

# Dissertation

Thema:

## **Risswachstum und Entwicklung neuer hochfester, sauergasbeständiger Stähle**



An der Montanuniversität Leoben eingereichte Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der montanistischen Wissenschaften

Ersteller:

Dipl.-Ing. Christoph Holzer

Leoben, Jänner 2016

# Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde am Christian Doppler Labor für Örtliche Korrosion an der Montanuniversität Leoben und am Institut für Allgemeine und Analytische Chemie der Montanuniversität Leoben in Zusammenarbeit mit den Industriepartnern voestalpine Tubulars GmbH & Co KG und voestalpine Stahl Donawitz GmbH erstellt.

Meinem Betreuer und Leiter des Christian Doppler Labors für Örtliche Korrosion, Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Gregor Mori möchte ich meinen herzlichsten Dank für die immerwährende Unterstützung während der gesamten Dissertationszeit aussprechen. Egal ob in arbeitstechnischer- oder privater Hinsicht, haben seine Ratschläge und Unterstützung immer zu einem positiven Weiterkommen und einer Persönlichkeitsweiterentwicklung meinerseits geführt. Die Erinnerungen an unsere Gespräche werden mich sicher durch mein ganzes Leben begleiten und mir bestimmt in vielen Situationen weiterhelfen und für so manche lustige Momente sorgen.

Herrn O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Wolfhard Wegscheider danke ich für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit und die Bereitstellung der Infrastruktur des Institutes.

Für die Themenstellung und die Möglichkeit der Durchführung der Dissertation möchte ich mich an dieser Stelle bei voestalpine Tubulars GmbH & Co KG und voestalpine Stahl Donawitz GmbH bedanken. Die Herrn Dipl.-Ing. Dr.mont. Jürgen Klarner, Dipl.-Ing. Dr.mont. Gerald Klösch, MBA und Dipl.-Ing. Dr.mont. Robert Sonnleitner sind besonders hervorzuheben. Auf Grund ihrer absoluten Unterstützung bezüglich jedweder Fragestellungen und ihrer kompetenten Ratschläge konnten sehr viele themenrelevante Probleme gelöst werden.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei Christoph Dittmann, Martin Saurer und Andrea Lechner für die Unterstützung bei durchgeführten Versuchen im Sauer gaslabor bei voestalpine Tubulars GmbH & Co KG.

Dr. David L. Sponseller und Thomas E. Sponseller von OMNI Metals Laboratory, Inc. in Ann Arbor (MI) möchte ich für die Möglichkeit der Präsentation meiner Ergebnisse bei den DCB-Meetings im Zuge der Corrosion NACE Konferenzen 2014 und 2015 danken. Des Weiteren waren ihre Ratschläge über die Durchführung und Auswertung von SSC-Tests sehr wertvoll zur Erlangung reproduzierbarer Ergebnisse.

Ein Dank gilt natürlich meinen Arbeitskollegen an der Montanuniversität Leoben für das angenehme Arbeitsklima und die fachlichen und privaten Gespräche.

Das größte Dankeschön möchte ich einerseits an meine Eltern, die mir diese hervorragende Ausbildung ermöglicht haben und mich in allen Belangen bestmöglich unterstützt haben und andererseits an meine Freundin, die mir in guten als auch in schwierigen Zeiten immer zur Seite stand, richten.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen nicht namentlich erwähnten Freunden und Personen, die mich im privaten und fachlichen Bereich während meiner Studien- und Dissertationszeit unterstützt haben.

***Risswachstum und Entwicklung neuer, hochfester sauergasbeständiger Stähle***

## Kurzfassung

Das Risswachstumsverhalten von C110-Sauer gasmaterialqualitäten nach API Specification 5CT wurde während Methode D Versuchen nach NACE Standard TM0177-2005 an Double Cantilever Beam Proben mit Hilfe der Gleichstrom-Potentialsprungmethode untersucht. Messungen unter Standard- und milden Bedingungen zeigen, dass das Risswachstum während der vorgeschriebenen Testdauer (14 und 17 Tage) nicht vollständig abgeschlossen ist. In beiden Bedingungen konnte jedoch eine Mindestprüfdauer von ca. 10 Tagen ermittelt werden, nach welcher das danach nur noch geringfügige Risswachstum keinen weiteren signifikanten Einfluss auf die erhaltenen Spannungsintensitätsfaktoren unter Sauer gasbedingungen ( $K_{ISSC}$ -Werte) bewirkt.

Des Weiteren wurde der Einfluss unterschiedlicher Legierungselemente und damit einhergehend unterschiedlicher Wärmebehandlungen auf die SSC-Beständigkeit von C110 Qualitäten untersucht. Höhere Anlasstemperaturen und ein plattenförmiger Martensit führen zu besten Ergebnissen.

***Crack growth and development of new high strength, sour gas resistant steels***

## Abstract

Crack growth behavior of C110 sour gas grades was investigated during NACE Standard TM0177-2005 Method D tests in standard and mild conditions with applied direct current potential drop method. Measurements in both conditions show that the crack growth is not fully completed during the proposed test durations of 14 and 17 days, respectively. Sufficient test durations of 10 days in both conditions were determined where crack growth has no significant influence on the obtained stress intensity factors  $K_{ISSC}$  in sour gas conditions.

Furthermore different alloying concepts and heat treatments were investigated towards sour gas resistance of C110 grades. Higher annealing temperatures and plate-shaped martensite microstructures enable best sour gas results.

## Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre eidesstattlich, dass ich die vorliegende Doktorarbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den verwendeten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche erkenntlich gemacht habe.

---

Datum

---

Christoph Holzer

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>SAUERGASBESTÄNDIGKEIT VON STÄHLEN.....</b>	<b>3</b>
2.1	Schädigung von Stählen durch Sauer gas .....	3
2.2	Einfluss der chemischen Zusammensetzung .....	13
2.3	Einfluss der Mikrostruktur .....	21
2.3.1	Gefüge .....	22
2.3.2	Korngröße .....	29
2.3.3	Versetzungsstruktur .....	31
2.3.4	Ausscheidungen .....	34
2.3.5	Eigenspannungen .....	37
2.4	Mechanische Eigenschaften .....	39
2.4.1	Streckgrenze.....	39
2.4.2	Härte .....	41
2.5	Prüfung von Stählen auf Sauer gasbeständigkeit .....	44
2.5.1	NACE TM0177-2005 Methode A .....	45
2.5.2	NACE TM0177-2005 Methode D .....	47
2.5.3	NACE TM0284-2003 HIC-Test .....	50
<b>3.</b>	<b>EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN .....</b>	<b>52</b>
3.1	Untersuchte Werkstoffe .....	52
3.1.1	Chemische Zusammensetzung .....	52
3.1.2	Gefüge .....	54
3.2	Sauer gasprüfung nach NACE TM0177-2005 Methode D .....	58
3.3	Rissfortschrittsmessungen unter Sauer gasprüfbedingungen.....	60

---

3.4	Wasserstoffanalysen.....	65
3.5	Weiterführende Untersuchungen .....	66
3.5.1	Stereo- und Lichtmikroskopie .....	66
3.5.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....	66
3.5.3	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) .....	66
3.5.4	Partikelanalysen.....	66
<b>4.</b>	<b>ERGEBNISSE .....</b>	<b>68</b>
4.1	Rissfortschrittmessungen .....	68
4.1.1	Trockene Bedingungen.....	68
4.1.2	Standardbedingungen.....	70
4.1.3	Milde Bedingungen .....	75
4.2	Untersuchungen an hochfesten Materialgütern .....	82
4.2.1	Methode D Standarduntersuchungen .....	82
4.2.2	Auslagerung und Wasserstoffanalysen.....	87
4.2.3	Oberflächenschichtausbildung .....	94
4.2.4	Stereo- und lichtmikroskopische Untersuchungen .....	97
4.2.5	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen.....	100
4.2.6	Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen .....	109
4.2.7	Partikelanalysen.....	116
<b>5.</b>	<b>DISKUSSION .....</b>	<b>119</b>
5.1	Prüfmethodik und Rissfortschritt .....	119
5.2	Einflussgrößen auf die Sauer gasbeständigkeit .....	124
<b>6.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>128</b>
<b>7.</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>130</b>

# 1. Einleitung

Der steigende Erdöl- und Erdgasbedarf bedingt die Exploration und Erschließung neuer geologisch tieferliegender Lagerstätten [1, 2, 3]. Höhere Lagerstättendrücke, hohe und tiefe Einsatztemperaturen, die Anwesenheit von H<sub>2</sub>S (Sauergas) und CO<sub>2</sub>, sind weitere zu beachtende Problemstellungen bei der Werkstoffauswahl zur Förderung von Erdöl und Erdgas [1, 2, 3, 4]. Auf Grund dieser Tatsachen steigt auch die Forderung der Öl- und Gasindustrie an die Stahlhersteller nach neuen, höherfesten und sauergasbeständigen Stahlqualitäten.

Normen wie die API Specification 5CT [5] und die NACE MR0175/ISO 15156 [6] dienen als Richtlinien für die Herstellung und Prüfung und beschreiben die geforderten Eigenschaften der einzusetzenden Werkstoffe für die Erdöl- und Erdgasindustrie, um Schäden weitgehend vorzubeugen.

Bedingt durch die zunehmenden Lagerstättentiefen werden höherfeste Materialqualitäten angestrebt. Die Anwesenheit von bereits geringen Gehalten H<sub>2</sub>S in den Lagerstätten kann bei anfälligen Werkstoffen zum Versagen infolge von H<sub>2</sub>S-induzierter Spannungsrisskorrosion führen [3, 7]. Im englischen Sprachraum hat sich der Begriff „SSC“ (Sulfide Stress Cracking) für derartige Schädigungsursachen unter Einwirkung von H<sub>2</sub>S eingebürgert [2].

Der Trend Richtung höherfester, sauergasbeständiger Werkstoffe hat zur Implementierung einer C110 Materialgüte in der aktuell gültigen Version der API Specification 5CT [5] geführt. Bei dieser sauergasbeständigen Güte handelt es sich um einen niedriglegierten Kohlenstoffstahl mit einer Mindeststreckgrenze von 758 MPa (110 ksi), welcher ein angelassenes, martensitisches Gefüge aufweisen soll [5].

Die Hauptproblematik bei der Fertigung hochfester, sauergasbeständiger Materialqualitäten liegt darin, dass höhere Festigkeiten der Stähle eine Verringerung der Sauer gasbeständigkeit bewirken [8].

Das inverse Verhalten der beiden essentiellen Materialeigenschaften, Festigkeit und Sauer gasbeständigkeit und die einschränkenden Richtlinien der API Specification 5CT und MR0175/ISO 15156 führen zu einer äußerst komplexen Fragenstellung bezüglich der Entwicklung einer sauer gasbeständigen C110 Güte [5, 6, 8].

Das Augenmerk dieser Dissertation liegt in grundlegenden Untersuchungen zur Entwicklung einer industriell hergestellten, sauergasgeständigen C110 Güte, um Sauergasbeständigkeit nach TM0177-2005 Methode D [7] zu erreichen. Speziell die Variation der Legierungselemente und Wärmebehandlungen sollen eine sauergasbeständige C110 Qualität ermöglichen [8].

Des Weiteren soll das Risswachstumsverhalten unter Sauergasbedingungen an C110 Werkstoffen untersucht werden und somit ein tieferes Verständnis für den Werkstoff und die Sauergasuntersuchungen nach TM0177-2005 Methode D [7] entwickelt werden.

Vorangegangene Untersuchungen auf dem Gebiet der Saueraskorrosion an der Montanuniversität Leoben wurden von T. J. Vogl [9] und L. Moderer [10] durchgeführt.

## 2. Sauergasbeständigkeit von Stählen

### 2.1 Schädigung von Stählen durch Sauergas

Der Angriff durch Sauergas ( $\text{H}_2\text{S}$ ) an Stählen beruht auf H-induzierter Werkstoffschädigung [11, 12, 13]. H-induzierte Korrosion beschreibt eine Reihe von Phänomenen, die durch Interaktion von extern zur Verfügung gestelltem Wasserstoff mit metallischen Werkstoffen hervorgerufen werden [13].

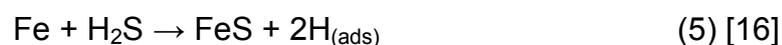
Im Erdöl- und Erdgasbereich kommt es zu Schädigungen durch die Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas, welches auf Grund von Dissoziationsreaktionen als  $\text{H}^+$ -Donator fungiert und zusätzlich die Rekombination zu  $\text{H}_2$ -Gas verringert [14].  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas hat in wässrigen Lösungen den Charakter einer sehr schwachen zweibasigen Säure [15]. Die beiden Dissoziationsreaktionen sind in Gleichung (1) und (2) dargestellt [14].



Durch elektrochemische Reaktionsvorgänge der  $\text{H}^+$ -Ionen in der Lösung und dem Stahlwerkstoff, kommt es zur anodischen Metallauflösung und der kathodischen Bildung von adsorbiertem, atomarem Wasserstoff an der Metalloberfläche (Gleichungen (3) und (4)) [14, 16].



Die anodische Teilreaktion der Eisenauflösung führt zunächst wie in Gleichung (3) [14, 16] beschrieben zu  $\text{Fe}^{2+}$ -Kationen. Durch die Reaktion dieser Kationen mit den  $\text{S}^{2-}$ -Ionen fällt festes, poröses Eisensulfid aus, welches die weitere Reaktion wenig beeinflusst [12]. Die Gesamtreaktion ist in Gleichung (5) dargestellt [16].



Die Bildung von molekularem Wasserstoff  $H_2$  an der Metalloberfläche (Gleichung (6)) wird durch die Anwesenheit von  $HS^-$ -Ionen, welche als Rekombinationsgift fungieren, verringert [14, 16, 17, 18].



Der adsorbierte, nicht rekombinierte Wasserstoff kann ins Metall eindringen (Gleichung (7)) und führt zu Schädigung infolge H-induzierter Korrosion [16].



Die Reaktionsabläufe sind schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt [12].

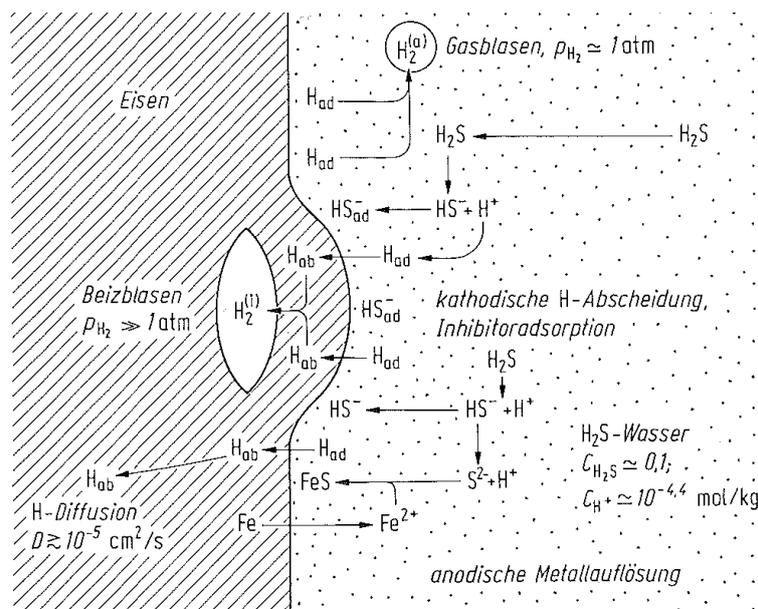


Abbildung 2.1: Mechanismus der H-Aufnahme anhand von Weicheisen in  $H_2S$ -haltigem Wasser [12]

Der absorbierte Wasserstoff kann nun im Metall ideal gelöst oder sogenannten Wasserstofffallen, auch als Traps bezeichnet, vorliegen. Von gelöstem Wasserstoff spricht man, wenn der Wasserstoff in weitgehend ungestörten Metallgitterbereichen an Zwischengitterplätzen (Oktaeder- oder Tetraederlücken) eingelagert ist [13]. Unter Wasserstofffallen versteht man Gitterfehler, innere Phasengrenzflächen, Ausscheidungen, Einschlüsse, Poren, Lunker, gelöste Legierungselemente bzw. Verunreinigungen sowie mikroskopische Anrisse an der Werkstoffoberfläche bzw. im

Werkstoffinneren sowie sonstige, unter Zugspannung stehende Werkstoffbereiche [13, 19]. In Abbildung 2.2 sind einige Möglichkeiten der H-Aufenthaltsbereiche mit den jeweiligen Bindungsenergien im Grundwerkstoff dargestellt [13, 20].

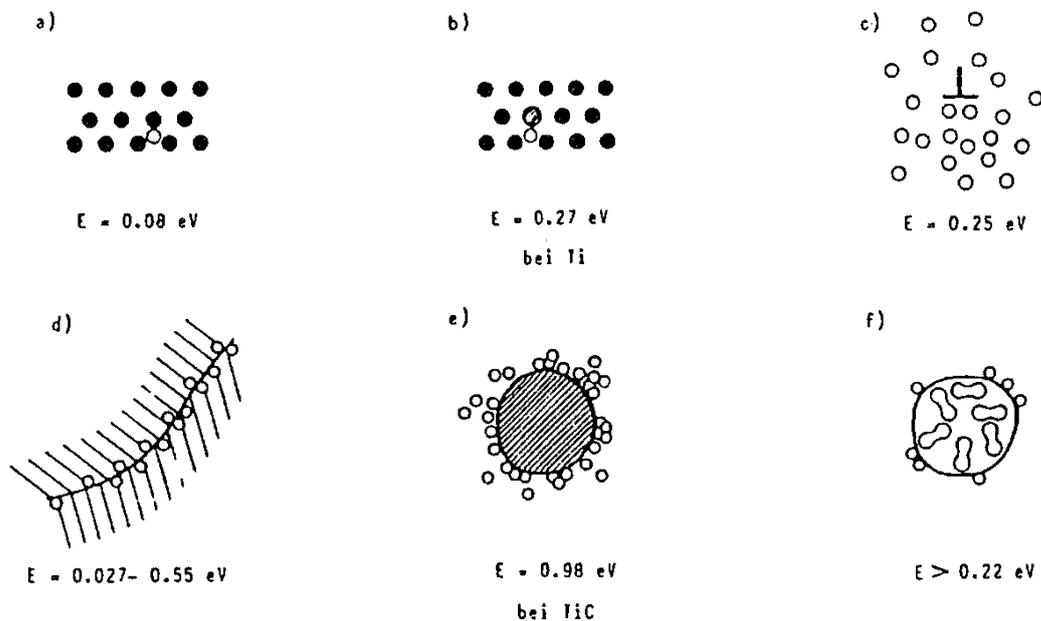


Abbildung 2.2: Mögliche Aufenthaltsbereiche von Wasserstoff im Gefüge und dazugehörige Bindungsenergien ((a) Gitter, (b) Legierungselement, (c) Versetzung, (d) Korngrenze, (e) Phasengrenze, (f) Pore) [13, 20]

Bei Wasserstofffallen muss man des Weiteren zwischen reversiblen und irreversiblen Fallen unterscheiden. Bei reversiblen Traps besteht die Möglichkeit der Desorption von zuvor absorbiertem Wasserstoff, welcher anschließend wieder als diffusionsfähiger Wasserstoff durch das Gitter wandern kann. In irreversiblen Traps wird der Wasserstoff fest gebunden und ist inaktiv bezüglich Diffusion [19]. Unterteilungen zwischen flachen, reversiblen und tiefen, irreversiblen Fallen ist durch die vorhandenen Bindungsenergien möglich. Zu den flachen, reversiblen Fallen ( $E_b < 30 \text{ kJ/mol H}$ ) zählen zum Beispiel elastische Verzerrungsfelder um Versetzungen. Von tiefen, irreversiblen Fallen wird ab Bindungsenergien von ca.  $E_b > 50 \text{ kJ/mol H}$  gesprochen. Zwischengitterplätze an Korngrenzen, Versetzungskerne und innere Phasengrenzen zählen zu tiefen, irreversiblen Wasserstofffallen [21].

Auf Basis des bisherigen Wissenstands tritt Werkstoffschädigung durch H-induzierte Korrosion infolge chemischer Reaktionen oder metallphysikalischer Vorgänge im Werkstoff auf [13, 19, 20, 21]. Bei chemischen Reaktionen wird zwischen Hydridbildung und Druckwasserstoffangriff unterschieden [13]. Bei metallphysikalischen Vorgängen haben sich die Drucktheorie, Versetzungstheorie, Dekohäsionstheorie und die Adsorptionstheorie etabliert [13, 19, 20, 21]. Zudem besteht die Möglichkeit, dass mehrere Wechselwirkungsarten an der H-induzierten Korrosion beteiligt sind [13, 19, 20].

Chemische Reaktionen mit induziertem Wasserstoff führen zur Bildung chemischer Reaktionsprodukte, welche das Festigkeits- und Verformungsverhalten des Werkstoffs beeinträchtigen [13]. Es kann zum Beispiel die Bildung einer zweiten Phase in Form von Hydriden stattfinden oder Druckwasserstoffangriff bei Temperaturen über 200 °C infolge Entkohlungsvorgängen und Methanbildung auftreten [13].

Bei den metallphysikalischen, H-induzierten Vorgängen beschreibt die Drucktheorie die Schädigung des Werkstoffs durch Rekombination von atomar gelöstem Wasserstoff im Metallgitter vorzugsweise an inneren Oberflächen scharfkantiger Einschlüsse (siehe Abbildung 2.3) [13, 19, 20]. Hohe Drücke (ca.  $10^3$  bar), hervorgerufen durch die Rekombination zu molekularem Wasserstoff, führen zu Poren- und Blasenbildung oder können Mikrorisse bewirken [13, 19, 20]. Der Druck in den Hohlräumen ist abhängig von der Konzentration des gelösten Wasserstoffs im Inneren des Werkstoffs und somit von der Aktivität des adsorbierten Wasserstoffs an der Werkstoffoberfläche [13, 19].

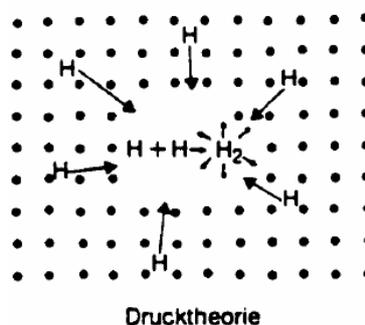


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Drucktheorie [13, 19, 20]

Laut Versetzungstheorie wird die Versetzungsbeweglichkeit durch Anlagerung von gelösten Wasserstoffatomen an Versetzungen gehemmt. Die Wasserstoffatome

müssen bei Versetzungsbewegungen durch den Werkstoff mittransportiert werden, wodurch speziell vor der Rissspitze eine Verfestigung und Reduktion der Duktilität auftritt. Die Spröbruchneigung wird begünstigt [13, 19, 20]. Bei hochfesten Stählen kann die Anlagerung von Wasserstoff an Versetzungen das Risswachstum durch erhöhte Versetzungsbeweglichkeit erleichtern [13, 19]. Lynch [22] beschreibt mit dem HELP-Mechanismus (Hydrogen-Enhanced Localised Plasticity) eine lokale Erweichung des Werkstoffs durch Wasserstoffwolken an mobilen Versetzungen und an Hindernissen für Versetzungen vor der Rissspitze. Durch Annäherung von Versetzungen an Versetzungshindernisse, können sich die Wasserstoffwolken als Reaktion auf verändernde elastische Spannungsfelder neu konfigurieren, wodurch die gesamte elastische Energie minimiert wird. Der Widerstand der Versetzungsbewegung durch Versetzungshindernisse nimmt ab und die Versetzungsgeschwindigkeit steigt [22].

Abbildung 2.4 zeigt die Versetzungstheorien mit verringerter und erhöhter Versetzungsbeweglichkeit [13, 19, 20, 22].

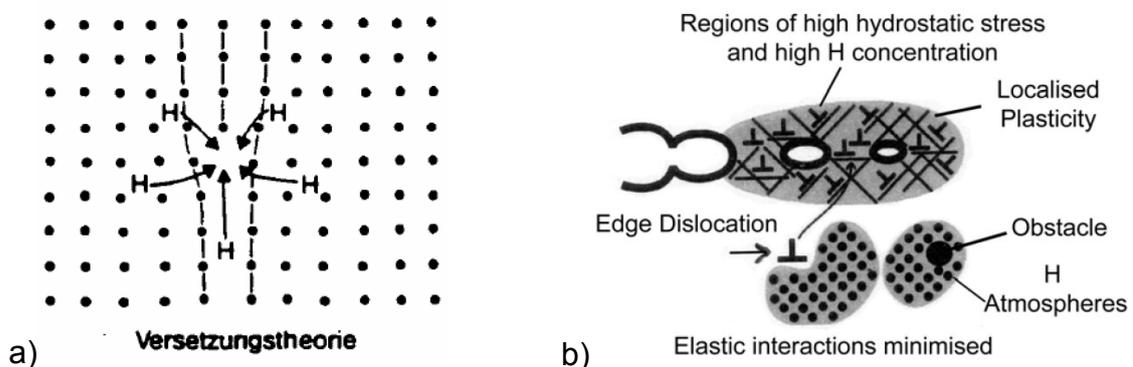


Abbildung 2.4: a) Versetzungstheorie mit verringerter Versetzungsbeweglichkeit [13, 19, 20]

b) Versetzungstheorie mit erhöhter Versetzungsbeweglichkeit [22]

Die Dekohäsionstheorie auch HEDE (Hydrogen-Enhanced Decohesion) genannt, basiert auf der Schwächung der Metall-Metall-Bindungen an oder in der Nähe von Rissspitzen durch hohe lokale Konzentrationen von Wasserstoff [13, 19, 22]. Der Wasserstoff diffundiert in Bereiche hoher Spannungen (Rissspitzen, Kerben) und führt zur Absenkung der Elektronenladungsdichte zwischen den Metall-Metall-Bindungen [22]. Dadurch wird eine Auftrennung der Metallbindungen gegenüber einem Abgleiten der Atome bevorzugt [22].

Es kommt zur Trennung der Metallbindungen, wenn eine kritische Rissöffnungsverschiebung, welche der halben Gitterkonstante entspricht, erreicht ist [22]. Die Dekohäsionstheorie ist in Abbildung 2.5 dargestellt [22].

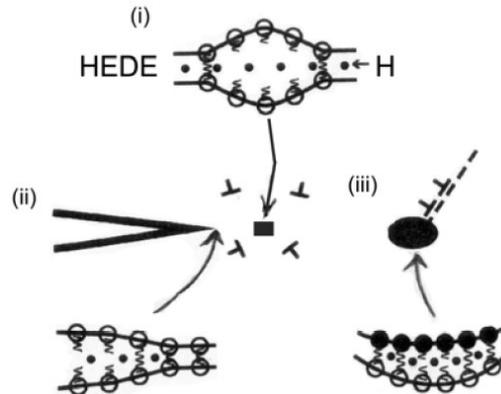


Abbildung 2.5: Dekohäsionsmechanismus durch (i) Wasserstoff im Gitter (ii) adsorbiertem Wasserstoff an der Rissspitze und (iii) Wasserstoff an Phasengrenzflächen Partikel-Matrix [22]

Die Adsorptionsspröbruchtheorie wurde auf Basis des Bruchkriteriums nach Griffith entwickelt, wonach beim Rissfortschritt Energie für die Bildung neuer Oberflächen aufgewendet werden muss. Die Adsorption von atomarem Wasserstoff an der Rissspitze verringert die Oberflächenenergie durch Herabsetzung der Metall-Metall-Bindungsenergien und erleichtert somit den Rissfortschritt. Die Spröbruchneigung steigt, wenn die Trennfestigkeit an der Rissspitze geringer ist als die kritische Schubspannung (siehe Abbildung 2.6) [13, 19, 20].

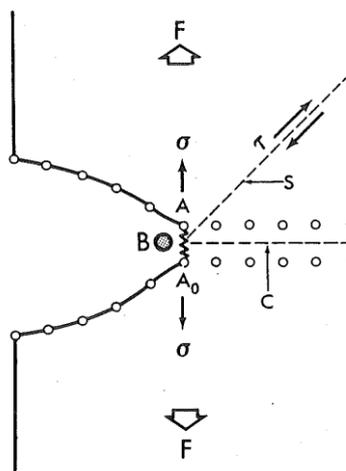


Abbildung 2.6: Grundbetrachtung der Adsorptionstheorie [13]

Die Problematik dieser Theorie ist, dass H-induzierte Risskeime nicht an der Oberfläche der Rissspitze direkt, sondern in Bereichen höchster Normalspannungen vor der Rissspitze im Werkstoffinneren vorliegen, wodurch diese Theorie die H-induzierte Werkstofftrennung nur teilweise erklärt [13, 19].

Mit dem AIDE-Mechanismus (Adsorption-Induced Dislocation Emission), welcher die HEDE und HELP Theorien kombiniert, kann die Schädigung infolge Wasserstoffadsorption fundierter erläutert werden [22]. Die Schwächung der Metallbindungen durch Wasserstoffadsorption an der Rissspitze in Kombination mit äußeren Spannungen ermöglicht die Emission von Versetzungen von der Rissspitze und somit das Risswachstum [22]. Die nötigen Spannungen für die Versetzungsemissionen bedingen zusätzlich allgemeine Versetzungsaktivitäten in der plastischen Zone vor Rissen, welche zur Bildung von kleinen Poren an Einschlüssen oder an Gleitbänderüberschneidungen führen [22]. Das Risswachstum kann interkristallin oder transkristallin stattfinden, abhängig davon wo die Versetzungsemission und Porenbildung bevorzugt auftritt. Bei transkristallinem Risswachstum kommt es beiderseits an Ebenen vor der Rissspitze zu abwechselndem Gleiten um Spannungen zuvor emittierter Versetzungen zu minimieren. Dieses alternierende Abgleiten ermöglicht die Vereinigung von Rissen mit in der plastischen Zone gebildeten Poren [22]. Der AIDE-Mechanismus ist in Abbildung 2.7 dargestellt [22].

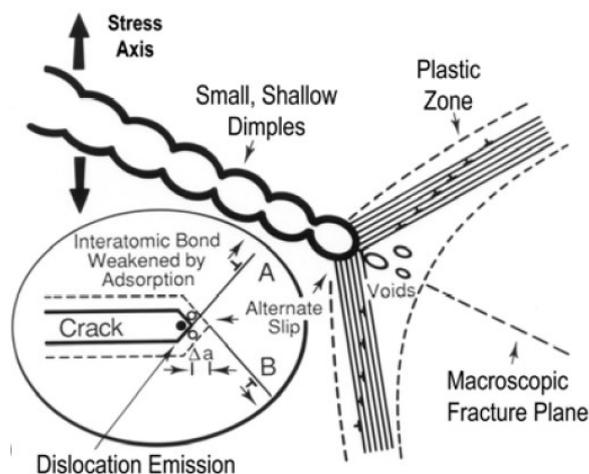


Abbildung 2.7: Darstellung des AIDE-Mechanismus (Adsorption-Induced Dislocation Emission) für transkristallines Risswachstum [22]

Die Schädigung von Stählen in feuchten  $H_2S$ -haltigen Medien kann auf Grund vier unterschiedlicher Phänomene auftreten [23]. Abhängig ob der Werkstoff Eigenspannungen aufweist, äußeren Spannungen ausgesetzt ist oder spannungsfrei vorliegt, unterscheidet man zwischen [23]:

- Hydrogen Blistering: Blasenbildung, ausgehend an nichtmetallischen Einschlüssen [23]
- Hydrogen-Induced Cracking (HIC): auch als Stepwise Cracking bekannt (SWC) [23, 24]
- Stress-Oriented Hydrogen-Induced Cracking (SOHIC) [23, 24]
- Sulfide Stress Cracking (SSC): Rissbildung in Stählen hoher Festigkeit oder Härte [23, 24]

Die vier unterschiedlichen Phänomene sind in Abhängigkeit der Belastung des Werkstoffes in Abbildung 2.8 gegenübergestellt.

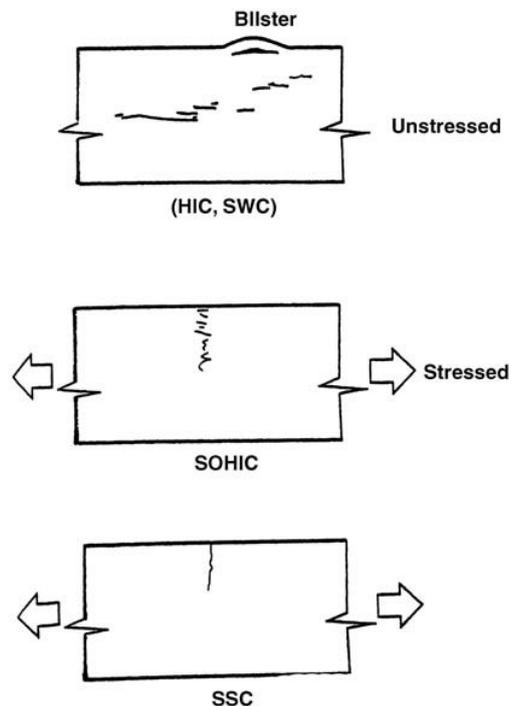


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der unterschiedlichen H-induzierten Schädigungsmechanismen [23]

Die Schädigung durch Hydrogen Blistering (Blasenbildung) tritt vorwiegend an Reineisen und weichen Stählen auf. Der atomar gelöste (absorbierte) Wasserstoff

kann an inneren Grenzflächen rekombinieren, wobei molekularer Wasserstoff erhöhten Druckes ( $p \gg 1 \text{ bar}$ ) entsteht und Blasenbildung verursacht. Derartige Blasen, die nur in oberflächennahen Bereichen bis zu einer Tiefe von 1 mm auftreten und ein lokales Auftreiben der Werkstoffoberfläche bewirken können, stehen häufig in Verbindung mit nichtmetallischen Einschlüssen. Das Ausmaß der Schädigung und die Tiefe der Zone, in der Blasen auftreten, nehmen mit steigender Festigkeit der Stähle deutlich ab. Zugspannungen sind für diese Korrosionserscheinung nicht erforderlich [13]. Der Mechanismus der Blasenbildung ist in Abbildung 2.9 dargestellt.

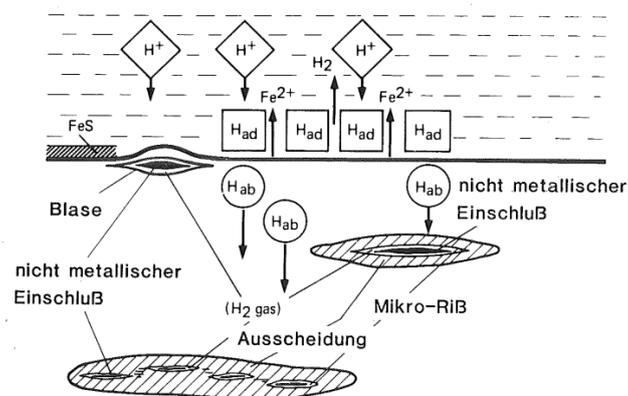


Abbildung 2.9: Oberflächliche Blasenbildung durch Rekombination von H an nichtmetallischen Einschlüssen [13]

Bei HIC werden H-induzierte Innenrisse in beliebiger Tiefe des Werkstoffs vorzugsweise an kritisch geformten nichtmetallischen Einschlüssen und harten Gefügebestandteilen ausgelöst. Die Rissbildung findet in Folge der vorherrschenden hohen Eigenspannungen an der Phasengrenze Grundmaterial/Einschluss in Kombination mit hohen lokal entstehenden Drücken auf Grund der H-Rekombination (ca.  $10^3 \text{ bar}$ ), ohne Einwirkung äußere Zugspannungen statt [13, 23].

Abbildung 2.10 verdeutlicht die Rissbildung infolge von HIC [23].

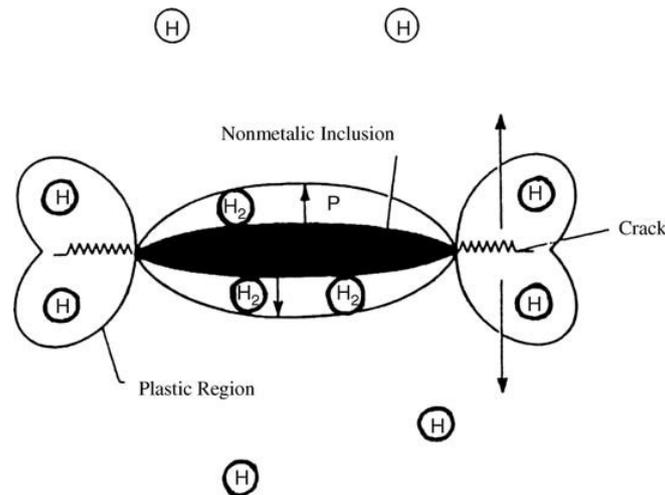


Abbildung 2.10: Rissbildung durch HIC [23]

Die Erscheinungsform von HIC-Rissen ist durch meist zeitig angeordnete, parallel zueinander verlaufende Risse, die sich bevorzugt an zeitig angeordneten Sulfidschichteinschlüssen (z.B. bei gewalzten Blechen) oder Gefügestrukturen orientieren, gekennzeichnet [13, 23].

HIC wird als Stepwise Cracking (SWC) bezeichnet, wenn Querrisse zwischen den HIC-Rissen ohne äußere Zugspannungen auftreten [13, 23]. Die Rissvereinigung wird durch H-Akkumulation und somit entstehender Spannungsfelder an den Einschlüssen ermöglicht, wenn der Abstand zwischen den einzelnen Einschlüssen geringer als 0,3 mm ist [23].

Stress-Oriented Hydrogen-Induced Cracking (SOHIC) tritt ebenfalls durch atomar gelöste Wasserstoffatome, welche zu molekularem Wasserstoff rekombinieren, auf. Molekularer Wasserstoff sammelt sich an Defekten im Metallgitter und führt zu Mikrorissen wie bei HIC [23]. Die Anwesenheit von externen Spannungen oder Eigenspannungen bedingen die Entstehung von Querrissen senkrecht zur Belastungsrichtung und normalerweise senkrecht zu den ursprünglichen Mikrorissen [25]. SOHIC und SWC sind sehr ähnlich, wobei die Anordnung der Risse senkrecht zur Belastungsrichtung bei SOHIC eher stapelförmig und bei SWC ohne Belastung eher stufenförmig ist [25]. SOHIC wird in der Literatur öfter als Typ I Sulfide Stress Cracking (SSC) bezeichnet [25, 26]. Der SOHIC Mechanismus kann zu Rissfortschritten in niederfesten Stählen (Härte < 22 HRC) führen, welche normalerweise als sauer gasbeständig gelten [23].

Die Rissausbildung infolge von SOHIC ist in Abbildung 2.11 dargestellt [25].

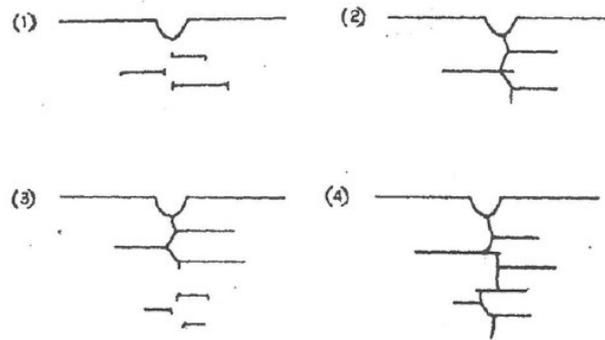


Abbildung 2.11: Schematische Rissausbreitung durch SOHIC [25]

Sulfide Stress Cracking (SSC) ist ein weiteres Schädigungsphänomen in feuchten  $\text{H}_2\text{S}$ -haltigen Medien und tritt speziell bei hochfesten Stählen auf [23]. Der Begriff SSC steht für H-induzierte Spannungsrisskorrosion (HSCC) unter Beisein von  $\text{H}_2\text{S}$  [27]. Die Schädigung tritt durch absorbierten Wasserstoff in Kombination mit äußeren, mechanischen Belastungen auf [27]. Bereits Spannungen unterhalb der Streckgrenze des Werkstoffs können zum Versagen führen [28].

## 2.2 Einfluss der chemischen Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung der eingesetzten Stähle unter Saugasbedingungen ist ein ausschlaggebender Faktor um Saugasbeständigkeit zu erreichen [29, 30, 31]. Die SSC-Beständigkeit ist sehr stark von der Größe, Form und Verteilung entstehender Ausscheidungen abhängig [32]. Zusätzlich gilt der Einfluss der chemischen Legierungselemente auf die geforderte Härtebarkeit der Stähle als besonders wichtig [31]. Die Zusammensetzungen der Saugasqualitäten unterschiedlicher Stahlhersteller variieren in Abhängigkeit von den nachfolgenden Wärmebehandlungsschritten. Jeder Hersteller muss die Stahlchemie direkt auf seine spezielle Wärmebehandlung abstimmen [31]. Chemisch modifizierte, niedriglegierte Kohlenstoffstähle der Qualität AISI 41XX werden von den Herstellern für die Erzeugung SSC-beständiger Stähle eingesetzt [31]. In der API Specification 5CT [5] ist eine chemische Grundzusammensetzung mit Toleranzen für saugasbeständige Stähle mit unterschiedlichen Festigkeitsniveaus vorgeschrieben. Hersteller müssen sich an diese Richtlinie halten, können aber zusätzliche Legierungselemente zugeben, müssen diese jedoch dem Abnehmer bekannt geben [5].

Ein Auszug der chemischen Zusammensetzungen unterschiedlicher hochfester Sauer gasqualitäten aus der API Specification 5CT ist in Tabelle 2.1 dargestellt [5]. Hersteller von sauer gasbeständigen, hochfesten Stählen für die Öl- und Gasproduktion sind ausnahmslos überaus zurückhaltend bei der Nennung von chemischen Zusammensetzungen ihrer Stähle bzw. der Angabe von Gehalten der „wichtigen“ Legierungsbestandteile Cr, Mo, V, Nb, Ti und der tatsächlich erzielten mechanischen Eigenschaften. Die Auswertung der Literatur über den Einfluss der einzelnen Elemente auf die Sauer gasbeständigkeit von Stählen gestaltet sich daher überaus schwierig, und es können nur grundlegende Einflüsse und grobe Tendenzen angegeben werden ohne eine „ideale“ Zusammensetzung eines Stahles nennen zu können.

Tabelle 2.1: Chemische Zusammensetzung von hochfesten, sauer gasbeständigen Stahlgüten nach API Specification 5CT [Legierungsgehalte in Massen-%] [5]

Güte	C		Mn		Mo		Cr		Ni	Cu	P	S	Si
	min.	max.	min.	max.	min.	max.	min.	max.	max.	max.	max.	max.	max.
C90	-	0,35	-	1,20	0,25	0,85	-	1,50	0,99	-	0,020	0,010	-
T95	-	0,35	-	1,20	0,25	0,85	0,40	1,50	0,99	-	0,020	0,010	-
C110	-	0,35	-	1,20	0,25	1,00	0,40	1,50	0,99	-	0,020	0,005	-

Die Auswirkung unterschiedlicher Legierungselemente auf die Sauer gasbeständigkeit niedriglegierter, hochfester Kohlenstoffstähle wird in nachfolgenden Ausführungen beschrieben.

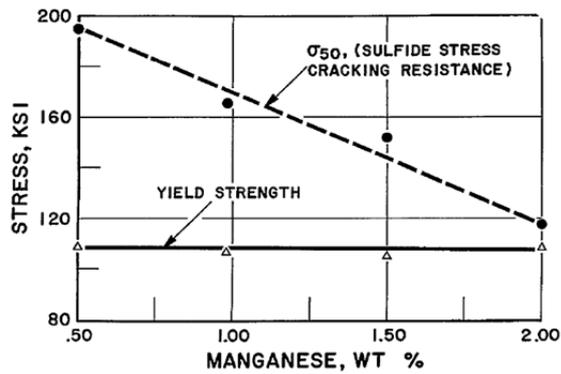
Für einige Elemente wurden Diagramme bezüglich der 50% Versagensspannung als Funktion des Legierungsgehaltes unter Sauer gasbedingungen erstellt, um die Auswirkung auf SSC zu überprüfen. Hierfür wurden mit Cr und Mo niedriglegierte Kohlenstoffstähle mit Festigkeiten zwischen 110 bis 120 ksi, zusätzliche Legierungselemente zugegeben und deren Gehalte systematisch variiert [33]. Der Einfluss der Legierungselemente auf die SSC-Beständigkeit kann sich bei Kombination unterschiedlicher Legierungselemente ändern. Des Weiteren ist die Wirkung der Legierungselemente auf SSC-Beständigkeit stark von den Festigkeiten der Stähle abhängig [33].

In Abbildung 2.12 ist der Einfluss unterschiedlicher Legierungselemente auf die Sauer gasbeständigkeit an mit Cr und Mo niedriglegierten Kohlenstoffstählen dargestellt [33].

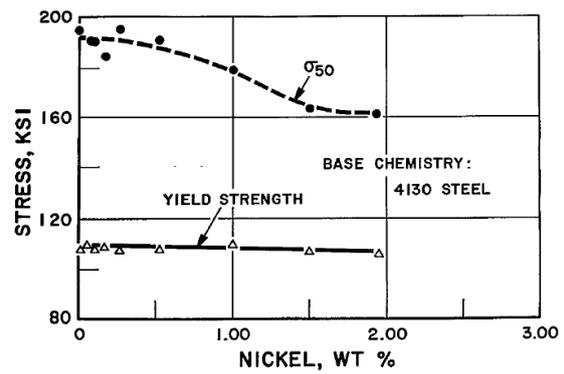
Mangan wirkt als starker Austenitstabilisator und verschlechtert somit die SSC-Beständigkeit. Mn-Gehalte unter 0,4 wt.-% sind jedoch nicht erstrebenswert, da Mn zur Abbindung von Schwefel dient und somit das Auftreten von Rotbruch stark vermindert (Abbildung 2.12 a)) [33]. Zugaben von Mn verringern die kritische Abkühlgeschwindigkeit, wodurch die Härbarkeit steigt. Des Weiteren begünstigt Mn die Schmiedbarkeit, Schweißbarkeit, erhöht die Einhärtetiefe wie auch die Streckgrenze und Festigkeit [34, 35].

Allgemein kann keine genaue Aussage bezüglich der Wirkungsweise von Ni auf die Sauer gasbeständigkeit getätigt werden [36]. Laut Waid [33] bewirkt das Legierungselement Nickel ab einem Legierungsgehalt von etwa 1 wt.-% eine Verschlechterung der SSC-Beständigkeit (Abbildung 2.12 b)). Untersuchungen von Wilde et al. [37] ergaben keine Beeinflussung der SSC-Beständigkeit bis zu Ni-Gehalten von 1 wt.-%. Weitere Untersuchungen zeigen, dass vor allem bei höher Ni-legierten Stählen die austenitstabilisierende Wirkung des Nickels negative Auswirkung auf die SSC-Beständigkeit hat. Durch die Absenkung der Umwandlungstemperatur  $A_{C1}$  besteht bei Anlassbehandlungen die Möglichkeit der Austenitbildung, welcher bei anschließender Abkühlung zu nicht angelassenem Martensit transformiert und die Beständigkeit herabsetzt. Wenn der Gehalt an nicht angelassenem Martensit nach dem Anlassen weniger als 5% beträgt, konnte keine negative Wirkung von Ni auf SSC ermittelt werden [38].

