

Diplomarbeit

zum Thema

Metallurgische Anforderungen in Bezug auf die Sauer gasbeständigkeit von Langprodukten



Erstellt in Zusammenarbeit der
voestalpine Stahl Donawitz GmbH & Co KG
mit dem Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere,

dass ich die Diplomarbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfe bedient habe und diese Diplomarbeit bisher weder im In- noch im Ausland in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe. Die von mir eingereichte schriftliche Version stimmt mit der digitalen Version der Arbeit überein.

Datum

Unterschrift

Danksagung

Besonderer Dank gebührt meinem Betreuer Ao. Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Gregor Mori von der Montanuniversität Leoben für die hervorragende Betreuung mit seiner fachlichen und sozialen Kompetenz.

Für die Themenstellung und Möglichkeit der Durchführung der Diplomarbeit möchte ich mich an dieser Stelle besonders bei Dipl.-Ing. Dr. mont. Gerald Klösch von der voestalpine Stahl Donawitz GmbH & Co KG bedanken, der mir zusätzlich jederzeit mit metallurgisch fundiertem Wissen zur Verfügung stand.

Herrn Ao. Univ.-Prof. Mag.rer.nat. Dr. mont. Thomas Meisel, Leiter des Lehrstuhls für Allgemeine und Analytische Chemie danke ich für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit und die Bereitstellung der Infrastruktur des Institutes.

Herrn Dipl.-Ing. Dr. Stefan Hönig, OMV Exploration & Production GmbH, danke ich recht herzlich für die Unterstützung bei den SSC-Versuchen und seine konstruktiven Lösungsansätze.

Weiters möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Forschungsabteilung der voestalpine Stahl Donawitz GmbH & Co KG für die Unterstützung während der Erstellung der Arbeit bedanken.

An dieser Stelle darf ich mich bei allen hier nicht namentlich angeführten Personen, insbesondere bei meiner Familie, für die tatkräftige Unterstützung während meines Studiums bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	1
2 Literaturteil.....	2
2.1 Sauer gas.....	2
2.1.1 Definition und Entstehung.....	2
2.1.2 Eigenschaften.....	3
2.1.3 Toxizität.....	3
2.2 Wasserstoffinduzierte Korrosion.....	4
2.2.1 Chemische Reaktionen.....	4
2.2.2 Elektrochemische Reaktionen.....	5
2.2.3 Promotorwirkung von H ₂ S bei der Wasserstoffkorrosion	9
2.3 Schädigung durch wasserstoffinduzierte Korrosion.....	12
2.3.1 Begriffserklärung	12
2.3.2 HIC - Hydrogen Induced Cracking.....	14
2.3.2.1 Höhe des Innendrucks.....	15
2.3.3 HSCC - Hydrogen induced stress corrosion cracking.....	17
2.3.3.1 SSC – Sulfide stress cracking.....	18
2.4 Einflussgrößen auf die wasserstoffinduzierte Korrosion.....	20
2.4.1 Chemische Zusammensetzung.....	22
2.4.2 Gefüge.....	22
2.4.3 pH-Wert.....	27
2.4.4 Mechanische Belastung	29
2.4.5 Zeit.....	31
2.4.6 Temperatur.....	32
3 Praktische Versuche.....	36
3.1 Untersuchte Werkstoffe.....	36
3.1.1 Chemische Zusammensetzung.....	37
3.1.2 Gefügebilder.....	37
3.1.2.1 Partikelanalyse.....	39
3.1.3 Mechanische Eigenschaften.....	42
3.2 Proben.....	42
3.2.1 SSC-Proben.....	42
3.2.2 HIC-Proben.....	43

3.2.3 Probenoberfläche	43
3.3 Prüfmedien.....	44
3.4 Durchgeführte Versuche.....	45
3.4.1 Sulfid Stress Cracking Test	45
3.4.2 Hydrogen Induced Cracking Test.....	49
4 Ergebnisse.....	52
4.1 Auswertung der Testergebnisse.....	52
4.1.1 Ergebnisse des SSC-Tests.....	52
4.1.1.1 Mikroskopische Untersuchung der SSC-Bruchflächen.....	58
4.1.2 Ergebnisse des HIC-Tests.....	63
4.1.2.1 Ultraschalluntersuchung.....	63
4.1.2.2 Auswertung laut NACE TM0284.....	66
4.1.2.3 Mikroskopische Untersuchung der HIC-Proben.....	72
5 Diskussion	77
5.1 Sulfide Stress Cracking.....	77
5.2 Hydrogen Induced Cracking.....	78
6 Zusammenfassung.....	80
7 Abbildungsverzeichnis.....	81
8 Tabellenverzeichnis.....	85
9 Literaturverzeichnis.....	86

1 Einleitung

Bei der Förderung flüssiger und gasförmiger Kohlenwasserstoffe unterscheidet man zwischen zwei Arten von Quellen. Zu Beginn der Erdölförderung wurden hauptsächlich die „süßen“ Quellen gefördert. Diese Lagerstätten enthalten zusätzlich zum Erdöl (Erdgas) noch CO_2 . „Saure“ Quellen, welche zusätzlich H_2S enthalten, stellen vor allem höhere Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit des Förderstrangs. Heute werden aufgrund kleiner werdender Ressourcen zunehmend „saure“ Quellen erschlossen.

Die Stahlindustrie muss auf diese erhöhten Anforderungen der Ölindustrie reagieren und H_2S -beständige Stähle produzieren.

Innerhalb der Stahlindustrie entstand ein Wettlauf zu immer höherfesten H_2S -beständigen Stählen. Die Schwierigkeit besteht darin, dass die Wasserstoffanfälligkeit mit zunehmender Festigkeit steigt und die Wasserstoffaufnahme mit zunehmendem H_2S Gehalt im Erdölbegleitgas steigt.

Die voestalpine Stahl Donawitz entwickelte deshalb in Zusammenarbeit mit Austria Draht und voestalpine Tubulars Kindberg ein neues Entschwefelungsverfahren, welches die Sauerstoffbeständigkeit ihrer Produkte erhöhen soll.

Die Aufgabe dieser Diplomarbeit besteht darin, die Stahlsorten der herkömmlichen Herstellungsrouten mit jenen der neu entwickelten Route zu vergleichen und zu überprüfen, ob der neue Herstellungsprozess tatsächlich eine Steigerung der Sauerstoffbeständigkeit bewirkt.

2 Literaturteil

2.1 Sauergas

2.1.1 Definition und Entstehung

Unter Sauergas versteht man in der Erdölindustrie Schwefelwasserstoff (H_2S). Weitere nicht so geläufige Bezeichnungen sind unter anderem Wasserstoffsulfid und Dihydrogensulfid. Schwefelwasserstoff ist ein farbloses Gas, welches hoch entzündlich und sehr giftig ist.

H_2S löst sich in Wasser und reagiert als schwache zweibasige Säure. Die Salze dieser Säure nennt man Sulfide. H_2S bildet sich in der Natur bei der Zersetzung von Proteinen aus schwefelhaltigen Aminosäuren (Eiweiß). Daraus resultiert auch sein prägnanter Geruch. H_2S riecht bereits in geringsten Mengen nach verfaulten Eiern. Sauergas findet man in der Natur in vulkanischen Gasen und Schwefelquellen. Weiters tritt es noch in der Kombination mit Erdöl und Erdgas auf, da beide über einen ähnlichen Zersetzungsprozess (Fäulnis) gebildet werden (Abb. 2.1). [1]

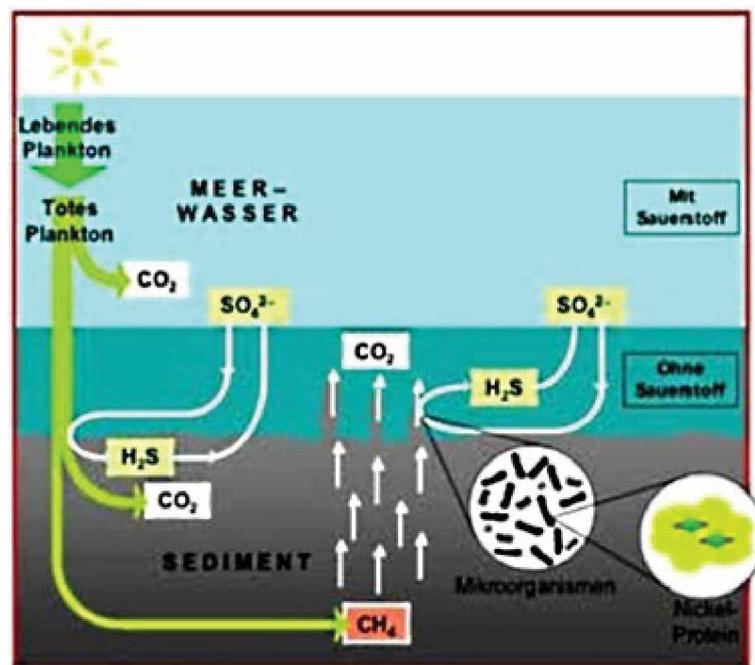


Abb. 2.1: Fäulnisprozess [2]

2.1.2 Eigenschaften

H₂S ist bei Raumtemperatur ein farbloses Gas, dessen Dämpfe schwerer als Luft sind. Somit kann es zu einer gefährlichen Konzentration in geschlossenen Räumen kommen. H₂S bildet mit Luft ein hoch entzündliches Gemisch, welches zu Explosionen führen kann. [3]

Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften von H₂S

Eigenschaft	Wert
Molare Masse	34,08 g·mol ⁻¹
Dichte _(0°C)	1,5359 kg m ⁻³
Siedepunkt	-60,20 °C
Schmelzpunkt	-85,7 °C
Löslichkeit <small>(in Wasser, 20°C, 1bar)</small>	3980 mg/l

2.1.3 Toxizität

Schwefelwasserstoff schädigt das Zentralnervensystem und wird hauptsächlich durch Einatmen aufgenommen. Eine Aufnahme durch Verschlucken ist eher unwahrscheinlich, da H₂S bei Raumtemperatur gasförmig ist. Kommt es trotzdem zu Berührungen mit flüssigen H₂S so führt dies zur Reizung von Haut bzw. Augen. Weiters kann es auf Grund der tiefen Temperaturen zu Erfrierungen und zur Trübung der Augenoberfläche kommen.

Gasförmiger Schwefelwasserstoff führt schon in niedrigsten Konzentrationen zu Augenreizungen, die über Brennen, Rötung bis hin zum Tränenfluss und Lidschluss führen.

Die giftige Dosis von H₂S liegt bei einem LC 50/1 h Wert von 712 ppm [3].

Dies bedeutet, mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 %, führt die Einwirkung der Dosis von 712 ppm über einen Zeitraum von einer Stunde zum Tode. [4]

Tabelle 2: Toxizität von H₂S [4]

H ₂ S [ppm]	Wirkung
0,02 – 0,2	Geruchswahrnehmung
50 - 150	Augen und Atemwegsreizung, Lähmung der Geruchswahrnehmung
200 - 500	Bronchitis, Kopfschmerzen, Schwindel, Schwäche
500 - 1000	Lungenödem, Atemdepression, Bewusstlosigkeit
1000 - 1500	Plötzliche Bewusstlosigkeit, Kollaps, Atemstillstand, tödlich innerhalb weniger Minuten
1800 - 5000	unmittelbar tödlich

2.2 Wasserstoffinduzierte Korrosion

Es besteht die Möglichkeit, dass Metalle mit Medien reagieren, die Wasserstoff in Form von Protonen, Atomen oder gasförmigen Molekülen enthalten. Diese Reaktionen führen in der Regel zu Werkstoffschädigungen und werden deshalb als Wasserstoffversprödung beziehungsweise wasserstoffinduzierte Rissbildung bezeichnet. [5] Wasserstoff ist das kleinste chemische Element im Periodensystem. Er besitzt einen Atomradius von $24 \cdot 10^{-12}$ m, der durchschnittliche Atomabstand bei Stählen beträgt $2 \cdot 10^{-10}$ m. Deshalb kann der Wasserstoff in das Metallgitter eindiffundieren. Wasserstoff bildet mit dem Metall einen interstitiellen Mischkristall. Ein solcher Mischkristall ist ein Einlagerungsmischkristall, bei dem die Fremdatome nicht auf den Gitterplätzen sondern zwischen diesen Gitterlücken (Zwischengitterplätzen) sitzen. Die Schädigung kann somit von der Oberfläche als auch aus dem Inneren des Metalls ausgehen. H₂S dient als Promotor und beschleunigt diese Schädigungen.

2.2.1 Chemische Reaktionen

Wasserstoff und seine Verbindungen können Hydride mit Metallen bilden. Entsteht das Hydrid an der Oberfläche so führt es zu gleichförmiger Korrosion. Entsteht das Hydrid jedoch im Inneren des Werkstoffs, so entsteht eine Volumenzunahme mit einhergehender Gitterverzerrung. Diese Gitterverzerrung verursacht ein sprödes Werkstoffverhalten bei mechanischer Belastung.

Bei un- und niedriglegierten Stählen können hohe Partialdrücken und Temperaturen über 200 °C zu Methanbildung führen. Der im Metallgitter absorbierte molekulare Wasserstoff reagiert mit Carbiden oder mit Kohlenstoff.



Durch diese Gasanreicherung kommt es zur Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. Bei höheren Temperaturen und größeren Fehlern kann diese Gasexpansion bis zur Gittertrennung führen. Bei zusätzlicher mechanischer Spannung führt das in der Regel zum Werkstoffversagen in Form von Makrorissen.

In Drucksystemen kann Wasserstoff eine Entkohlungsreaktion auslösen und dabei Wasserstoff in das Metallgitter bringen.



Die Geschwindigkeit und das Gleichgewicht dieser Reaktion ist abhängig von den Partialdrücken, der Kohlenstoffbindung und der Temperatur. [6]

Diese chemischen Reaktionsvorgänge haben für die weitere Arbeit keine Relevanz. Viel wichtiger sind die im folgenden Kapitel 2.2.2 besprochenen elektrochemischen Reaktionen.

2.2.2 Elektrochemische Reaktionen

Bei der Elektrodenreaktion der Wasserstoffabscheidung reagieren H^+ -Ionen aus der Lösung mit den aus dem Metall stammenden e^- -Ionen zu gasförmigen H_2 -Molekülen. Die Reaktionsgleichung wird gekürzt formuliert, da Wasser in verdünnter Lösung praktisch in konstantem Überschuss vorhanden ist.



Diese Reaktion wird zum besseren Verständnis in weitere unterscheidbare Teilschritte zerlegt. Als erstes steht die Wanderung der H^+ -Ionen aus dem Lösungsinnen zur Metalloberfläche.



$(H^+)_*$ kennzeichnet die Position der nächsten Annäherung an das Metall.

Es ist zu berücksichtigen, dass in gepufferten Lösungen die Wasserstoffionen durch Dissoziation nur in dem Maß nachgeliefert werden können, wie die kathodische Reaktion die Ionen verbraucht.

An der Metalloberfläche werden in weiterer Folge die $(H^+)_*$ zu atomarem Wasserstoff entladen.



Diese Reaktion (Glg. 2.5) ist nach dem deutschen Chemiker Max Volmer (*1885, +1965) benannt und wird deshalb Volmer-Reaktion bezeichnet. Der nächste Schritt, die Rekombination des adsorbierten atomaren Wasserstoffs zu adsorbierten molekularen Wasserstoff (Glg. 2.6), wurde nach dem Schweizer Chemiker Julius Tafel (*1862, +1918) benannt (Abb. 2.2).

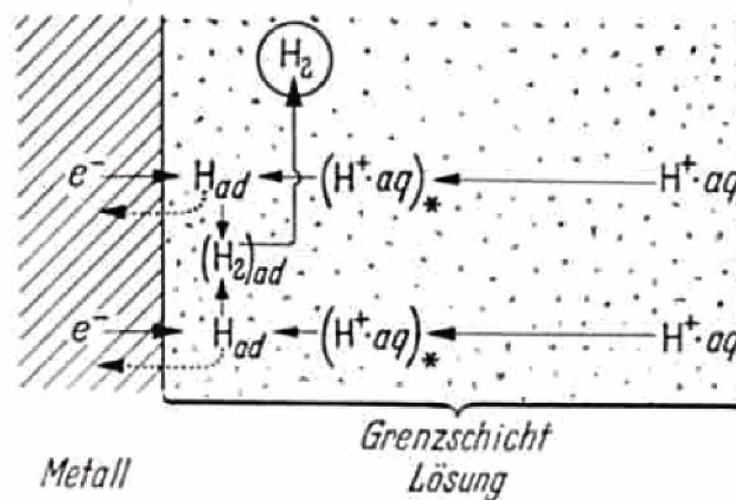


Abb. 2.2: Reaktionsmechanismus nach Volmer – Tafel [7]

Die Tafel-Reaktion steht aber in Konkurrenz mit der dem tschechischen Nobelpreisträger Jaroslav Heyrovsky (*1890, +1967) gewidmeten Reaktion (Glg. 2.7).

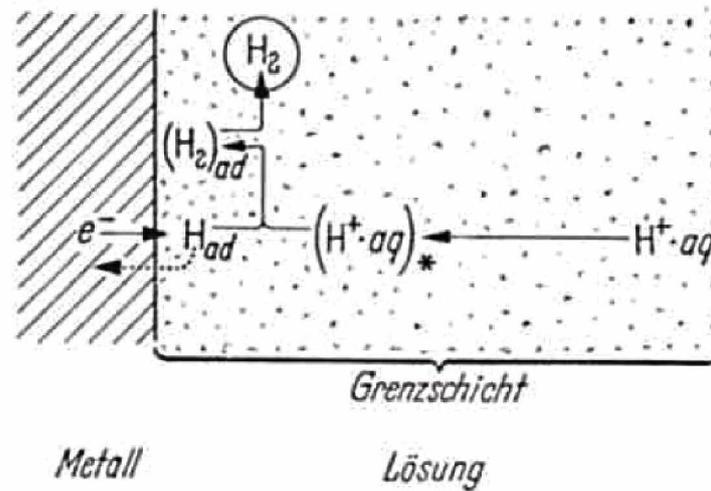


Abb. 2.3: Reaktionsschema von Volmer – Heyrovsky [7]

Der Unterschied zur Tafel-Gleichung liegt darin, dass der bereits vorhandene atomare Wasserstoff unmittelbar mit den H^+ -Ionen zu $(H_2)_{ad}$ reagiert (Abb. 2.3). [7]

Bei beiden Reaktionsmechanismen wird bei der kathodischen Teilreaktion der Wasserstoffabscheidung ein Teil des atomaren zu gasförmigen Wasserstoff recombiniert. Dieser entweicht in Form von Gasblasen aus der Lösung.

Ein Teil des adsorbierten Wasserstoffs, welcher nicht recombiniert, gelangt durch Diffusion in das Innere des Metalls. Dort kann er durch unterschiedliche Mechanismen zur Rissbildung und Werkstofftrennungen führen. Zu diesen Mechanismen wurden folgende Theorien entwickelt:

- Drucktheorie:
An Phasengrenzflächen und Poren recombiniert der atomar gelöste Wasserstoff und führt zu einem Druckanstieg. Diese Theorie erklärt die Blasenbildung („blistering“) (Abb. 2.4a).
- Adsorptionstheorie:
Bei einer Rissbildung wird eine neue Oberfläche erzeugt. Da die Adsorption von Wasserstoff die Oberflächenenergie herabsetzt, wird die Rissbildung begünstigt (Abb. 2.4b).

- **Versetzungstheorie:**
Es kommt zur Sprödbrechneigung da die Versetzungsbewegung durch „Cottrell“-
Wolkenbildung behindert wird (Abb. 2.4c).
- **Dekohäsionstheorie:**
Im Metallgitter wird die Kohäsionskraft zwischen den Atomen durch den Wasserstoff
gesenkt (Abb. 2.4d).

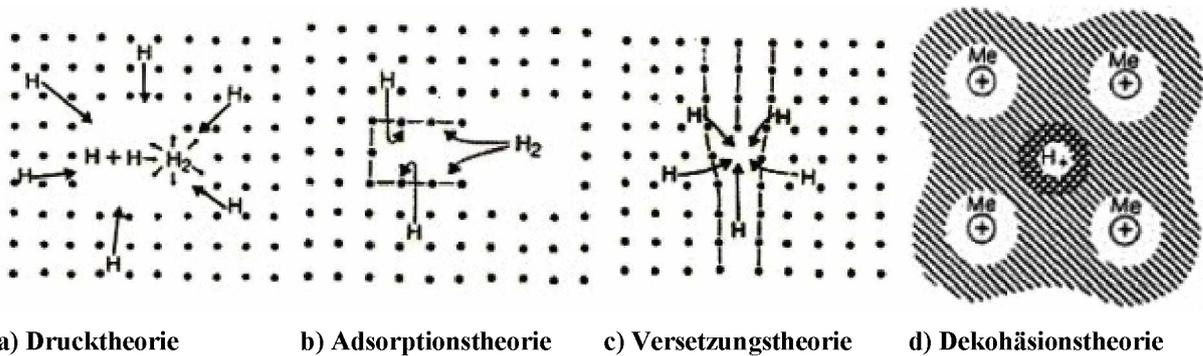


Abb. 2.4: Theorien zur Schädigung durch Wasserstoff [8]

Deshalb ist diese Diffusion des atomaren Wasserstoff in das Innere des Metalls die wichtigste Nebenreaktion der kathodischen Wasserstoffabscheidungsreaktion bei der wasserstoffinduzierten Korrosion (Abb. 2.5). [7]

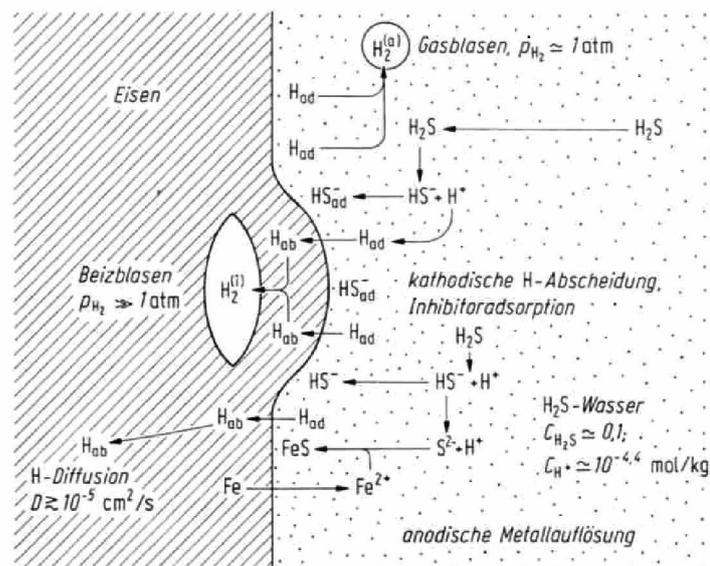


Abb. 2.5: Rekombination von Wasserstoff [7]

Zusammenfassend kann die Aussage getroffen werden, dass sich bei der Hemmung der Wasserstoffrekombination an der Metalloberfläche der atomar adsorbierte Wasserstoff in hoher Konzentration aufstaut und so einen dem Hochdruckwasserstoff ähnlichen Zustand herbei führt.

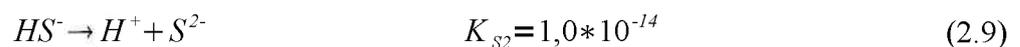
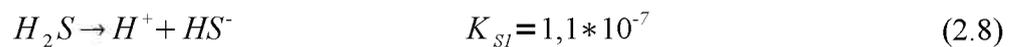
2.2.3 Promotorwirkung von H₂S bei der Wasserstoffkorrosion

Promotoren sind Substanzen, die bereits bei einer geringen Zusetzung zur Elektrolytlösung, die Wasserstoffaufnahme bei sonst konstanten Bedingungen stark fördern. Die genauen Hintergründe für die Promotorwirkung des Schwefelwasserstoffs sind nicht vollständig geklärt, es gibt hierzu verschiedene wissenschaftliche Ansätze:

- Die Rekombinationsreaktion nach Heyrovsky und Tafel wird inhibiert.
- Die Volmer-Reaktion wird katalysiert.
- Die Katalyse für die Eindiffundierung der H-Atome erfolgt aus der Adsorptionsschicht.

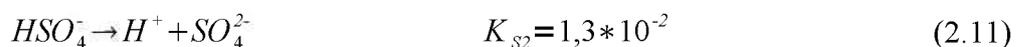
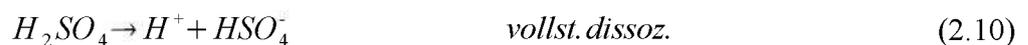
Diese drei Wirkungsweisen werden hauptsächlich den HS⁻-Ionen zugeschrieben.

Die Bildung der HS⁻- Ionen und die dazugehörigen Dissoziationskonstanten sind in den Gleichungen 2.8 und 2.9 dargestellt.



Diese Dissoziationskonstanten liegen im Bereich der schwachen Säuren. Im Vergleich hierzu sind in den Gleichungen 2.10 – 2.13 eine starke und eine schwache Säure mit den dazugehörigen Dissoziationskonstanten angeführt.

Schwefelsäure (starke Säure):



Kohlensäure (schwache Säure):



Um die Kinetik der Wasserstoffabscheidung in H₂S-Umgebung besser zu beschreiben, ersetzt man in der Volmer–Heyrovsky und in der Volmer–Tafel Gleichung die H⁺-Reaktion durch die H₂S-Reduktion.

- modifizierte Volmer–Heyrovsky–Geichung:



- modifizierte Volmer–Tafel –Geichung:



Im Folgenden wird die prinzipielle Promtorwirkung von H₂S in Form eines Beispiels erklärt. In Abbildung 2.6 ist die Summenstrom-Spannungskurve des Eisens in 10⁻⁴ N H₂SO₄ und in H₂S-gesättigtem H₂O bei Raumtemperatur abgebildet. Der pH-Wert der beiden Lösungen liegt in etwa bei 4,4. Im kathodischen Ast der H₂SO₄-Lösung ist der Diffusionsgrenzstrom der Wasserstoffabscheidung durch H⁺-Reduktion ersichtlich. Die Korrosionsgeschwindigkeit *i*₁ ist höchstens gleich dem Betrag der Diffusionsgrenzstromdichte (≤ 30 μA/cm²). In der H₂S-Lösung ist der kathodische Diffusionsgrenzstrom komplett verschwunden und eine Extrapolation der kathodischen Tafel-Geraden ergibt ein *i*₂ von ~ 80 μA/cm². Die Wasserstoffabscheidung findet stets an der negativen Elektrode statt, somit ist in dieser Lösung die Überspannung der Wasserstoffabscheidung deutlich niedriger und die Korrosionsgeschwindigkeit dadurch höher. [7]

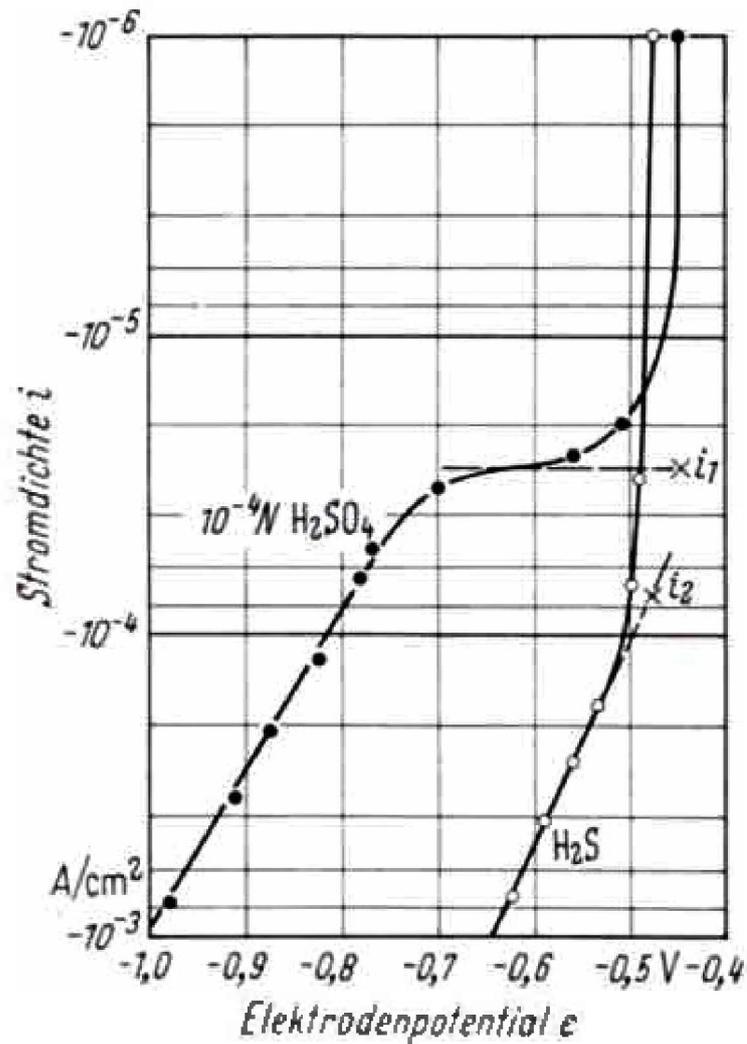


Abb. 2.6: Stromspannungskurve [7]

Zugleich katalysieren die HS^- -Ionen die anodische Teilreaktion. HS^- -Ionen lösen das Eisen ähnlich wie OH^- -Ionen.

