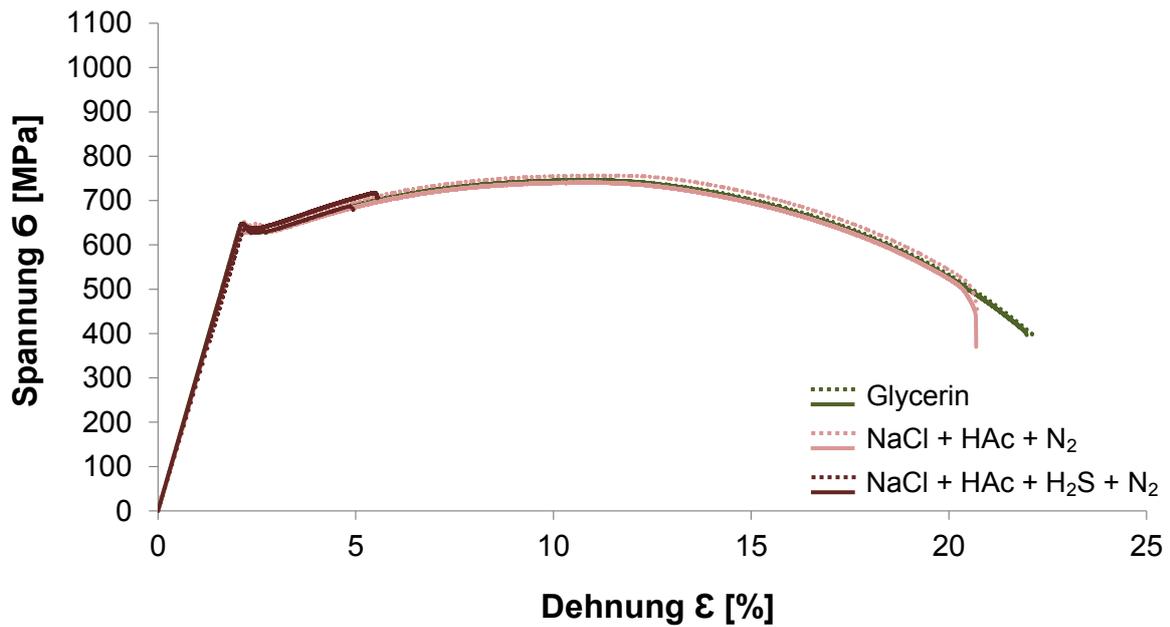


Abbildung 29: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für den Werkstoff L80 in Glycerin und 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 100 Vol.-% N₂, sowie in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂, 1 bar, 25 °C

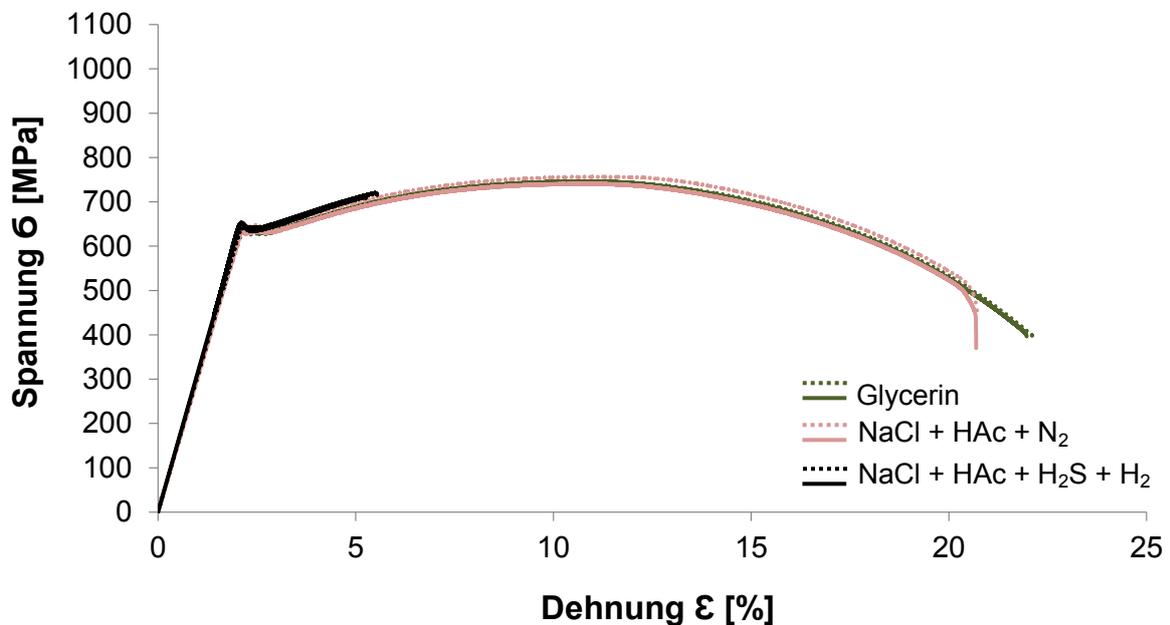


Abbildung 30: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für den Werkstoff L80 in Glycerin und 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 100 Vol.-% N₂, sowie in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% H₂, 1 bar, 25 °C

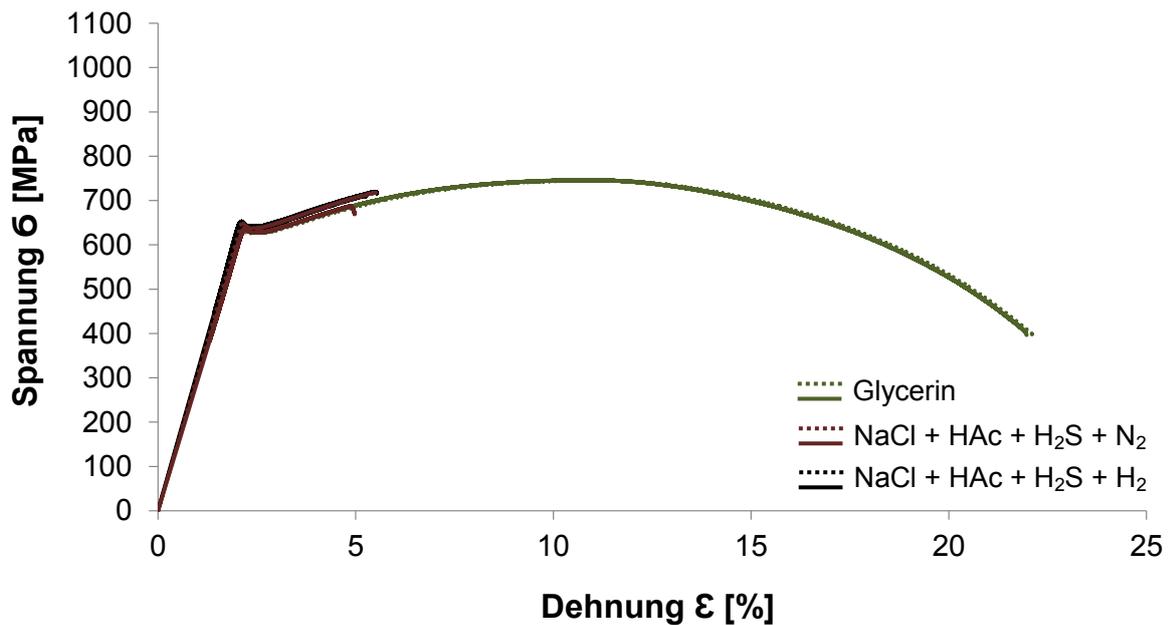


Abbildung 31: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für den Werkstoff L80 in Glycerin und 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂, sowie in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% H₂, 1 bar, 25 °C

In Abbildung 29 sind die Ergebnisse der SSRTs am Werkstoff L80 in Glycerin mit 100 Vol.-% N₂ (Vb 1) und in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 100 Vol.-% N₂ (Vb 5), sowie in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂ (Vb 6) bei einem Druck von 1 bar gegenübergestellt. In Anwesenheit von Chlorid und Essigsäure, kommt es zu einer leichten Verringerung der Bruchdehnung. Die Zugfestigkeiten und Dehngrenzen bleiben in diesem Medium weitestgehend unbeeinflusst. Das Vorhandensein von H₂S führt zu einer signifikant starken Reduktion der Bruchdehnung und dem Materialversagen geht eine geringe plastische Verformung voraus. Die Dehngrenzen im H₂S-haltigen Medium unterscheiden sich von jenen in Glycerin mit 100 Vol.-% N₂, sowie von jenen in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc + 100 Vol.-% N₂ nicht signifikant.

Abbildung 30 veranschaulicht die Spannungs-Dehnungs-Kurven am Werkstoff L80 in Glycerin (Vb 1), sowie in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 100 Vol.-% N₂ (Vb 5) und in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% H₂ (Vb 7) bei einem Druck von 1 bar. In Anwesenheit des H₂S + H₂-Gemisches kommt es zu einer signifikant starken Degradation der Bruchdehnung. Bis es zum Werkstoffversagen kommt, weist dieser Werkstoff eine geringfügige plastische Verformung auf. Die Dehngrenzen der jeweiligen Messungen weichen voneinander nicht signifikant ab.

Die Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse am Werkstoff L80 in Glycerin (Vb 1) und in beiden H₂S-haltigen Medien (Vb 6 und Vb 7) erfolgt in Abbildung 31. Hier ist klar ersichtlich, dass es in Anwesenheit des Wasserstoffpromotors zu einer signifikanten Verringerung der Bruchdehnung kommt. Die Bruchdehnungen der Messungen in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂ zeigen zu jenen bei 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% H₂ keine signifikanten Differenzen. Die in den H₂S-haltigen Medien erreichten Dehngrenzen, unterscheiden sich von jenen im inerten Medium nur geringfügig und nicht signifikant.

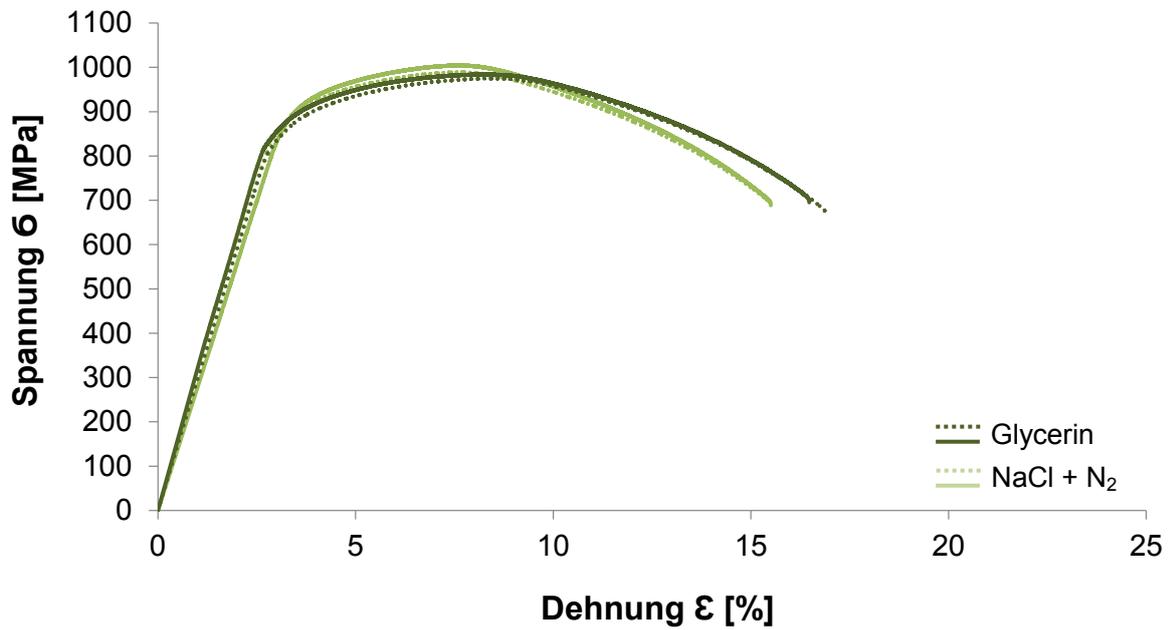


Abbildung 32: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für den Werkstoff P110 in Glycerin und in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% N₂, 1 bar, 25 °C

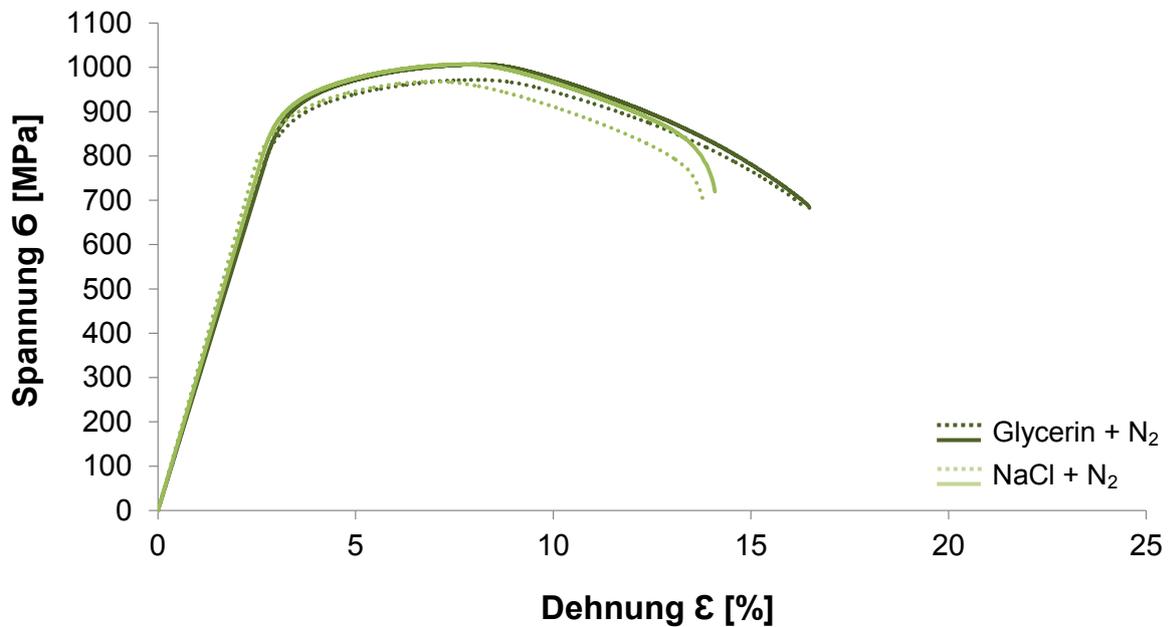


Abbildung 33: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für den Werkstoff P110 in Glycerin mit 100 Vol.-% N₂ und in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% N₂, 12 bar, 25 °C

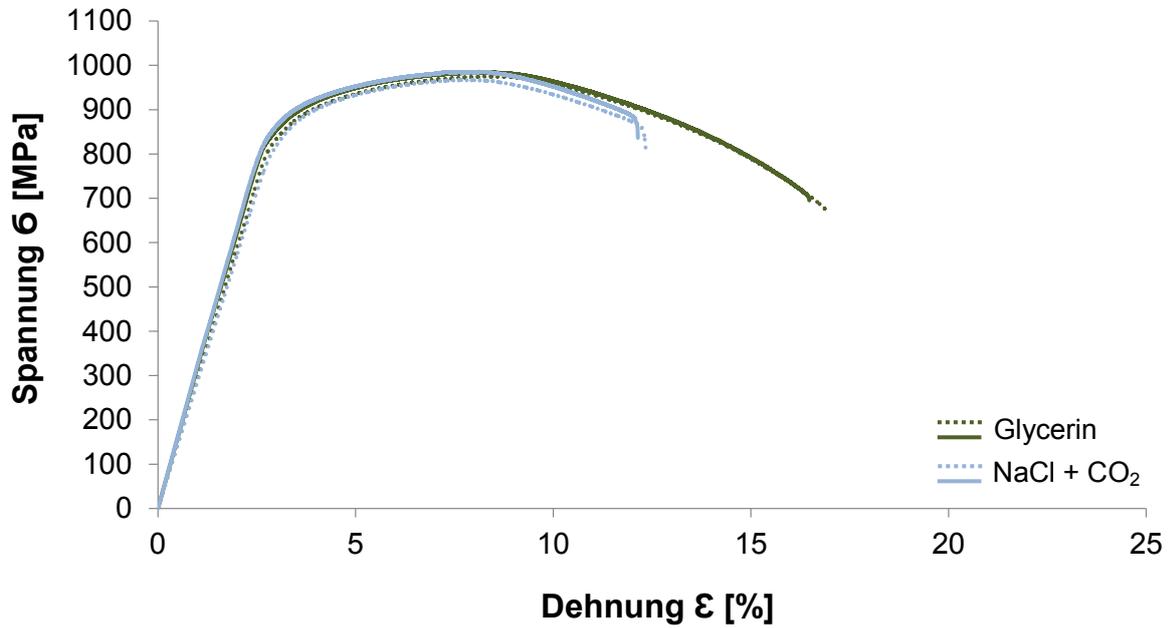


Abbildung 34: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für den Werkstoff P110 in Glycerin und in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% CO₂, 1 bar, 25 °C

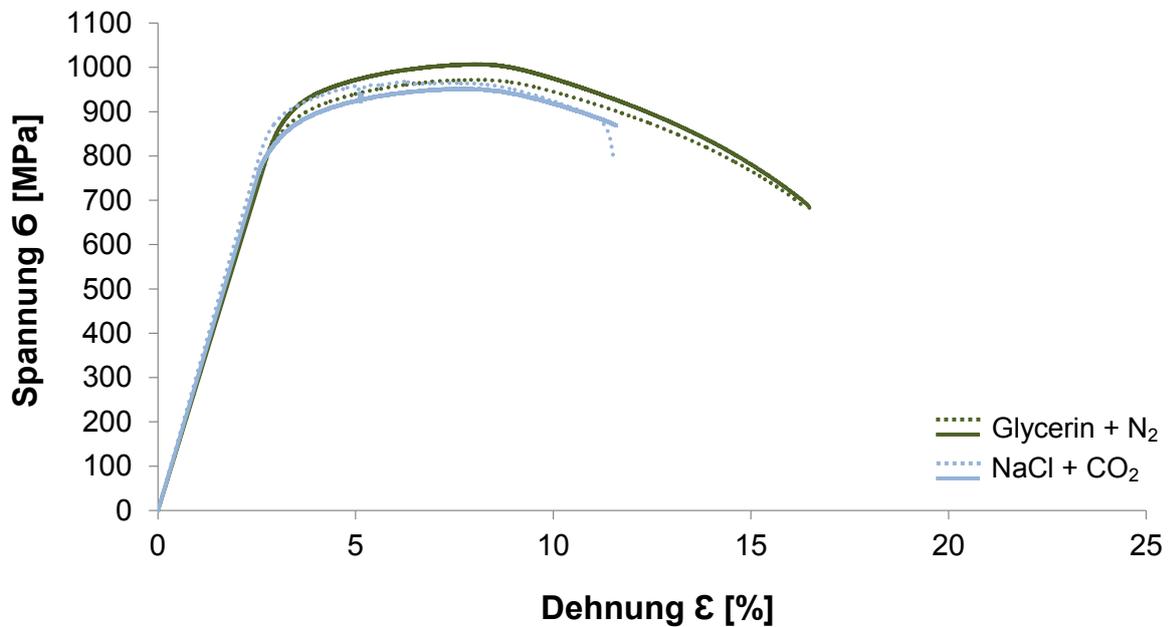


Abbildung 35: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für den Werkstoff P110 in Glycerin mit 100 Vol.-% N₂ und in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% CO₂, 12 bar, 25 °C

In Abbildung 32 sind die Ergebnisse der SSRTs am Werkstoff P110 in Glycerin (Vb 1) und in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% N₂ (Vb 2) bei einem Druck von 1 bar dargestellt. In der NaCl-haltigen Lösung kommt es zu einer geringfügigen Abnahme der Bruchdehnung. Die Zugfestigkeiten und die Dehngrenzen werden durch das Vorhandensein des aggressiven Chlorids nicht signifikant beeinflusst.