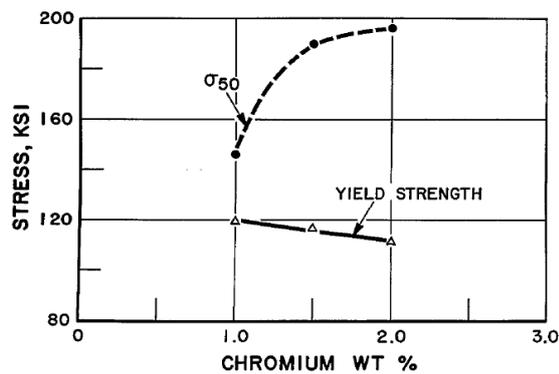
Chrom ist ein essentielles Legierungselement bezüglich der Härbarkeit und somit der Vergütbarkeit. Es verringert die kritische Abkühlgeschwindigkeit für die Martensitbildung, steigert die Zugfestigkeit und fungiert als Karbidbildner [34]. Cr senkt die Wasserstoffdiffusion in Eisen und steigert die SSC-Beständigkeit. Bis zu Cr-Gehalten von 2 wt.-% wird eine durchwegs positive Wirkung auf die Beständigkeit gegen SSC erzielt (Abbildung 2.12 c)) [33]. SSC Tests an Cr-Nb legierten Stählen ergeben ebenfalls einen Anstieg der SSC-Beständigkeit mit steigendem Cr-Gehalt bis 1.3 wt.-% [39]. Bei anderen Untersuchungen führt die Absenkung des Cr-Gehalts von 1 wt.-% auf 0,5 wt.-% jedoch ebenfalls zu einer Verbesserung der SSC-Beständigkeit. Begründet wird diese Tatsache mit der Vermeidung von  $M_{23}C_6$  Karbiden und Bildung einer anderen Karbidmorphologie ( $M_3C$ , MC) [3].



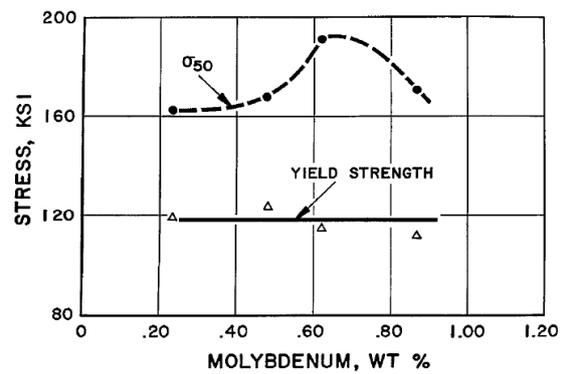
a)



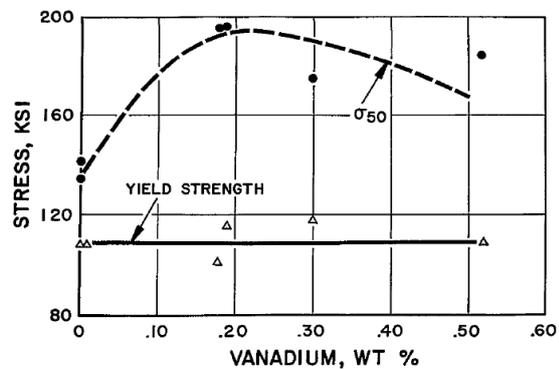
b)



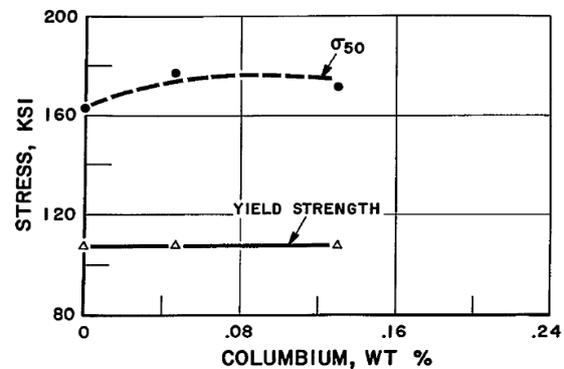
c)



d)



e)



f)

Abbildung 2.12: Einfluss unterschiedlicher Legierungselemente a) Mangan, b) Nickel, c) Chrom, d) Molybdän, e) Vanadium und f) Niob auf die SSC-Beständigkeit an mit Cr und Mo niedriglegierten Kohlenstoffstählen [33]

Molybdän setzt ebenfalls die kritische Abkühlgeschwindigkeit herab und verbessert somit die Härbarkeit. Mo verringert die Anlasssprödigkeit, fördert die

Feinkornbildung und wirkt günstig auf die Schweißbarkeit. Des Weiteren wirkt Mo als Karbidbildner und steigert Streckgrenze und Festigkeit [34].

Molybdän führt zu einem Anstieg der SSC-Beständigkeit im Bereich von 0,6 bis 0,7 wt.-% (Abbildung 2.12 d)) [33]. Untersuchungen an einer modifizierten AISI 4130 Stahlgüte mit 0,035 wt.-% Nb und einer Streckgrenze von 110 ksi, zeigen maximale SSC-Beständigkeit zwischen 0,75 bis 0,90 wt.-% Mo [40]. Die Zugabe von Mo führt in vergüteten Stählen zur Bildung unterschiedlicher Karbide. Unterhalb eines kritischen Mo-Gehalts ([40] spricht von 0,75-0,85 wt.-%) bilden sich durch die Anlassbehandlung  $M_3C$  und MC-Karbide. Diese Karbidformen werden mit steigendem Mo-Gehalt feiner, wodurch eine Verbesserung der SSC-Beständigkeit begründet werden kann. Oberhalb des kritischen Mo-Gehalts bilden sich grobe  $M_2C$  und  $M_6C$  Karbide, die wiederum zu einer Verringerung der SSC-Beständigkeit führen [39]. Nach [41] bewirkt Mo als Legierungselement einen Anstieg des Mittelwerts der Dichte von reversiblen Wasserstofffallen und eine Abnahme des Mittelwerts der Fallenbindungsenthalpie.

Vanadium gilt als Kornfeiner und starker Karbidbildner. Zugaben von V erhöhen die Anlassbeständigkeit und infolge der Karbidbildung wird die Lufthärtung gehemmt [34]. Im Allgemeinen wird V eine positive Wirkung auf SSC-Beständigkeit zugesprochen [39]. Die Ermöglichung höherer Anlasstemperaturen führt zu einer Verringerung der Versetzungsdichte, wodurch die Anzahl an Wasserstofffallen reduziert wird. Des Weiteren bedingen höhere Anlasstemperaturen gleichförmig verteilte, rundliche  $M_3C$  Karbide, welche eine positivere Wirkung auf die SSC-Beständigkeit aufweisen als längliche an den Korngrenzen angeordnete  $M_3C$  Karbide. Zusätzlich konnten MC Karbide in Größenordnungen geringer als 20 nm in V-legierten Stählen festgestellt werden. Diese MC Karbide deuten auf eine Ausscheidungshärtung und somit erhöhte Anlassbeständigkeit bei der Anlassbehandlung hin [3]. Untersuchungen von Asahi et al. [42] zeigen, dass VC Karbide als Wasserstofffallen wirken. Die Aktivierungsenergie für die Desorption des Wasserstoffs aus diesen Fallen beträgt zwischen 33 bis 35 kJ/mol. In [33] wird festgestellt, dass Legierungsgehalte > 0,2 wt.-% Vanadium (Abbildung 2.12 e)) zu keiner weiteren Verbesserung der SSC-Beständigkeit führen.

Niob wirkt in Stählen als Karbidbildner [34]. In Abbildung 2.12 f) ist eine Verbesserung der Sauer gasbeständigkeit durch Erhöhung des Nb-Gehalts von 0 auf 0,08 wt.-% zu erkennen. Höhere Gehalte führen zu keiner weiteren

Beeinflussung [33]. Des Weiteren dürfte die Erhöhung der Anlassbeständigkeit durch Nb und ein Wechselwirkungsmechanismus von Nb und Mo zu besseren SSC-Ergebnissen führen. Bei Standardlegierungsgehalten von 0,03 wt.-% Nb konnten längliche Karbidausscheidungen an den Korngrenzen beobachtet werden, währenddessen bei Nb-Gehalten von 0,1 wt.-% globulare, im Korn homogen verteilte Karbide bevorzugt auftraten. Globulare, homogen verteilte Karbide wirken positiv auf die SSC-Beständigkeit [39].

Kupfer reichert sich unter der Zunderschicht von Stählen an und verursacht durch Eindringen in die Korngrenzen große Anfälligkeit auf Rissbildung bei der Warmumformung. Zugaben von Cu erhöhen die Streckgrenze, das Streckgrenzen/Festigkeitsverhältnis und verbessern die Härtebarkeit. Aushärtungen können ab 0,3 % Cu hervorgerufen werden [34]. Bei wetterfesten Baustählen bildet sich bei erhöhten Cr-Gehalten von 0,5-0,8 %, Cu-Gehalten von 0,3-0,5 % und erhöhten Phosphorgehalten eine festhaftende Deckschicht zwischen Grundwerkstoff und porösem Rost, welche zu einem erhöhten Widerstand gegen atmosphärische Korrosion führt [35]. Wilde et al. [37] zeigen, dass Zugaben von bis zu 1 wt.-% Cu bei einer AISI 4130 Qualität keinen Einfluss auf die SSC-Beständigkeit haben.

HIC Untersuchungen an Cu-legierten Stählen (0,3 wt.-%) ergeben eine positive Beeinflussung des Cu auf die Beständigkeit. Die Bildung der schützenden Oberflächenschicht führt zu einer Verringerung der Wasserstoffaufnahme in den Werkstoff. Speziell bei höheren pH-Werten ( $\text{pH} > 5$ ) tritt eine Verbesserung der HIC-Beständigkeit auf [43].

Titan besitzt eine hohe Affinität zu Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Kohlenstoff. Ti ist ein starker Karbidbildner und wird vor allem zur Stabilisierung gegenüber interkristalliner Korrosion bei Stählen eingesetzt. Zusätzlich hat Ti kornverfeinernde Wirkung, neigt jedoch stark zu Seigerungen und Zeilenbildung [34].

Ti-Karbide wirken als Wasserstofffallen. Abhängig von der Größe, Form, Verteilung und Kohärenz zum Metallgitter sind Titankarbide reversible oder irreversible Fallen [44]. Kleine kohärente, rechteckige TiC-Plättchen wirken als reversible Fallen. Grobe, ungelöste TiC Partikel fungieren hingegen als irreversible Wasserstofffallen. Die Wasserstoffaufnahme bezogen auf die Einheitsoberfläche ist bei groben, ungelösten TiC Partikeln um den Faktor 4 größer als bei den kleinen kohärenten Titankarbidpartikeln [44]. Weitere Untersuchungen ergeben einen Anstieg der Bindungsenergie für Wasserstoff mit abnehmender Kohärenz des Partikels zum Grundwerkstoff [45].

Bor verbessert in Baustählen die Durchhärbarkeit durch Verzögerung der diffusionskontrollierten Umwandlung. Wenn Bor in gelöster Form im Stahl vorliegt, kommt es zur Anreicherung von B an den Austenitkorngrenzen, wodurch bei der Abkühlung weniger Keimstellen für die diffusionskontrollierte Umwandlung vorhanden sind. Zugaben von Ti begünstigen diesen Effekt, da Titan, Stickstoff zu TiN abbindet und Bor in gelöster Form und nicht als Bornitrid vorliegt. Ein Titan-Stickstoffverhältnis von  $> 3,5$  ist zur vollständigen Abbindung von N anzustreben [35]. Sauer gasuntersuchungen an mit Bor legierten Stählen führen zur Schlussfolgerung, dass B-Gehalte  $< 22$  ppm, welche ausreichend sind um die Härbarkeit zu steigern, keinen nachteiligen Effekt auf die Sauer gasbeständigkeit haben. Positive Wirkung auf SSC wird erzielt, wenn die Zugabe von Bor eine Verringerung des Mn-Gehalts ermöglicht. Eine Verbesserung der Härbarkeit durch Zugabe von 10 ppm Bor ist vergleichbar mit einem Härbarkeitsanstieg durch Zugaben von 1 % Mn [46].

Die Anwesenheit von Schwefel führt in Stählen bevorzugt zu Seigerungen. Die Rotbrüchigkeit ist eine häufig auftretende Schädigung bei Ausbildung niedrigschmelzender FeS-Eutektika. Es wird versucht S durch andere Legierungselemente wie z.B. Mangan abzubinden [34]. Bei Automatenstählen strebt man Schwefelgehalte bis 0,3 % und P-Gehalte bis 0,2 % an, um eine gute Zerspanbarkeit zu erzielen. Besonders runde, gleichmäßig verteilte MnS wirken positiv auf die Zerspanbarkeit [35]. Nichtmetallische Einschlüsse wirken jedoch als rissauslösende Stellen im Werkstoff. Speziell große, längliche und zeilige Einschlüsse führen zu einer negativen Wirkung auf die Rissauslösung. Eine Verringerung der S-Gehalte bewirkt eher globulare Sulfide. Um längliche MnS-Einschlüsse zu vermeiden werden geringere S-Gehalte und Ca-Behandlungen empfohlen, wobei das Ca/S-Verhältnis ausschlaggebend ist. HIC-Untersuchungen zeigen, dass ein Ca/S-Verhältnis zwischen 0,6 bis 1 zu den besten Ergebnissen führt [47]. Permeationsmessungen von Garet et al. [48] ergeben geringer werdende Wasserstoffdiffusionskoeffizienten bei ansteigendem S-Gehalt im Stahl. Des Weiteren wird gezeigt, dass Wasserstoff bei Raumtemperatur nicht permanent an Schwefelverbindungen gebunden ist. Schwefelverbindungen wirken als reversible Wasserstofffallen [48].

Phosphor ist ein stark seigerndes Element in Stählen. Auftretende Seigerungen können durch die geringen Diffusionsgeschwindigkeiten von P nur schwierig

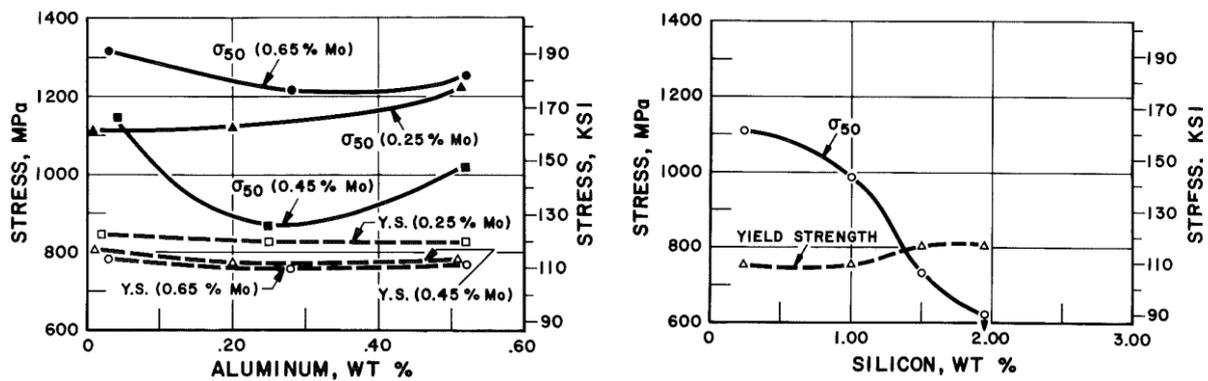
ausgeglichen werden, wodurch versucht werden sollte, den P-Gehalt niedrig zu halten. Des Weiteren besteht die Möglichkeit der Anlassversprödung [34].

HIC-Untersuchungen an Pipeline-Stählen führen zur Schlussfolgerung, dass vor allem die Maximalgehalte von P und Mn in der segregierten Zone das Auftreten von HIC beeinflussen. Durch Mn-Gehalte  $< 1,5\%$  und P-Gehalte  $< 150\text{ ppm}$  konnte HIC vermieden werden [49]. Bezüglich der SSC-Beständigkeit sind steigende Gehalte an P, begründet durch die Segregation von P an Korngrenzen, als nachteilig zu erachten [46].

Kohlenstoff ist bei der Stahlherstellung das wichtigste Legierungselement [34]. Um Abschreckrisse in den eingesetzten Stählen zu vermeiden wird der C-Gehalt mit  $< 0,3\%$  begrenzt. Der untere Grenzwert für C liegt bei  $0,15\%$ . Dieser Wert beruht auf der geforderten Härte und dem sich einstellenden Streckgrenzenverhältnis. Höhere C-Gehalte führen zu höherer erzielbarer Härte, wohingegen das Streckgrenzenverhältnis mit abnehmendem C-Gehalt steigt. Anhand von SSC Untersuchungen konnten keine Unterschiede der SSC-Beständigkeit im C-Gehaltsbereich von  $0,15$  bis  $0,30\%$  ermittelt werden [46].

Aluminium wird häufig als Desoxidations- und Denitrierungsmittel eingesetzt. In geringen Mengen fördert Al die Feinkornbildung [34]. Al verringert die Wasserstoffdiffusion und fördert die gleichmäßige Verteilung von Karbiden in ferritischen Gefügen [50]. Al wirkt als Ferritstabilisator, wodurch ein positiver Effekt auf die SSC-Beständigkeit angenommen wird. Untersuchungen an mit Cr und Mo niedriglegierten Kohlenstoffstählen haben keinen direkten Zusammenhang zwischen Al-Gehalt und SSC-Beständigkeit bei Mo-Gehalten  $> 0,45\text{ wt.-%}$  ergeben. Bei Mo-Gehalten von  $0,25\text{ wt.-%}$  kann ein leicht positiver Effekt beobachtet werden (siehe Abbildung 2.13 a)) [51].

Silizium hat auch eine desoxidierende Wirkung bei der Stahlherstellung und wirkt als Ferritstabilisator. Zusätzlich erhöht es die Festigkeit, Verschleißfestigkeit und die Zunderbeständigkeit [34]. Waid et al. [51] konnten einen äußerst negativen Einfluss von Si auf die SSC-Beständigkeit nachweisen. In Abbildung 2.13 b) ist zu erkennen, dass zunehmende Gehalte von Si ( $> 0,25\text{ wt.-%}$ ) eine starke Verringerung der SSC-Beständigkeit bewirken. An Gefügeuntersuchungen bei Si-Gehalten von  $1,95\text{ wt.-%}$  wurde ein zweiphasiges ferritisch-martensitisches Gefüge nachgewiesen, welchem zumindest teilweise die Abnahme der SSC-Beständigkeit angelastet werden kann [51].



a)

b)

Abbildung 2.13: Einfluss der Legierungselemente a) Aluminium und b) Silizium auf die SSC-Beständigkeit an mit Cr und Mo niedriglegierten Kohlenstoffstählen [51]

## 2.3 Einfluss der Mikrostruktur

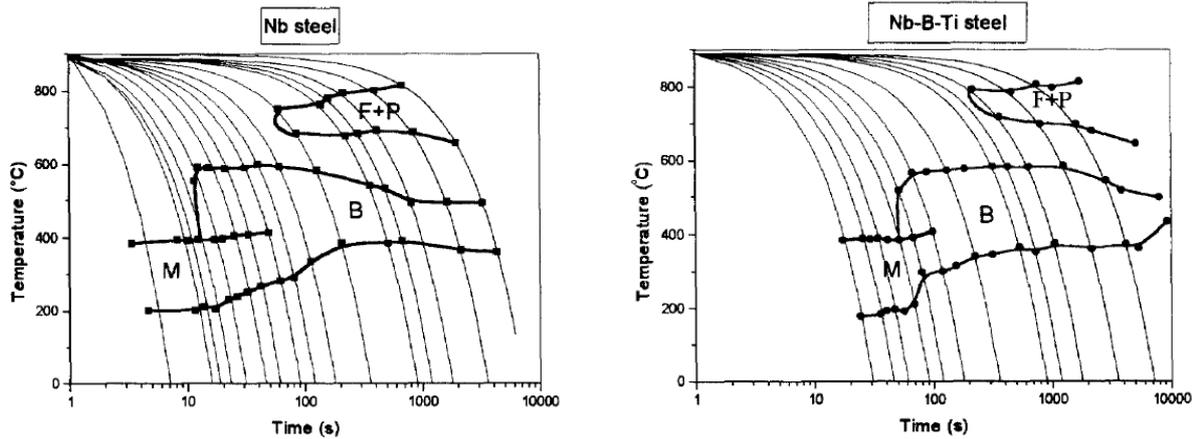
Viele Untersuchungen von hochfesten Pipelinestählen bezüglich HIC und SSC zeigen, dass ein besonderes Augenmerk auf die Mikrostruktur gelegt werden muss. Unterschiedliche Strukturen bewirken unterschiedliche Wasserstoffdiffusion und unterschiedliches Trappingverhalten im Werkstoff, wodurch die Anfälligkeit auf HIC und SSC beeinflusst wird [52]. Als wichtiger Faktor gilt die Feinheit und Gleichmäßigkeit der Mikrostruktur [53].

Feld- und Laboruntersuchungen in Anwesenheit von  $H_2S$  ergeben einen negativen Einfluss hoher Werkstoffhärte in Bezug auf die Rissbildungsneigung. Diese Tatsache führt jedoch zu Problemen bei der Herstellung hochfester, sauer gasbeständiger Stähle. Die Kombination von hinreichend hohen mechanischen Eigenschaften und niedrigen Härtewerten lässt sich am besten durch ein hohes Streckgrenzen- zu Zugfestigkeitsverhältnis einstellen. Dieses Verhältnis ist bei abgeschreckten und anschließend angelassenen Stählen (Q&T-Stählen, quenched and tempered) bei gegebener Bruchdehnung am höchsten. Untersuchungen zeigen, dass die SSC-Beständigkeit von Q&T-Stählen zusätzlich verbessert werden kann. Haupteinflüsse auf die Steigerung der SSC-Beständigkeit sind kleine Austenitkorngrößen vor dem Abschrecken, ein vollkommen martensitisches Gefüge nach dem Abschrecken und Anlassbehandlungen bei sehr hohen Anlasstemperaturen. Der eingesetzte Stahl

muss eine ausreichende Härbarkeit aufweisen, damit auch bei größeren Materialquerschnitten ein vollkommen martensitisches Gefüge nach dem Abschreckvorgang erzielt werden kann. Besonders bainitische Gefügeanteile, welche die SSC-Beständigkeit verringern, sind zu vermeiden. Das Anlassen des Martensits bei ausreichend hohen Temperaturen bewirkt eine relativ versetzungsfreie Matrix mit gleichförmig verteilten, kugelförmigen Karbiden. Karbide an Martensitlattengrenzen erleichtern das Risswachstum an Latten- und Korngrenzen. Gleichförmig verteilte, kugelförmige Karbide sind zu bevorzugen, da eher ein transkristalliner Bruch entsteht, was zu besserer SSC-Beständigkeit führt [54, 55, 56, 57, 58, 59, 60].

### **2.3.1 Gefüge**

Ein besonderes Augenmerk bezüglich der SSC-Beständigkeit in Kombination mit dem Gefügestand von hochfesten, niedriglegierten Kohlenstoffstählen ist bei [54] zu erkennen. Untersuchungen wurden an hochfesten, niedrig legierten Q&T Nahtlosrohrwerkstoffen mit Streckgrenzen von 110 bis 122 ksi durchgeführt. Die chemische Zusammensetzung der Stähle besteht aus 0,22-0,28 % C, ~ 1 % Cr, ~ 0,7 % Mo und 0,020-0,035 % Nb. Bei dickwandigen Rohren wird zusätzlich B (< 20 ppm), um die Härbarkeit zu steigern, und Ti (0,010-0,025 %), um die Bildung von BN zu vermeiden, zulegiert. Hohe Martensitgefügeanteile vor der Anlassbehandlung gelten als ausschlaggebend um beste Sauergasresultate zu erreichen. Der Einfluss der Legierungselemente B und Ti auf die Umwandlungskinetik ist in Abbildung 2.14 dargestellt. Austenitisierungstemperaturen der untersuchten Stähle liegen zwischen 870-920 °C und der Anlasstemperaturbereich liegt zwischen 640-700 °C. Sauergasuntersuchungen werden nach NACE TM0177 Methode D durchgeführt [54].



a)

b)

Abbildung 2.14: Einfluss von B und Ti auf die Umwandlungskinetik hochfester, niedriglegierter Kohlenstoffstähle mit Nb-Gehalten zwischen 0,020-0,035 % a) ohne B und Ti, b) mit B (< 20 ppm) und Ti (0,010-0,025 %) [54]

Methode D Sauer gasuntersuchungen ergeben einen sehr starken Einfluss des Gefügestands auf die Sauer gasbeständigkeit. Die Wichtigkeit der Einstellung von martensitischem Gefügestand nach dem Abschrecken ist in Abbildung 2.15 dargestellt. Die obengenannte Anlassbehandlung kann je nach Analyse, Abkühlgeschwindigkeit und Anlasstemperatur zu Gefüge Typ I, zu angelassenem Martensit mit > 95 % Gefügeanteil, oder zu Gefüge Typ II, angelassenem Martensit mit > 10 % angelassenem Bainit führen. Der Anteil von angelassenem Bainit führt zu einer Verschlechterung der Methode D Sauer gasergebnisse um 2,5 bis 3,5  $\text{ksi}\sqrt{\text{in}}$  [54].

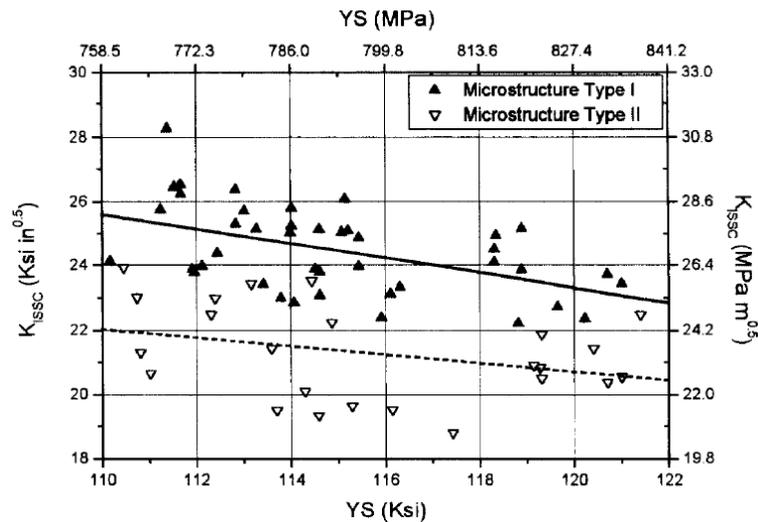


Abbildung 2.15: Einfluss des Gefügezustands auf Methode D Sauergasergebnisse, Gefüge Typ I > 95 % angelassener Martensit, Gefüge Typ II angelassener Martensit mit > 10 % angelassenem Bainit [54]

Untersuchungen von Snape [61] bestätigen die positive Wirkung von angelassener, martensitischer Gefügestruktur auf die Sauergasbeständigkeit (Abbildung 2.16).

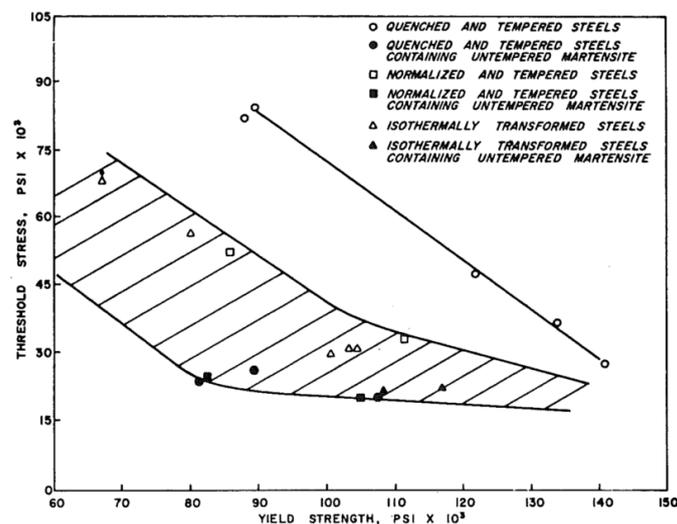


Abbildung 2.16: Einfluss unterschiedlicher Gefügestrukturen auf die ertragbaren Spannungen unter Sauergasbedingungen [61]

Bei gleichen Streckgrenzenwerten sind die ertragbaren Spannungswerte unter Sauergasbedingungen bei angelassenem, martensitischem Gefüge am höchsten [61]. Auch in [62] wird höchste Sauergasbeständigkeit bei angelassenem, martensitischem Gefüge nachgewiesen (siehe Abbildung 2.17).

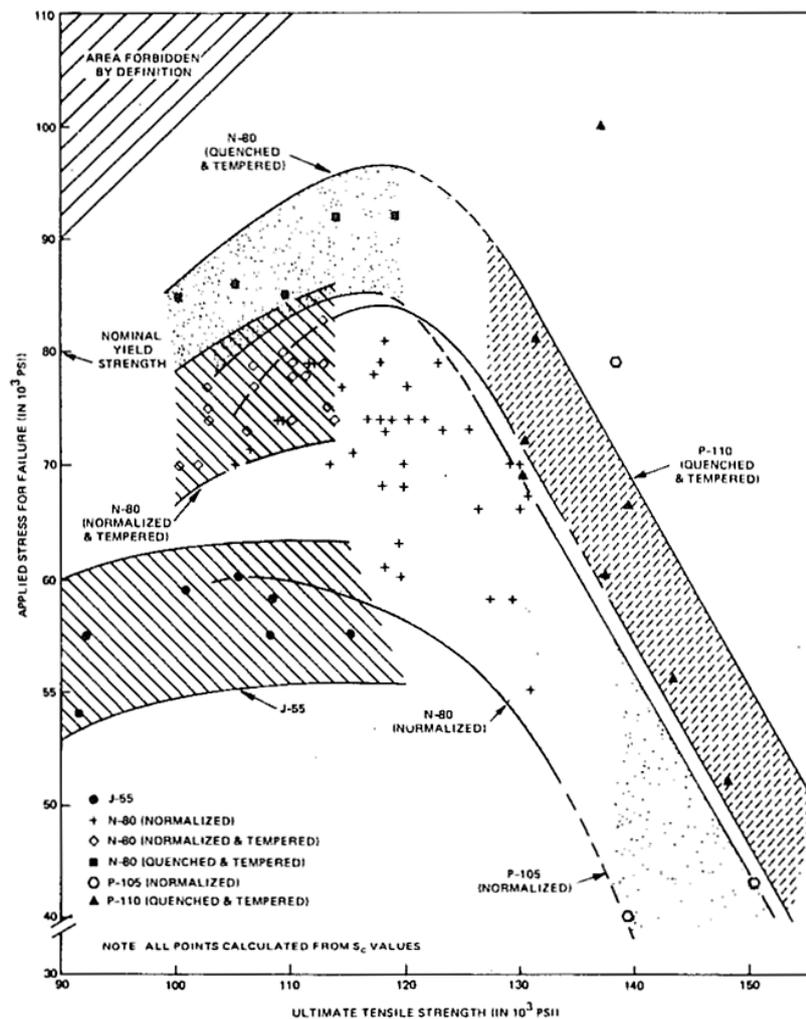
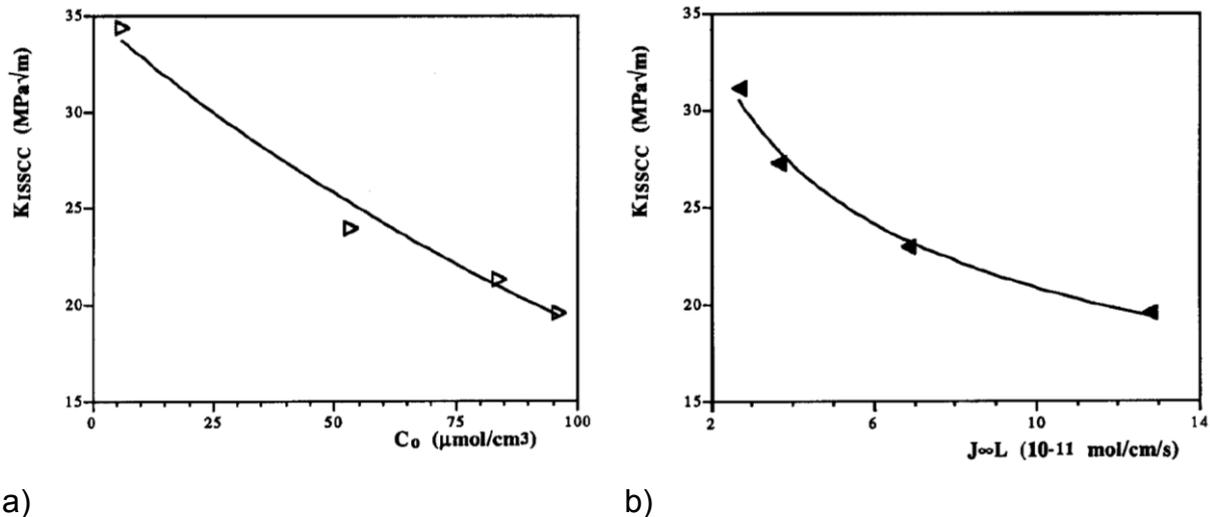


Abbildung 2.17: Ertragbare Spannungen unter Sauer gasbedingungen als Funktion der Zugfestigkeiten für unterschiedliche Gefügestrukturen [62]

Grundlegende Untersuchungen bezüglich Wasserstoffpermeation und SSC-Beständigkeit werden in [63] an der P110-Materialqualität (Q&T) durchgeführt. Durch Variation von pH-Wert und Temperatur der Testlösung wird gezeigt, dass die Wasserstoffkonzentration an der Eintrittsseite des Werkstoffs und die Wasserstoffdiffusion durch den Werkstoff zu einer beträchtlichen Beeinflussung der Sauer gasbeständigkeit führen. Höhere H-Konzentrationen an der Eintrittsseite (Abbildung 2.18 a)) und höhere Wasserstoffdiffusion durch den Werkstoff (Abbildung 2.18 b)) führen zu einer dramatischen Verringerung der mittels TM0177 Methode D ermittelten Spannungsintensitätsfaktoren und somit zu stärkerer Anfälligkeit gegen SSC [63].



a) b)  
Abbildung 2.18: a) Einfluss des H-Gehalts an der Eintrittsseite des Werkstoffs und  
b) Einfluss der Wasserstoffdiffusion durch den Werkstoff auf die  
Sauer gasbeständigkeit nach TM0177 Methode D [63]

Detaillierte Zusammenhänge zwischen Materialgefüge, Wasserstoffpermeabilität, auftretender Diffusion und Löslichkeit zeigen Ergebnisse von Park et al. [52]. Durch unterschiedliche thermomechanische Behandlungen werden von der API X65 Stahlqualität die Gefügestrukturen Ferrit/degenerierter Perlit, Ferrit/nadelförmiger Ferrit und Ferrit/Bainit bei gleichen Einschlussgehalten erzeugt. Degenerierter Perlit, auch Pseudoperlit genannt, entsteht bei höheren Abkühlgeschwindigkeiten, wenn die Diffusionsgeschwindigkeit des Kohlenstoffs bei der Abkühlung nicht ausreichend ist um Zementitlamellen zu bilden. Des Weiteren weisen alle Gefügestrukturen Anteile von Martensit/Austenit mit Durchschnittsgrößen  $< 5 \mu\text{m}$  auf. Aus Permeationsmessungen geht hervor, dass nadelförmiger Ferrit und Bainit als reversible Fallen wirken. Zusätzlich ist ein Anstieg der Wasserstoffaufnahmeeffizienz durch die unterschiedlichen Gefügeanteile von degeneriertem Perlit zu Bainit und dem wirkungsvollsten nadelförmigen Ferrit zu beobachten. HIC Untersuchungen zeigen, dass vor allem die Martensit/Austenit-Gefügebestandteile zur Wasserstoffversprödung neigen. Das ferritisch-bainitische Gefüge hat eine höhere HIC-Anfälligkeit als das ferritisch-nadelförmig ferritische Gefüge. Begründet wird dieses Ergebnis mit der hohen Zähigkeit des nadelförmigen Ferriten, wodurch das Risswachstum erschwert wird [52].

Weitere Untersuchungsergebnisse bezüglich der Wechselwirkung von Wasserstoff mit niedriglegierten Kohlenstoffstählen und unterschiedlichen Gefügestrukturen

zeigen Ramunni et al. [64]. Der Fokus liegt hierbei auf der Bindungsenergie von Wasserstoff in Gefügen mit unterschiedlichen Zementitmorphologien.  $\text{Fe}_3\text{C}$  in Form von feinlamellarem Perlit, globularem Zementit und sehr feinen Karbidpartikeln werden in ferritischer Matrix untersucht. Permeationsmessungen bei 27 °C ergeben ein reversibles Wasserstofffallenverhalten bei allen drei Werkstoffen. Die verschiedenen Karbidmorphologien beeinflussen die Permeabilität, die Diffusionskonstante und die Löslichkeit für Wasserstoff, als auch die Dichte der reversiblen Fallen. Jedoch kann nur ein geringer Einfluss auf die Bindungsenergie festgestellt werden. Die Wasserstofflöslichkeit in der ferritischen Matrix mit den unterschiedlichen  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Formen steigt von lamellarem Perlit zu globularem Zementit und ist bei Anwesenheit der sehr feinen Karbidpartikel am größten. Der Diffusionskoeffizient verhält sich indirekt proportional zur Wasserstofflöslichkeit bei diesen Werkstoffen [64].

Permeationsmessungen bei 25 °C von angelassenen niedrigkohlenstoffhaltigen Stählen (C = 0,05 wt.-%) und angelassenen Kohlenstoffstählen mit mittlerem C-Gehalt von 0,45 wt.-% ergeben niedrigere Permeationsraten und Wasserstoffdiffusion bei höheren C-Gehalten. Die niedrigeren Ergebnisse bei steigendem C-Gehalt lassen sich mit der Ausbildung von  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Gefügeanteilen begründen, welche als Hindernisse für den Wasserstofftransport fungieren. Unterschiedlich wärmebehandelte Stähle mit 0,45 wt.-% C zeigen höchste Permeabilität und Diffusion im weichgeglühten Zustand und die niedrigsten Ergebnisse bei martensitischem Gefügestand. Werte für angelassene und normalisierte Gefüge liegen zwischen den erhaltenen Resultaten für Weichglühgefüge und martensitischem Gefüge. Die Wasserstoffaufnahme an Karbid-Matrix-Grenzflächen steigt mit zunehmendem  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Volumenanteil und durch Wärmebehandlungen die zu einer Verfeinerung der  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Karbide führen. Bei martensitischen Strukturen dürften die Lattengrenzflächen und die Anordnung von Versetzungen als Hauptwasserstofffallen wirken, wodurch die höchste Löslichkeit und geringste Permeabilität für H begründet werden kann [65].

Permeationsmessungen von Lупpo et al. [66] ergeben ebenfalls geringste H-Diffusion bei nicht angelassenem, martensitischem Gefüge von niedrig kohlenstoffhaltigen Stählen. Wasserstoffansammlungen werden an den Lattengrenzen und an Austenitkorngrenzen beobachtet. Die Diffusion im Werkstoff steigt mit zunehmender Anlasstemperatur. Bei Anlasstemperaturen von 500 °C tritt

Erholung der Versetzungen zwischen den Martensitlatten auf und kugelige Zementit bildet sich aus. Dadurch sinkt die Versetzungsdichte, die Eigenspannungen werden reduziert und die kugeligen  $\text{Fe}_3\text{C}$ -Partikel wirken als günstige, irreversible Wasserstofffallen. Die Reduktion der reversiblen Fallen durch die Anlassbehandlung bewirkt stärkere Wasserstoffdiffusion und somit verringerte Anfälligkeit auf Wasserstoffversprödung durch Verringerung von Wasserstoffansammlungen an kritischen Materialstellen [66].

Langsamzugversuche unter Einwirkung von  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas an unterschiedlichen Gefügestrukturen zeigen höchste SSC-Anfälligkeit bei martensitischem, nicht angelassenem Grundgefüge, wobei bei unterschiedlichen Festigkeitswerten der verschiedenen Gefügestrukturen getestet wurde [67].

HIC- und SSC Versuche von Carneiro et al. [43] ergeben höchste HIC- und SSC-Beständigkeit von niedrig kohlenstoffhaltigen Stählen bei gleichmäßig abgeschrecktem und anschließend angelassenem bainitisch-martensitischem Gefüge. Gewalzte als auch normalisierend geglühte Stähle gleicher Qualität, mit ferritisch-perlitischem Gefüge, weisen höhere SSC-Anfälligkeit auf [43].

Rissfortschrittsmessungen unter Sauer gasbedingungen zeigen einen deutlichen Einfluss der Gefügestruktur auf die Risswachstumsrate. In [68] werden mikrolegierte API X-80 Stähle (0,13 wt.-% C, 1,52 wt.-% Mn, 0,11 wt.-% Cr, 0,038 wt.-% Nb, 0,1 wt.-% V, 0,005 wt.-% Ti und weitere) unterschiedlichen Wärmebehandlungen und anschließenden Risswachstumsmessungen bei vorgegebenen Spannungsintensitätsfaktoren unterzogen. Verglichen werden ferritisch-perlitischer Ausgangszustand, ferritische Matrix mit extrem feinen Perlitinseln, Lattenmartensit, und angelassener Lattenmartensit. Höchste Risswachstumsraten werden an Proben mit nicht angelassenem lattenmartensitischem Gefüge ermittelt. Bei ferritisch-perlitischem Ausgangszustand wird eine dramatische Verringerung der Risswachstumsgeschwindigkeit festgestellt und am ferritischem Grundgefüge mit feinen Perlitinseln stoppt das Risswachstum. Mit dieser Tatsache begründen die Autoren eine bessere SSC-Beständigkeit der ferritischen Matrix mit feinen Perlitinseln. Die Untersuchungen zeigen des Weiteren, dass angelassener Lattenmartensit mit gleichförmig feinverteilten (Nb,Ti)-Karbiden zu den besten SSC-Resultaten führt. Risswachstum wird erst durch Erhöhung des Spannungsintensitätsfaktors ermöglicht [68].

### 2.3.2 Korngröße

Bei angelassenen, martensitischen Gefügestrukturen gelten kleine Austenitkorngrößen vor dem Anlassvorgang als wichtiger Faktor zur Erzielung besserer Sauergasbeständigkeiten. Beim Austenitisieren muss darauf geachtet werden, dass die Temperatur und die Austenitisierungszeit zu kleinen Korngrößen führt (Abbildung 2.19 a)) [57]. Bruchflächenuntersuchungen nach konstanter Belastung der Proben unter Sauergasbedingungen ergeben einen Übergang von transkristallinem Risswachstum zu interkristallinem Risswachstum bei ansteigender Streckgrenze [57, 69, 70, 71]. Dieser Übergang wird als kritische Streckgrenze ( $\sigma_c^{85}$ ) bezeichnet, bei welcher die SSC-Grenzspannung 85 % der Streckgrenze beträgt.  $\sigma_c^{85}$  ist von der Austenitkorngröße und Legierungselementen abhängig. Höhere  $\sigma_c^{85}$ -Werte (durch kleinere Austenitkörner erreichbar) bedingen bessere Sauergasbeständigkeit durch verzögertes Auftreten von interkristallinem Risswachstum. Der Einfluss der Korngröße und einiger Legierungselemente auf  $\sigma_c^{85}$  ist in (Abbildung 2.19 b)) dargestellt [57].

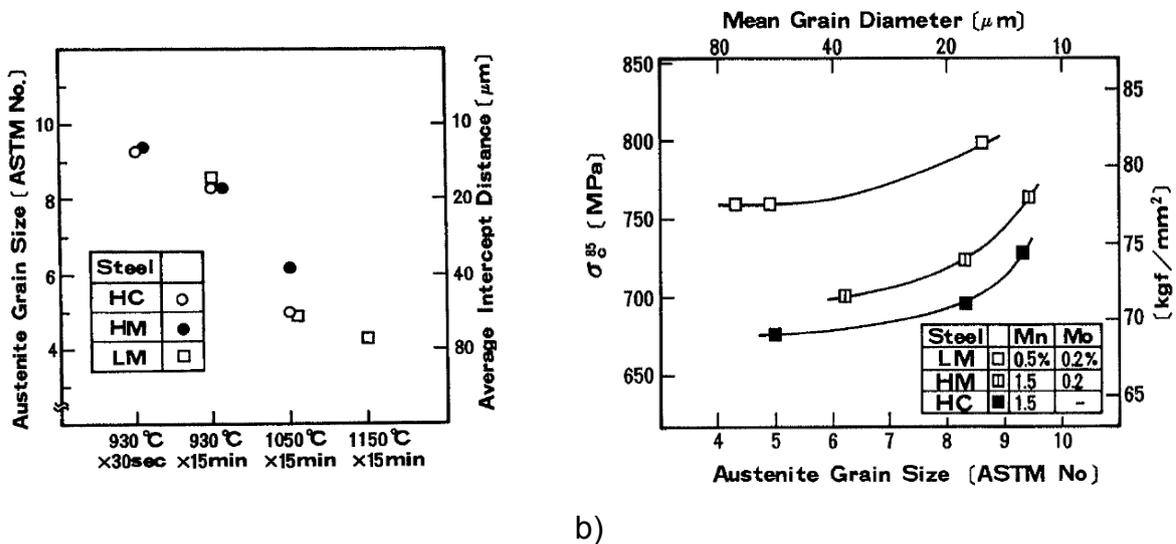
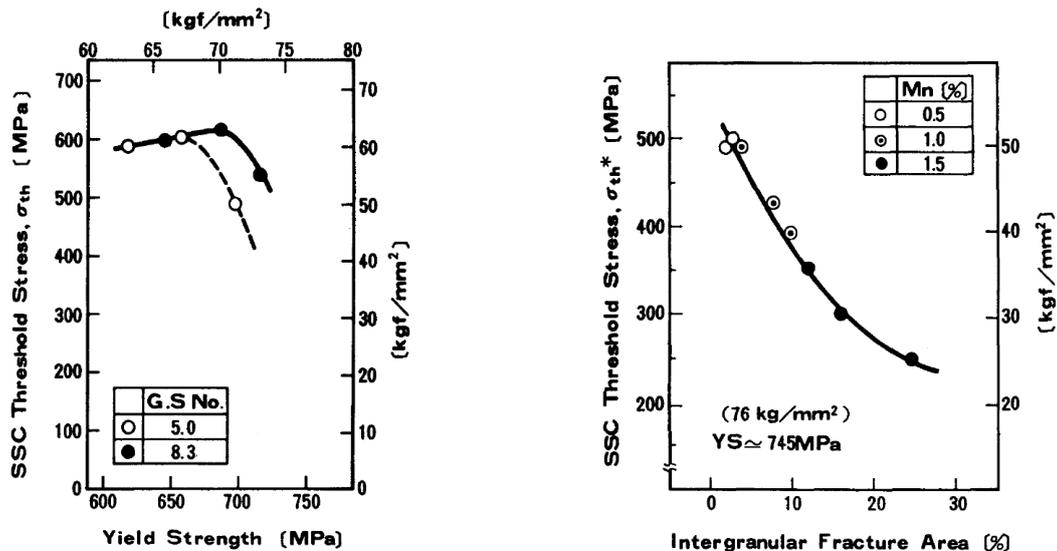


Abbildung 2.19: Einfluss a) der Anlasstemperatur und Anlasszeiten auf die Austenitkorngröße und b) der Austenitkorngröße und Legierungselemente auf die SSC kritische Spannung  $\sigma_c^{85}$  bei niedriglegierten Kohlenstoffstählen mit Legierungsvariationen von Mn und Mo [57]

Die Auswirkung kleiner Korngrößen und zunehmender interkristalliner Bruchflächenanteile ist in Abbildung 2.20 a) und b) zu erkennen. Die ertragbare Spannung in NACE TM0177 Methode A Tests an hochfesten, niedriglegierten Kohlenstoffstählen mit angelassener, martensitischer Struktur steigt mit kleineren Korngrößen und sinkt deutlich mit zunehmenden interkristallinen Bruchflächenanteilen [46].



a)

b)

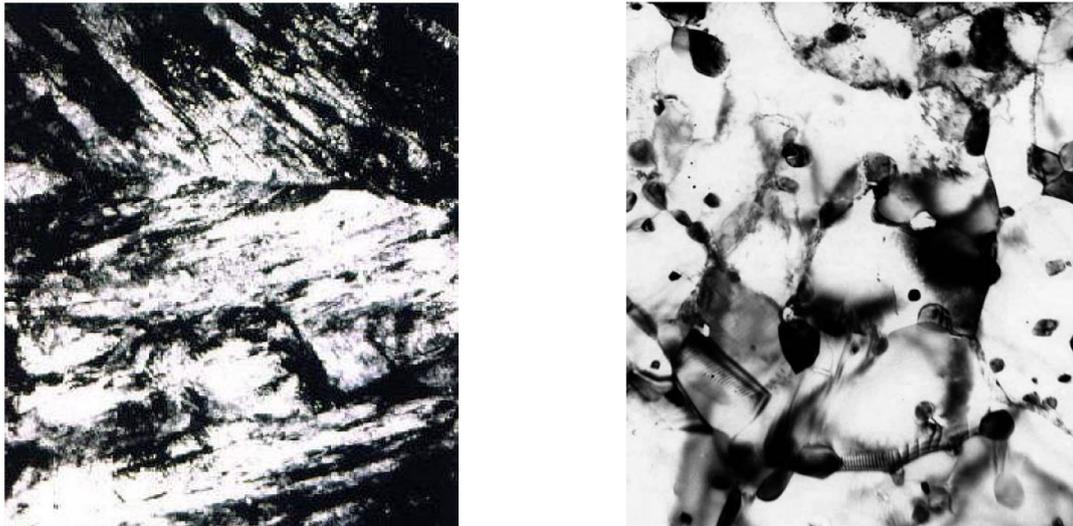
Abbildung 2.20: Einfluss a) der Korngröße und b) des Anteils an interkristalliner Bruchfläche auf die ertragbare Spannung nach Methode A Tests an hochfesten, niedriglegierten Kohlenstoffstählen [46]

Der Einfluss einmaliger Abschreckbehandlung (single quench) und doppelter Abschreckbehandlung (double quench) auf die Austenitkorngröße und auf die Sauer gasbeständigkeit wird in [54] bestimmt. Als Werkstoff dient ein Cr-Mo-Nb-B-Ti-Stahl. Untersucht werden Nahtlosrohre mit unterschiedlichen Wandstärken und dadurch unterschiedlichen Austenitkorngrößen im Walzzustand. Dickere Rohrwandstärken gehen einher mit höheren Walzendtemperaturen und niedrigeren Spannungen, wodurch gröbere Austenitkorngrößen im Walzzustand entstehen. Eine einfache Abschreckbehandlung bewirkt eine Verringerung der Austenitkorngrößen bei allen unterschiedlichen Wandstärken im Vergleich zum Walzzustand um ca. den Faktor 3. Ein zweiter Abschreckvorgang bewirkt eine weitere Verfeinerung der Austenitkorngrößen. Bei dickeren Wandstärken ist der Effekt der Verfeinerung durch den zweiten Abschreckvorgang noch deutlicher ersichtlich. Weitere

Abschreckbehandlungen führen zu weiterer Austenitkorngrößenverringerng, welche zu einer Verbesserung der SSC-Beständigkeit beitragen [54]. Die positive Wirkung kleinerer Austenitkorngrößen wird in [56] mit dem Auftreten vermehrter Großwinkelkorngrenzen und der Ermöglicung einer erhöhten Anzahl an Martensitlattenpaketen begründet, welche dem Risswachstum stark entgegenwirken. Die Martensitlatten bilden sich innerhalb der ehemaligen Austenitkörner (Großwinkelkorngrenzen) durch den Abschreckvorgang aus. Die Großwinkelkorngrenzen des ehemaligen Austenitkorns verschwinden auch durch eine Anlassbehandlung bei 700 °C nicht [72]. Anlassbehandlungen bei 700 °C zeigen zusätzlich, dass der Lattenmartensit eher äquiaxiale Form annimmt [56, 72]. In [73] wird bei Anlassgefügen mit verfeinerter Struktur ein positiver Effekt auf SSC-Beständigkeit durch die Vergrößerung der Lüdersdehnung beobachtet. Größere Lüdersdehnungen bewirken eine Spannungsrelaxation in Bereichen höherer Spannungskonzentrationen und ermöglichen somit größere Materialdehnungen [73].