In H_2S -gesättigtes Wasser ist ebenfalls eine kleine Konzentration von S^{2-} -Anionen vorhanden. Diese reagieren mit der aus der anodischen Teilreaktion der Eisenauflösung entstehenden Fe^{2+} -Kationen zu Eisensulfid (FeS). Das Eisensulfid lagert sich porös und durchlässig an der Oberfläche ab. Dadurch beeinflusst es die weitere Reaktion kaum und kann für die Wasserstoffaufnahme vernachlässigt werden. [7]

2.3 Schädigung durch wasserstoffinduzierte Korrosion

2.3.1 Begriffserklärung

Folgende Formen der wasserstoffinduzierten Korrosion können laut NACE [9] im Zusammenhang mit H_2S auftreten.

- HIC - hydrogen induced cracking
Hydrogen induced cracking ist eine ebene Rissbildung in un- und niedriglegierten Stählen, wenn atomarer Wasserstoff in den Stahl diffundiert und dort zu molekularem rekombiniert (siehe Kapitel 2.4.2).
- SSC - sulfide stress cracking
Sulfide stress cracking ist eine Rissbildung in Anwesenheit von Wasser, H_2S und einer Zugspannung und ist eine Form des hydrogen-stress-cracking mit Wasserstoffversprödung. Die Wasserstoffaufnahme wird vom anwesenden H_2S gefördert. Der atomare Wasserstoff kann in das Metall diffundieren, reduziert dort die Zähigkeit und erhöht die Gefahr der Rissbildung. Hochfeste Metalle und harte Schweißzonen sind sehr anfällig (siehe Kapitel 2.3.3.1).
- HS(C)C - hydrogen stress (corrosion) cracking
Dies beschreibt die Rissbildung von unter Zugbelastung stehenden Metallen in der Anwesenheit von Wasserstoff.
- SWC - stepwise cracking
Diese Bezeichnung beschreibt das Bruchaussehen, beim Rissfortschritt, dass die Risse in nebeneinander liegenden Ebenen verbindet. Die Verbindung der HIC-Risse zum Erzeugen von Stufenrissen ist abhängig von der lokalen Spannung zwischen den Rissen und der vorherrschenden Wasserstoffversprödung.



Abb. 2.7: Rissverlauf beim SWC

- SOHIC – stress oriented hydrogen induced cracking

Dies ist die Bezeichnung für abgestufte, schmale Risse, die ungefähr senkrecht zur Hauptnormalspannung liegen. Die Risse haben eine Stufenstruktur durch die Verbindung von früheren HIC-Rissen. Die Art der Risse kann der SSC zugeordnet werden. Es ist eine Kombination aus externer Spannung mit der lokalen Spannung rund um die HIC-Risse. Es wird im Ausgangsmaterial von längsgeschweißten Rohren und in der Wärmeeinflusszone bei Schweißnähten im Druckkesselbau beobachtet. SOHIC ist ein relativ seltenes Phänomen das üblicherweise bei niederfesten ferritischen Rohren und Kesselstählen auftritt.

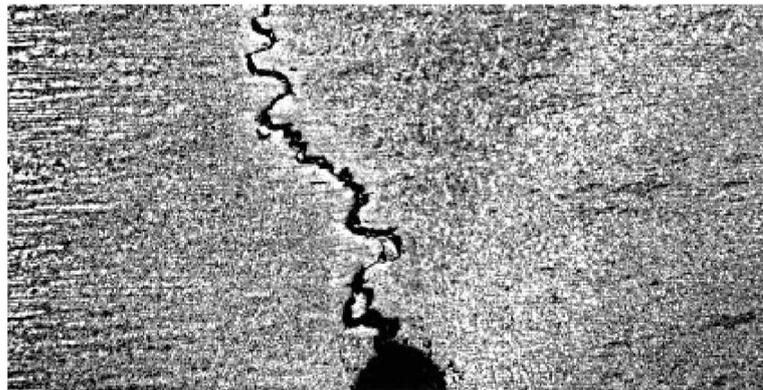


Abb. 2.8: Rissverlauf beim SOHIC [10]

Die Schädigung durch HIC und SSC wird in Bezug auf die Aufgabenstellung dieser Arbeit genauer erörtert.

2.3.2 HIC - Hydrogen Induced Cracking

Die Bezeichnungen „step-wise-cracking“, „hydrogen-pressure-cracking“, „blister-cracking“ und „hydrogen-induced-stepwise-cracking“ wurden in der Vergangenheit benutzt um den gleichen Typ Schadensmechanismus zu beschreiben. Die NACE International hat festgelegt, dass unter dem Begriff HIC alle oben angeführten Schadensmechanismen zusammengefasst werden. [11]

Unter HIC bzw. wasserstoffinduzierter Rissbildung versteht man folgendes:

Es entsteht eine Werkstofftrennung (Riss) ohne Einwirkung einer äußeren Spannung. Ausgangspunkte sind Gefügeinhomogenitäten wie Versetzungen und nichtmetallische Einschlüsse (NME). An diesen Wasserstoffsinken rekombiniert der atomare Wasserstoff zu Molekularen und erzeugt somit einen extrem hohen Innendruck. Erfolgt die Rekombination nahe der Oberfläche, so entstehen Wasserstoffblasen (Abb. 2.9).



Abb. 2.9: HIC-Oberflächenblasen [12]

Rekombiniert der Wasserstoff aber in einer gewissen Entfernung zur Oberfläche, entstehen Innenrisse (Abb. 2.10).

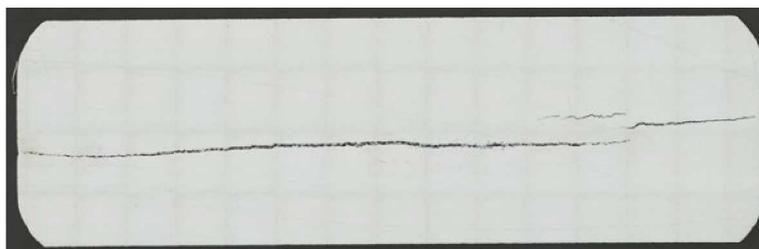


Abb. 2.10: HIC - Innenrisse

In der Regel kann der Wasserstoff nur in der Walzebene einen ohne äußere Belastung hervorgerufen Bruch erzeugen. Der Grund hierfür ist, dass bei gleichem Druck in alle Richtungen die Zeiligkeit des Gefüges und die Lage nichtmetallischer Einschlüsse zu einer Anisotropie der mechanischen Eigenschaften führt (Abb. 2.11).

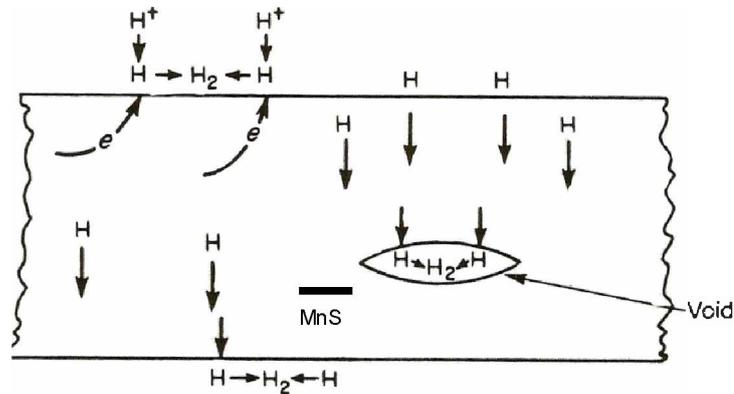


Abb. 2.11: Lage der Einschlüsse [13]

2.3.2.1 Höhe des Innendrucks

Der Innendruck lässt sich über eine Vielzahl von Möglichkeiten berechnen. Ein Ansatz ist das Sievertsche Gesetz. Es besagt, dass sich die Konzentration (c) des Wasserstoffs im Gitter in Abhängigkeit einer Proportionalitätskonstante (K_s) und der Quadratwurzel seines Drucks (p) ändert [14]. Konstante Temperatur ist bei dieser Bedingung Voraussetzung.

$$c = K_s \sqrt{\frac{p}{p_0}} \quad (2.18)$$

Daraus lässt sich ableiten, dass sich der Druck quadratisch zum vorhandenen Wasserstoff verhält.

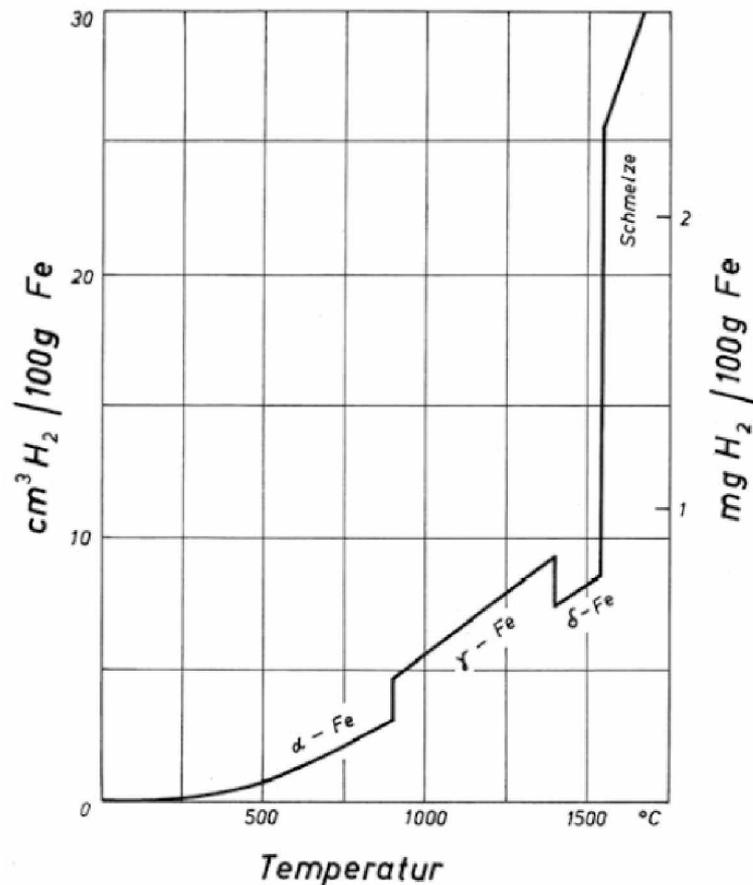


Abb. 2.12: Löslichkeit von Wasserstoff in Stahl [15]

Wird zum Beispiel ein einschlussfreies Bauteil bei 1200 °C und 0,1 MPa Druck in Wasserstoffatmosphäre geglüht, so werden 7,5 cm³ Wasserstoff je 100 g Fe aufgenommen (Abb. 2.12).

Da die Löslichkeit des idealen Gitters bei Raumtemperatur um vier Größenordnungen niedriger liegt, ist es nach dem Abschrecken übersättigt. Der daraus resultierende Druck ändert sich quadratisch, deshalb müsste dieser in einem hinreichend kleinen Speicher um acht Größenordnungen steigen, von 0,1 MPa auf einen Wert von 10^7 MPa. [15]

Tatsächlich erfolgten diesbezüglich Berechnungen [16] die einen theoretischen Druck von $7 \cdot 10^5$ MPa ergaben.

Für den H₂S-Angriff ermittelte man allerdings mit Hilfe von Durchtrittsmessungen ein Wasserstoffangebot an der Probenoberfläche, das einen Druck von 10^5 MPa entspricht [17]. Da sich ein Gleichgewicht einstellen muss, hält man diesen Druck auch für das Materialinnere für möglich.

Eine weitere Möglichkeit liefert die Tatsache, dass Risse vor allem bei flachen und weniger bei globularen Einschlüssen auftreten. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass der

Druck bei globularen Fehlern nicht ausreicht um den Stahl zum Fließen zu bringen. Ein Druck von $\frac{2}{3}$ der Fließgrenze reicht aus um das Metall zu schädigen [18]. Bei weichen Stählen mit einer Fließgrenze von 190 MPa beträgt der Zweidrittelwert 130 MPa. Diesen Druck erreicht der Wasserstoff mit globularen Defekten nicht. Bei Reineisen, das eine Fließgrenze von ca. 100 MPa und einen Zweidrittelwert von ca. 70 MPa besitzt, tritt dagegen spontane Rissbildung ein [19]. Das bedeutet, dass der Wasserstoff einen Druck zwischen 70 MPa und 130 MPa bei globularen Fehlern aufbringen kann.

Der maximal erreichbare Innendruck für unverspannte Bereiche mit globularen Fehlern dürfte deshalb im Bereich 100 MPa liegen. [15]

2.3.3 HSCC - Hydrogen induced stress corrosion cracking

Wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion (HSCC) tritt auf, wenn außer der Wasserstoffentwicklung und -adsorption auch noch eine Zugspannung auf das Material wirkt. HSCC findet man in un- und niedriglegierten Stählen nur unter folgenden Bedingungen vor:

- In promotorfreien Elektrolytlösungen
 - Bei allen Stählen, bei denen eine dynamisch-plastische Beanspruchung vorliegt.
 - Bei statischer Beanspruchung, bei jenen Stählen bei denen die Zugfestigkeit über $R_m > 1200 \text{ N/mm}^2$ liegt.

- In promotorhaltiger Elektrolytlösung
 - In wasserstoffhaltigen Gasen bei dynamisch-plastischer Beanspruchung.
 - Bei Überschreiten der kritischen Grenzspannung für statische Belastungen.

Bei der HSCC verlaufen die Risse vor allem senkrecht zur äußeren Zugspannung. Transkristalline Bruchflächen sind bei normalfesten Stählen zu erwarten. Bei höherfesten Stählen ändert sich das Bruchverhalten. Hier ist der interkristalline Rissverlauf vorherrschend. Bei rein statischer Beanspruchung ist die Wasserstoffadsorption zu gering, um ohne Promotoren eine Schädigung hervorzurufen. Anders als bei der anodischen Spannungsrisskorrosion findet bei der HSCC kein Metallabtrag an der Rissspitze statt, sondern es erfolgt eine innere Schädigung des Materials. [6]

Durch die plastische Verformung im Rissgrund oder an einer Kerbe wird eine Wasserstoffsenke erzeugt. Diese Senke fördert dann den weiteren Rissfortschritt. Abbildung

2.21 veranschaulicht die Wasserstoffaufnahme in Abhängigkeit der Normalspannung. Durch die Streckung des Gitters werden Senken für den Wasserstoff geschaffen (Abb. 2.13). [6]

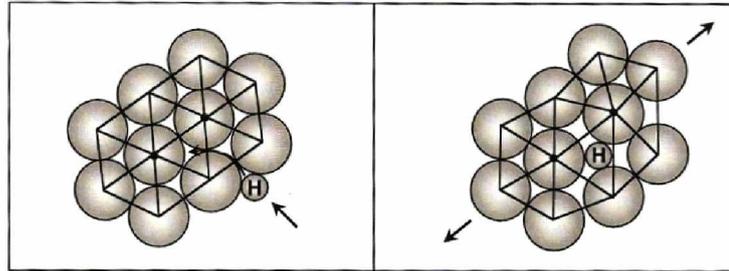


Abb. 2.13: Verformungsunterstützte Wasserstoffabsorption [6]

Bei HSCC tritt im Gegensatz zu HIC die Rissbildung unabhängig von den Gitterfehlern auf. Die wichtigsten Einflussgrößen sind die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffes, die Zugspannungen und eventuell vorhanden Kerben, die zur Erhöhung der örtlichen Spannungen führen. [6]

2.3.3.1 SSC – Sulfide stress cracking

SSC ist der branchentypische Name der Erdölindustrie für eine HSCC in Anwesenheit von Sauer gas. SSC tritt meistens als Sprödbruch weit unterhalb der Dehngrenze (Abb. 2.14) auf und ist definiert als spontaner Riss, an einem statisch beanspruchten Bauteil in einem wässrigen, sulfidhaltigen Medium.

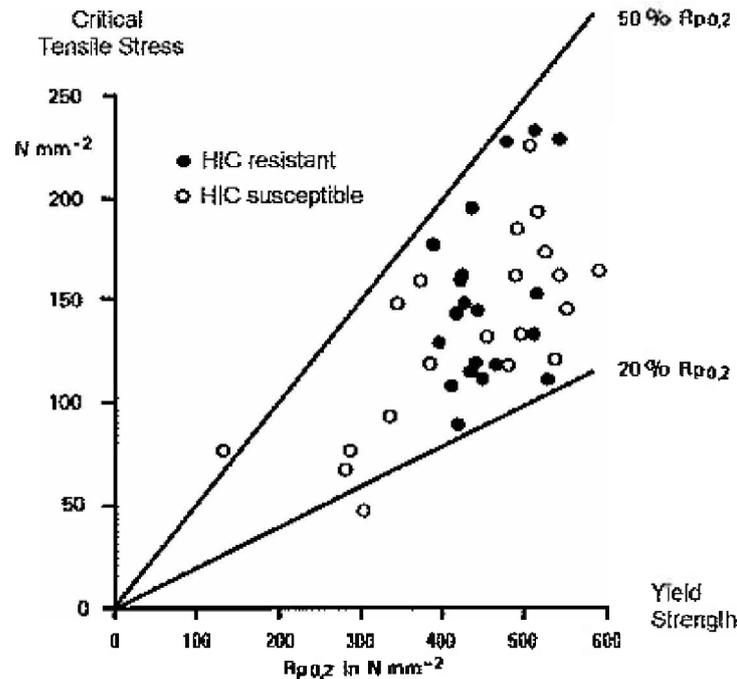
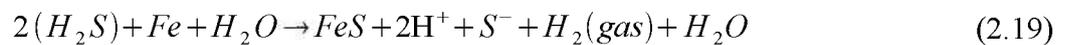


Abb. 2.14: Kritische Zugspannung bei SSC [20]

SSC ist im Grunde eine Wasserstoffversprödung die nach folgendem Mechanismus funktioniert.



Ein Teil des Wasserstoffs rekombiniert nicht zu molekularem Wasserstoff und diffundiert als atomarer Wasserstoff in das Metall. Im Metall rekombinieren die H⁺-Ionen in den Wasserstoffsinken zu H₂-Molekülen. Da die Moleküle ein erheblich größeres Volumen beanspruchen kommt es zu inneren Druckspannungen. Das Zusammenwirken der inneren Spannungen mit den außen angelegten Spannungen führt zum Werkstoffversagen (Abb. 2.15). [21]

Folgende Punkte müssen erfüllt sein, um SSC auszulösen:

- Absorption einer ausreichenden Menge an H⁺-Ionen,
- Zugspannung in ausreichendem Ausmaß,
- Material muss eine Anfälligkeit auf SSC aufweisen,
- Länge der Einwirkdauer.



Abb. 2.15: SSC-Riss

Fehlt eine der oben angeführten Bedingungen, kommt es zu keiner SSC. [21]

2.4 Einflussgrößen auf die wasserstoffinduzierte Korrosion

Die wasserstoffinduzierte Korrosion eines Metalls ist hauptsächlich abhängig von der jeweiligen Wasserstoffaufnahme. Je mehr Wasserstoff im Material vorhanden ist, desto wahrscheinlicher ist ein Werkstoffversagen. Diese Wasserstoffaufnahme kann mit Hilfe der Permeationsmessung ermittelt werden (Abb. 2.16).

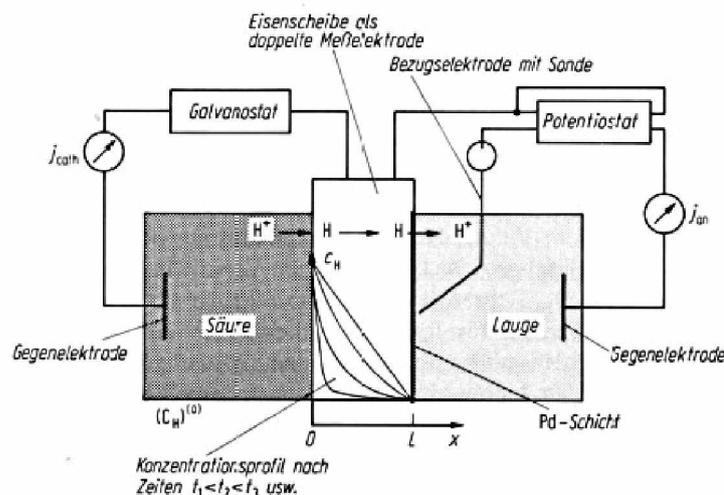


Abb. 2.16: Schema der Permeationsmessung von atomarem Wasserstoff [7]

Bei einer Permeationsmessung (Durchdringungsmessung) wird die Wasserstoffdurchdringung durch eine Versuchsscheibe gemessen. Hierzu wird auf einer Seite der Scheibe Wasserstoff in

einer Elektrolytlösung erzeugt und vom Metall aufgenommen. Entweichen kann dieser Wasserstoff auf der gegenüberliegenden Seite der Scheibe. Die Wasserstoffkonzentration wird auf dieser Seite auf Null gehalten, in dem durch anodische Polarisation der entweichende Wasserstoff sofort zu H^+ oxidiert wird. Der elektrische Strom (Permeationsstrom) dieser Wasserstoffoxidation ist die Messgröße für den beweglichen Wasserstoff im Metall.

Um die einzelnen Einflussfaktoren ermitteln zu können ist letztlich nicht nur die Gesamtwasserstoffaufnahme von Interesse. Viel mehr versucht man mit der Permeationsmessung die Änderung der Wasserstoffaufnahme, die einzelne Einflussfaktoren verursachen, zu ermitteln.

Für diesen Zweck wurde der Begriff der Aktivität eingeführt und folgendermaßen definiert. Die Aktivität (a_H) des Wasserstoffs ist definiert als der Quotient aus der Konzentration des gelösten Wasserstoffs im Gitter (C_L) unter gegebenen Bedingungen gebrochen durch die Gleichgewichtskonzentration mit einer H_2 -Gasphase von 0,1 MPa (C_{L_0}).

$$a_H = C_L / C_{L_0} \quad (2.20)$$

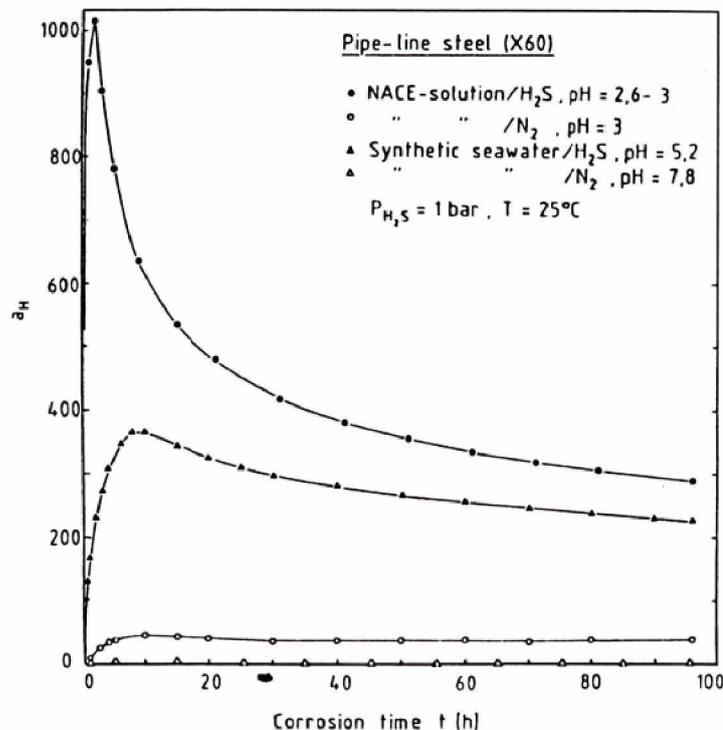


Abb. 2.17: Wasserstoffaktivität eines Röhrenstahls in verschiedenen Elektrolytlösungen [22]

Abbildung 2.17 zeigt die unterschiedlichen Korrosionsraten in Abhängigkeit der Wasserstoffaktivität. [22]

In den folgenden Punkten werden die einzelnen Einflussfaktoren auf die Wasserstoffaktivität und die damit verbundene Schädigung genauer betrachtet.

2.4.1 Chemische Zusammensetzung

Stähle, die vermehrt in sauerghaltigen Medien eingesetzt werden, sind zum Großteil mit diesen Legierungselementen versehen.

Tabelle 3: Übliche Zusammensetzung der Stähle im Sauerghaseinsatz [23]

C [%]	Si [%]	Mn [%]	Cr [%]	Mo [%]	Ni [%]
0,28 - 0,48	0,20 - 0,80	0,40 - 1,70	0,40 - 2,75	0,15 - 1,10	0,40 - 0,80

Diese Werte sind nicht auf einen bestimmten Stahl bezogen, sondern beinhalten die komplette Schwankungsbreite verschiedener Stähle.

Der Legierungseinfluss auf die Sauerghasbeständigkeit ist bei den üblich verwendeten Stählen gering. [23]

Zur Änderung der Sauerghasbeständigkeit trägt laut Treseder und Swanson [24] ein Nickelgehalt über 1 % bei. Bei diesem Gehalt kann es schon bei Härten unter 22 HRC zu Schädigungen kommen. Weiters sind Stähle, bei denen die Festigungsteigerung über die Ausscheidung von Kupfer geschieht, ebenfalls sehr gefährdet [25]. Im Gegensatz dazu verhalten sich Stähle mit etwas mehr als 1 % Al deutlich besser. [26]

2.4.2 Gefüge

Das Gefüge ist ein wichtiges Kriterium bei der Sauerghasbeständigkeit. Stähle mit ferritischen, ferritisch-perlitisch, bainitischen und martensitischen Gefüge sind anfällig auf Wasserstoffversprödung. Dies führt bis zur Gebrauchsunfähigkeit. [5]

Ein gleichmäßiges Gefüge ist zu bevorzugen. Die Struktur von reinem martensitischen Gefüge, sowie von einem angelassenen Gefüge mit unangelassenen Martensitinseln ist nicht zu empfehlen. Angelassener Martensit ist besser für den Sauerghaseinsatz geeignet als angelassener Bainit und ist sogar besser geeignet als ein normalisiertes Gefüge (Abb. 2.18). [27]

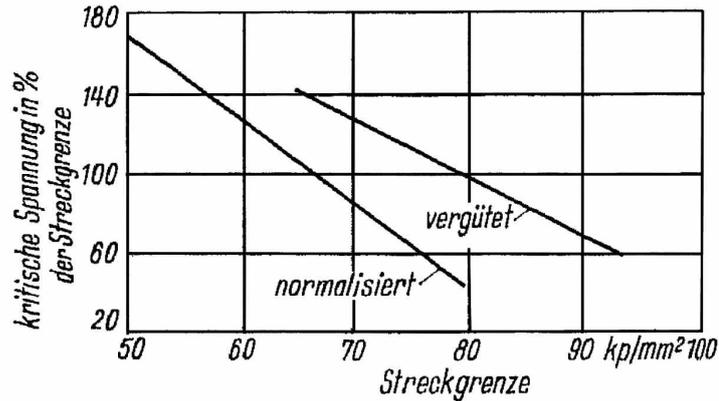


Abb. 2.18: Belastung die mit 90 %iger Wahrscheinlichkeit zur Wasserstoffrissbildung führt [27]

Bei der Betrachtung der Korngröße wurde festgestellt, dass die Diffusionsgeschwindigkeit in Ein bzw. Vielkristallen annähernd gleich ist. Das lässt den Schluss zu, dass die Diffusion vorwiegend durch das Gitter und nicht entlang der Korngrenzen statt findet [28]. In Abbildung 2.19 kann man erkennen, dass ein feines Korn besonders bei niedrigeren Beanspruchungen einen Vorteil besitzt.