Die Resultate der Langsamzugversuche am Werkstoff P110 in Glycerin mit 100 Vol.-% N₂ (Vb 1) und in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% N₂ (Vb 2) bei 12 bar, sind in Abbildung 33 veranschaulicht. In der chloridhaltigen Lösung zeigt sich eine signifikante Reduktion der Duktilität bei beiden Parallelmessungen. Die Zugfestigkeiten und die Dehngrenzen sind im aggressiven Medium nicht signifikant herabgesetzt.

In Abbildung 34 werden die Spannungs-Dehnungs-Kurven des Werkstoffs P110 in Glycerin (Vb 1) und in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% CO₂ (Vb 3) bei 1 bar veranschaulicht. In der kohlendioxidhaltigen Prüflösung zeigt sich eine deutliche Degradation der Bruchdehnung bei beiden Parallelmessungen. Im Verhältnis zu den Messungen im Glycerin zeigen die Zugfestigkeit und die Dehngrenze keine deutlichen Unterschiede.

Die Ergebnisse der Versuche am Werkstoff P110 in Glycerin mit 100 Vol.-% N₂ (Vb 1) und in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% CO₂ (Vb 3) bei 12 bar sind in Abbildung 35 dargestellt. In Relation zu den Tests im inerten Medium, zeigt sich im Beisein von CO₂ eine signifikante Abnahme der Bruchdehnung. Unter der aggressiven Versuchsbedingung mit 100 Vol.-% CO₂ als Spülgas, sind die Zugfestigkeiten und die Dehngrenzen geringfügig herabgesetzt.

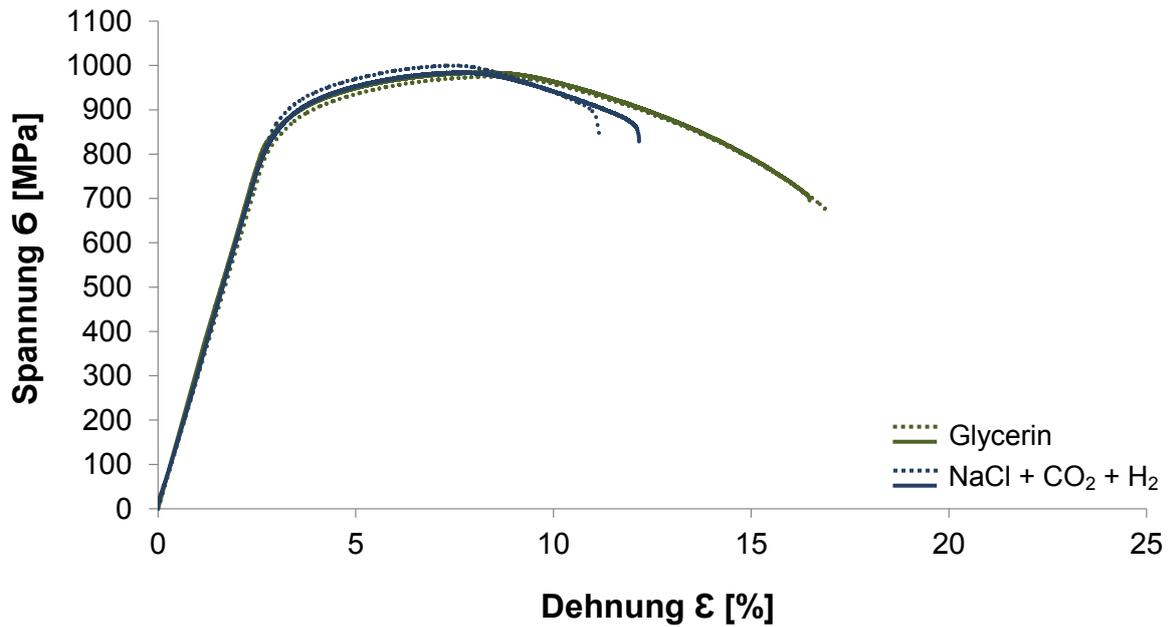


Abbildung 36: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für den Werkstoff P110 in Glycerin und in 5 Gew.-% NaCl mit 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂, 1 bar, 25 °C

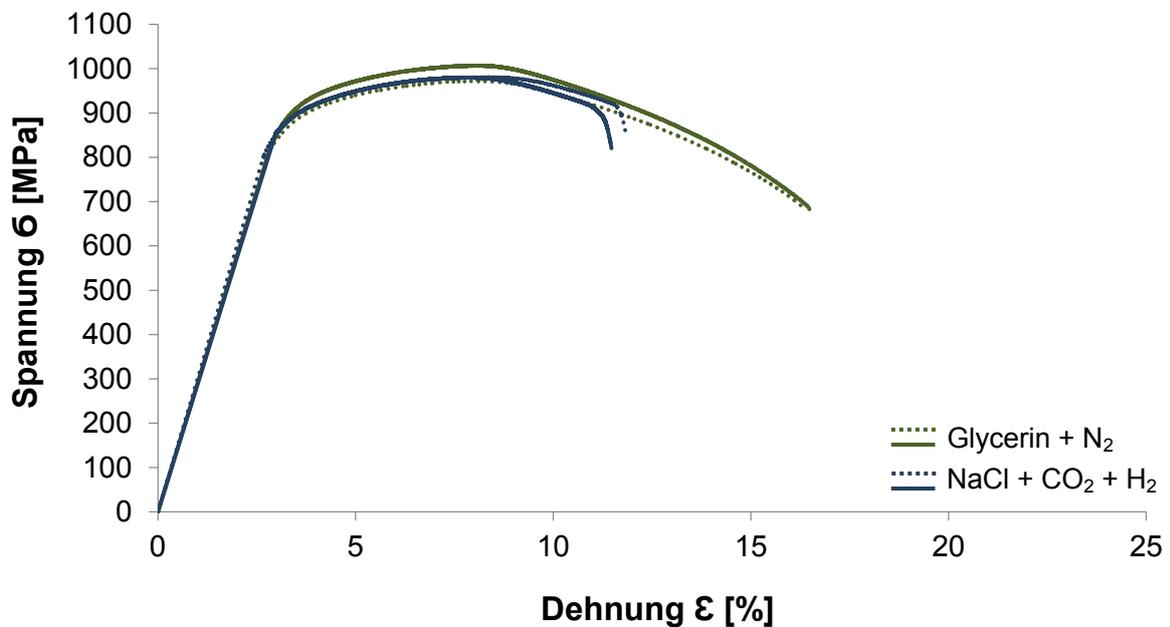


Abbildung 37: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für den Werkstoff P110 in Glycerin + 100 Vol.-% N₂ und in 5 Gew.-% NaCl mit 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂, 12 bar, 25 °C

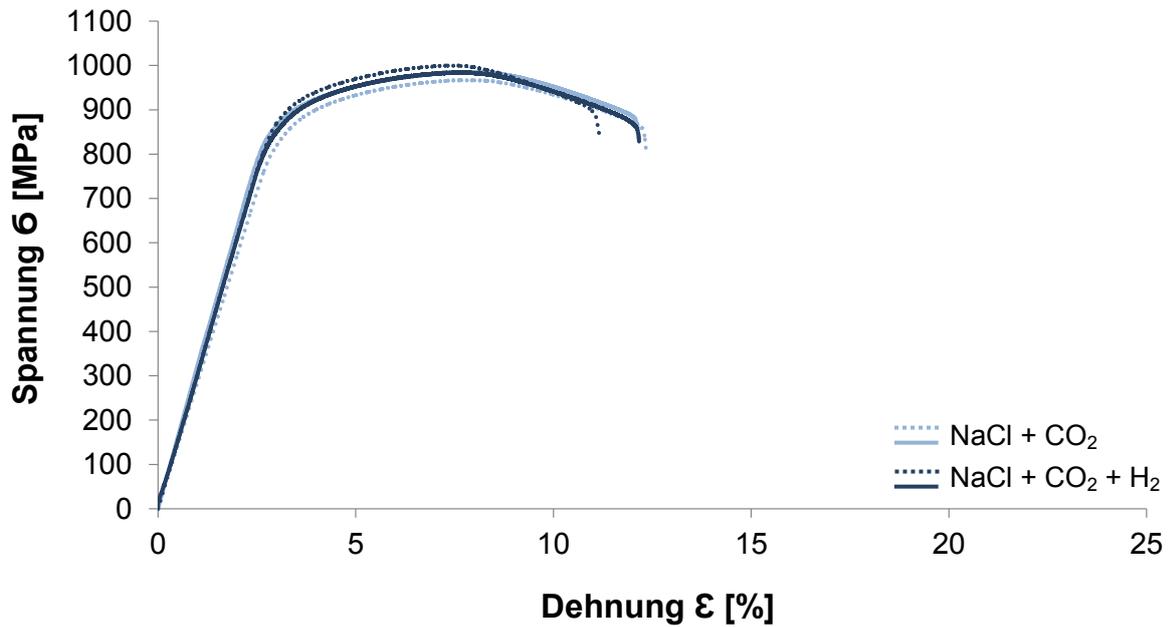


Abbildung 38: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für den Werkstoff P110 in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% CO₂ und in 5 Gew.-% NaCl mit 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂, 1 bar, 25 °C

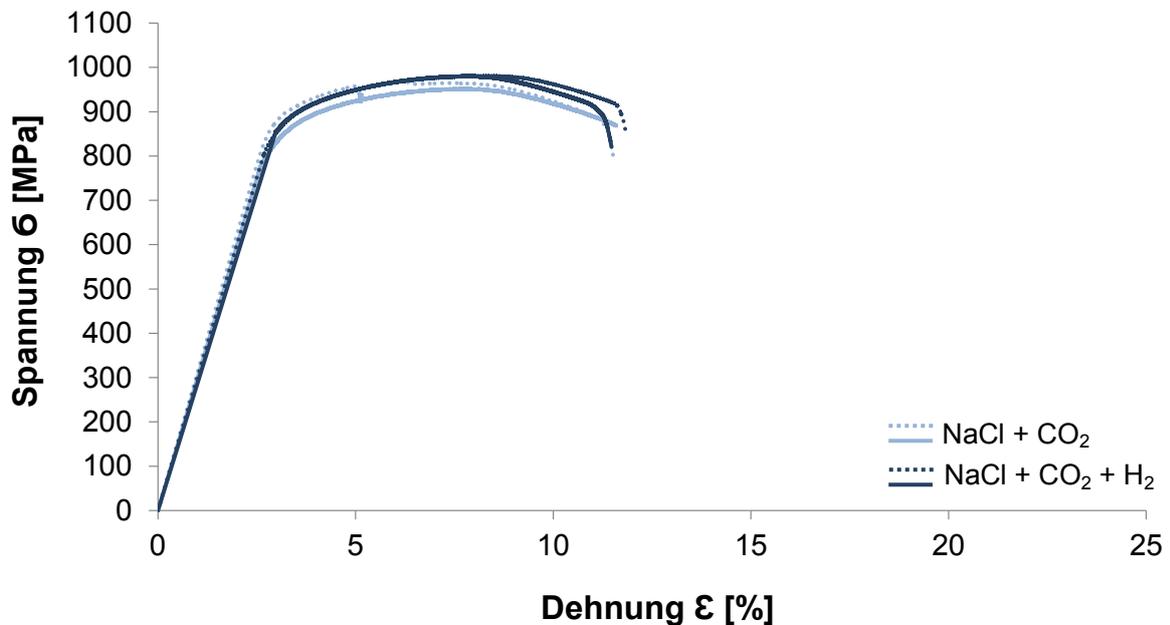


Abbildung 39: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für den Werkstoff P110 in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% CO₂ und in 5 Gew.-% NaCl mit 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂, 12 bar, 25 °C

Abbildung 36 veranschaulicht die Ergebnisse der Messungen am Werkstoff P110 in Glycerin (Vb 1) und in 5 Gew.-% NaCl mit 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ (Vb 4) bei 1 bar. In der Prüflösung mit NaCl + CO₂ + H₂ als Spülgas tritt im Vergleich zum inerten Glycerin, eine signifikante Reduktion der Bruchdehnungen auf. Die Zugfestigkeiten und die Dehngrenzen weichen geringfügig von jenen im inerten Medium ab und weisen keine signifikante Reduktion auf.

Die Resultate der SSRTs am Werkstoff P110 in Glycerin + 100 Vol.-% N₂ (Vb 1) und in 5 Gew.-% NaCl mit 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ (Vb 4) bei 12 bar werden in Abbildung 37 dargestellt. Auch hier kommt es in Anwesenheit von Kohlendioxid und Wasserstoff zu einer signifikanten Degradation der Duktilität. Die Zugfestigkeiten und die Dehngrenzen zeigen im Vergleich zu den Tests in Glycerin + N₂ keine signifikanten Abweichungen.

In Abbildung 38 werden die Ergebnisse der Langsamzugversuche am Werkstoff P110 in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% CO₂ (Vb 3) und in 5 Gew.-% NaCl mit 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ (Vb 4) bei 1 bar gegenübergestellt. Zwischen beiden Medien sind keine signifikanten Unterschiede der Bruchdehnungen, der Zugfestigkeiten oder der Dehngrenzen feststellbar.

Der Vergleich der SSRT Resultate des Werkstoffs P110 in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% CO₂ (Vb 3) und in 5 Gew.-% NaCl mit 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ (Vb 4) bei 12 bar, wird in Abbildung 39 dargestellt. Der Vergleich der beiden Angriffsmedien zeigt, dass keine signifikanten Differenzen in den Bruchdehnungen, den Zugfestigkeiten und den Dehngrenzen existieren.

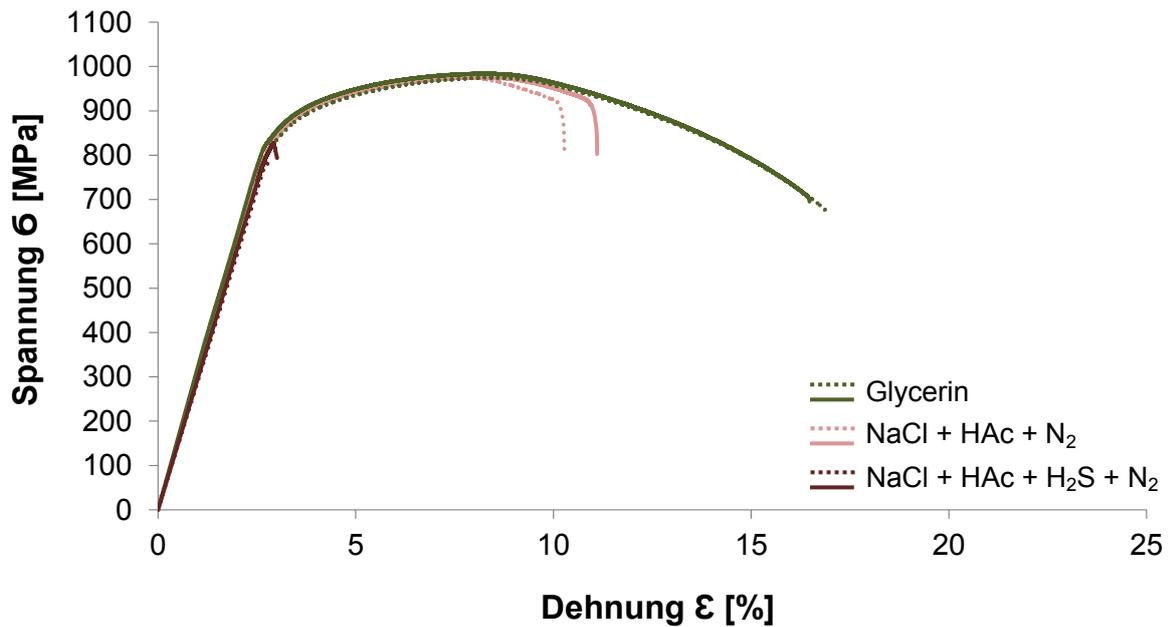


Abbildung 40: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für den Werkstoff P110 in Glycerin und in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 100 Vol.-% N₂, sowie in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂, 1 bar, 25 °C

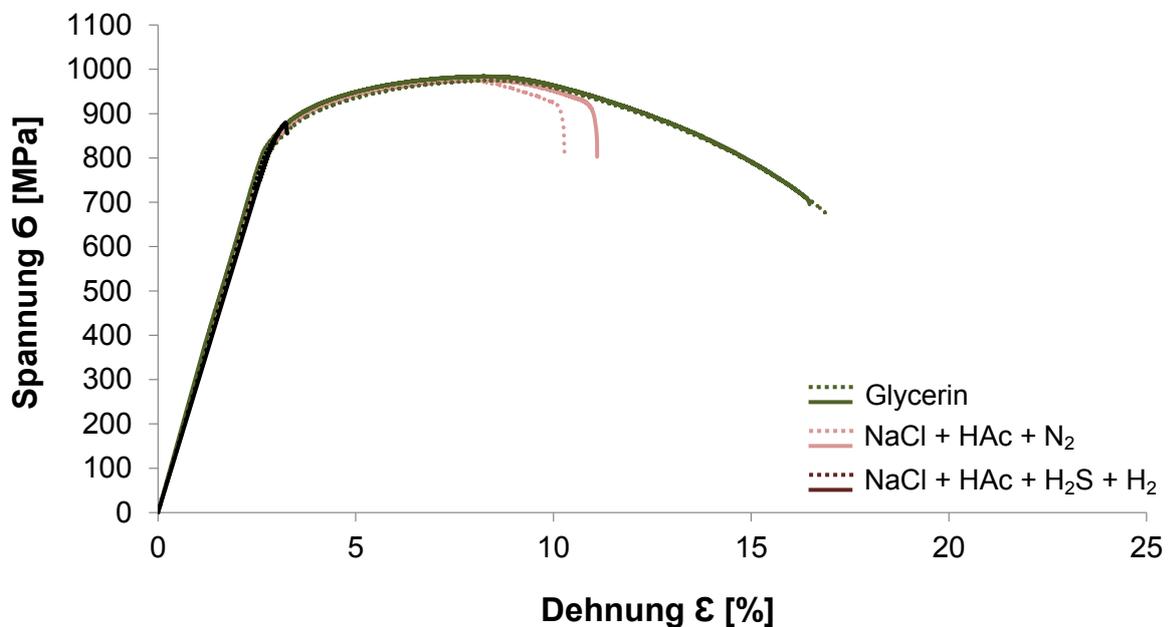


Abbildung 41: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für den Werkstoff P110 in und in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 100 Vol.-% N₂, sowie in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% H₂, 1 bar, 25 °C

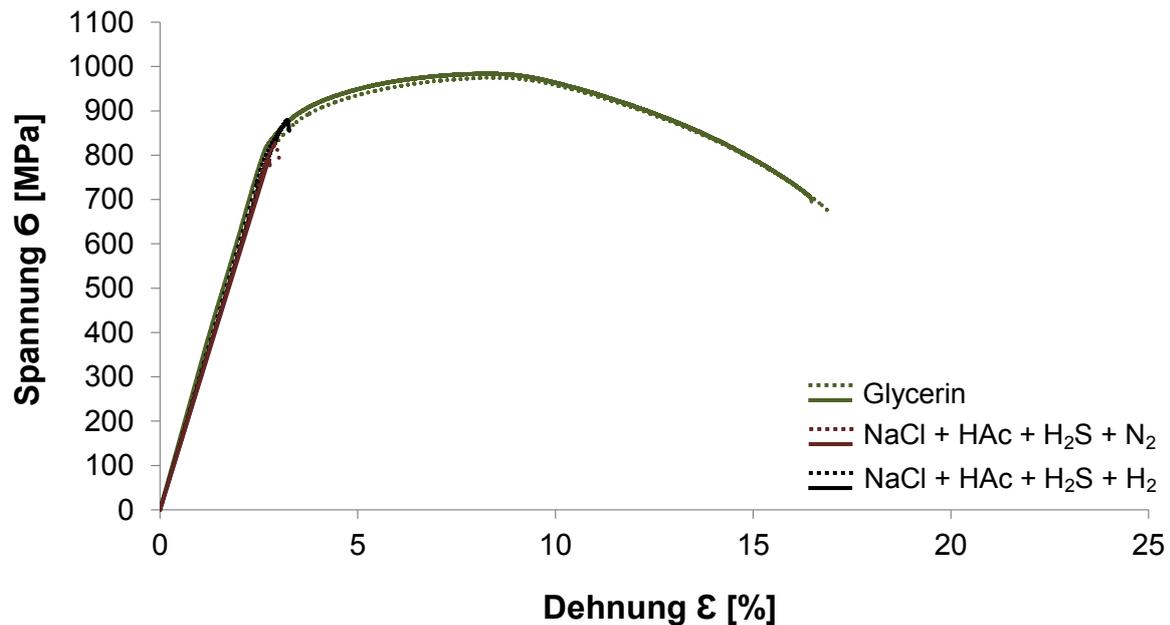


Abbildung 42: Spannungs-Dehnungs-Diagramm für den Werkstoff P110 in Glycerin und in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂, sowie in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% H₂, 1 bar, 25 °C

Abbildung 40 zeigt die Spannungs-Dehnungs-Kurven des Werkstoffs P110 in Glycerin (Vb 1) und in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 100 Vol.-% N₂ (Vb 5), sowie 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂ (Vb 6). In Anwesenheit des NaCl + HAc + N₂-haltigen Mediums kommt es zu einer deutlichen Abnahme der Bruchdehnungen. Im Vergleich zu den Tests in Glycerin weisen die Zugfestigkeiten und die Dehngrenzen keine signifikanten Unterschiede auf. Im Beisein von NaCl + HAc + H₂S + N₂ ist eine starke Verringerung der Duktilität ersichtlich. Der plastische Bereich wird gerade noch erreicht bis das Werkstoffversagen eintritt.