### **2.3.3 Versetzungsstruktur**

Die Versetzungsstruktur ist ein weiterer Einflussfaktor auf die SSC-Beständigkeit. Bei angelassenem martensitischem Gefüge gilt die Reduktion der Länge von Versetzungsaufstauungen an den ehemaligen Austenitkorngrenzen bei interkristallinem Bruchgeschehen in Folge SSC als besonders wichtig. Lange, nadelförmige Martensitlatten im abgeschreckten Zustand begünstigen eine lange Versetzungsaufstauung und zusätzlich eine hohe Versetzungsdichte (Abbildung 2.21 a)). Bevorzugt wird eine Gefügestruktur mit relativ feinen Subkorngrößen, welche keine inneren mobilen Versetzungen aufweisen (Abbildung 2.21 b)) [72]. Erzeugt werden solche Gefügestrukturen durch Anlassbehandlungen bei 700 °C. Die Problematik hierbei liegt jedoch in der Reduktion der Streckgrenze [72].

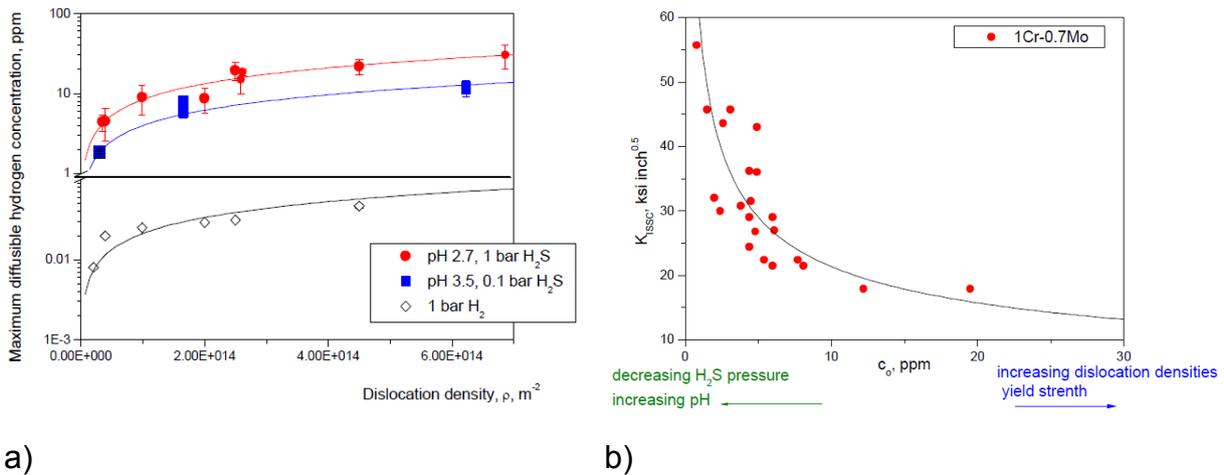


a)

b)

Abbildung 2.21: a) TEM Aufnahme eines abgeschreckten, nadelförmigen, lattenmartensitischen Gefüges (AISI 4130) bei  $\sim 30,000X$ , b) TEM Aufnahme des Selben Werkstoffs, angelassen bei  $700\text{ °C}$  mit feinen Subkörnern und geringer Versetzungsdichte bei  $\sim 25,000X$  [72]

Den Einfluss von Versetzungen auf die Wasserstoffabsorption und die SSC-Beständigkeit zeigt [74] an einem niedriglegierten, hochfesten 1 wt.-% Cr, 0,7 wt.-% Mo Kohlenstoffstahl. Sowohl Stufen- als auch Schraubenversetzungen, sind reversible Wasserstofffallen, welche die Wasserstofflöslichkeit erhöhen. Des Weiteren zeigt sich, dass die Wasserstoffabsorption von der Versetzungsdichte abhängig ist. Der maximale diffusible Wasserstoffgehalt steigt mit zunehmender Versetzungsdichte (Abbildung 2.22 a)) und verringert die Sauggasbeständigkeit (Abbildung 2.22 b)). Zusätzlich ist in diesen Abbildungen zu erkennen, dass der diffusible Wasserstoffgehalt mit abnehmendem  $H_2S$ -Druck und steigendem pH-Wert abnimmt [74]. Der Wasserstoffdiffusionskoeffizient wird mit steigender Verformung und somit erhöhter Versetzungsdichte verringert. In Abbildung 2.23 ist dieser Zusammenhang an unverformten und verformten 1 wt.-% Cr, 0,7 wt.-% Mo niedriglegierten Kohlenstoffstählen im Vergleich zu angelassenem Reineisen dargestellt ( $E_a$  Aktivierungsenergie für Wasserstoff). Zusammenfassend kann gesagt werden, dass höhere Versetzungsdichten die Wasserstoffdiffusion verringern und die Löslichkeit für Wasserstoff erhöhen [75, 76].



a) b)   
 Abbildung 2.22: a) Abhängigkeit der diffusiblen Wasserstoffkonzentration von der Versetzungsdichte und b) Abhängigkeit von  $K_{ISSC}$  und der absorbierten (diffusiblen) H-Konzentration für einen 1 wt.-% Cr, 0,7 wt.-% Mo niedriglegierten Kohlenstoffstahl mit Streckgrenzen zwischen 80 bis 175 ksi [74]

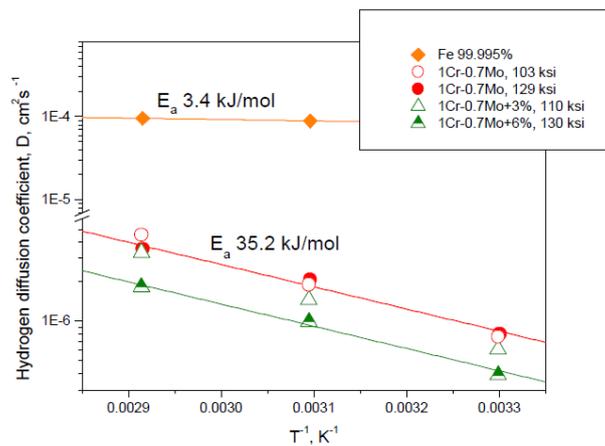


Abbildung 2.23: Einfluss des Verformungsgrades (Versetzungsdichte) auf den Wasserstoffdiffusionskoeffizienten bei 1 % Cr - 0,7 % Mo Kohlenstoffstählen im Vergleich zu Reineisen ( $E_a$  Aktivierungsenergie für H) [75]

### 2.3.4 Ausscheidungen

In [54] führt die Anwesenheit von feinverteilten, kleinen MC Ausscheidungen, welche als Wasserstofffallen wirken und das Austenitkornwachstum vor dem Abschrecken verringern, zu einer Verbesserung der SSC-Beständigkeit. Zusätzlich zeigen rundliche Ausscheidungen eine positivere Wirkung als längliche [54]. Höhere Anlasstemperaturen bewirken eine Verkleinerung länglicher Ausscheidungen und zusätzlich eine Einformung zu rundlicherer Morphologie. Dies kann vor allem bei länglichen Karbiden beobachtet werden, welche aus Restaustenitgefügeanteilen gebildet werden. Große Karbide sind sehr wirksame Wasserstofffallen, jedoch erleichtern diese die Rissausbreitung. Zusätzlich fördern zeilige Ausscheidungen die Rissbildungsneigung und sollen somit vermieden werden [56]. SSC-Untersuchungen (Methode A) von Charbonnier et al. [77] zeigen deutliche Auswirkungen unterschiedlicher Ausscheidungstypen, Formen und Verteilungen an Cr-Mo modifizierten hochfesten Kohlenstoffstählen (0,41-0,43 wt.-% C). Neben Cr und Mo wird der Einfluss der Legierungselemente V und Ti bei unterschiedlich angelassenen martensitischen Gefügestrukturen bestimmt. Die Anlasstemperaturen der Stähle variieren zwischen 650-710 °C um Zugfestigkeiten zwischen 900-1050 MPa zu erreichen. In allen Stählen treten  $M_3C$  Karbide mit unterschiedlichen Morphologien auf. Längliche und rundliche  $M_3C$ -Ausscheidungen sind innerhalb der Martensitlatten und an den Grenzflächen vorhanden. Diese Karbide weisen Metallanteile von Fe, Cr, Mn und Mo auf. In Stählen mit zusätzlichen Anteilen von V und Ti werden neben den  $M_3C$ -Karbiden auch sehr kleine ( $\leq 20$  nm) rundliche, gleichmäßig verteilte MC-Karbide bestimmt. Die Metallanteile in MC-Karbiden sind Mo, V, Ti, Cr und Fe. Auswirkungen auf die Methode A Sauer gasbeständigkeit unterschiedlicher Legierungselemente und Karbidformen bei unterschiedlichen Anlasstemperaturen sind in Abbildung 2.24 a) bis d) dargestellt. Die Abkürzungen bedeuten M=Molybdän, V=Vanadium, T=Titan, A=höhere Anlasstemperatur und B=niedrigere Anlasstemperatur. Der Standardstahl (XBD) für Vergleichszwecke in diesen Abbildungen ist ein 1 wt.-% Cr-0,2 wt.-% Mo Stahl [77]. In Abbildung 2.24 a) bis d) ist ein Anstieg der Sauer gasbeständigkeit von a) nach d) zu erkennen. Die Zugaben von V und Ti wirken durch die Bildung von feinen, gleichmäßig verteilten MC-Karbiden sehr günstig auf die Beständigkeit.  $M_3C$  und MC-Karbide ergeben ungefähr gleiche Wasserstofffallenenergien ( $\sim 0,6$  eV) und sind als starke Fallen deklariert. Der Anstieg der SSC-Beständigkeit wird mit der höheren Anzahl und gleichmäßigeren

Verteilung von starken Wasserstofffallen begründet, welche zur Verringerung der Wasserstoffdiffusion führen. Die Zugabe von Mo, V und Ti bewirken des Weiteren eine Verfeinerung der Zementitkarbide. Zusätzlich ist zu erkennen, dass eine Erhöhung der Anlasstemperatur (für Abbildung 2.24 a) bis c)) von 660 auf 690 °C zu einer weiteren deutlichen Verbesserung führt. In Abbildung 2.24 d) wird die Anlasstemperatur von 700 auf 710 °C erhöht, wobei keine weitere Verbesserung der SSC-Beständigkeit auftritt. Die positive Auswirkung höherer Anlasstemperaturen wird einer besser wiederhergestellten Gefügestruktur zugeschrieben [77].

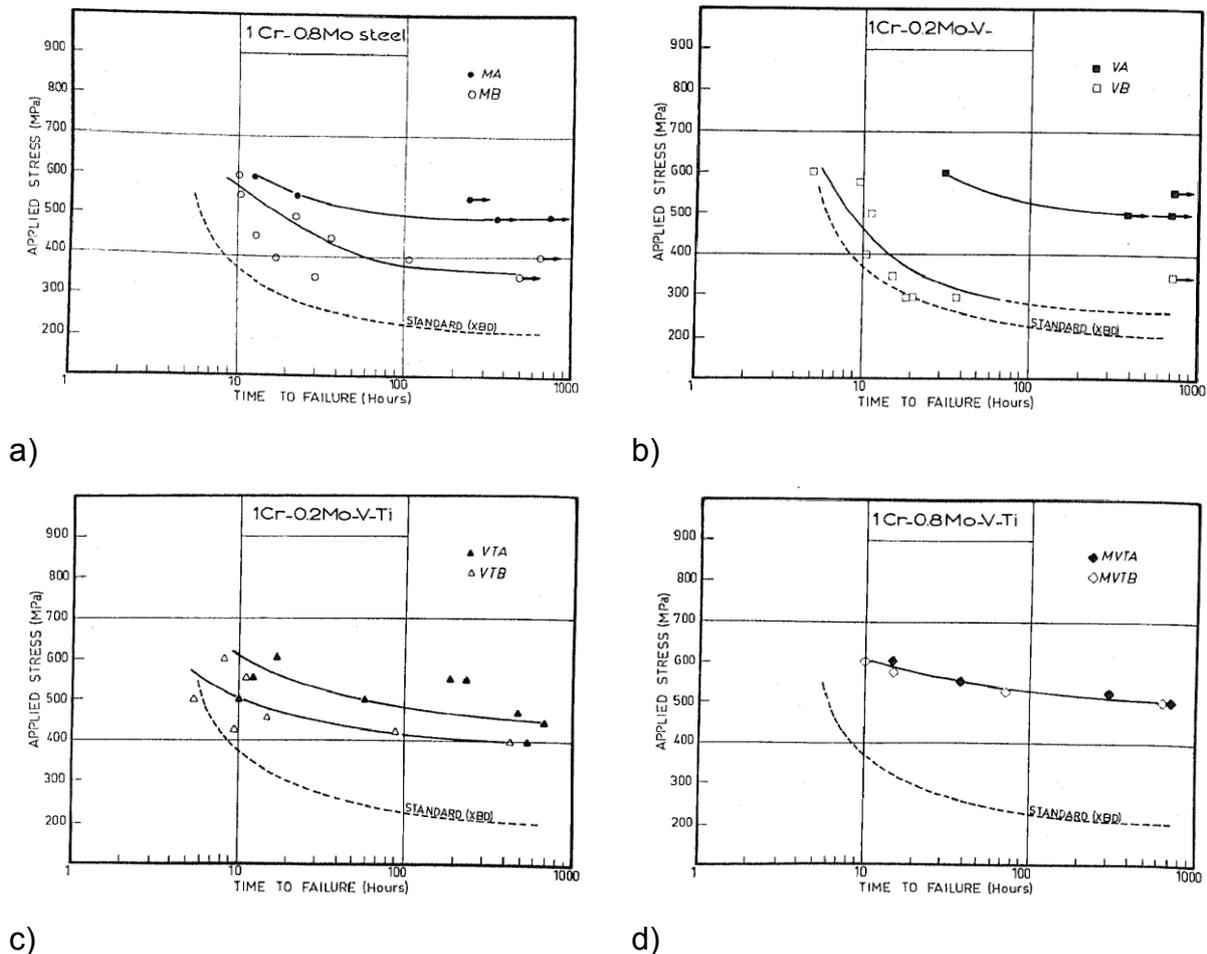


Abbildung 2.24: Einfluss unterschiedlicher Legierungselemente, Anlasstemperaturen und somit Karbidmorphologien auf die Methode A Sauergasbeständigkeit [77]

In [78] wird ein Anstieg der SSC-Beständigkeit durch Ausscheidung von Karbonitriden im Nanometergrößenbereich (ca. 10 nm) beobachtet. Untersucht wird ein nadelförmiger, ferritischer Pipelinestahl, welcher nach dem Walzprozess bei

600 °C ausgelagert und anschließend an Luft abgekühlt wird. Diese Wärmebehandlung führt zu keiner Ausbildung von Martensit, wodurch diese Untersuchungen bezüglich der Mikrostruktur von den gängigen OCTG-Werkstoffen zu differenzieren sind. Es zeigt sich allerdings, dass das Auslagern zu einer homogeneren Gefügestruktur und vor allem zu einer größeren Anzahl von feinverteilten Karbonitriden im Vergleich zum Walzzustand führt. Die Mikrolegierungselemente Nb, V und Ti bewirken die Bildung der Karbonitridverbindungen, welche als günstige, starke Wasserstofffallen dienen und somit die SSC-Beständigkeit erhöhen [78, 79]. Zusätzlich erhöhen die Karbonitride die Materialfestigkeit durch Dispersionsverfestigung [78]. In [80] wird die positive Wirkung von gleichmäßig verteilten Karbonitridausscheidungen mit einem gleichmäßiger verteilten Wasserstoffprofil in der Matrix begründet, wodurch die Anreicherung von kritischen Wasserstoffkonzentrationen an rissauslösenden Stellen verringert wird [80, 81]. Zusätzlich verringern die Karbonitride die Versetzungsbeweglichkeit. Die gepinnten Versetzungen fungieren als Wasserstofffallen, führen auch zu einer Wasserstoffumverteilung und beeinflussen die SSC-Anfälligkeit [80].

Untersuchungen an auf API X70 basierenden Werkstoffen zeigen, dass große TiNb(C,N)-Ausscheidungen ( $\sim > 2 \mu\text{m}$ ) als Rissinitiierungsstellen wirken und somit die SSC-Beständigkeit senken. Die Ausscheidungsgrößen in den Werkstoffen haben maßgeblichen Einfluss auf die Beständigkeit [82].

Weitere Untersuchungen des Trappingverhaltens ergeben ebenso eine positive Wirkung von vielen fein- und gleichmäßig verteilten, irreversiblen Wasserstofffallen auf die Verringerung der Wasserstoffversprödung durch Verzögerung der Rissbildung an kritischen Materialstörstellen. Als Beispiel für irreversible Wasserstofffallen sind inkohärente, feine TiC-Karbide oder Karbonitride in Ti-legierten Stählen genannt [83, 84, 85].

Des Weiteren hat sich gezeigt, dass vor allem große, längliche Mangansulfide negativ auf die Sauergasbeständigkeit wirken. Wasserstoff diffundiert bevorzugt an die Grenzflächen zwischen Grundwerkstoff und Mangansulfideinschlüssen und bewirkt die Rissinitiierung an diesen Stellen. Vor allem das Auftreten von HIC sinkt mit abnehmendem Schwefelgehalt [86].

### 2.3.5 Eigenspannungen

Verschiedenen Untersuchungen an kaltverfestigten Werkstoffen ergeben eine nachteilige Wirkung der Kaltverfestigung bezüglich des Auftretens von Wasserstoffversprödung [87, 88, 89, 90, 91, 92]. Die Kaltverfestigung führt zu einer beschleunigten Wasserstoffaufnahme und steigert den maximalen, absorbierbaren Gehalt an Wasserstoff [87, 88, 91, 93]. Begründet wird diese Tatsache in [87] mit dem erhöhten Gehalt an Leerstellen im Material durch die vorangegangene Kaltverformung. [88] hingegen prognostiziert, dass die Kaltverformung zu einem Anstieg der inneren gespeicherten Energie führt und zusätzlich Verformungsgleitstufen eingebracht werden, welche die Oberflächenenergie des Materials ändern. Die Verformungsgleitstufen an der Oberfläche sind energetisch günstige Stellen für die Wasserstoffadsorption [88]. Bei kontinuierlicher Wasserstoffnachlieferung wie dies bei Sauer gasuntersuchungen der Fall ist, ist der Einfluss reversibler Wasserstofffallen nicht geklärt. Allgemein zeigt sich, dass sogar geringe plastische Dehnungen, welche keine signifikante Härteänderung des Materials hervorrufen, die Sauer gasbeständigkeit negativ beeinflussen [87].

Treseder und Swanson [94] untersuchen den Einfluss von Kaltverfestigung auf die SSC-Beständigkeit an den API-Stahlqualitäten J55, C75 und X52. Die unterschiedlichen plastischen Verformungen der Proben werden durch unterschiedliche Kaltwalzgrade erreicht. 3-Punkt-Biegeversuche in essigsaurer Lösung und H<sub>2</sub>S-Spülung zeigen den Einfluss des Kaltumformungsgrades. Die kritische Spannung  $S_c$  entspricht der Spannung bei 50 %-Versagenswahrscheinlichkeit. In Abbildung 2.25 ist eine markante Verringerung der kritischen Spannungswerte mit zunehmender Kaltverformung zu erkennen [94].

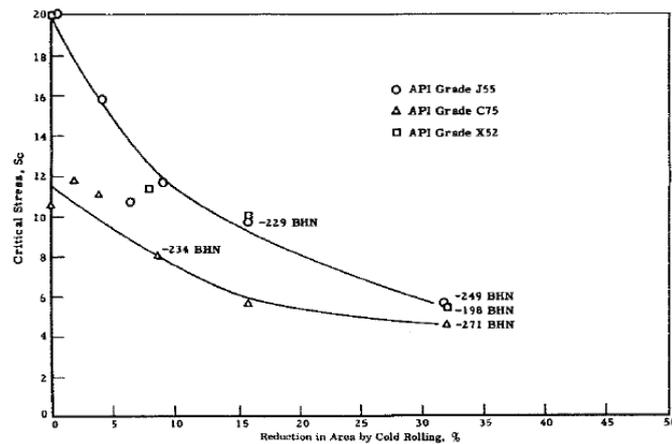


Abbildung 2.25: Einfluss des Kaltverformungsgrades auf die Sauer gasbeständigkeit unterschiedlicher API-Stahlqualitäten [94]

Den Einfluss unterschiedlicher Kaltumformungsgrade und die Auswirkung auf die Wasserstofflöslichkeit zeigen Nagumo et al. [95] an Reineisenproben mittels Thermischer-Desorptions-Spektroskopie. Kaltgezogene Proben mit unterschiedlichen Kaltumformungsgraden werden mit Wasserstoff beladen und anschließend durch TDS analysiert. Abbildung 2.26 verdeutlicht den Einfluss unterschiedlicher Kaltumformungsgrade auf die desorbierte Wasserstoffmenge bei ca. 180 °C. Es ist eindeutig zu erkennen, dass höhere Verformungsgrade zu größeren Mengen desorbierten Wasserstoffs führen, wodurch auf zuvor höhere absorbierte Mengen Wasserstoff geschlossen werden kann [95].

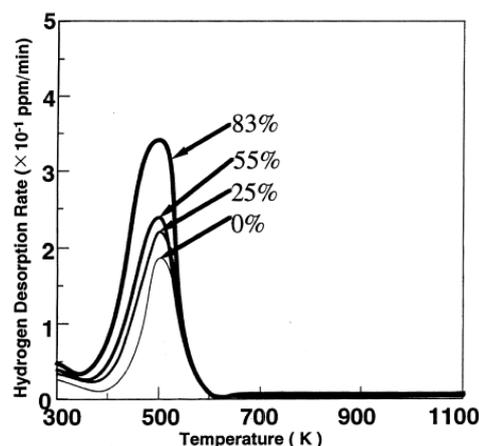


Abbildung 2.26: Thermisches Wasserstoff Desorptionsspektrum von Reineisenproben mit unterschiedlichen Kaltumformungsgraden [95]

## 2.4 Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften für hochfeste, niedriglegierte, sauer gasbeständige Stähle sind in der API Specification 5CT genau geregelt. Ein Auszug ist in Tabelle 2.2 dargestellt. Für die Sauer gasqualitäten C90 und T95 sind die angegebenen Streckgrenzentoleranzen bei einer Gesamtdehnung von 0,5 % und bei der C110-Güte bei 0,7 % Gesamtdehnung erforderlich [5].

Tabelle 2.2: Geforderte mechanische Eigenschaften für hochfeste, niedriglegierte, sauer gasbeständige Stahlgüten nach API 5CT ( $R_{t0,5}$  Streckgrenze für C90 und T95 bei 0,5 % Gesamtdehnung,  $R_{t0,7}$  Streckgrenze für C110 bei 0,7 % Gesamtdehnung) [5]

Güte	$R_{t0,5}; R_{t0,7}$ [MPa]		$R_m$ [MPa]	Härte [HRC]
	min.	max.	min.	max.
C90	621	724	689	25,4
T95	655	758	724	25,4
C110	758	828	793	30,0

### 2.4.1 Streckgrenze

Sauer gasuntersuchungen an Stählen mit unterschiedlicher Streckgrenze ergeben maximale ertragbare Spannungen unter Einwirkung von  $H_2S$ -Gas bei ca. 650 MPa Streckgrenze. Untersucht werden manganlegierte Bau- und Röhrenstähle wie auch Vergütungsstähle für Ölfeldrohre. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.27 dargestellt. Unterhalb von 600 bis 650 MPa ist ein Anstieg der Beständigkeit mit zunehmender Streckgrenze feststellbar, wohingegen oberhalb dieser Streckgrenzen ein starker Abfall der ertragbaren Spannungen zu beobachten ist [27]. Diese Ergebnisse verdeutlichen die Problematik der Herstellung neuer, hochfester, sauer gasbeständiger Stähle, welche Streckgrenzen über 600 MPa aufweisen müssen (siehe Tabelle 2.2) [5].

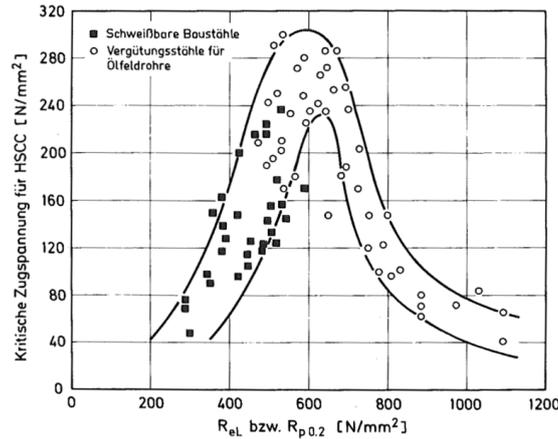


Abbildung 2.27: Einfluss der Streckgrenze auf die ertragbaren Spannungen unter Sauergasbedingungen [27]

Die kritische Wasserstoffkonzentration  $H_c$ , unterhalb welcher kein SSC auftritt, sinkt mit steigender Streckgrenze. Vierpunkt-Biegeversuche an niedriglegierten, hochfesten Kohlenstoffstählen (0,24 wt.-% C, 0,56 wt.-% Cr, 0,76 wt.-% Mo, 0,03 wt.-% Nb) nach 96-stündiger Untersuchung bei 25 °C, in substituiertem Meerwasser mit Beimengungen von NaCl und CH<sub>3</sub>COOH und H<sub>2</sub>S-Spülung verdeutlichen diesen Zusammenhang (Abbildung 2.28) [96].

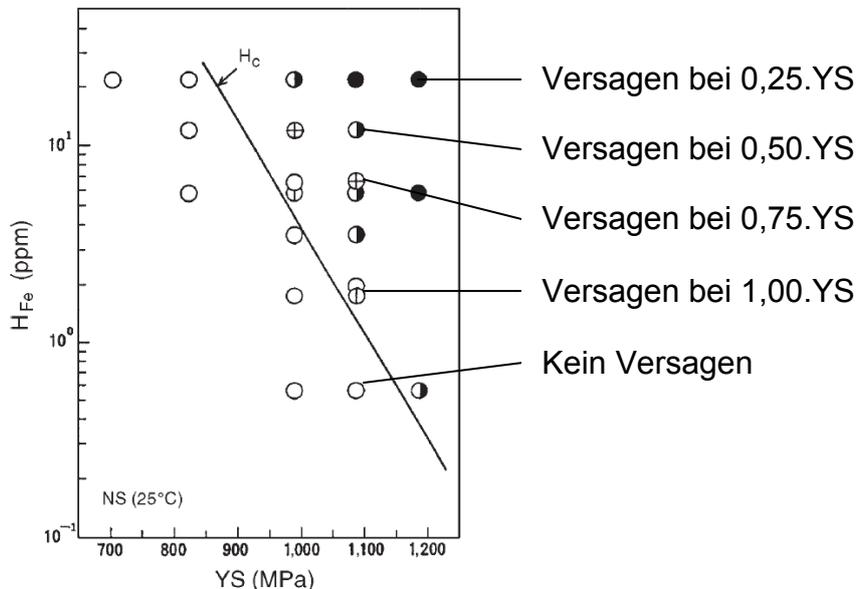


Abbildung 2.28: Zusammenhang der kritischen Wasserstoffkonzentration und Streckgrenze bei einem niedriglegierten, hochfesten Kohlenstoffstahl mittels Vierpunkt-Biegeversuch [96]

TM0177-2005 DCB-Untersuchungen [7] bei 24 °C und pH 2,7 von Cancio et al. [76] an niedriglegierten, hochfesten 1 wt.-% Cr, 0,7 wt.-% Mo Kohlenstoffstählen ergeben eine annähernd exponentielle Abnahme der erreichbaren Spannungsintensitätsfaktoren mit steigender Streckgrenze (Abbildung 2.29). Zusätzlich ist der Effekt höherer absorbierter Wasserstoffkonzentrationen durch Anwesenheit von H<sub>2</sub>S auf die ermittelten Werte zu erkennen. Die Anwesenheit von H<sub>2</sub>S bei gleicher Temperatur und pH-Wert führt zu deutlich niedrigeren Spannungsintensitätsfaktoren und somit verringerter Sauer gasbeständigkeit bei gleichen Streckgrenzen [76].

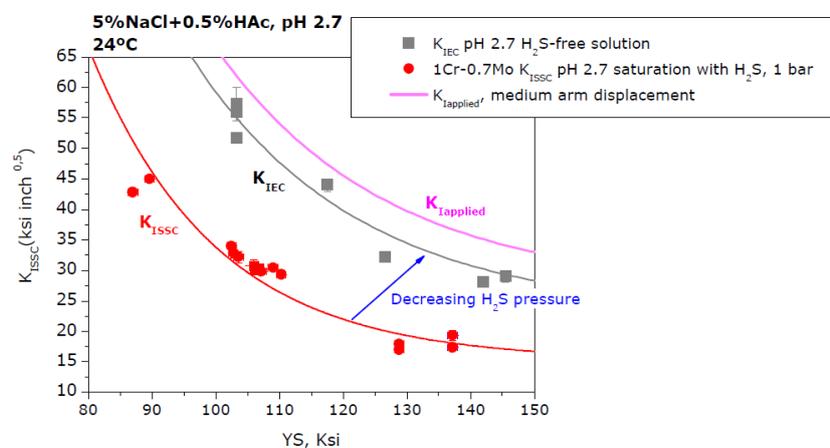


Abbildung 2.29: Einfluss der Streckgrenze und Anwesenheit von H<sub>2</sub>S auf die Sauer gasbeständigkeit von 1 wt.-% Cr, 0,7 wt.-% Mo Kohlenstoffstählen [76]

## 2.4.2 Härte

Die Auswirkung unterschiedlicher Härtewerte nach der Anlassbehandlung an 0,22-0,28 % C, ~ 1 % Cr, ~ 0,7 % Mo und 0,020-0,035 % Nb Q&T-Stählen zeigen Methode A Ergebnisse bei 85 % SMYS (specified minimum yield strength)-Belastung in Abbildung 2.30. Zunehmende Härtewerte, speziell ab 29 HRC führen zu Versagenserscheinungen und somit Verschlechterung der Sauer gasbeständigkeit [54].

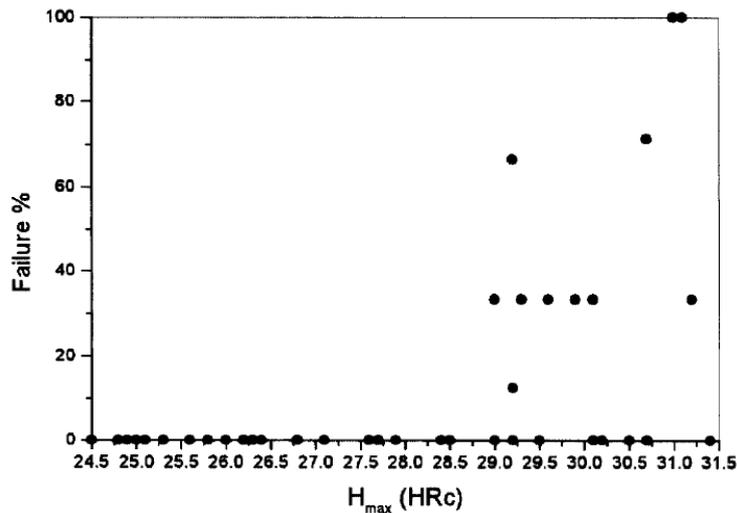


Abbildung 2.30: Einfluss der Härte nach der Anlassbehandlung auf die Versagenswahrscheinlichkeit bei NACE TM0177 Methode A Untersuchungen und 85 % SMYS-Belastung [54]

Größere Variationen der Härtewerte und deren Einfluss auf die Sauergasbeständigkeit sind in [97] dargestellt. Untersucht werden API N-80-Qualitäten (Q und Q&T) im Härtebereich zwischen 25,0 bis 51,0 HRC mittels 3-Punkt-Biegeversuch. In Abbildung 2.31 ist zu erkennen, dass niedrigere Härtewerte eindeutig zu höheren ertragbaren Spannungen unter Sauergasbedingungen führen [97].

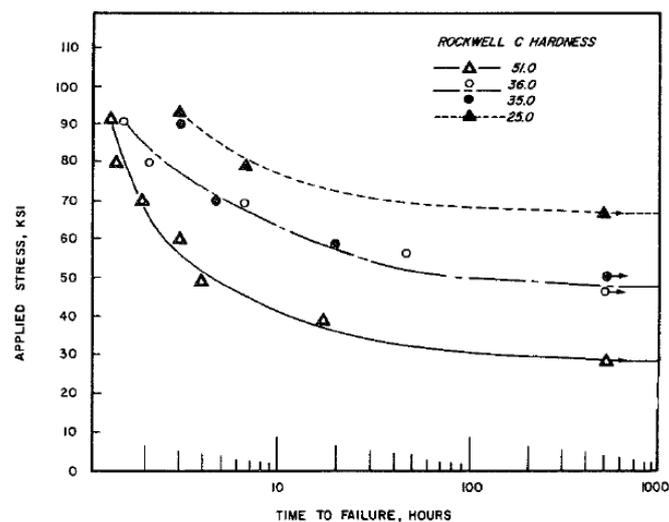


Abbildung 2.31: Anfälligkeit auf SSC einer API N-80 Qualität in Abhängigkeit von den Härtewerten [97]

Der Zusammenhang zwischen Probenhärte und Spannungsintensitätsfaktor unter Sauergasbedingungen wird in [98] dargestellt. Untersucht werden AISI 4130 Stahlgüten (Q&T). Auch der Spannungsintensitätsfaktor, ermittelt an DCB-Proben, sinkt mit zunehmender Härte und verdeutlicht den negativen Einfluss höherer Härtewerte auf die Sauergasbeständigkeit (siehe Abbildung 2.32) [98].

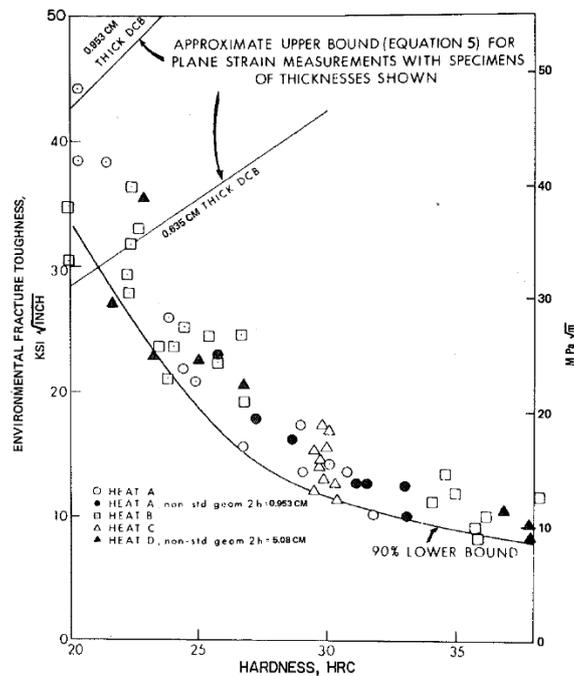


Abbildung 2.32: Einfluss der Probenhärte auf die ermittelten Spannungsintensitätsfaktoren an AISI 4130 Stahlgüten unter Sauergasbedingungen [98]

## 2.5 Prüfung von Stählen auf Sauer gasbeständigkeit

Für die Prüfung von Stählen auf Sauer gasbeständigkeit haben sich besonders die Normen NACE Standard TM0177 [7] und NACE Standard TM0284 [99] etabliert und durchgesetzt. Untersuchungen und Weiterentwicklungen auf dem Gebiet der Sauer gasforschung führten zu Verbesserungsvorschlägen der NACE TM0177-2005 Norm, welche in der vorgeschlagenen Revision dieser Norm [100] niedergeschrieben sind. Diese Revision wird in den nächsten Jahren die TM0177-2005 ablösen, wodurch Untersuchungen in dieser Arbeit bereits auf Basis dieser Revision durchgeführt wurden.

Sauer gasuntersuchungen an unterschiedlichen Werkstoffen werden hauptsächlich in den folgenden vier Prüflösungen durchgeführt [100]:

Lösung A [100]:

- 5,0 wt.-% Natriumchlorid (NaCl)
- 0,5 wt.-% Eisessig (CH<sub>3</sub>COOH)
- 94,5 wt.-% destilliertes oder deionisiertes Wasser
- pH<sub>Start</sub> = 2,6 – 2,8
- Prüfgas: H<sub>2</sub>S
- pH<sub>Ende</sub> ≤ 4,0
- Anwendung bei NACE TM0177 Methode A, C und D Untersuchungen

Lösung B [100]:

- 5,0 wt.-% Natriumchlorid (NaCl)
- 2,5 wt.-% Eisessig (CH<sub>3</sub>COOH)
- 0,41 wt.-% Natriumacetat (CH<sub>3</sub>COONa)
- 92,1 wt.-% destilliertes oder deionisiertes Wasser
- pH<sub>Start</sub> = 3,4 – 3,6
- Prüfgas: H<sub>2</sub>S
- pH<sub>Ende</sub> ≤ 4,0
- Anwendung bei NACE TM0177 Methode A, C und D Untersuchungen, hauptsächlich gedacht für Kohlenstoffstähle und niedriglegierte Stähle

## Lösung C [100]:

- 0,4 g/L Natriumacetat (5 mM CH<sub>3</sub>COONa)
- destilliertes oder deionisiertes Wasser
- NaCl-Menge abhängig von den gewünschten Bedingungen (Abstimmung auf die Lagerstättenbedingungen)
- Gewünschter pH<sub>Start</sub> durch Zugabe von HCl und NaOH einstellbar
- pH-Wert darf sich während des Versuchs maximal um pH 0,2 ändern
- Prüfgas: H<sub>2</sub>S und CO<sub>2</sub> zur Einstellung des Partialdrucks wie unter Einsatzbedingungen
- Anwendung bei NACE TM0177 Methode A, C und D Untersuchungen, hauptsächlich gedacht für martensitisch, chemisch beständige Stähle

## Lösung D [100]:

- 5,0 wt.-% Natriumchlorid (NaCl)
- 0,4 wt.-% Natriumacetat (CH<sub>3</sub>COONa)
- 94,6 wt.-% destilliertes oder deionisiertes Wasser
- pH<sub>Start</sub> = 3,9 – 4,1 durch Zugabe von HCl und NaOH; pH<sub>Ende</sub> ≤ 4,6
- Prüfgas: 7 % H<sub>2</sub>S, Rest N<sub>2</sub>
- Anwendung bei NACE TM0177 Methode A, C und D Untersuchungen

## Testlösung für NACE TM0177 Methode B [100]:

- 0,5 wt.-% Eisessig (CH<sub>3</sub>COOH)
- 99,5 wt.-% destilliertes oder deionisiertes Wasser

**2.5.1 NACE TM0177-2005 Methode A**

Bei NACE TM0177-2005 Methode A Untersuchungen wird die Sauer gasbeständigkeit mittels einachsiger Zugbelastung unter Sauer gasbedingungen bestimmt. Ungekerbte Zugproben werden mit definierten Spannungen belastet und die ertragbare Versuchsdauer bestimmt. Als Testresultat erhält man ein „beständig/nicht beständig Ergebnis“ für unterschiedliche aufgebrauchte Spannungen unter den vorherrschenden Bedingungen. Proben sind als beständig zu erachten, wenn kein Bruch innerhalb einer Prüfdauer von 720 Stunden auftritt. Zusätzlich sind Proben beständig, bei denen Risse (kein Bruch) innerhalb der

Messlänge unabhängig von SSC aufgetreten sind. Für Standardtestproben wird ein Probendurchmesser von 6,35 mm innerhalb einer Messlänge von 25,4 mm gefordert. Bei kleinen Materialquerschnitten besteht die Möglichkeit der Prüfung von Untermaß-Proben mit Durchmessern von 3,81 mm auf einer Messlänge von 15 mm. Um Bearbeitungseinflüsse durch z.B. Kaltverfestigung innerhalb der Messlänge zu vermeiden, darf bei den letzten beiden Bearbeitungsschritten nicht mehr als 0,05 mm Materialabtrag stattfinden. Die Endoberflächenrauigkeit muss  $\leq 0,81 \mu\text{m}$  betragen. Die Probengeometrien und zugehörigen Toleranzen sind in Abbildung 2.33 dargestellt [7].

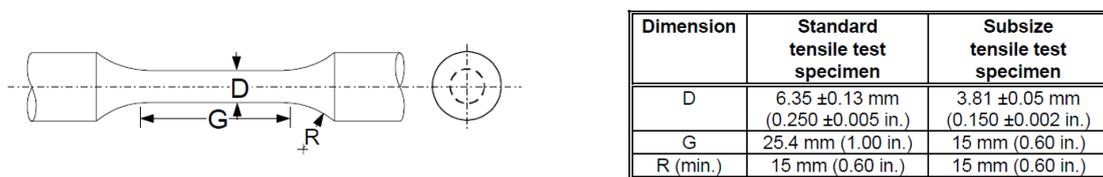


Abbildung 2.33: Schematische Darstellung einer Methode A Probe mit den zugehörigen Abmessungen und Toleranzen [7]

Diese Proben dürfen nach Reinigung mit Aceton in Prüfzellen mit unterschiedlichen Prüfapparaturen getestet werden. Es besteht die Möglichkeit mit konstanter Last oder mittels Dauerbelastung (Feder oder Stahlring) zu prüfen, um die gewünschten Spannungen aufzubringen. Eine schematische Darstellung der Prüfzelle ist in Abbildung 2.34 dargestellt [7].

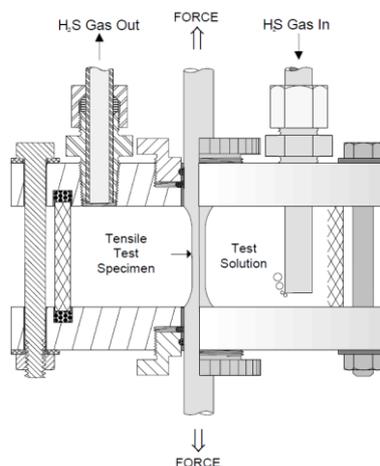


Abbildung 2.34: Schematische Darstellung einer Prüfzelle mit eingebrachter Zugprobe für Methode A Untersuchungen [7]

Die Prüfzelle muss so konzipiert sein, dass ein Elektrolyt zu Probenoberflächenverhältnis von  $30 \pm 10 \text{ ml/cm}^2$  erreicht werden kann. Die Prüflösung muss vor dem Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas sauerstofffrei sein. Dies kann auf unterschiedliche Weise mit Inertgas erfolgen. Die Prüflösung muss anschließend mit  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas mit zumindest  $100 \text{ ml/min}$  für mindestens  $20 \text{ min}$  pro Liter Prüflösung gesättigt werden. Nach der Sättigungssequenz muss die Spülrate so eingestellt werden, dass ein konstanter  $\text{H}_2\text{S}$ -Fluss (einige Blasen pro Minute) durch die Prüfzelle bis zum Testende gewährleistet ist. Die Standardprüftemperatur für Methode A Untersuchungen beträgt  $24 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$  [7].