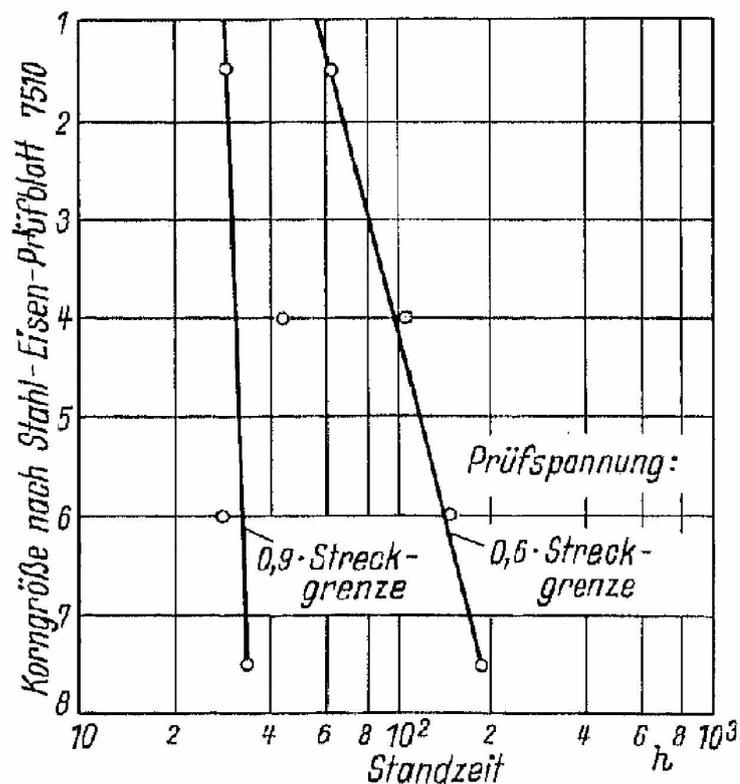


Abb. 2.19: Korngrößeneinfluss auf die Standzeit (St 43.7; Med. 65 Vol.% H₂S, 35 Vol.% N₂) [29]

Man geht davon aus, dass alle Vorteile der Kornfeinung auch im Bereich der wasserstoffinduzierten Korrosion gelten.

Die Kaltverformung hingegen wirkt sich negativ auf die Sauer gasbeständigkeit aus. Bei unlegierten Stählen sollten Kaltverformungsgrade bis maximal drei Prozent eingehalten werden (Abb. 2.21).

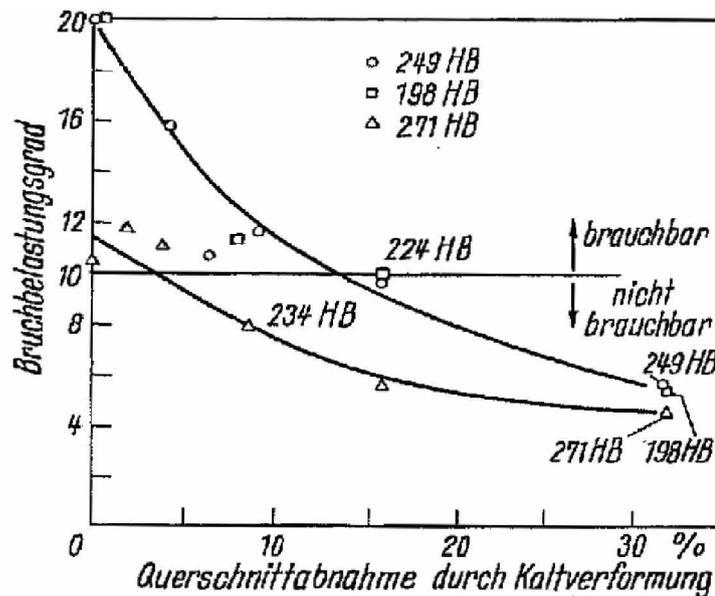


Abb. 2.20: Einfluss der Kaltverformung auf die Beständigkeit in einer H_2S -Lösung [27]

Der Einfluss der Kaltverfestigung ist zusätzlich abhängig von der Höhe der Beanspruchung. Er sinkt mit steigender Beanspruchung und geht gegen Null bei hohen Belastungen (Abb. 2.21).

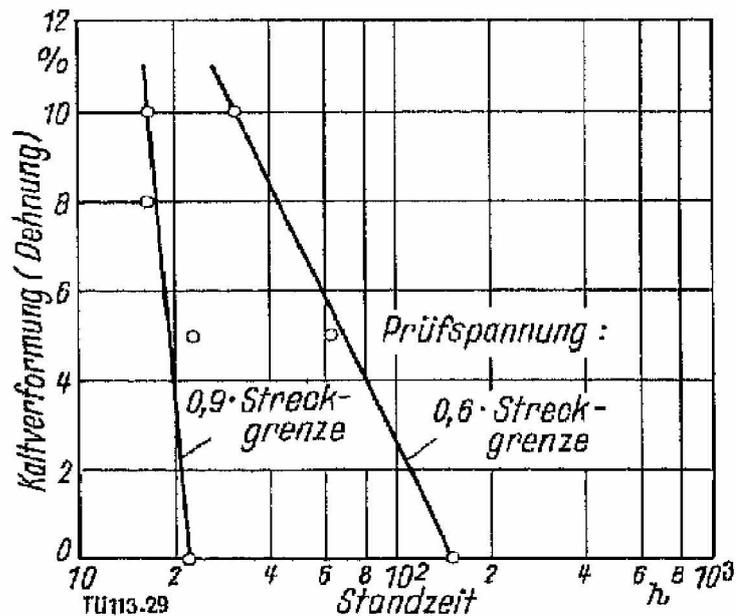


Abb. 2.21: Einfluss der Kaltverformung auf das Standzeitverhalten (St 43.7; Medium 65 Vol.% H₂S, 35 Vol.% N₂) [29]

Gefügeinhomogenitäten sind die hauptverantwortlichen Rissauslöser der wasserstoffinduzierten Korrosion. Der Grund hierfür ist, dass diese Gefügeinhomogenitäten Senken für den Wasserstoff bilden.

Durch Extrapolation der Wasserstoffaufnahme von höheren zu tieferen Temperaturen lässt sich die Wasserstoffaufnahme abschätzen. Der tatsächlich gemessene Wert liegt jedoch weit über dieser Schätzung (Abb. 2.12).

Das lässt sich dadurch erklären, dass der Wasserstoff bei „tiefen“ Temperaturen vor allem in den Wasserstoffsenken enthalten ist. Diese Senken sind vor allem Gitterfehlstellen, wobei folgende am bedeutendsten sind.

- Mikrorisse
- Poren
- Einschlüsse

Im Folgenden wird das Hauptaugenmerk auf die Einschlüsse gelegt. Poren und Mikrorisse werden nicht näher betrachtet.

Es lässt sich erkennen, dass Stähle mit einem großen Anteil an nichtmetallischen Einschlüssen ein hohes Löslichkeitsvermögen für Wasserstoff besitzen und so eine erhöhte Versagenswahrscheinlichkeit aufweisen [29].

Die Lage und Größe der nichtmetallischen Einschlüsse (NME) ist ebenfalls von entscheidender Bedeutung. Gleichung 2.16 ergibt, dass mit der Erhöhung der Querschnittsfläche eines NME auch die Kraft zur Risserzeugung steigt.

$$F [N] = p [Pa] * A [m^2] \quad (2.21)$$

Die Anzahl, Form und Verteilung der Störstellen beeinflussen wesentlich die wasserstoffinduzierte Rissbildung.

Aus diesem Grund ist auf einen hohen Reinheitsgrad zu achten. Der Schwefel muss niedrig gehalten werden, da dieser mit Mangan zu Mangansulfid reagiert, das eine zeilige Struktur aufweist und beim Abkühlen einen stärkeren Schwund als die umgebende Matrix besitzt.

Die chemische Zusammensetzung der Einschlüsse ist weitgehend vernachlässigbar, deshalb versucht man metallurgisch die langen, flachen Einschlüsse (z.B. MnS (Abb. 2.22)) durch annähernd globularen (z.B. CaS (Abb. 2.23)) zu ersetzen. Die Voraussetzung für diese Behandlung ist jedoch, dass der Sauerstoffgehalt des Stahls sehr niedrig ist, da sonst mit dem Ca eine größere Oxidbildung entsteht, und diese Oxide wiederum als Rissauslöser wirken können. [30]

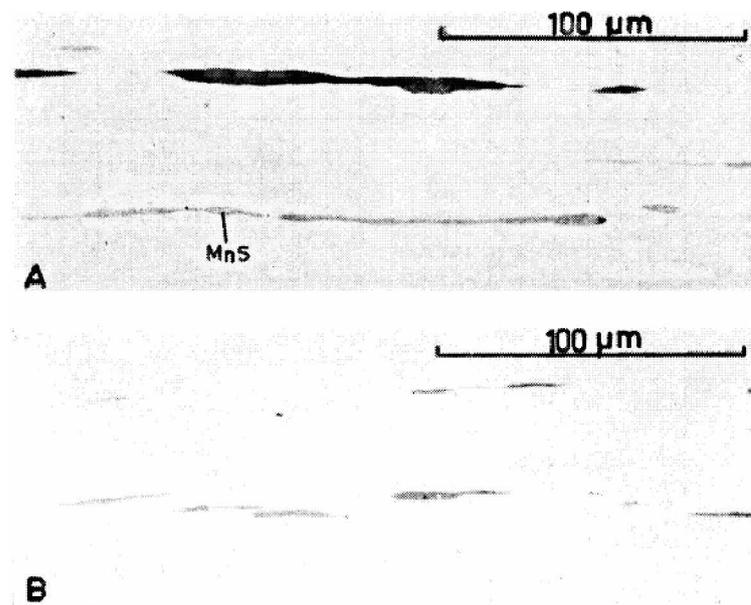


Abb. 2.22: Nichtmetallischer Mangansulfideinschluss (MnS) [31]

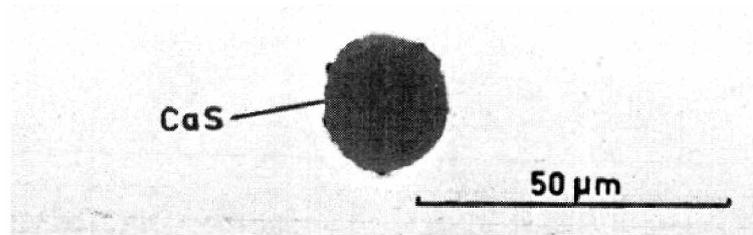


Abb. 2.23: Nichtmetallischer Kalziumsulfideinschluss (CaS) [31]

2.4.3 pH-Wert

Der pH-Wert ist, mit der H_2S -Konzentration der wichtigste Einfluss auf die Wasserstoffaufnahme im Metall. Bei HIC nimmt die Rissanfälligkeit mit sinkendem pH-Wert überproportional zur Wasserstoffaktivität zu.

Bei SSC ist die Abhängigkeit vom pH-Wert im Zusammenspiel mit dem H_2S -Partialdruck durch Abbildung 2.24 gegeben. Im folgenden Diagramm sind 4 Bereiche gekennzeichnet. Jeder Bereich entspricht einer anderen Beanspruchung.

- Bereich 0:
Ist der Partialdruck von H_2S unter 0,3 kPa so findet kein Sauerstoffangriff statt, da die H_2S Konzentration hierfür nicht ausreicht.
- Bereich 1:
Hier ist die Belastung für das Material auf Grund des hohen pH-Werts und der geringen H_2S -Konzentration äußerst gering.
- Bereich 2:
In diesem Bereich ist eine Beanspruchung im geringen Maß vorhanden. Die Belastung setzt sich entweder aus dem niedrigen Partialdruck von H_2S und niedrigen pH-Wert oder dem hohen Partialdruck von H_2S und hohen pH-Wert zusammen. Für den Materialeinsatz in diesem Bereich reicht die Einhaltung bestimmter Anforderungen wie z.B. einen maximal Härtewert von 27 HRC.

- Bereich 3:

Das Material wird in diesem Bereich durch die hohe H_2S -Konzentration und dem niedrigen pH-Wert belastet. Alle in diesem Bereich eingesetzten Materialien müssen speziell auf Sauer gasbeständigkeit getestet werden. Das allgemeine Härte limit für diesen Bereich liegt bei 22 HRC. [9]

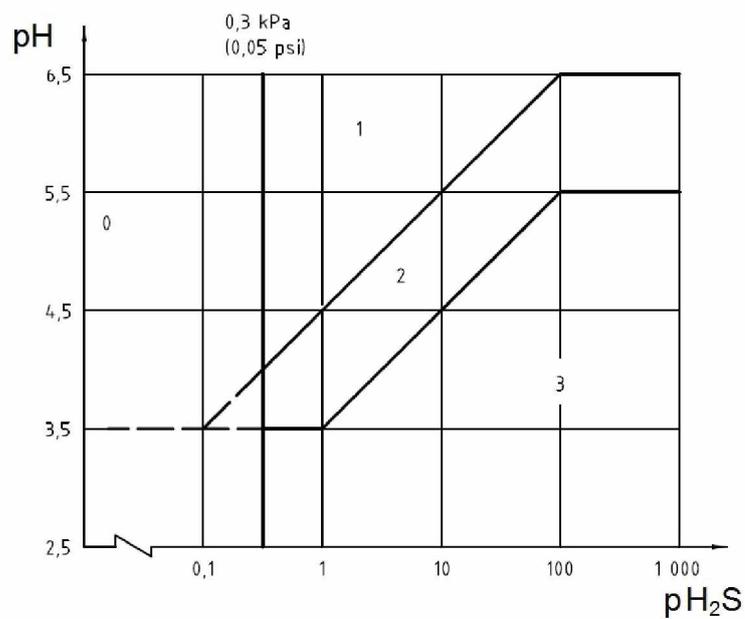


Abb. 2.24: Einfluss des pH-Wertes und der H_2S Konzentration auf das SSC-Verhalten [9]

Auch hier trifft es zu, dass die Beständigkeit gegenüber SSC mit sinkendem pH-Wert ebenfalls fällt.

Allgemein ist die Aussage zu treffen, dass eine Absenkung des pH-Werts die Aktivität des Wasserstoffs erhöht und somit die Gefährdung für Werkstoffversagen steigt (Abb. 2.25).

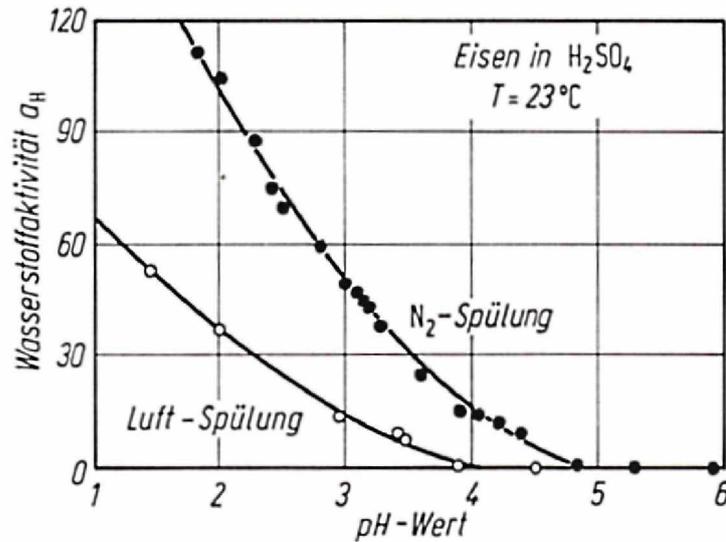


Abb. 2.25: Aktivität von gelöstem Wasserstoff in Fe in Abhängigkeit des pH-Werts [7]

2.4.4 Mechanische Belastung

Wasserstoffinduzierte Risse werden immer durch adsorbiertem Wasserstoff mit gleichzeitig einwirkenden Zugspannungen erzeugt. Diese Tatsache tritt sowohl bei HIC als auch bei SSC auf. Der einzige Unterschied liegt in der Ursache für die Zugspannung. Von der Zugspannung ist auch die Wasserstoffaufnahme abhängig.

Die Wasserstoffpermeation im elastischen Bereich erhöht sich durch Zugspannungen und sinkt durch Druckspannungen.

Der Diffusionskoeffizient wird von der angelegten Spannung nicht beeinflusst. Das ist ein Effekt der spannungsabhängigen Wasserstofflöslichkeit. Elastische Zugspannungen erhöhen somit das chemische Potential des interstitiell gelösten Wasserstoffs und Druckspannungen vermindern es. Ob es sich hierbei um äußere oder innere Spannungen handelt ist nicht von Bedeutung. Das hat zur Folge, dass die Spannungsfelder der Versetzungen (Gitterfehler) mehr Wasserstoff binden können als die Versetzungen selbst. [30]

Die Höhe der maximalen Zugspannung ist von dem jeweiligen Material abhängig. Die Versuchsergebnisse an manganlegierten Bau- und Röhrenstählen, sowie an Vergütungsstählen für Ölfeldrohre zeigen ein Verhalten, dass sich bezüglich ihrer HSCC-Beständigkeit in zwei Festigkeitsgruppen einteilen lässt (Abb. 2.26).

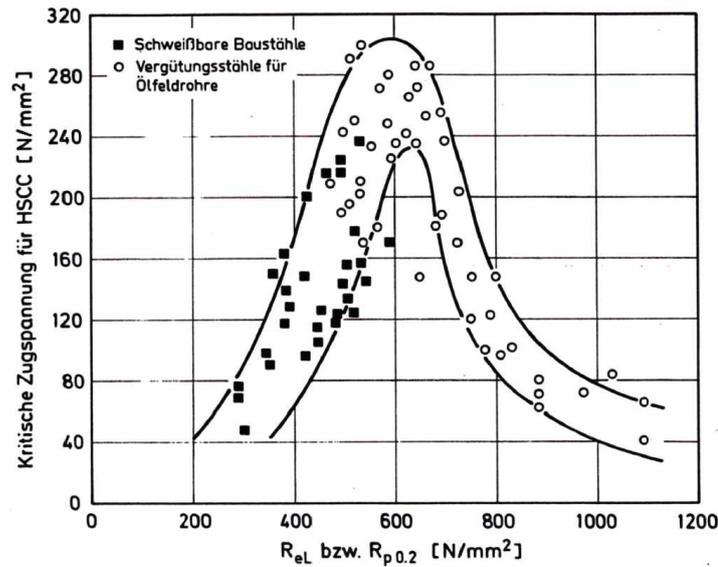


Abb. 2.26: Kritische Zugspannung für HSCC in Abhängigkeit der Streckgrenze [32]

Die kritische Grenzspannung für HSCC nimmt bei Stählen bis 650 MPa Streckgrenze mit ansteigender Streckgrenze zu. Eine gegensätzliche Tendenz wurde bei den hochfesten Stählen mit einer Streckgrenze über 650 MPa festgestellt. Bei diesen Stählen fällt die Grenzspannung für HSCC mit steigender Streckgrenze. Das bedeutet, hochfeste Stähle zeigen ein anfälligeres Verhalten gegenüber HSCC in Bezug auf ihre Streckgrenze. Wird 0,8 für das Verhältnis der Streckgrenze zur Zugfestigkeit angenommen, so ergibt eine Streckgrenze von 650 MPa eine Zugfestigkeit von 800 MPa.

Nachdem dieser Schädigungsmechanismus vorwiegend in der Erdölbranche ein Problem darstellt und eine Härtemessung im Ölfeld leichter durchzuführen ist als ein Zugversuch, werden im Allgemeinen die Zugfestigkeiten auf Rockwell-Härtewerte umgerechnet.

Damit ergibt sich für die Zugfestigkeit von 800 MPa ein HRC-Wert von ca. 22 (DIN 50150). Das ist auch der Grund warum die Klassifizierung für Metalle in HSCC-gefährdeten Betrieb meist anhand der Härte erfolgt. Die Norm NACE-Standard MR 0175 (ISO 15156-2) gibt deshalb ein Härtemaximum von 22 HRC für niedriglegierte Stähle im Saureinsatz an. Bei Vergütungsstählen ist diese Grenze bis 26 HRC erweitert (Abb. 2.27). [32]

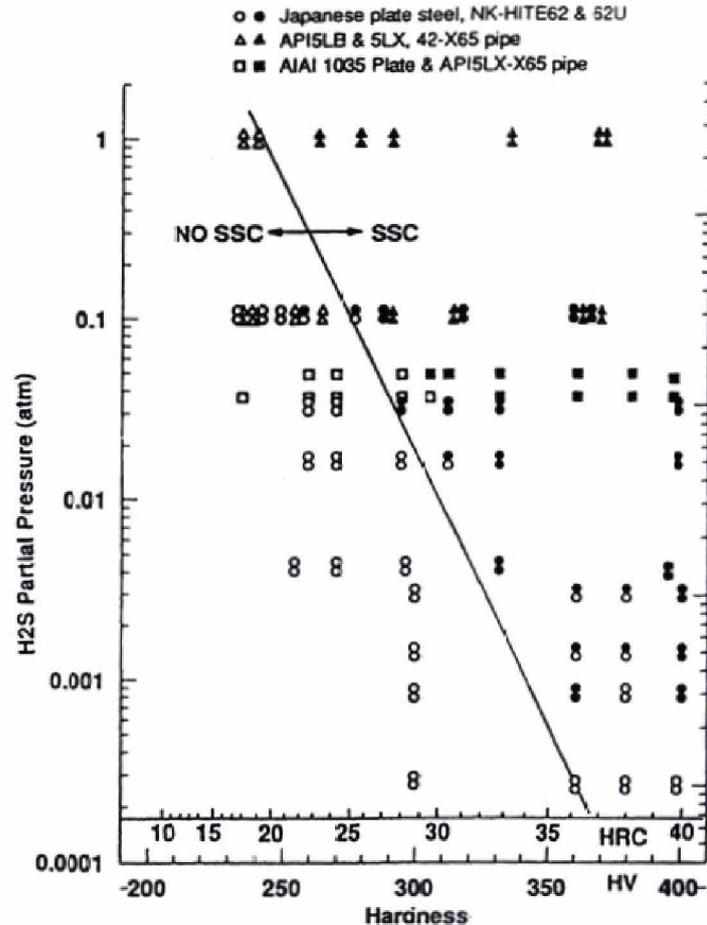


Abb. 2.27: Einfluss der Härte und der H₂S-Konzentration auf SCC [13]

2.4.5 Zeit

In der Technik versteht man unter Korrosion meistens die Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung. Es ist bedeutungslos, ob es sich dabei um eine chemische oder elektrochemische Reaktion handelt, denn jede Reaktion benötigt Zeit. Diese Zeit ist jedoch nicht konstant, sondern ändert sich mit den Bedingungen der Reaktion.

Das gilt auch für die in dieser Arbeit genauer betrachteten Korrosionsarten HIC und SSC. Bei diesen beiden Arten der Korrosion hängt die Zeit für die Schädigung hauptsächlich von den Parametern pH-Wert, Belastung und H₂S-Konzentration ab.

Für den technischen Einsatz im Sauerstoffbereich wurden deshalb folgende Zeitkriterien festgelegt.

Ein Material ist gegenüber den Schädigungsmechanismus HIC beständig, wenn es in einer mit H₂S gesättigten Chloridlösung beim pH-Wert 3 nach 96 Stunden keine Schädigung aufweist [11].

Bei SSC spricht man von Beständigkeit, wenn das Material die aufgebrachte Beanspruchung in einer mit H_2S gesättigten Chloridlösung mit pH-Wert 3 für 720 Stunden ohne Schäden erträgt [33].

Abbildung 2.28 zeigt die Zeitabhängigkeit in Bezug auf die durch H_2S verursachte Korrosion.

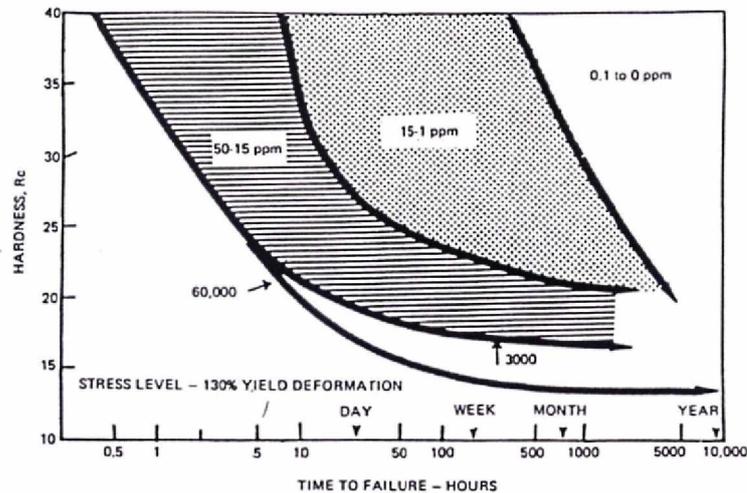


Abb. 2.28: Ungefähre Zeit bis zum Bruch von Kohlenstoffstahl in 5 % NaCl und verschiedenen H_2S Konzentrationen [13]

2.4.6 Temperatur

Geht man davon aus, dass eine größere Menge an gelöstem Wasserstoff auch ein höheres Risiko für wasserstoffinduzierte Korrosion darstellt, kommt man zu dem Schluss, dass die maximale Wasserstoffaufnahme laut Abbildung 2.12 bei zirka $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ liegt und somit diese Temperatur für die wasserstoffinduzierte Korrosion die kritischste sein muss. Diese These wird noch dadurch untermauert, dass üblicherweise die Korrosionsreaktionen bei höheren Temperaturen schneller ablaufen als bei niedrigeren.

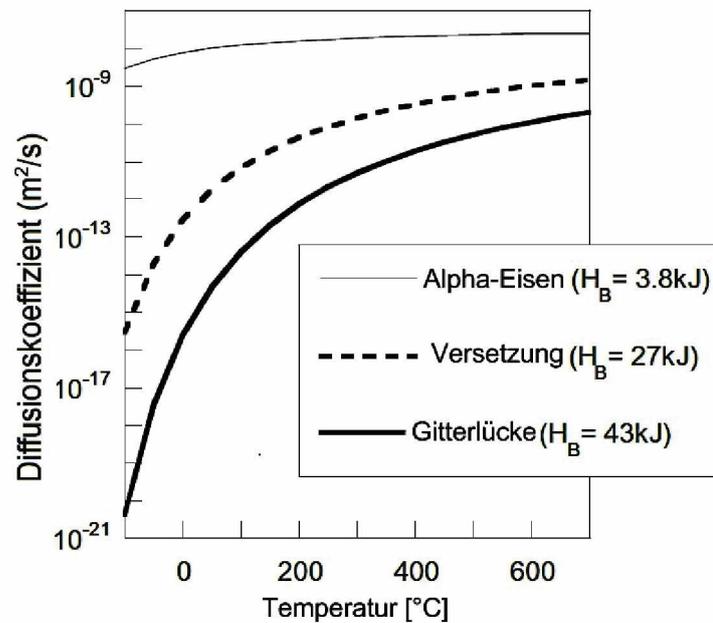


Abb. 2.29: Temperaturabhängiger Diffusionskoeffizient von Wasserstoff

Abbildung 2.29 zeigt die Abhängigkeit des Wasserstoffdiffusionskoeffizienten von der Temperatur in verschiedenen Eisenmodifikationen. Bei Reineisen ist der Diffusionskoeffizient über den technisch wichtigen Temperaturbereich annähernd konstant. Enthält das Eisen Gefügeinhomogenitäten, so fällt der Diffusionskoeffizient unter 200 $^\circ\text{C}$ deutlich ab. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bis zu dieser Temperatur der eindiffundierende Wasserstoff sich in Wasserstoffsinken ansammelt. Erst ab zirka 200 $^\circ\text{C}$ reicht die Energie aus, um den in den Senken gefangenen Wasserstoff zum Weiterdiffundieren zu bewegen. Somit ist die Wasserstoffkonzentration im nicht perfekten Eisengitter unter 200 $^\circ\text{C}$ deutlich höher als bei höherern Temperaturen.

Diese erhöhte Konzentration und somit erhöhte Gefährdung bei niedrigeren Temperaturen bestätigt auch die Praxis. Versuche haben ergeben, dass die kritischste Temperatur die Raumtemperatur ist (Abb. 2.30).

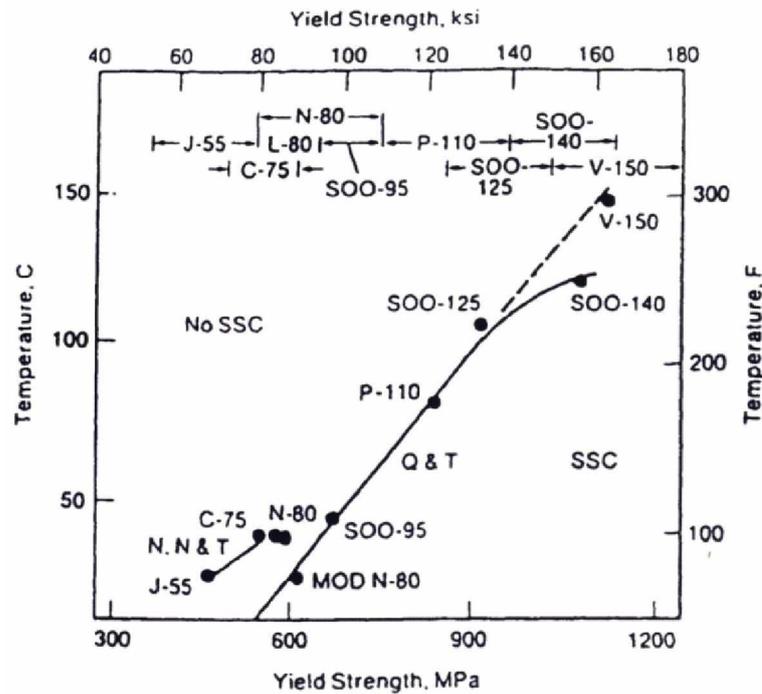


Abb. 2.30: Einfluss der Temperatur auf die SSC-Beständigkeit [13]

Die Raumtemperatur ist deshalb die gefährlichste Temperatur, da der Wasserstoff bei erhöhten Temperaturen zwar schneller und besser in den Stahl diffundieren kann, er aber ebenso schnell wieder effundiert.