Die Ergebnisse der Messungen des Werkstoffs P110 in Glycerin (Vb 1) und in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 100 Vol.-% N₂ (Vb 6), sowie in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% H₂ (Vb 7) bei 1 bar sind in Abbildung 41 veranschaulicht. Im Vergleich zu den Tests in Glycerin und im NaCl + HAc + N₂-haltigen Medium, kommt es im H₂S + H₂-haltigen Medium zu einem vorzeitigen Bruch. Bis zum Materialversagen zeigt sich eine äußerst geringe plastische Verformung.

In Abbildung 42 werden die Unterschiede der Spannungs-Dehnungs-Graphen des Werkstoffs P110 in Glycerin (Vb 1) und in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂ (Vb 6), sowie in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% H₂ (Vb 7) bei 1 bar veranschaulicht. In beiden H₂S-haltigen Medien kommt es bereits im Bereich der Dehngrenze zum Werkstoffversagen. Die Bruchdehnungen im NaCl + HAc + H₂S + N₂-haltigen und im NaCl + HAc + H₂S + H₂-haltigen Medium weisen keine signifikanten Unterschiede auf. In Anwesenheit von molekularem Wasserstoff kommt es tendenziell zu einer geringfügig höheren Bruchdehnung als in Anwesenheit von Stickstoff.

4.2 Tests unter konstanter Last

Mit den Werkstoffen L80 und P110 wurde in den Medien 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% CO₂ (Vb 3) und 5 Gew.-% NaCl mit 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ (Vb 4) bei einem Druck von 1 bar und einer Temperatur von 25°C, jeweils 1 Durchläufer erzeugt. An den getesteten Stählen kam es unter einer konstanten Last von 100 % R_{p0.2} und innerhalb der maximalen Prüfdauer von 720 Stunden zu keinem Werkstoffversagen. Die Laufzeiten der in beiden Medien getesteten Werkstoffe L80 und P110 sind in Abbildung 43 veranschaulicht.

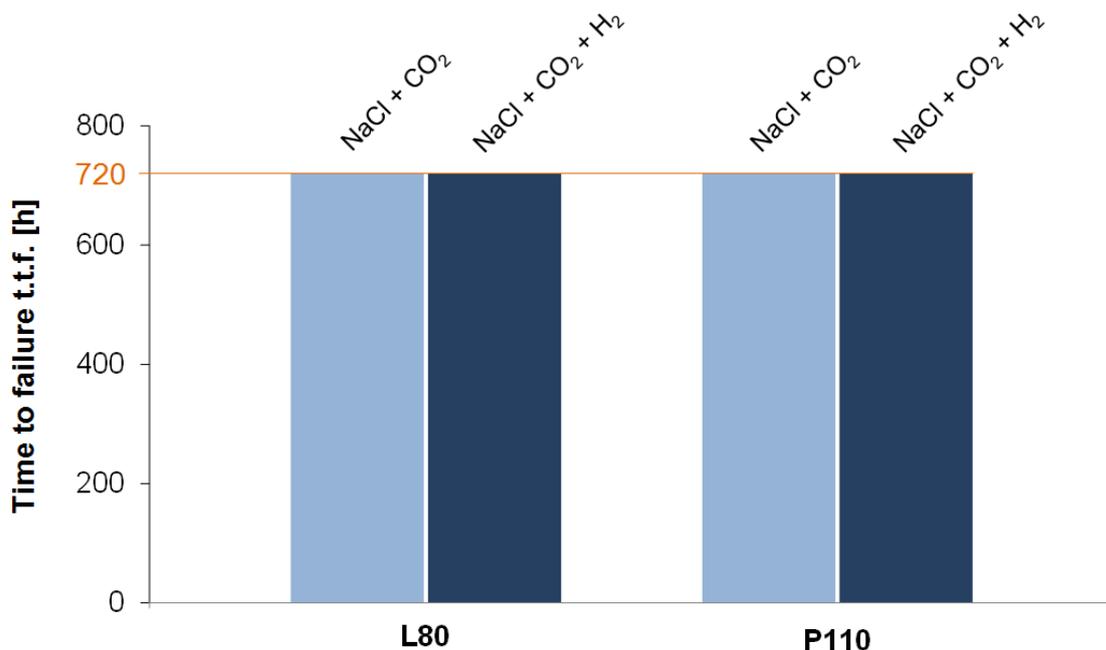


Abbildung 43: Darstellung der Laufzeit t.t.f. der CLT-Tests an den Werkstoffen L80 und P110, bei einer konstanten Last von 100 % R_{p0.2}, in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% CO₂ und in 5 Gew.-% NaCl mit 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂, 1 bar, 25 °C

4.3 Stereomikroskopie

Tabelle 4 zeigt die mit dem Stereomikroskop erstellten Bilder der Bruchflächen des Werkstoffs L80 unter allen Versuchsbedingungen, für 1 bar und 25 °C. Im inerten Medium (Vb 1) ist ersichtlich, dass es sich um einen, für Vergütungsstähle typischen, Fräserbruch handelt. Die stark ausgeprägte Brucheinschnürung und die radial zur Probenachse verlaufenden Scherlippen sind für diesen Bruchtyp charakteristisch [46].

Die drei nachstehenden Abbildungen in Tabelle 4 zeigen die in 5 Gew.-% NaCl + 100 Vol.-% N₂ (Vb 2), in 5 Gew.-% NaCl + 100 Vol.-% CO₂ (Vb 3), sowie jene in 5 Gew.-% NaCl + 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ (Vb 4) erzeugten Brüche. Unter der Einwirkung einer stickstoffgespülten chloridhaltigen Prüflösung (Vb 2) zeigen sich eine gewisse Brucheinschnürung und ein geringfügiger Korrosionsangriff. Am Bruchansatz sind axial verlaufende, ringförmige Vertiefungen ersichtlich, was auf fertigungsbedingte Drehriefen zurückzuführen ist. Wird die chloridhaltige Prüflösung anstatt mit 100 Vol.-% N₂ (Vb 2) mit 100 Vol.-% CO₂ (Vb 3) gespült, kommt es zu einer leichten Reduktion der Brucheinschnürung. Im nächsten Medium wurden die SSRTs erstmalig in einer wasserstoffgespülten Prüflösung durchgeführt (Vb 4). Die Einwirkung von 5 Gew.-% NaCl + 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ führt zu einer geringfügigen Reduktion der Brucheinschnürung und einer allgemein korrodierten Probenoberfläche. Die Brucheinschnürungen der in einer mit 100 Vol.-% CO₂-gespülten chloridhaltigen Prüflösung (Vb 3) und jene in einem 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂-gespülten chloridhaltigen Medium (Vb 4) getesteten Proben, weisen keine signifikanten Unterschiede auf.

In den nächsten drei Abbildungen der Tabelle 4 werden die in den Prüflösungen mit 5 Vol.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc erzeugten Brüche gegenübergestellt, wobei jeweils mit 100 Vol.-% N₂ (Vb 5), mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂ (Vb 6), sowie 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% H₂ (Vb 7) gespült wurde. In Anwesenheit von 5 Vol.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc (Vb 5) ist eine weniger grobe Bruchoberfläche, sowie eine gewisse Reduktion der Brucheinschnürung ersichtlich. Die Probenoberfläche ist allgemein angegriffen und mit einer Oxidschicht bedeckt. In Anwesenheit von 5 Vol.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc und 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂ (Vb 6), kommt es zu einem Sprödbbruch ohne erkennbare Brucheinschnürung. In der Prüflösung mit 5 Vol.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc +

7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% H₂ (Vb 7) kommt es ebenfalls zu einem spröden Bruch und einer stark reduzierten Brucheinschnürung. In beiden H₂S-haltigen Medien zeigen sich relativ fein strukturierte Bruchoberflächen, sowie verstärkte allgemeine Korrosionsangriffe unter der Bildung von Eisensulfid. Hinsichtlich der optischen und geometrischen Beschaffenheit der in den H₂S-haltigen Prüflösungen getesteten Zugproben, können keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden.

In Tabelle 5 sind die mit dem Stereomikroskop aufgenommenen Bruchflächen des Werkstoffs P110, unter allen Versuchsbedingungen, für 1 bar und 25 °C dargestellt. In Glycerin (Vb 1) ist ein Teller-Tassen-Bruch, sowie eine gewisse Brucheinschnürung ersichtlich, was auf ein eher duktileres Bruchverhalten hinweist.

Die nachfolgenden drei Abbildungen in Tabelle 5 zeigen die in 5 Gew.-% NaCl + 100 Vol.-% N₂ (Vb 2), jene in 5 Gew.-% NaCl + 100 Vol.-% CO₂ (Vb 3), sowie die in 5 Gew.-% NaCl + 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ (Vb 4) erzeugten Brüche. In 5 Gew.-% NaCl + 100 Vol.-% N₂ (Vb 2) kommt es zu einer leichten Reduktion der Brucheinschnürung und an der Probenoberfläche ist ein geringfügiger allgemeiner Korrosionsangriff ersichtlich. Im Vergleich zur chloridhaltigen Prüflösung, welche mit 100 Vol.-% N₂ gespült wurde (Vb 2), führt die Anwesenheit von 5 Gew.-% NaCl + 100 Vol.-% CO₂ (Vb 3) zu einer stärkeren Reduktion der Brucheinschnürung, sowie einem deutlicheren allgemeinen Korrosionsangriff. Im nächsten Prüfmedium kommt es zur Einwirkung von molekularem Wasserstoff. Dabei wird die chloridhaltige Prüflösung mit einem Gemisch aus 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ gespült (Vb 5). Diese Umgebungsbedingungen haben eine Reduktion der Bruchdehnung, eine abgeschrägte Bruchfläche, sowie zu einer korrodierten Probenoberfläche zur Folge. Trotz der makroskopisch unterschiedlichen Bruchverläufe, gibt es hinsichtlich der Materialversprödung keine signifikanten Unterschiede zwischen den in der, mit 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂-gespülten, Prüflösung (Vb 4) und jenen im 100 Vol.-% CO₂-gespülten Prüfmedium (Vb 3) getesteten Zugproben, da sich die erreichten Bruchdehnungen nicht signifikant voneinander unterscheiden (Abbildung 59). Dieser Sachverhalt wird in den REM-Aufnahmen der Bruchflächen ebenfalls deutlich (Abbildung 50 und 51).

In den folgenden drei Abbildungen der Tabelle 5 werden die, in den Prüflösungen mit 5 Vol.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc erzeugten, Brüche gezeigt, wobei der Elektrolyt jeweils mit 100 Vol.-% N₂ (Vb 5), mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂ (Vb 6) und 7 Vol.-% H₂S +

93 Vol.-% H₂ (Vb 7) gespült wurde. In der stickstoffgespülten Prüflösung mit 5 Vol.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc (Vb 5) ist eine relativ stark angegriffene Bruchfläche ersichtlich, welche einen radialen Riss aufweist. Weiters zeigt sich eine erhebliche Reduktion der Bruchdehnung, was auf die Anwesenheit der Essigsäure zurückzuführen ist. Wird anstatt mit 100 Vol.-% N₂ mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂ (Vb 6) gespült, kommt es zu einer massiven Reduktion der Brucheinschnürung. Die Bruchfläche ist relativ fein strukturiert und an der korrodierten Probenoberfläche ist eine eisensulfidhaltige Oxidschicht zu erkennen. Die nächste Abbildung in Tabelle 5 zeigt jene Zugprobe, welche in 5 Vol.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc + 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% H₂ (Vb 7) getestet wurde. Auch hier liegt eine sehr starke Reduktion der Brucheinschnürung, sowie eine mit Eisensulfid bedeckte Probenoberfläche vor. Das makroskopische Erscheinungsbild dieser Probe unterscheidet sich nicht signifikant von jener Zugprobe, welche in 5 Vol.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc + 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂ (Vb 6) geprüft wurde.

Tabelle 4: Darstellung der Bruchflächen des Werkstoffs L80 in Quer- und Längsrichtung, unter allen Versuchsbedingungen, bei 1 bar und 25 °C

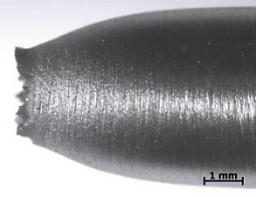
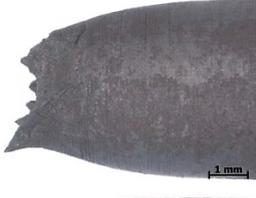
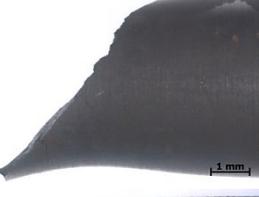
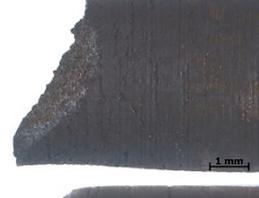
Vb [Nr.]	Medium	pH	Quer	Längs
1	Glycerin	-		
2	5 Gew.-% NaCl 100 Vol.-% N ₂	5,84		
3	5 Gew.-% NaCl 100 Vol.-% CO ₂	3,68		
4	5 Gew.-% NaCl, 17 Vol.-% CO ₂ 83 Vol.-% H ₂	4,19		
5	5 Gew.-% NaCl 0,5 Vol.-% HAc 100 Vol.-% N ₂	2,80		
6	5 Gew.-% NaCl 0,5 Vol.-% HAc 7 Vol.-% H ₂ S 93 Vol.-% N ₂	2,79		
7	5 Gew.-% NaCl 0,5 Vol.-% HAc 7 Vol.-% H ₂ S 93 Vol.-% H ₂	2,81		

Tabelle 5: Darstellung der Bruchflächen des Werkstoffs P110 in Quer- und Längsrichtung, unter allen Versuchsbedingungen, bei 1 bar und 25 °C

Vb [Nr.]	Medium	pH	Quer	Längs
1	Glycerin	-		
2	5 Gew.-% NaCl 100 Vol.-% N ₂	5,84		
3	5 Gew.-% NaCl 100 Vol.-% CO ₂	3,68		
4	5 Gew.-% NaCl, 17 Vol.-% CO ₂ 83 Vol.-% H ₂	4,19		
5	5 Gew.-% NaCl 0,5 Vol.-% HAc 100 Vol.-% N ₂	2,80		
6	5 Gew.-% NaCl 0,5 Vol.-% HAc 7 Vol.-% H ₂ S 93 Vol.-% N ₂	2,79		
7	5 Gew.-% NaCl 0,5 Vol.-% HAc 7 Vol.-% H ₂ S 93 Vol.-% H ₂	2,81		

4.4 REM-Untersuchungen

In den Abbildungen 44 bis 48 sind die mit dem REM aufgenommenen Bruchflächen des Werkstoffs L80 im inerten Medium (Vb 1) und in der chloridhaltigen Lösung, jeweils mit 100 Vol.-% CO₂ (Vb 3) oder mit 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ (Vb 4) als Spülgas, sowie in der Prüflösung mit 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc, jeweils mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂ (Vb 6) oder mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% H₂ (Vb 7) als Spülgas bei 1 bar und 25 °C dargestellt. Abbildung 44 zeigt den Bruch des Werkstoffs L80 in Glycerin (Vb 1), welcher einem, für Vergütungsstähle typischen, duktilen Fräserbruch entspricht [46]. In Detail I sind stark ausgeprägte Bruchwaben zu sehen, die ungefähr in der Mitte der Probe liegen und auf einen zähen Restgewaltbruch hinweisen.

In Abbildung 45 (a) ist die Bruchfläche des Werkstoffs L80 in 5 Gew.-% NaCl + 100 Vol.-% CO₂ (Vb 3) dargestellt. In diesem Medium kommt es zu einem transkristallinen Gleitbruch. Detail I zeigt einen möglichen, tendenziell spröden Bruchausgang, welcher sich ungefähr in einer 9 Uhr Position befindet. In Detail II, welches sich etwa auf der 2 Uhr Position befindet, ist ein duktiler Restgewaltbruch ersichtlich. Hier sind die Bruchwaben nicht mehr so stark ausgeprägt wie bei dem Bruch in reinem Glycerin (Vb 1). In Abbildung 46 ist der Bruch des Werkstoffs L80 in 5 Gew.-% NaCl + 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ (Vb 4) zu sehen. In diesem Medium kommt es ebenfalls zu einem transkristallinen Gleitbruch. Ein möglicher, tendenziell spröder Bruchausgang liegt ca. in einer 7 Uhr Position und ist in Detail I abgebildet. Im Zentrum der Bruchfläche ist ein duktiler Restgewaltbruch zu sehen, wobei schwach ausgeprägte Bruchwaben erkennbar sind (Detail II).