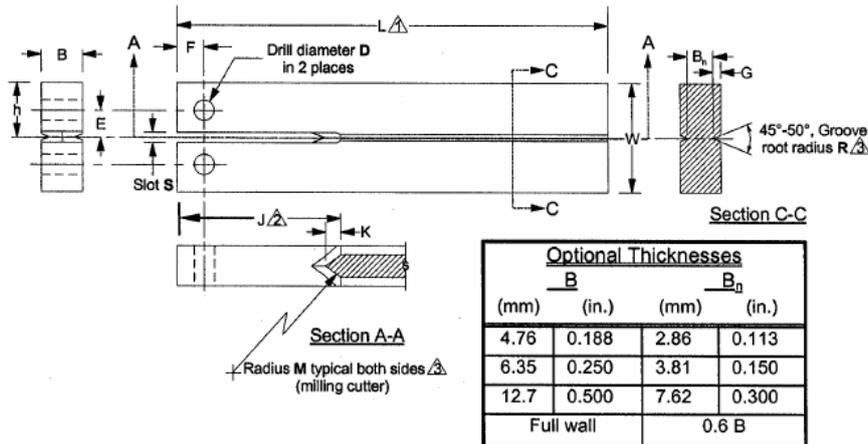
### **2.5.2 NACE TM0177-2005 Methode D**

Der NACE Standard DCB (Double Cantilever Beam) Test wird für metallische Werkstoffe eingesetzt, um den kritischen Spannungsintensitätsfaktor  $K_{\text{ISSC}}$  unter Sauer gasbedingungen zu ermitteln. Der Vorteil dieser Methode beruht auf der Erlangung eines numerischen Ergebnisses bezüglich des Rissausbreitungswiderstands und somit der Möglichkeit des Vergleichs unterschiedlicher Materialien. Auch bei Methode D Untersuchungen sind verschiedene Probengeometrien und vor allem unterschiedliche Kerbformen zur Initiierung von SSC erlaubt. Als Kerbformen sind drahterodierte EDM-Kerben und gefräste Chevron-Kerben erlaubt. Zusätzlich dürfen Ermüdungsrisse in Materialien mit problematischer Rissinitiierung eingebracht werden. Um Bearbeitungseinflüsse durch z.B. Kaltverfestigung an den Probenoberflächen zu vermeiden, darf bei den letzten beiden Bearbeitungsschritten nicht mehr als  $0,05 \text{ mm}$  Materialabtrag stattfinden. Die unterschiedlichen Probengeometrien mit Toleranzen sind in Abbildung 2.35 dargestellt [7].

Zur Erzielung der geforderten Spannungsintensität im Kerbgrund müssen Keile, abhängig von der Materialgüte und Prüfbedingungen, mit definierten Dimensionen gefertigt und anschließend nach dem Reinigen in Aceton in den Probenschlitz eingebracht werden. Die Proben und Keile müssen aus demselben Werkstoff gefertigt werden. Die Armaufweitung  $\delta$  muss gemessen werden, wodurch die Bestimmung des aufgetragenen Spannungsintensitätsfaktors ( $K_{\text{IAPPLIED}}$ ) ermöglicht

wird.  $K_{IAPPLIED}$  ist zusätzlich zur Armaufweitung noch vom Elastizitätsmodul E, der Anfangsrisslänge  $a_i$  und den geometrischen Abmessungen der Probe abhängig. Dies ist in Gleichung (8) zu erkennen [7, 100].

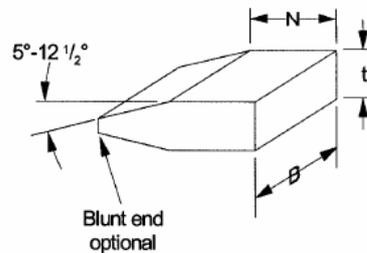
$$K_{IAPPLIED} = \frac{\delta E a_i (2\sqrt{3} + 2,38h/a_i)(B/B_n)^{1/\sqrt{3}}}{h^{3/2}(-9,5168 + 105,71a_i/h - 20,447(a_i/h)^2 + 12,054(a_i/h)^3)} \quad (8) [100]$$



NOTES:

- 1 A DCB specimen of length U may be used if very low cracking resistance is expected.
- 2 A short electrodischarge-machined (EDM) slot, X thick, extending to a depth of Y from the slotted end, may be substituted for the chevron crack starter. Additionally, the triangular portion of the chevron may be eliminated for the sake of machining efficiency, giving a squared end to the slot. (To avoid side-arm breakoff, it is recommended that the very bottom of the wedge slot be rounded or beveled.)
- 3 Grooves must be centered within tolerance Z and must be opposite within tolerance Z.

Dimension	Size	
	(mm)	(in.)
B	9.53 ±0.05	0.375 ±0.002
B <sub>n</sub>	5.72 ±0.05	0.225 ±0.002
D	4.85	0.191 (No. 11 Drill)
E	6.4 +0.2/-0.0	0.25 +0.01/-0.00
F	6.35 ±0.10	0.250 ±0.004
G	1.91 ±0.05	0.075 ±0.002
h	12.70 ±0.05	0.500 ±0.002
J	38.10 ±1.59	1.500 ±0.0630
K	3.17 ±0.77	0.125 ±0.031
L	101.60 ±1.59	4.000 ±0.0630
M	51 ±13	2.0 ±0.5
N	6.35 ±0.10	0.250 ±0.004
R	0.25 ±0.05	0.010 ±0.002
S	2.38 ±0.05	0.094 ±0.002
U	130	5
W	25.40 ±0.05	1.000 ±0.002
X	0.3	0.01
Y	41.3	1.63
Z	±0.05	±0.002



NOTE: t is sufficient to give the specified arm displacement.

Abbildung 2.35: Probengeometrien und Keilabmessungen für TM0177 Methode D Sauer gasuntersuchungen [7]

Nach dem Reinigen der Proben und Keile und dem Aufbringen des Spannungsintensitätsfaktors durch Keileinbringung werden die Proben in das Testgefäß gestellt. Pro DCB-Probe muss ein Liter Prüflösung hinzugefügt werden (Elektrolyt zu Probenoberflächenverhältnis von 10 bis 12 ml/cm<sup>2</sup>). Die Prüflösung

muss vor dem Einleiten von H<sub>2</sub>S-Gas sauerstofffrei sein. Dies kann auf unterschiedliche Weise mit Inertgas erfolgen. Die Testlösung muss anschließend mit H<sub>2</sub>S-Gas mit zumindest 100 ml/min für mindestens 20 min pro Liter Testlösung gesättigt werden. Nach der Sättigungssequenz muss die Spülrate so eingestellt werden, dass ein konstanter H<sub>2</sub>S-Fluss im Testgefäß bis zum Versuchsende gewährleistet ist. Die Standardprüf temperatur für Methode D Untersuchungen beträgt  $24 \pm 1,7$  °C. Die Testdauer für Kohlenstoffstähle soll 14 Tage betragen. Für Edelstähle, Ni-, Ni/Co-, Ti-, oder Zr-Basislegierungen sind Testzeiten von 720 Stunden erforderlich. In milden Testbedingungen (Lösung D) ist es möglicherweise erforderlich 17 Tage oder länger zu testen [100].

Nach dem Versuchsende muss die Probe gereinigt und anschließend die Keilentnahmekraft bestimmt werden. Die Gleichgewichtskeilkraft (P) ist im Kraft-Verschiebungsdiagramm durch eine abrupte Änderung der Steigung zu erkennen. Nach der Keilentnahme ist die Probe in Flüssigstickstoff zu kühlen und danach die beiden Probenarme mittels Hammer und Meißel auseinanderzuschlagen. Die Bruchfläche muss auf folgende Weise ausgewertet werden, um die Gültigkeit der Probe zu bestimmen [100]:

- Die Risslänge muss mindestens 2,5 mm über den gewählten Kerbtyp oder Ermüdungsanriss hinausgewachsen sein.
- Die Rissfront muss mindestens 25 mm vom ungeschlitzten Probenende entfernt sein.
- Risse sollen in der Ebene der Kerbe oder des Anrisses verlaufen.
- Die Bruchflächen sollen keine Haftstellen aufweisen.
- Risse, welche von den Seitkerben (Edge Cracks) ausgehen, können zu ungültigen Resultaten führen. Bei Auftreten von seitlichen Kerbrissen direkt an der Rissfront, dürfen diese Risse nicht länger wie 25 % der Probenquerschnittslänge  $B_n$  sein. Wenn seitliche Kerbrisse in gewissem Abstand von der Rissfront auftreten, werden die Risslängen nur mit 25 % gewichtet und die Summe aller seitlichen Kerbrisslängen darf  $B_n$  nicht übersteigen. Bei seitlichen Kerbrissen an der Rissfront und in gewisser Entfernung, darf die Summe der Risslängen an der Rissfront (100 % gewichtet) und die Risslängen in gewisser Entfernung (25 % gewichtet), 25 % von  $B_n$  nicht übersteigen.

Bei Gültigkeit der Probe kann der Spannungsintensitätsfaktor  $K_{ISSC}$  für Sauer gasbedingungen nach Gleichung (9) ermittelt werden [100].  $K_{ISSC}$  ist abhängig von der Keilentnahmekraft  $P$ , der ermittelten Endris slänge  $a$  und diversen Probengeometrien. Die Endris slänge  $a$  ergibt sich durch Messung mittels Schiebelehre oder Stereomikroskop vom geschlitzten Ende der Probe bis zum Ende des entstandenen SSC-Risses und Subtraktion der Auflagefläche des Keils (6,35 mm) [100]. Laut API Specification 5CT [5] muss für Sauer gasbeständigkeit von C110-Qualitäten ein  $K_{ISSC}$ -Mittelwert von 24,0 ksi $\sqrt{in}$  (minimaler Einzelwert von 21,0 ksi $\sqrt{in}$ ) und bei C90- und T95-Qualitäten von 30 ksi $\sqrt{in}$  (minimaler Einzelwert von 27,0 ksi $\sqrt{in}$ ) bei einer Minimalanzahl von zumindest drei gültigen Proben erreicht werden.

$$K_{ISSC} = \frac{Pa(2\sqrt{3}+2,38h/a)(B/B_n)^{1/\sqrt{3}}}{Bh^{3/2}} \quad (9) [100]$$

### 2.5.3 NACE TM0284-2003 HIC-Test

Der HIC Test wurde zur Überprüfung der Sauer gasbeständigkeit von Pipelinestählen und Druckbehälterstählen entwickelt. Die Proben werden im unbelasteten Zustand entweder in NACE Lösung A oder in synthetischem Meerwasser (beide Lösungen H<sub>2</sub>S gesättigt) bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck ausgelagert. Von jedem zu untersuchenden Rohr müssen drei Proben getestet werden. Bei Nahtlosrohren müssen die Proben um 120° am Umfang versetzt entnommen werden. Jede Probe soll 100 ± 1 mm lang und 20 ± 1 mm breit sein. Die Dicke der Proben soll der gesamten Rohrwandstärke entsprechen, bis zu einem Maximum von 30 mm. Bei dickeren Rohren oder Platten müssen mehrere Proben mit maximalen Dicken von 30 mm überlappend entnommen werden, um den gesamten Querschnitt zu überprüfen. Zusätzlich dürfen die Proben nicht gerichtet werden. Die Schnittkantenflächen müssen vor dem Test geschliffen werden (320 Körnung) und die Proben anschließend mit 1,1,1-Trichlorethan und Aceton gereinigt werden. Anschließend sind die Proben im Testgefäß, wie in Abbildung 2.36 dargestellt zu positionieren und ein Elektrolyt zu Probenoberflächenverhältnis von mindestens 3 ml/cm<sup>2</sup> einzustellen. Die Lösung ist mit Stickstoff für mindestens eine Stunde bei 100 ml/min pro Liter Testlösung zu spülen. Sättigung der Lösung (mind. 2300 ppm) muss anschließend durch Spülen mit H<sub>2</sub>S bei 200 ml/min pro Liter Testlösung

während der ersten 60 Minuten erreicht werden. Danach muss die Sättigung aufrechterhalten werden. Die Testdauer beträgt 96 Stunden bei  $25 \pm 3 \text{ °C}$  [99].

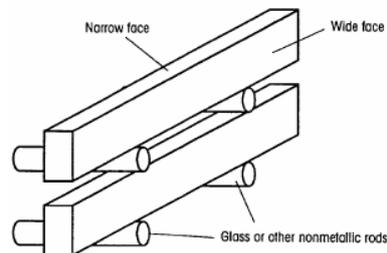


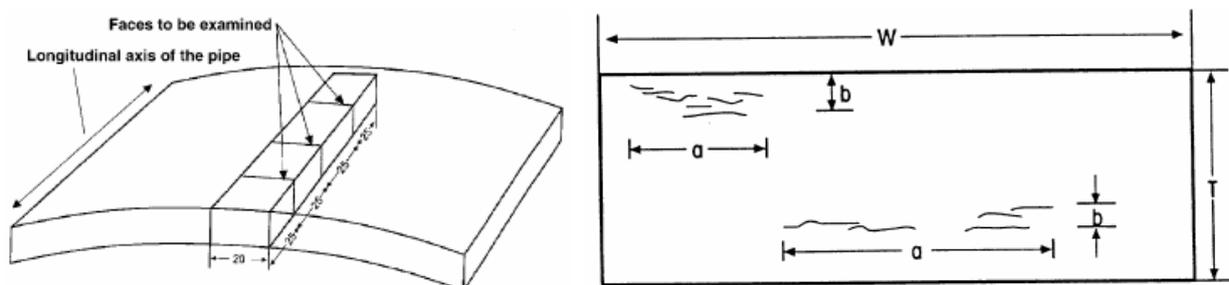
Abbildung 2.36: Positionierung der HIC-Proben im Testgefäß [99]

Nach dem Test muss die HIC-Probe, wie in Abbildung 2.37 a) eingezeichnet, geviertelt werden und von den zu untersuchenden Stellen ein metallografischer Schliff angefertigt werden. Die Risse sollen wie in Abbildung 2.37 b) ausgemessen werden, wobei Risse mit einem Abstand  $< 0,5 \text{ mm}$  als ein Riss gelten und Risse, welche vollkommen innerhalb des ersten Millimeters im Abstand von der Innen- und Außenoberfläche des Rohres liegen, nicht miteinzubeziehen sind. Es kann das Riss sensitivitäts-, Risslängen- und Rissdickenverhältnis für jede untersuchte Position und der Mittelwert für jede HIC-Probe bestimmt werden (Gleichungen 10 bis 12) [99].

$$\text{Riss sensitivitätsverhältnis, CRS} = \frac{\sum(a \times b)}{(W \times T)} \times 100\% \quad (10) [99]$$

$$\text{Risslängenverhältnis, CLR} = \frac{\sum a}{W} \times 100\% \quad (11) [99]$$

$$\text{Rissdickenverhältnis, CTR} = \frac{\sum b}{T} \times 100\% \quad (12) [99]$$



a)

b)

Abbildung 2.37: a) Entnahme einer HIC-Probe und Kennzeichnung der drei zu untersuchenden Positionen, b) Auswertung der Risse an einem Querschliff (T...Rohrwanddicke, W....Probenbreite) [99]

## 3. Experimentelle Untersuchungen

### 3.1 Untersuchte Werkstoffe

Alle in dieser Dissertation untersuchten Werkstoffe basieren auf den Vorgaben der API Specification 5CT für C110-Sauergasqualitäten [5]. Bei dieser sauergasbeständigen Güte handelt es sich um einen niedriglegierten Kohlenstoffstahl mit einer Mindeststreckgrenze von 758 MPa (110 ksi), welcher ein vorwiegend angelassenes, martensitisches Gefüge aufweist [5]. Es wurden sowohl Laborschmelzen durch Blockguss und anschließendes Walzen als auch industriell bei voestalpine Tubulars gefertigte Rohre untersucht. Bei den labortechnisch hergestellten Werkstoffen wurde darauf geachtet, den Umformprozess der Platten den industriellen Bedingungen anzugleichen, um vergleichbare Umformgrade zu erreichen. Die mechanischen Eigenschaften der auf Sauer gasbeständigkeit zu untersuchenden Werkstoffe wurden mittels doppeltem Vergütungsprozess (double quench and tempering) eingestellt. Die Wärmebehandlungsschritte der Platten und Rohre wurden abhängig von den chemischen Zusammensetzungen variiert, um den Anforderungen von API 5CT [5] zu entsprechen.

#### 3.1.1 Chemische Zusammensetzung

Die chemischen Zusammensetzungen aller labortechnisch und industriell gefertigten C110-Werkstoffe sind in Tabelle 3.1 angeführt. Zusätzlich wurde für Vergleichszwecke die P110-Güte nach API 5CT [5] untersucht. Die chemische Zusammensetzung dieser Qualität ist ebenfalls Tabelle 3.1 zu entnehmen. Die Gehalte der Mikrolegierungselemente sind mit Pfeilen indiziert. 1 Pfeil bedeutet die Zugabe des jeweiligen Elements, zwei und drei Pfeile bedeuten höhere Zugaben.

Tabelle 3.1: Chemische Zusammensetzungen aller labortechnisch und industriell gefertigten Werkstoffe (Angaben in wt.-%)

Bez.	Herst.	C	Cr	Mo	V	Nb	Ti	B	Ni	Cu	Ce	La
V3	ind.	0,24	0,94	0,78	↑	↑↑	↑	↑				
V3-S1	ind.	0,25	0,96	0,78	↑	↑↑	↑	↑				
V3-S2	ESU	0,26	0,93	0,79	↑	↑↑	↑	↑				
V3-S3	ESU	0,26	0,93	0,78	↑	↑↑	↑	↑				
V4	ind.	0,23	0,95	0,77		↑						
V4-L1	lab.	0,23	1,00	0,76		↑						
V4-L2	lab.	0,22	0,49	0,76		↑						
V4-L3	lab.	0,22	0,98	0,75		↑				0,32		
V4-L4	lab.	0,23	0,99	0,78		↑				0,66		
V5	ind.	0,20	0,95	0,79	↑	↑	↑	↑				
V7	ind.	0,25	0,45	0,77	↑↑↑	↑	↑	↑				
V8	ind.	0,26	1,03	0,70	↑↑	↑	↑	↑	0,13	0,32		
V9	ind.	0,24	1,05	0,69	↑↑	↑	↑	↑	0,11		↑↑	↑↑
V9-L5	lab.	0,23	0,51	0,79	↑	↑	↑	↑		0,34	↑	↑
V9-L6	lab.	0,23	0,50	0,79	↑	↑	↑	↑		0,34	↑	↑
V9-L7	lab.	0,24	0,51	0,79	↑	↑	↑	↑		0,33	↑↑	↑↑
V9-L8	lab.	0,23	0,50	0,78	↑	↑	↑	↑		0,34	↑↑↑	↑↑↑
P110	ind.	0,31	0,90	0,44								

Bez..... Bezeichnung

Herst..... Herstellung

V3-V9..... Variationen von C110-Qualitäten

ind..... industrielle Fertigung

ESU..... Elektroschlacke-Umschmelzung

lab..... labortechnische Fertigung

S1-S3..... gesonderte Schmelzen S1 bis S3 auf Basis der V3 Variation

L1-L8..... Laborschmelzen L1 bis L4 auf Basis der V4 Variation, L5 bis L8 auf V9 Basis

P110..... P110-Qualität

### 3.1.2 Gefüge

Von allen zu untersuchenden Werkstoffen wurden metallografische Schliffe erstellt, um eventuelle Einflüsse der Mikrostruktur auf die Sauer gasbeständigkeit zu bestimmen. In Abbildung 3.1 bis Abbildung 3.4 sind die Gefügestrukturen der industriell und labortechnisch hergestellten Güten bei 200-facher Vergrößerung dargestellt. Alle Werkstoffe weisen ein angelassenes, martensitisches Gefüge auf.

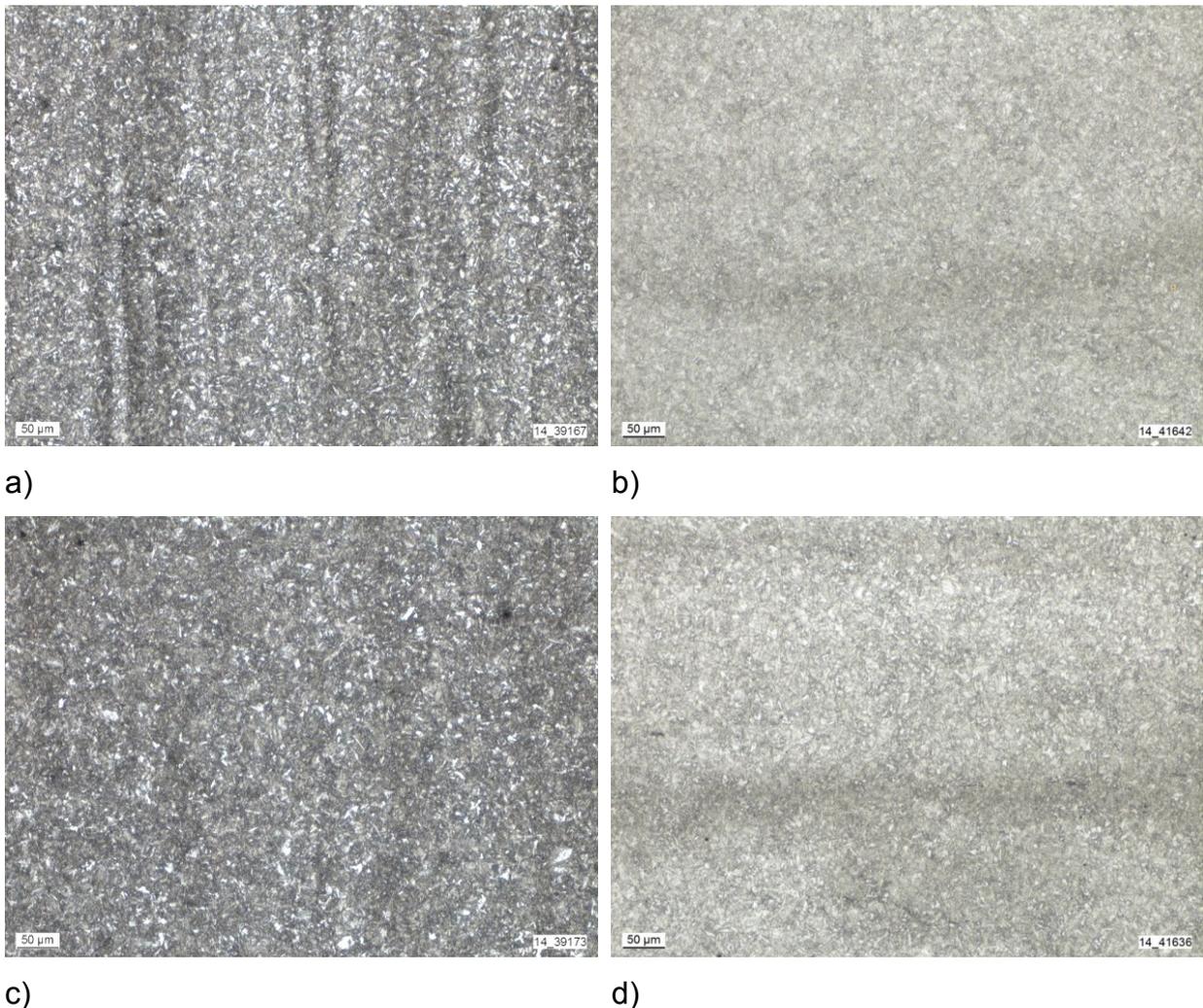


Abbildung 3.1: Gefüge der industriell hergestellten C110 Güten V3 bis V5

- a) V3 - 0,24C; 0,94Cr; 0,78Mo; ↑V; ↑↑Nb; ↑Ti; ↑B
- b) V3-S2 - 0,26C; 0,93Cr; 0,78Mo; ↑V; ↑↑Nb; ↑Ti; ↑B
- c) V4 - 0,23C; 0,95Cr; 0,77Mo; ↑Nb
- d) V5 - 0,20C; 0,95Cr; 0,79Mo; ↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

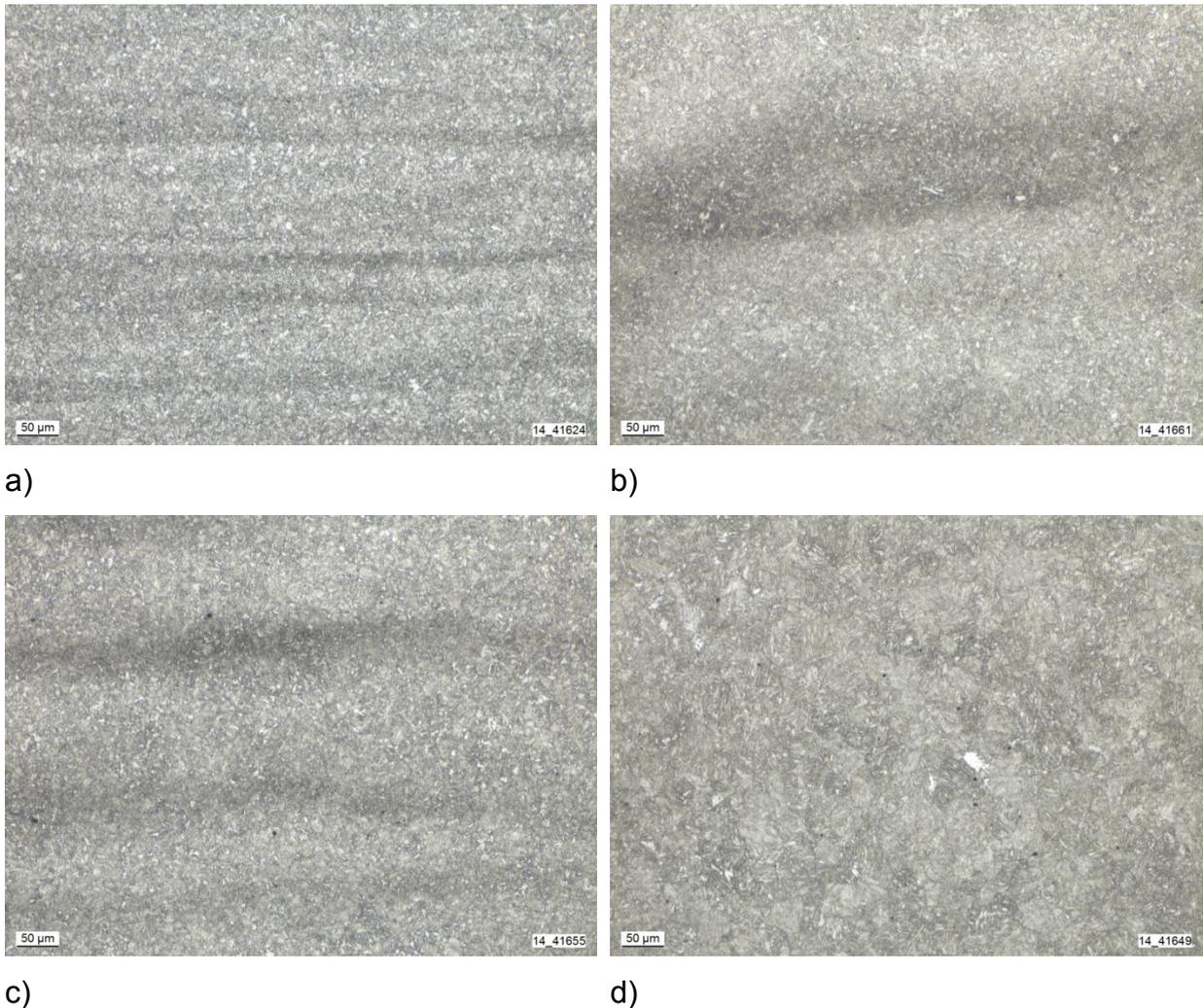


Abbildung 3.2: Gefüge der industriell hergestellten C110 Güten V7 bis V9 und der P110 Güte

a) **V7** - 0,25C; 0,45Cr; 0,77Mo; ↑↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

b) **V8** - 0,26C; 1,03Cr; 0,70Mo; 0,13Ni; 0,32Cu; ↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

c) **V9** - 0,24C; 1,05Cr; 0,69Mo; 0,11Ni; ↑↑Ce; ↑↑La;

↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

d) **P110** - 0,31C; 0,90Cr; 0,44Mo

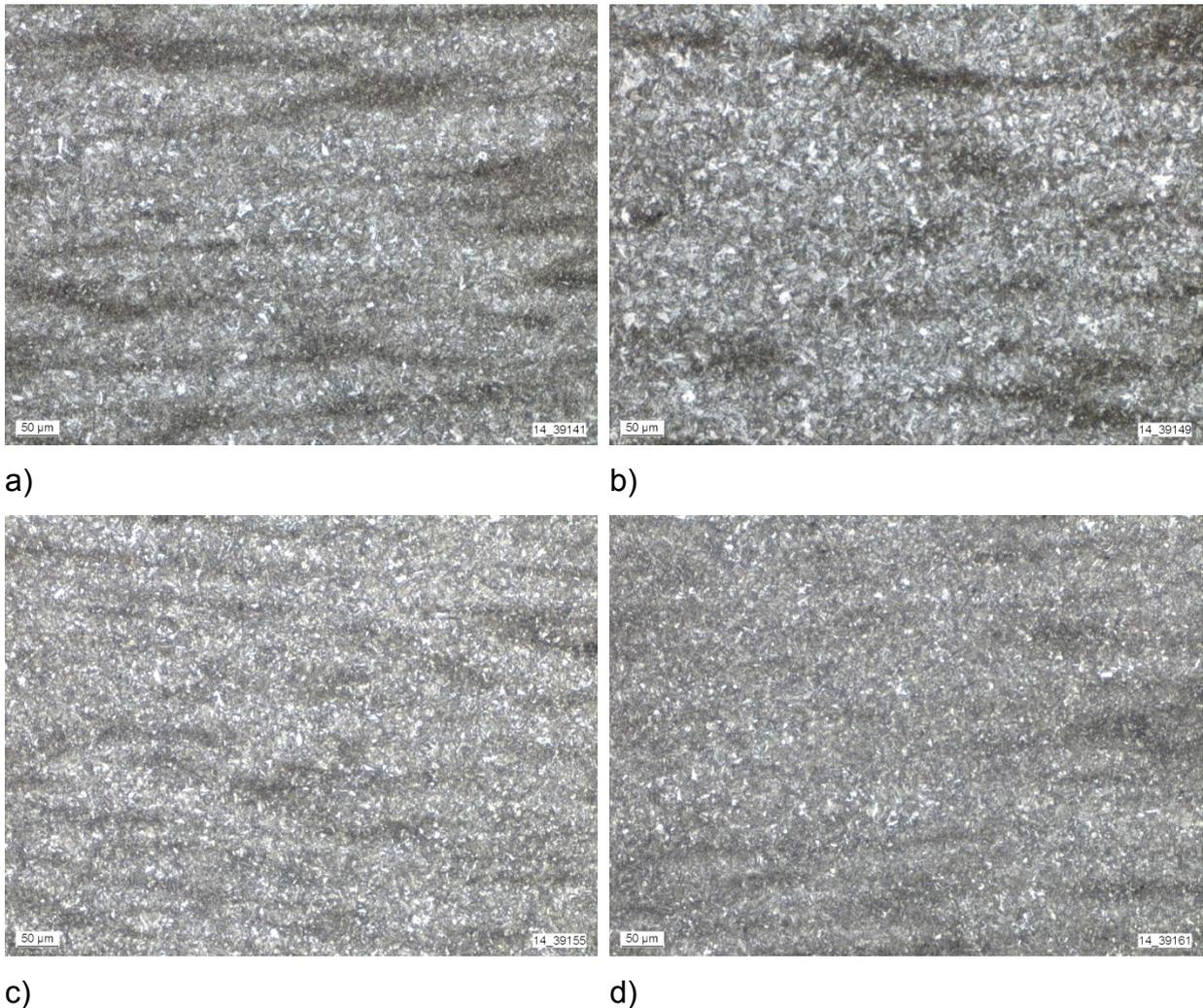


Abbildung 3.3: Gefüge der labortechnisch hergestellten C110 Güten auf Basis der Variante V4

a) V4-L1 - 0,23C; 1,00Cr; 0,76Mo; ↑Nb

b) V4-L2 - 0,22C; 0,49Cr; 0,76Mo; ↑Nb

c) V4-L3 - 0,22C; 0,98Cr; 0,75Mo; 0,32Cu; ↑Nb

d) V4-L4 - 0,23C; 0,99Cr; 0,78Mo; 0,66Cu; ↑Nb

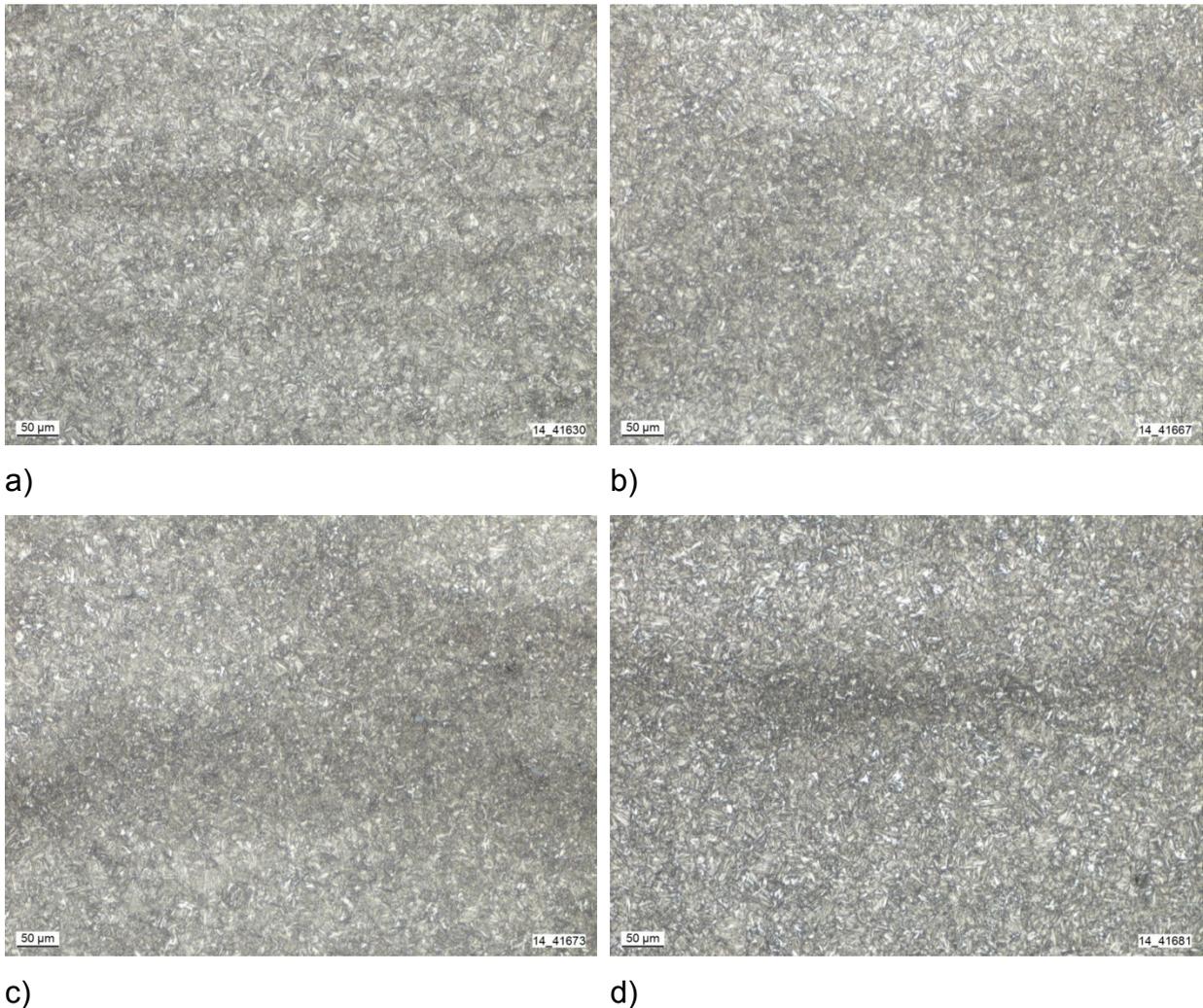


Abbildung 3.4: Gefüge der labortechnisch hergestellten C110 Güten mit Beimengungen von Seltenen Erden

a) **V9-L5** - 0,23C; 0,51Cr; 0,79Mo; 0,34Cu; ↑Ce; ↑La;  
 ↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

b) **V9-L6** - 0,23C; 0,50Cr; 0,79Mo; 0,34Cu; ↑Ce; ↑La;  
 ↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

c) **V9-L7** - 0,24C; 0,51Cr; 0,79Mo; 0,33Cu; ↑↑Ce; ↑↑La;  
 ↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

d) **V9-L8** - 0,23C; 0,50Cr; 0,78Mo; 0,34Cu; ↑↑↑Ce; ↑↑↑La;  
 ↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

## 3.2 Sauergasprüfung nach NACE TM0177-2005 Methode D

Methode D Untersuchungen wurden ausschließlich in Standardbedingungen durchgeführt, da diese als die aggressivsten Bedingungen gelten um Sauergasbeständigkeit nach API 5CT [5] zu erreichen. Untersucht wurden EDM-gekerbte, Standard-DCB-Proben mit einer Anfangsriszlänge  $a_i$  von 34,95 mm [7]. Zur Erzielung der geforderten Armaufweitung wurden Keile aus demselben Material gefertigt wie die zu untersuchenden Proben. In Standardbedingungen wird eine Armaufweitung für C110-Proben durch Keileinbringung von  $0,51 \pm 0,03/0,05$  mm [5] gefordert.

Die gefertigten Standard-DCB-Proben und Keile wurden in Aceton geschallt und anschließend der Lochabstand der Proben (siehe Abbildung 2.35) vor und nach der Keileinbringung mittels Messschieber ermittelt. Die erhaltenen Differenzen entsprechen den eingestellten Armaufweitungen. Bei den durchgeführten Untersuchungen wurden Armaufweitungen von  $0,50 \pm 0,01$  mm erzielt. Danach wurden die Proben in einer Spülmittellösung (Pril) geschallt und anschließend mit Edelstahlreiniger (Sidol) und Bürste gereinigt, um jedwede Bearbeitungsrückstände zu entfernen. Die Proben wurden mehrmals in deionisiertem Wasser geschallt und anschließend unter fließendem, deionisiertem Wasser begutachtet, ob eine vollständige Benetzung der Probenoberflächen erreicht wurde. Abschließend wurden die Proben nochmals mit Aceton gereinigt, um den Anforderungen von [7] zu entsprechen.

Die Proben wurden nachfolgend in das Testgefäß gestellt und die Testlösung (Lösung A, siehe Abschnitt 2.5) eingefüllt. Es wurde jeweils 1 Liter Lösung pro DCB-Probe zur Verfügung gestellt und die Lösung für eine Stunde bei 100 ml/min mit  $N_2$ -Gas gespült, um den gelösten  $O_2$  auszutreiben. Die  $H_2S$ -Sättigung wurde anschließend durch Spülung mit dem Prüfgas ( $H_2S \geq 99,5\%$ ) bei 100 ml/min für 20 min pro Liter Lösung erreicht. Die Sättigung wurde mittels Titration [100] überprüft. Laut [100] soll die Sättigung bei Standardbedingungen zwischen 2300 und 3500 ppm  $H_2S$  betragen. Bei den durchgeführten Untersuchungen wurden Sättigungen zwischen 2700 und 2800 ppm  $H_2S$  erhalten. Nach der Sättigung der Prüflösung wurde die Spülrate des Prüfgases reduziert. Es hat sich als sinnvoll herausgestellt, eine Durchflussmenge von 30 ml/min einzustellen um auch nach dem Versuchsende (14 Tage) eine Sättigung zwischen 2700 und 2800 ppm  $H_2S$  zu erreichen. Neben der  $H_2S$ -Sättigung wurde während der Versuche auch der pH-Wert der Lösung

gemessen. Bei Standardbedingungen konnte ein Anstieg von  $\text{pH}_{\text{Start}}$  2,7, während der 14-tägigen Prüfdauer, auf  $\text{pH}_{\text{Ende}}$  zwischen 3,6 und 3,8 verzeichnet werden. Laut [7, 100] darf ein pH Wert von 4,0 nach Versuchsende bei Standardbedingungen nicht überschritten werden. Die Temperaturkonstanz während der Versuche wurde entweder durch Verwendung doppelwandiger Prüfcellen und externer Thermostatisierung ( $24,0 \pm 0,01 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) oder durch den klimatisierten Prüfraum ( $24,0 \pm 1,0 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) gewährleistet.

Der Versuchsaufbau zur Prüfung der Sauer gasbeständigkeit nach NACE Standard TM0177 Methode D ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

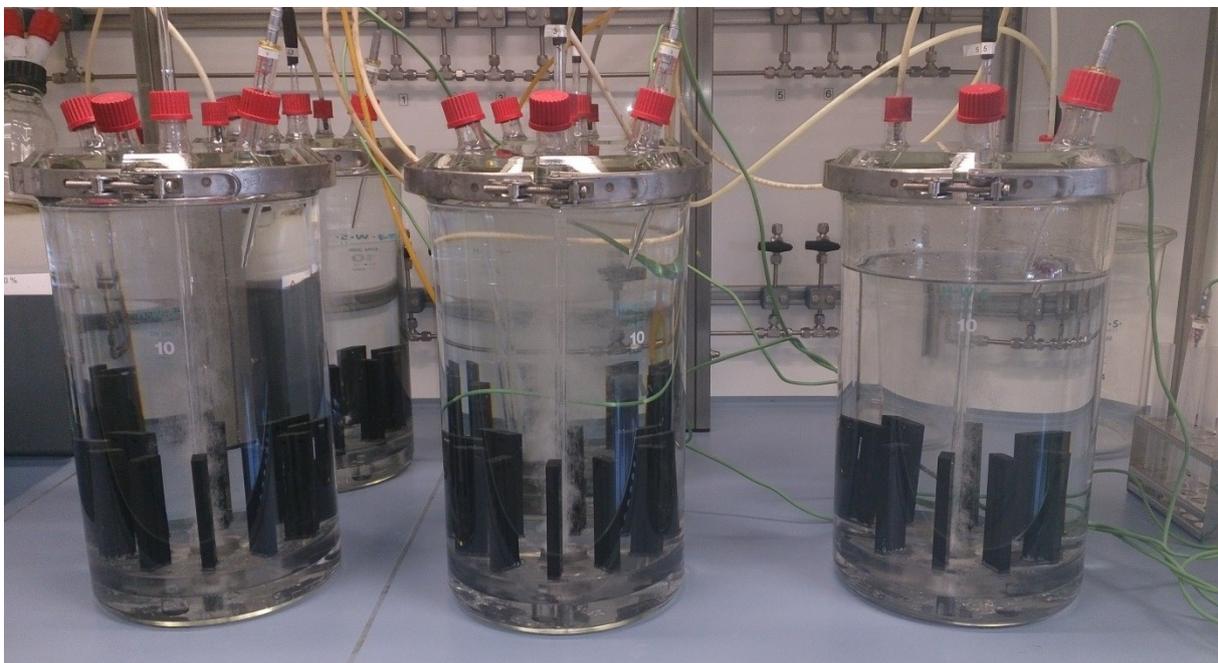


Abbildung 3.5: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Sauer gasbeständigkeit nach NACE Standard TM0177 Methode D

Nach 14-tägiger Prüfzeit wurden die Proben entnommen, mit deionisiertem Wasser und Bürste gereinigt und anschließend die Keilentnahmekräfte bestimmt. Die Keilentnahmekraft wurde mittels „Zwicki Z5.0 TS Material-Prüfmaschine<sup>TM</sup>“, durch Zugbelastung der beiden Probenarme computerunterstützt ermittelt. Die Keilentnahmekraft (P) ist im Kraft-Verschiebungsdiagramm durch eine abrupte Änderung der Steigung zu erkennen. Nach der Keilentnahme wurden die Proben in Flüssigstickstoff ausgelagert und danach die Probenarme mittels Hammer und Meißel auseinandergeschlagen. Die entstandenen Risse an den Bruchflächen

wurden wie in Abschnitt 2.5.2 beschrieben, ausgewertet und anschließend die  $K_{ISSC}$ -Spannungsintensitätsfaktoren nach Gleichung (9) bestimmt.

### **3.3 Rissfortschrittmessungen unter Sauergasprüfbedingungen**

Der momentan gültige Standard für Methode D Sauergasuntersuchungen (TM0177-2005) [7] verlangt Prüfzeiten für hochfeste, sauergasbeständige Stähle von 14 Tagen. In der überarbeiteten Version [100] ist zusätzlich für Untersuchungen dieser Stähle unter milden Prüfbedingungen eine Prüfdauer von 17 Tagen oder länger vorgeschlagen. Der Einfluss der Prüfdauer unter milden Bedingungen wurde untersucht und hat gezeigt, dass eine 14-tägige Prüfdauer an C110 Qualitäten zum Auftreten von Trockenrissen führt. Diese Tatsache bedingt die Annahme, dass eine Prüfdauer von 14 Tagen für Methode D Untersuchungen unter milden Bedingungen nicht ausreichend ist. Eine Prüfdauer, bei welcher kein weiteres signifikantes Risswachstum stattfindet, gilt als ausschlaggebender Faktor um reproduzierbare Methode D Ergebnisse zu erlangen. Ultraschall- und Wechselstrom-Potentialsprungmessungen an unterschiedlichen Stählen ergaben fortschreitendes Risswachstum unter Sauergasbedingungen für bis zu 30 Tage Prüfdauer [101, 102]. Aus diesem Grund und zum besseren Verständnis für das Risswachstum in Methode D Proben wurde eine Versuchsanordnung auf Basis der Gleichstrom-Potentialsprung-Methode (DCPD) [103] zur Bestimmung des Risswachstums installiert. Diese Methode hat sich bereits bei Rissmessungen bei Spannungsrisskorrosion, Schwingungsrisskorrosion und Wasserstoffversprödung bewährt [104, 105, 106]. Die theoretische Grundlage dieser Untersuchungsmethode basiert auf dem Anstieg des Widerstands und damit einhergehend dem Anstieg des Potentials innerhalb der Proben, bei auftretendem Risswachstum und gleichzeitig konstant angelegtem Gleichstrom [106, 107]. Zur Bestimmung der potentialabhängigen Risslänge müssen zusätzlich Kalibrationskurven ermittelt werden [108].

Untersucht wurden wiederum EDM-gekerbte, Standard-DCB-Proben mit einer Anfangsrisslänge  $a_i$  von 34,95 mm. Die Anfangsrisslänge kann mittels Gleichung (13) berechnet werden, worin  $Y$  laut [7] der Länge vom geschlitzten Ende der Probe bis zum EDM-Kerbgrund entspricht. Die Subtraktion von 6,35 mm wird mit der Auflagenlänge des eingebrachten Keils zur Erzielung der gewünschten Armaufweitung

begründet. Ein schematischer Querschnitt des Arms einer EDM-gekerbten, Standard-DCB-Probe ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

$$a_i = Y - 6,35 \quad (13) [7, 10]$$

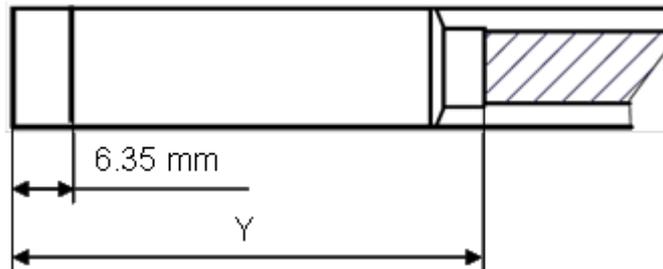


Abbildung 3.6: Schematischer Querschnitt des Arms einer EDM-gekerbten, Standard-DCB-Probe mit Kennzeichnung der ausschlaggebenden Längen zur Bestimmung der Anfangsrislänge  $a_i$  [7, 10]

Die DCB-Proben wurden zur Potentialmessung und Stromaufbringung mit Kohlenstoffstahldrähten mit Durchmessern von 2,5 mm und 400 mm Länge kontaktiert. Kohlenstoffstahldrähte wurden gewählt, um galvanische Effekte zwischen den Drähten und den Proben aus Kohlenstoffstahl zu vermeiden. Die Kontaktierung der Drähte erfolgte durch Punktschweißung. Zwei Drähte wurden in der Mitte der länglichen Probenflächen senkrecht zur Bruchfläche kontaktiert, um die konstante Stromaufbringung von 8 A zu ermöglichen. Zwei weitere Drähte wurden zentrisch an den Stirnflächen der Probenarme zur Potentialmessung angebracht. Zur Erzielung der geforderten Armaufweitung nach Methode D wurden inerte, nicht leitende  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keile in die Proben eingebracht. Eine schematische Skizze ist in Abbildung 3.7 wiedergegeben.