Untersuchungen haben gezeigt, dass unter $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Diffusionsrate des Wasserstoffs zu gering ist, um jemals die kritische Konzentration zu erreichen. Ebenso ist bei einer Temperatur über $49\text{ }^{\circ}\text{C}$ die Diffusionsrate bereits hoch. Der Wasserstoff wandert so rasch durch das Gitter, dass ebenfalls die kritische Konzentration nicht mehr erreicht wird. [34]

Der Mittelwert dieser beiden Extrema ist somit $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ und dies deckt sich ungefähr mit der üblichen Raumtemperatur.

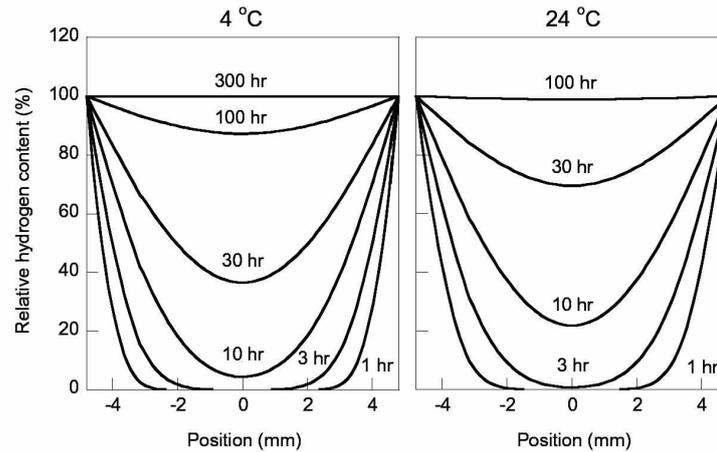


Abb. 2.31: Wasserstoffverteilung in einer 8 mm dicken Platte bei unterschiedlichen Temperaturen [35]

Abbildung 2.31 zeigt, dass bei 24 °C (Raumtemperatur) im Vergleich zu 4 °C die maximale Wasserstoffkonzentration bei einer acht Millimeter dicken Platte bereits nach einem Drittel der Zeit erreicht wird.

Raumtemperatur ist deshalb auch jene Temperatur bei der alle relevanten NACE -Versuche in Bezug auf Sauerstoffkorrosion durchgeführt werden [9] [11] [33].

3 Praktische Versuche

3.1 Untersuchte Werkstoffe

In dieser Arbeit wurde die Stahlsorte C50 auf ihre Sauer gasbeständigkeit untersucht. Wie im Literaturteil beschrieben, soll die Vermeidung bez. Verringerung von MnS zu einer besseren Sauer gasbeständigkeit führen. Diese Modifikation wird mit Hilfe der „Turbokalk“-Behandlung (TK) vollzogen. Hierbei wird, im Vergleich zur konventionellen Herstellungsroutine (Abb. 3.1), fluidisierbarer Kalk in die mit Schmelze gefüllte Pfanne eingeblasen, um den Schwefelgehalt des Stahls zu reduzieren. Durch diese Behandlung werden Schwefelgehalte kleiner 10 ppm realisiert. In weiterer Folge bewirkt dieser Schritt eine Reduktion der MnS, erhöht jedoch zugleich die Anzahl der CaS-Einschlüsse.

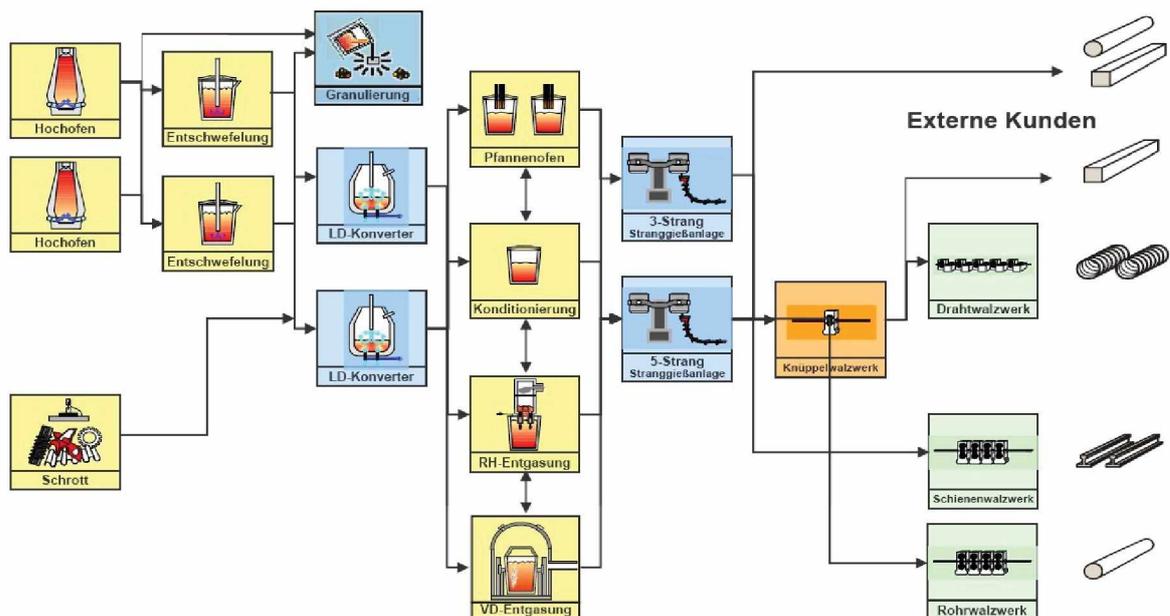


Abb. 3.1: konventionelle Herstellungsroutine der voestalpine Stahl Donawitz [36]

Von der Stahlsorte C50 in der herkömmlichen Zusammensetzung wurden die Chargennummern 383441, 477262 und 478369 zur Untersuchung ausgewählt.

Bei der modifizierten Zusammensetzung handelt es sich um die Chargennummern 477264 und 477265.

Nachdem die voestalpine Stahl Donawitz auch das Vorprodukt für die Rohrherstellung der voestalpine Tubulars erzeugt, wurde auch diese Stahlsorte, der 28Mn6, in der ursprünglichen Zusammensetzung mit der Chargennummer 361639 und in der modifizierten Form mit der Chargennummer 487963 getestet.

3.1.1 Chemische Zusammensetzung

In den folgenden Tabellen (Tabelle 4, Tabelle 5) werden die unterschiedlichen Zusammensetzungen der beiden Stahlsorten in ihrer herkömmlichen und in ihrer modifizierten Art dargestellt.

Tabelle 4: Chemische Zusammensetzung bei der konventionellen Herstellroutine

Bezeichnung	Charg.-Nr.	C	Si	Mn	P	S	Al	Ca
28Mn6	361639	0,3030	0,2630	0,5070	0,0110	0,0034	0,0274	0,0021
C50	478369	0,5190	0,2520	0,6560	0,0080	0,0020	0,0320	0,0020
C50	383441	0,5210	0,2730	0,6550	0,0100	0,0030	0,0330	0,0010
C50	477262	0,5160	0,2690	0,6240	0,0080	0,0013	0,0314	0,0009

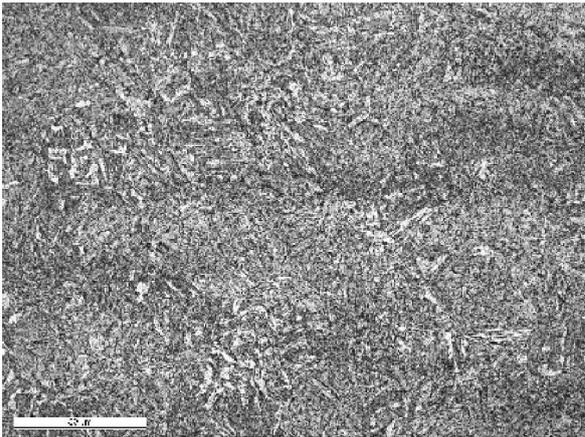
Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung bei der modifizierten Herstellroutine

Bezeichnung	Charg.-Nr.	C	Si	Mn	P	S	Al	Ca
28Mn6-TK	487963	0,3050	0,2980	0,4900	0,0090	0,0011	0,0253	0,0028
C50-TK	477264	0,5120	0,2500	0,6220	0,0090	0,0009	0,0257	0,0010
C50-TK	477265	0,5220	0,2600	0,6160	0,0080	0,0008	0,0272	0,0009

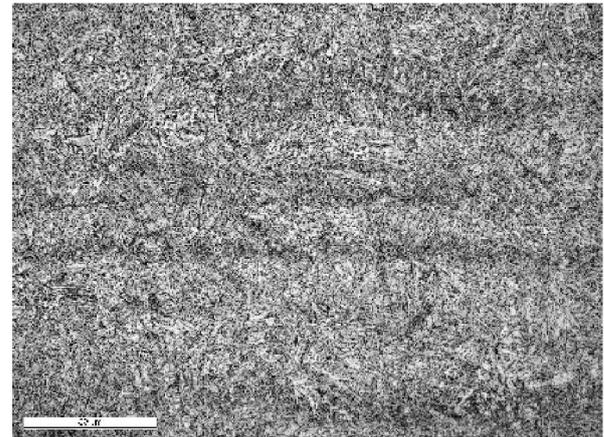
3.1.2 Gefügebilder

Um die Untersuchung weiter zu verfeinern, wurden vom C50 nicht nur die unterschiedlichen Herstellrouten miteinander verglichen, sondern auch zwei unterschiedliche Verarbeitungszustände. Diese zwei Verarbeitungszustände sind zu einem ein warmgewalzter Walzdraht (WD) und zu anderem ein kaltgewalzter Profildraht (PD).

Im folgendem werden die Gefügebilder der Werkstoffe in Abhängigkeit ihrer Verarbeitungszustände und ihrer Modifikation verglichen.

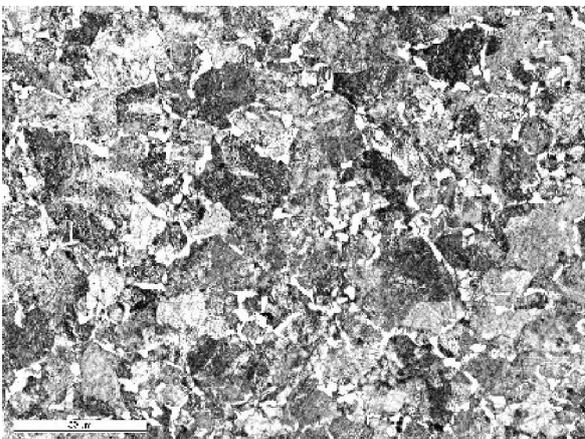


a) 28Mn6 bei 500 facher Vergrößerung

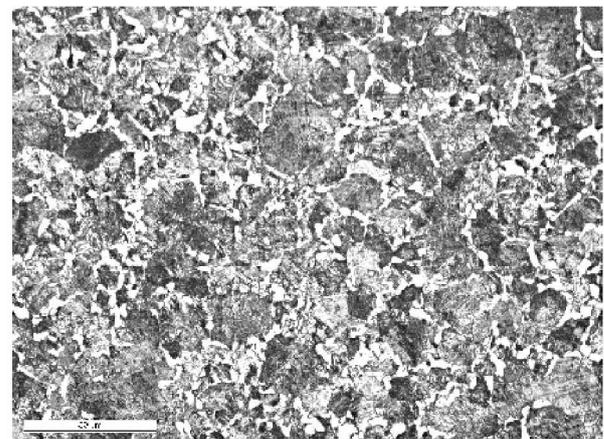


b) 28Mn6-TK bei 500 facher Vergrößerung

Abb. 3.2: Gefügevergleich des 28Mn6 mit dem 28Mn6-TK

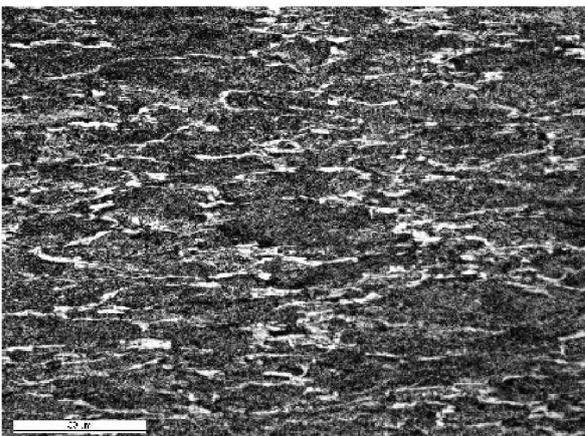


a) C50-WD bei 500 facher Vergrößerung

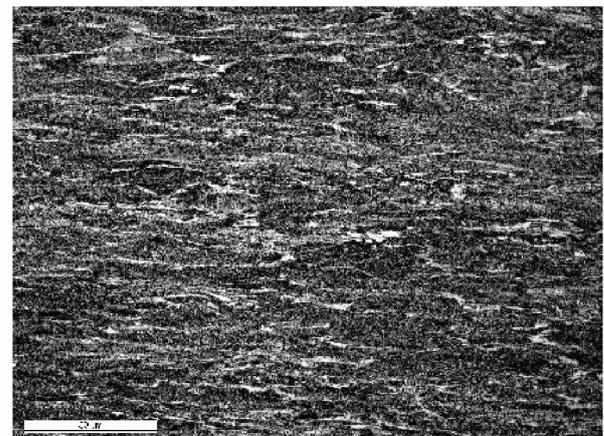


b) C50-WD-TK bei 500 facher Vergrößerung

Abb. 3.3: Gefügevergleich des C50-WD mit dem C50-WD-TK



a) C50-PD bei 500 facher Vergrößerung



b) C50-PD-TK bei 500 facher Vergrößerung

Abb. 3.4: Gefügevergleich des C50-PD mit dem C50-PD-TK

In den Abbildungen 3.2 - 3.4 sind auf der linken Seite die Gefüge der herkömmlichen Herstellroute abgebildet und auf der rechten Seite die der modifizierten Herstellroute.

Aus diesen Abbildungen ist ersichtlich, dass es keine gravierenden Unterschiede im Gefüge gibt. Die Gefügebilder sind so ähnlich, dass eine lichtmikroskopische Unterscheidung der beiden Herstellrouten unmöglich ist. Deshalb führte man eine weitere Untersuchung, die Partikelanalyse, durch.

3.1.2.1 Partikelanalyse

Bei der Partikelanalyse wird mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops (REM) und eines energiedispersiven Analysedetektors (EDX) durchgeführt. In der Tabelle 6 sind die verwendeten Einstellungen aufgelistet.

Tabelle 6: Einstellungen bei der Partikelanalyse

Parameter	Einstellung
detektierte Elemente	O, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe
Spannung	15 kV
Auflösung	512 x 400
Vergrößerung	600x
Analysezeit	3 s
Partikelscan	core 100%
Arbeitsabstand	11 mm
Bildfelder	120

Mittels einer speziellen Software wird die stöchiometrische Verteilung der nichtmetallischen Einschlüsse ermittelt (Abb. 3.5 - Abb. 3.11).

Die Ergebnisse dieser Untersuchung werden in den folgenden Abbildungen dargestellt. Aus diesen Abbildungen ist erkennbar, dass sich die Einschlussverteilung mit der „Turbokalk“-Behandlung in Richtung Kalzium verschiebt. Besonders deutlich erkennbar wird dies im Dreistoffsystem $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \Sigma \text{S}$.

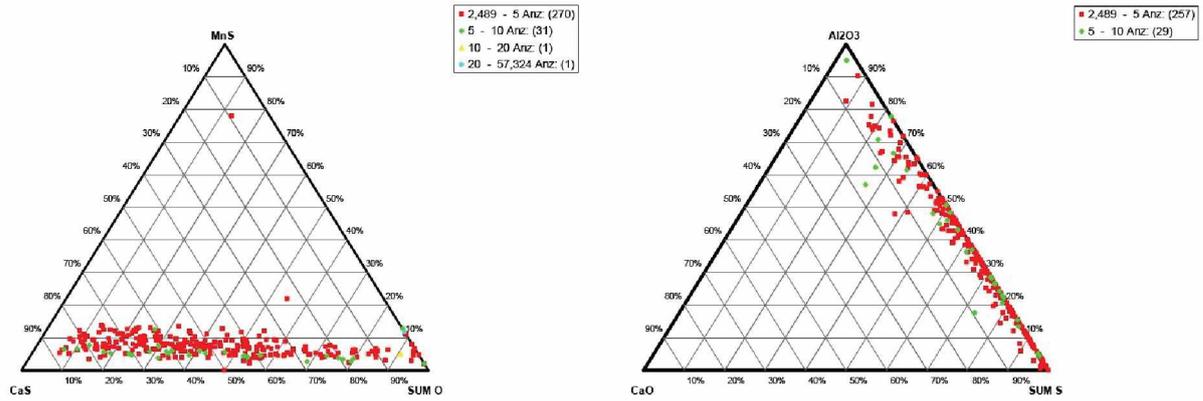


Abb. 3.5: Partikelanalyse: 28Mn6, Charg.-Nr. 361639

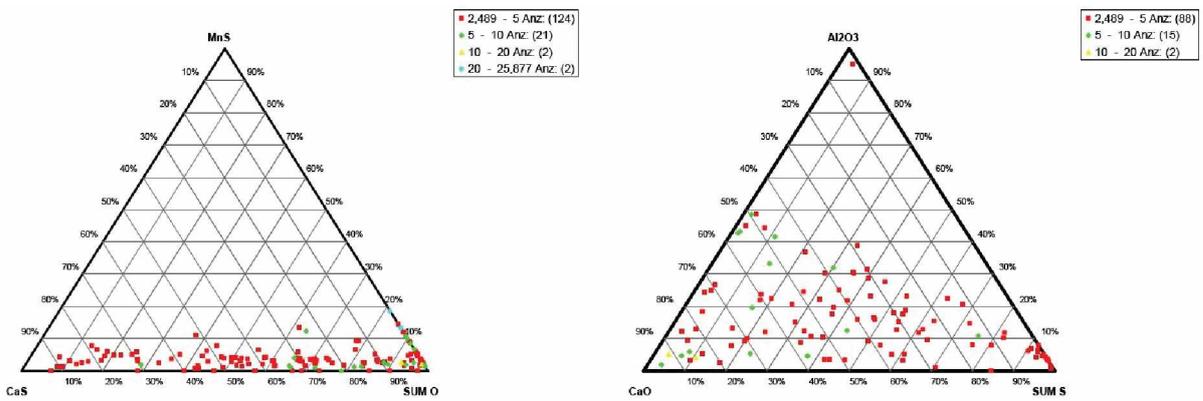


Abb. 3.6: Partikelanalyse: 28Mn6-TK, Charg.-Nr. 487963

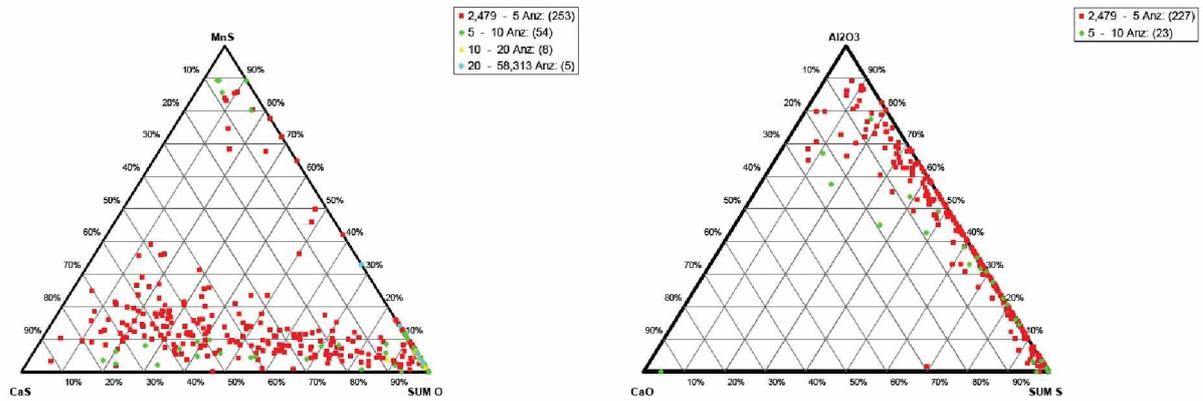


Abb. 3.7: Partikelanalyse: C50, Charg.-Nr. 478369

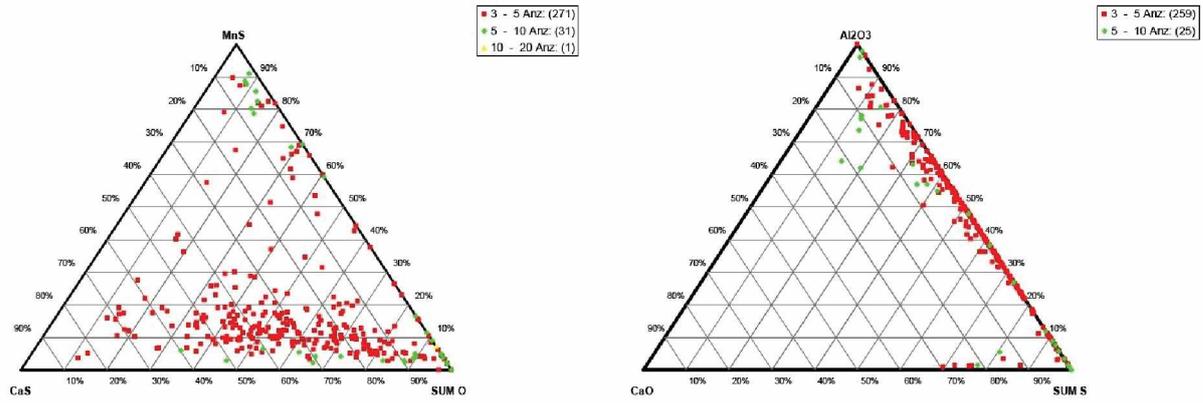


Abb. 3.8: Partikelanalyse: C50, Charg.-Nr. 383441

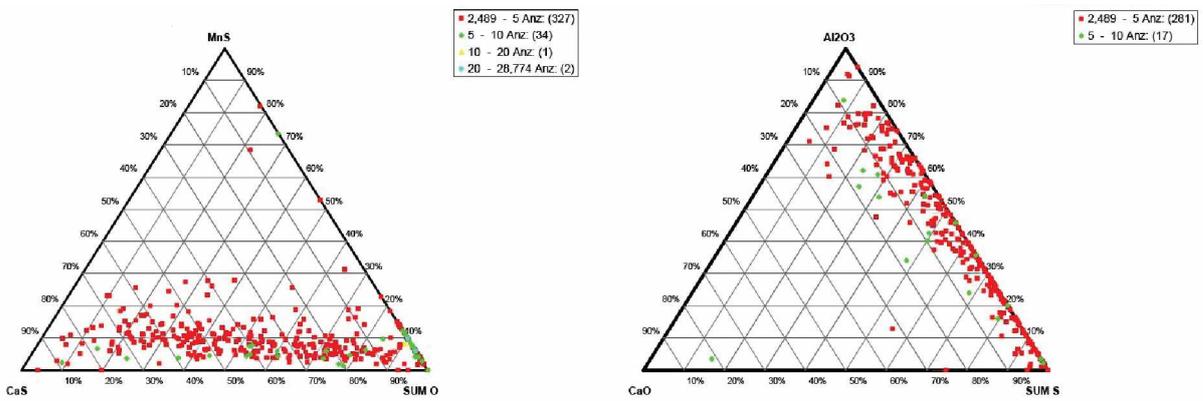


Abb. 3.9: Partikelanalyse: C50, Charg.-Nr. 477262

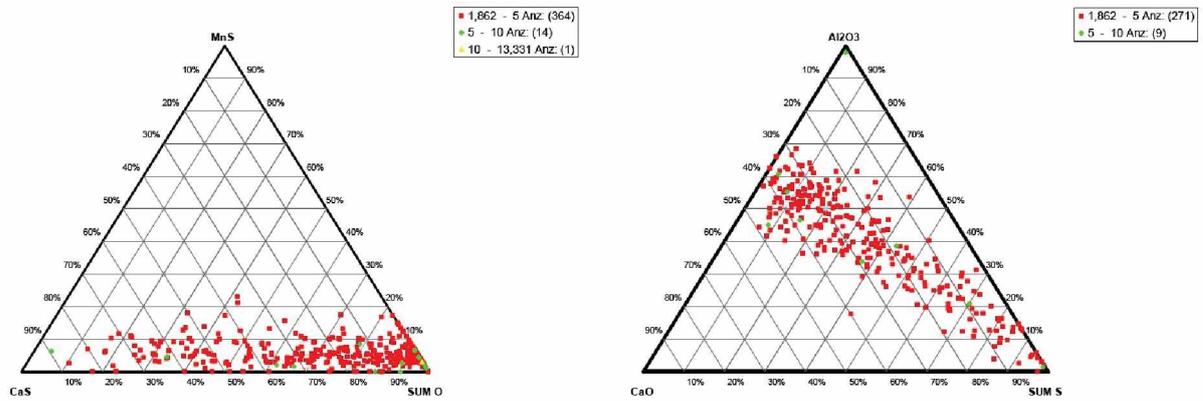


Abb. 3.10: Partikelanalyse: C50-TK, Charg.-Nr. 477264

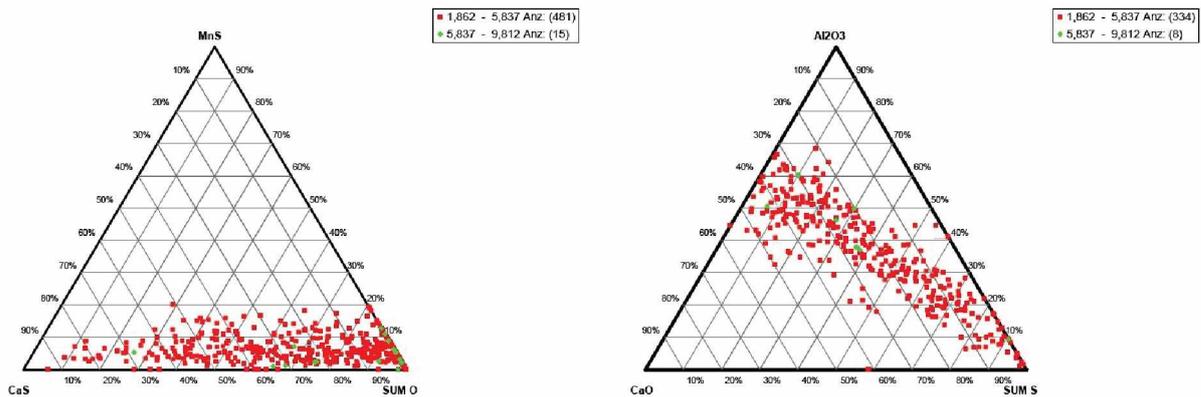


Abb. 3.11: Partikelanalyse: C50-TK, Charg.-Nr. 477265

3.1.3 Mechanische Eigenschaften

Die einzelnen Verarbeitungszustände weisen unterschiedliche mechanische Kennwerte auf. Diese sind in Tabelle 7 dargestellt.

Werkstoff	R_m [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]
C50 - WD	868	543
C50 - WD-TK	856	536
C50 - PD	993	903
C50 - PD-TK	988	902
28Mn6	846	729
28Mn6-TK	791	680

Tabelle 7: Mechanische Kennwerte

3.2 Proben

Das Ausgangsmaterial wurde von der voestalpine Stahl Donawitz in Form von Rohren, Walzdrähten und Profildrähten zur Verfügung gestellt

3.2.1 SSC-Proben

Die SSC-Probenfertigung wurde mittels spanabhebender Bearbeitung (Drehen) aus dem Ausgangsmaterial bewerkstelligt.

Die Werkstattzeichnung in Abbildung 3.12 zeigt die Geometrie und die Abmaße der fertiggedrehten Zugprobe.

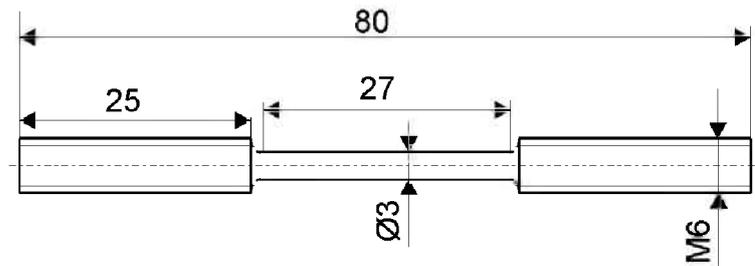


Abb. 3.12: Werkstattzeichnung der verwendeten SSC-Probe

3.2.2 HIC-Proben

Bei den HIC-Proben wurden die Walz- und Profildrähte auf eine Länge von 100 mm gekürzt. Ein weiterer Probenzuschnitt war nicht notwendig, da der Walzdraht bereits einen Querschnittsdurchmesser von 11 mm und der Profildraht ein Querschnittprofil von 4x12 mm besaßen. Die Probenentnahme beim Rohr erfolgt wie in Abbildung 3.13 dargestellt.