In Anwesenheit von 5 Vol.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc + 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂ (Vb 6) zeigt der Werkstoff L80 einen vorwiegend transkristallinen Bruchverlauf (Abbildung 47). Ein möglicher Bruchausgang befindet sich ungefähr auf einer 9 Uhr Position und ist in Detail I dargestellt. Am Restgewaltbruch in der Probenmitte (Detail II) kommt es zu einer gewissen Versprödung und Bruchwaben können nicht mehr eindeutig identifiziert werden. In Abbildung 48 wird die Bruchfläche des Werkstoffes L80 dargestellt, welcher in 5 Vol.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc + 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% H₂ (Vb 7) getestet wurde. In diesem Medium ist ein tendenziell transkristalliner Bruch zu erkennen. Ein möglicher Bruchausgang ist in Detail I dargestellt (11 Uhr Position). Am Restgewaltbruch (Detail II), welcher sich ungefähr in der Probenmitte befindet, ist eine

etwas porigere Struktur zu erkennen, jedoch unterscheidet sich diese zu jener am möglichen Bruchausgang nicht signifikant.

In den Abbildungen 49 bis 53 sind die mit dem REM aufgenommenen Bruchflächen des Werkstoffes P110 im inerten Medium (Vb 1) und in der chloridhaltigen Lösung jeweils mit 100 Vol.-% CO₂ (Vb 3) oder 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ (Vb 4) als Spülgas, sowie in der Prüflösung mit 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc, jeweils mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂ (Vb 6) oder mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% H₂ (Vb 7) als Spülgas bei 1 bar und 25 °C dargestellt. Abbildung 49 zeigt den Bruch des Werkstoffes P110 unter inerten Versuchsbedingungen (Vb 1). Dabei handelt es sich um einen zähen, transkristallinen Gewaltbruch, wobei im Bereich der Bruchflächenmitte relativ stark ausgeprägte Bruchwaben vorhanden sind (Detail I).

Der überwiegend transkristalline Bruch des Werkstoffes P110 in 5 Gew.-% NaCl + 100 Vol.-% CO₂ (Vb 3) wird in Abbildung 50 dargestellt. In Detail I ist ein möglicher Bruchausgang vergrößert dargestellt, welcher sich ungefähr auf der 1 Uhr Position befindet. Dieser Bereich ist relativ glatt strukturiert, wobei der Restbruch in der Bruchflächenmitte eher duktil ausgebildet ist (Detail II). In Abbildung 51 ist die Bruchfläche einer in 5 Gew.-% NaCl + 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ (Vb 4) getesteten Zugprobe dargestellt. Der Bruch verläuft vorwiegend transkristallin. Auf der 11 Uhr Position ist ein möglicher Bruchausgang eingezeichnet, welcher in Detail I vergrößert abgebildet ist. In diesem Bereich ist die Bruchoberfläche eher glatt beschaffen, während im Bereich der Bruchflächenmitte eine relativ raue und porige Struktur zu erkennen ist (Detail II). Dies weist auf einen eher duktilen Restbruch hin.

Abbildung 52 veranschaulicht die Bruchfläche einer in 5 Vol.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc + 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂ (Vb 6) geprüften P110-Zugprobe. Dieser Bruch verläuft vorwiegend transkristallin. Ein möglicher Bruchausgang liegt auf der 7 Uhr Position und Detail I zeigt eine vergrößerte Darstellung davon. Dieser Bereich ist tendenziell etwas glatter strukturiert als die Oberfläche im Zentrum der Bruchfläche. Der Restbruch, welcher in Detail II gezeigt wird, ist eher feinporig und weist fast keine duktilen Anteile auf. Die Bruchfläche der in 5 Vol.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc + 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% H₂ (Vb 7) gebrochenen Zugprobe des Werkstoffes P110 ist in Abbildung 53 dargestellt. Hier kann ein hauptsächlich transkristalliner Bruchverlauf identifiziert werden. Auf der 11 Uhr Position ist ein potentieller Bruchausgang eingezeichnet (Detail I). An diesem eher glatt strukturierten Oberflächenbereich zeigen

sich Anteile von fein verteilten Carbiden. Der Restbruch, welcher sich im Bereich der Bruchflächenmitte befindet, weist eine geringfügig gröbere Struktur auf, als der Bereich des potentiellen Bruchausgangs.

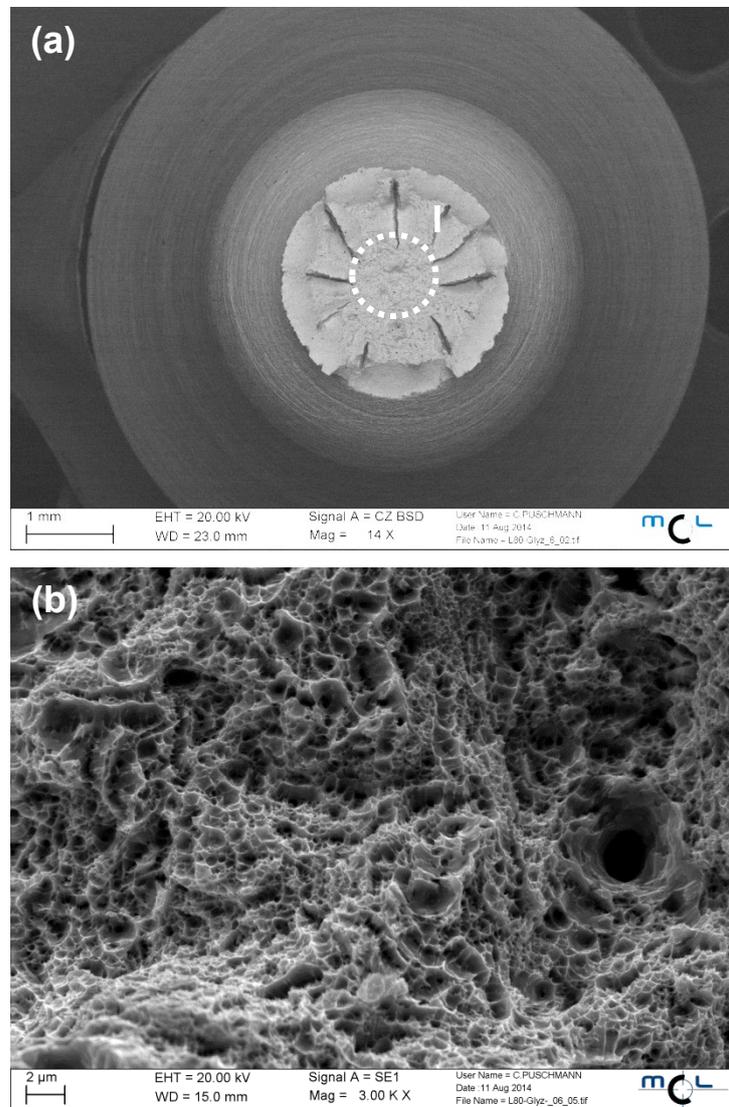


Abbildung 44: Darstellung der Bruchfläche des Werkstoffs L80 in Glycerin, 1 bar, 25 °C, (a) Übersicht, (b) Detail I

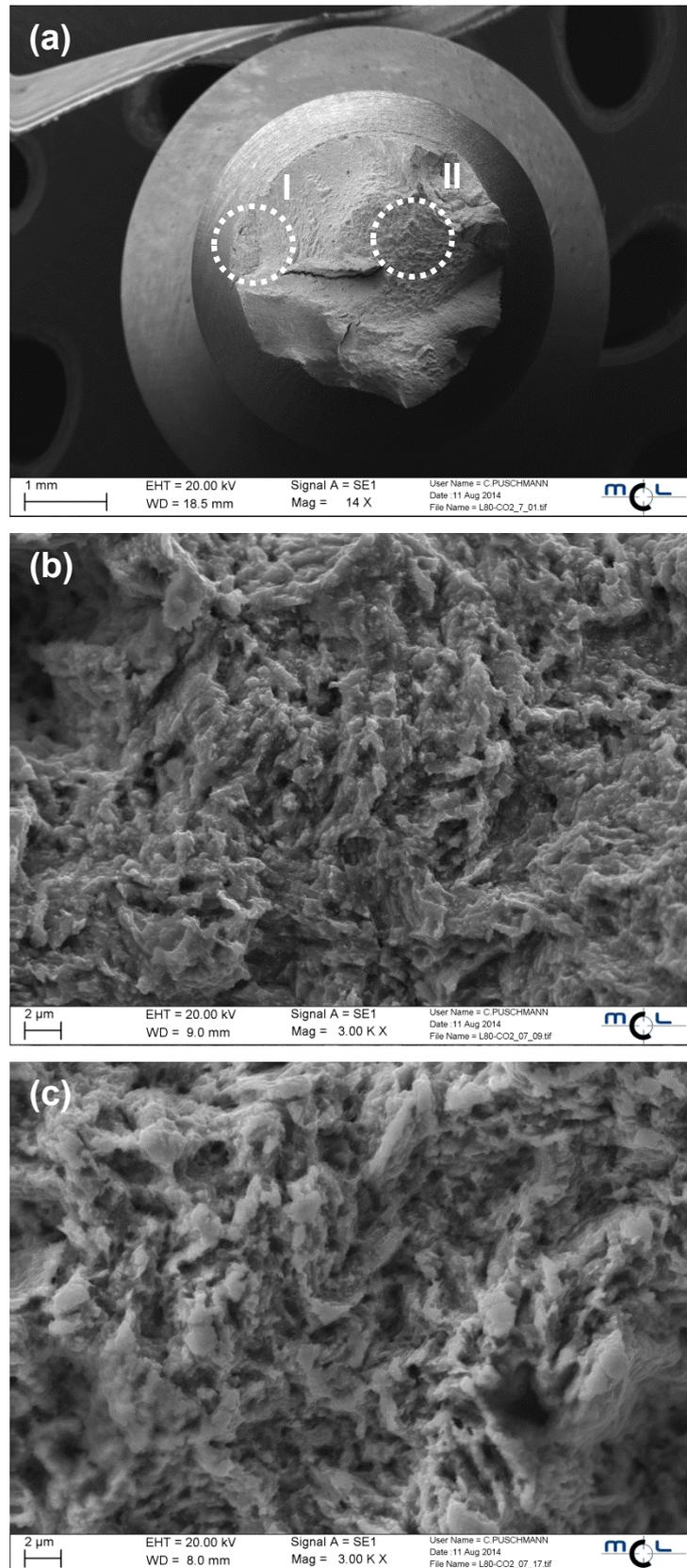


Abbildung 45: Darstellung der Bruchfläche des Werkstoffs L80 in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% CO₂, 1 bar, 25 °C, (a) Übersicht, (b) Detail I, (c) Detail II

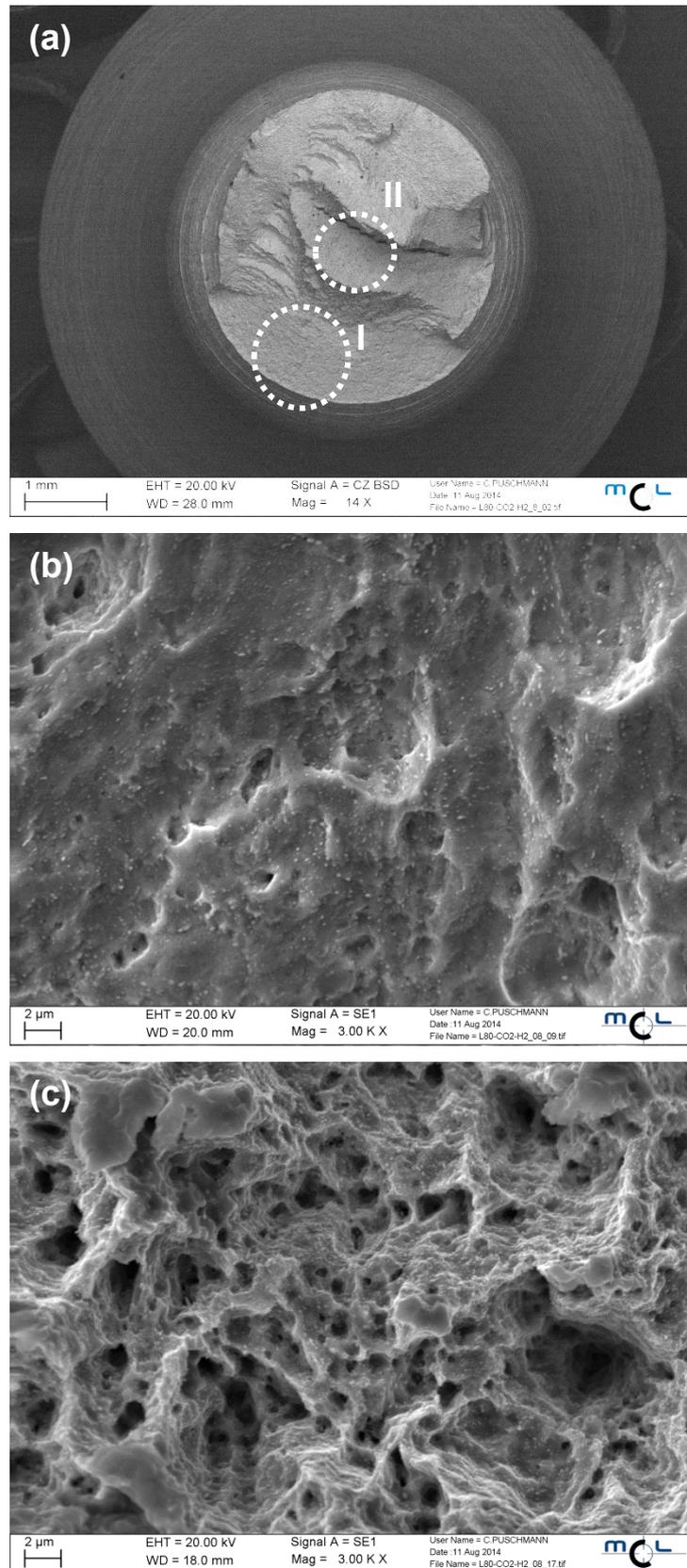


Abbildung 46: Darstellung der Bruchfläche des Werkstoffs L80 in 5 Gew.-% NaCl mit 17 Vol.-% CO₂ und 83 Vol.-% H₂, 1 bar, 25 °C, (a) Übersicht, (b) Detail I, (c) Detail II

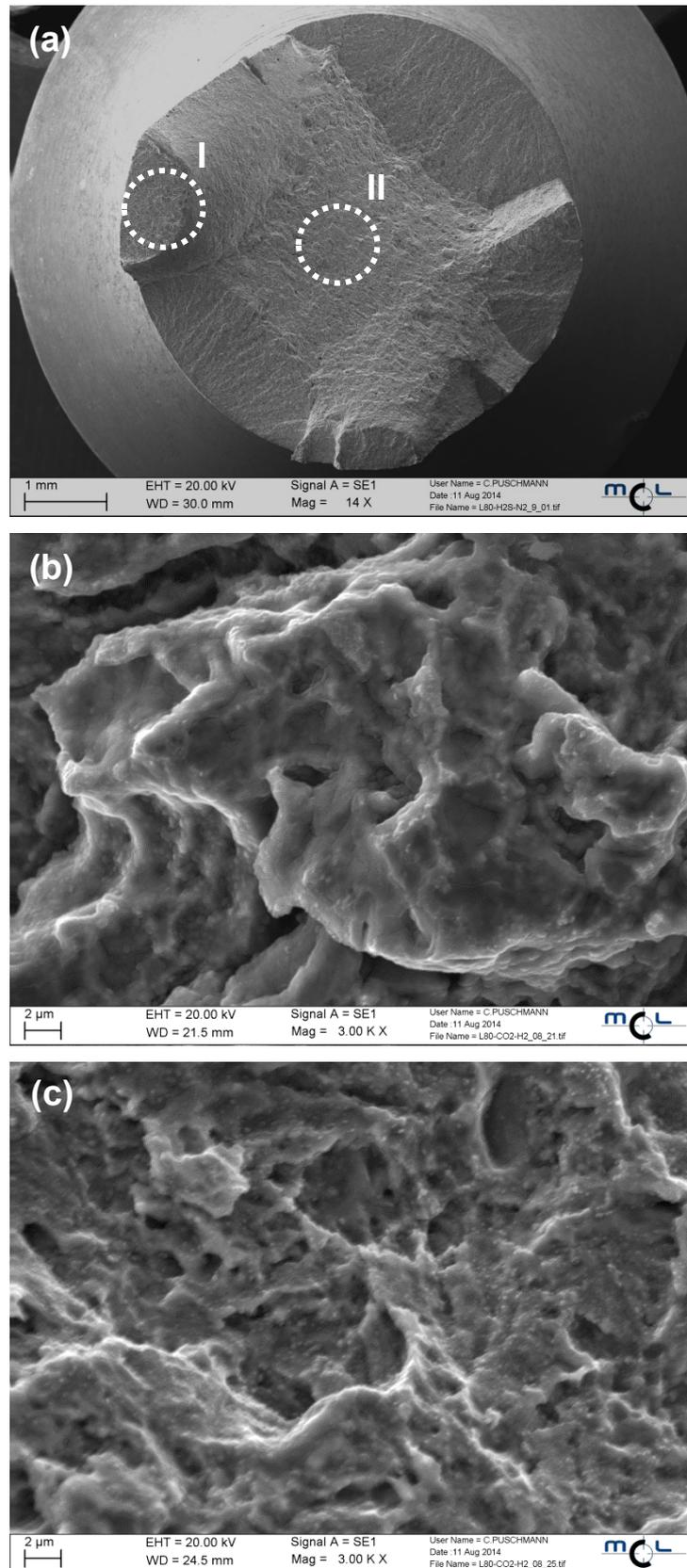


Abbildung 47: Darstellung der Bruchfläche des Werkstoffs L80 in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAC mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂, 1 bar, 25 °C, (a) Übersicht, (b) Detail I, (c) Detail II

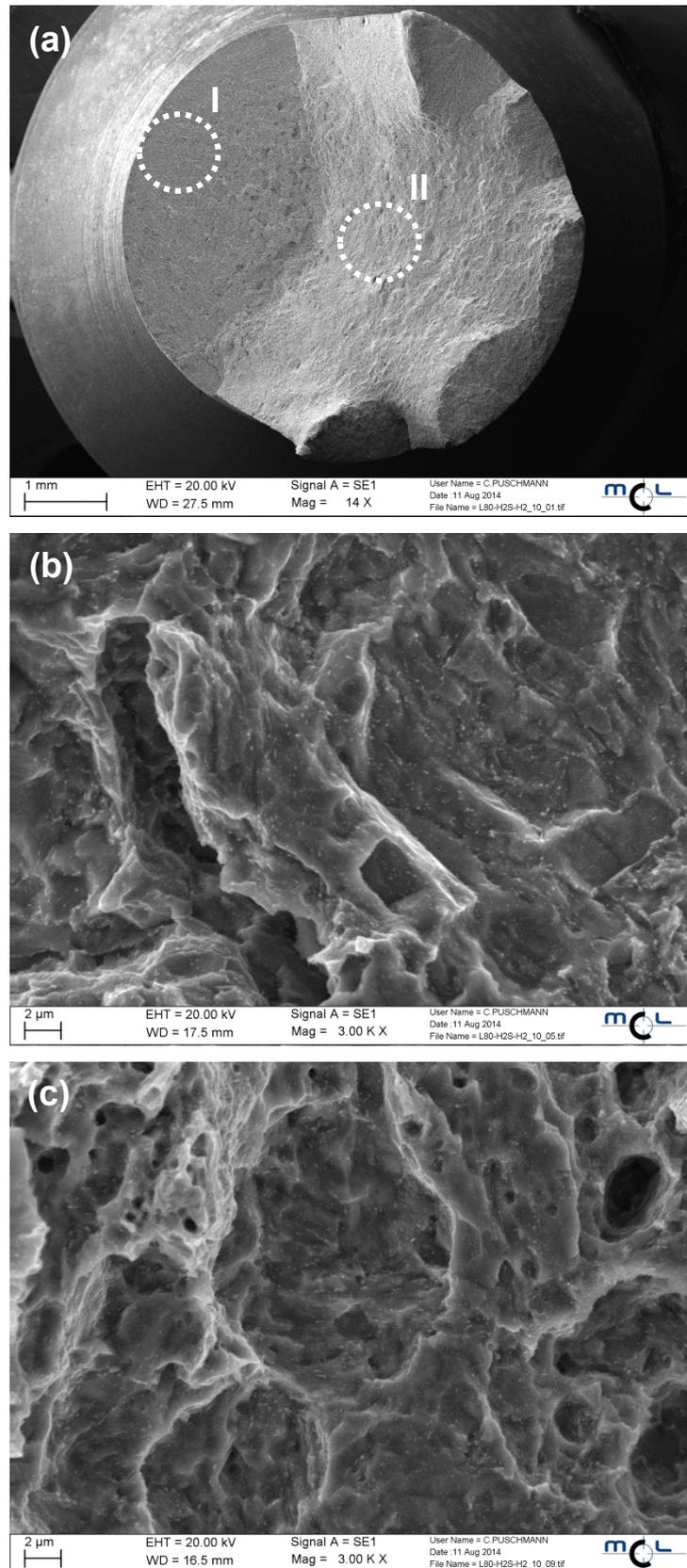


Abbildung 48: Darstellung der Bruchfläche des Werkstoffs L80 in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAC mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% H₂, 1 bar, 25 °C, (a) Übersicht, (b) Detail I, (c) Detail II