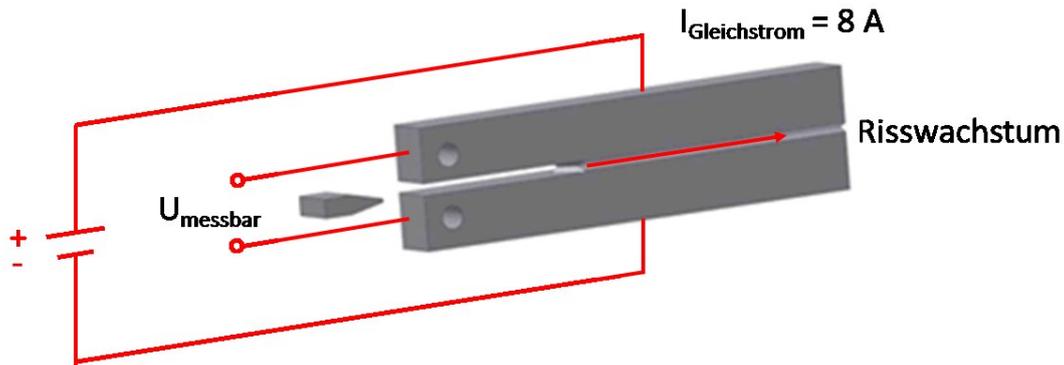


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Kontaktierung der DCB-Proben für die DCPD-Messung

Zur Potentialmessung wurde ein „Keithley 2182A Nanovoltmeter<sup>TM</sup>“ und für die konstante Stromzuführung ein „FUG DC Power Supply NTN 140-6,5<sup>TM</sup>“ herangezogen. Die Aufzeichnung der Potentialdifferenzen erfolgte computerunterstützt mittels LabView.

Rissfortschrittsmessungen mittels DCPD-Methode wurden an Luft (trockene Bedingungen), unter Methode D Standardbedingungen und Methode D milden Bedingungen durchgeführt. Messungen an Luft dienten der Kalibrierung der Methode. Hier wurde der Riss über zyklische Beanspruchung erzeugt. Es wurde für alle drei Bedingungen der Zusammenhang zwischen gemessenem Potential und tatsächlicher Risslänge bestimmt. DCPD-Messungen an Luft wurden an unterschiedlichen Ermüdungsrisslängen mittels einer Resonanzschwingprüfmaschine RUMUL durchgeführt. Der R-Wert betrug dabei 0,33. Nach der Erzeugung der verschiedenen Risslängen wurde ein  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Keil zur Erzielung der geforderten Armaufweitung in die Proben eingebracht und das auftretende Potential gemessen. Als Armaufweitung wurde für Messungen an Luft 0,50 mm gewählt, welche auch der Armaufweitung in Methode D Standardbedingungen entspricht. Nach den Potentialmessungen bei unterschiedlichen Risslängen wurden die Proben in Flüssigstickstoff ausgelagert und anschließend mittels Hammer und Meißel die beiden Probenarme auseinandergeschlagen. Die tatsächlichen entstandenen Risslängen in den Proben wurden stereomikroskopisch ausgemessen und den zuvor gemessenen Potentialen zugeordnet.

Der Versuchsaufbau zur Bestimmung der Kalibrationskurve für trockene Bedingungen (an Luft) ist in Abbildung 3.8 dargestellt.

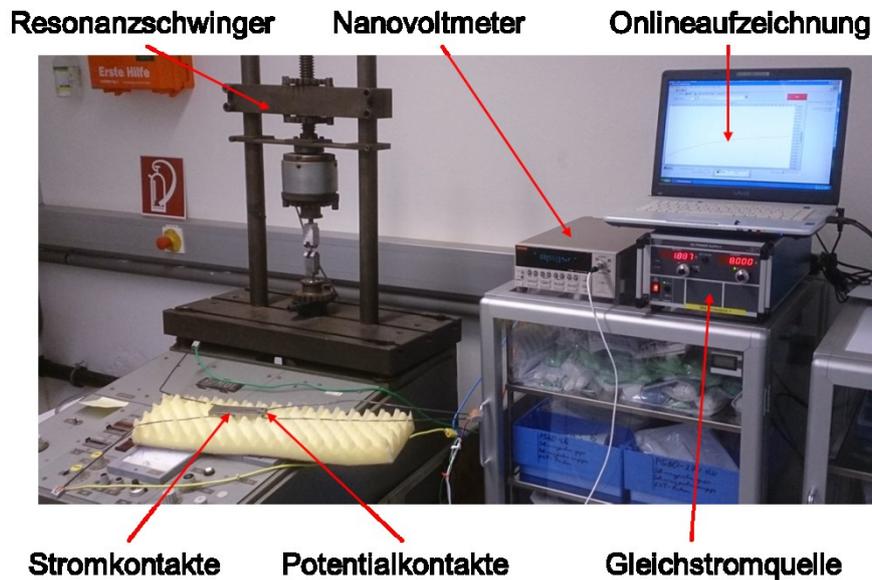


Abbildung 3.8: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Kalibrationskurve an Luft

Für Potentialmessungen unter Methode D Standardbedingungen und milden Bedingungen (siehe Tabelle 3.2) wurden die Versuche, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, durchgeführt und zusätzlich über die kontaktierten Drähte die Stromzuführung und Potentialmessung ermöglicht. Zusätzlich ist zu erwähnen, dass bei allen Untersuchungen unter milden Bedingungen eine  $\text{H}_2\text{S}$ -Sättigung von ca. 180 ppm erreicht wurde und ein pH-Wertanstieg von 4,0 auf maximal 4,6 gemessen wurde.

Tabelle 3.2: NACE Standard TM0177-2005 Bedingungen für Rissmessungen von C110-Güten in Standardbedingungen und milden Bedingungen [100]

Prüfparameter	Standardbedingungen	Milde Bedingungen
Lösung	5 wt.-% NaCl, 0,5 wt.-% $\text{CH}_3\text{COOH}$ , deionisiertes Wasser, Lösung A	5 wt.-% NaCl, 0,4 wt.-% $\text{CH}_3\text{COONa}$ , deionisiertes Wasser, Lösung D
Gas	1 bar $\text{H}_2\text{S}$ Partialdruck	0,07 bar $\text{H}_2\text{S}$ , 0,93 bar $\text{N}_2$ Partialdruck
$\text{pH}_{\text{Start}}$	2,7	4,0
Armaufweitung	$0,50 \pm 0,01$ mm	$0,90 \pm 0,01$ mm
Temperatur	$24,0 \pm 0,1$ °C	$24,0 \pm 0,1$ °C

Die Kalibrationskurven für Standardbedingungen und milde Bedingungen wurden durch Onlineaufzeichnung des Potentials während Methode D Untersuchungen bei unterschiedlichen Prüfzeiten bestimmt. Proben wurden nach unterschiedlichen Prüfzeiten entnommen und die zu den gemessenen Potentialen zugehörigen Risslängen durch Auseinanderschlagen der Proben bestimmt.

Das Online-Aufzeichnen der aktuellen Potentialwerte für unterschiedliche Prüfzeiten in Kombination mit den Kalibrationskurven ermöglichte die Bestimmung der aktuellen Risslängen in Abhängigkeit von der Prüfzeit für beide Bedingungen. Zusätzlich wurden nach unterschiedlichen Prüfzeiten die  $K_{ISSC}$ -Spannungsintensitätsfaktoren der Proben bestimmt.

Der Versuchsaufbau für Online-Rissfortschrittsmessungen unter Methode D Standardbedingungen und milden Bedingungen ist in Abbildung 3.9 dargestellt.

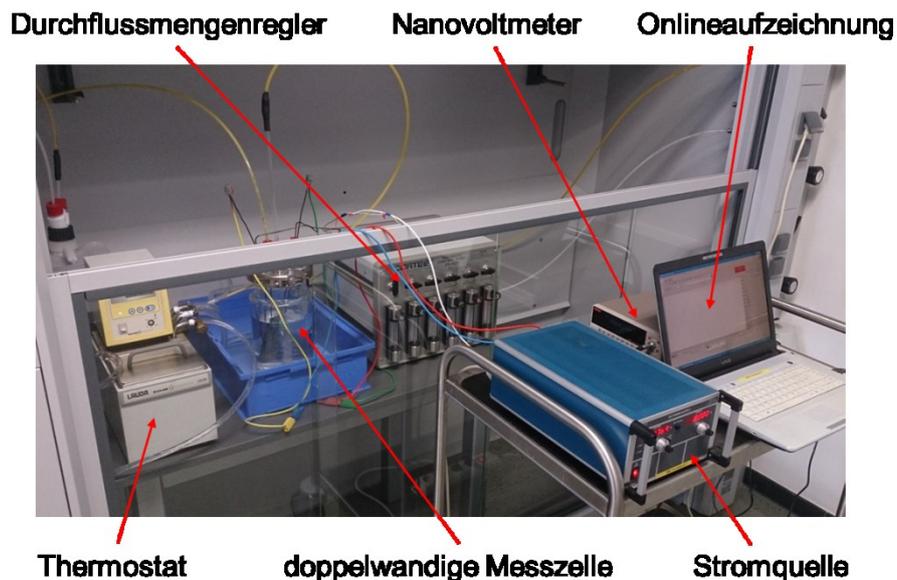


Abbildung 3.9: Versuchsaufbau zur Online-Rissfortschrittsmessung unter Methode D Standardbedingungen und milden Bedingungen

### 3.4 Wasserstoffanalysen

Um Erkenntnisse über die Wasserstoffaufnahme bei Untersuchungen in Methode D Standardbedingungen bei unterschiedlichen C110-Werkstoffen zu erlangen, wurden Auslagerungsuntersuchungen und anschließend Wasserstoffanalysen mittels Heißextraktion [109] durchgeführt.

Es wurden quaderförmige Proben mit den Abmessungen 6 x 6 x 20 mm aus allen Werkstoffen gefertigt. Die Probenreinigung wurde wie in Kapitel 3.2 beschrieben durchgeführt. Die Proben wurden anschließend in Lösung A bei einem Elektrolyt zu Probenoberflächenverhältnis von 12 ml/cm<sup>2</sup> ausgelagert (siehe Abbildung 3.10 a)). Die Lösung wurde danach wie in Kapitel 3.2 angeführt mit N<sub>2</sub> und anschließend mit H<sub>2</sub>S für 14 Tage gespült, um selbe Bedingungen wie bei Methode D Untersuchungen zu erreichen. Während der Versuchsdauer wurden immer drei Proben gleichzeitig nach definierten Zeiten (1, 2, 3, 4, 7, 10 und 14 Tage) aus dem Prüfgefäß entnommen und in Flüssigstickstoff zwischengelagert, um die Effusion des Wasserstoffs zu vermeiden. Anschließend wurden die Proben im tiefgekühlten Zustand allseitig geschliffen (Körnung 220), um entstandene Oberflächenschichten zu entfernen und danach mittels Heißextraktion bei 900°C analysiert. Für die Heißextraktion wurde der Wasserstoffanalysator „ELTRA H-500™“ (siehe Abbildung 3.10 b)) verwendet. Die erhaltenen Wasserstoffgehalte wurden als Funktion der Auslagerungsdauer unter Standardbedingungen dargestellt und mit den Wasserstoffgehalten ohne Auslagerung verglichen. Zusätzlich ist zu erwähnen, dass das Elektrolyt zu Probenoberflächenverhältnis durch die laufende Entnahme der Proben während der Versuchsdauer nicht konstant gehalten werden konnte.



a)

b)

Abbildung 3.10: a) Auslagerung der Proben unter Methode D Standardbedingungen  
b) Analyseeinheit zur Bestimmung des Wasserstoffgehalts

## **3.5 Weiterführende Untersuchungen**

### **3.5.1 Stereo- und Lichtmikroskopie**

Die Risslängenauswertung nach Sauer gasuntersuchungen wurde mittels Stereomikroskop Zeiss Discovery.V20 durchgeführt. Für Gefügeuntersuchungen wurde das Lichtmikroskop Zeiss Axio Imager.M1m verwendet.

### **3.5.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)**

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen wurden am Materials Center Leoben Forschung GmbH an ausgewählten Proben durchgeführt. Es wurden Schlitze angefertigt und anschließend die Probenoberflächen mittels REM (Zeiss SMT Auriga) und die vorhandenen Ausscheidungen mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDAX EDX Apollo 40+) untersucht. Zusätzlich wurden die Kornorientierungen einzelner Proben durch EBSD (Electron Backscatter Diffraction)-Messungen mit dem EBSD Detektor DigiView IV der Firma EDAX bestimmt.

### **3.5.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)**

TEM-Untersuchungen wurden am Institute of Physics of Materials in Brünn durchgeführt. Mittels STEM (Scanning Transmission Electron Mikroskopy) wurden Versetzungsdichten und Versetzungsstrukturen an speziell aus den Proben gefertigten TEM-Folien bestimmt. Für die TEM-Untersuchungen wurde ein JEOL JEM-2100F verwendet. Zusätzlich wurden vorhandene Ausscheidungen durch EDS-Analysen charakterisiert.

### **3.5.4 Partikelanalysen**

Des Weiteren wurden Partikelanalysen an ausgewählten Proben bei voestalpine Stahl Linz GmbH zur besseren Einschlusscharakterisierung durchgeführt.

Zusammenfassend wurden folgende Werkstoffe den folgenden Untersuchungen und Charakterisierungen unterzogen (siehe Tabelle 3.3).

Tabelle 3.3: Durchgeführte Untersuchungen und Charakterisierungen in Abhängigkeit von der Werkstoffgüte (X....durchgeführt)

Bez.	Herst.	Rissfortschritts- messungen	Methode D	H- Analysen	Gefüge	REM	TEM	Partikelanalysen
V3	ind.		X	X	X			
V3-T95	ind.	X						
V3-S1	ind.							
V3-S2	ESU	X	X		X			
V3-S3	ESU	X						
V4	ind.	X	X	X	X	X	X	X
V4-L1	lab.		X	X	X			
V4-L2	lab.		X	X	X	X	X	
V4-L3	lab.		X	X	X			
V4-L4	lab.		X	X	X			
V5	ind.		X		X			
V7	ind.		X	X	X	X	X	X
V8	ind.		X	X	X			
V9	ind.		X	X	X			
V9-L5	lab.		X	X	X			
V9-L6	lab.		X	X	X			
V9-L7	lab.		X	X	X			
V9-L8	lab.		X	X	X			
P110	ind.		X	X	X	X	X	

Bez..... Bezeichnung

Herst..... Herstellung

V3-V9..... Variationen von C110-Qualitäten

V3-T95..... T95-Qualität auf Basis der V3 Variation

ind..... industrielle Fertigung

ESU..... Elektroschlacke-Umschmelzung

lab..... labortechnische Fertigung

S1-S3..... gesonderte Schmelzen S1 bis S3 auf Basis der V3 Variation

L1-L8..... Laborschmelzen L1 bis L4 auf Basis der V4 Variation, L5 bis L8 auf V9 Basis

P110..... P110-Qualität

## 4. Ergebnisse

### 4.1 Rissfortschrittmessungen

#### 4.1.1 Trockene Bedingungen

Messungen bei trockenen Bedingungen wurden an den C110-Güten V3-S2 - 0,26C; 0,93Cr; 0,79Mo;  $\uparrow$ V;  $\uparrow\uparrow$ Nb;  $\uparrow$ Ti;  $\uparrow$ B und V4 - 0,23C; 0,95Cr; 0,77Mo;  $\uparrow$ Nb durchgeführt, um mögliche Einflüsse unterschiedlicher chemischer Legierungslagen aufzuzeigen. Des Weiteren wurden Messungen an einer API 5CT T95-Qualität [5] (V3-T95 - 0,24C; 0,94Cr; 0,78Mo;  $\uparrow$ V;  $\uparrow\uparrow$ Nb;  $\uparrow$ Ti;  $\uparrow$ B) bei gleicher chemischer Zusammensetzung wie C110-V3 durchgeführt, um den Einfluss unterschiedlicher Festigkeiten auf die Messungen darzustellen.

Nach den Potentialermittlungen wurden die Probenarme auseinandergeschlagen und die zugehörigen tatsächlichen Risslängen ausgemessen. Die Bruchflächen nach mehreren Anschlagsequenzen an V3-S2 - 0,26C; 0,93Cr; 0,79Mo;  $\uparrow$ V;  $\uparrow\uparrow$ Nb;  $\uparrow$ Ti;  $\uparrow$ B sind in Abbildung 4.1 zu wiedergegeben. Die entstandenen Rastlinien pro Anschlagsequenz und somit die unterschiedlichen Risslängen sind deutlich als leicht gekrümmte Linien auf den sonst einheitlich grauen Bruchflächen zu sehen. In Abbildung 4.2 sind die Zusammenhänge zwischen gemessenen Potentialen und tatsächlichen Risslängen für die drei untersuchten Werkstoffe dargestellt. Es ist zu erkennen, dass weder unterschiedliche chemische Legierungslagen noch unterschiedliche Festigkeiten einen essentiellen Einfluss auf die Ergebnisse unter trockenen Bedingungen bewirken. Aus diesem Grund wurde mit den erhaltenen Ergebnissen die Kalibrationskurve für trockene Bedingungen definiert. Die Kalibrationskurve für trockene Bedingungen ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Ausgehend von der Anfangsrisslänge  $a_i = 34,95$  mm der EDM-gekerbten Standard-DCB-Probe ist die Risslänge empirisch als Potenzfunktion vom gemessenen Potential beschreibbar.

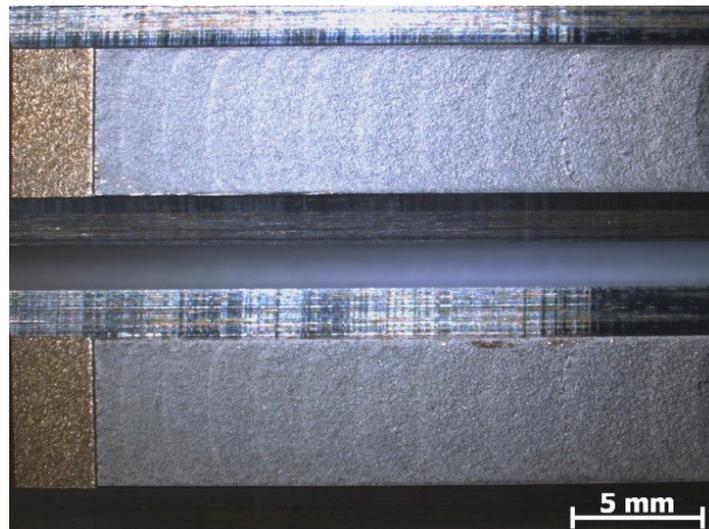


Abbildung 4.1: Repräsentative Bruchflächen nach mehreren Anschlagsequenzen bei trockenen Bedingungen an V3-S2 - 0,26C; 0,93Cr; 0,79Mo; ↑V; ↑↑Nb; ↑Ti; ↑B

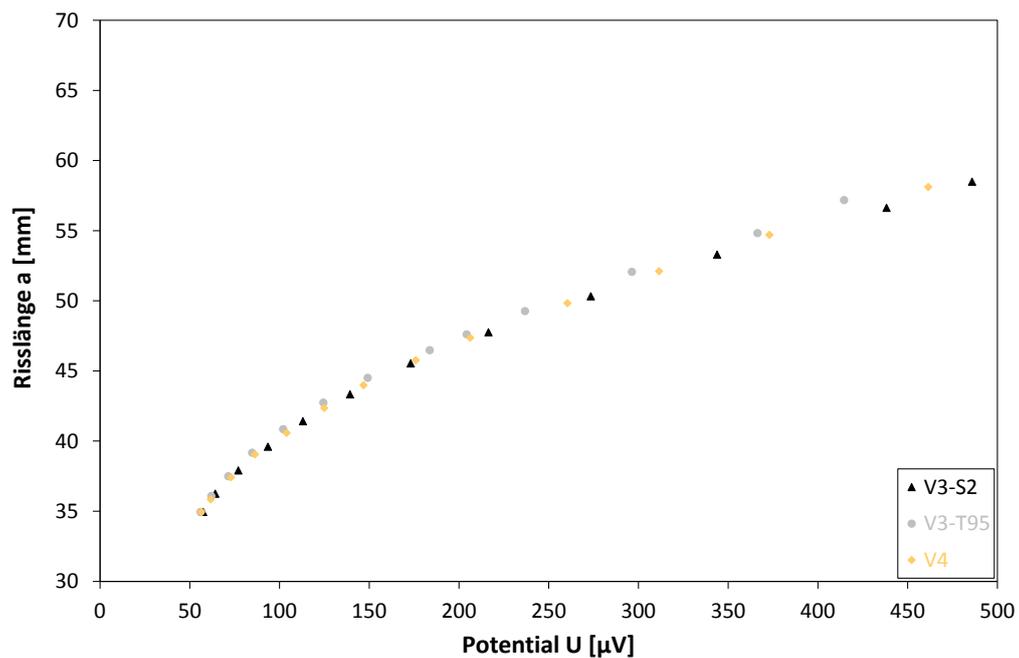


Abbildung 4.2: Zusammenhang von gemessenen Potentialen und tatsächlichen Risslängen für trockene Bedingungen bei unterschiedlichen Legierungslagen und unterschiedlichen Festigkeiten für  
 V3-S2 - 0,26C; 0,93Cr; 0,79Mo; ↑V; ↑↑Nb; ↑Ti; ↑B  
 V3-T95 - 0,24C; 0,94Cr; 0,78Mo; ↑V; ↑↑Nb; ↑Ti; ↑B  
 V4 - 0,23C; 0,95Cr; 0,77Mo; ↑Nb

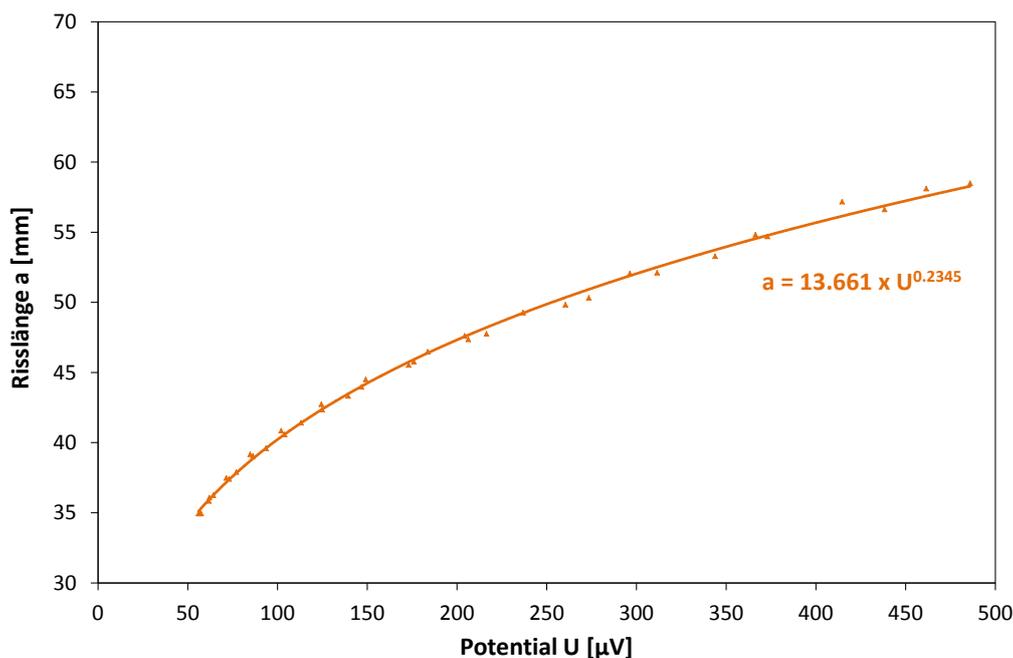


Abbildung 4.3: Kalibrationskurve für trockene Bedingungen

#### 4.1.2 Standardbedingungen

DCPD-Messungen in Methode D Standardbedingungen wurden wie in den Kapiteln 3.2 und 3.3 erläutert an der C110-Qualität V3-S2 - 0,26C; 0,93Cr; 0,79Mo;  $\uparrow\text{V}$ ;  $\uparrow\uparrow\text{Nb}$ ;  $\uparrow\text{Ti}$ ;  $\uparrow\text{B}$  durchgeführt. Vorab wurde zur Ausschließung von medienseitigen Einflüssen auf die DCPD-Messung eine Probe ohne Keileinbringung und somit ohne aufgebrauchte Spannungsintensität im Kerbgrund untersucht. Die gemessenen Potentiale wurden als Funktion der Prüfzeit aufgezeichnet und sind in Abbildung 4.4 als rote Funktion dargestellt. Es ist zu erkennen, dass ein konstantes Potential während der gesamten Versuchsdauer von 21 Tagen gemessen wird, wodurch Einflüsse der Methode D Standardbedingungen auf die DCPD-Methode auszuschließen sind. Des Weiteren sind in dieser Abbildung aufgezeichnete, repräsentative Potentialverläufe von vier Proben unter Methode D Standardbedingungen bei unterschiedlichen Testzeiten und Armaufweitungen von  $0,50 \pm 0,01$  mm durch Keileinbringung dargestellt. Zur besseren Unterscheidung der Proben sind diese abhängig von den Prüfzeiten mit unterschiedlichen Blautönen veranschaulicht. Bei allen keilbelasteten Proben ist ein Potentialanstieg innerhalb des ersten Prüftages zu verzeichnen. Ein starker Potentialanstieg ist während der ersten beiden Prüftage zu erkennen. Anschließend sind keine bzw. nur geringe

Unterschiede im Potential für die nächsten fünf bis acht Prüftage zu beobachten. Nach ungefähr sieben bis zehn Tagen Prüfdauer tritt ein zweiter stärkerer Anstieg des Potentials auf, gefolgt von einer geringen Potentialzunahme bis zum Versuchsende. Die Proben, welche für 3 und 21 Tage geprüft wurden, zeigen einen Abfall des Potentials nach einer Prüfdauer von jeweils ca. zwei Tagen. Die Begründung hierfür könnte in der Ausbildung von Eisensulfidschichten mit gewisser Leitfähigkeit an den Bruchflächen und damit verbundenen örtlichen Kurzschlüssen liegen. Auch die un stetigen Potentialverläufe, speziell bei längeren Prüfzeiten lassen sich mit dieser Hypothese der Schichtbildung und geringem weiteren Rissfortschritt begründen.

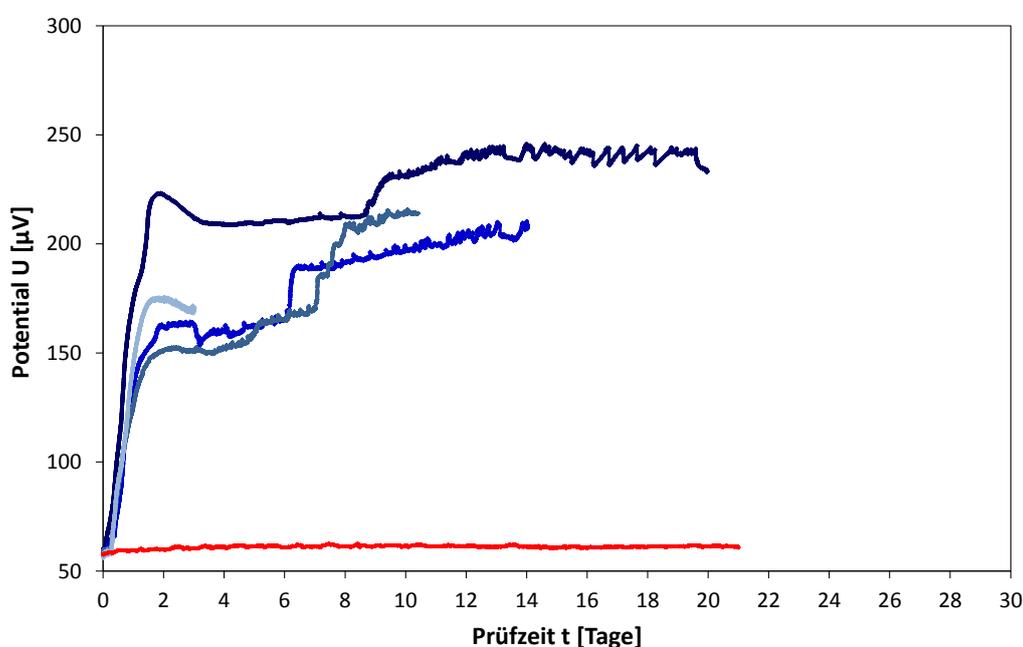


Abbildung 4.4: Potentialverlauf bei DCPD-Messungen als Funktion der Prüfzeit bei Prüfung nach NACE TM0177-2005 Methode D Standardbedingungen, rot: ohne Keil, blau: mit Keil, Werkstoff: V3-S2 - 0,26C; 0,93Cr; 0,79Mo; ↑V; ↑↑Nb; ↑Ti; ↑B

Typische Bruchflächen nach Methode D Standarduntersuchungen mit ausgebildeten Eisensulfidschichten bis zur Rissfront sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Die Bruchflächen sind rauer als die angeschwungenen Proben. Die entstandenen Risslängen sind durch die abgegrenzten Eisensulfidschichten an den Bruchflächen deutlich zu erkennen.

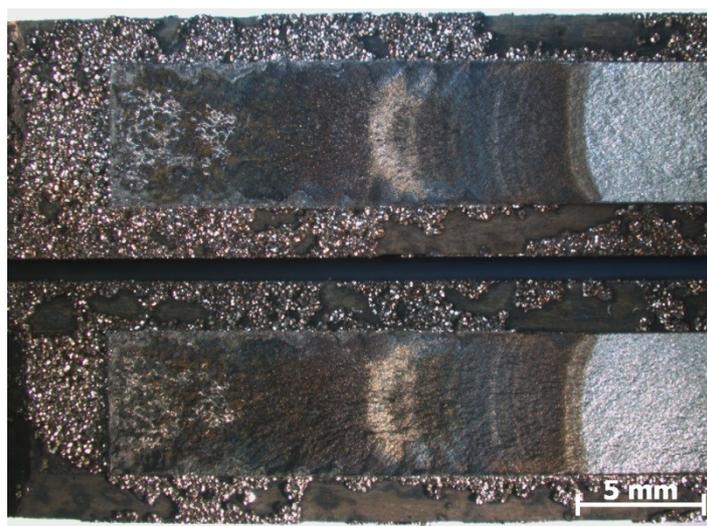


Abbildung 4.5: Repräsentative Bruchflächen nach DCPD-Messungen bei Prüfung nach NACE TM0177-2005 Methode D Standardbedingungen, Werkstoff: V3-S2 - 0,26C; 0,93Cr; 0,79Mo;  $\uparrow$ V;  $\uparrow\uparrow$ Nb;  $\uparrow$ Ti;  $\uparrow$ B

Die erhaltene Kalibrationskurve nach Zuordnung der gemessenen Potentiale und tatsächlicher Risslängen nach unterschiedlichen Prüfzeiten in Standardbedingungen ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Mathematisch ergibt ein logarithmischer Fit den besten Zusammenhang zwischen tatsächlicher Risslänge und gemessenem Potential.

Durch Anwendung der erhaltenen Kalibrationsfunktion können die zuvor gemessenen Potentialverläufe in tatsächliche Risslängen umgerechnet werden. In Abbildung 4.7 sind die berechneten Risslängen dargestellt. Nach einer Prüfdauer von maximal 10 Tagen tritt nur mehr geringes Risswachstum auf. Ohne Keileinbringung findet kein Risswachstum statt.

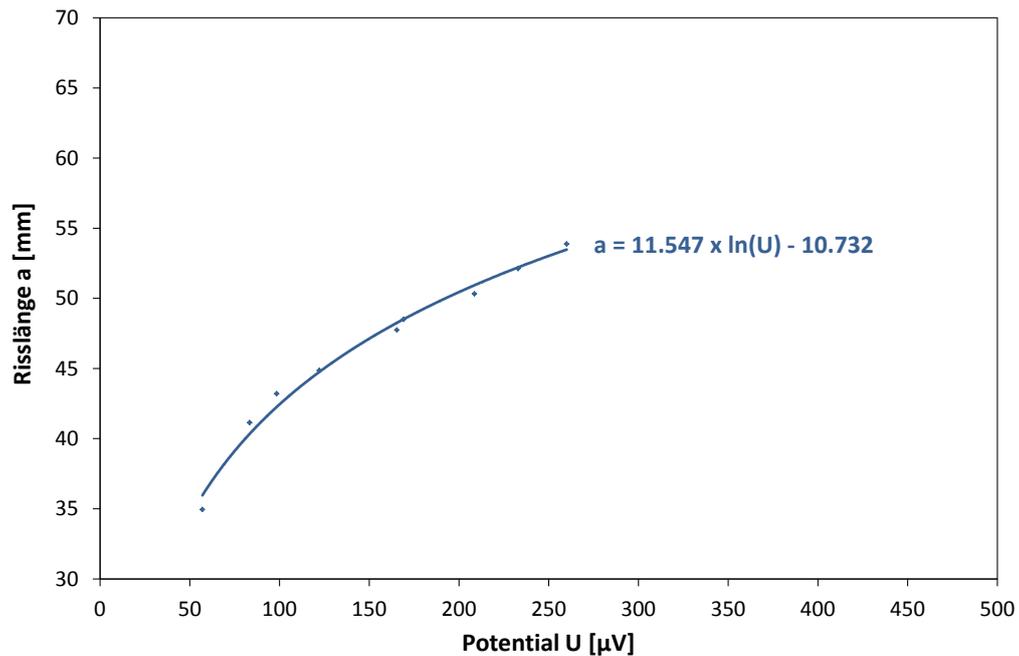


Abbildung 4.6: Kalibrationskurve bei Prüfung nach NACE TM0177-2005 Methode D Standardbedingungen und DCPD-Messungen, Werkstoff: V3-S2 - 0,26C; 0,93Cr; 0,79Mo; ↑V; ↑↑Nb; ↑Ti; ↑B

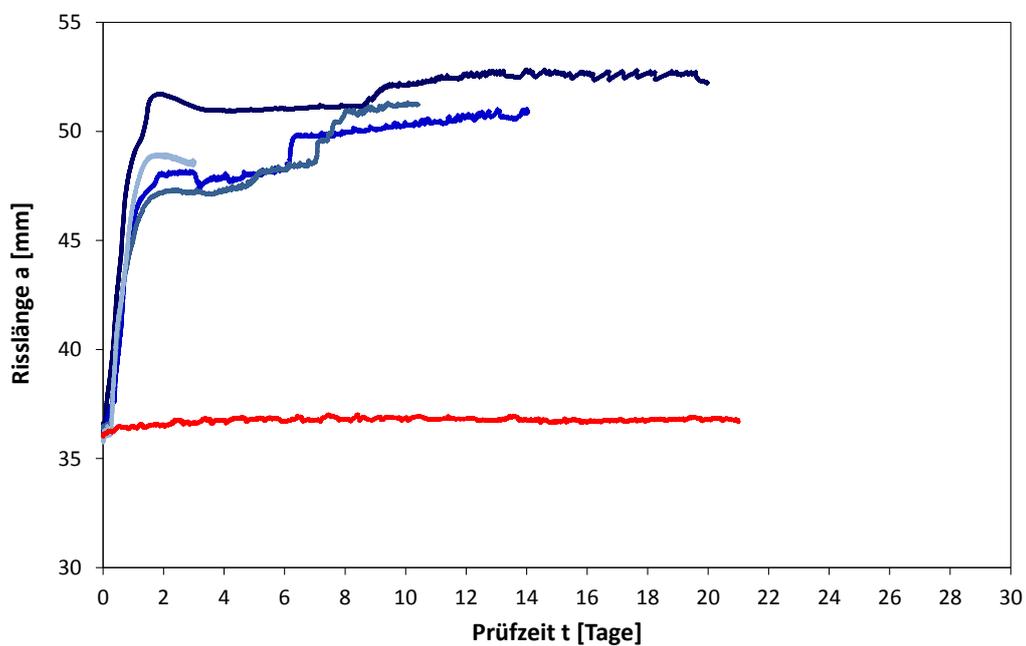


Abbildung 4.7: Berechnete Risslängen als Funktion der Prüfzeit bei Prüfung nach NACE TM0177-2005 Methode D Standardbedingungen, rot: ohne Keil, blau: mit Keil, Werkstoff: V3-S2 - 0,26C; 0,93Cr; 0,79Mo; ↑V; ↑↑Nb; ↑Ti; ↑B

Zusätzlich wurden nach unterschiedlichen Prüfzeiten die auswertbaren  $K_{ISSC}$ -Spannungsintensitätsfaktoren der Proben bestimmt. Die erhaltenen  $K_{ISSC}$ -Werte wurden auf den  $K_{ISSC}$ -Wert nach 14 Tagen Prüfdauer (laut Norm [7, 100]) normiert und als Funktion der Prüfdauer dargestellt (Abbildung 4.8). Eine Prüfdauer von mehr als 10 Tagen führt zu konstantem  $K_{ISSC}$  bei einer Standardabweichung der Werte von  $\pm \sigma = 0,6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ . Diese Standardabweichung wird auch bei der Auswertung mehrerer Proben nach 14-tägiger Prüfdauer in Methode D Standardbedingungen erlangt und liegt somit im normalen Streubereich der Messmethode. Dadurch kann darauf geschlossen werden, dass nach 10 Tagen Prüfdauer kein essentielles Risswachstum mehr stattfindet. Die Tatsache von annähernd gleichen  $K_{ISSC}$ -Werten bei noch geringen Unterschieden der Risslängen lässt sich mit der geringer werdenden Keilentnahmekraft bei größeren Risslängen begründen, welche einen Haupteinflussfaktor auf die  $K_{ISSC}$ -Berechnung darstellt.

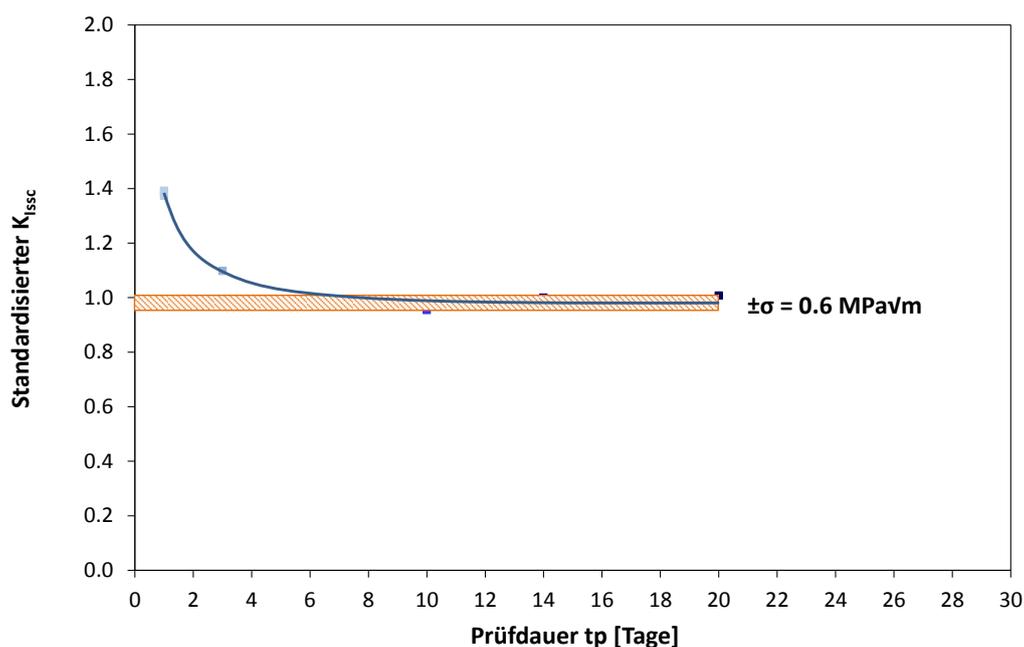


Abbildung 4.8:  $K_{ISSC}$ -Werte normiert auf den nach 14-tägiger Prüfdauer erhaltenen Wert bei Prüfung nach NACE TM0177-2005 Methode D Standardbedingungen,  
Werkstoff: V3-S2 - 0,26C; 0,93Cr; 0,79Mo;  $\uparrow$ V;  $\uparrow\uparrow$ Nb;  $\uparrow$ Ti;  $\uparrow$ B

### 4.1.3 Milde Bedingungen

DCPD-Messungen in Methode D milden Bedingungen wurden wie in den Kapiteln 3.2 und 3.3 erläutert an der C110-Qualität V3-S2 - 0,26C; 0,93Cr; 0,79Mo;  $\uparrow$ V;  $\uparrow\uparrow$ Nb;  $\uparrow$ Ti;  $\uparrow$ B durchgeführt. Zur Ausschließung von medienseitigen Einflüssen auf die DCPD-Messung wurde wiederum eine Probe ohne Keileinbringung und somit ohne aufgebrauchte Spannungsintensität im Kerbgrund untersucht. Die gemessenen Potentiale sind als Funktion der Prüfdauer in Abbildung 4.9 als rote Funktion dargestellt. Es tritt keine Veränderung des Ausgangspotentials während einer Prüfdauer von 17 Tagen auf. Zusätzlich sind in dieser Abbildung aufgezeichnete Potentialverläufe von unter milden Bedingungen und für unterschiedliche Prüfzeiten geprüften Proben dargestellt. Die Armaufweitung betrug stets  $0,90 \pm 0,01$  mm. Bei den belasteten Proben beginnt ein Potentialanstieg innerhalb der ersten beiden Prüftage. Es folgt ein starker Potentialanstieg mit Risswachstum bis zu einer Gesamtprüfdauer von neun Tagen. Anschließend sind geringe Potentialzunahmen bis zum Versuchsende zu beobachten. Fortschreitendes Risswachstum ist in milden Bedingungen für maximal durchgeführte Prüfzeiten von 28 Tagen gegeben.

Die Risslängen nach unterschiedlichen Prüfzeiten wurden nach der Keilentnahme und Auseinanderschlagen der Proben ermittelt.

Repräsentative Bruchflächen nach Prüfung in milden Bedingungen sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Die Bruchflächen sind im Vergleich zu den aggressiveren Standardbedingungen relativ rau. Diese Tatsache ist mit der größeren Armaufweitung und den milderer Prüfbedingungen zu begründen. Zusätzlich ist an den Bruchflächen eine Eisensulfidschicht bis zur Rissfront vorhanden.

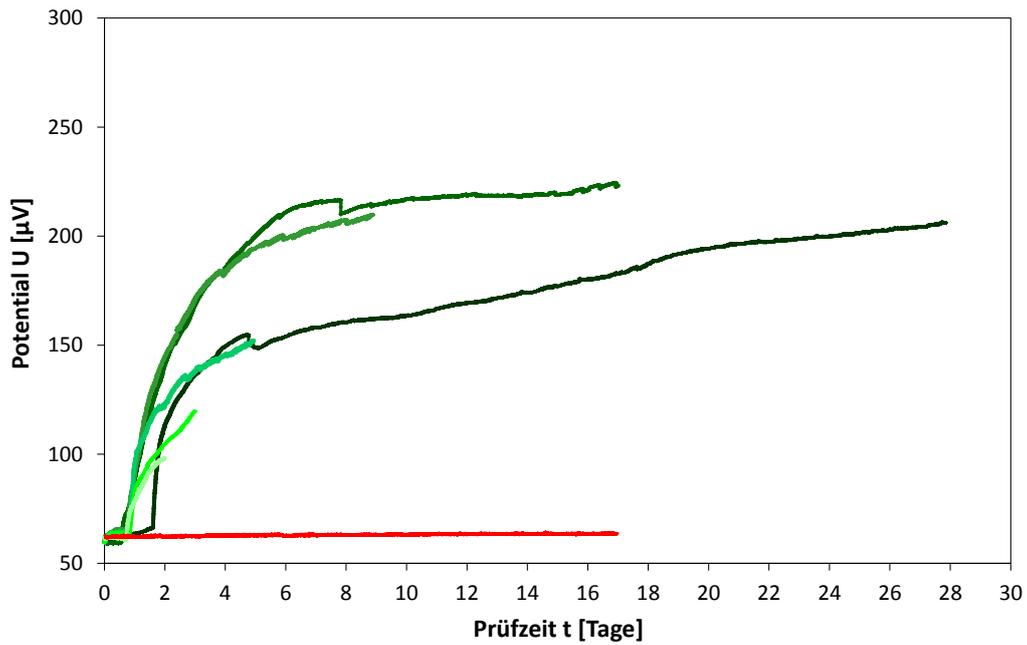


Abbildung 4.9: Potentialverlauf bei DCPD-Messungen als Funktion der Prüfzeit bei Prüfung nach NACE TM0177-2005 Methode D milden Bedingungen, rot: ohne Keil, grün: mit Keil, Werkstoff: V3-S2 - 0,26C; 0,93Cr; 0,79Mo; ↑V; ↑↑Nb; ↑Ti; ↑B

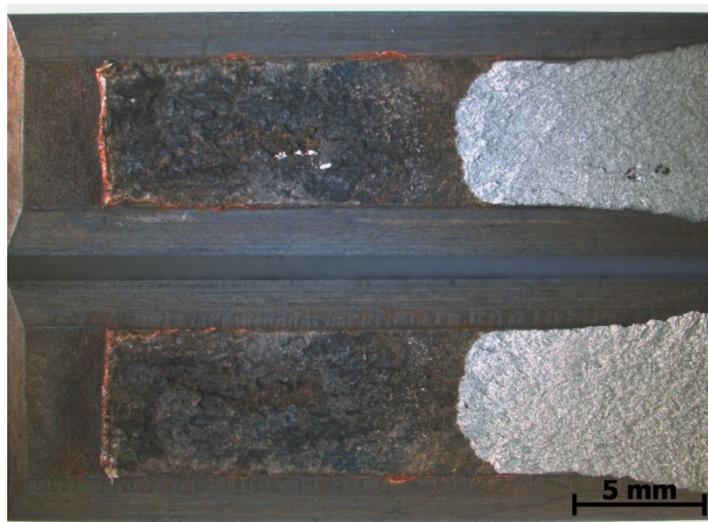


Abbildung 4.10: Repräsentative Bruchflächen nach DCPD-Messungen bei Prüfung nach NACE TM0177-2005 Methode D milden Bedingungen, Werkstoff: V3-S2 - 0,26C; 0,93Cr; 0,79Mo; ↑V; ↑↑Nb; ↑Ti; ↑B

Die erhaltene Kalibrationskurve nach Zuordnung der gemessenen Potentiale und der tatsächlichen Risslängen nach unterschiedlichen Prüfzeiten in milden Bedingungen ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Auch bei dieser Kalibrationskurve sind geringe Abweichungen von der Anfangsrisslänge (34,95 mm) durch die geringe Anzahl an untersuchten Proben bei sehr kurzen Risslängen zu verzeichnen. Dies ist jedoch vernachlässigbar, da Rissfortschritt von mindestens 2,5 mm für gültige Proben auftreten muss.