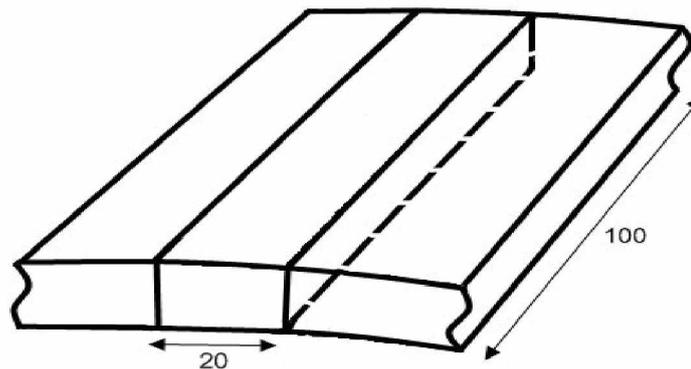


Abb. 3.13: HIC-Probenentnahme beim Rohr

3.2.3 Probenoberfläche

Bei allen Proben wurde die Oberfläche mit einem Schleifpapier, der Körnung 320 behandelt. Diese Behandlung ist in der NACE TM0284 [11] für die HIC-Proben vorgeschrieben. Auch bei den SSC-Proben wurde diese Oberflächenbehandlung angewendet. Diese Abweichung von der Norm wurde gewählt, um den Einfluss der Oberfläche für alle Prüfungen konstant zu halten.

Die Behandlung mit dem Schleifpapier der Körnung 320 ergibt eine Oberfläche, die in Abbildung 3.12 dargestellt ist. Die dazugehörigen Rauheitskennwerte sind in der Tabelle 8 eingetragen.

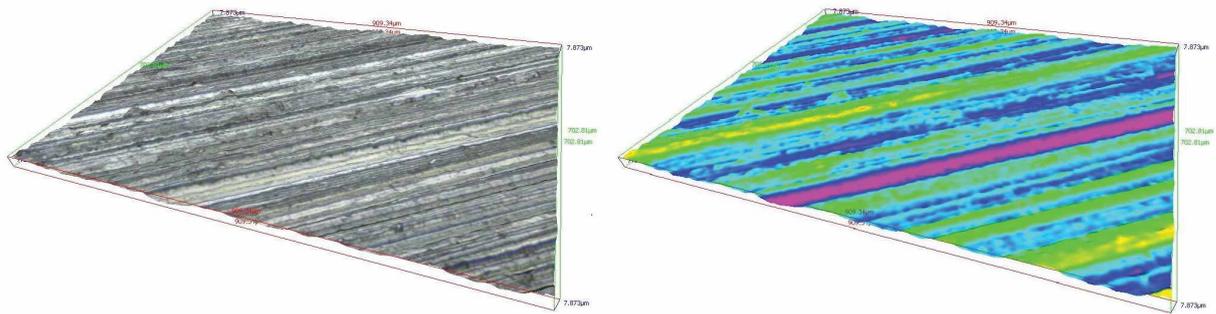


Abb. 3.14: 3D-Ansicht der Probenoberfläche

Tabelle 8: Rauheitskennwerte der Probenoberfläche

Kenngröße	Wert	Beschreibung
Ra	746,1 nm	Arithmetischer Mittenrauwert
Rq	943,19 nm	Quadratischer Mittenrauwert
Rt	6,2925 μm	Gesamthöhe des Rauheitsprofils
Rz	5,1945 μm	Gemittelte Rauhtiefe
Rp	2,8639 μm	Höhe der größten Profilspitze des Rauheitsprofils
Rv	3,4286 μm	Maximaler Abstand vom höchsten zum tiefsten Profilverlauf

3.3 Prüfmedien

Bei dieser Arbeit wurde sowohl für den SSC- als auch für den HIC-Versuch die Versuchslösung A der NACE gewählt [11] [33]. Diese besteht aus 5 % NaCl, 0,5 % CH₃COOH und reinem H₂O. Der pH-Wert dieser Lösung soll zum Beginn jedes Versuches den Wert 2,7 nicht übersteigen. Während der Durchführung darf der pH-Wert nicht über 3,3 ansteigen. Bei den SSC-Tests wurde weiters ein Gasgemisch verwendet, welches aus 80 % H₂S und 20 % CO₂ besteht. Beim HIC-Test kamen die zwei reinen Gase H₂S und N₂ zum Einsatz.

3.4 Durchgeführte Versuche

3.4.1 Sulfid Stress Cracking Test

Die SSC-Zugproben werden mit Hilfe einer speziellen Spiralfeder belastet. Diese Spiralfedern besitzen eine lineare Federkonstante und sind vollkommen resistent gegenüber H_2S . Der Einbau der Zugprobe in die Feder ist in Abbildung 3.15 gezeigt.

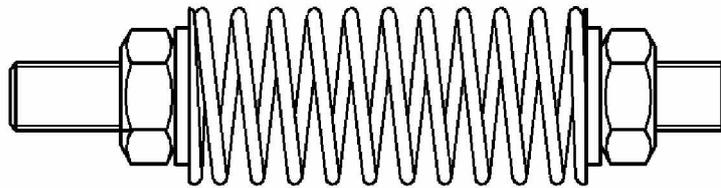


Abb. 3.15: Einbauprinzip der Zugprobe in die Spiralfeder

Die Aufbringung der gewünschten Beanspruchung erfolgt mittels Universalprüfmaschine. Hierbei drückt man die Spiralfeder soweit zusammen, bis der gewünschte Belastungsgrad erreicht ist. Anschließend wird an einem Ende der Zugprobe die Schraubenmutter mit zirka 3 Nm angezogen (Abb. 3.16).

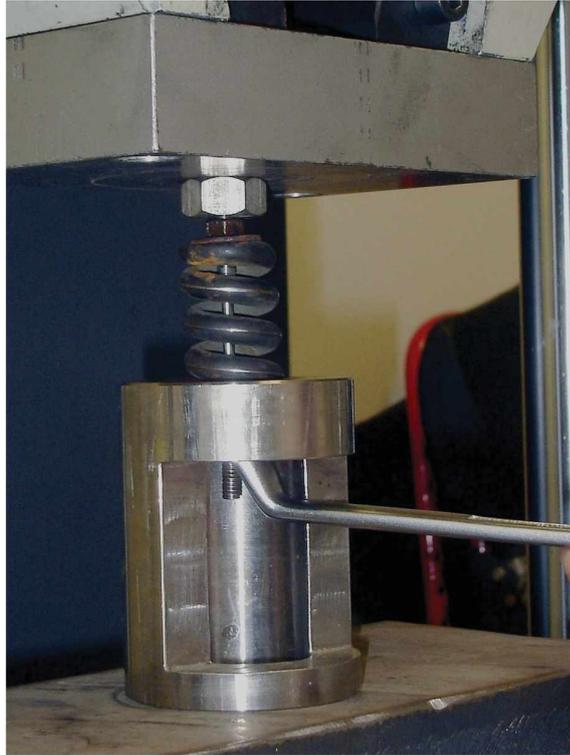


Abb. 3.16: Kraftaufbringung beim SSC-Test

Somit erhält man nach dem Zurückfahren der Universalprüfmaschine in ihre Ausgangslage eine konstant beaufschlagte Zugprobe.

Bei diesem Vorgang ist darauf zu achten, dass die Schraubenmuttern und die Beilagscheibe das gleiche chemische Potential wie die Probe selbst besitzen. Außerdem darf die Zugprobe in keinem Punkt mit der Spiralfeder in Kontakt stehen, um ein galvanische Elementbildung zu verhindern.

Nach diesem Schritt kommt die Zugprobe in einen Autoklaven (Abb. 3.17).



Abb. 3.17: Autoklave für den SSC-Test

Dieser Autoklave wird darauffolgend verschlossen und evakuiert (Abb. 3.18).



Abb. 3.18: Evakuierung der Autoklaven mittels Vakuumpumpe

Da im Autoklaven nach der Evakuierung ein Unterdruck herrscht, ist es möglich, die für den SSC-Versuch notwendige korrosive Bedingung herzustellen.

Dies geschieht indem der Autoklave zu einem Drittel (65 ml) mit einer zuvor ausgewählten NACE-Lösung befüllt wird. Die Füllung erfolgt über den herrschenden Unterdruck. Dieser veranlasst den Autoklaven beim Öffnen des Ventils, sich mit der gewünschten NACE-Lösung anzusaugen (Abb. 3.19). Die restlichen zwei Drittel werden mit dem H_2S - CO_2 -Gemisch (80:20) aufgefüllt. Hierfür wird das Gasmisch mit 100 MPa in den Autoklaven gedrückt (Abb. 3.19).



Abb. 3.19: Einsaugen der NACE-Lösung und H_2S -Flasche zum Aufbringen des Partialdrucks

Nach diesen Arbeiten sind die erforderlichen Prüfbedingungen eingestellt. In weiterer Folge wird versucht die kritischsten Korrosionsbedingungen zu simulieren. Deshalb wird anschließend der Autoklave in einem Drehschrank (Abb. 3.20) fixiert.



Abb. 3.20: Drehschrank zum Bewegen des Autoklaven

Der Autoklave wird darin kontinuierlich um seine Achse gedreht. Daraus ergibt sich, dass die SSC-Probe im Inneren ständig von einem zum anderen Ende rutscht und so für eine gute Durchmischung des korrosiven Mediums sorgt.

Nachdem dieser Test in Anlehnung an die Norm NACE TM0177 durchgeführt wird, sind auch die Abbruchkriterien gleich. Die Norm besagt, dass die maximale Versuchsdauer 720 Stunden beträgt.

Der Autoklave wurde in diesen 720 Stunden regelmäßig akustisch auf ein Versagen der SSC-Probe untersucht. Bei einem Versagen der Probe, beendete man den Versuch und notierte die Zeit bis zum Versagen. Entstand bei einer Probe bis zum Ablauf der 720 Stunden kein Bruch, wurde diese als „Durchläufer“ bezeichnet.

Nach dem Ende des Versuchs wurde die Probe aus dem Autoklaven und der Spiralfeder ausgebaut und mit destilliertem Wasser und Alkohol gereinigt und getrocknet.

Die Auswertung dieses Versuchs wurde in Kapitel 4.1.1 durchgeführt.

3.4.2 Hydrogen Induced Cracking Test

Der HIC-Test ist ein Auslagerungstest. Hierbei werden die zu untersuchenden Proben einer korrosiven Umgebung für eine gewisse Zeit ausgesetzt. In diesem Fall wurde die Versuchsdauer mit 96 Stunden festgelegt.

Die Auslagerung erfolgt indem zuerst die Proben in einem H_2S beständigem Behältnis (Exsikkator) gleichmäßig verteilt angeordnet werden (Abb. 3.21). Ein Mindestabstand zwischen den Proben von 6 mm ist durch nichtmetallische Distanzhalter zu gewährleisten.

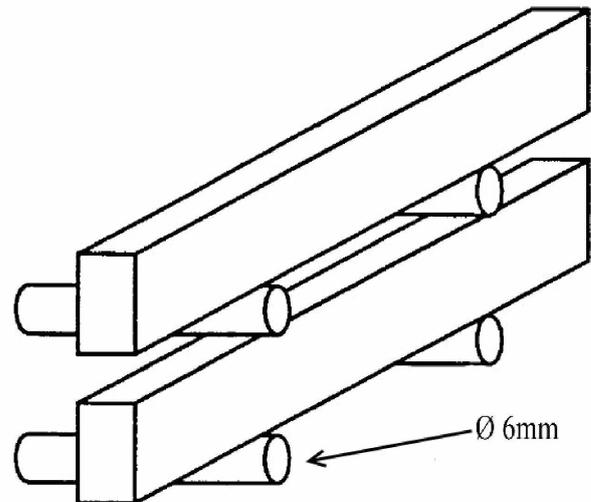


Abb. 3.21: Behälter und Probenanordnung beim HIC-Test

Die Größe des Exsikkators richtet sich nach der Oberfläche der gleichzeitig getesteten Proben. Es müssen alle Proben unter Einhaltung der Mindestabstände zwischen den Proben und eine Lösungsmenge von 3 ml pro cm^2 Probenoberfläche in das Gefäß passen.

Nach der gleichmäßigen Verteilung der Proben, wird der Behälter mit der Testlösung aufgefüllt. Anschließend verschließt man das Behältnis gasdicht. Es ist von enormer Wichtigkeit, dass das ganze System absolut dicht ist, da bei einem Ausströmen des H_2S akute Lebensgefahr besteht. Im nächsten Schritt wird für eine Stunde der Versuchsaufbau (Abb. 3.22) mit Stickstoff (100 ml/Liter Lösung) gespült.

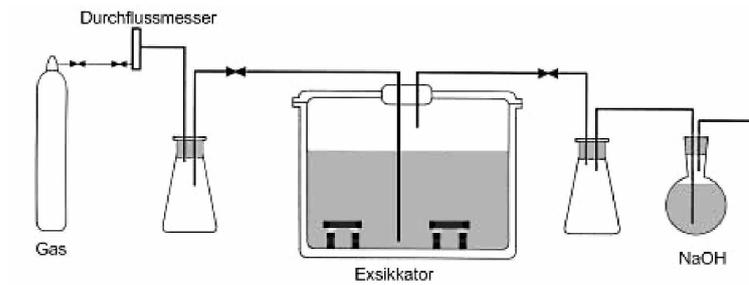


Abb. 3.22: Schema des HIC-Tests [11]

Nach dieser Spülung leitet man eine Stunde H_2S (200 ml/Liter Lösung) durch die Versuchsapparatur, um die Lösung mit H_2S zu sättigen. Anschließend wird die Durchflussmenge soweit wie möglich reduziert, ohne dass die Sättigung unter 2300 ppm fällt. Mittels Titration [37] wird die Sättigung der Lösung überprüft. Am Ende des Versuchsaufbaus (Abb. 3.23) wird das durchgeleitete H_2S in einer 10 % NaOH-Lauge neutralisiert.



Abb. 3.23: HIC-Versuchsaufbau

Nach 96 Stunden wird abermals mit Stickstoff gespült um das restliche, giftige H_2S aus der Versuchsanlage zu bekommen. Der letzte Schritt ist die Öffnung des Exsikkators und die Reinigung der Proben im Ultraschallbad mit Wasser und Alkohol.

Die Auswertung erfolgt laut Norm NACE TM0284. Bei dieser Form der Auswertung werden durch die Probe drei parallele Schnitte in einem gleichmäßigen Abstand quer zur Längsrichtung gelegt. Diese Schnittflächen werden poliert und unter dem Lichtmikroskop bei 100-facher Vergrößerung auf Risse untersucht. Sind Risse vorhanden werden diese laut Abbildung 3.24 vermessen und protokolliert.

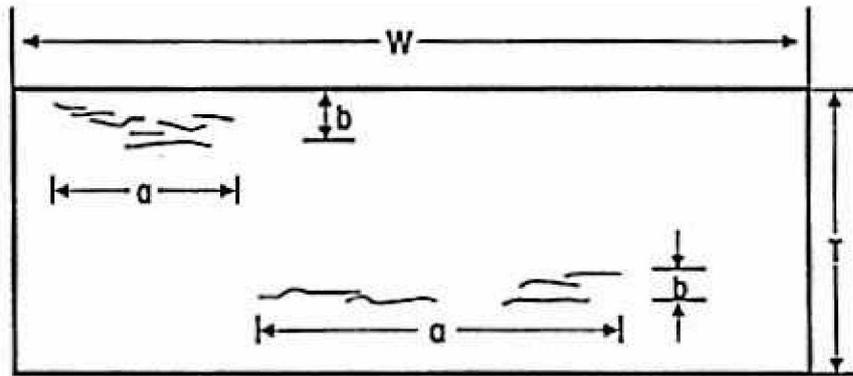


Abb. 3.24: Richtlinie zur Vermessung der Risse in den HIC-Proben laut NACE TM0284

Nach dem Vermessen kommt es zur Auswertung der folgenden drei Parameter:

- Crack Sensivity Ratio

$$CSR = \frac{\sum(a * b)}{(W * T)} * 100 \% \quad (3.1)$$

- Crack Length Ratio

$$CLR = \frac{\sum(a)}{W} * 100 \% \quad (3.2)$$

- Crack Thickness Ratio

$$CTR = \frac{\sum(b)}{T} * 100 \% \quad (3.3)$$

4 Ergebnisse

4.1 Auswertung der Testergebnisse

4.1.1 Ergebnisse des SSC-Tests

Der SSC-Test wurde nahe der NACE TM 0177 [33] durchgeführt. Deshalb erfolgt auch die Auswertung laut dieser Norm.

Die Messungen wurden anfangs bei den Belastungszuständen von 75 % und 100 % der Dehngrenze $R_{p0,2}$ durchgeführt. In weiterer Folge wurden auch die Belastungen 25 % und 50 % der Dehngrenze $R_{p0,2}$ getestet. Beim Rohr wurde zusätzlich noch die Belastung 125 % $R_{p0,2}$ getestet.

Tabelle 9: Spannung der SSC-Proben bei der jeweiligen Beanspruchung

Werkstoff	100 % $R_{p0,2}$	75 % $R_{p0,2}$	50 % $R_{p0,2}$	25 % $R_{p0,2}$	125 % $R_{p0,2}$
C50 - WD	543,0	407,3	271,5	135,8	
C50 - WD-TK	536,0	402,0	268,0	134,0	
C50 - PD	903,0	677,3	451,5	225,8	
C50 - PD-TK	902,0	676,5	451,0	225,5	
28Mn6	729,0	546,8	364,5	182,3	911,3
28Mn6-TK	680,0	510,0	340,0	170,0	850,0

Das Abbruchkriterium lag bei 720 Stunden. Alle zu diesem Zeitpunkt noch intakten Proben wurden als „Durchläufer“ bezeichnet. Diese Durchläufer wurden als beständig gegenüber H_2S eingestuft.

Dieser Definitionsbereich ergab, dass der Walzdraht und das Rohr weder in der herkömmlichen, noch in der modifizierten Version eine Anfälligkeit gegenüber H_2S zeigen (Tabelle 10).

Aufgrund der Tatsache, dass sich beide Materialien in beiden Behandlungszuständen gleich verhielten, wurden die Rohrproben über die Dehngrenze belastet. Dies wurde bei 125 % $R_{p0,2}$ durchgeführt. Dieser Versuch untermauerte die vorherigen Aussagen. Es kam zu keinem Versagen der Zugproben. Lediglich die Spiralfedern versagten aufgrund der hohen Spannung.

Tabelle 10: Standzeiten der SSC-Proben des 28Mn6 und des C50-WD in beiden Modifikationen

Probe	[%] $R_{p0,2}$	Standzeit [h]	Ch.-Nr.
28Mn6	125	720	361.639
	125	ungültig	361.639
	100	720	361.639
	100	720	361.639
	75	720	361.639
	75	720	361.639
28Mn6-TK	125	ungültig	487.963
	125	ungültig	487.963
	100	720	487.963
	100	720	487.963
	75	720	487.963
	75	720	487.963
C50 - WD	100	720	383.441
	100	720	383.441
	75	720	383.441
	75	720	383.441
C50 - WD-TK	100	720	477.264
	100	720	477.264
	75	720	477.264
	75	720	477.264

Im Vergleich zu diesen Ergebnissen zeigte der Profildraht ein gänzlich anderes Verhalten (Tabelle 11). Weder die Proben bei 100 % $R_{p0,2}$ noch bei 75 % $R_{p0,2}$ konnten die vorgegebene Prüfdauer schadlos überstehen.

In weiterer Folge wurden deshalb die beiden Modifikationen des Profildrahts bei 50 % $R_{p0,2}$ und bei 25 % $R_{p0,2}$ getestet.

Tabelle 11: Standzeiten der SSC-Proben des C50-Profildrahts in den Varianten C50-PD und C50-PD-TK

Probe	[%] $R_{p0,2}$	Standz.[h]	Ch.-Nr.	Probe	[%] $R_{p0,2}$	Standz.[h]	Ch.-Nr.
	100	144	478.369		100	96	477.264
	100	ungültig	478.369		100	96	477.264
	100	72	477.262		100	ungültig	477.265
	100	72	477.262		100	ungültig	477.265
	75	96	478.369		75	192	477.264
	75	ungültig	478.369		75	312	477.264
	75	72	477.262		75	72	477.265
	75	72	477.262		75	ungültig	477.265
	50	720	478.369		50	144	477.264
	50	720	478.369		50	144	477.264
C50-PD	50	ungültig	477.262	C50-PD-TK	50	ungültig	477.265
	50	144	477.262		50	144	477.265
	50	720	478.369		50	720	477.264
	50	720	478.369		50	120	477.264
	50	720	478.369		50	120	477.264
	50	720	478.369		50	120	477.264
	50	120	477.262		50	720	477.265
	50	120	477.262		50	ungültig	477.265
	25	720	478.369		25	720	477.264
	25	720	478.369		25	720	477.264
	25	720	477.262		25	720	477.265
	25	720	477.262		25	720	477.265

Im Bereich der 50 % $R_{p0,2}$ kam es sowohl zu Brüchen, als auch zu Durchläufern. Es handelt sich hierbei um die bei diesen korrosiven Bedingungen kritische Belastung. Dies war der Grund, weshalb bei dieser Belastungsstufe die Probenanzahl erhöht wurde.

In den folgenden Diagrammen (Abb. 4.1 - Abb. 4.7) sind die oben angeführten Testergebnisse laut der NACE-TM0177 aufgetragen.

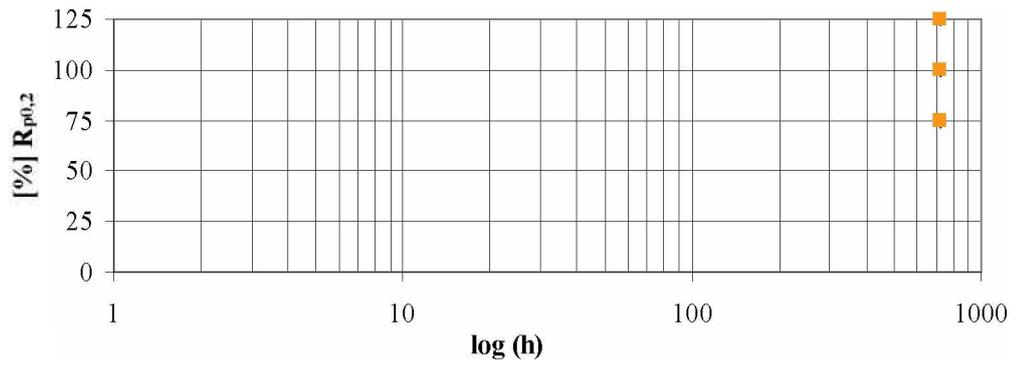


Abb. 4.1: Standzeiten der 28Mn6 SSC-Proben in Abhängigkeit der Belastungstufen

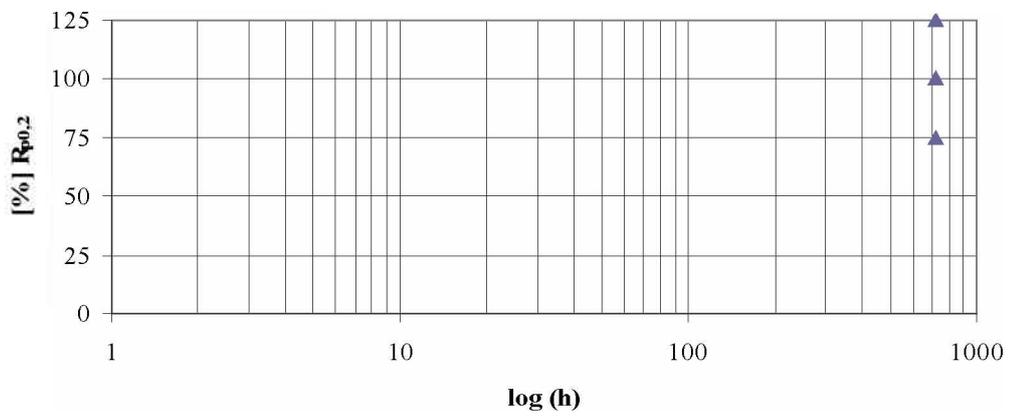


Abb. 4.2: Standzeiten der 28Mn6-TK SSC-Proben in Abhängigkeit der Belastungstufen

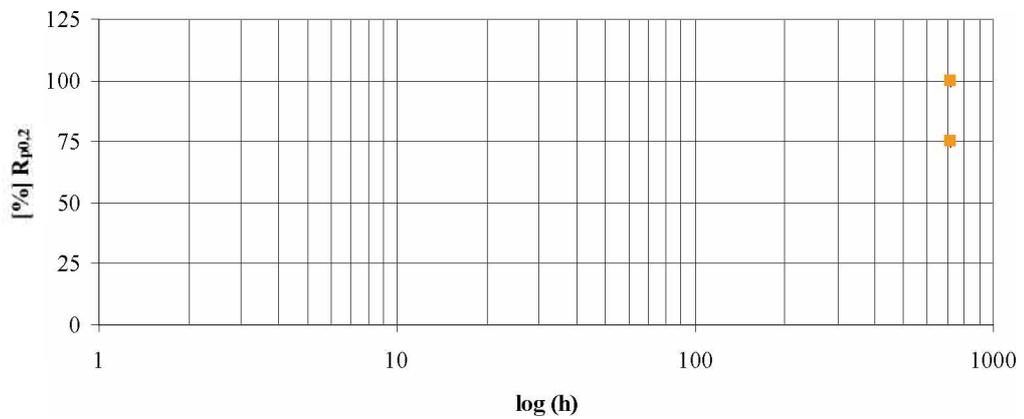


Abb. 4.3: Standzeiten der C50-WD SSC-Proben in Abhängigkeit der Belastungstufen

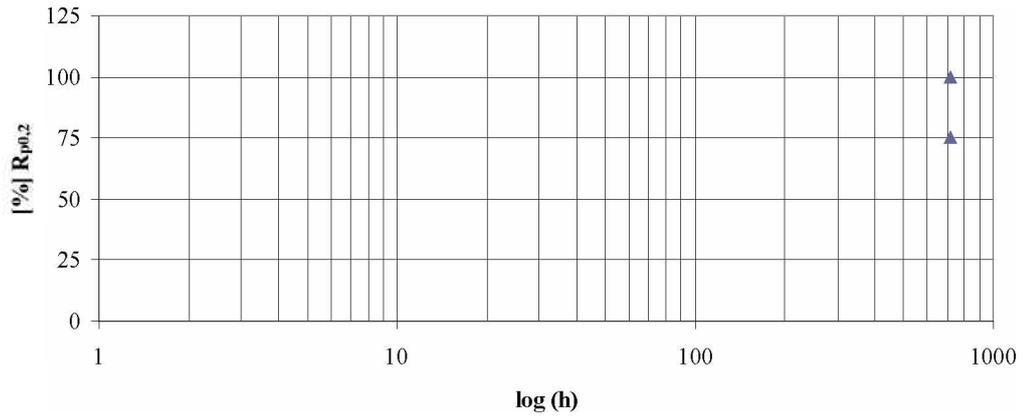


Abb. 4.4: Standzeiten der C50-WD-TK SSC-Proben in Abhängigkeit der Belastungstufen

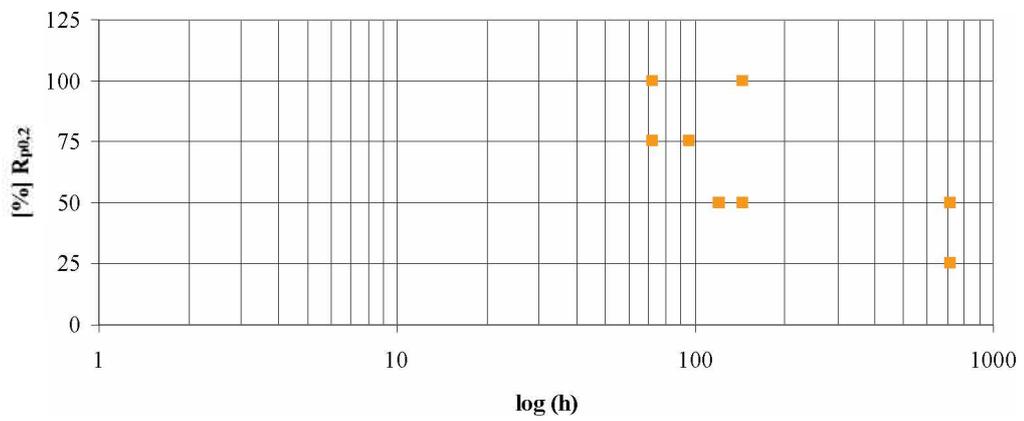


Abb. 4.5: Standzeiten der C50-PD SSC-Proben in Abhängigkeit der Belastungstufen

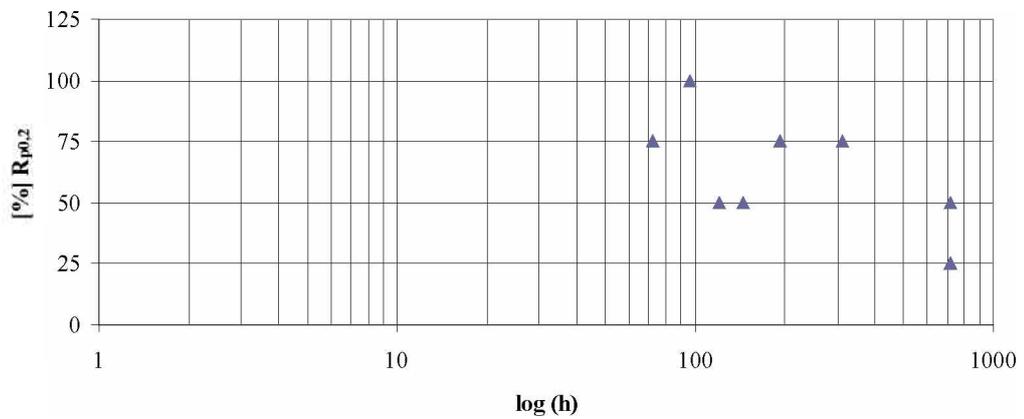


Abb. 4.6: Standzeiten der C50-PD-TK SSC-Proben in Abhängigkeit der Belastungstufen

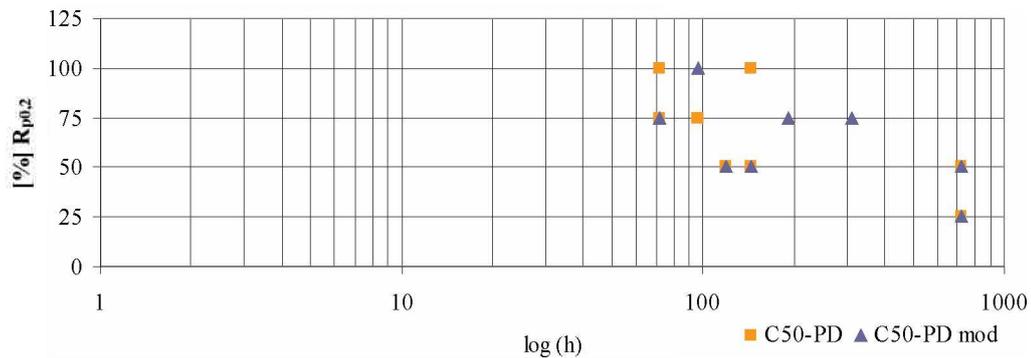


Abb. 4.7: Standzeiten der C50-PD SSC-Proben und der C50-PD-TK SSC-Proben im direkten Vergleich

Die Abbildungen 4.1 - 4.4 verdeutlichen nochmals, dass diese Materialien vollkommen resistent gegenüber „sulfide stress cracking“ sind.