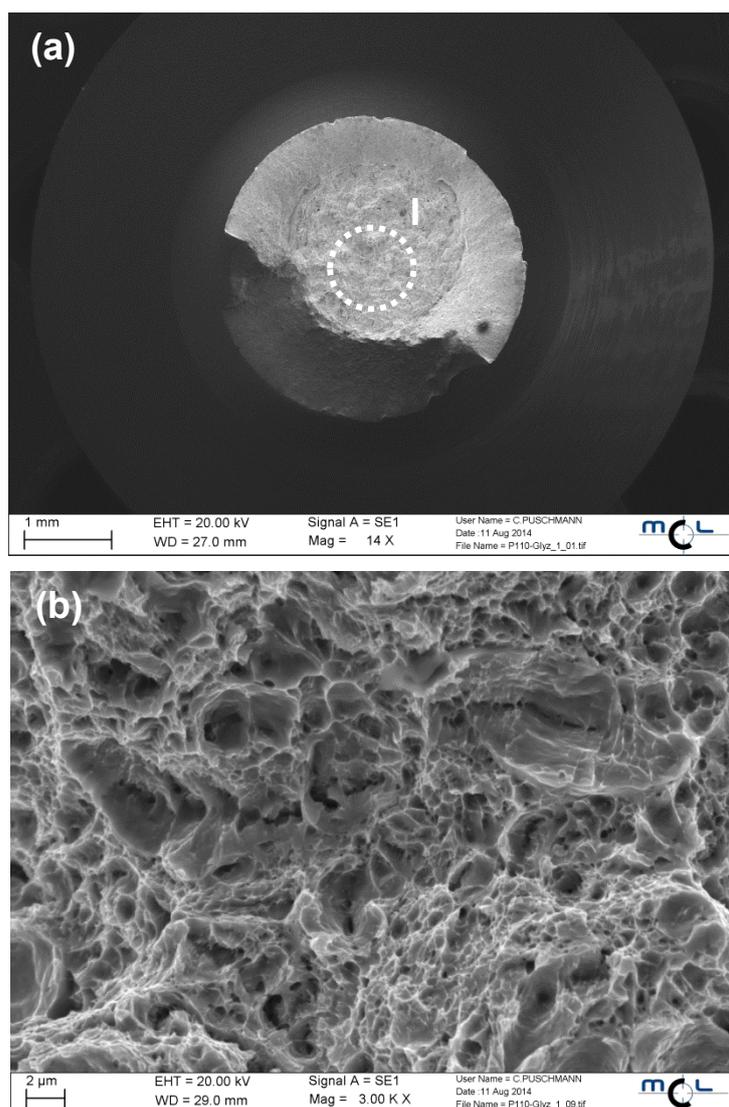


Abbildung 49: Darstellung der Bruchfläche des Werkstoffs P110 in Glycerin, 1 bar, 25 °C, (a) Übersicht, (b) Detail I

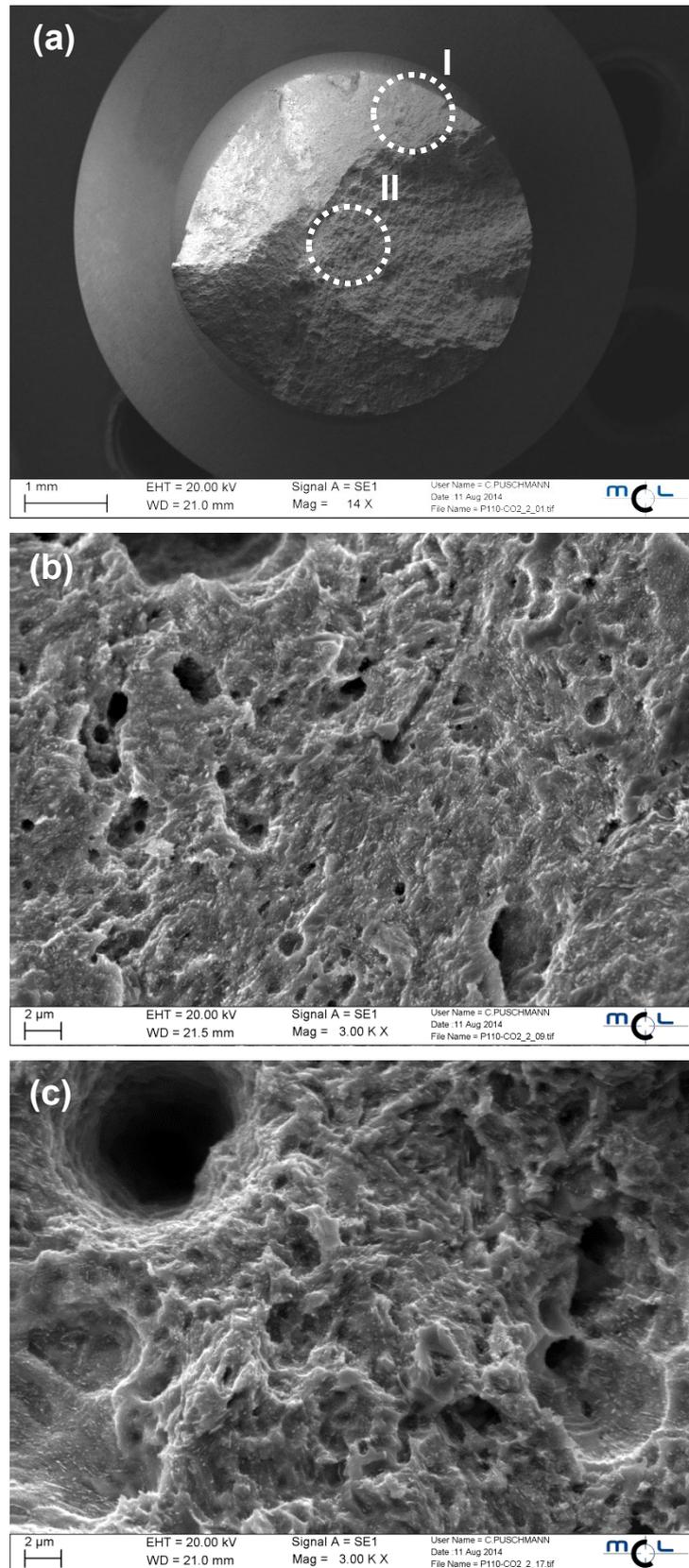


Abbildung 50: Darstellung der Bruchfläche des Werkstoffs P110 in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% CO₂, 1 bar, 25 °C, (a) Übersicht, (b) Detail I, (c) Detail II

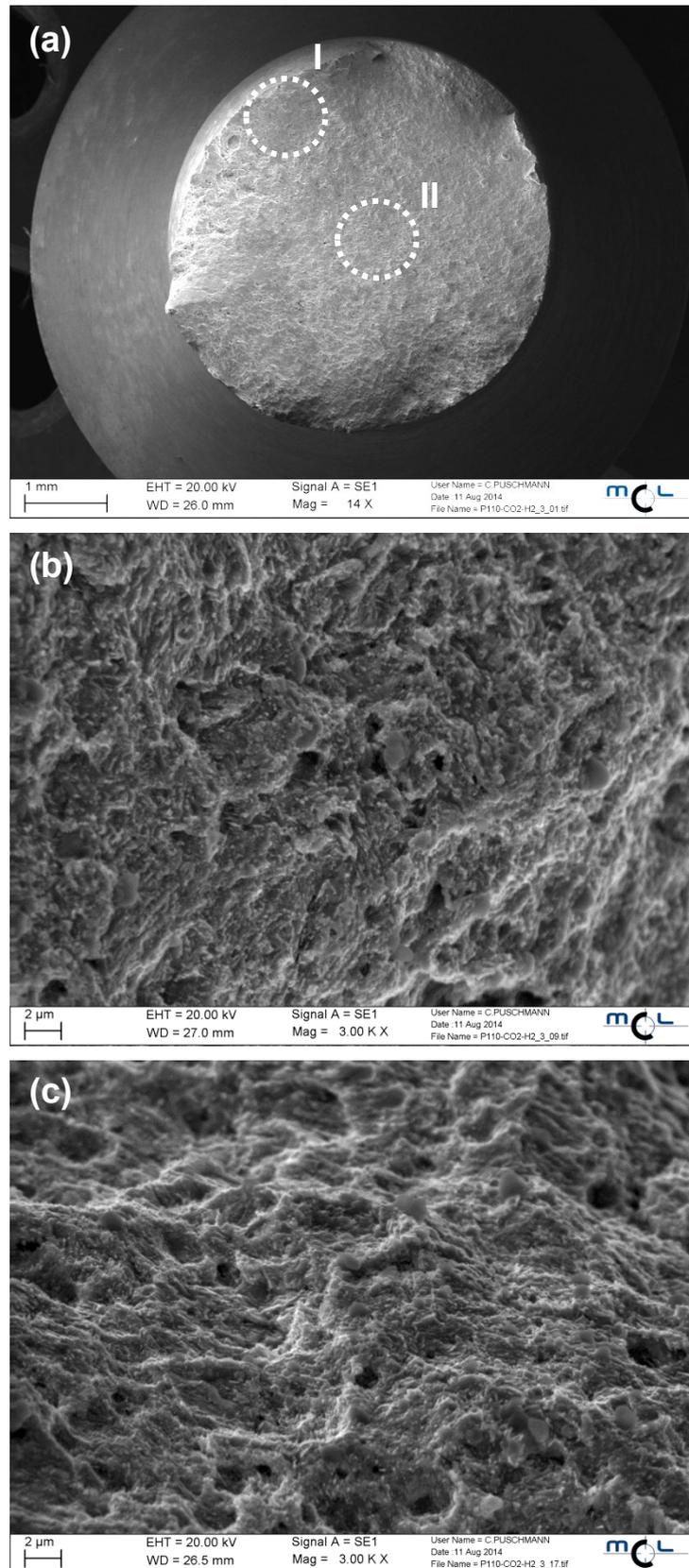


Abbildung 51: Darstellung der Bruchfläche des Werkstoffs P110 in 5 Gew.-% NaCl mit 17 Vol.-% CO₂,+ 83 Vol.-% H₂, 1 bar, 25 °C, (a) Übersicht, (b) Detail I, (c) Detail II

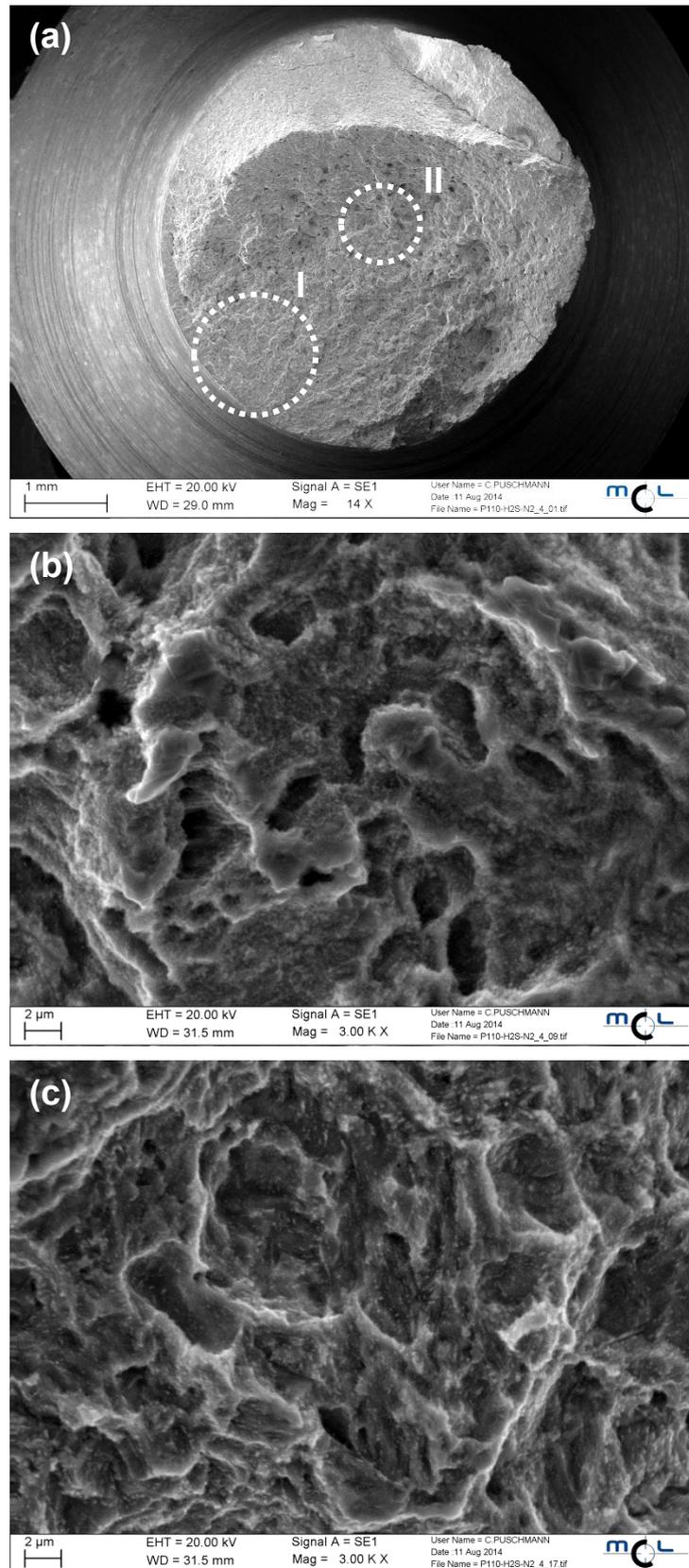


Abbildung 52: Darstellung der Bruchfläche des Werkstoffs P110 in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂, 1 bar, 25 °C, (a) Übersicht, (b) Detail I, (c) Detail II

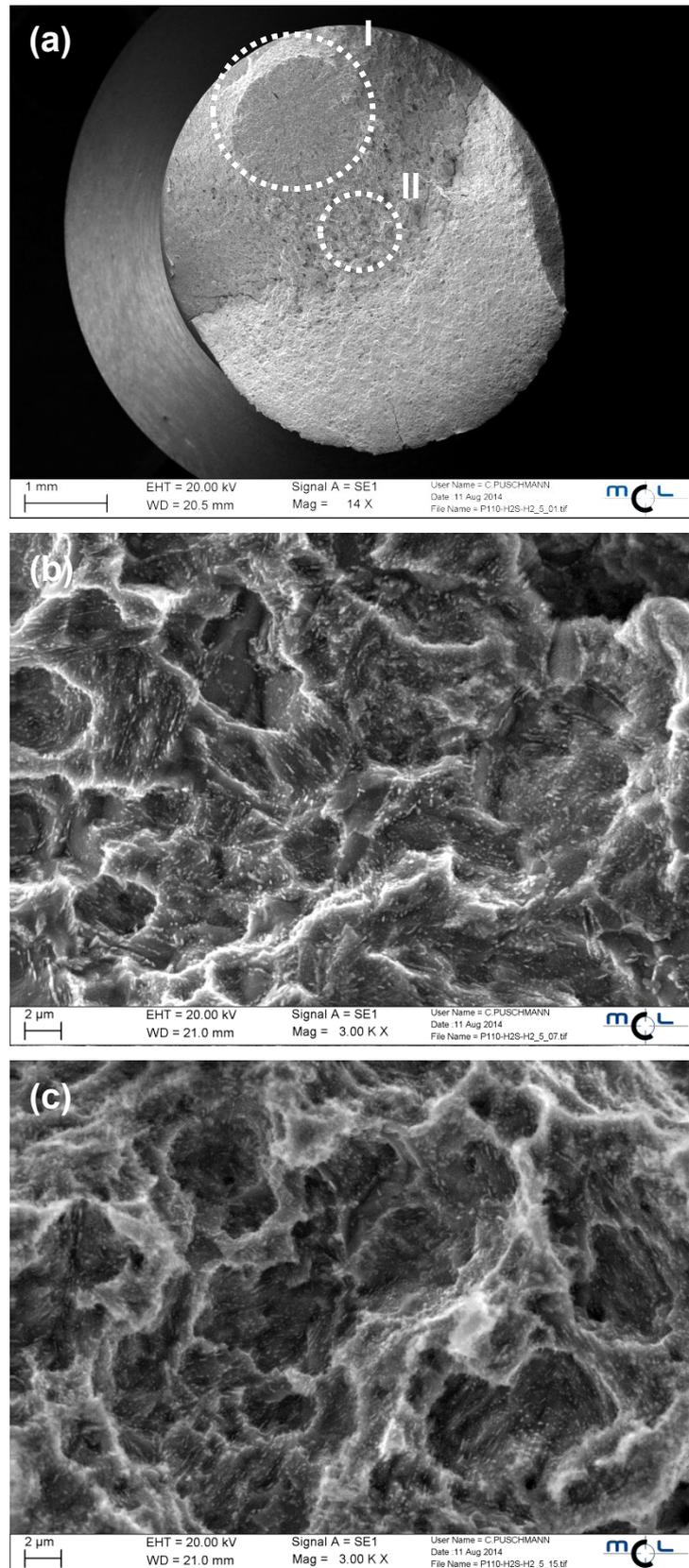


Abbildung 53: Darstellung der Bruchfläche des Werkstoffs P110 in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% H₂, 1 bar, 25 °C, (a) Übersicht, (b) Detail I, (c) Detail II

4.5 Auslagerungstests

Die Ergebnisse der Auslagerungstests sind in den Abbildungen 54 bis 57 veranschaulicht. In diesen Diagrammen sind jeweils die Mittelwerte der 3 Parallelmessungen als eingefärbte Balken und die Standardabweichungen als orangefarbene Streubalken dargestellt.