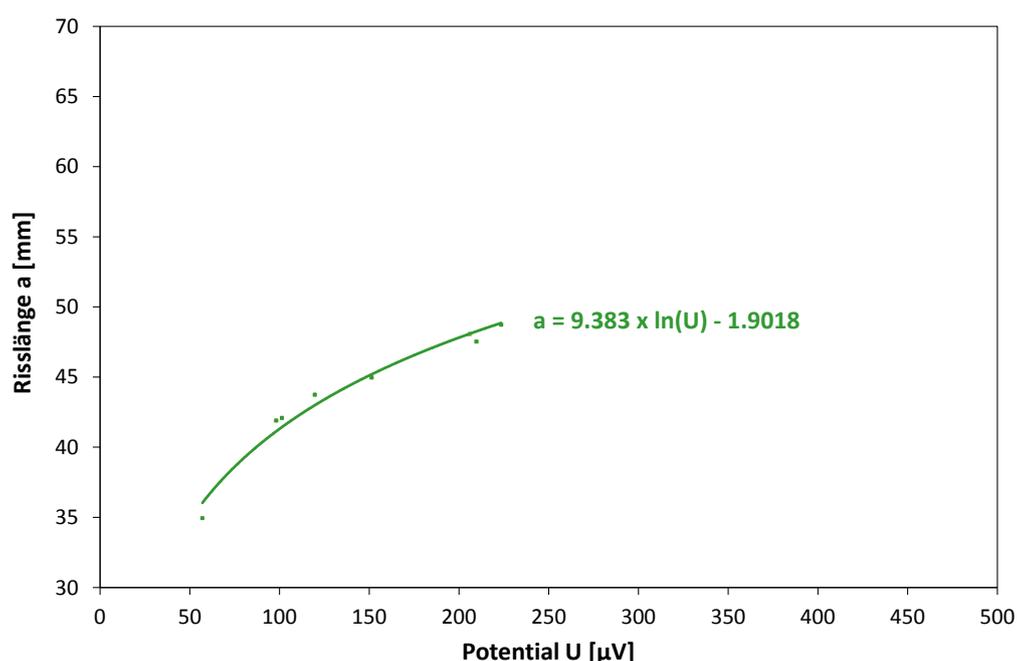


Abbildung 4.11: Kalibrationskurve bei Prüfung nach NACE TM0177-2005 Methode D milden Bedingungen und DCPD-Messungen, Werkstoff: V3-S2 - 0,26C; 0,93Cr; 0,79Mo; ↑V; ↑↑Nb; ↑Ti; ↑B

Die erhaltene Kalibrationsfunktion in milden Bedingungen wurde herangezogen, um die zuvor gemessenen Potentialverläufe in tatsächliche Risslängenänderungen umzurechnen. In Abbildung 4.12 sind die berechneten Risslängen als Funktion der Prüfzeit dargestellt. Nach ca. 10 Tagen sind nur mehr geringe Risslängenänderungen zu erkennen. Ohne Keileinbringung (roter Verlauf) findet kein Risswachstum statt.

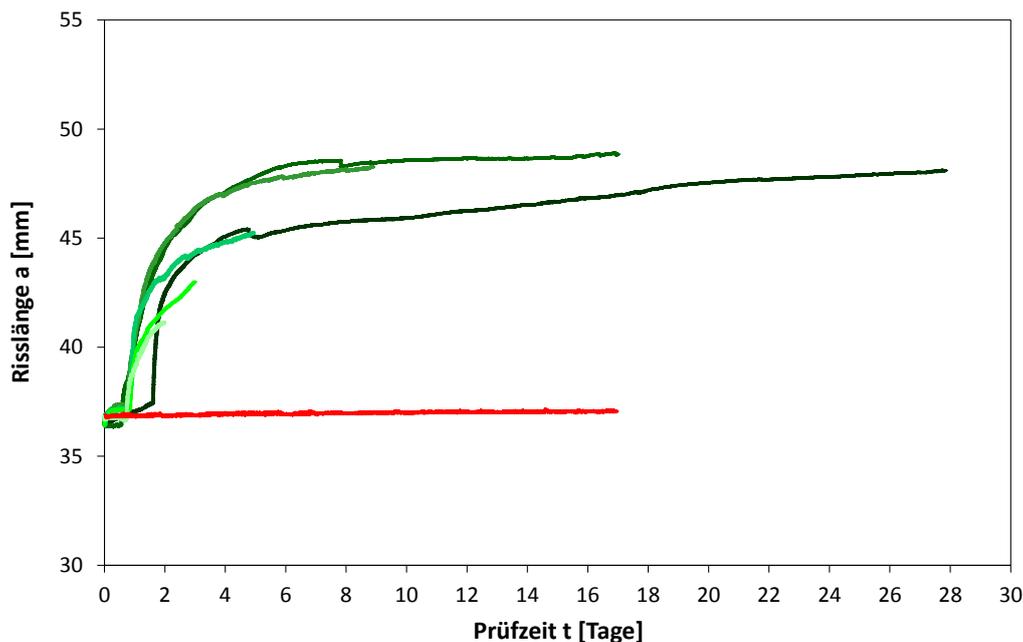


Abbildung 4.12: Berechnete Risslängen als Funktion der Prüfzeit bei Prüfung nach NACE TM0177-2005 Methode D milden Bedingungen, rot: ohne Keil, blau: mit Keil, Werkstoff: V3-S2 - 0,26C; 0,93Cr; 0,79Mo; ↑V; ↑↑Nb; ↑Ti; ↑B

Die  $K_{ISSC}$ -Spannungsintensitätsfaktoren der Proben wurden nach unterschiedlichen Prüfzeiten bestimmt und miteinander verglichen. Die erhaltenen  $K_{ISSC}$ -Werte wurden mit dem  $K_{ISSC}$ -Wert nach 17 Tagen Prüfdauer (vorgeschlagene Prüfdauer in milden Bedingungen) standardisiert und als Funktion der Prüfdauer dargestellt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass eine Prüfdauer von mehr als 9 Tagen zu einer Standardabweichung der Werte von  $\pm \sigma = 1,2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  führt. Diese Standardabweichung entspricht dem Streubereich der  $K_{ISSC}$ -Ergebnisse bei Auswertung mehrerer Proben nach 17-tägiger Prüfdauer bei milden Bedingungen ohne Anwendung der DCPD-Methode. Diese Erkenntnis bedingt den Schluss, dass das auftretende geringe Risswachstum nach 9 bis 10 Tagen keinen essentiellen Einfluss auf den  $K_{ISSC}$ -Wert hat. Auch bei der Ermittlung der Spannungsintensitätsfaktoren in milden Bedingungen wurden geringere Keilentnahmekräfte bei größeren Risslängen erhalten, wobei sich nach einer Prüfdauer von 9 bis 10 Tagen diese beiden Haupteinflussgrößen auf die  $K_{ISSC}$ -Wert-Berechnung ausgleichen und somit  $K_{ISSC}$ -Werte innerhalb des üblichen Streubandes erhalten werden.

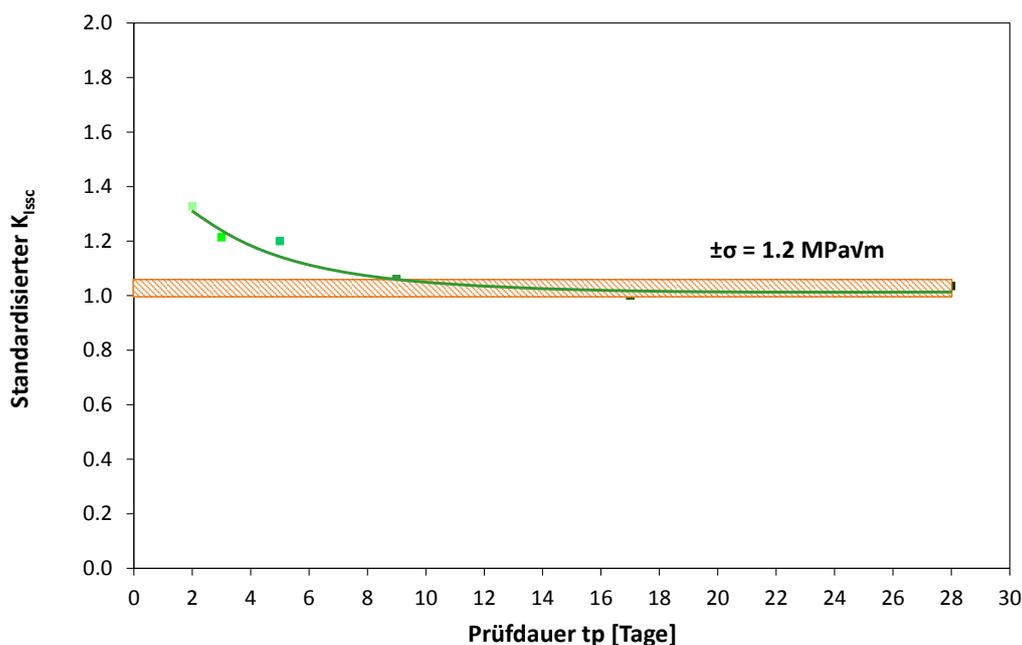


Abbildung 4.13:  $K_{ISSC}$ -Werte normiert auf den nach 17-tägiger Prüfdauer erhaltenen Wert bei Prüfung nach NACE TM0177-2005 Methode D milden Bedingungen,  
Werkstoff: V3-S2 - 0,26C; 0,93Cr; 0,79Mo; ↑V; ↑↑Nb; ↑Ti; ↑B

Um Erkenntnisse bezüglich auftretender Trockenrisse zu erlangen, wurden Rissfortschrittsmessungen nach 14- und 17-tägiger Prüfdauer zum einen an Luft und zum anderen in mit  $N_2$  gespültem Elektrolyten durchgeführt. Die Rissfortschrittsmessung an Luft erfolgte durch Auspumpen des Elektrolyten nach vollendeter Prüfdauer. Die Potentialaufzeichnungen als Funktionen für 14- und 17-tägige Testdauer und die anschließenden Messungen an Luft sind in Abbildung 4.14 dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass die Potentiale und somit die Risslängen nach dem Auspumpvorgang, innerhalb von 6 h an Luft, um ca. 20  $\mu V$  ansteigen und anschließend bis zum Ausbau der Proben konstant sind. Dieser Anstieg ist unabhängig von der Prüfdauer zu beobachten. Durch stereomikroskopische Untersuchung der Bruchflächen können optisch keine Trockenrisse festgestellt werden. Bruchflächen nach Messungen in Luft und anschließender Probenentnahme sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Die gesamte Risslänge ist durch die korrodierte Bruchfläche zu erkennen. Farbliche Unterschiede der Bruchfläche, welche auf Trockenrisse zurückzuführen wären, sind nicht vorhanden.

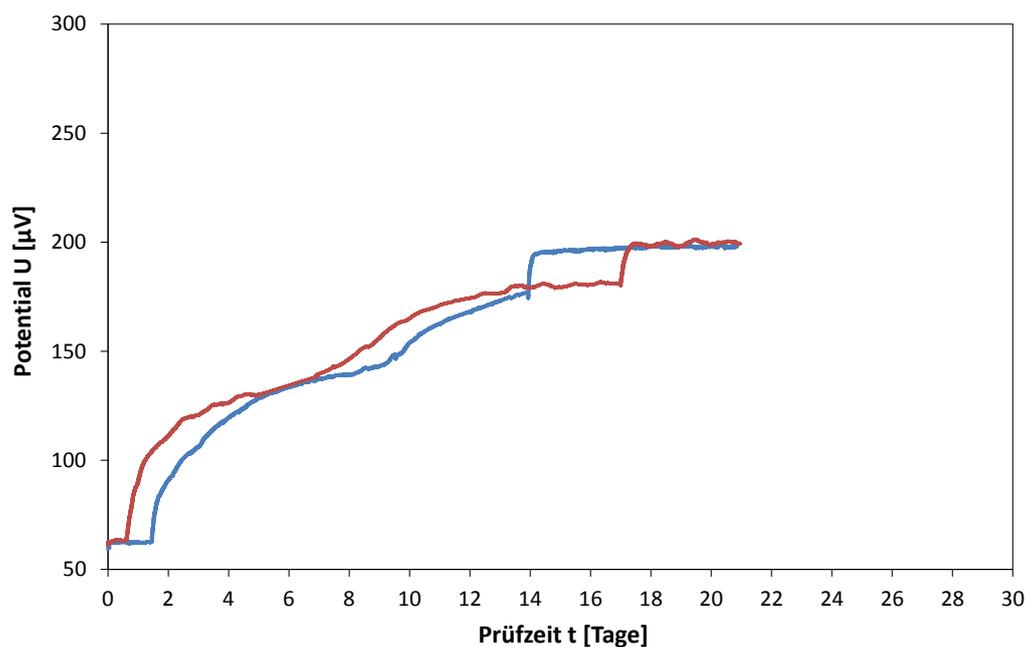


Abbildung 4.14: Potentialverlauf bei DCPD-Messungen als Funktion der Prüfzeit bei Prüfung nach NACE TM0177-2005 Methode D milden Bedingungen und anschließender Messung an Luft, Werkstoff: V3-S3 - 0,26C; 0,93Cr; 0,78Mo; ↑V; ↑↑Nb; ↑Ti; ↑B



Abbildung 4.15: Repräsentative Bruchflächen nach DCPD-Messungen bei Prüfung nach NACE TM0177-2005 Methode D milden Bedingungen und anschließender Messung an Luft, Werkstoff: V3-S3 - 0,26C; 0,93Cr; 0,78Mo; ↑V; ↑↑Nb; ↑Ti; ↑B

Rissmessungen für 14- und 17-tägige Prüfdauer in milden Bedingungen und anschließender Spülung des Elektrolyten mit  $N_2$  sind in Abbildung 4.16 dargestellt. Nach dem Umschalten der Prüfgaszufuhr von 7%  $H_2S$ , Rest  $N_2$  auf  $N_2$  ist ein weiterer Anstieg der Potentiale innerhalb der nächsten drei Prüftage um ca.  $13 \mu V$  zu beobachten. Dieser Anstieg ist wiederum unabhängig von der vorangegangenen Prüfdauer. Anhand optischer Untersuchungen der Bruchflächen sind keine Trockenrisse nach Spülung mit  $N_2$  festzustellen (siehe Abbildung 4.17). Trockenrisse wären farblich von den Rissen zufolge der Methode D Untersuchung und der Restbruchfläche differenzierbar.

Der genaue Grund für den Anstieg der Potentiale bei Messungen an Luft und  $N_2$ -Spülung ist nicht geklärt. Eine Begründung hierfür könnte im Anstieg der Aggressivität an der Risspitze durch vorhandenen Restelektrolyt liegen. Auf diese Weise wäre weiteres Risswachstum zu erklären.

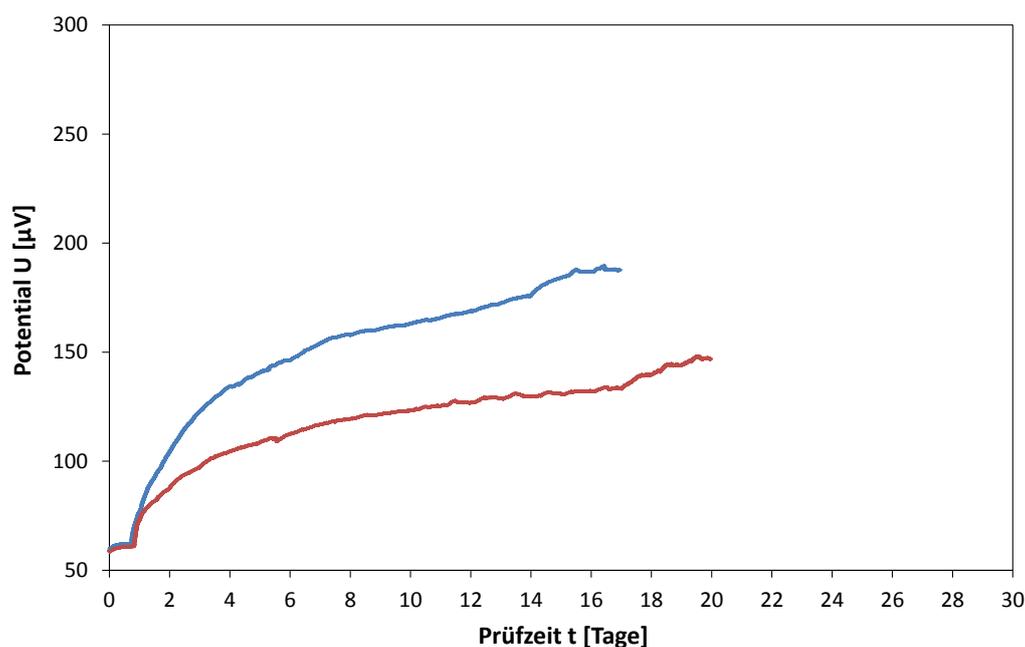


Abbildung 4.16: Potentialverlauf bei DCPD-Messungen als Funktion der Prüfzeit bei Prüfung nach NACE TM0177-2005 Methode D milden Bedingungen und anschließender Messung bei  $N_2$ -Spülung, Werkstoff: V3-S3 - 0,26C; 0,93Cr; 0,78Mo;  $\uparrow V$ ;  $\uparrow\uparrow Nb$ ;  $\uparrow Ti$ ;  $\uparrow B$

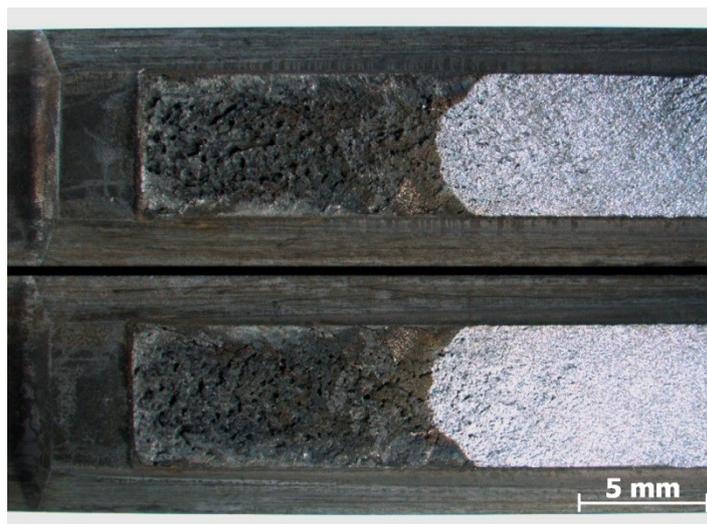


Abbildung 4.17: Repräsentative Bruchflächen nach DCPD-Messungen bei Prüfung nach NACE TM0177-2005 Methode D milden Bedingungen und anschließender Messung bei N<sub>2</sub>-Spülung,  
Werkstoff: V3-S3 - 0,26C; 0,93Cr; 0,78Mo; ↑V; ↑↑Nb; ↑Ti; ↑B

## 4.2 Untersuchungen an hochfesten Materialgüten

### 4.2.1 Methode D Standarduntersuchungen

Von allen labortechnisch und industriell hergestellten Werkstoffen wurden DCB-Proben gefertigt und anschließend Methode D Untersuchungen, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, durchgeführt. Es wurden mindestens zehn Proben von jedem unterschiedlichen Werkstoff getestet und die  $K_{ISSC}$ -Werte bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse für industriell und labortechnisch gefertigte Werkstoffe sind gesondert in Abbildung 4.18 und Abbildung 4.19 gegenübergestellt. Laut API Specification 5CT [5] muss für Sauer gasbeständigkeit von C110-Qualitäten ein  $K_{ISSC}$ -Mittelwert von 24,0 ksi√in bei einer Minimalanzahl von zumindest drei gültigen Proben überschritten werden. Dieser Grenzmittelwert ist in Abbildung 4.18 und Abbildung 4.19 als blau strichlierte Linie dargestellt. Des Weiteren darf keine der gültigen Proben einen  $K_{ISSC}$ -Wert geringer als 21,0 ksi√in aufweisen, um das Sauer gasbeständigkeitskriterium nach API 5CT [5] für C110-Qualitäten zu erfüllen.

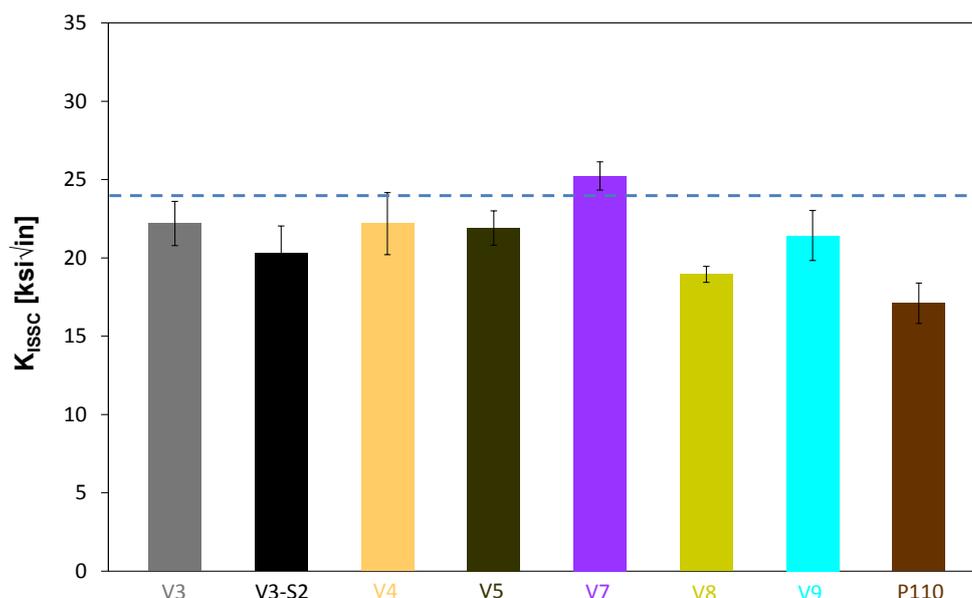


Abbildung 4.18:  $K_{ISSC}$ -Ergebnisse der industriell hergestellten C100 Güten und der P110 Güte

V3 - 0,24C; 0,94Cr; 0,78Mo; ↑V; ↑↑Nb; ↑Ti; ↑B

V3-S2 - 0,26C; 0,93Cr; 0,78Mo; ↑V; ↑↑Nb; ↑Ti; ↑B

V4 - 0,23C; 0,95Cr; 0,77Mo; ↑Nb

V5 - 0,20C; 0,95Cr; 0,79Mo; ↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

V7 - 0,25C; 0,45Cr; 0,77Mo; ↑↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

V8 - 0,26C; 1,03Cr; 0,70Mo; 0,13Ni; 0,32Cu; ↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

V9 - 0,24C; 1,05Cr; 0,69Mo; 0,11Ni; ↑↑Ce; ↑↑La;

↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

P110 - 0,31C; 0,90Cr; 0,44Mo

In Abbildung 4.18 ist zu erkennen, dass die industriell hergestellte C100-Güte V7 - 0,25C; 0,45Cr; 0,77Mo; ↑↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B den geforderten  $K_{ISSC}$ -Mittelwert von 24,0 ksi√in übertrifft (auch die Einzelwerte sind größer 21,0 ksi√in) und somit als sauergasbeständig deklariert werden kann. Die restlichen C100-Qualitäten liegen zwischen  $K_{ISSC}$ -Mittelwerten von 18,95 und 22,20 ksi√in. Die Variante V8 - 0,26C; 1,03Cr; 0,70Mo; 0,13Ni; 0,32Cu; ↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B mit höheren Gehalten an Ni und Cu weist die niedrigsten  $K_{ISSC}$ -Werte auf, wodurch auf eine negative Beeinflussung der Sauergasbeständigkeit durch Kombination dieser beiden Legierungselemente geschlossen werden kann. Die für Vergleichszwecke herangezogenen Proben der

P110-Qualität erreichen einen  $K_{ISSC}$ -Mittelwert von 17,11 ksi $\sqrt{in}$  bei einer mittleren Härte von 31,99 HRC.

In Abbildung 4.19 sind die  $K_{ISSC}$ -Mittelwerte und zugehörige Standardabweichungen der untersuchten C110-Laborschmelzen gegenübergestellt.

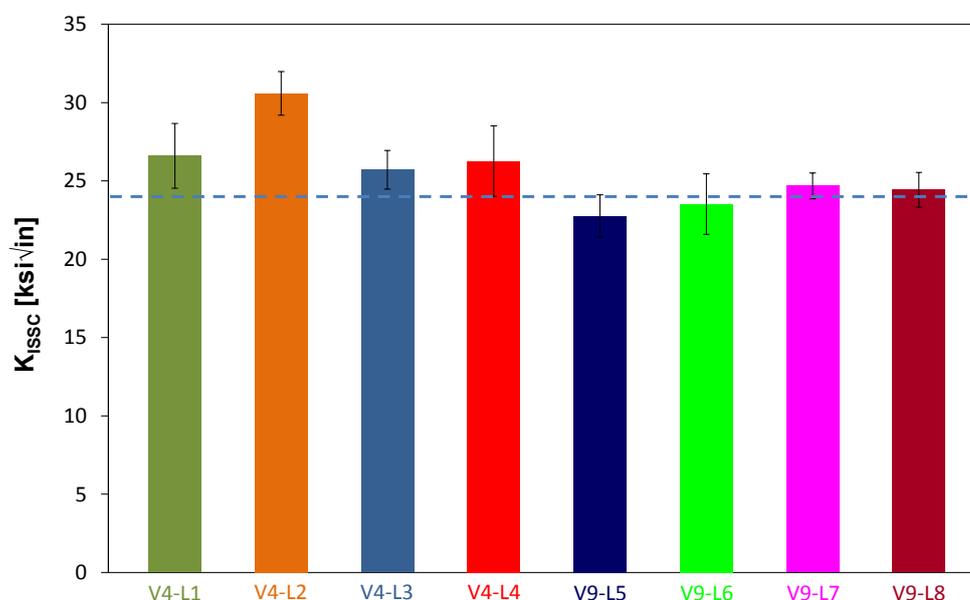


Abbildung 4.19:  $K_{ISSC}$ -Ergebnisse der labortechnisch hergestellten C110 Güten

V4-L1 - 0,23C; 1,00Cr; 0,76Mo;  $\uparrow$ Nb

V4-L2 - 0,22C; 0,49Cr; 0,76Mo;  $\uparrow$ Nb

V4-L3 - 0,22C; 0,98Cr; 0,75Mo; 0,32Cu;  $\uparrow$ Nb

V4-L4 - 0,23C; 0,99Cr; 0,78Mo; 0,66Cu;  $\uparrow$ Nb

V9-L5 - 0,23C; 0,51Cr; 0,79Mo; 0,34Cu;  $\uparrow$ Ce;  $\uparrow$ La;

$\uparrow$ V;  $\uparrow$ Nb;  $\uparrow$ Ti;  $\uparrow$ B

V9-L6 - 0,23C; 0,50Cr; 0,79Mo; 0,34Cu;  $\uparrow$ Ce;  $\uparrow$ La;

$\uparrow$ V;  $\uparrow$ Nb;  $\uparrow$ Ti;  $\uparrow$ B

V9-L7 - 0,24C; 0,51Cr; 0,79Mo; 0,33Cu;  $\uparrow\uparrow$ Ce;  $\uparrow\uparrow$ La;

$\uparrow$ V;  $\uparrow$ Nb;  $\uparrow$ Ti;  $\uparrow$ B

V9-L8 - 0,23C; 0,50Cr; 0,78Mo; 0,34Cu;  $\uparrow\uparrow\uparrow$ Ce;  $\uparrow\uparrow\uparrow$ La;

$\uparrow$ V;  $\uparrow$ Nb;  $\uparrow$ Ti;  $\uparrow$ B

Es ist zu erkennen, dass die Mittelwerte der Laborschmelzen V4-L1 bis V4-L4 deutlich über dem geforderten Mittelwert von 24 ksi $\sqrt{in}$  liegen. Besonders

hervorzuheben ist die Schmelze V4-L2 - 0,22C; 0,49Cr; 0,76Mo; ↑Nb, bei welcher ein Mittelwert von 30,59 ksi $\sqrt{in}$  ermittelt wurde.

Bei den Laborschmelzen mit Zugaben von Seltenen Erden (V9-L5 bis V9-L8) liegen die  $K_{ISSC}$ -Mittelwerte zwischen 22,75 und 24,68 ksi $\sqrt{in}$  und somit deutlich unter den Ergebnissen der V4-Laborschmelzen. Diese Tatsache bedingt den Schluss, dass Seltene Erden keine Verbesserung der Sauer gasbeständigkeit hervorrufen.

Zusätzlich zu den  $K_{ISSC}$ -Werten wurden für alle Werkstoffe sogenannte Compliance-Kurven erstellt um sicherzustellen, dass im korrekten Armaufweitungsbereich geprüft wurde und die Probengeometrien den Anforderungen entsprechen. Als exemplarisches Beispiel ist die Compliance-Kurve für die Laborschmelze V4-L1 - 0,23C; 1,00Cr; 0,76Mo; ↑Nb in Abbildung 4.20 dargestellt. Die beiden flacheren roten Kurven stellen den Bereich optimaler Armaufweitung dar. Die steilere rote Kurve beschreibt den Verlauf für das Einzelwertkriterium, bei welchem keine Probe unter 21 ksi $\sqrt{in}$  liegen darf und rechts von dieser Kurve liegen soll. Die schwarze Kurve stellt das Mittelwertkriterium von 24 ksi $\sqrt{in}$  dar.

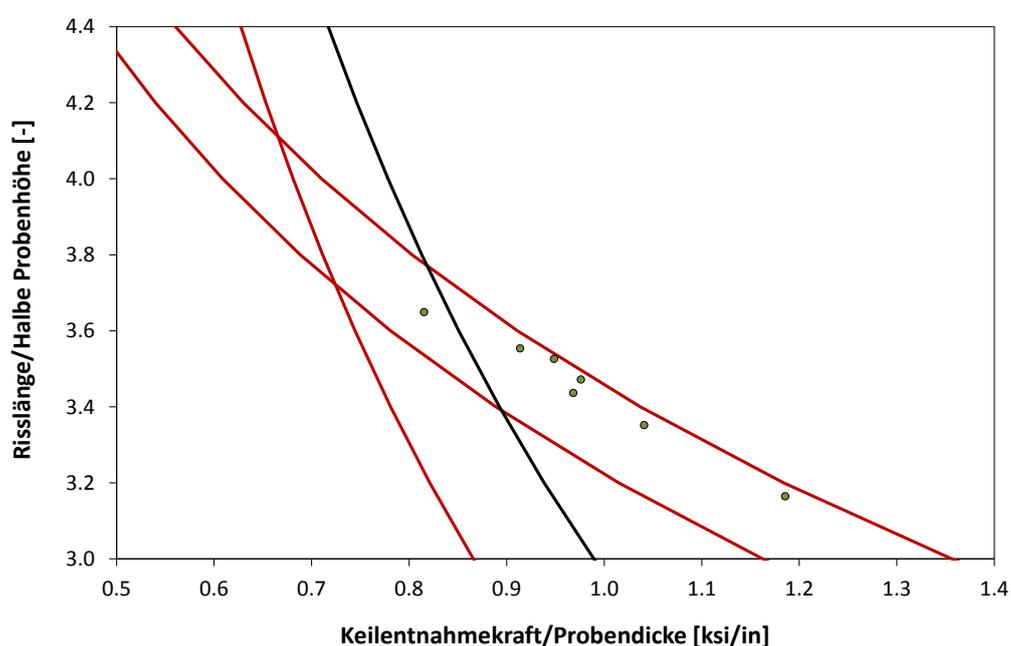


Abbildung 4.20: Exemplarische Compliance-Kurve zur Überprüfung der Probengeometrie und Armaufweitung bei Methode D Standarduntersuchungen an V4-L1 - 0,23C; 1,00Cr; 0,76Mo; ↑Nb

Es zeigt sich in dieser Abbildung, dass alle gültigen DCB-Proben im Toleranzbereich der Armaufweitung geprüft wurden und zusätzlich nur eine Probe das Mittelwertkriterium nicht überschritten hat, jedoch deutlich rechts vom Einzelwertkriterium liegt. Der Werkstoff V4-L1 - 0,23C; 1,00Cr; 0,76Mo; ↑Nb gilt als sauergasbeständig.

Bei allen untersuchten Werkstoffen wurde im Toleranzbereich der Armaufweitung geprüft und abhängig von den erhaltenen Ergebnissen liegen die Werte unterhalb oder oberhalb der Einzelwert- oder Mittelwertkriteriumskurven.

Zusammenfassend sind die  $K_{ISSC}$ -Mittelwerte und Standardabweichungen  $\sigma$  aller Werkstoffe und zugehörige Härtewerte in Tabelle 4.1 gegenübergestellt.

Tabelle 4.1: Gegenüberstellung aller  $K_{ISSC}$ -Mittelwerte und Standardabweichungen  $\sigma$  nach Methode D Standarduntersuchungen mit zugehörigen Härtemittelwerten der unterschiedlichen industriell und labortechnisch gefertigten Werkstoffe

chemische Variation	$K_{ISSC}$ [ksi√in]	$\sigma$ [ksi√in]	Härte [HRC]	$\sigma$ [HRC]
V3 - 0,24C; 0,94Cr; 0,78Mo; ↑V; ↑↑Nb; ↑Ti; ↑B	22,2	1,4	27,8	0,2
V3-S2 - 0,26C; 0,93Cr; 0,78Mo; ↑V; ↑↑Nb; ↑Ti; ↑B	20,3	1,7	27,2	0,3
V4 - 0,23C; 0,95Cr; 0,77Mo; ↑Nb	22,2	2,0	26,0	1,0
V4-L1 - 0,23C; 1,00Cr; 0,76Mo; ↑Nb	26,6	2,1	26,7	0,4
V4-L2 - 0,22C; 0,49Cr; 0,76Mo; ↑Nb	30,6	1,4	27,1	0,5
V4-L3 - 0,22C; 0,98Cr; 0,75Mo; 0,32Cu; ↑Nb	25,7	1,2	26,3	0,4
V4-L4 - 0,23C; 0,99Cr; 0,78Mo; 0,66Cu; ↑Nb	26,3	2,3	26,6	0,2
V5 - 0,20C; 0,95Cr; 0,79Mo; ↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B	21,9	1,1	26,8	0,8
V7 - 0,25C; 0,45Cr; 0,77Mo; ↑↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B	25,2	0,9	25,7	0,3
V8 - 0,26C; 1,03Cr; 0,70Mo; 0,13Ni; 0,32Cu; ↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B	19,0	0,5	27,7	0,3
V9 - 0,24C; 1,05Cr; 0,69Mo; 0,11Ni; ↑↑Ce; ↑↑La; ↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B	21,4	1,6	27,6	0,7
V9-L5 - 0,23C; 0,51Cr; 0,79Mo; 0,34Cu; ↑Ce; ↑La; ↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B	22,8	1,4	27,5	0,4
V9-L6 - 0,23C; 0,50Cr; 0,79Mo; 0,34Cu; ↑Ce; ↑La; ↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B	23,5	1,9	27,6	1,0
V9-L7 - 0,24C; 0,51Cr; 0,79Mo; 0,33Cu; ↑↑Ce; ↑↑La; ↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B	24,7	0,8	26,8	0,5
V9-L8 - 0,23C; 0,50Cr; 0,78Mo; 0,34Cu; ↑↑↑Ce; ↑↑↑La; ↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B	24,4	1,1	26,5	0,7
P110 - 0,31C; 0,90Cr; 0,44Mo	17,1	1,3	32,0	0,1

## 4.2.2 Auslagerung und Wasserstoffanalysen

Von den labortechnisch und ausgewählten industriell hergestellten Werkstoffen wurden quaderförmige Proben gefertigt, bei Standardbedingungen ausgelagert und anschließend Wasserstoffanalysen, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, durchgeführt. Ziel dieser Untersuchungen war es Unterschiede bezüglich der Wasserstoffaufnahme an den unterschiedlichen Werkstoffen aufzuzeigen.

In Abbildung 4.21 und Abbildung 4.22 sind die gemessenen Wasserstoffgehalte als Funktion der Auslagerungszeit unter Standardbedingungen für industriell hergestellte Werkstoffe gegenübergestellt.

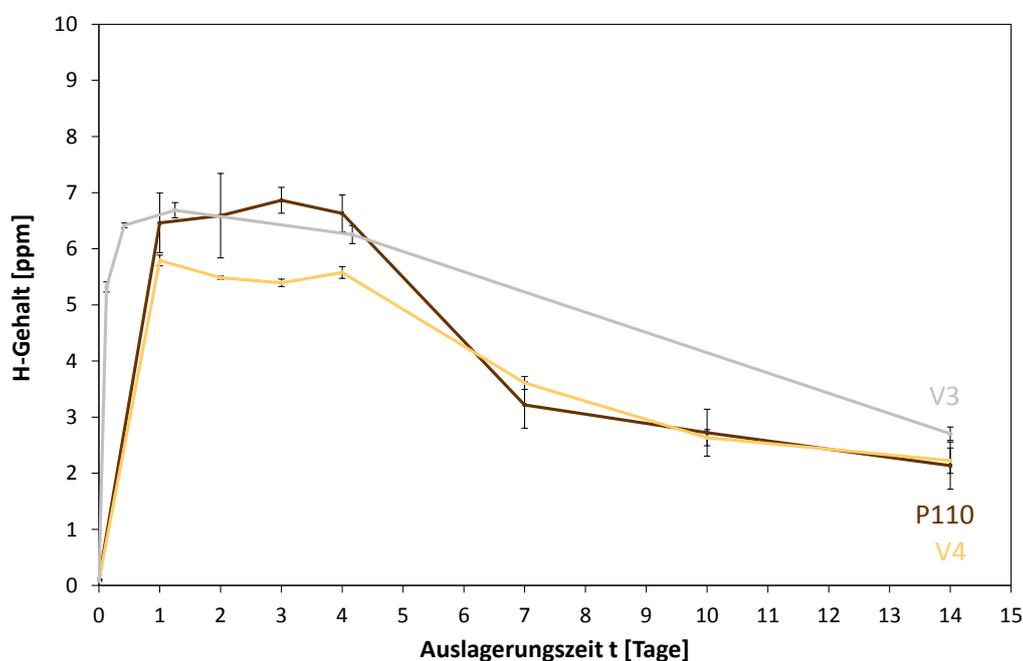


Abbildung 4.21: Wasserstoffgehalt als Funktion der Auslagerungszeit unter Standardbedingungen für 3 industriell hergestellte Güten

V3 - 0,24C; 0,94Cr; 0,78Mo; ↑V; ↑↑Nb; ↑Ti; ↑B

V4 - 0,23C; 0,95Cr; 0,77Mo; ↑Nb

P110 - 0,31C; 0,90Cr; 0,44Mo

Abbildung 4.21 zeigt, dass die untersuchten Werkstoffe im Anlieferungszustand (0 Tage) einen Wasserstoffgehalt von kleiner 0,3 ppm aufweisen. Während des ersten Auslagerungstages sind starke Anstiege der Wasserstoffgehalte durch Einwirkung des H<sub>2</sub>S Gases zu verzeichnen. Gehalte von größer 5 ppm sind zu erkennen, welche bis zu einer Auslagerungszeit von vier Tagen (Plateauwerte) annähernd konstant

vorliegen. Die sogenannten H-Plateauwerte variieren in Abhängigkeit von der untersuchten Werkstoffqualität. Während einer Auslagerungszeit von vier bis sieben Tagen ist eine Abnahme der gemessenen H-Gehalte zu erkennen. Eine weitere Verringerung der H-Gehalte, jedoch in geringerem Ausmaß ist anschließend bis zum Ende der Auslagerung zu beobachten. Der Grund für die Reduktion der H-Gehalte liegt in der Ausbildung von kristallinen Eisensulfidschichten an den Probenoberflächen, welche die H-Aufnahme verringern. Unterschiedliche Prüfzeiten wurden für die Güte V3 - 0,24C; 0,94Cr; 0,78Mo; ↑V; ↑↑Nb; ↑Ti; ↑B gewählt, um den Anstieg des Wasserstoffgehalts zu Beginn der Auslagerung besser darzustellen. Es ist zu erkennen, dass die H-Gehalte innerhalb der ersten Stunden deutlich ansteigen und maximale Gehalte nach zirka einem Tag erreicht werden.

In Abbildung 4.22 sind die Wasserstoffgehaltmessungen der industriell gefertigten Güten V7 bis V9 dargestellt.

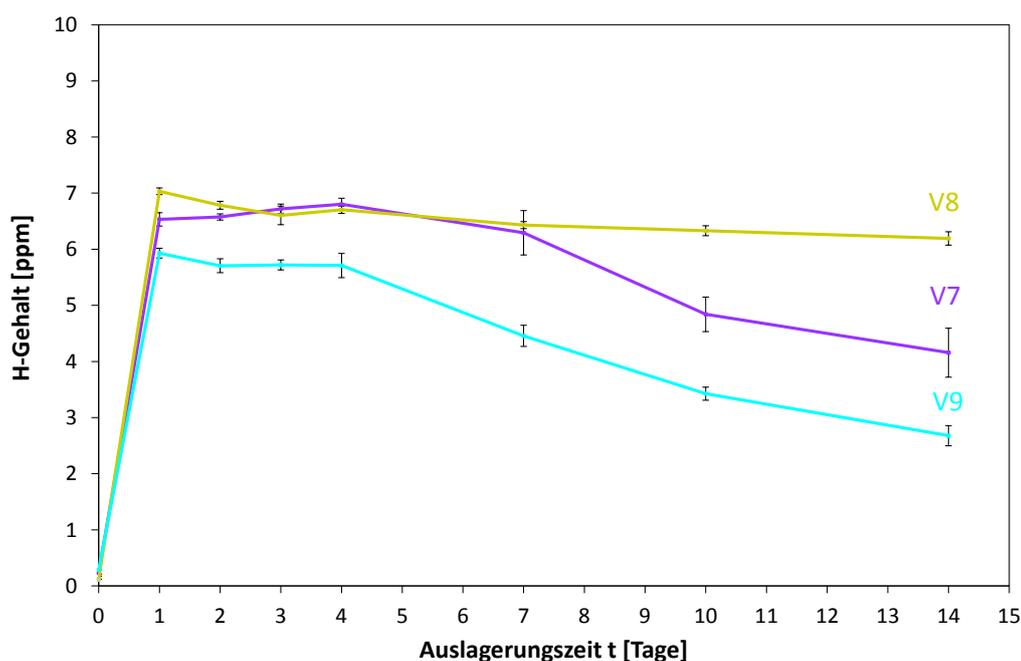


Abbildung 4.22: Wasserstoffgehalt als Funktion der Auslagerungszeit unter Standardbedingungen für 3 industriell hergestellte Güten

V7 - 0,25C; 0,45Cr; 0,77Mo; ↑↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

V8 - 0,26C; 1,03Cr; 0,70Mo; 0,13Ni; 0,32Cu; ↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

V9 - 0,24C; 1,05Cr; 0,69Mo; 0,11Ni; ↑↑Ce; ↑↑La; ↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

Die Wasserstoffgehalte im Anlieferungszustand ohne Auslagerung liegen unter 0,3 ppm. Ein starker Anstieg des gemessenen Wasserstoffgehalts ist bei allen Werkstoffen während des ersten Auslagerungstages gegeben. Der erreichte Gehalt ist wiederum von der Materialqualität abhängig. Unterschiede von zirka 1 ppm sind zu beobachten. Die H-Gehalte sind anschließend bis zu einer Auslagerungsdauer von vier Tagen konstant (Plateauwerte) und fallen bei weiterer Auslagerung für die Güten V7 - 0,25C; 0,45Cr; 0,77Mo; ↑↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B und V9 - 0,24C; 1,05Cr; 0,69Mo; 0,11Ni; ↑↑Ce; ↑↑La; ↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B. Auch bei diesen Werkstoffen wurden kristalline Eisensulfidschichten beobachtet. Bei der V8 - 0,26C; 1,03Cr; 0,70Mo; 0,13Ni; 0,32Cu; ↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B Qualität ist ein weitgehend konstanter H-Gehalt während der gesamten Versuchsdauer zu verzeichnen. Die Ausbildung von kristallinen Eisensulfidschichten an den Probenoberflächen dieser Güte war nicht zu beobachten. Die Bildung kristalliner Sulfidschichten wird durch Zulegieren von Cu verhindert. Es wurden lediglich dünne dunkelbraune, jedoch nicht mittels XRD nachweisbare Schichten erhalten. Diese Tatsache bestätigt die These der schützenden Wirkung vor weiterer Wasserstoffaufnahme durch gebildete kristalline Eisensulfidschichten und somit einer Verringerung der Wasserstoffaufnahme.

Um weitere Erkenntnisse bezüglich des Zusammenhangs zwischen Wasserstoffaufnahme und Sauer gasbeständigkeit zu erlangen, wurden die ermittelten Wasserstoffgehalte (Plateauwerte) über die erhaltenen  $K_{ISSC}$ -Werte aufgetragen. Aus den Rissfortschrittmessungen ist zu erkennen, dass stärkstes Risswachstum innerhalb der ersten Prüftage auftritt. Aus diesem Grund wurden die H-Plateauwerte nach Auslagerungszeiten von ein bis vier Tagen herangezogen, die Mittelwerte gebildet und mit den erhaltenen  $K_{ISSC}$ -Mittelwerten aus den Methode D-Untersuchungen für die unterschiedlichen industriell hergestellten Werkstoffe verknüpft. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.23 dargestellt. Für industriell hergestellte Werkstoffe ist in dieser Abbildung kein Zusammenhang zwischen den Sauer gasbeständigkeitswerten und ermittelten Wasserstoffgehalten zu erkennen.

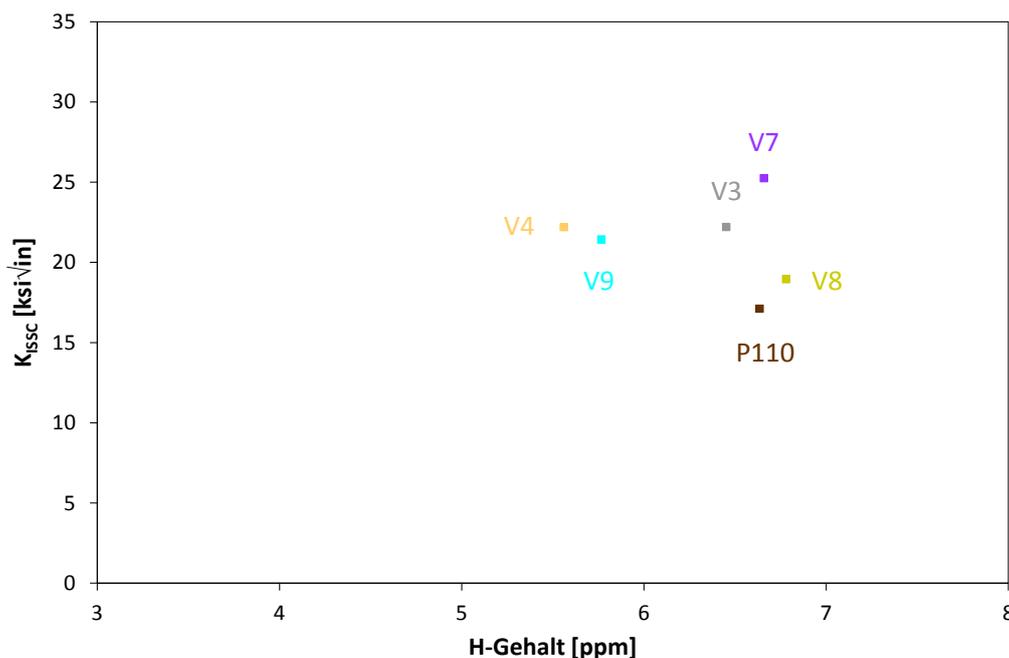


Abbildung 4.23: Gegenüberstellung der  $K_{ISSC}$ -Mittelwerte und gemessener Gesamtwasserstoffgehalte (Mittelwerte der ersten vier Prüftage pro Güte) unter Standardbedingungen für die industriell hergestellten Güten

V3 - 0,24C; 0,94Cr; 0,78Mo; ↑V; ↑↑Nb; ↑Ti; ↑B

V4 - 0,23C; 0,95Cr; 0,77Mo; ↑Nb

P110 - 0,31C; 0,90Cr; 0,44Mo

V7 - 0,25C; 0,45Cr; 0,77Mo; ↑↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

V8 - 0,26C; 1,03Cr; 0,70Mo; 0,13Ni; 0,32Cu; ↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

V9 - 0,24C; 1,05Cr; 0,69Mo; 0,11Ni; ↑↑Ce; ↑↑La;  
↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

In Abbildung 4.24 bis Abbildung 4.26 sind die zu den Abbildung 4.21 bis Abbildung 4.23 korrespondierenden Zusammenhänge für labortechnisch hergestellte Werkstoffe wiedergegeben.