Wie man aus dem Diagramm in Abbildungen 4.5 und 4.7 entnehmen kann, ist kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Herstellungsroutinen erkennbar. Bei beiden Modifikationen tritt bereits bei einer Belastung von 50 % $R_{p0,2}$ ein Versagen der Prüfkörper auf. Beide Materialien versagen mit hundertprozentiger Wahrscheinlichkeit ab einer Prüfspannung von 75 % $R_{p0,2}$ und halten der Spannung ≤ 25 % $R_{p0,2}$ stand. Wie schon vorher erwähnt, liegt die für diese Bedingungen kritische Spannung bei 50 % der Dehngrenze $R_{p0,2}$.

Im nächsten Diagramm (Abb. 4.8) erfolgt die Gegenüberstellung der Anzahl der Brüche bei dieser kritischen Belastung.

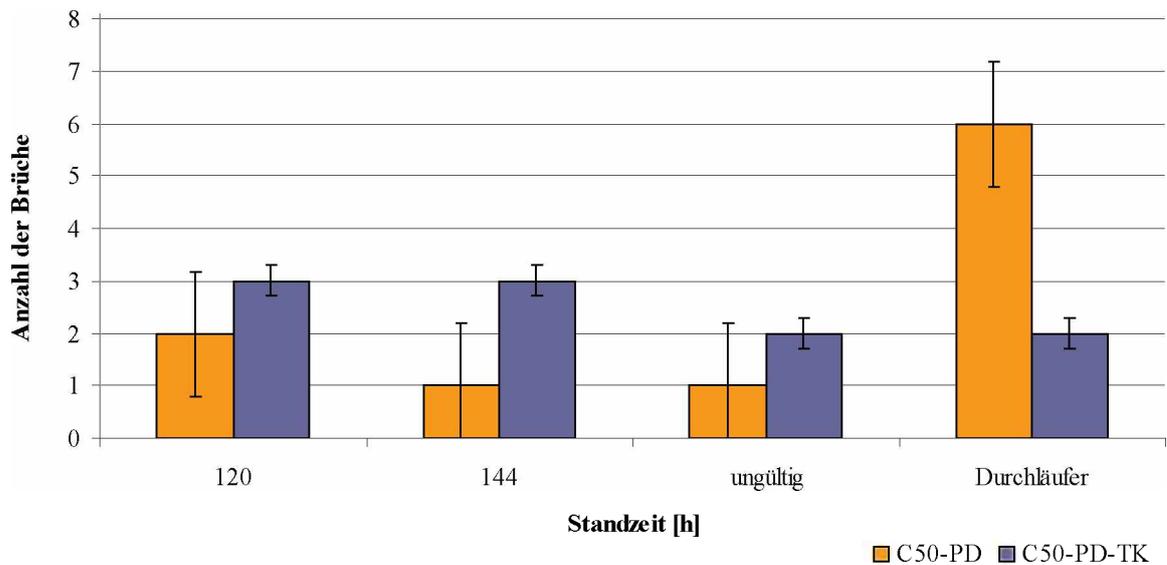


Abb. 4.8: Vergleich der Standzeiten der Profildrähte C50-PD und C50-PD-TK bei einer Belastung von 50 % $R_{p0,2}$

Aus diesem Diagramm (Abb. 4.8) lässt sich das Verhältnis der „Durchläufer“ zu den „Brüchen“ erkennen. Bei der nicht modifizierten Sorte ist das Verhältnis 2:1, bei der modifizierten liegt dies bei 1:3. Dieser Vergleich zeigt somit eine leichte Tendenz zur besseren SSC-Beständigkeit bei dem nichtmodifizierten Profildraht C50-PD.

4.1.1.1 Mikroskopische Untersuchung der SSC-Bruchflächen

Die mikroskopischen Untersuchungen der SSC-Bruchflächen gestalteten sich aufgrund der Korrosionsproduktablagerung äußerst schwierig. Beide Sorten des C50-PD waren stark belegt. Eine repräsentative stereomikroskopische Aufnahme dieser Schicht ist in Abbildung 4.9 wiedergegeben

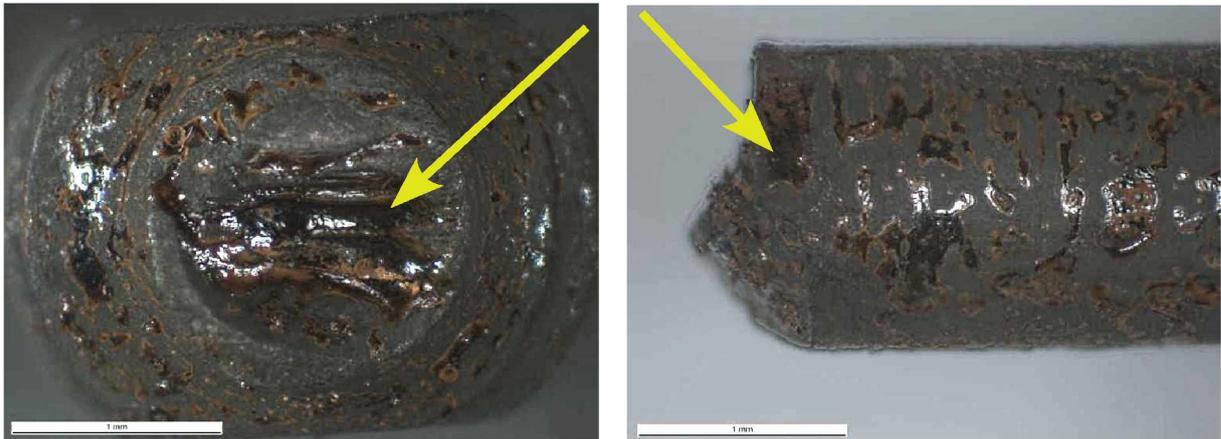
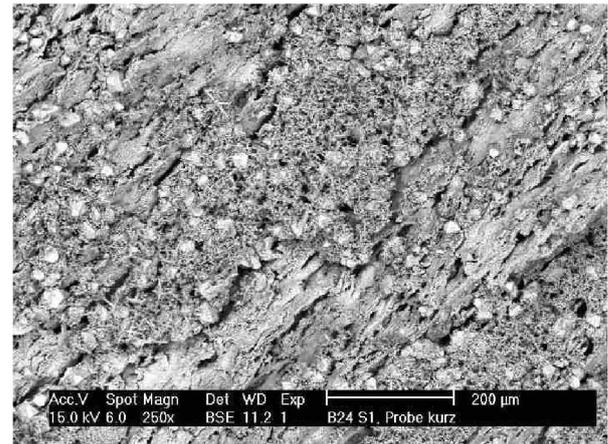
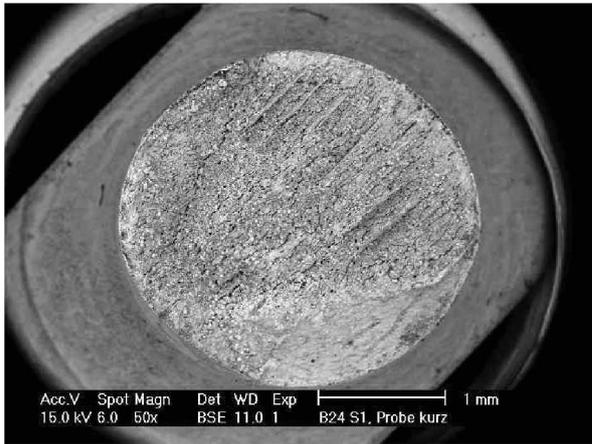


Abb. 4.9: Stereomikroskopaufnahme der Bruchfläche einer SSC-Probe

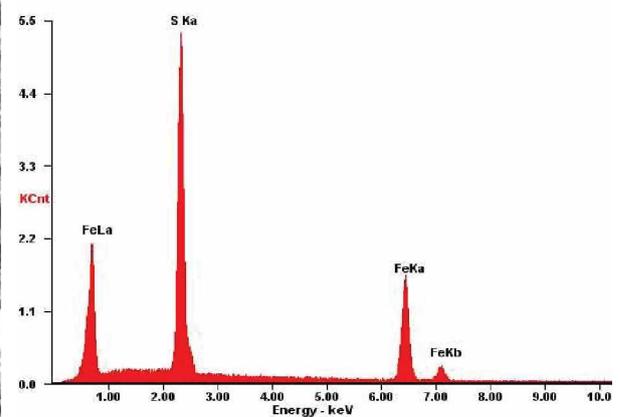
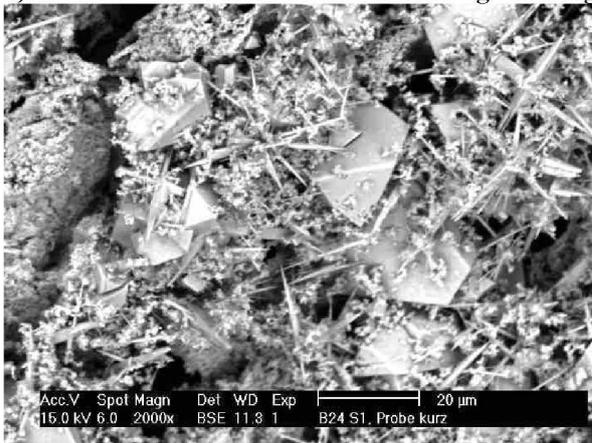
Mit dieser Korrosionsschicht war es nicht möglich auf stereomikroskopischem Weg einen Bruchauslöser zu identifizieren.

In weiterer Folge wurden die Bruchflächen einer REM-Untersuchung unterzogen. Die unten angeführten Abbildungen 4.10 und 4.11 stehen repräsentativ für alle untersuchten Bruchflächen.



a) Übersichtsaufnahme bei 50 facher Vergrößerung

b) Detailaufnahme bei 250 facher Vergrößerung



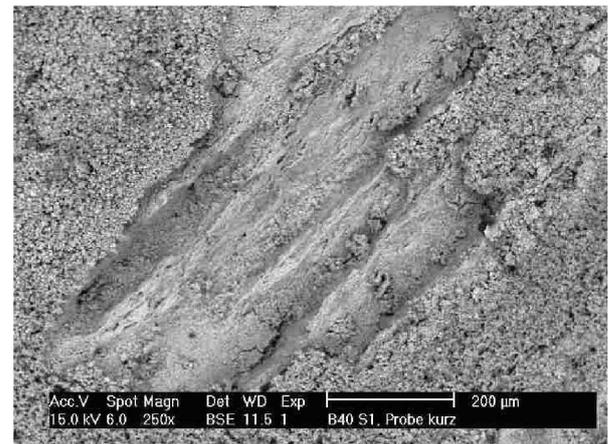
c) Detailaufnahme bei 2000 facher Vergrößerung

d) EDX-Analyse der Aufnahme in Bild c

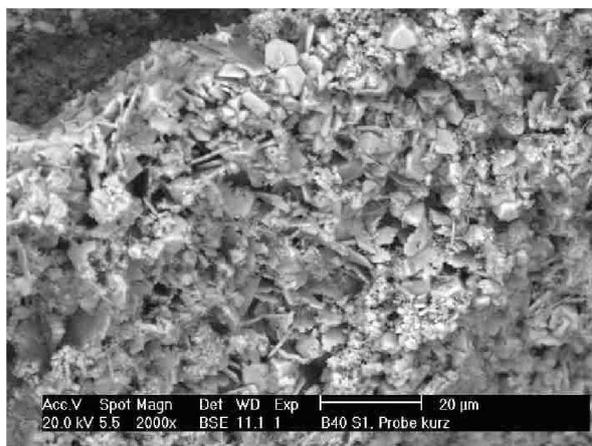
Abb. 4.10: Rasterelektronische Aufnahmen der sulfidbelegten Bruchfläche einer SSC Probe aus dem Werkstoff C50-PD in verschiedenen Vergrößerungen und eine EDX-Analyse der vorhandenen Schicht



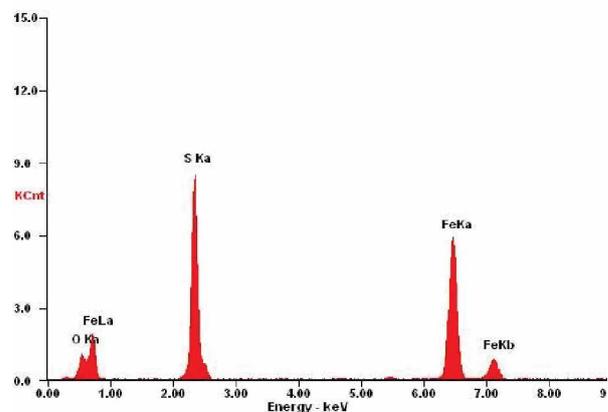
a) Übersichtsaufnahme bei 50 facher Vergrößerung



b) Detailaufnahme bei 250 facher Vergrößerung



c) Detailaufnahme bei 2000facher Vergrößerung

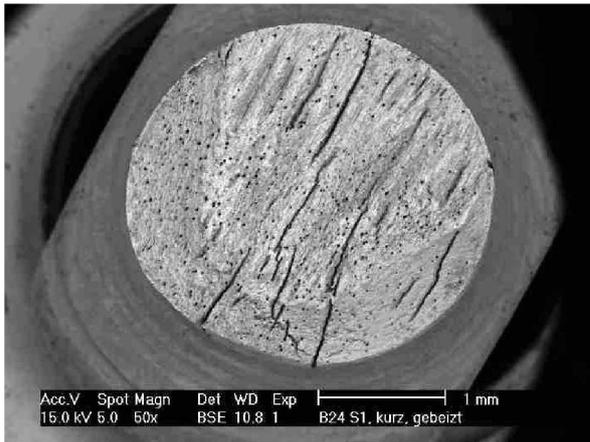


d) EDX-Analyse der Aufnahme in Bild c

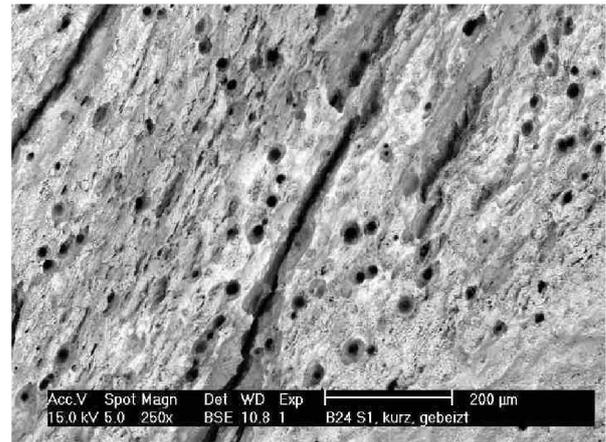
Abb. 4.11: Rasterelektronische Aufnahmen der sulfidbelegten Bruchfläche einer SSC Probe aus dem Werkstoff C50-PD-TK in verschiedenen Vergrößerungen und eine EDX-Analyse der vorhandenen Schicht

In den Abbildungen 4.10 und 4.11 ist deutlich zu erkennen, dass es nicht möglich ist mit dieser starken Belegung einen Bruchausgang festzustellen. Weiters hat die EDX-Analyse eindeutig bewiesen, dass es sich bei diesem Belag um Eisensulfid handelt. Um dieses Eisensulfid zu entfernen, wurden die Proben mit inhibierter 3 % HCl [38] gereinigt.

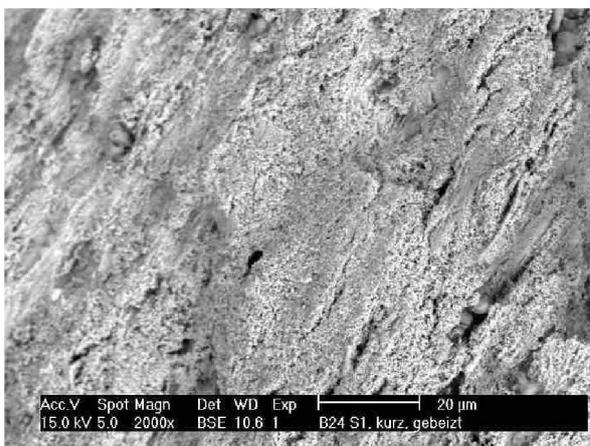
In den Abbildungen 4.12 und 4.13 sind die rasterelektronischen Aufnahmen der gebeizten Bruchflächen ohne dem Eisensulfid dargestellt.



a) Übersichtsaufnahme bei 50 facher Vergrößerung

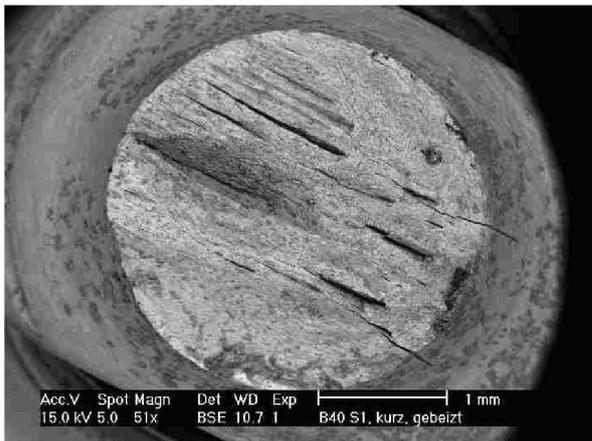


b) Detailaufnahme bei 250 facher Vergrößerung

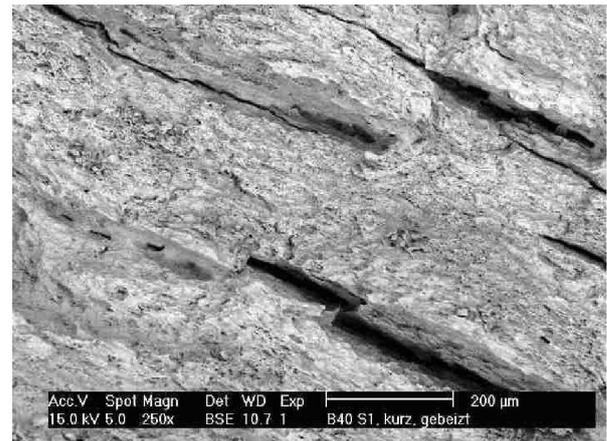


c) Detailaufnahme bei 2000 facher Vergrößerung

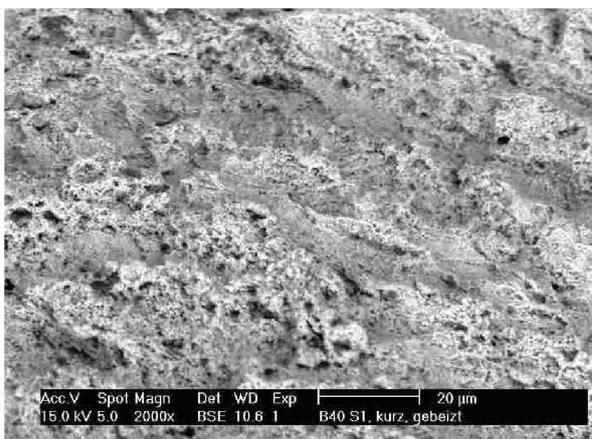
Abb. 4.12: Rasterelektronische Aufnahmen der gebeizten Bruchfläche einer SSC Probe aus dem Werkstoff C50-PD in verschiedenen Vergrößerungen



a) Übersichtsaufnahme bei 50 facher Vergrößerung



b) Detailaufnahme bei 250 facher Vergrößerung



c) Detailaufnahme bei 2000 facher Vergrößerung

Abb. 4.13: Rasterelektronische Aufnahmen der gebeizten Bruchfläche einer SSC Probe aus dem Werkstoff C50-PD-TK in verschiedenen Vergrößerungen

Auch bei dieser REM-Untersuchung konnten weder bei dem herkömmlich hergestellten C50-PD, noch bei der modifizierten Variante dem C50-PD-TK, Bruchauslöser gefunden werden. Weiters wurde auf eine EDX-Analyse verzichtet, da keine Einschlüsse feststellbar waren. Das ist auf die Behandlung mit der „Sparbeize“ zurückzuführen, die nicht nur das Eisensulfid sondern auch den Grundwerkstoff angreift.

Wegen dieser Tatsache war es unmöglich, die Ursache der Tendenz zur besseren Sauer gasbeständigkeit des nicht modifizierten Profildrahts mit Hilfe der Bruchflächen zu identifizieren.

4.1.2 Ergebnisse des HIC-Tests

Der HIC-Test wurde nach den Vorgaben der Norm NACE TM0284 durchgeführt. Die einzige Abweichung bestand darin, dass die Probengeometrie bei den Drähten, bedingt durch das Ausgangsmaterial, von der geforderten Normgeometrie abwich.

Die Auswertung dieses Tests erfolgte, indem man die durch den Wasserstoff entstandenen Risse detektierte und vermaß.

Nach Beendigung des Versuchs wurde als erstes eine visuelle Untersuchung der Proben durchgeführt. Hierbei konnte man keine Risse oder Fehler an den Auslagerungsproben feststellen. Stellvertretend für alle Proben sind in Abbildung 4.14 die zwei Modifikationen des 28Mn6 dargestellt.



28Mn6 - 96h ausgelagert

28Mn6-TK - 96h ausgelagert

Abb. 4.14: Optik der HIC-Proben nach Beendigung des Tests und nach dem Reinigen im Ultraschallbad

Nachdem mit freiem Auge keine Fehler erkennbar waren, wurden die rechteckigen Proben einer Ultraschalluntersuchung mittels Tauchtechnik unterzogen. Die runden Proben des Walzdrahtes konnten auf diese Weise nicht geprüft werden.

4.1.2.1 Ultraschalluntersuchung

In den nächsten Abbildungen sind die Ergebnisse der Ultraschallprüfung dargestellt.

Die Messung in Abbildung 4.15 und 4.16 zeigt, dass die „Turbokalk“ behandelten 28Mn6-HIC-Proben ein leicht differenziertes Ultraschallbild im Vergleich zu den nicht „Turbokalk“-behandelten Proben aufweisen. Es ist gut erkennbar, dass im Bereich des Randes die Einwirkung des H₂S zu einer Schädigung der modifizierten 28Mn6-TK Proben führte.