In Abbildung 54 wird der Wasserstoffgehalt des Werkstoffs L80 im Anlieferungszustand, mit der Wasserstoffkonzentration nach 72 h in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% CO₂ (Vb 3), in 5 Gew.-% NaCl mit 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ (Vb 4), in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 100 Vol.-% N₂ (Vb 5), in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂ (Vb 6), sowie in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% H₂ (Vb 7), bei 1 bar und 25 °C gegenübergestellt. Der Wasserstoffgehalt im Anlieferungszustand beträgt weniger als 0,5 ppm. In den Medien ohne H₂S, kommt es zu keiner signifikanten H-Absorption. Die Exposition in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂ (Vb 6) führt zu einem Wasserstoffgehalt von etwa 3 ppm. Auch in Anwesenheit von 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% H₂ (Vb 7) kommt es zu einer signifikanten Erhöhung der Wasserstoffkonzentration.

Der Wasserstoffgehalt des Werkstoffs P110 im Anlieferungszustand, sowie jene H-Konzentrationen nach der Auslagerung für 72 h in in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% CO₂ (Vb 3), in 5 Gew.-% NaCl mit 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ (Vb 4), in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 100 Vol.-% N₂ (Vb 5), in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂ (Vb 6), sowie in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% H₂ (Vb 7) bei 1 bar und 25°C werden in Abbildung 55 veranschaulicht. Die Gehalte der Proben welche in den Medien ohne Schwefelwasserstoff ausgelagert wurden, unterscheiden sich nicht signifikant von der Konzentration im Anlieferungszustand des Werkstoffs und betragen weniger als 0,5 ppm. In 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂ (Vb 6) kommt es zu einer signifikanten Wasserstoffabsorption und der mittlere Gehalt beträgt etwa 3,5 ppm. Werden die Proben in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% H₂ (Vb 7) exponiert, erhöht sich die H-Konzentration ebenfalls signifikant.

Abbildung 56 zeigt den vom Werkstoff L80 in 5 Gew.-% NaCl mit 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ bei 1 bar und 25 °C, nach 24, 72 und 168 h absorbierten Wasserstoffanteil im Vergleich zum Wasserstoffgehalt des Materials im Ausgangszustand. Innerhalb der jeweiligen Versuchsintervalle kommt es zu keiner signifikanten H-Absorption.

In Abbildung 57 wird der vom Werkstoff P110 in 5 Gew.-% NaCl mit 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ bei 1 bar und 25 °C, nach 24, 72 und 168 h absorbierte Wasserstoffanteil, jenen H-Konzentrationen im Ausgangszustand des untersuchten Materials gegenübergestellt. Auch hier kommt es innerhalb der Versuchsintervalle zu keiner signifikanten Erhöhung der H-Konzentration im Werkstoff.

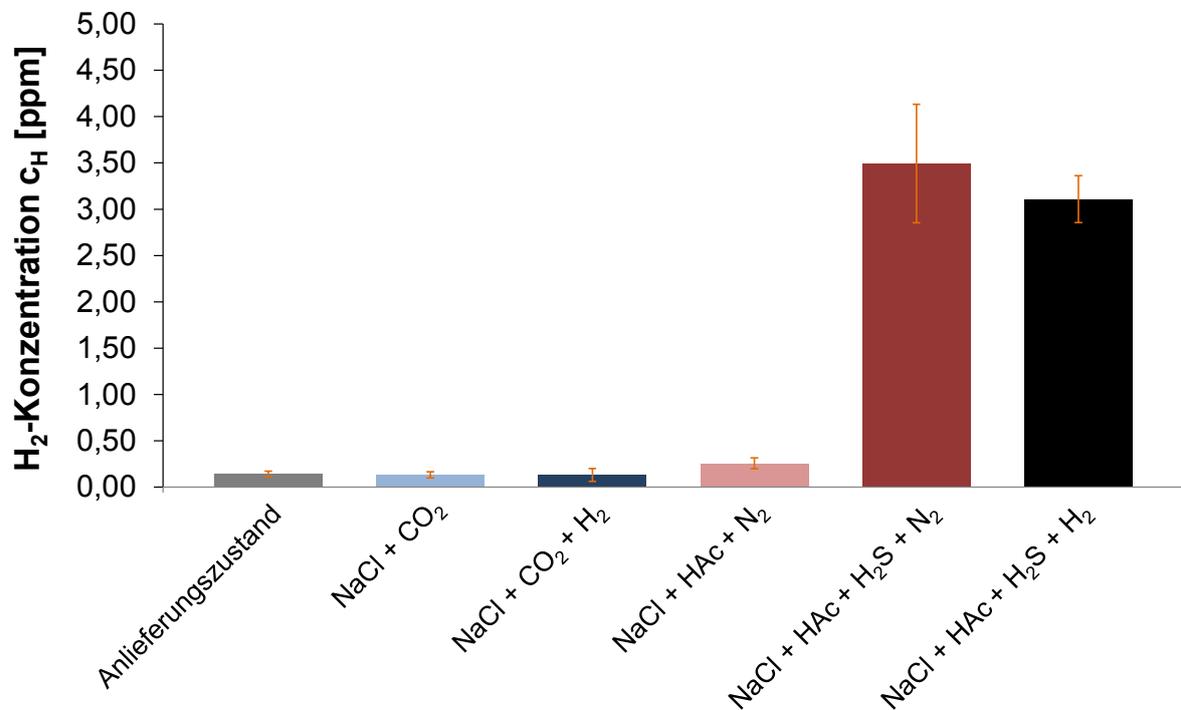


Abbildung 54: Wasserstoffkonzentration des Werkstoffs L80 im Anlieferungszustand, sowie nach Exposition für 72 h in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% CO₂ (Vb 3), in 5 Gew.-% NaCl mit 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ (Vb 4), in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAC mit 100 Vol.-% N₂ (Vb 5), in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAC mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂ (Vb 6), sowie in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAC mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% H₂ (Vb 7), bei 1 bar und 25 °C

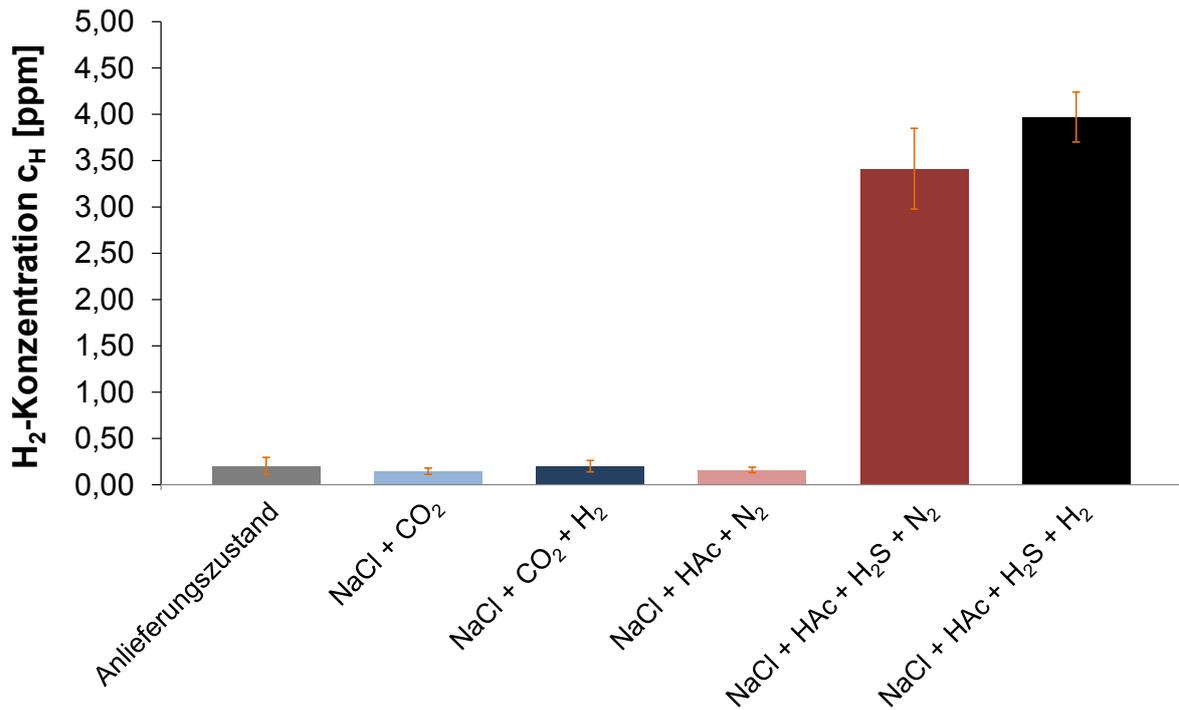


Abbildung 55: Wasserstoffkonzentration des Werkstoffs P110 im Anlieferungszustand, sowie nach Exposition für 72 h in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% CO₂ (Vb 3), in 5 Gew.-% NaCl mit 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ (Vb 4), in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAC mit 100 Vol.-% N₂ (Vb 5), in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAC mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂ (Vb 6), sowie in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAC mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% H₂ (Vb 7), bei 1 bar und 25 °C

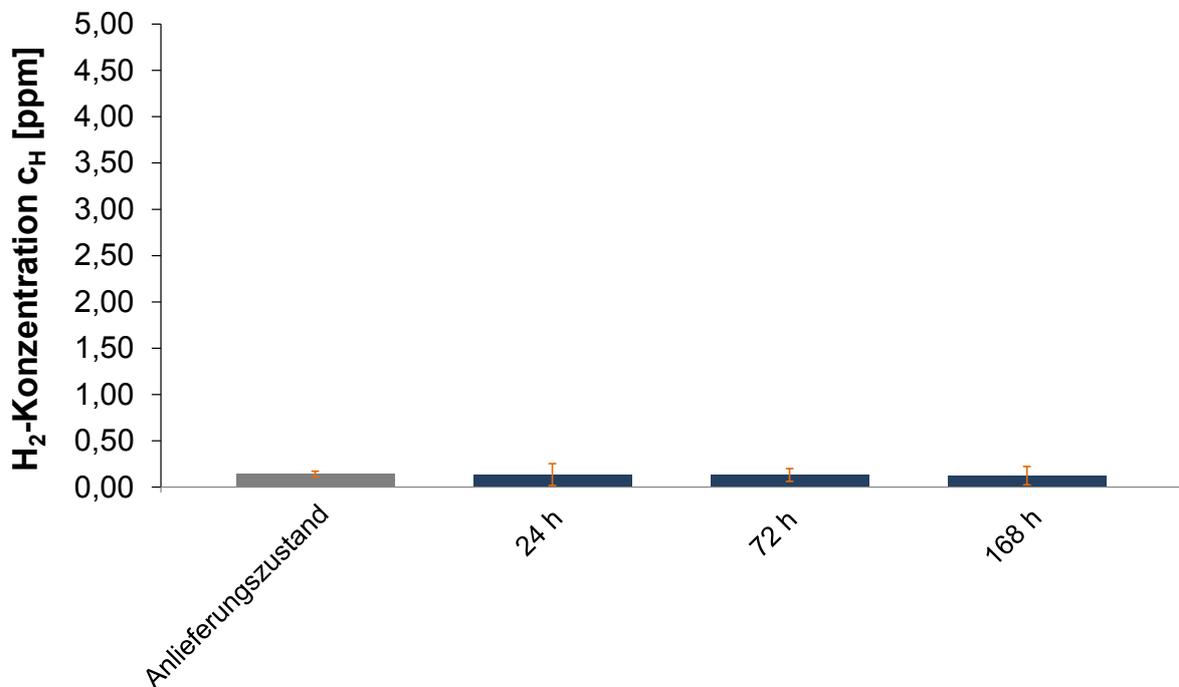


Abbildung 56: Wasserstoffkonzentration des Werkstoffs L80 im Ausgangszustand, sowie nach Exposition für 24, 72 und 168 h in 5 Gew.-% NaCl mit 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ bei 1 bar und 25 °C

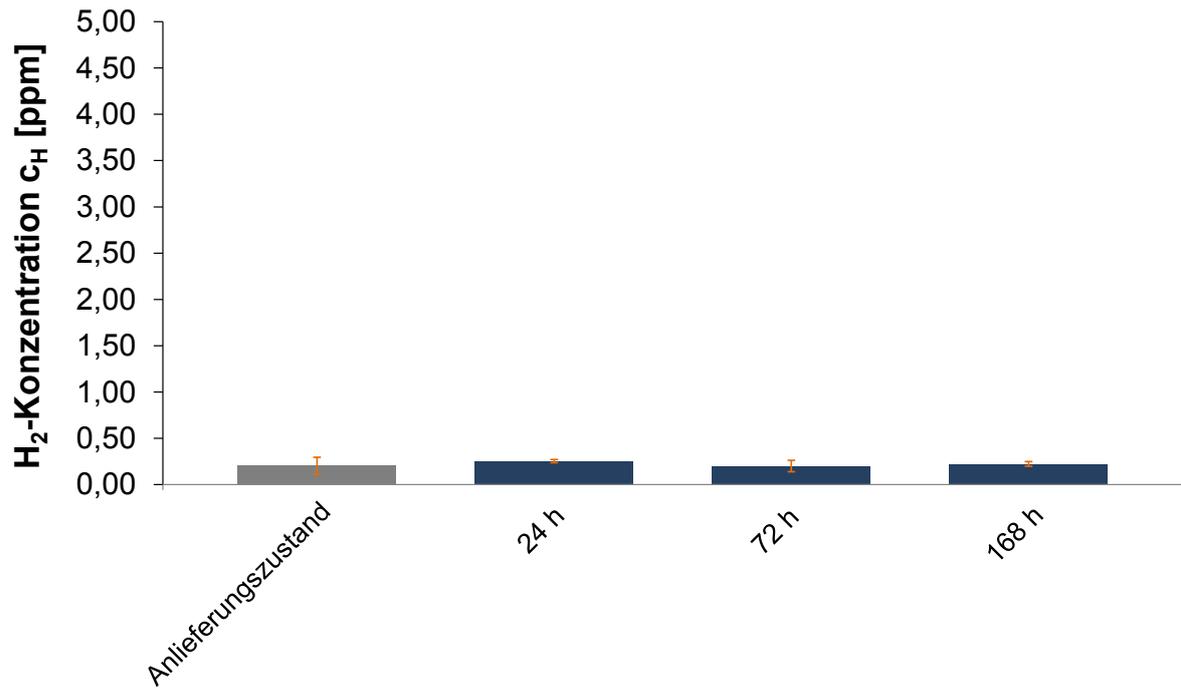


Abbildung 57: Wasserstoffkonzentration des Werkstoffs P110 im Ausgangszustand, sowie nach Exposition für 24, 72 und 168 h in 5 Gew.-% NaCl mit 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ bei 1 bar und 25 °C

5. Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Langsamzugversuche, der Tests unter konstanter Last, der stereo- und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen, sowie jene der Auslagerungstests ausgewertet, diskutiert und die jeweiligen Zusammenhänge näher erläutert.

5.1 Langsamzugversuche

Die Reproduzierbarkeit von einzelnen Messungen ist von einer konstanten Versuchsdurchführung abhängig, doch auch bei größter Sorgfalt können geringfügige Abweichungen auftreten, die zusammen mit anderen Einflüssen, wie etwa Schwankungen der Materialeigenschaften und der Probenfertigung, die Reproduzierbarkeit beeinflussen. Die Standardabweichungen S_{ε} der Bruchdehnungen waren bei allen Spannungs-Dehnungs-Kurven kleiner als 1 %, wodurch eine ausreichende Übereinstimmung der jeweiligen Parallelmessungen gegeben war. Trotz der geringen Anzahl an Parallelversuchen ist die Wiederholbarkeit der SSRTs daher als relativ gut einzustufen.

Die arithmetischen Mittelwerte der bei den Parallelversuchen gemessenen Bruchdehnungen ε_{MW} , die Standardabweichungen S_{MW} , sowie die bei 1 bar im jeweiligen Elektrolyt gemessenen pH-Werte, sind in Tabelle 6 und 7 zusammengefasst. Zusätzlich sind die für jede Versuchsbedingung (V_b) berechneten Anfälligkeitsindizes AI eingetragen, welche nach Gleichung 26 berechnet wurden. Der Anfälligkeitsindex AI gibt an, um welchen relativen Prozentsatz die jeweiligen Bruchdehnungsmittelwerte $\varepsilon_{MW, V_{bn}(p)}$, vom Mittelwert der Bruchdehnungen unter inerten Bedingungen $\varepsilon_{MW, V_{b1}(p)}$ beim jeweiligen Druckniveau abweichen. Die Zahl n steht dabei für die entsprechenden Versuchsbedingungen (V_b 1 bis 7) und die Zahl p für das jeweilige Druckniveau (1 bzw. 12 bar). Da sich der Anfälligkeitsindex immer auf die SSRTs in Glycerin bezieht, ist er für V_b 1 gleich Null. Je größer die Abnahme der Bruchdehnung unter den aggressiven Bedingungen ist, desto größer ist der jeweilige Wert für AI.

$$AI = 100 - \frac{100}{\varepsilon_{MW, V_{b1}(p)}} \times \varepsilon_{MW, V_{bn}(p)} \quad (26)$$

Tabelle 6: Darstellung der gemittelten Bruchdehnungen ϵ_{MW} , der Standardabweichungen S_{MW} , der dazugehörigen Anfälligkeitsindizes AI, sowie der gemessenen pH-Werte für den Werkstoff L80, unter allen Versuchsbedingungen, jeweils bei 25 °C

Vb [Nr.]	Medium	1 bar			12 bar		
		pH	$\epsilon_{MW} \pm S_{MW}$ [%]	AI [%]	pH	$\epsilon_{MW} \pm S_{MW}$ [%]	AI [%]
1	Glycerin,* 100 Vol.-% N ₂	-	20,8 ± 0,08	0	-	20,1 ± 0,33	0
2	5 Gew.-% NaCl, 100 Vol.-% N ₂	5,84	20,1 ± 0,42	3,18	N.g.	20,7 ± 0,62	- 2,89
3	5 Gew.-% NaCl, 100 Vol.-% CO ₂	3,68	19,9 ± 0,18	4,33	N.g.	16,9 ± 0,10	15,9
4	5 Gew.-% NaCl, 17 Vol.-% CO ₂ , 83 Vol.-% H ₂	4,19	19,1 ± 0,25	8,21	N.g.	18,9 ± 0,41	5,58
5	5 Gew.-% NaCl, 0,5 Vol.-% HAc, 100 Vol.-% N ₂	2,80	19,4 ± 0,11	6,79	N.g.	N.g.	N.g.
6	5 Gew.-% NaCl, 0,5 Vol.-% HAc, 7 Vol.-% H ₂ S, 93 Vol.-% N ₂	2,79	3,07 ± 0,20	85,2	N.g.	N.g.	N.g.
7	5 Gew.-% NaCl, 0,5 Vol.-% HAc, 7 Vol.-% H ₂ S, 93 Vol.-% H ₂	2,81	3,12 ± 0,13	84,9	N.g.	N.g.	N.g.