Abbildung 4.24 verdeutlicht die Wasserstoffaufnahme für die Laborschmelzen V4-L1 bis V4-L4. Ein Wasserstoffgehalt im Ausgangszustand von zirka 0,1 ppm ist für alle Güten zu erkennen. Während des ersten Auslagerungstages sind starke Anstiege der Wasserstoffgehalte zu verzeichnen. Gehalte zwischen 4,5 bis 6 ppm treten abhängig von der Materialgüte auf. Diese Werte können bis zu einer Auslagerungszeit von vier Tagen als annähernd konstant betrachtet werden.

Niedrigste Gesamtwasserstoffgehalte wurden für die Güte **V4-L2** - 0,22C; 0,49Cr; 0,76Mo;  $\uparrow$ Nb erhalten. Nach Auslagerungszeiten von vier Tagen ist eine H-Abnahme bis zum Versuchsende bei den Güten **V4-L1** - 0,23C; 1,00Cr; 0,76Mo;  $\uparrow$ Nb und **V4-L2** - 0,22C; 0,49Cr; 0,76Mo;  $\uparrow$ Nb zu beobachten. Ausgebildete kristalline Eisensulfidschichten wurden nach Probenentnahmen (größer sieben Auslagerungstage) an diesen Güten festgestellt. Auch bei diesen Laborschmelzen führen die kristallinen Schichten zu einer Verringerung der Wasserstoffaufnahme. Bei den Güten **V4-L3** - 0,22C; 0,98Cr; 0,75Mo; 0,32Cu;  $\uparrow$ Nb und **V4-L4** - 0,23C; 0,99Cr; 0,78Mo; 0,66Cu;  $\uparrow$ Nb ist ein annähernd konstanter Wasserstoffgehalt während der gesamten Versuchsdauer zu erkennen. Das Zulegieren von Cu bei diesen beiden Laborschmelzen verhindert die Ausbildung der kristallinen Oberflächenschichten und ermöglicht somit eine konstante Wasserstoffaufnahme während der Auslagerungszeit.

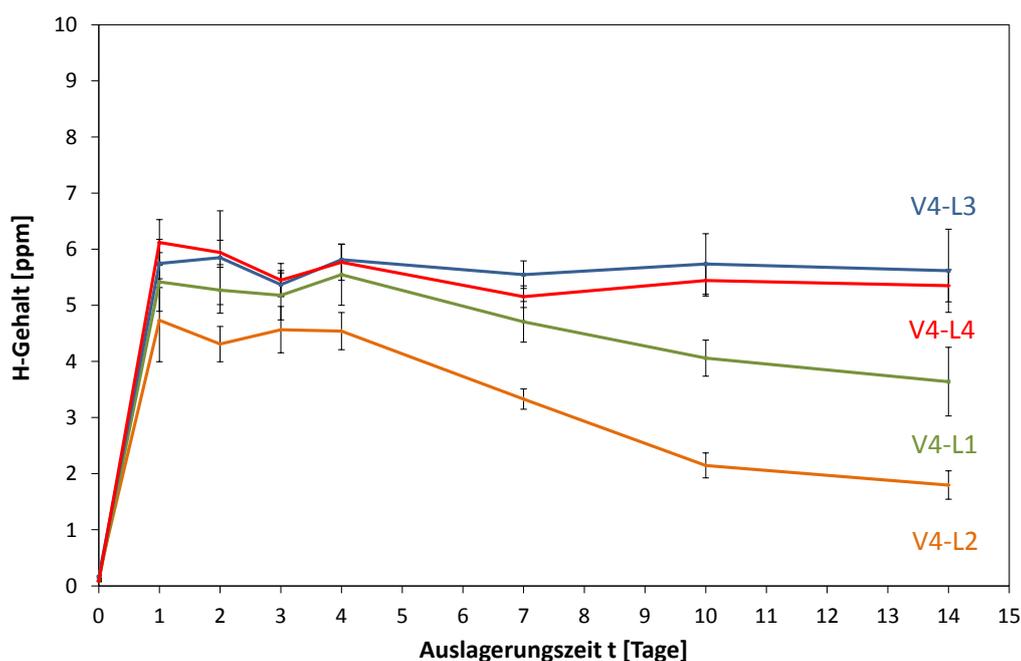


Abbildung 4.24: Wasserstoffgehalt als Funktion der Auslagerungszeit unter Standardbedingungen für 4 labortechnisch hergestellte Güten

**V4-L1** - 0,23C; 1,00Cr; 0,76Mo;  $\uparrow$ Nb

**V4-L2** - 0,22C; 0,49Cr; 0,76Mo;  $\uparrow$ Nb

**V4-L3** - 0,22C; 0,98Cr; 0,75Mo; 0,32Cu;  $\uparrow$ Nb

**V4-L4** - 0,23C; 0,99Cr; 0,78Mo; 0,66Cu;  $\uparrow$ Nb

Abbildung 4.25 zeigt die Wasserstoffaufnahme für die Laborschmelzen V9-L5 bis V9-L8. Ein Wasserstoffgehalt im Ausgangszustand von kleiner 0,3 ppm ist für alle Güten zu erkennen. Innerhalb des ersten Auslagerungstages treten starke Anstiege der Wasserstoffgehalte auf. Gehalte zwischen 5,7 bis 6,7 ppm treten bis zum Versuchsende und anhängig von der Materialgüte auf. Auch bei diesen Laborschmelzen verhindert das zulegierte Cu die Ausbildung der kristallinen, schützenden Eisensulfidschichten, wodurch die konstanten H-Gehalte begründet werden können.

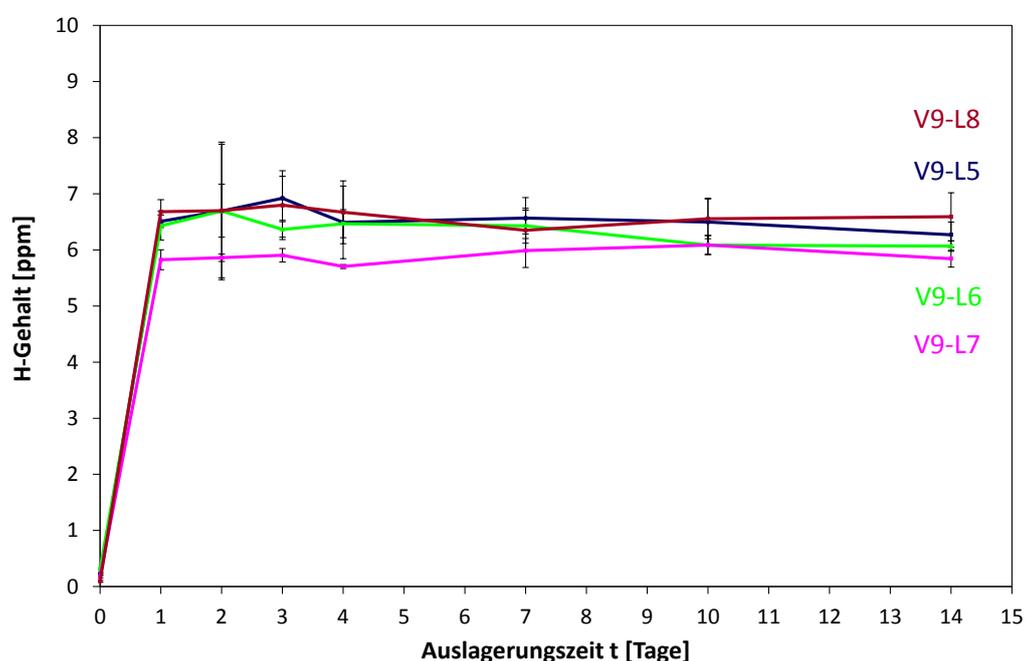


Abbildung 4.25: Wasserstoffgehalt als Funktion der Auslagerungszeit unter Standardbedingungen für 4 labortechnisch hergestellte Güten

V9-L5 - 0,23C; 0,51Cr; 0,79Mo; 0,34Cu; ↑Ce; ↑La;

↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

V9-L6 - 0,23C; 0,50Cr; 0,79Mo; 0,34Cu; ↑Ce; ↑La;

↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

V9-L7 - 0,24C; 0,51Cr; 0,79Mo; 0,33Cu; ↑↑Ce; ↑↑La;

↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

V9-L8 - 0,23C; 0,50Cr; 0,78Mo; 0,34Cu; ↑↑↑Ce; ↑↑↑La;

↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

Auch für die Laborschmelzen wurden die H-Plateauwerte nach Auslagerungszeiten von ein bis vier Tagen herangezogen, die Mittelwerte gebildet und gegen die  $K_{ISSC}$ -Mittelwerte aus Methode D-Untersuchungen aufgetragen (Abbildung 4.26). Mit abnehmendem H-Gehalt steigt der  $K_{ISSC}$ -Wert an.

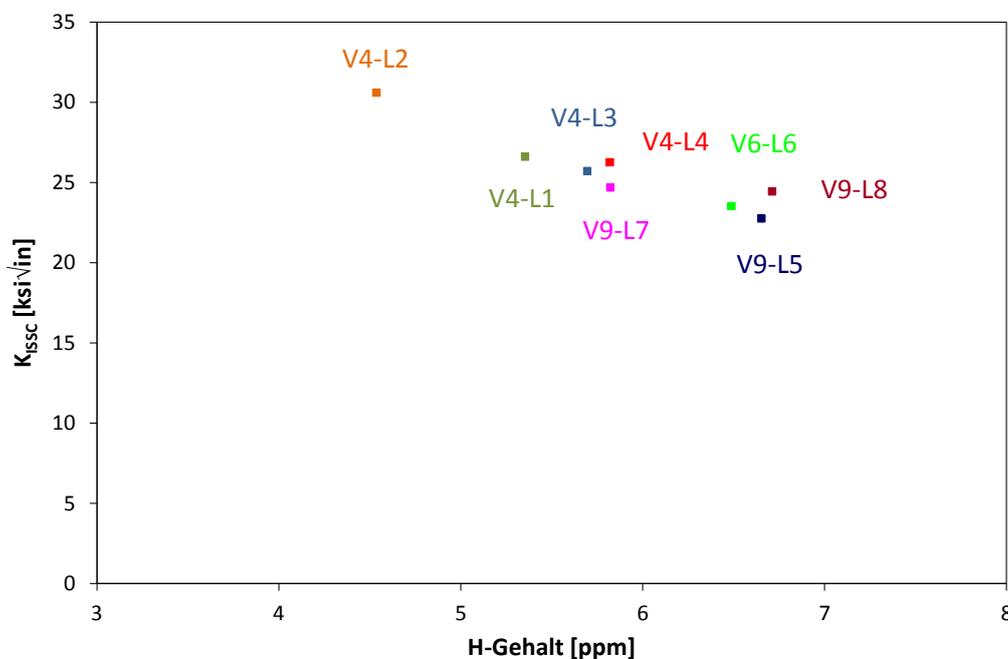


Abbildung 4.26: Gegenüberstellung der  $K_{ISSC}$ -Mittelwerte und gemessener Gesamtwasserstoffgehalte (Mittelwerte der ersten vier Prüftage pro Güte) unter Standardbedingungen für die labortechnisch hergestellten Güten

V4-L1 - 0,23C; 1,00Cr; 0,76Mo; ↑Nb

V4-L2 - 0,22C; 0,49Cr; 0,76Mo; ↑Nb

V4-L3 - 0,22C; 0,98Cr; 0,75Mo; 0,32Cu; ↑Nb

V4-L4 - 0,23C; 0,99Cr; 0,78Mo; 0,66Cu; ↑Nb

V9-L5 - 0,23C; 0,51Cr; 0,79Mo; 0,34Cu; ↑Ce; ↑La;

↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

V9-L6 - 0,23C; 0,50Cr; 0,79Mo; 0,34Cu; ↑Ce; ↑La;

↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

V9-L7 - 0,24C; 0,51Cr; 0,79Mo; 0,33Cu; ↑↑Ce; ↑↑La;

↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

V9-L8 - 0,23C; 0,50Cr; 0,78Mo; 0,34Cu; ↑↑↑Ce; ↑↑↑La;

↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

### 4.2.3 Oberflächenschichtausbildung

Auslagerungsuntersuchungen unter Methode D Standardbedingungen und anschließende Wasserstoffanalysen ergaben einen Abfall der H-Gehalte nach einer Auslagerungsdauer der Proben von zirka vier Tagen. Dieser Abfall konnte sowohl an industriell als auch an labortechnisch hergestellten kupferfreien Güten festgestellt werden. Bei diesen Güten wurden kristalline Oberflächenschichten an den Proben beobachtet und dadurch auf eine Hemmung der Wasserstoffaufnahme durch diese Schichten geschlossen. Bei kupferlegierten Güten konnten lediglich dünne dunkelbraune Oberflächenschichten ermittelt werden. Es wurden zwei repräsentative Güten ausgewählt und die unterschiedlichen Schichten mittels Rasterelektronenmikroskop, EDX-Analyse und XRD-Analyse untersucht.

Die kristallinen, dicken Oberflächenschichten an V4 - 0,23C; 0,95Cr; 0,77Mo;  $\uparrow$ Nb und die braunen, sehr dünnen nicht kristallinen Oberflächenschichten an V4-L4 - 0,23C; 0,99Cr; 0,78Mo; 0,66Cu;  $\uparrow$ Nb wurden für die Untersuchungen herangezogen. In Abbildung 4.27 ist die REM-Aufnahme und EDX-Analysen einer kristallinen Oberflächenschicht an V4 - 0,23C; 0,95Cr; 0,77Mo;  $\uparrow$ Nb dargestellt.

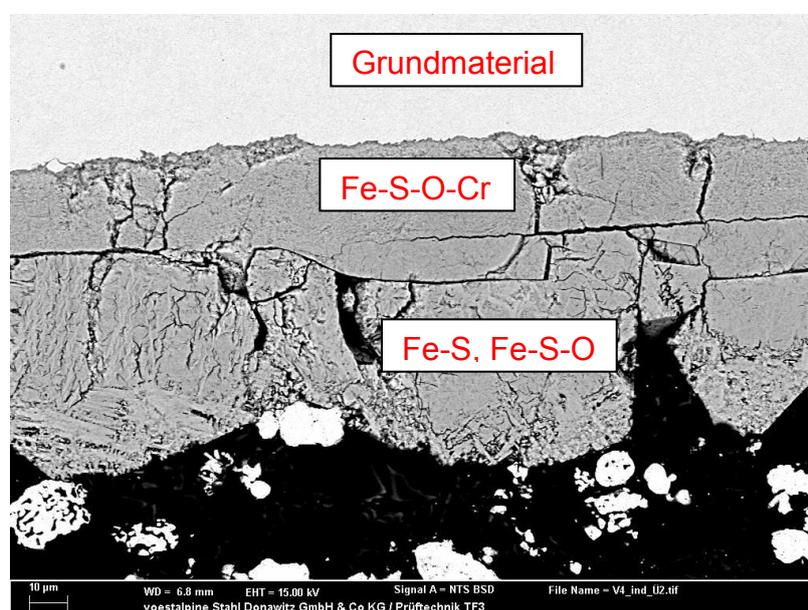


Abbildung 4.27: REM-Aufnahme und EDX-Analysen einer kristallinen Oberflächenschicht an V4 - 0,23C; 0,95Cr; 0,77Mo;  $\uparrow$ Nb nach durchgeführter Auslagerung unter Methode D Standardbedingungen

Auf Grund des optischen Erscheinungsbildes ist zu erkennen, dass zwei unterschiedliche Schichten an der Oberfläche entstehen. Direkt an der Grundmaterialoberfläche der Probe konnte mittels EDX-Analyse Fe, S, O und Cr nachgewiesen werden. Die Dicke dieser Schicht liegt zwischen 20 und 30  $\mu\text{m}$ . Als äußere Schicht konnte eine Verbindung aus Fe-S (hellgrau) und Fe-S-O (dunkelgrau) bestimmt werden. Die Dicke dieser Schicht liegt zwischen 30 und 50  $\mu\text{m}$ .

Zusätzlich wurden XRD-Untersuchungen an diesen kristallinen Schichten durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 4.28 dargestellt. Es konnte tetragonaler Mackinawite festgestellt werden.

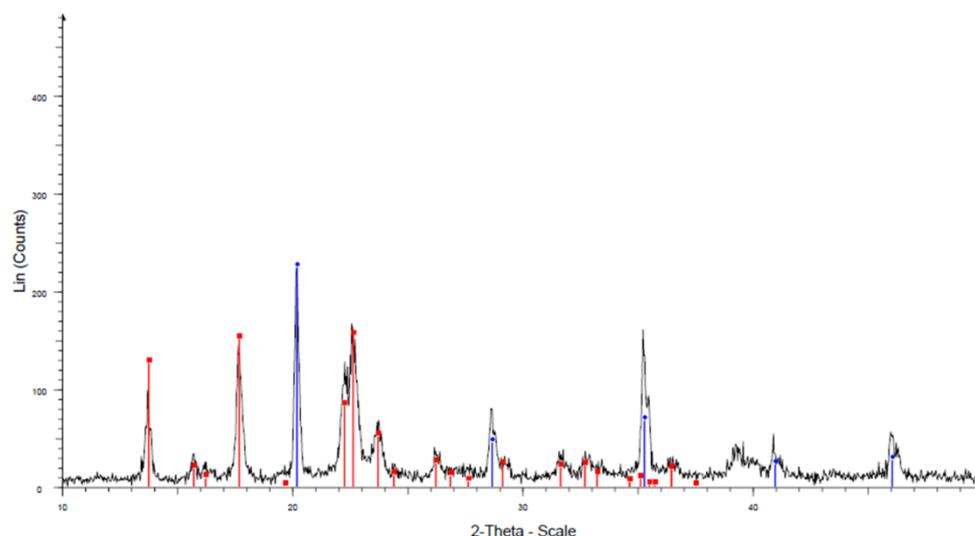


Abbildung 4.28: XRD-Analyse einer kristallinen Oberflächenschicht an **V4** - 0,23C; 0,95Cr; 0,77Mo;  $\uparrow$ Nb nach durchgeführter Auslagerung unter Methode D Standardbedingungen (blaue Peaks = krz Fe; rote Peaks = tetragonaler Mackinawite)

In Abbildung 4.29 ist die Probenoberfläche an der labortechnisch hergestellten Qualität **V4-L4** - 0,23C; 0,99Cr; 0,78Mo; 0,66Cu;  $\uparrow$ Nb dargestellt. Die braune, nicht kristalline Oberflächenschicht ist nicht zu erkennen und somit mittels Rasterelektronenmikroskop nicht nachweisbar. Das Fehlen der kristallinen Oberflächenschicht kann an allen mit Cu-legierten Sauer gasqualitäten beobachtet werden. Des Weiteren wurde versucht die braunen dünnen Oberflächenschichten mittels XRD zu analysieren (siehe Abbildung 4.30). Auch durch XRD-Analyse

konnten die Schichten nicht bestimmt werden. Es konnte nur der Fe-Peak des Grundmaterials ermittelt werden.

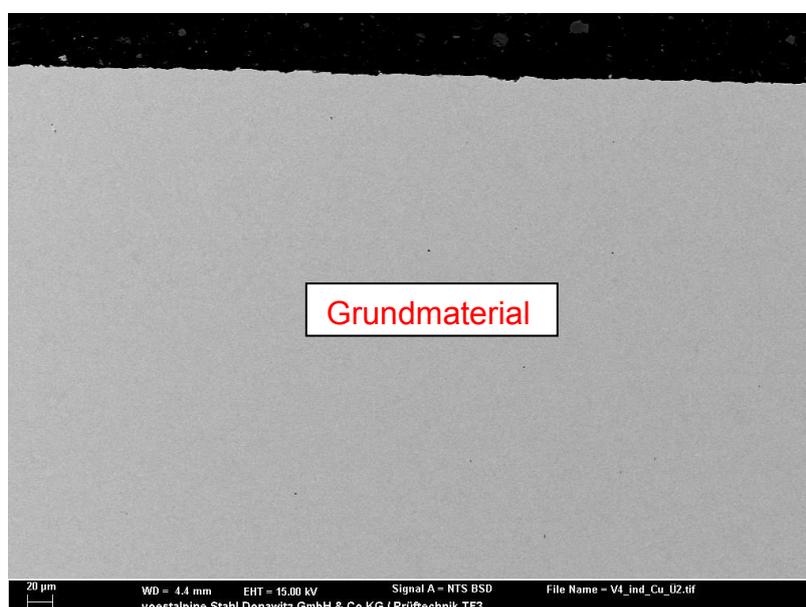


Abbildung 4.29: REM-Aufnahme einer braunen, sehr dünnen nicht kristallinen Oberflächenschicht an V4-L4 - 0,23C; 0,99Cr; 0,78Mo; 0,66Cu; ↑Nb nach durchgeführter Auslagerung unter Methode D Standardbedingungen

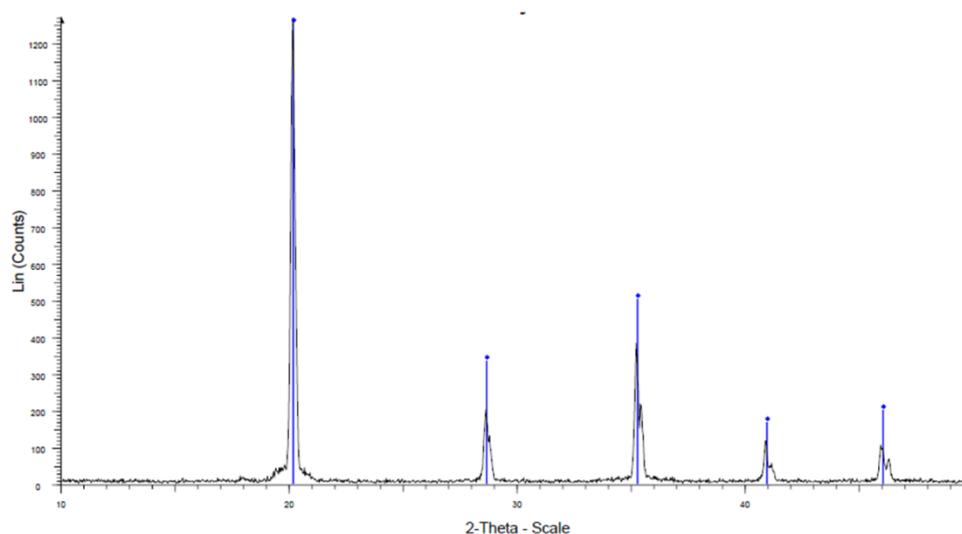


Abbildung 4.30: XRD-Analyse einer braunen, sehr dünnen nicht kristallinen Oberflächenschicht an V4-L4 - 0,23C; 0,99Cr; 0,78Mo; 0,66Cu; ↑Nb nach durchgeführter Auslagerung unter Methode D Standardbedingungen (blaue Peaks = krz Fe)

#### 4.2.4 Stereo- und lichtmikroskopische Untersuchungen

Bei weiterführenden Untersuchungen wurde spezielles Augenmerk auf die industriell gefertigten C110-Qualitäten **V7** - 0,25C; 0,45Cr; 0,77Mo;  $\uparrow\uparrow\uparrow\text{V}$ ;  $\uparrow\text{Nb}$ ;  $\uparrow\text{Ti}$ ;  $\uparrow\text{B}$  (sehr gute Methode D Resultate) und **V4** - 0,23C; 0,95Cr; 0,77Mo;  $\uparrow\text{Nb}$  (mittlere Resultate) und die P110-Qualität **P110** - 0,31C; 0,90Cr; 0,44Mo (schlechteste Resultate) gelegt. Zusätzlich wurde die C110-Laborschmelze **V4-L2** - 0,22C; 0,49Cr; 0,76Mo;  $\uparrow\text{Nb}$  auf Grund der hervorragenden Ergebnisse untersucht. Bruchflächenuntersuchungen mittels Stereomikroskop sind in Abbildung 4.31 und Abbildung 4.32 in zunehmenden Vergrößerungen gegenübergestellt.

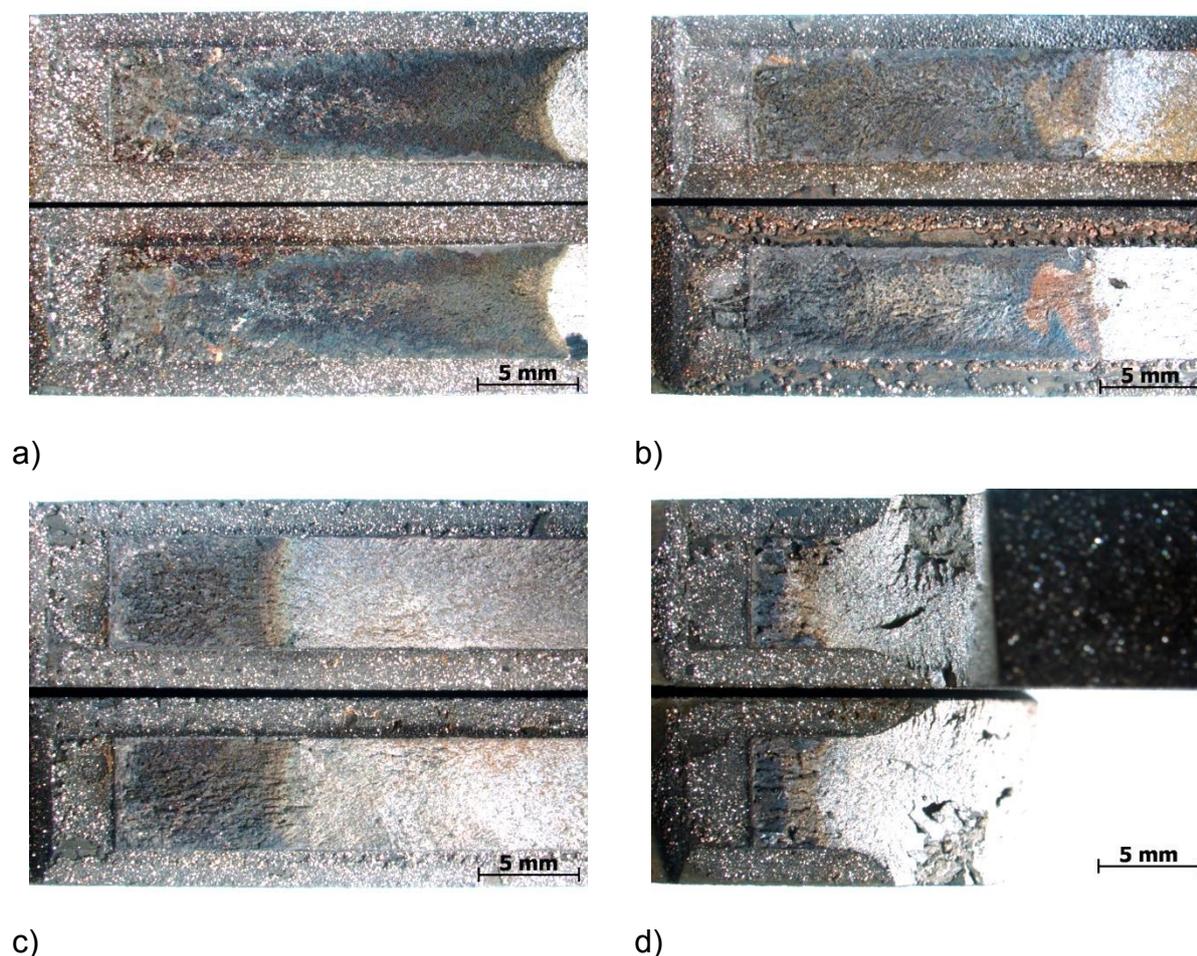


Abbildung 4.31: Bruchflächen der nach Methode D bei Standardbedingungen geprüften folgenden Schmelzen:

- a) **P110** - 0,31C; 0,90Cr; 0,44Mo
- b) **V4** - 0,23C; 0,95Cr; 0,77Mo;  $\uparrow\text{Nb}$
- c) **V7** - 0,25C; 0,45Cr; 0,77Mo;  $\uparrow\uparrow\uparrow\text{V}$ ;  $\uparrow\text{Nb}$ ;  $\uparrow\text{Ti}$ ;  $\uparrow\text{B}$
- d) **V4-L2** - 0,22C; 0,49Cr; 0,76Mo;  $\uparrow\text{Nb}$

An den Bruchflächen ist in Abbildung 4.31 eine Abnahme der entstandenen Risslänge von a) nach d) zu erkennen. Diese Tatsache ist gleichbedeutend mit steigenden  $K_{ISSC}$ -Werten.

In Abbildung 4.32 sind die gleichen Bruchflächen bei höheren Vergrößerungen gegenübergestellt. Eine Zunahme der Rauigkeiten der Bruchflächen von a) nach d) und somit wiederum mit steigenden  $K_{ISSC}$ -Werten ist zu beobachten. Rauere Bruchflächen führen zu höherer Sauer gasbeständigkeit.

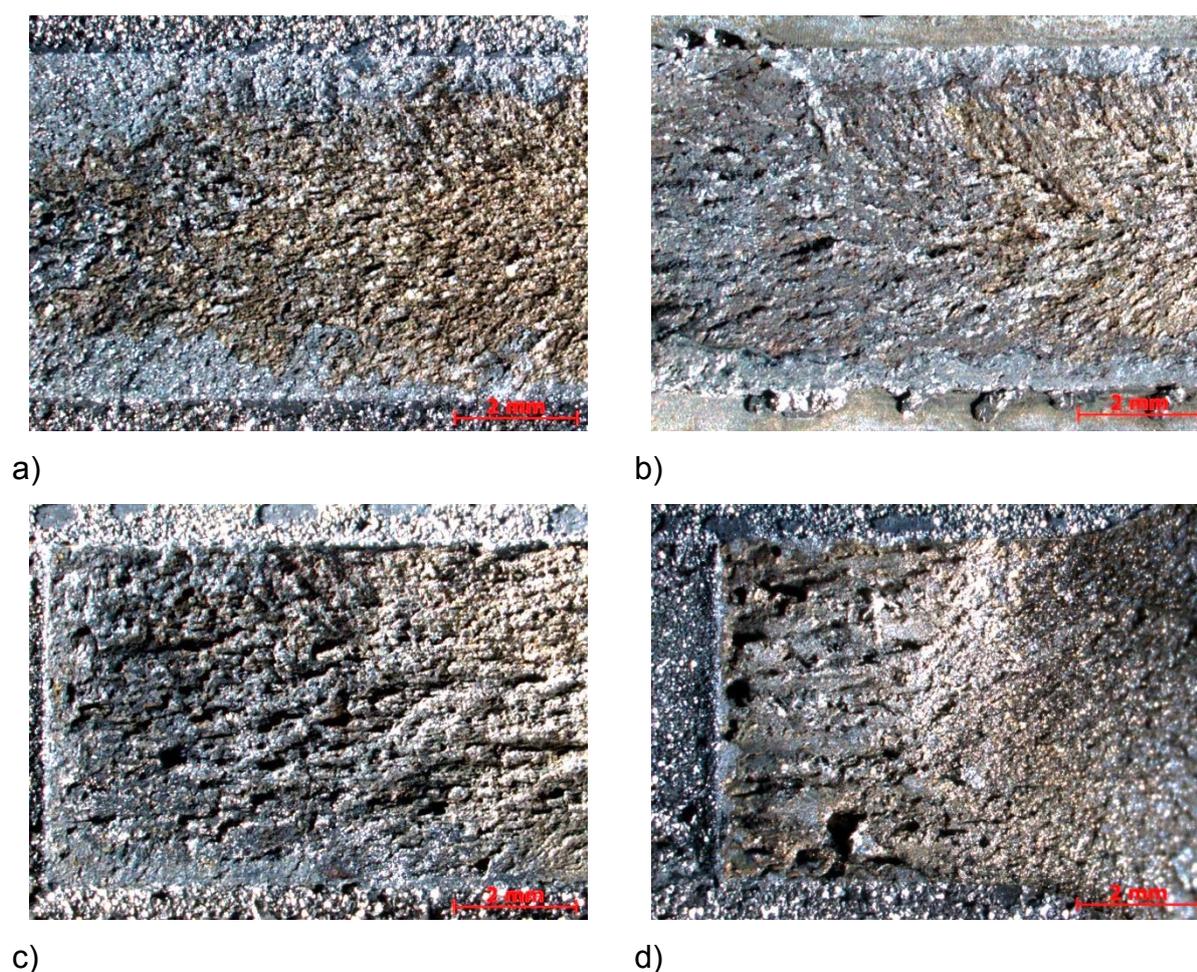


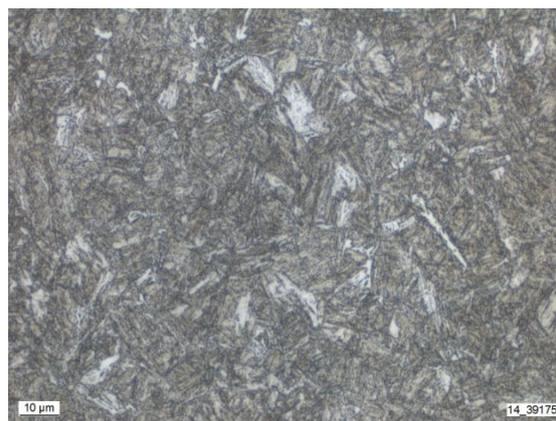
Abbildung 4.32: Bruchflächen der nach Methode D bei Standardbedingungen geprüften folgenden Schmelzen:

- a) P110 - 0,31C; 0,90Cr; 0,44Mo
- b) V4 - 0,23C; 0,95Cr; 0,77Mo; ↑Nb
- c) V7 - 0,25C; 0,45Cr; 0,77Mo; ↑↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B
- d) V4-L2 - 0,22C; 0,49Cr; 0,76Mo; ↑Nb

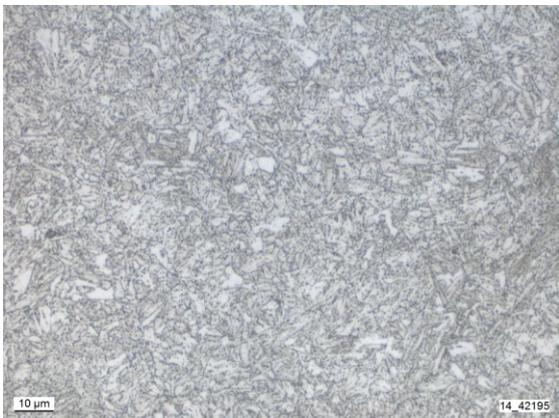
Lichtmikroskopische Gefügeuntersuchungen derselben Proben bei 1000-facher Vergrößerung sind in Abbildung 4.33 dargestellt. Es liegt bei allen Werkstoffen ein angelassenes, martensitisches Gefüge vor. Eine Abnahme der Nadeligkeit der Gefügestrukturen ist von a) nach d) zu beobachten. Vermehrte plattenförmige Strukturen treten speziell bei **V4-L2** - 0,22C; 0,49Cr; 0,76Mo; ↑Nb auf. Diese Ergebnisse bedingen den Schluss, dass plattenförmige Gefüge mit geringerer Ausprägung der typischen Martensitnadeln zu höheren  $K_{ISSC}$ -Werten führen.



a)



b)



c)



d)

Abbildung 4.33: Gefüge der folgenden Schmelzen:

a) **P110** - 0,31C; 0,90Cr; 0,44Mo

b) **V4** - 0,23C; 0,95Cr; 0,77Mo; ↑Nb

c) **V7** - 0,25C; 0,45Cr; 0,77Mo; ↑↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

d) **V4-L2** - 0,22C; 0,49Cr; 0,76Mo; ↑Nb

## 4.2.5 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Die Oberflächen der ausgewählten Werkstoffe (P110, V4, V7 und V4-L2) wurden an metallografischen Schlifflinien im REM durch Ionenstrahlen (FIB) und Elektronenstrahlen (SEM BSD) untersucht. Es sind stets repräsentative Oberflächenstellen wiedergegeben.

FIB-Untersuchungen der Oberflächen sind in Abbildung 4.34 und Abbildung 4.35 in zunehmenden Vergrößerungen dargestellt.

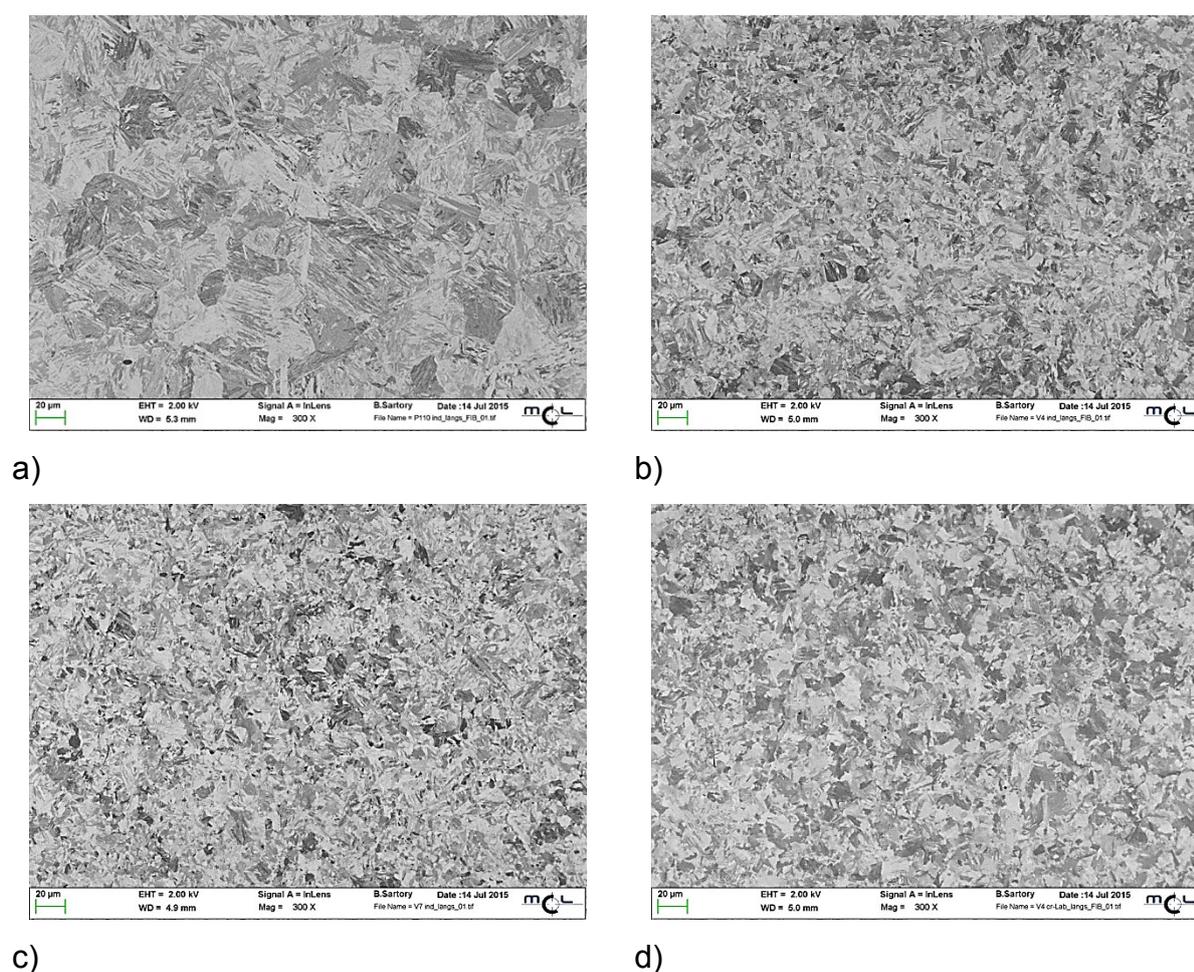
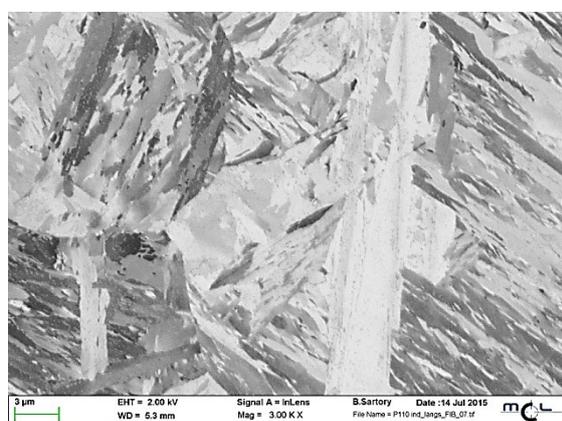


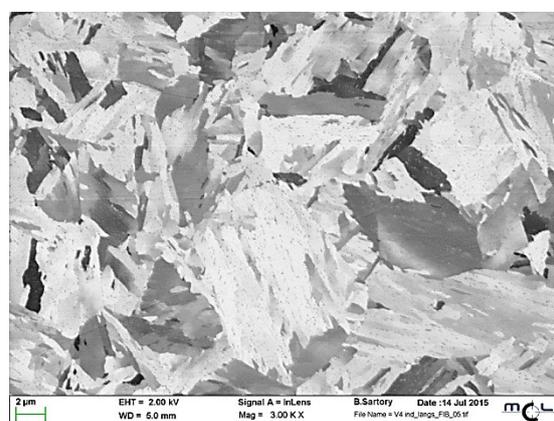
Abbildung 4.34: Oberflächenuntersuchungen mittels FIB an:

- a) **P110** - 0,31C; 0,90Cr; 0,44Mo
- b) **V4** - 0,23C; 0,95Cr; 0,77Mo; ↑Nb
- c) **V7** - 0,25C; 0,45Cr; 0,77Mo; ↑↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B
- d) **V4-L2** - 0,22C; 0,49Cr; 0,76Mo; ↑Nb

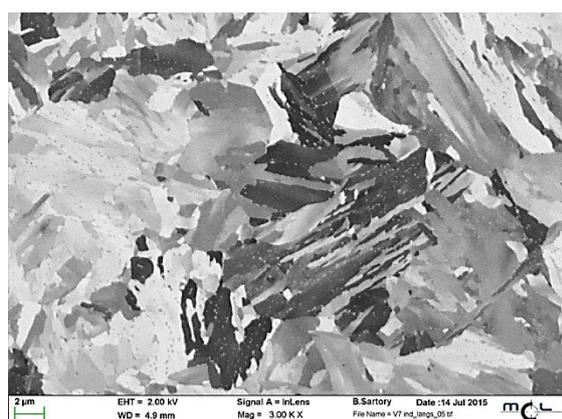
Anhand der Übersichtsaufnahmen in Abbildung 4.34 ist zu erkennen, dass die Austenitkorngröße der P110-Qualität deutlich größer ist als jene der restlichen C110-Qualitäten. Weitere Unterscheidungen zwischen den C110-Qualitäten sind bei diesen Vergrößerungen nicht möglich.



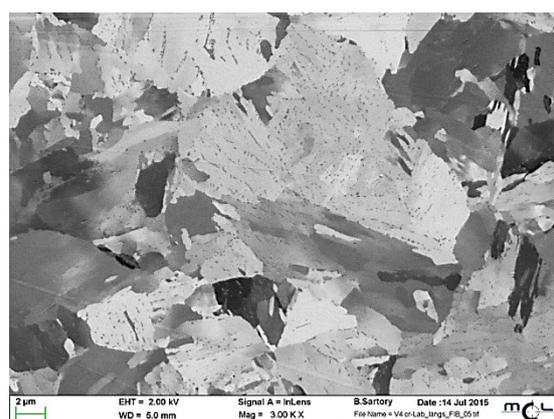
a)



b)



c)



d)

Abbildung 4.35: Oberflächenuntersuchungen mittels FIB an:

- a) P110 - 0,31C; 0,90Cr; 0,44Mo
- b) V4 - 0,23C; 0,95Cr; 0,77Mo; ↑Nb
- c) V7 - 0,25C; 0,45Cr; 0,77Mo; ↑↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B
- d) V4-L2 - 0,22C; 0,49Cr; 0,76Mo; ↑Nb

In Abbildung 4.35 ist eine sehr nadelige Gefügestruktur bei der P110-Qualität zu erkennen. Markante Unterschiede zwischen den beiden industriell hergestellten C110-Qualitäten V4 und V7 sind nicht zu finden. Die labortechnisch gefertigte C110-Qualität V4-L2 zeigt einen plattenförmigeren Gefügebau mit geringer Nadeligkeit.

Oberflächenanalysen mittels Rückstreuelektronen zeigen die vorhandenen Ausscheidungen in den unterschiedlichen Materialien. Ausscheidungen und Einschlüsse wurden mit Hilfe der EDX-Analyse (energiedispersive Röntgenspektroskopie) charakterisiert.

In Abbildung 4.36 ist eine Oberflächenanalyse und die zugehörigen EDX-Analysen für ausgewählte Stellen der Qualität **P110** - 0,31C; 0,90Cr; 0,44Mo dargestellt.