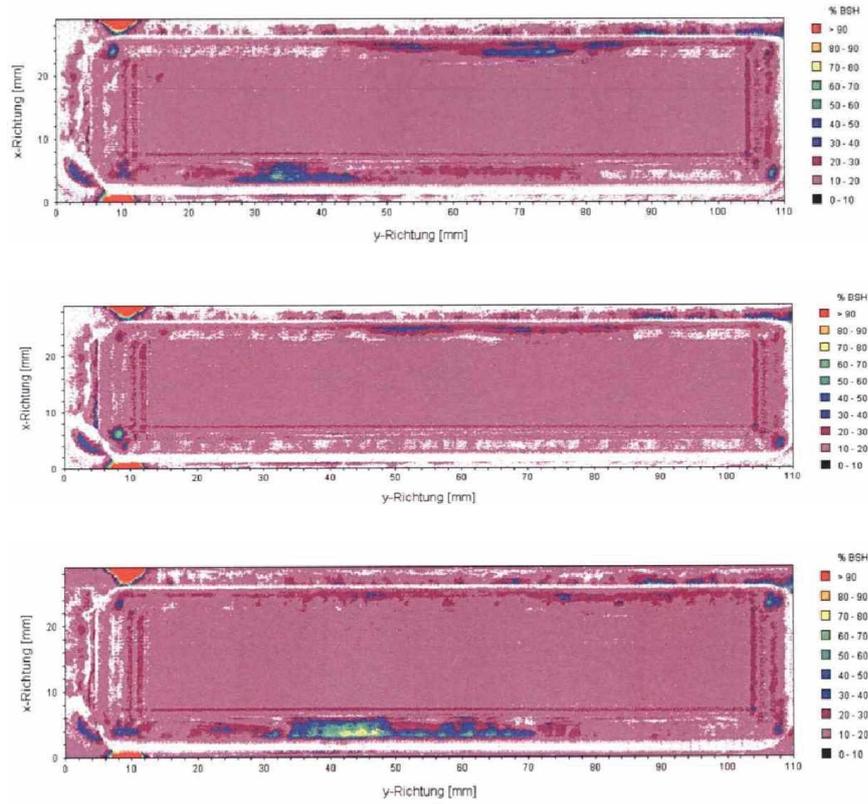


Abb. 4.15: Ultraschallbilder der 28Mn6 HIC-Proben

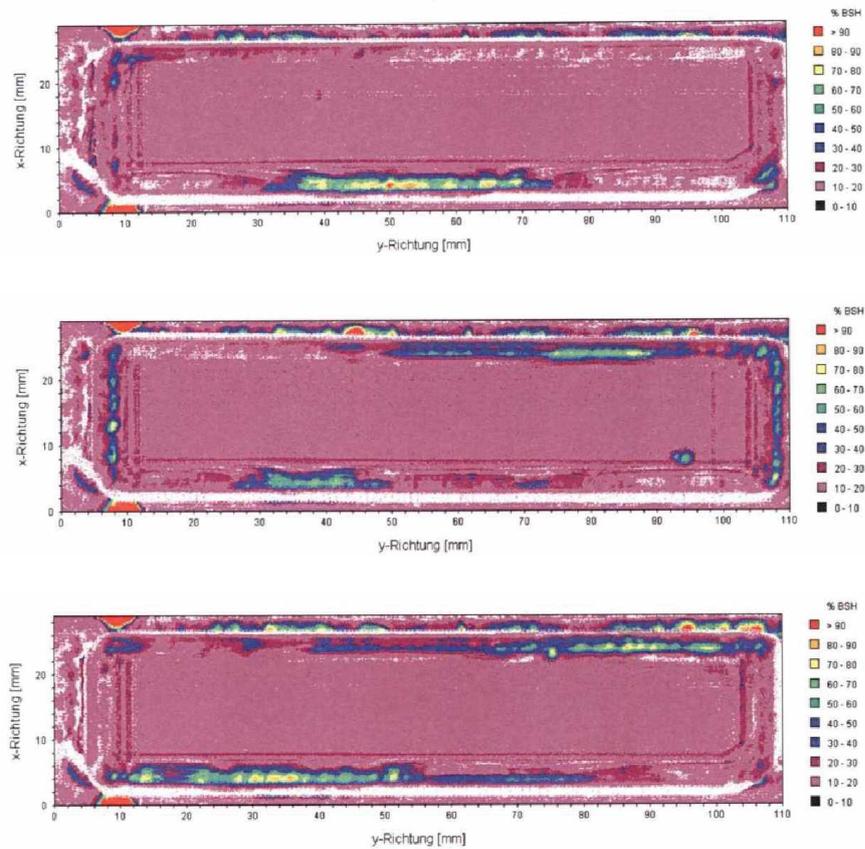


Abb. 4.16: Ultraschallbilder der 28Mn6-TK HIC-Proben

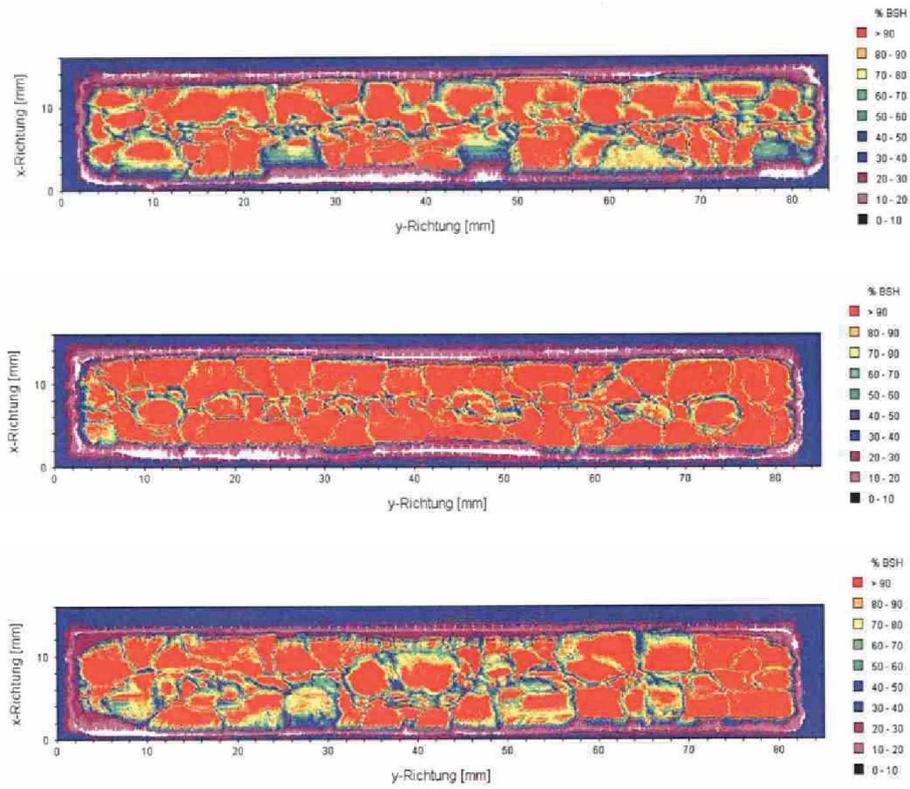


Abb. 4.17: Ultraschallbilder der C50-PD HIC-Proben

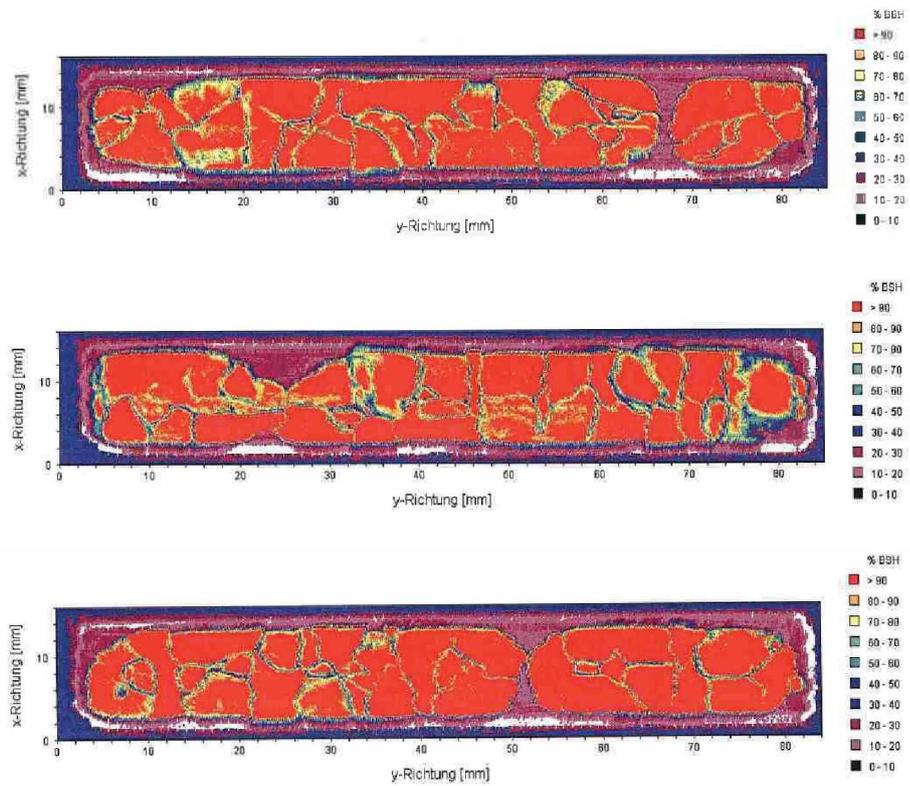


Abb. 4.18: Ultraschallbilder der C50-PD-TK HIC-Proben

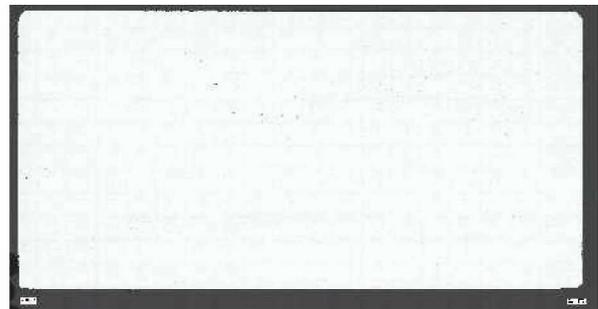
Die Untersuchung des Profildrahtes weist im Vergleich zu den vorher abgebildeten Rohrproben ein vollkommen anderes Schädigungsmuster auf. Das Ultraschallbild der beiden Profildrähte zeigt bei beiden Varianten eine sehr hohe Schädigung. Der Unterschied der beiden Sorten liegt lediglich darin, dass bei der modifizierten Sorte (C50-PD-TK) die Schädigung in größeren zusammenhängenden Feldern (Abb. 4.18) erfolgt, als bei den nichtmodifizierten (C50-PD) (Abb. 4.17).

4.1.2.2 Auswertung laut NACE TM0284

Bei den Schnittflächenuntersuchungen der 28Mn6 und 28Mn6-TK Proben konnte keinerlei Schädigung im Inneren des Materials festgestellt werden (Abb. 4.19).



a) 28Mn6



b) 28Mn6-TK

Abb. 4.19: Repräsentative Querschnittsflächen der 28Mn6 HIC-Proben und der 28Mn6-TK HIC-Proben

Bei der Begutachtung der Walzdrähte C50-WD und C50-WD-TK zeigte sich dasselbe Bild wie bei den zuvor untersuchten Rohrproben. Es kam zu keiner Ausbildung von Rissen innerhalb des Materials (Abb. 4.20).

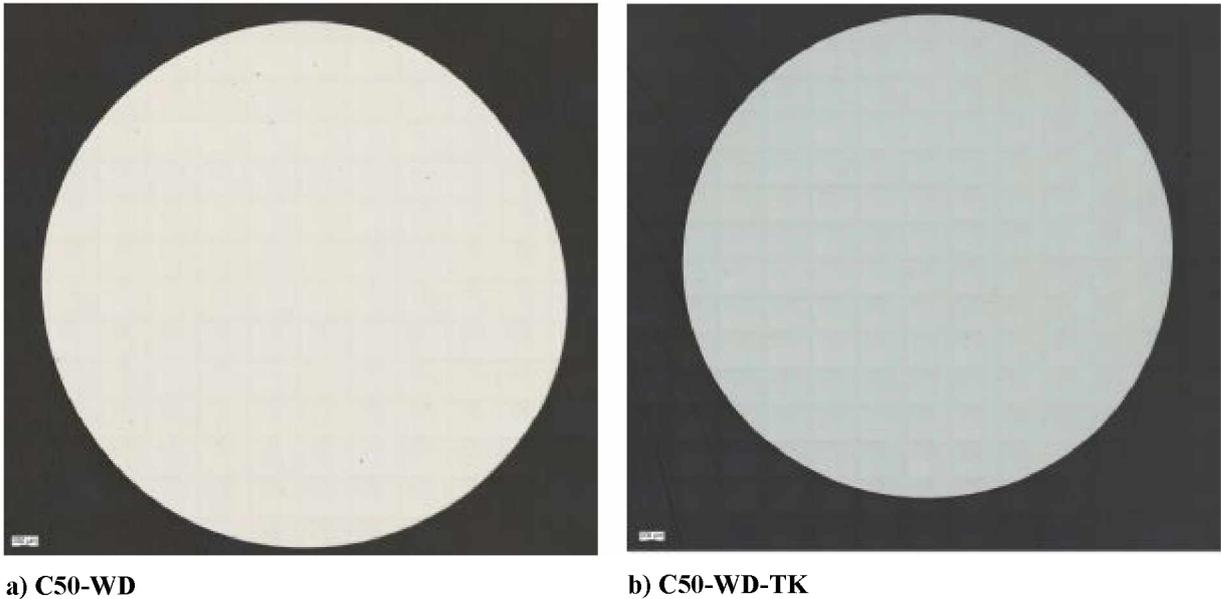
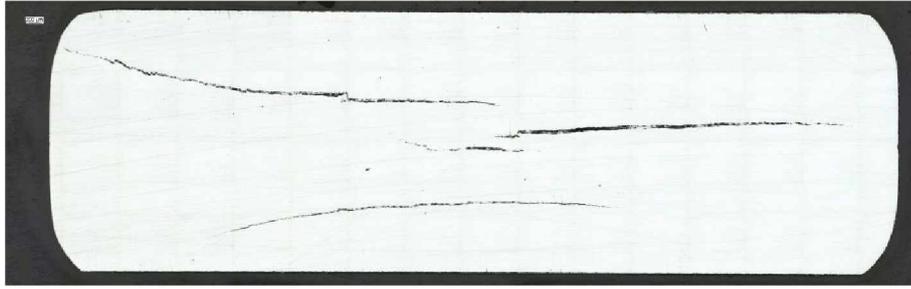


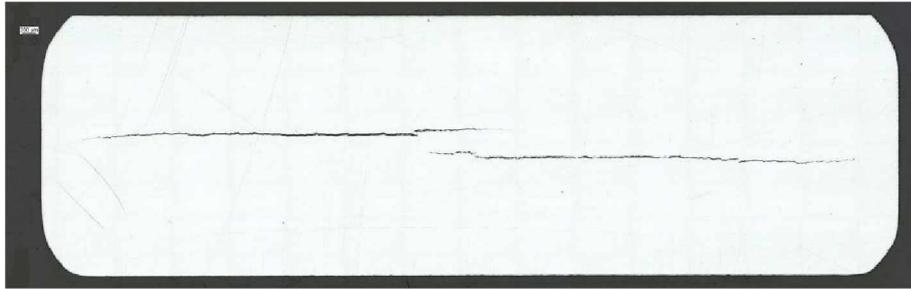
Abb. 4.20: Repräsentative Querschnittsflächen der C50-WD HIC-Proben und der C50-WD-TK HIC-Proben

Mit dieser Erkenntnis ergibt sich, dass die drei Kennwerte (CSR, CLR, CTR) für „hydrogen induced cracking“ sowohl bei den zwei Varianten der Rohrproben (28Mn6, 28Mn6-TK) als auch bei beiden Walzdrähten (C50-WD, C50-WD-TK) den Wert „NULL“ besitzen.

Im Vergleich zu diesen Werkstoffen zeigten beide Varianten des Profildrahtes jene Anfälligkeit, die bereits aufgrund der Ultraschalluntersuchung erwartet wurde. Wie aus Abbildung 4.21 erkennbar ist, weisen beide Profildrähte massive Schädigungen auf. Der Riss verläuft beim herkömmlichen C50-PD (Abb. 4.21a) verzweigter als beim modifizierten (Abb. 4.21b). Diese Tatsache spiegelt sich auch bei der Vermessung der Risse in den Tabellen 12 und 14 wieder. In weiterer Folge konnte mit Hilfe dieser Daten die Ermittlung der TM0284-Normparameter in der Tabelle 13 und 15 durchgeführt werden.



a) C50-PD



b) C50-PD-TK

Abb. 4.21: Repräsentative Querschnittsflächen der C50-PD HIC-Proben und der C50-PD-TK HIC-Proben

Tabelle 12: Protokoll der Risslängen und Breiten der HIC-Proben des C50-PD

Probe	a [μm]	b [μm]	W [μm]	T [μm]
C50-PD 3-1	2130	242	12479	3845
	4802	382		
	6334	464		
	4155	310		
C50-PD 3-2	5714	252	12466	3825
	6158	539		
	2150	222		
	6383	882		
C50-PD 3-3	4975	167	12450	3829
	2215	167		
	4600	448		
	2009	98		
	1552	314		
C50-PD 2-1	5041	225	12495	3829
	5116	591		
	5841	1039		
C50-PD 2-2	5031	911	12476	3852
	3910	124		
C50-PD 2-3	6553	186	12469	3858
	3234	147		
	4645	389		

Tabelle 13: Rissbeurteilung der C50-PD HIC-Proben laut NACE TM0284

Probe	CSR	CLR	CTR
C50-PD 3-1	50,76	139,60	36,36
C50-PD 3-2	81,09	163,69	49,54
C50-PD 3-3	38,45	123,30	31,18
C50-PD 2-1	62,03	128,04	48,45
C50-PD 2-2	19,26	71,67	26,87
C50-PD 2-3	21,66	115,74	18,71

Tabelle 14: Auflistung der Risslängen und Breiten der HIC-Proben des C50-PD-TK

Probe	a [μm]	b [μm]	W [μm]	T [μm]
C50-PD-TK 3-1	2479	242	12512	3816
	1483	127		
	10186	327		
C50-PD-TK 3-2	7879	617	12495	3809
	3038	196		
	4756	140		
C50-PD-TK 3-3	4257	464	12495	3809
	2561	137		
	5485	222		
	840	62		
	4168	624		
C50-PD-TK 1-1	1147	320	12505	3796
	892	72		
	2012	75		
	6654	121		
C50-PD-TK 1-2	6236	193	12515	3799
	6400	189		
C50-PD mod 1-3	12250	784	12512	3793

Tabelle 15: Rissbeurteilung der C50-PD-TK HIC-Proben laut NACE TM0284

Probe	CSR	CLR	CTR
C50-PD-TK 3-1	20,62	113,08	18,24
C50-PD-TK3-2	31,38	125,43	25,02
C50-PD-TK 3-3	54,89	138,54	39,62
C50-PD-TK 1-1	13,26	85,61	15,49
C50-PD-TK1-2	10,15	100,97	10,06
C50-PD-TK 1-3	20,24	97,91	20,67

In den nachfolgenden zwei Diagrammen (Abb. 4.22, Abb. 4.23) sind die HIC-Kennwerte aus den Tabellen 13 und 15 grafisch dargestellt.

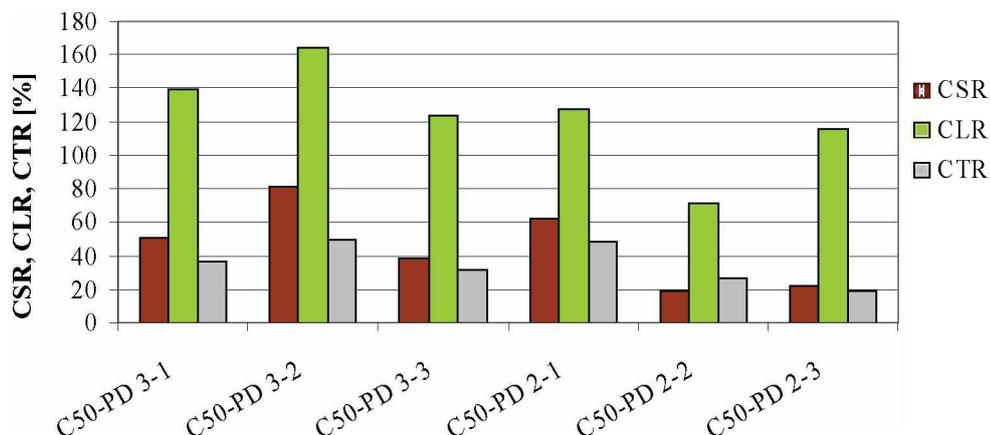


Abb. 4.22: Grafische Darstellung der in Tabelle 13 ermittelten HIC-Parameter für den nichtmodifizierten C50-PD

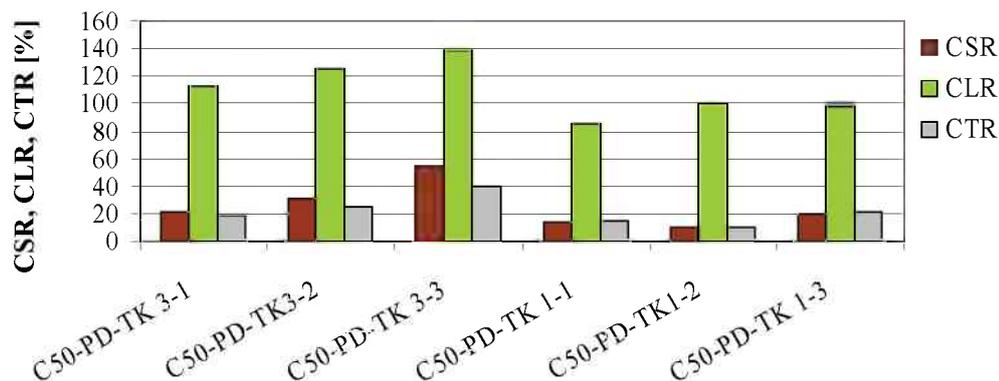


Abb. 4.23: Grafische Darstellung der in Tabelle 15 ermittelten HIC-Parameter für den modifizierten C50-PD-TK

Aus dieser grafischen Darstellung kann man erkennen, dass der Werkstoff hauptsächlich durch Längsrisse versagt. Diese sind beim C50-PD ausgeprägter als beim C50-PD-TK. Die Längsrisse sind in der Regel sogar länger als die Probenlänge selbst. Um einen besseren Vergleich der beiden Varianten zu erhalten, sind die Mittelwerte der drei Kennwerte beider Sorten in Abbildung 4.24 in Form einer vergleichenden Darstellung aufgetragen.

Aus dieser Darstellung ist erkennbar, dass sowohl in der Breite (CTR) als auch in der Länge (CLR) die nicht modifizierte Variante des C50-PD ein höheres Maß der Schädigung aufweist als die modifizierte Variante der C50-PD-TK.

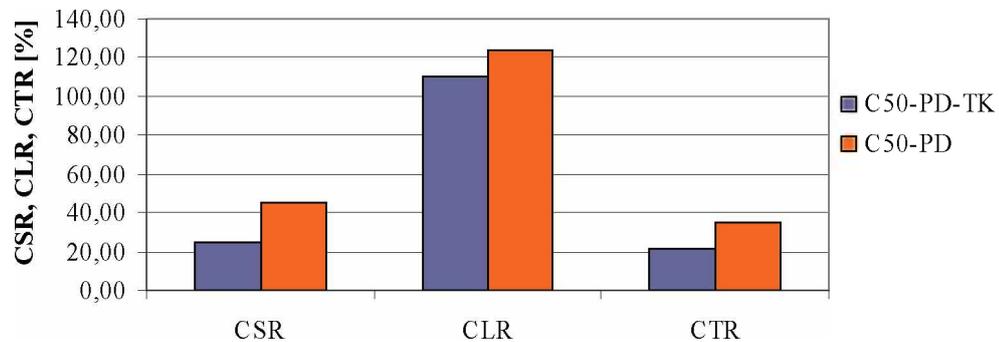
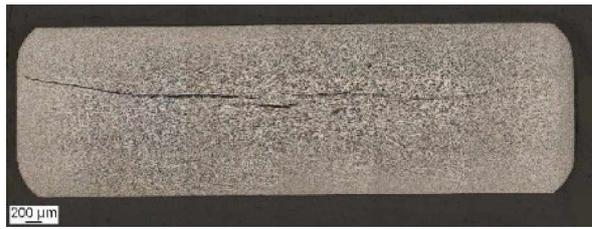


Abb. 4.24: Vergleich der Mittelwerte der HIC-Parameter vom C50-PD mit dem C50-PD-TK

4.1.2.3 Mikroskopische Untersuchung der HIC-Proben

Um die Hintergründe für die unterschiedlichen HIC-Kennwerte (CLR, CTR, CSR) bei den Profildrähten zu eruieren, wurden bei den polierten Profildrahtproben (Abb. 4.21) eine „Bourget-Bochart“-Ätzung durchgeführt. Mit Hilfe dieser Ätzung war es möglich die Seigerungsstruktur im Werkstoff sichtbar zu machen (Abb. 4.25).



a) Seigerungsstruktur im Querschnitt des C50-PD



b) Seigerungsstruktur im Querschnitt des C50-PD-TK



c) Detailaufnahme der Seigerung in der Nähe eines Risses im Querschnitt des C50-PD



d) Detailaufnahme der Seigerung in der Nähe eines Risses im Querschnitt des C50-PD-TK

Abb. 4.25: Seigerungsstruktur im Querschnitt der beiden Profildrahtvarianten

Beim Vergleich der beiden Querschnittsflächen, ist eindeutig das differenzierte Seigerungsverhalten zu beobachten. Dieses unterschiedliche Seigerungsverhalten hat einen starken Einfluss auf die Rissbildung und somit auf die HIC-Parameter.

In Anbetracht dieser Erkenntnis wurden die rissauslösenden Einschlüsse in den Seigerungszone vermutet.

Um zu überprüfen, ob die Risse tatsächlich von Einschlüssen aus der Seigerungszone starteten, wurde mit Hilfe von flüssigem Stickstoff die zerschnittenen Proben entlang ihrer Risse geöffnet (Abb. 4.26).



Abb. 4.26: Rissöffnung bei den HIC-Proben mit Hilfe von flüssigem Stickstoff

Der große Vorteil dieser frisch geöffneten Bruchflächen lag darin, dass diese nicht mit dem korrosiven Medium in Kontakt kamen und somit keine störende Eisensulfidschicht besaßen.

Im Anschluss an diese Öffnung wurden die freigelegten „Bruchoberflächen“ im Stereomikroskop untersucht.



a) geöffnete Bruchfläche des C50-PD



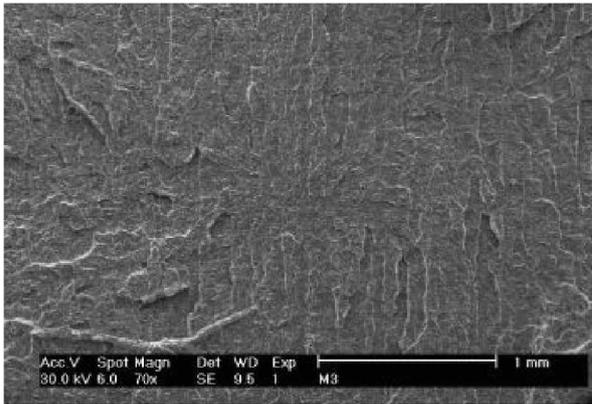
b) geöffnete Bruchfläche des C50-PD-TK

Abb. 4.27: Stereomikroskopische Aufnahme der geöffneten HIC-Bruchflächen

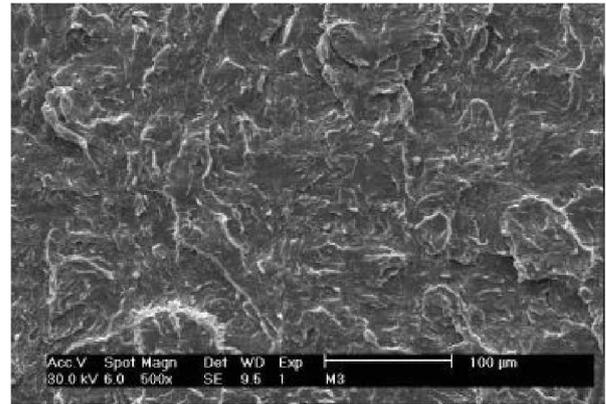
Die stereomikroskopische Untersuchung zeigt jenen Unterschied der bereits aufgrund der detektierten Rissverläufe zu erwarten war. Der Riss beim C50-PD (Abb. 4.27a) verläuft eindeutig in mehreren Ebenen als jener im C50-PD-TK (Abb. 4.27b).

Nachdem mit diesen stereomikroskopischen Aufnahmen ein sehr unterschiedliches Bruchverhalten nachgewiesen wurde, führte man als nächsten Schritt eine Untersuchung der geöffneten Bruchflächen im Rasterelektronenmikroskop durch.

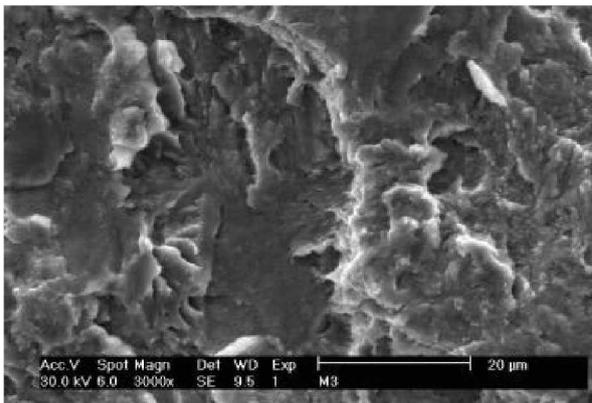
In den folgenden zwei Abbildungen (Abb. 4.28, Abb. 4.29) ist jeweils eine repräsentative Stelle des C50-PD und des C50-PD-TK abgebildet.