N.g....Nicht gemessen

*.....SSRTs bei 1 bar: Wirkung des Umgebungsdrucks, keine Spülung mit 100 Vol.-% N₂

Tabelle 7: Darstellung der gemittelten Bruchdehnungen ϵ_{MW} , der Standardabweichungen S_{MW} , der dazugehörigen Anfälligkeitsindizes AI, sowie der gemessenen pH-Werte für den Werkstoff P110 unter allen Versuchsbedingungen, jeweils bei 25 °C

Vb [Nr.]	Medium	1 bar			12 bar		
		pH	$\epsilon_{MW} \pm S_{MW}$ [%]	AI [%]	pH	$\epsilon_{MW} \pm S_{MW}$ [%]	AI [%]
1	Glycerin, 100 Vol.-% N ₂	-	14,4 ± 0,21	0	N.g.	14,0 ± 0,08	0
2	5 Gew.-% NaCl, 100 Vol.-% N ₂	5,84	13,1 ± 0,05	9,42	N.g.	11,7 ± 0,04	16,9
3	5 Gew.-% NaCl, 100 Vol.-% CO ₂	3,68	9,42 ± 0,04	34,8	N.g.	8,83 ± 0,14	37,1
4	5 Gew.-% NaCl, 17 Vol.-% CO ₂ , 83 Vol.-% H ₂	4,19	8,86 ± 0,48	38,7	N.g.	8,83 ± 0,22	37,1
5	5 Gew.-% NaCl, 0,5 Vol.-% HAc, 100 Vol.-% N ₂	2,80	7,95 ± 0,40	45,0	N.g.	N.g.	N.g.
6	5 Gew.-% NaCl, 0,5 Vol.-% HAc, 7 Vol.-% H ₂ S, 93 Vol.-% N ₂	2,79	0,24 ± 0,01	98,3	N.g.	N.g.	N.g.
7	5 Gew.-% NaCl, 0,5 Vol.-% HAc, 7 Vol.-% H ₂ S, 93 Vol.-% H ₂	2,81	0,28 ± 0,06	98,1	N.g.	N.g.	N.g.

N.g....Nicht gemessen

* SSRTs bei 1 bar: Wirkung des Umgebungsdrucks, keine Spülung mit 100 Vol.-% N₂

In Abbildung 58 sind die arithmetischen Mittelwerte der Bruchdehnungen und die dazugehörigen Standardabweichungen des Werkstoffs L80 in allen untersuchten Medien bei 1 und bei 12 bar gegenübergestellt. Im Vergleich zu den Tests in Glycerin (Vb 1) hat die chloridhaltige Lösung bei einem Druck von 1 bar, sowie bei 12 bar 100 Vol.-% N₂ (Vb 2), keinen signifikanten Einfluss auf die Zähigkeit des Werkstoffs.

Die Anwesenheit von 100 Vol.-% CO₂ (Vb 3) mit $p_{\text{CO}_2} = 1$ bar führt zu keiner signifikanten Reduktion der Bruchdehnung. Die Tests bei 100 Vol.-% CO₂ (Vb 3) und $p_{\text{CO}_2} = 12$ bar zeigen, dass es im Vergleich zu den Tests in Glycerin (Vb 1) und jenen in 5 Gew.-% NaCl + 100 Vol.-% N₂ (Vb 2) zu einer geringfügigen Versprödung kommt, was auf die erhöhte CO₂-Konzentration im Elektrolyt zurückzuführen ist. In Vb 4 wird dem Elektrolyt erstmals molekularer Wasserstoff und Kohlendioxid gemeinsam zugeführt. Der Vergleich der Tests im chloridhaltigen Medium mit 100 Vol. % CO₂ (Vb 3), sowie 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ (Vb 4), jeweils bei einem Druck von 1 bar, zeigt, dass die Bruchdehnung in Anwesenheit von H₂ nicht signifikant kleiner ist als in reinem CO₂. Die Aufnahme von Wasserstoff aus der Gasphase ist auszuschließen, da die thermodynamischen und chemischen Bedingungen für diesen Reaktionspfad zu mild sind [2, 26]. Bei einem Gesamtdruck von 12 bar beträgt das Partialdruckverhältnis $p_{\text{H}_2} : p_{\text{CO}_2} = 10 : 2$. Die Aggressivität des Mediums wird primär durch den erhöhten CO₂-Partialdruck verstärkt, jedoch ist der Bruchdehnungsunterschied zu den Tests bei 1 bar nicht signifikant. Die beobachtete Abnahme der Bruchdehnung ist unkritisch, da der erreichte Wert weit vor der Gleichmaßdehnung liegt. Die vorliegende Degradation der Zähigkeit kann auf das, im Elektrolyten relativ zum H₂ gut lösliche und dissoziierte, CO₂ zurückgeführt werden. Weiters ist die Bruchdehnung in Anwesenheit von CO₂ + H₂ (Vb 4) etwas höher als jene unter der Einwirkung von reinem CO₂ (Vb 3). In dieser Hinsicht ist der korrosiven Wirkung des reinen Kohlendioxids eine dominierende Wirkung zuzuschreiben. Die Anwesenheit von CO₂ führt zu einer Absenkung des pH-Werts im Medium. Die anodische Auflösung des Eisens, sowie das Auftreten von Lochkorrosion können begünstigt werden (siehe Kapitel 2.5.2).

In der Prüflösung 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc + 100 Vol.-% N₂ (Vb 5) führt der Gehalt an Essigsäure zu einer Absenkung des pH-Werts und bewirkt eine Erhöhung des allgemeinen Korrosionsangriffs. Jedoch wurde in diesem Medium keine signifikante Reduktion der Bruchdehnung festgestellt. Die Zugabe von 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂ (Vb 6) führt hingegen zu einem dramatischen Rückgang der Bruchdehnung. Der

niedrige pH-Wert des Mediums und die, durch die katalytische Wirkung des Schwefelwasserstoffs verstärkte, H-Absorption führen zu einer sehr raschen Versprödung des L80. In Vb 7 wird die chlorid- und essigsäurehaltige Prüflösung mit einem Gemisch aus 7 Vol.-% H₂S und 93 Vol.-% H₂ gespült. Analog zu den Ergebnissen unter Vb 6 ist auch hier ein sehr starker Rückgang der Bruchdehnung zu beobachten, was primär auf die Wirkung des Wasserstoffpromotors im sauren Medium und nicht auf die Anwesenheit des molekularen Wasserstoffs zurückzuführen ist. Die Bruchdehnungen der Tests in 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂ (Vb 6), sowie jene in 7 Vol.-% H₂S und 93 Vol.-% H₂ (Vb 7) unterscheiden sich nicht signifikant, woraus geschlossen werden kann, dass die Anwesenheit von molekularem H₂ keine Wirkung zeigt.

Die arithmetischen Mittelwerte der Bruchdehnungen und die dazugehörigen Standardabweichungen des Werkstoffs P110, für alle Versuchsbedingungen bei 1 bar und bei 12 bar sind in Abbildung 59 dargestellt. Verglichen mit den Messungen im inerten Glycerin bzw. Glycerin mit 100 Vol.-% N₂ (Vb 1) führt die Prüfung in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% N₂ (Vb 2) zu einer geringfügigen Herabsetzung der Duktilität auf beiden Partialdruckniveaus. Bei 12 bar ist dieser Effekt jedoch etwas deutlicher zu sehen.

Wird die Prüflösung mit 100 Vol.-% CO₂ gespült (Vb 3), so zeigt sich im Vergleich zu den Tests in Glycerin eine unkritische Verringerung der Bruchdehnung. Auch hier kommt es bei 12 bar zu einer geringfügig stärkeren Versprödung als bei 1 bar. Diese Tatsache ist auf die erhöhte CO₂-Konzentration in der Prüflösung und einen dadurch herabgesetzten pH-Wert, sowie die erhöhte Aggressivität des Mediums zurückzuführen. Die Tests unter Vb 4 erfolgten bei einer Prüfgaszusammensetzung von 17 Vol.-% CO₂ und 83 Vol.-% H₂. Der Werkstoff P110 verhält sich in diesem Medium sehr ähnlich wie unter Vb 3. Es kommt zu einer geringfügigen Versprödung, jedoch ist diese als unkritisch einzustufen, da die erreichte Bruchdehnung signifikant größer als die Gleichmaßdehnung ist. Die Gegenüberstellung der Ergebnisse in 5 Gew.-% NaCl + 100 Vol.-% CO₂ (Vb 3) mit jenen in 5 Gew.-% NaCl + 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ (Vb 4) zeigt, dass gasförmiger Wasserstoff keine schädigenden Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs hat. Hier sei nochmals die geringe Wasserlöslichkeit, sowie die sehr kleine Dissoziationskonstante des Wasserstoffs

erwähnt [2, 26]. Der korrosiven Wirkung des aggressiven Kohlendioxids ist in Bezug auf die Verringerung der Duktilität eine dominante Wirkung zuzuschreiben.

Die Zugabe von Essigsäure führt zu einer gesteigerten Aggressivität der chloridhaltigen Prüflösung. Als Folge dessen ist die Bruchdehnung des P110 in dem Medium 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc + 100 Vol.-% N₂ (Vb 5) etwas geringer als jene in den HAc-freien Prüfmedien (Vb 1 bis 4). Bei Verwendung der Spülgasmischung 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂ (Vb 6) in demselben wässrigen Medium wie bei Vb 5 wird deutlich, welche dramatischen Auswirkungen allein das Vorhandensein des Wasserstoffpromotors H₂S auf die Zähigkeit des Stahls hat. Der Werkstoff P110 reagiert mit seiner, im Vergleich zum L80, etwas höheren Festigkeit, noch sensibler auf die Wirkung des Schwefelwasserstoffs und versprödet rapide. Der niedrige pH-Wert und die verstärkte Wasserstoffabsorption führen dazu, dass die Zugproben des P110 bereits zu Beginn des plastischen Bereichs brechen. Im Vergleich zu diesen Tests im H₂S + N₂-haltigen Medium (Vb 6) kommt es in der mit H₂S + H₂ (Vb 7) gespülten Prüflösung zu einer nicht signifikant höheren Bruchdehnung. Die Anwesenheit von gasförmigem Wasserstoff führt in diesem Medium also zu keiner zusätzlichen Reduktion der Zähigkeit.

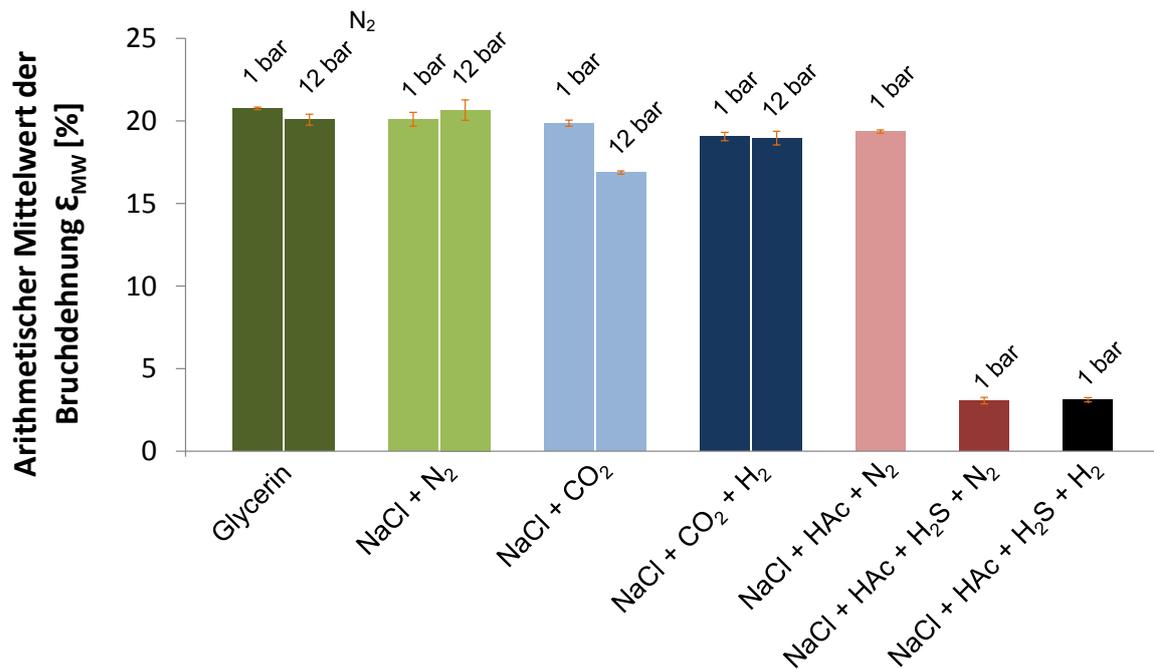


Abbildung 58: Arithmetische Mittelwerte der Bruchdehnungen des Werkstoffes L80 unter allen Versuchsbedingungen, jeweils bei 25 °C

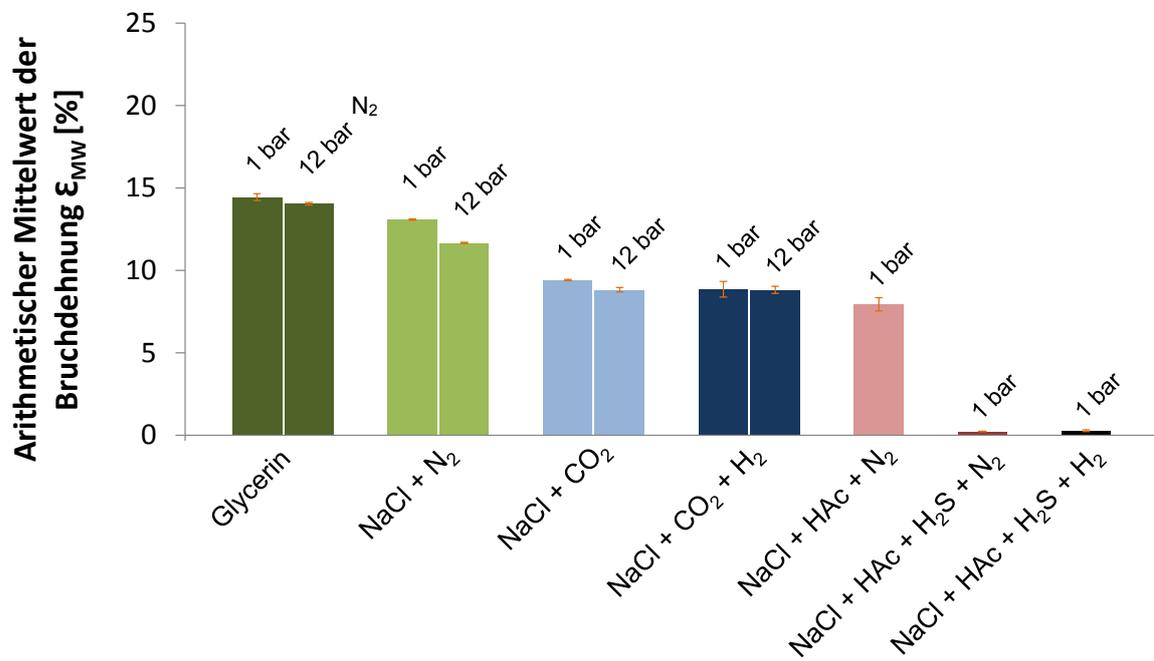


Abbildung 59: Arithmetische Mittelwerte der Bruchdehnungen des Werkstoffes P110 unter allen Versuchsbedingungen, bei 25 °C

5.2 Tests unter konstanter Last

Unter einer konstanten Zugbelastung von 100 % $R_{p0.2}$, wurde mit beiden Werkstoffen in 5 Gew.-% NaCl mit 100 Vol.-% CO_2 (Vb 3), sowie in 5 Gew.-% NaCl mit 17 Vol.-% CO_2 + 83 Vol.-% H_2 (Vb 4) jeweils 1 Durchläufer, bei einer maximalen Prüfdauer von 720 Stunden, erzielt. Dies zeigt, dass weder das aggressive Kohlendioxid, noch der gasförmige Wasserstoff an der Dehngrenze zu einem zeitverzögerten Bruch führt. Dieser Test stellt in Bezug auf wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion ein wichtiges Kriterium dar, da den Absorptions- und Diffusionsprozessen genügend Zeit zur Verfügung steht, um atomaren Wasserstoff an Gitterstörstellen anzureichern und einen Schädigungsprozess einzuleiten [18]. Dabei ist die Belastung von 100 % $R_{p0.2}$ ein relativ scharfer Test, da zwischen der aufgebrauchten Spannung und dem diffusiven, schädigenden Wasserstoffanteil eine proportionale Abhängigkeit besteht [15].

5.3 Stereomikroskopie

Die Brüche des Werkstoffs L80, welche in den chloridhaltigen (5 Gew.-% NaCl) und jeweils mit 100 Vol.-% N_2 (Vb 2), mit 100 Vol.-% CO_2 (Vb 3), sowie mit 17 Vol.-% CO_2 + 83 Vol.-% H_2 (Vb 4) gespülten Prüflösungen erzeugt wurden, unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander. In Anwesenheit von Chlorid und Kohlendioxid (Vb 3), sowie Chlorid, Kohlendioxid und Wasserstoff (Vb 4) ist eine geringfügige Tendenz zu sprödem Bruchverhalten gegeben, wobei die Unterschiede zwischen diesen beiden Versuchsbedingungen nicht signifikant sind und ein Einfluss von molekularem H_2 nicht zu erkennen ist. Die durch das Kohlendioxid erhöhte Aggressivität der Prüflösung führt zu einer leichten Versprödung und einem allgemeinen Korrosionsangriff. Im Beisein von HAc und N_2 (Vb 5) zeigt sich eine deutliche Abnahme der Brucheinschnürung. Die Anwesenheit von H_2S verstärkt die Versprödung, was sich in einer verstärkten Reduktion der Brucheinschnürung äußert. Die Brüche welche in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc + 7 Vol.-% H_2S + 93 Vol.-% N_2 (Vb 6) erzeugt wurden unterscheiden sich nicht signifikant von jenen, welche in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc + 7 Vol.-% H_2S + 93 Vol.-% H_2 (Vb 7) entstanden sind. Auch hier konnte keine zusätzliche Versprödung in Anwesenheit von gasförmigem Wasserstoff festgestellt werden. Die Schädigung wurde primär durch den Einfluss von H_2S verursacht.

Der Werkstoff P110 zeigt in den getesteten Medien ein ähnliches Verhalten wie der L80, wobei er in Bezug auf ein sprödes Bruchverhalten noch sensibler auf die

Anwesenheit von aggressiven Spezies reagiert. Dies äußert sich darin, dass es im Vergleich zum L80 mit ansteigender Aggressivität der Versuchsbedingungen, zu noch stärkeren Reduktionen der Brucheinschnürungen und feiner strukturierten Bruchflächen kommt. Zwischen jenen Bruchflächen welche in 5 Gew.-% NaCl + 100 Vol.-% CO₂ (Vb 3), sowie in 5 Gew.-% NaCl + 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ (Vb 4) erzeugt wurden, sind keine signifikanten Unterschiede ersichtlich. Ein schädigender Einfluss von molekularem H₂ konnte hier nicht festgestellt werden. Die Versprödung wird primär durch das im Medium gelöste Kohlendioxid verursacht. Wird der Prüflösung HAc + N₂ zugegeben (Vb 5), kommt es zu einer verstärkten Reduktion der Brucheinschnürung. In Anwesenheit von 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc + 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂ (Vb 6) sowie im Medium mit 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc + 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% H₂ (Vb 7) wird die Brucheinschnürung massiv reduziert und es kommt zu einem eindeutigen Sprödbbruch. Die Brüche in den H₂S-haltigen Medien (Vb 6 und Vb 7) unterscheiden sich voneinander nicht signifikant und ein durch die Anwesenheit von molekularem Wasserstoff unterstützter, negativer Einfluss auf die Duktilität des P110 konnte nicht festgestellt werden.

5.4 REM-Untersuchungen

Die Bruchfläche des relativ duktilen Vergütungsstahls L80, welche in Glycerin (Vb 1) entstanden, weisen Merkmale auf, die jenen eines klassischen Fräserbruchs entsprechen. Dies deutet auf das Vorhandensein von mehrachsigen Spannungszuständen hin. Der Restgewaltbruch hat einen eher duktilen Charakter. Die Bruchflächen, welche in 5 Gew.-% NaCl + 100 Vol.-% CO₂ (Vb 3), sowie in 5 Gew.-% NaCl + 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ (Vb 4) erzeugt wurden, weisen keine signifikanten Unterschiede auf. Beide Brüche zeigen einen vorwiegend transkristallinen Bruchverlauf, wobei der Bruchausgang relativ glatt strukturiert ist und der Restgewaltbruch in der Bruchflächenmitte keine ausgeprägten Bruchwaben aufweist. Dies deutet auf eine geringfügige, durch die Anwesenheit von CO₂ ausgelöste, Versprödung hin. Ein signifikanter Einfluss auf das Bruchverhalten des Werkstoffs durch die Anwesenheit von molekularem Wasserstoff konnte nicht festgestellt werden.

Auch die SSRTs, in welchen die Prüflösungen mit Schwefelwasserstoff gespült wurden, ergaben keine signifikanten Unterschiede in der Bruchflächenbeschaffenheit. In 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc + 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂ (Vb 6), sowie in

5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc + 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% H₂ (Vb 7) kam es jeweils zu transkristallinen Bruchverläufen und zu einer geringen Bruchflächenrauheit. Der potentielle Bruchausgang war jeweils geringfügig rauer als der Restgewaltbruch im Bereich der Bruchflächenmitte. Die Versprödung wurde durch die Anwesenheit von Essigsäure begünstigt, jedoch durch die Spülung mit 7 Vol.-% H₂S massiv verstärkt. Das Vorhandensein von molekularem H₂ zeigte hierbei keine signifikante Wirkung.

Die Bruchfläche des P110, welche in Glycerin (Vb 1) erzeugt wurde, weist einen zähen, transkristallinen Gewaltbruch mit stark ausgeprägten Bruchwaben in der Bruchflächenmitte auf. Die SSRTs in 5 Gew.-% NaCl + 100 Vol.-% CO₂ (Vb 3) sowie in 5 Gew.-% NaCl + 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ (Vb 4) führten jeweils zu überwiegend transkristallinen Bruchverläufen mit relativ glatten Normalspannungslinsen und tendenziell duktilen Restgewaltbrüchen in der Bruchflächenmitte. Die Unterschiede der beiden Bruchoberflächen sind minimal und es ist kein signifikanter Einfluss von gasförmigem Wasserstoff auf die Bruchflächenbeschaffenheit feststellbar.

In 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc + 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂ (Vb 6) kam es zu einem hauptsächlich transkristallinen Bruch mit relativ glattem Bruchausgang und nur wenig duktilen, grobporigen Bereichen auf der Bruchfläche. Die Bruchfläche, welche in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc + 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% H₂ (Vb 7) erzeugt wurde, unterscheidet sich von jener aus Vb 6 hauptsächlich durch geringe Anteile von sehr fein verteilten Karbidausscheidungen an der Bruchoberfläche. Es gibt keinen signifikanten Hinweis darauf, dass es im Beisein von molekularem H₂ zu einer verstärkten Versprödung kam. Die Reduktion der Duktilität wurde durch die Anwesenheit von 0,5 Vol.-% HAc verstärkt, jedoch primär durch die Spülung mit 7 Vol.-% H₂S verursacht.

5.5 Auslagerungstests

Die Analyse des Wasserstoffgehalts des Werkstoffs L80 im Anlieferungszustand ergab 0,14 ppm. Dieser Wert wird den gemessenen Gehalten jener Proben gegenübergestellt, die für eine gewisse Zeit in unterschiedlichen Prüflösungen jeweils bei 1 bar und 25 °C ausgelagert wurden. Die Exposition in den chloridhaltigen Lösungen, welche mit 100 Vol.-% CO₂ (Vb 3) bzw. mit 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ (Vb 4) gespült wurde, führte innerhalb von 72 h zu keiner signifikanten Erhöhung des H-Gehalts. Ein Zusammenhang zwischen Auslagerungsdauer und absorbiertem Wasserstoffanteil

konnte bei den Tests unter Vb 4 nicht festgestellt werden, da es innerhalb der gesamten Testdauer (168 h) zu keiner signifikanten Wasserstoffabsorption kam.

Die Auslagerung des L80 in der Lösung mit 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.- HAc, welche mit 100 Vol.-% N₂ (Vb 5) für 72 h gespült wurde, führte zu einer geringfügig erhöhten H-Konzentration von 0,26 ppm. Wurde diese Prüflösung mit 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂ (Vb 6) gespült, steigerte sich die H-Konzentration im Werkstoff auf 3,49 ppm. Die Einleitung von 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% H₂ (Vb 7), führte ebenfalls zu einer signifikanten Steigerung des H-Gehalts auf 3,11 ppm. Die erhöhten Gehalte sind auf den katalytischen Effekt von H₂S zurückzuführen, da durch dessen Einwirkung die Rekombinationsrate des oberflächlich adsorbierten Wasserstoffs gesenkt und die H-Absorption begünstigt wird [35, 36]. Der Vergleich von Vb 6 und Vb 7 zeigt, dass das Angebot von gasförmigem Wasserstoff zu keiner zusätzlichen H-Absorption führt.

Auch beim Werkstoff P110 wurde eine Wasserstoffanalyse im Anlieferungszustand durchgeführt, welche einen H-Gehalt von 0,20 ppm ergab. Mit diesem Ausgangswert wurden in weiterer Folge die Ergebnisse der, in den unterschiedlichen Medien bei 1 bar und 25 °C ausgelagerten, P110-Proben verglichen. Die Exposition der Proben in der Lösung mit 5 Gew.-% NaCl, welche mit 100 Vol.-% CO₂ (Vb 3) bzw. mit 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ (Vb 4), jeweils für 72 h gespült wurde, führte zu keiner zusätzlichen Absorption von Wasserstoff. Ein Zusammenhang zwischen Expositionsdauer und absorbiertem Wasserstoffanteil konnte unter Vb 4 nicht festgestellt werden, da es auch nach einer verlängerten Auslagerungsdauer von 168 h zu keiner Zunahme der Wasserstoffkonzentration im Werkstoff kam.

Die Auslagerung des P110 in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.- HAc mit 100 Vol.-% N₂ (Vb 5) ergab eine H-Konzentration von 0,16 ppm. Der Test in derselben wässrigen Prüflösung, jedoch mit dem weitaus aggressiveren Spülgas aus 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂ (Vb 6), führte zu einem deutlich gesteigerten H-Gehalt von 3,41 ppm. Auch in der Spülgasmischung 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% H₂ (Vb 7) kam es zu einer Steigerung des H-Gehalts auf 3,97 ppm. Der geringe Unterschied der Wasserstoffkonzentrationen der, in diesen beiden Medien exponierten, Proben lässt darauf schließen, dass die Anwesenheit des molekularen H₂ die H-Absorption nicht signifikant beeinflusst. Der erhöhte H-Gehalt ist in beiden Fällen durch das Angebot von H₂S bestimmt, da diese Spezies die Rekombinationsrate von oberflächlich adsorbierten Wasserstoffatomen senkt und die H-Absorption wesentlich erleichtert [35, 36].

6. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Anfälligkeit der Werkstoffe L80 und P110 gegenüber einer Versprödung durch gasförmigen Wasserstoff zu untersuchen. Mit Hilfe der Langsamzugversuche bei 1 und 12 bar, sowie jeweils bei 25 °C, konnte gezeigt werden, dass es an beiden Werkstoffen unter den gewählten Versuchsbedingungen zu keiner zusätzlichen Degradation der mechanischen Eigenschaften wie Bruchdehnung, Zugfestigkeit oder Dehngrenze durch die Einwirkung von gasförmigem Wasserstoff kommt. Der Werkstoff P110 reagierte auf die Aggressivität der Versuchsbedingungen allgemein sensibler als der Werkstoff L80. Außer in jenen Prüflösungen, welche mit H₂S gespült wurden, kam es an beiden Stählen zu keiner kritischen Reduktion der Bruchdehnungen, da sie stets größer als die dazugehörigen Gleichmaßdehnungen waren.

Unter der Einwirkung von 5 Gew.-% NaCl + 100 Vol.-% N₂ (Vb 2), kam es an beiden Werkstoffen und unabhängig vom Prüfdruck zu einem leichten korrosiven Angriff. Die Duktilität wurde, verglichen mit den Ergebnissen unter inerten Bedingungen (Vb 1), jedoch nicht signifikant beeinflusst. Die SSRTs in 5 Gew.-% NaCl + 100 Vol.-% CO₂ (Vb 3) sowie jene in 5 Gew.-% NaCl + 17 Vol.-% CO₂ + 83 Vol.-% H₂ (Vb 4) zeigten, dass es an beiden Werkstoffen zu einer gewissen Versprödung kommt. Die Bruchdehnungen der in beiden Medien getesteten Proben unterschieden sich je Werkstoff nicht signifikant voneinander. Eine zusätzliche Versprödung durch die Anwesenheit von molekularem Wasserstoff war weder bei 1 bar noch bei 12 bar gegeben. Die Reduktion der Bruchdehnungen ist hier auf die Aggressivität des gelösten Kohlendioxids zurückzuführen.

Bei den SSRTs in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit 100 Vol.-% N₂ (Vb 5) bei 1 bar konnte bei beiden Stählen eine gewisse, jedoch unkritische Versprödung beobachtet werden. Die Einleitung von H₂S-haltigen Prüfgasen führte hingegen zu einer massiven Reduktion der Bruchdehnungen, wie die Versuche in 5 Gew.-% NaCl + 0,5 Vol.-% HAc mit den Spülgasen 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% N₂ (Vb 6) und 7 Vol.-% H₂S + 93 Vol.-% H₂ (Vb 7) zeigen. Die Ergebnisse dieser beiden Versuche unterscheiden sich nicht signifikant, was darauf schließen lässt, dass die Einwirkung von gasförmigem Wasserstoff auch unter Einfluss von H₂S zu keiner zusätzlichen Materialversprödung führt. Die Schädigung unter diesen Versuchsbedingungen ist auf die Anwesenheit des

Wasserstoffpromotors H_2S zurückzuführen, durch den wesentlich mehr atomarer Absorptionswasserstoff in die Werkstoffe eindringt und ein vorzeitiges Materialversagen auslöst. Dies konnte auch mithilfe der Auslagerungstests nachgewiesen werden. .

Die Tests unter konstanter Last führten zu dem Ergebnis, dass es an beiden Werkstoffen in 5 Gew.-% NaCl weder bei einer Spülgaszusammensetzung von 100 Vol.-% CO_2 (Vb 3), noch bei 17 Vol.-% CO_2 + 83 Vol.-% H_2 (Vb 4), jeweils bei 1 bar und 25 °C, zu einem vorzeitigen Werkstoffversagen kommt. Weder die Anwesenheit von Kohlendioxid noch die Einwirkung von gasförmigem Wasserstoff konnten unter den gewählten Versuchsbedingungen ein vorzeitiges Werkstoffversagen verursachen.

Die Ergebnisse der Fraktographie sprechen dafür, dass es tendenziell mit steigender Aggressivität der Prüfbedingungen, aber unabhängig vom Vorhandensein molekularen Wasserstoffs, zu einer verstärkten Versprödung der Werkstoffe L80 und P110 kommt.

Insgesamt unterstützen die Resultate aller durchgeführten Versuche die Annahme, dass es unter den gewählten Versuchsbedingungen zu keiner zusätzlichen Versprödung durch die Einwirkung von gasförmigem Wasserstoff kommt.

7 Literaturverzeichnis

- [1] E. Wendler-Kalsch, H. Gräfen, Korrosionsschadenkunde, Springer, Berlin, 1998
- [2] E. Kunze, Korrosion und Korrosionsschutz, Band 1 und 4, Wiley-VCH, Weinheim, 2001
- [3] M. E. Stroe, Hydrogen Embrittlement of Ferrous Materials, Ph.D. Thesis, Université Libre de Bruxelles, Faculty of Applied Sciences, 2006
- [4] P. Marcus, Corrosion mechanisms in theory and practice, Marcel Dekker, New York, 2002
- [5] D. Kuron, Wasserstoff und Korrosion, Verlag Irene Kuron, Bonn, 2000
- [6] V. P. Ramunni, T. De Paiva Coelho, P. E. V. de Miranda, Interaction of hydrogen with the microstructure of low-carbon steel, Materials Science and Engineering A 435-436, 2006, 504-514
- [7] P. F. Timmins, Solutions to hydrogen attack in steels, ASM International, Ohio, 1997
- [8] J. Cwiek, Prevention methods against hydrogen degradation of steel, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 43, 2010
- [9] M. Dadfarnia, P. Sofronis, T. Neeraj, Hydrogen interaction with multiple traps: Can it be used to mitigate embrittlement ?, International Journal of Hydrogen Energy 36/16, 2011, 10141-10148
- [10] W. C. Luu, J. K. Wu, The influence of microstructure on hydrogen transport in carbon steels, Corrosion Science 38/2, 1996, 239-245
- [11] N. Yazdipour, A. J. Haq, K. Muzaka, E. V. Pereloma, 2D modelling of the effect of grain size on hydrogen diffusion in X70 steel, Computational Materials Science 56, 2012, 49-57
- [12] K-C. Zhou, Z. Szklarska-Smialowska, Comparison of the behavior of hydrogen in two carbon steels differing in sulfur content, Corrosion 46/2, 1990, 118-125
- [13] Z. Shirband, M. A. Shishesaz, A. Ashrafi, Hydrogen degradation of steels and its related parameters, a review, Phase Transitions 84/11 - 12, 2011, 924-943
- [14] J. Capelle, I. Dmytrakh, G. Pluinage, Comparative assessment of electrochemical hydrogen absorption by pipeline steels with different strength, Corrosion Science 52/5, 2010, 1554-1559

- [15] G. T. Park, K. Y. Kim, H. G. Jung, S. U. Koh, Effect of constant load on hydrogen diffusion and trapping of API X65 grade line pipe steel, International Journal of Offshore and Polar Engineering, Osaka, 2011
- [16] Hydrogen diffusion and trapping behavior of linepipe steel under dead weight test condition, International Journal of Offshore and Polar Engineering, Osaka, 2009
- [17] H. Huang, W. J. D. Shaw, Hydrogen embrittlement interactions in cold-worked steel, Corrosion 51/1, 1995, 30-36
- [18] M. R. Louthan, Hydrogen embrittlement of metals: A primer for the failure analyst, Journal of Failure Analysis and Prevention 8/3, 2008, 289-307
- [19] G. Juilfs, Das Diffusionsverhalten von Wasserstoff in einem niedrig legierten Stahl unter Berücksichtigung des Verformungsgrades und der Deckschichtbildung in alkalischen Medien, Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg, 2000
- [20] S. Lynch, Progress towards understanding mechanisms of hydrogen embrittlement and stress corrosion Cracking, Corrosion 2007, Paper 07493, NACE, Houston
- [21] R. P. Gangloff, Hydrogen assisted cracking of high strength alloys, University of Virginia, Virginia, 2003
- [22] M. Knop, R. Byrnes, S. Lynch, Hydrogen assisted fatigue crack growth in structural steels in aqueous and gaseous hydrogen environments, Steely Hydrogen Conference Proceedings 2014
- [23] T. Michler, J. Naumann, Microstructural aspects upon hydrogen environment embrittlement of various bcc steels, International Journal of Hydrogen Energy 35, 2010, 821-832
- [24] M. Tröger, C. Bosch, H. Bauer, Eignung hochfester HFI-geschweißter Rohre für den Wasserstofftransport, DBI-Fachforum Energiespeicher - Pilotprojekte, Salzgitter Mannesmann Forschung, Salzgitter Mannesmann Line Pipe, Berlin, 2013
- [25] V. Reitenbach, D. Albrecht, L. Ganzer, DGMK Forschungsbericht 752, Einfluss von Wasserstoff auf Untertagegasspeicher, DGMK, Hamburg, 2014
- [26] A. F. Holleman, N. Wiberg, and E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter 102, Berlin, 2008
- [27] Empa Materials Sciences & Technology, <http://hydropole.ch/en/hydrogen/about2/>, 2014

- [28] Y. Fukai, The metal-hydrogen system, Basic bulk properties, Springer, Berlin, 1993
- [29] NIST Chemistry WebBook, Hydrogen,
<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C1333740&Mask=10#Solubility>, 2014
- [30] V. Novokshchenov, Brittle failures of prestressed bridge steels exposed to chloride-bearing environments caused by corrosion-generated hydrogen, *Corrosion* 50/6, 1994, 477-485
- [31] A. M. Allam, B. G. Ateya, H. W. Pickering, Effect of chloride ions on adsorption and permeation of hydrogen in Iron, *Corrosion* 53/4, 1997, 284-289
- [32] G. Mori, Vorlesung Korrosionskunde, Montanuniversität Leoben, 2011
- [33] I. M. Gadala, A. Alfantazi, Electrochemical behavior of API-X100 pipeline steel in NS4, near-neutral, and mildly alkaline pH simulated soil solutions, *Corrosion Science* 82, 2014, 45-57
- [34] J. J. Park, S.-I. Pyun, K.-H. Na, S.-M. Lee, Y.-T. Kho, Effect of passivity of the oxide film on low-pH stress corrosion cracking of API 5L X-65 pipeline steel in bicarbonate Solution, *Corrosion* 58/4, 2002, 329-336
- [35] M. B. Kermani, A. Morshed, Carbon dioxide corrosion in oil and gas production - A Compendium, *Corrosion* 46/8, 2003, 653-689
- [36] H. Li, B. Brown, S. Netic, Predicting localized CO₂-corrosion in carbon steel pipelines, *Corrosion* 2011, Paper 11235, NACE, Houston
- [37] P. L. Fosbøl, K. Thomsen, E. H. Stenby, Improving mechanistic CO₂ corrosion models, *Corrosion* 2009, Paper 09561, NACE, Houston
- [38] C. Plennevaux, J. Kittel, M. Frégonèse, B. Normand, F. Ropital, F. Grosjean, T. Cassagne, Contribution of CO₂ on hydrogen evolution and hydrogen permeation in low alloy steels exposed to H₂S environment, *Electrochemistry Communications* 26, 2013, 17-20
- [39] F. Bolzoni, E. Fallahmohammadi, G. Re, G. Fumagalli, M. Ormellese, L. Lazzari, Electrochemical investigation of hydrogen diffusion in pipeline steels, *Corrosion* 2013, Paper 2792, NACE, Houston
- [40] F. W. H. Dean, A review of hydrogen flux promoters, *Corrosion* 2010, Paper 10182, NACE, Houston
- [41] W. Sun, S. Netic, A mechanistic model for H₂S corrosion in mild steel, *Corrosion* 2007, Paper 07655, NACE, Houston

-
- [42] M. F. Chiang, H. H. Hsu, M. C. Young, J. Y. Huang, Mechanical degradation of cold-worked 304 stainless steel in salt spray environments, *Journal of Nuclear Materials* 422/1-3, 2012, 58-68
- [43] E. Akiyama, K. Matsukado, S. Li, K. Tsuzaki, Constant-load delayed fracture test of atmospherically corroded high strength steels, *Applied Surface Science* 257/19, 2011, 8275-8281
- [44] S. Suresh, R. O. Ritchie, Mechanistic dissimilarities between environmentally influenced fatigue-crack propagation at near-threshold and higher growth rates in lower strength steels, *Metal Science* 16, 1982, 529-538
- [45] American Petroleum Institute, Specification for casing and tubing, API specification 5CT, American Petroleum Institute, Washington D. C., 2006
- [46] H. J. Bargel, G. Schulze, *Werkstoffkunde*, Springer, 11, Berlin, 2012