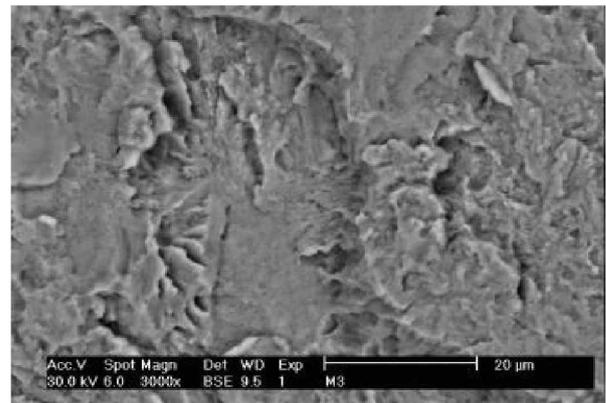
a) Übersichtsaufnahme bei 70 facher Vergrößerung



b) Detailaufnahme bei 500 facher Vergrößerung

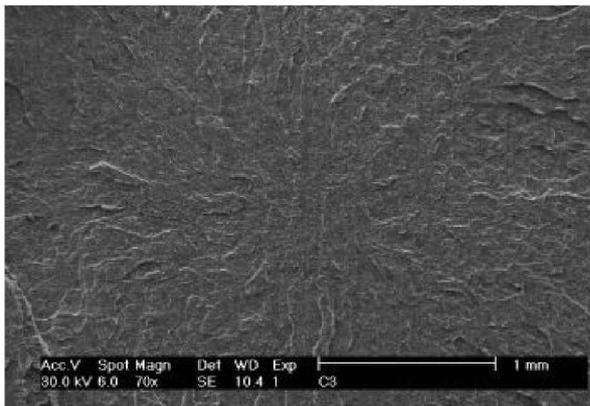


c) Detailaufnahme bei 3000 facher Vergrößerung

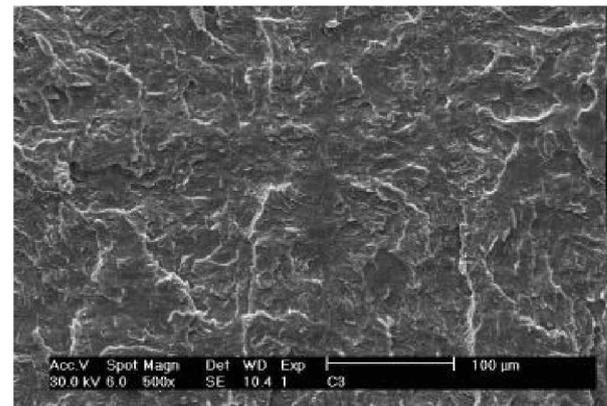


d) Detailaufnahme bei 3000 facher Vergrößerung im BSE-Modus

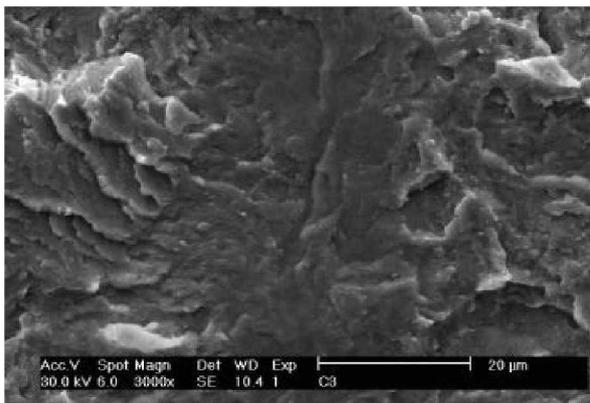
Abb. 4.28: Rasterelektronische Aufnahmen der geöffneten Bruchfläche einer HIC-Probe aus dem Werkstoff C50-PD in verschiedenen Vergrößerungen



a) Übersichtsaufnahme bei 70 facher Vergrößerung



b) Detailaufnahme bei 500 facher Vergrößerung



c) Detailaufnahme bei 3000 facher Vergrößerung

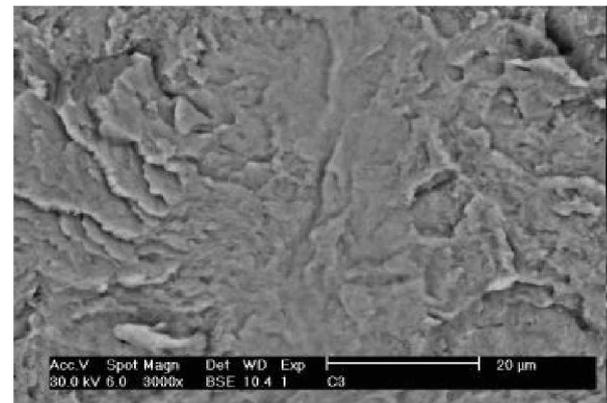
d) Detailaufnahme bei 3000 facher Vergrößerung
im BSE-Modus

Abb. 4.29: Rasterelektronische Aufnahmen der geöffneten Bruchfläche einer HIC-Probe aus dem Werkstoff C50-PD-TK in verschiedenen Vergrößerungen

Abgebildet wurde jeweils ein Rissausgang. Der Rissausgang wurde mit ansteigender Vergrößerung fotografiert und weiters mit dem BSE-Detektor untersucht. Mit dieser Methode können eventuell vorhandene Materialunterschiede sichtbar gemacht werden. Wie jedoch aus diesen Abbildungen hervorgeht, konnte kein nichtmetallischer Einschluss als Rissauslöser identifiziert werden.

5 Diskussion

5.1 Sulfide Stress Cracking

Die Messergebnisse beim SSC-Test zeigen, dass beim Rohrwerkstoff sowohl in der herkömmlichen Zusammensetzung (28Mn6) als auch in der modifizierten Version (28Mn6-TK) keine Anfälligkeit in Bezug auf SSC gegeben ist.

Die selbe Beständigkeit zeigt auch der Walzdraht in der konventionellen (C50-WD) und in der modifizierten (C50-WD-TK) Variante.

Nach dem die Tests bei überaus aggressiven Bedingungen durchgeführt wurden (Abb. 5.1 roter Kreis), können die getesteten Werkstoffe (28Mn6, 28Mn6-TK, C50-WD, C50-WD-TK) als vollständig resistent gegenüber „sulfide-stress-cracking“ eingestuft werden.

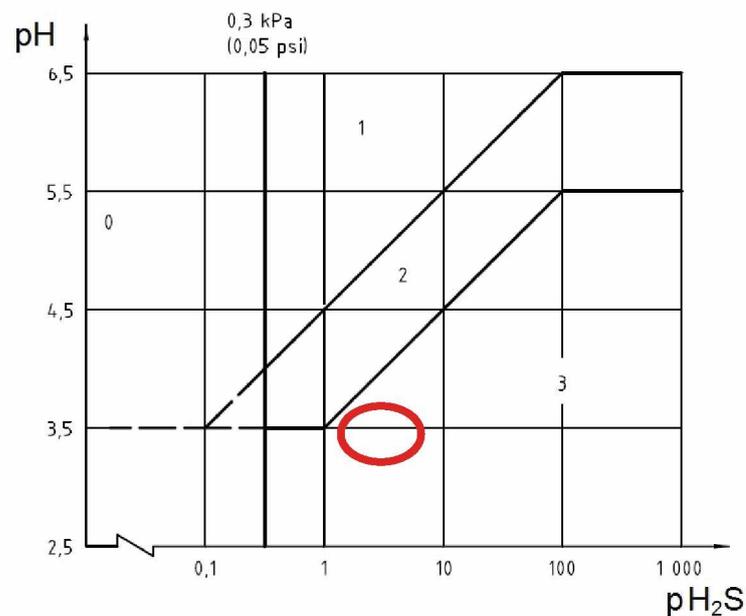


Abb. 5.1: Bereich der SSC-Versuchsdurchführung [39]

Bei diesen Werkstoffen bewirkt das modifizierte Herstellungsverfahren somit keine Verbesserung der SSC-Beständigkeit.

Die zweite Verarbeitungsart des C50 der Profildraht C50-PD und der C50-PD-TK zeigten gegenüber den vorherig besprochenen Werkstoffen eine deutliche Anfälligkeit gegenüber SSC. Sowohl der auf konventionelle Art hergestellte C50-PD als auch der mittels Turbokalk-

Methode produzierte C50-PD-TK versagten bereits ab einer Belastung die 50 % der Dehngrenze $R_{p0,2}$ entspricht (Tabelle 11).

Abbildung (Abb. 4.8) zeigt jedoch, dass der modifizierte C50-PD-TK eine leichte Tendenz zu einer erhöhten Versagenswahrscheinlichkeit gegenüber dem C50-PD aufweist.

Um diese leichte Tendenz zu ergründen, wurden alle gebrochenen SSC-Proben mittels Stereomikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die Bruchflächen waren allerdings so stark mit Eisensulfid (FeS) belegt, dass der entscheidende Rissauslöser unmöglich detektierbar war. Deshalb wurde versucht, mit verschiedenen chemischen Mitteln das FeS von der Bruchfläche zu entfernen, ohne diese zu zerstören. Dies war nicht möglich und es konnte weder ein Beweis, noch ein Indiz für den Grund dieser Tendenz gefunden werden. Somit kann nicht ausgeschlossen werden, dass nicht ein NME sondern ein anderer Gitterdefekt oder ein Oberflächenfehler verantwortlich für das unterschiedliche Versagen war.

5.2 Hydrogen Induced Cracking

Der Walzdraht war aufgrund seiner kreisförmigen Geometrie nicht ultraschallprüfbar.

Beim Rohrwerkstoff zeigte die Ultraschalluntersuchung im Randbereich einige Inhomogenitäten. Diese konnten bei der Auswertung laut NACE TM-0284 jedoch nicht bestätigt werden. Offensichtlich handelt es sich bei diesen Inhomogenitäten in der Ultraschallauswertung um Randeffekte und Kantenstreuungseffekte.

Die HIC-Testergebnisse laut NACE TM-0284 untermauern die Aussage der SSC-Tests. Sowohl der Rohrwerkstoff (28Mn6, 28Mn6-TK) als auch der Walzdraht (C50-WD, C50-WD-TK) zeigten in keiner der beiden Modifikationen eine Anfälligkeit gegenüber HIC.

Nachdem auch bei diesen Werkstoffen bereits die herkömmliche Herstellroute vollkommen HIC-beständige Stähle liefert, ist für diese Werkstoffe eine Modifikation der Herstellroute nicht erforderlich und auch nicht nachteilig.

Wie schon beim SSC-Test, war der Verarbeitungszustand Profildraht in keiner der beiden Varianten beständig gegenüber „hydrogen-induced-cracking“.

Schon die Ultraschalluntersuchung zeigte eine massive Schädigung über den kompletten Querschnitt der Probe.

Weiters zeigte die Ultraschalluntersuchung, dass sich die Schädigung beim C50-PD-TK über größere zusammenhängende Bereiche erstreckt als beim C50-PD.

Dieses Ergebnis wurde eindeutig von der Auswertung laut NACE TM-0284 bestätigt (Abb. 4.21). Bei den C50-PD-Proben verlaufen die Risse in mehreren Ebenen, welche somit

einen „step-wise-cracking“-Verlauf aufweisen. Im Unterschied dazu ist der Rissverlauf bei den C50-PD-TK-Proben in einer Ebene zu finden.

Durch diese unterschiedlichen Rissverläufe ergaben sich unterschiedliche HIC-Parameter (Abb. 4.24). Die HIC-Parameter des C50-PD-TK sind im Vergleich zum C50-PD hauptsächlich auf Grund der Tatsache besser, dass die Risse in einer Ebene verlaufen und so insbesondere den CTR-Wert um ein Vielfaches verkleinern.

Um die Ursache des unterschiedlichen Rissverlaufs zu erklären, wurde eine „Bourget-Bochardt“-Ätzung durchgeführt. Diese Ätzung zeigte eindeutig, dass beim C50-PD-TK eine Seigerungszone vorhanden ist. Diese kann als Grund für die unterschiedlichen Rissverläufe herangezogen werden. Nachdem aber CaS nicht seigert, sollten deshalb auch die Rührparameter an der Stranganlage untersucht werden.

Im weiteren Folge wurden in flüssigem Stickstoff die versagten Profildrahtproben geöffnet. Damit bekam man eine dreidimensionale Bruchfläche, welche unter dem Rasterelektronenmikroskop untersucht wurde.

Ziel dieser Untersuchung war es, den Rissauslöser im Inneren zu finden. Weiters erhoffte man sich, Hinweise für die „Rissumlenkung“ zu finden. Die Rissauslöser konnten eindeutig identifiziert werden. Es handelt sich hierbei um Gefügeinhomogenitäten, und nicht um NME. Der Grund für die Rissumlenken konnte nicht eruiert werden, da die Risse teilweise bis an die Oberfläche reichten und somit ebenfalls mit FeS belegt waren.

In Summe kann auf Grund der besseren HIC-Parameter der modifizierte Profildraht (C50-PD-TK) als geringfügig besser resistent gegenüber „hydrogen-induced-cracking“ im Vergleich zur konventionell entschwefelten Variante beurteilt werden.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen zur Charakterisierung der Sauer gasbeständigkeit von zwei unterschiedlichen Stählen (28Mn6, C50) in Abhängigkeit ihrer Herstellroutine und ihres Verarbeitungszustandes durchgeführt. Es sollte festgestellt werden, ob die neue Herstellroutine eine Verbesserung der Sauer gasbeständigkeit bewirkt.

Der Rohrwerkstoff (28Mn6, 28Mn6-TK) als auch der Walzdraht (C50-WD, C50-WD-TK) in beiden Modifikationen kann als vollkommen resistent gegenüber einem „sulfide-stress-cracking“ und „hydrogen-induced-cracking“ Angriff eingestuft werden. Nachdem bei diesen Werkstoffen bereits die konventionell hergestellte Variante beständig ist, bringt die Modifizierung der Herstellroute keine Verbesserung.

Beim Profildraht ist die Aussage bezüglich der Beständigkeit differenzierter.

Die SSC-Beständigkeit ist laut diesen Tests bei der modifizierten Sorte (C50-PD-TK) um eine Nuance schlechter als beim konventionell hergestellten C50-PD. Um diese Tendenz zu 100 Prozent zu bestätigen, müsste jedoch die Probenanzahl erhöht werden, da Korrosionsversuche einer starken Streuung unterliegen.

Bei der Beanspruchung auf „hydrogen-induced-cracking“ konnte die neue Herstellroute tatsächlich eine Verbesserung in Bezug auf die HIC-Parameter bewirken. Dieses Ergebnis ist jedoch im Lichte durchgängiger, gerader verlaufender Risse bei der „Turbokalk“-entschwefelten Variante gegenüber der herkömmlichen zu sehen. In der Praxis ist einer Qualität, welche zu durchgängigen Rissen aufgrund von Seigerungen neigt, nicht der Vorzug zu geben.

7 Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Fäulnisprozess.....	2
Abb. 2.2: Reaktionsmechanismus nach Volmer – Tafel.....	6
Abb. 2.3: Reaktionsschema von Volmer – Heyrovsky.....	7
Abb. 2.4: Theorien zur Schädigung durch Wasserstoff.....	8
Abb. 2.5: Rekombination von Wasserstoff.....	8
Abb. 2.6: Stromspannungskurve	11
Abb. 2.7: Rissverlauf beim SWC.....	13
Abb. 2.8: Rissverlauf beim SOHIC.....	13
Abb. 2.9: HIC-Oberflächenblasen.....	14
Abb. 2.10: HIC - Innenrisse	14
Abb. 2.11: Lage der Einschlüsse.....	15
Abb. 2.12: Löslichkeit von Wasserstoff in Stahl.....	16
Abb. 2.13: Verformungsunterstützte Wasserstoffabsorption.....	18
Abb. 2.14: Kritische Zugspannung bei SSC.....	19
Abb. 2.15: SSC-Riss.....	20
Abb. 2.16: Schema der Permeationsmessung von atomarem Wasserstoff.....	20
Abb. 2.17: Wasserstoffaktivität eines Röhrenstahls in verschiedenen Elektrolytlösungen.....	21
Abb. 2.18: Belastung die mit 90 %iger Wahrsch. zur Wasserstoffrisbildung führt.....	23
Abb. 2.19: Korngrößeneinfluss auf die Standzeit.....	23
Abb. 2.20: Einfluss der Kaltverformung auf die Beständigkeit in einer H ₂ S-Lösung.....	24
Abb. 2.21: Einfluss der Kaltverformung auf das Standzeitverhalten.....	25
Abb. 2.22: Nichtmetallischer Mangansulfideinschluss (MnS).....	26
Abb. 2.23: Nichtmetallischer Kalziumsulfideinschluss (CaS).....	27
Abb. 2.24: Einfluss des pH-Wertes und der H ₂ S Konzentration auf das SSC-Verhalten.....	28
Abb. 2.25: Aktivität von gelöstem Wasserstoff in Fe in Abhängigkeit des pH-Werts.....	29
Abb. 2.26: Kritische Zugspannung für HSCC in Abhängigkeit der Streckgrenze.....	30
Abb. 2.27: Einfluss der Härte und der H ₂ S-Konzentration auf SCC.....	31
Abb. 2.28: Ungefähre Zeit bis zum Bruch von Kohlenstoffstahl in 5 % NaCl und verschiedenen H ₂ S Konzentrationen.....	32
Abb. 2.29: Temperaturabhängiger Diffusionskoeffizient von Wasserstoff.....	33

Abb. 2.30: Einfluss der Temperatur auf die SSC-Beständigkeit.....	34
Abb. 2.31: Wasserstoffverteilung in einer 8 mm dicken Platte bei unterschiedlichen Temperaturen.....	35
Abb. 3.1: konventionelle Herstellungsrouten der voestalpine Stahl Donawitz.....	36
Abb. 3.2: Gefügevergleich des 28Mn6 mit dem 28Mn6-TK	38
Abb. 3.3: Gefügevergleich des C50-WD mit dem C50-WD-TK.....	38
Abb. 3.4: Gefügevergleich des C50-PD mit dem C50-PD-TK.....	38
Abb. 3.5: Partikelanalyse: 28Mn6, Charg.-Nr. 361639	40
Abb. 3.6: Partikelanalyse: 28Mn6-TK, Charg.-Nr. 487963.....	40
Abb. 3.7: Partikelanalyse: C50, Charg.-Nr. 478369.....	40
Abb. 3.8: Partikelanalyse: C50, Charg.-Nr. 383441.....	41
Abb. 3.9: Partikelanalyse: C50, Charg.-Nr. 477262.....	41
Abb. 3.10: Partikelanalyse: C50-TK, Charg.-Nr. 477264.....	41
Abb. 3.11: Partikelanalyse: C50-TK, Charg.-Nr. 477265.....	42
Abb. 3.12: Werkstattzeichnung der verwendeten SSC-Probe.....	43
Abb. 3.13: HIC-Probenentnahme beim Rohr.....	43
Abb. 3.14: 3D-Ansicht der Probenoberfläche.....	44
Abb. 3.15: Einbauprinzip der Zugprobe in die Spiralfeder.....	45
Abb. 3.16: Kraftaufbringung beim SSC-Test.....	46
Abb. 3.17: Autoklave für den SSC-Test.....	46
Abb. 3.18: Evakuierung der Autoklaven mittels Vakuumpumpe.....	47
Abb. 3.19: Eins. der NACE-Lsg. und H ₂ S-Flasche zum Aufbringen des Partialdrucks.....	47
Abb. 3.20: Drehschrank zum Bewegen des Autoklaven.....	48
Abb. 3.21: Behälter und Probenanordnung beim HIC-Test.....	49
Abb. 3.22: Schema des HIC-Tests.....	50
Abb. 3.23: HIC-Versuchsaufbau.....	50
Abb. 3.24: Richtlinie zur Vermessung der Risse in den HIC-Proben laut NACE TM0284.....	51
Abb. 4.1: Standzeiten der 28Mn6 SSC-Proben in Abhängigkeit der Belastungstufen.....	55
Abb. 4.2: Standzeiten der 28Mn6-TK SSC-Proben in Abhängigkeit der Belastungstufen... ..	55
Abb. 4.3: Standzeiten der C50-WD SSC-Proben in Abhängigkeit der Belastungstufen.....	55
Abb. 4.4: Standzeiten der C50-WD-TK SSC-Proben in Abhängigkeit der Belastungstufen. ..	56
Abb. 4.5: Standzeiten der C50-PD SSC-Proben in Abhängigkeit der Belastungstufen.....	56
Abb. 4.6: Standzeiten der C50-PD-TK SSC-Proben in Abhängigkeit der Belastungstufen... ..	56

Abb. 4.7: Standzeiten der C50-PD SSC-Proben und der C50-PD-TK SSC-Proben im direkten Vergleich.....	57
Abb. 4.8: Vergleich der Standzeiten der Profildrähte C50-PD und C50-PD-TK bei einer Belastung von 50 % Rp0,2.....	58
Abb. 4.9: Stereomikroskopaufnahme der Bruchfläche einer SSC-Probe.....	59
Abb. 4.10: Rasterelektronische Aufnahmen der sulfidbelegten Bruchfläche einer SSC Probe aus dem Werkstoff C50-PD in verschiedenen Vergrößerungen und eine EDX-Analyse dervorhandenen Schicht.....	60
Abb. 4.11: Rasterelektronische Aufnahmen der sulfidbelegten Bruchfläche einer SSC Probe aus dem Werkstoff C50-PD-TK in verschiedenen Vergrößerungen und eine EDX-Analyse der vorhandenen Schicht.....	61
Abb. 4.12: Rasterelektronische Aufnahmen der gebeizten Bruchfläche einer SSC Probe aus dem Werkstoff C50-PD in verschiedenen Vergrößerungen	62
Abb. 4.13: Rasterelektronische Aufnahmen der gebeizten Bruchfläche einer SSC Probe aus dem Werkstoff C50-PD-TK in verschiedenen Vergrößerungen	63
Abb. 4.14: Optik der HIC-Proben nach Beendigung des Tests und nach dem Reinigen im Ultraschallbad.....	64
Abb. 4.15: Ultraschallbilder der 28Mn6 HIC-Proben.....	65
Abb. 4.16: Ultraschallbilder der 28Mn6-TK HIC-Proben.....	65
Abb. 4.17: Ultraschallbilder der C50-PD HIC-Proben.....	66
Abb. 4.18: Ultraschallbilder der C50-PD-TK HIC-Proben.....	66
Abb. 4.19: Repräsentative Querschnittsflächen der 28Mn6 HIC-Proben und der 28Mn6-TK HIC-Proben	67
Abb. 4.20: Repräsentative Querschnittsflächen der C50-WD HIC-Proben und der C50-WD-TK HIC-Proben	68
Abb. 4.21: Repräsentative Querschnittsflächen der C50-PD HIC-Proben und der C50-PD-TK HIC-Proben	69
Abb. 4.22: Grafische Darstellung der in Tabelle 13 ermittelten HIC-Parameter für den nichtmodifizierten C50-PD.....	72
Abb. 4.23: Grafische Darstellung der in Tabelle 15 ermittelten HIC-Parameter für den modifizierten C50-PD-TK.....	72
Abb. 4.24: Vergleich der Mittelw. der HIC-Parameter vom C50-PD mit dem C50-PD-TK...	73
Abb. 4.25: Seigerungsstruktur im Querschnitt der beiden Profildrahtvarianten.....	74
Abb. 4.26: Rissöffnung bei den HIC-Proben mit Hilfe von flüssigem Stickstoff.....	74

Abb. 4.27: Stereomikroskopische Aufnahme der geöffneten HIC-Bruchflächen.....	75
Abb. 4.28: Rasterelektronische Aufnahmen der geöffneten Bruchfläche einer HIC-Probe aus dem Werkstoff C50-PD in verschiedenen Vergrößerungen.....	76
Abb. 4.29: Rasterelektronische Aufnahmen der geöffneten Bruchfläche einer HIC-Probe aus dem Werkstoff C50-PD-TK in verschiedenen Vergrößerungen.....	77
Abb. 5.1: Bereich der SSC-Versuchsdurchführung [39].....	78

8 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften von H ₂ S.....	3
Tabelle 2: Toxizität von H ₂ S.....	4
Tabelle 3: Übliche Zusammensetzung der Stähle im Sauer gas Einsatz.....	22
Tabelle 4: Chemische Zusammensetzung bei der konventionellen Herstell routine.....	37
Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung bei der modifizierten Herstell routine.....	37
Tabelle 6: Einstellungen bei der Partikelanalyse.....	39
Tabelle 7: Mechanische Kennwerte.....	42
Tabelle 8: Rauheitskennwerte der Probenoberfläche.....	44
Tabelle 9: Spannung der SSC-Proben bei der jeweiligen Beanspruchung.....	52
Tabelle 10: Standzeiten der SSC-Proben des 28Mn6 und des C50-WD in beiden Modifikationen.....	53
Tabelle 11: Standzeiten der SSC-Proben des C50-Profildrahts in den Varianten C50-PD und C50-PD-TK.....	54
Tabelle 12: Protokoll der Risslängen und Breiten der HIC-Proben des C50-PD.....	70
Tabelle 13: Rissbeurteilung der C50-PD HIC-Proben laut NACE TM0284	70
Tabelle 14: Auflistung der Risslängen und Breiten der HIC-Proben des C50-PD-TK.....	71
Tabelle 15: Rissbeurteilung der C50-PD-TK HIC-Proben laut NACE TM0284	71

9 Literaturverzeichnis

- [1] Brockhaus, Die Enzyklopädie, 20, F.A. Brockhaus GmbH, Leipzig, 1998, 586
- [2] Max-Planck-Gesellschaft, Presseinformation B 59 / 2003 (164), Dezember 2003,
<http://www.mpg.de/bilderBerichteDokumente/dokumentation/pressemitteilungen/2003/pressemitteilung20031217>
- [3] AIR LIQUID, EG-Sicherheitsdatenblatt nach TRGS 220, 2007
- [4] BASF, BASF Medizinische Leitlinien bei akuten Einwirkungen von chemischen Substanzen, 2006
- [5] Kurson, D., Wasserstoff und Korrosion, Irene Kuron, Bonn, 1986,
- [6] Tostmann, K. H., Korrosion - Ursachen und Vermeidung, 2, Wiley-VCH, Darmstadt, 2000, 135-136
- [7] Kaesche, H., Die Korrosion der Metalle, 3, Springer-Verlag, Berlin, 1990, 72-73, 364-375
- [8] Mori, G., Korrosionskunde, Vorlesungsskriptum, Montanuniversität Leoben, 2005
- [9] NACE, Standard MR0175, 2003
- [10] Kane, R. D., An Exploratory Examination of the effect of SOHIC Damage on the Fracture Resistance of Carbon Steels, September 2008 ,
<http://www.corrosionsource.com/CS2000/session11/paper1101/paper1101.htm>
- [11] NACE, Standard TM0284-2003, 2005
- [12] Maverick Inspection Ltd., Acid Gas K.O Tank, September 2008,
<http://www.maverickinspection.com/rvtimages/image025.jpg>
- [13] Oberndorfer, M., Corrosion Problems in Oil and gas Fields, Vorlesungsskriptum, Montanuniversität Leoben, 2008
- [14] Fast, J. D., Interaction of metals und gases, Vol. 1, Philips Techn. Libr, Eindhoven, 1965
- [15] Neue Hütte, 9, Zum Wasserstoffbruch niedrigfester Stähle - Fischeaugen und Blasenrisse, 1984
- [16] Luckemeyer-Hasse, L. und H. Schenck, Arch. Eisenhüttenwes. 6, 1932/1933, 209-214
- [17] Naumann, F.K. und W. Carius, Arch. Eisenhüttenwesen 30, 1959, 361-370
- [18] Hill R., The mathematical theory of plasticity, Clarendo Press, Oxford, 1950, 98

- [19] Kusch, H. G., Spannungsrisskorrosion und Wasserstoffversprödung, Tag-Bd., Dresden, 1975, 71-84
- [20] Pöpperling, R.K., W. Schwenk und Venkateswarfu, J., Hydrogen Induced Stress Corrosion Cracking of Steels Subjected to Dynamic Loading Involving Plastic Deformation in Promoter Free Electrolyte Solutions, Mater.Corr 26, 1985, 389-400
- [21] Bruce, E.; Urband - P.E., CRA Clad Downhole Tubing- An economical Enabling Technology, AADE 2001 National Drilling Conference, Houston, 2001
- [22] Kunze, E., Korrosion und Korrosionsschutz, Wiley-VCH, 2001, 77-235, 2713-2742
- [23] Hudgings, C. M., R. L. McGlasson, P. Mehdizadeh und W. M. Rosborough, Hydrogen sulfide Cracking of Carbon and Alloy Steels, Corrosion Vol. 22, 1966, 238/251
- [24] Treseder, R. S. und T. M. Swanson, Factors in Sulfide Corrosion Cracking of High strength Steels, Corrosion, 1968, 31-37
- [25] Baerlecken, E., K.Lorenz und G. Kalwa, Über Korrosionserscheinungen durch Schwefelverbindungen bei Stahl und Stahllegierungen, Erdöl und Kohle 11, 1958, 537-543
- [26] Hirokawa K., H. Kihara, Watanabe M., M. Inagaki, Studies on Sulphide Corrosion Cracking in High Strength steels caused by H₂S, Nippon Kokan Technical Report Overseas, 1968, 35-50
- [27] Hofmann, E. E., E. Martin und H. Küpper, Versprödung verschiedener Stähle durch Wasserstoffaufnahme aus feuchtem Schwefelwasserstoff, Arch. Eisenhüttenwesen, 1968, 677-682
- [28] Interante, C. G., G. A. Nelson und C.M. Hudgins, Interpretive Report on Effect of Hydrogen in Pressure-Vessel Steels, WRC-Bulletin 145, 1969
- [29] Schenk H., E. Schmidtman und H. F. Klärner, Standzeitverhalten von Zugproben eines Rorstahles mit einer Mindeststreckgrenze von 30 kg/mm² in schwefelwasserstoffhaltigen Gasen und Lösungen, Stahl und Eisen 87, 1967, 146-154
- [30] Pöpperling R. K., Beitrag zur Wasserstoff-induzierten Spannungsrißkorrosion un- und niederlegierter Stähle, 1976
- [31] Kiessling R., Non-metallic Inclusions in steel, The Institute of materials, London, 1978, 44, 124
- [32] Pircher. H. und R. Großterlinden, Hydrogen induced corrosion of low alloy steels in hydrous media, Werkstoffe und Korrosion, 1987
- [33] NACE, Standard TM0177, 2003

- [34] Emerson, Sulfide Stress Cracking, September.2008,
<http://www.fisherregulators.com/technical/sulfide/>
- [35] Kobayashi, K. und T. Omura, Effect of testing temperature on SCC properties of low alloy steel, NACE Conference 2006 paper, 2006
- [36] voestalpine Stahl Donawitz, Oktober 2008,
http://www.voestalpine.com/stahldonawitz/de/site/downloads.ContentPar.33290.File.tmp/Firmenpr_sentation.pdf
- [37] NACE, Standard TM0284-2003 Appendix-C, 2005
- [38] Buehler GmbH, Sicherheitsdatenblatt 1907/2006/EG (DE), 31.7.2007