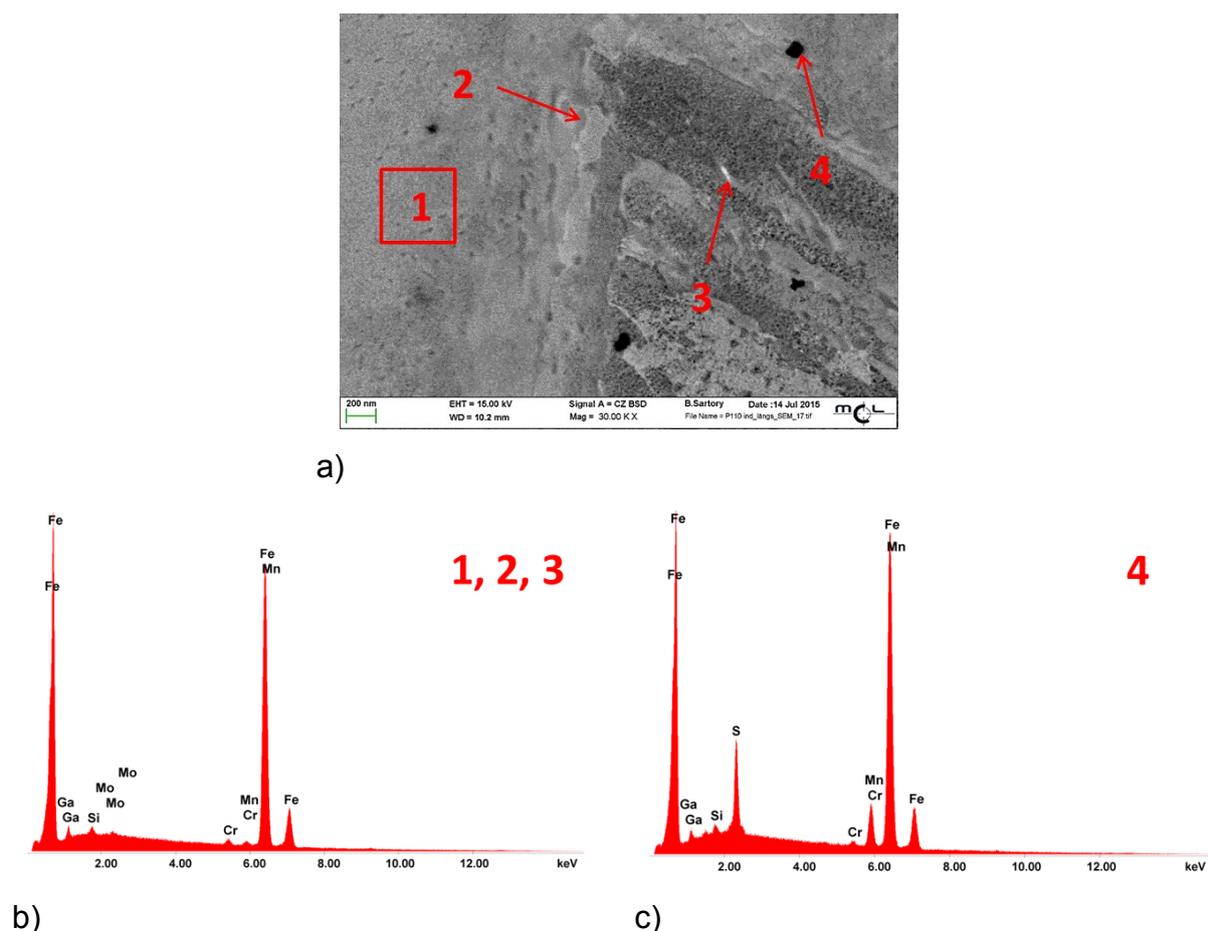


Abbildung 4.36: a) Rasterelektronenmikroskopische Oberflächenaufnahme mit gekennzeichneten EDX-Analysestellen  
 b) EDX-Analysen der Positionen 1 bis 3  
 c) EDX-Analyse der Position 4 an  
**P110** - 0,31C; 0,90Cr; 0,44Mo

In Abbildung 4.36 a) ist zu erkennen, dass unterschiedliche Ausscheidungen und Einschlüsse vorhanden sind. Die farblich differenzierbaren Stellen sind nach EDX-Analysen in b) und c) dargestellt. Es ist keine Unterscheidung zwischen der Flächenanalyse der Grundmatrix (1) und den gekennzeichneten Positionen 2 und 3

festzustellen. Auf Grund der Größe dieser Ausscheidungen ist eine detaillierte Analyse mittels EDX nicht möglich. Bei den größeren, schwarz erscheinenden Stellen handelt es sich um Mangansulfideinschlüsse.

In Abbildung 4.37 ist eine Oberflächenanalyse und zugehörige EDX-Analysen ausgewählter Stellen der Qualität V4 - 0,23C; 0,95Cr; 0,77Mo;  $\uparrow$ Nb dargestellt.

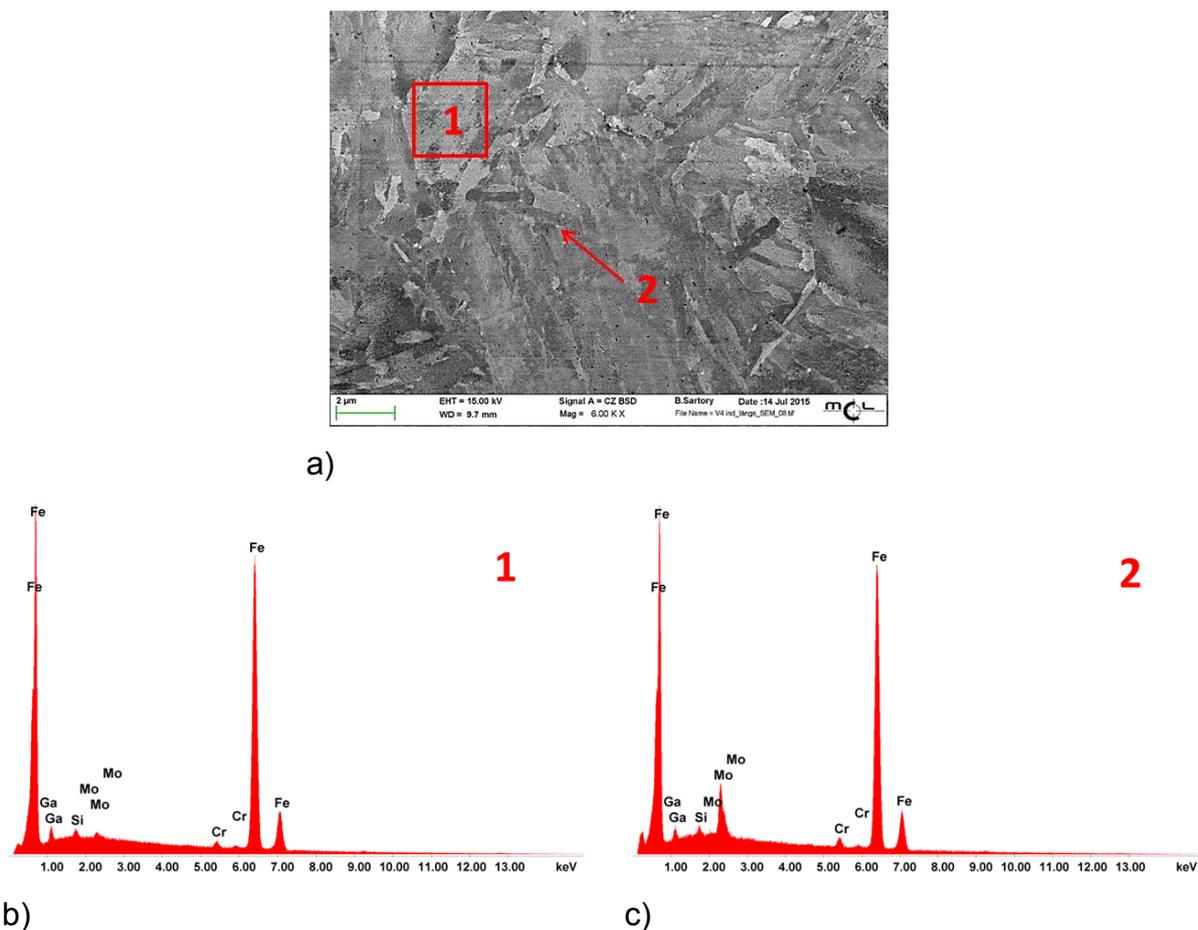


Abbildung 4.37: a) Rasterelektronenmikroskopische Oberflächenaufnahme mit gekennzeichneten EDX-Analysestellen

b) EDX-Analyse der Position 1

c) EDX-Analyse der Position 2 an

V4 - 0,23C; 0,95Cr; 0,77Mo;  $\uparrow$ Nb

Eine höhere Anzahl an weiß erscheinenden Ausscheidungen ist in Abbildung 4.37 a) zu erkennen. Aus den EDX-Analysen geht hervor, dass deutlich höhere Molybdängehalte an diesen Positionen im Vergleich zur Flächenanalyse der Matrix (1) feststellbar sind. Diese Tatsache bedingt den Rückschluss auf vorhandene Mo-

reiche Karbide bei der V4-Güte. Die dunklen Ausscheidungen lassen sich mittels EDX-Analyse im REM nicht von der Matrix unterscheiden.

In Abbildung 4.38 ist eine REM-Analyse und zugehörige EDX-Analysen ausgewählter Stellen der Qualität V7 - 0,25C; 0,45Cr; 0,77Mo;  $\uparrow\uparrow\uparrow$ V;  $\uparrow$ Nb;  $\uparrow$ Ti;  $\uparrow$ B dargestellt.

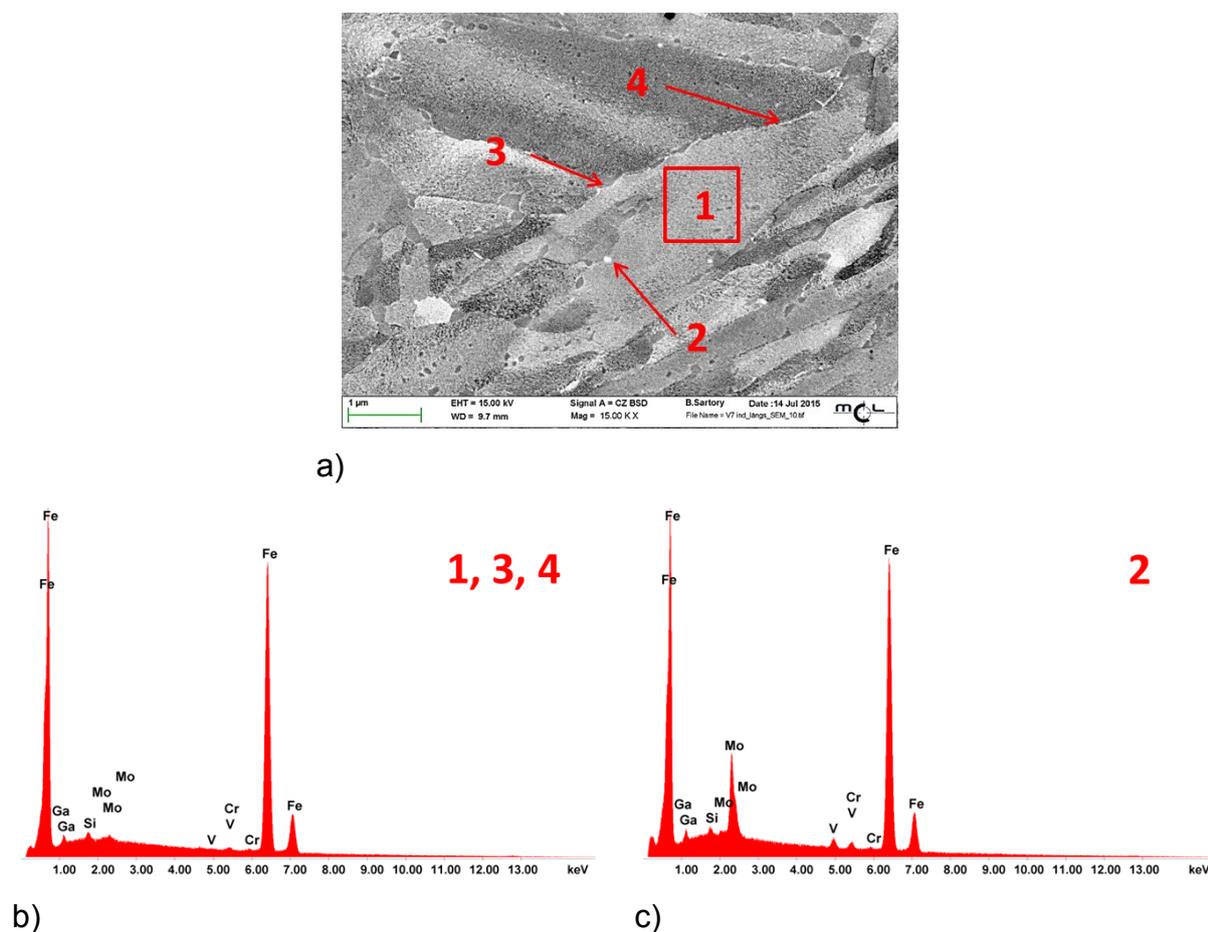


Abbildung 4.38: a) Rasterelektronenmikroskopische Oberflächenaufnahme mit gekennzeichneten EDX-Analysestellen

b) EDX-Analysen der Positionen 1, 3 und 4

c) EDX-Analyse der Position 2 an

V7 - 0,25C; 0,45Cr; 0,77Mo;  $\uparrow\uparrow\uparrow$ V;  $\uparrow$ Nb;  $\uparrow$ Ti;  $\uparrow$ B

Bei den gekennzeichneten EDX-Analysestellen 3 und 4 in Abbildung 4.38 a) handelt es sich um Ausscheidungen an den Korngrenzen. Die genaue Zusammensetzung dieser Ausscheidungen ist anhand der EDX-Analysen nicht möglich. Es sind keine Unterschiede im Vergleich zur Flächenanalyse des Grundwerkstoffs (1) zu erkennen.

Die Analyse der gekennzeichneten Position 2 ergibt höhere Gehalte an Mo und V, wodurch auf Mo-V-reiche Karbide geschlossen werden kann.

Auch die Oberfläche der labortechnisch hergestellten Güte V4-L2 - 0,22C; 0,49Cr; 0,76Mo;  $\uparrow$ Nb wurde mit dem REM untersucht und auffällige Stellen mittels EDX-Analyse bestimmt (Abbildung 4.39).

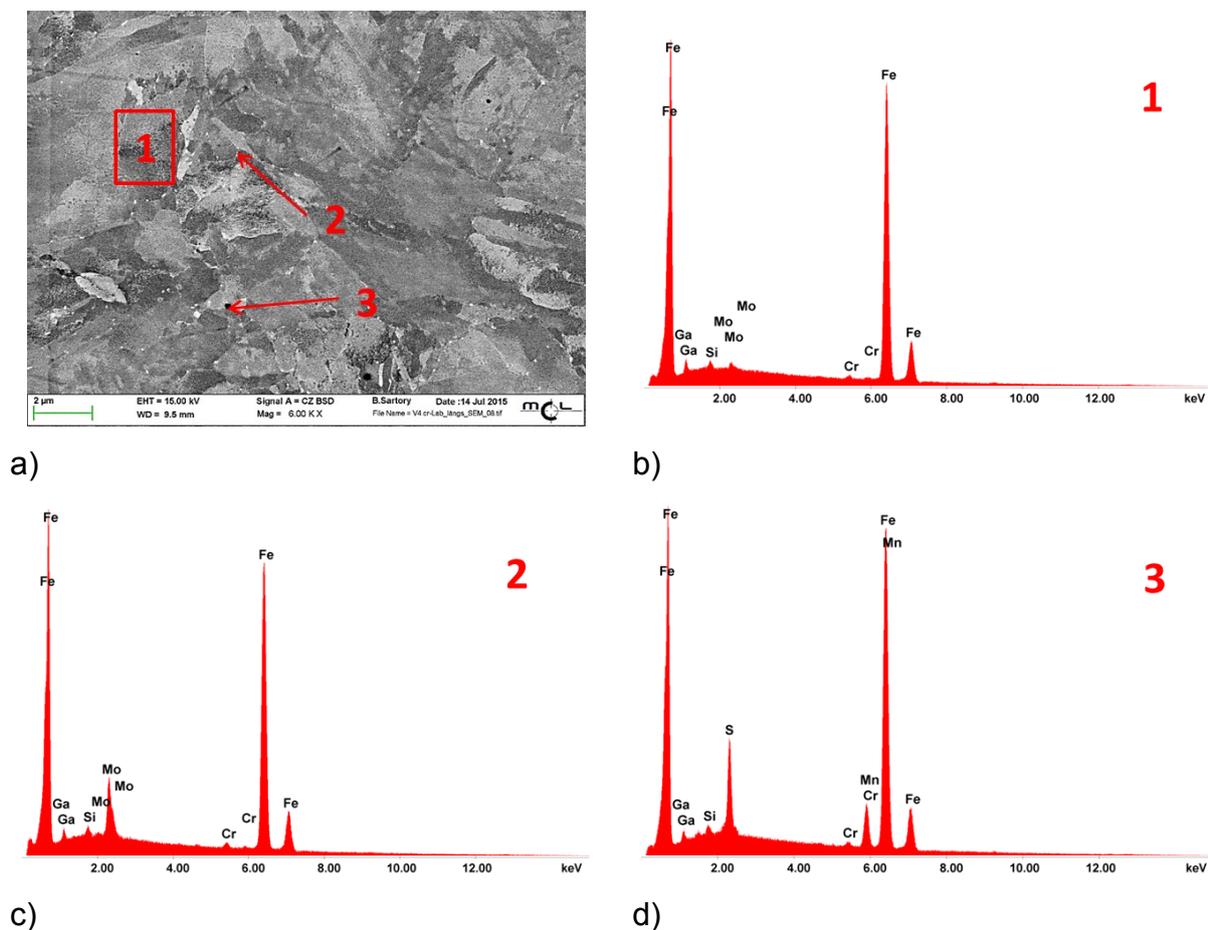


Abbildung 4.39: a) Rasterelektronenmikroskopische Oberflächenaufnahme mit gekennzeichneten EDX-Analysestellen  
 b) EDX-Analyse der Position 1  
 c) EDX-Analyse der Position 2  
 d) EDX-Analyse der Position 3 an  
 V4-L2 - 0,22C; 0,49Cr; 0,76Mo;  $\uparrow$ Nb

Auch in Abbildung 4.39 sind unterschiedliche Ausscheidungen und Einschlüsse zu erkennen. Die EDX-Analysen ergeben im Unterschied zur Grundmatrixanalyse (1) höhere Gehalte an Mo für die Analyseposition 2. Dadurch wird auf Mo-reiche

Verbindungen geschlossen. Bei Analyseposition 3 (schwarze Stellen) handelt es sich wiederum um Mangansulfideinschlüsse.

Zusätzlich wurden die Kornorientierungen der vier ausgewählten Proben (P110, V4, V7 und V4-L2) durch EBSD (Electron Backscatter Diffraction)-Messungen bestimmt. Die Ergebnisse der EBSD-Messungen sind in Abbildung 4.40 gegenübergestellt. Große nadelige Körner ( $> 5 \mu\text{m}$ ) mit gleicher Orientierung sind für die Qualität P110 zu erkennen. Die Korngrößen und Orientierungen der untersuchten industriell hergestellten C110-Qualitäten (V4 und V7) zeigen keine essentiellen Unterschiede. Die Korngrößen liegen in Bereichen zwischen ca. 2 bis 7  $\mu\text{m}$ . Auch bei diesen Güten liegt nadeliger Martensit vor. Bei der labortechnisch hergestellten Güte V4-L2 sind ebenfalls Korngrößen von ca. 2 bis 7  $\mu\text{m}$  zu erkennen, wobei eher eine plattenförmige Struktur gegeben ist.

Um Auskunft über mögliche vorhandene Dehnungen in den vier ausgewählten Materialien zu erlangen, wurden lokale Unterschiede in den Kornorientierungen gemessen. Die gewählte Kornorientierungsverteilungsmethode GOS [110] beschreibt die durchschnittliche Orientierungsabweichung zwischen jedem Punkt im Korn und der Durchschnittsorientierung des Kornes. Diese Methode ermöglicht die Bestimmung eines Verdrehungswertes für das ganze Korn, welcher einfarbig dargestellt wird.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.41 zu erkennen. Es ist zu erkennen, dass maximale Verdrehungen von  $7^\circ$  auftreten. Es sind keine markanten Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Materialien feststellbar, wodurch auf keine ausschlaggebende die Materialeigenschaften beeinflussende Dehnungen geschlossen werden kann.

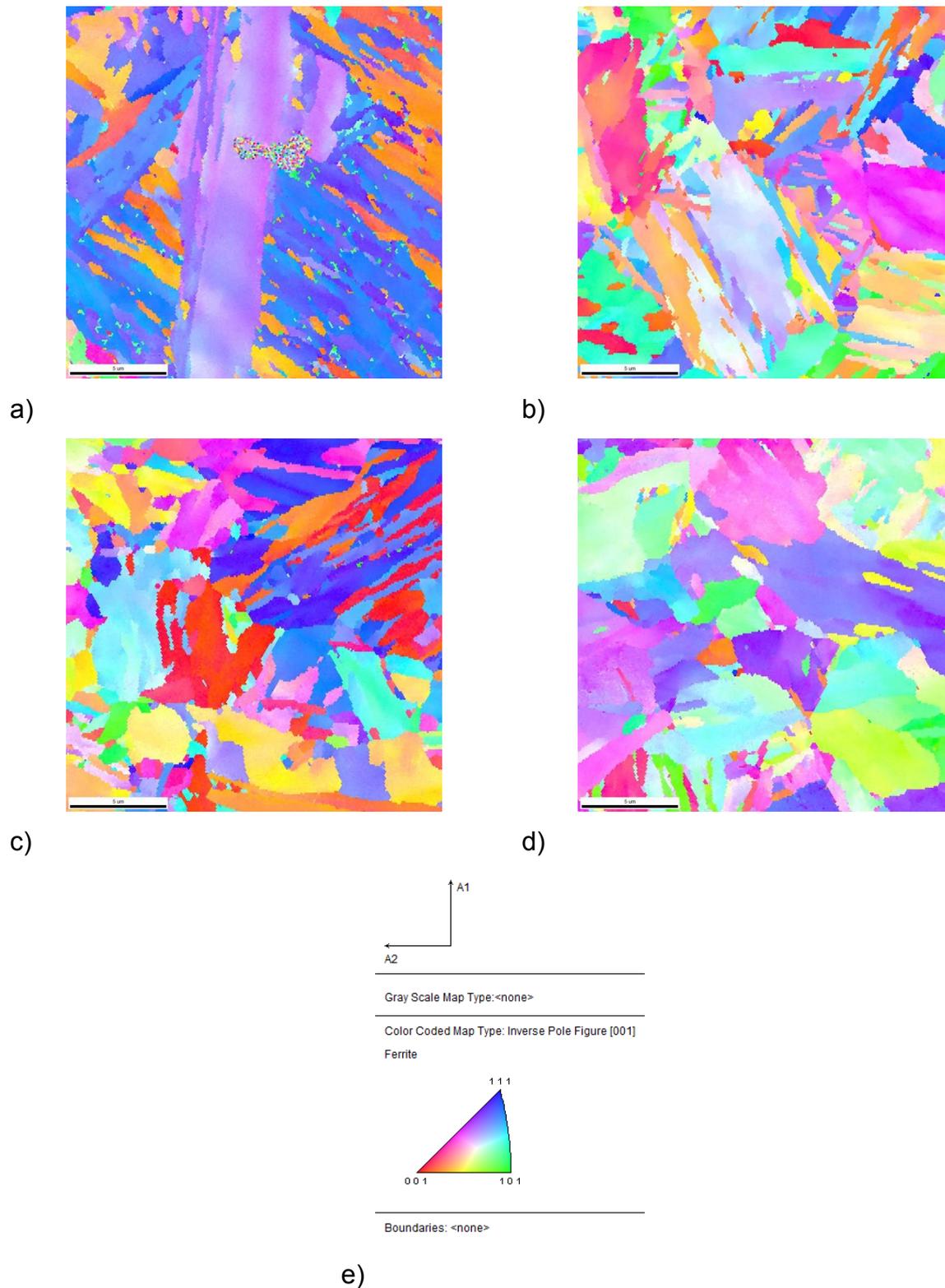


Abbildung 4.40: EBSD-Untersuchungen an

a) P110 - 0,31C; 0,90Cr; 0,44Mo

b) V4 - 0,23C; 0,95Cr; 0,77Mo; ↑Nb

c) V7 - 0,25C; 0,45Cr; 0,77Mo; ↑↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

d) V4-L2 - 0,22C; 0,49Cr; 0,76Mo; ↑Nb

e) Kornorientierungen der EBSD-Messungen

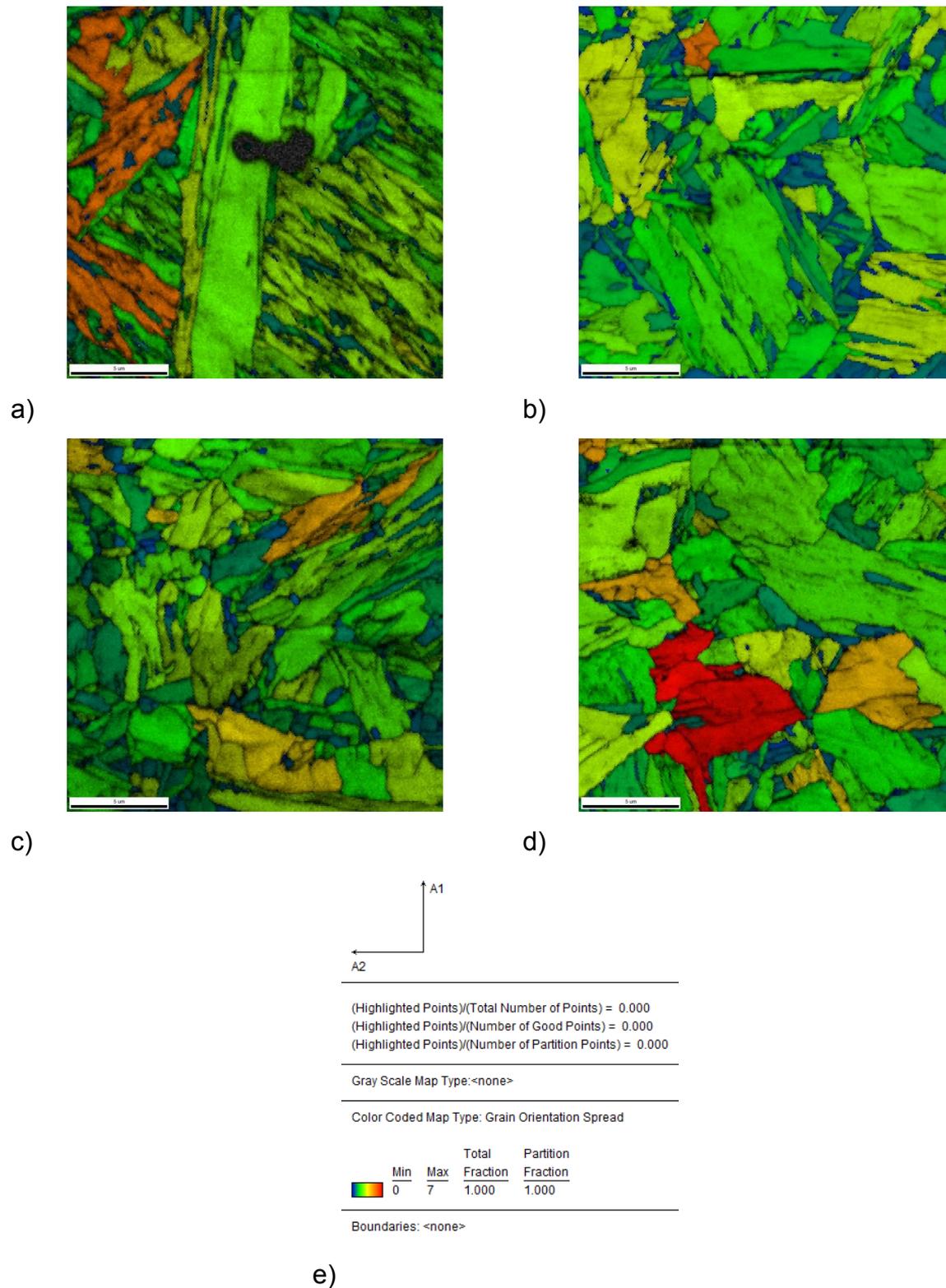


Abbildung 4.41: Kornorientierungsverteilungsmessung (GOS) an

a) P110 - 0,31C; 0,90Cr; 0,44Mo

b) V4 - 0,23C; 0,95Cr; 0,77Mo; ↑Nb

c) V7 - 0,25C; 0,45Cr; 0,77Mo; ↑↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

d) V4-L2 - 0,22C; 0,49Cr; 0,76Mo; ↑Nb

e) Skalierung der Verdrehungsbestimmungen

## 4.2.6 Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen

Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen wurden zur Beurteilung der Versetzungsstrukturen, Versetzungsdichten und besseren Ausscheidungscharakterisierung durchgeführt. Untersucht wurden wiederum die ausgewählten Werkstoffe P110, V4, V7 und V4-L2, um mögliche Ursachen für ihre unterschiedlichen Sauer gasbeständigkeiten zu ermitteln.

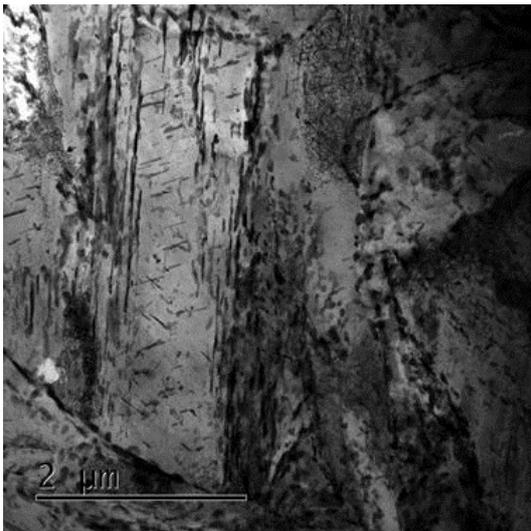
Versetzungsdichten wurden an TEM-Folien an zumindest vier verschiedenen Stellen pro Güte mit Hilfe der Schnittlinienmethode bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4.2 wiedergegeben.

Tabelle 4.2: Ermittelte Versetzungsdichten der ausgewählten Güten

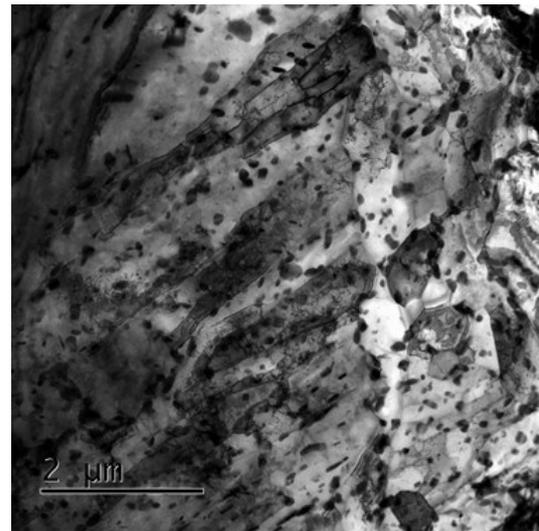
Chemische Variation	Versetzungsdichte [ $10^{14} \text{ m}^{-2}$ ]
P110	$2,8 \pm 0,1$
V4	$2,0 \pm 0,5$
V7	$2,4 \pm 0,3$
V4-L2	$3,0 \pm 0,5$

Die ermittelten Versetzungsdichten von  $10^{14} \text{ m}^{-2}$  sind typisch für angelassene, martensitische Gefügestrukturen. Auf Grund der Streubreiten der Ergebnisse ist keine definitive Unterscheidung der Werkstoffe möglich.

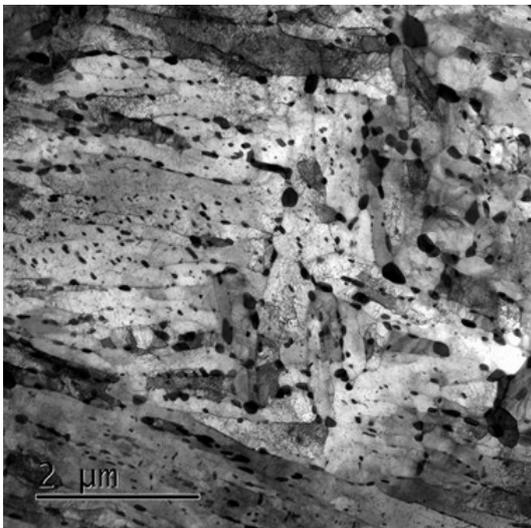
STEM-Untersuchungen bezüglich der Verteilung von Ausscheidungen in den unterschiedlichen Werkstoffen sind in Abbildung 4.42 gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass Ausscheidungen bei allen Werkstoffen sowohl an den Martensitlattengrenzen als auch innerhalb der Martensitkörner vorhanden sind. Eine Vergrößerung der Ausscheidungen ist in dieser Abbildung von a) nach d) ersichtlich. Die industriell hergestellten C110-Qualitäten (V4 und V7) weisen hauptsächlich rundliche, gleichmäßig verteilte Ausscheidungen auf, wobei die Anzahl und Größe der Ausscheidungen bei der V7-Qualität geringer ist. Bei der labortechnisch gefertigten V4-L2-Qualität sind vermehrt längliche Ausscheidungen vorhanden. Zusätzlich nimmt die Nadeligkeit der C110-Gefügestrukturen von V4 auf V7 ab. Bei der V4-L2-Qualität ist eine plattenförmigere Gefügestruktur ersichtlich.



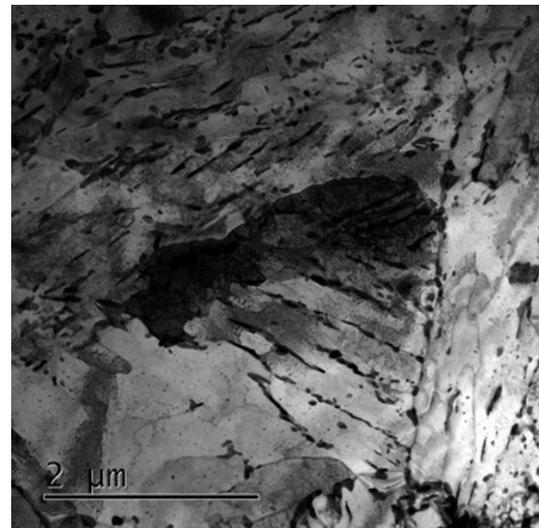
a)



b)



c)



d)

Abbildung 4.42: STEM Aufnahmen bezüglich Verteilungen von Ausscheidungen an und innerhalb von Martensitlatten an

a) P110 - 0,31C; 0,90Cr; 0,44Mo

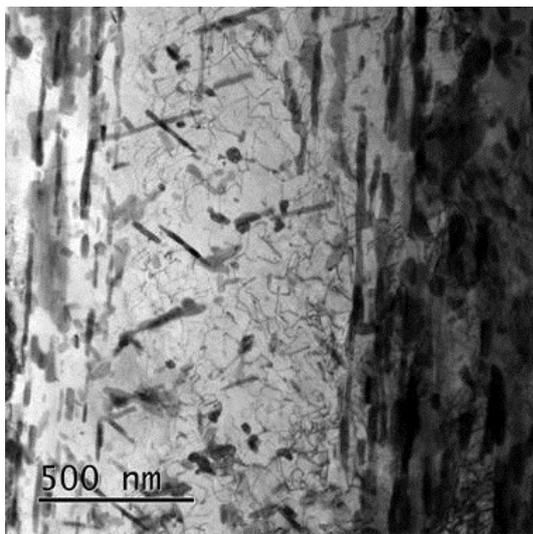
b) V4 - 0,23C; 0,95Cr; 0,77Mo; ↑Nb

c) V7 - 0,25C; 0,45Cr; 0,77Mo; ↑↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

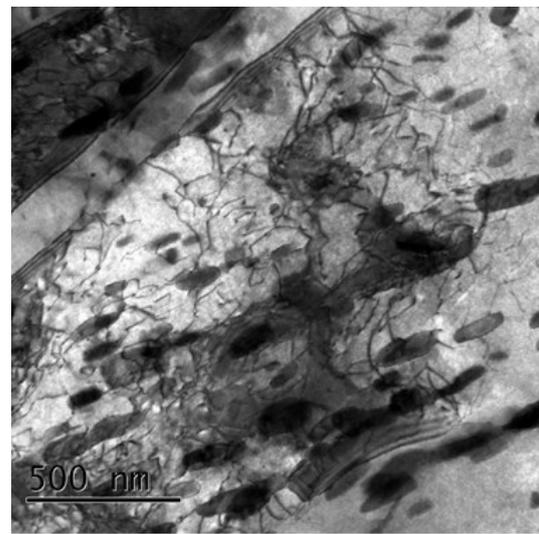
d) V4-L2 - 0,22C; 0,49Cr; 0,76Mo; ↑Nb

STEM-Untersuchungen bezüglich der Wechselwirkung von Ausscheidungen und Versetzungen in den unterschiedlichen Werkstoffen sind in Abbildung 4.43 gegenübergestellt. Definitive Unterscheidungen der Versetzungsstrukturen und deren Wechselwirkung mit den vorhandenen Ausscheidungen sind nicht möglich,

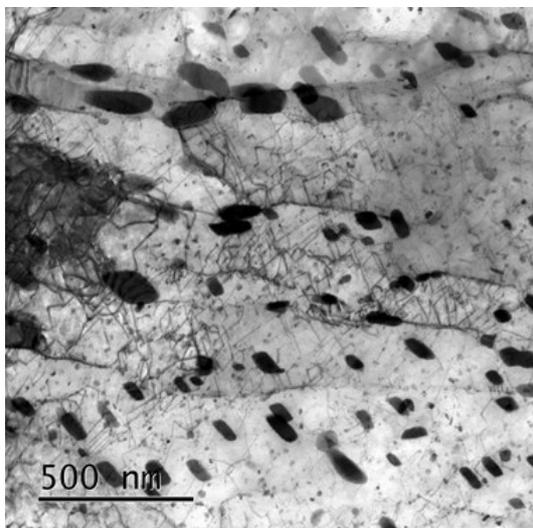
jedoch ist zu erkennen, dass bei gleicher Vergrößerung die Anzahl von Ausscheidungen > 100 nm von a) nach d) abnimmt. Bei der V7-Qualität ist zusätzlich eine Vielzahl von sehr kleinen Ausscheidungen (ca. 10 nm) zu erkennen. Bei der V4-L2-Qualität zeigt sich, dass das längliche Erscheinungsbild der Ausscheidungen auf einer Aneinanderreihung von rundlichen Ausscheidungen basiert.



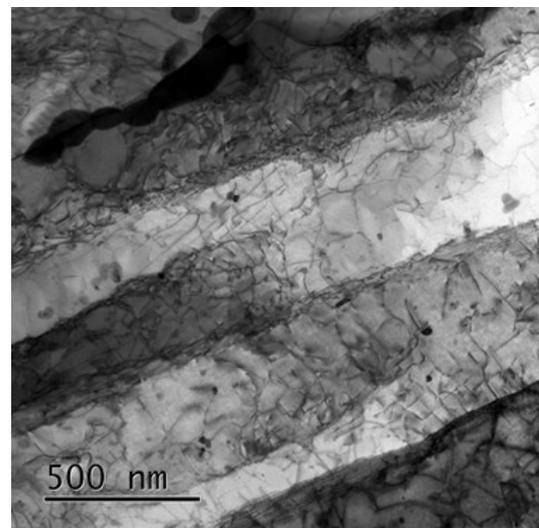
a)



b)



c)



d)

Abbildung 4.43: STEM Aufnahmen bezüglich Wechselwirkung von Ausscheidungen und Versetzungen an

a) P110 - 0,31C; 0,90Cr; 0,44Mo

b) V4 - 0,23C; 0,95Cr; 0,77Mo; ↑Nb

c) V7 - 0,25C; 0,45Cr; 0,77Mo; ↑↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

d) V4-L2 - 0,22C; 0,49Cr; 0,76Mo; ↑Nb

Detaillierte EDS-Analysen der Werkstoffe P110, V4, V7 und V4-L2 wurden durchgeführt um eine Klassifizierung der vorhandenen Ausscheidungen zu ermöglichen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 4.44 bis Abbildung 4.47 dargestellt. Der Hauptanteil der vorhandenen Karbide kann bei allen Werkstoffen in drei Klassen unterteilt werden. Es handelt sich um  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$  und  $\text{Mo}_2\text{C}$  Karbide, wobei auch Mischkarbide vorliegen. Hohe Anteile von Eisen bei allen EDS-Analysen lassen sich mit der Mitanregung der Grundmatrix begründen. Bei relativ hohen gemessenen Chromgehalten besteht die Möglichkeit von  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  Karbiden oder Übergangskarbiden  $(\text{Fe}, \text{Cr})_x\text{C}_y$ , welche teilweise in  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  umwandeln. Des Weiteren können die Ausscheidungszusammensetzungen alternativ als  $\text{Fe}_3\text{C}$  Karbide angesehen werden, welche mit Chrom oder anderen Elementen angereichert sind.

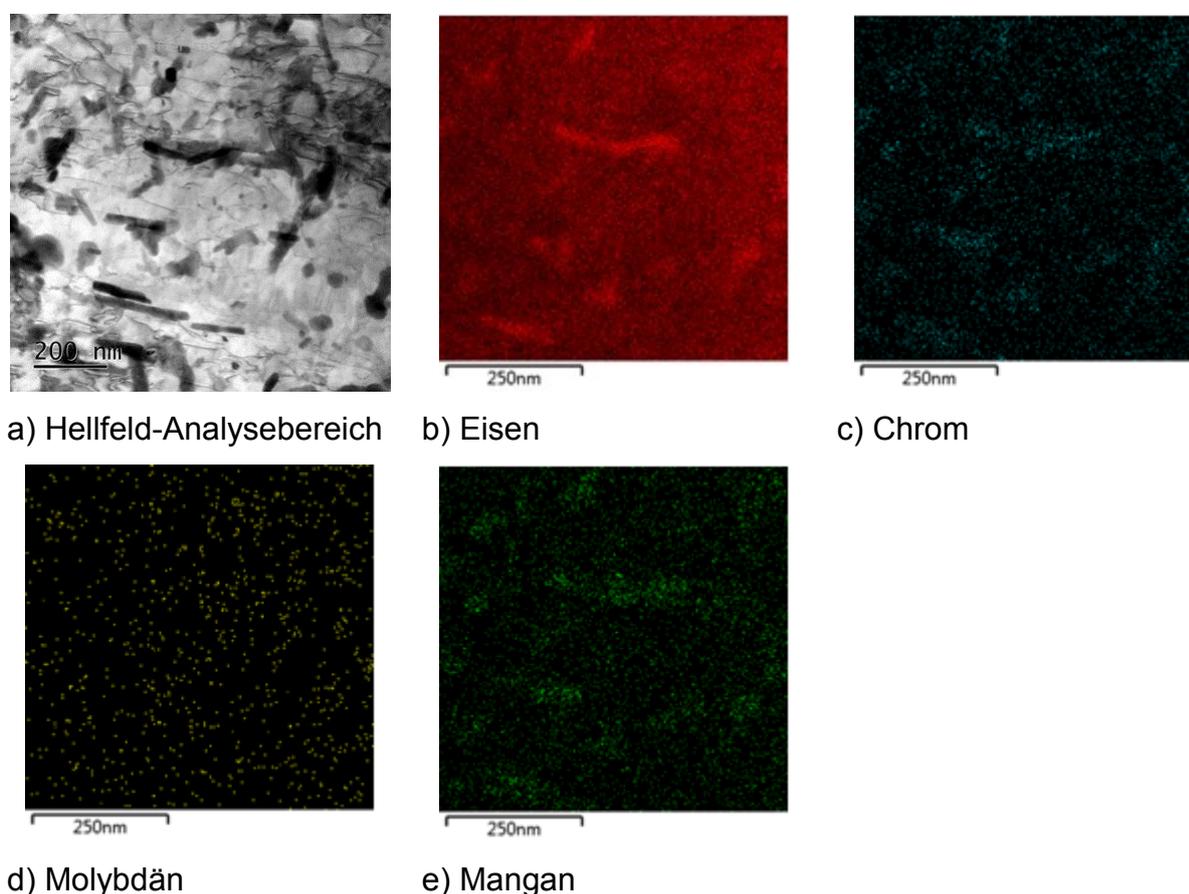


Abbildung 4.44: STEM EDS Analysen der Matrix und Ausscheidungen an  
P110 - 0,31C; 0,90Cr; 0,44Mo

Bei der P110-Güte in Abbildung 4.44 sind hauptsächlich Fe-Karbide zu erkennen. Ebenso sind geringe Anteile an Fe-Cr-Mischkarbiden vorhanden.

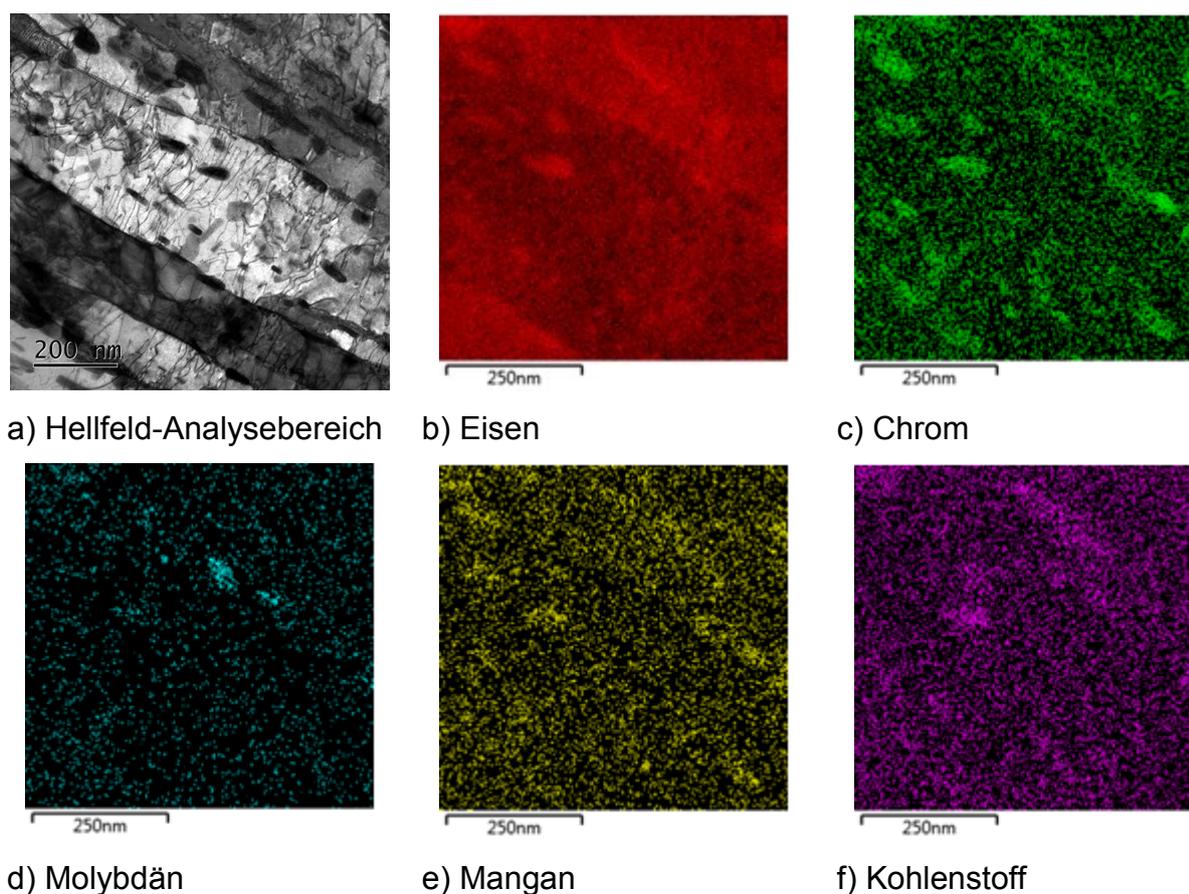


Abbildung 4.45: STEM EDS Analysen der Matrix und Ausscheidungen an  
 V4 - 0,23C; 0,95Cr; 0,77Mo; ↑Nb

Bei der V4-Qualität (Abbildung 4.45) sind neben den Fe-Karbiden und Fe-Cr-Mischkarbiden zusätzlich Cr-Karbide und Mo-Karbide zu erkennen. Der Anteil an reinen Mo-Karbiden ist äußerst gering. Es handelt sich um vorwiegend rundliche Ausscheidungen. Die genaue Zusammensetzung der Karbide konnte nicht bestimmt werden.

Speziell bei der STEM Aufnahme der V7-Qualität in Abbildung 4.46 a) sind sehr viele feinverteilte Ausscheidungen zu erkennen. Die zugehörigen EDS-Analysen zeigen einen gewissen Anteil an Vanadium und Molybdän in den Bereichen dieser Ausscheidungen, wodurch auf gebildete V-Mo-Karbide zu schließen ist. Bei den größeren Ausscheidungen handelt es sich wiederum Fe-Cr-Mischkarbide und Cr-Karbide. Auch bei dieser Güte sind vorwiegend rundliche Ausscheidungen zu erkennen.

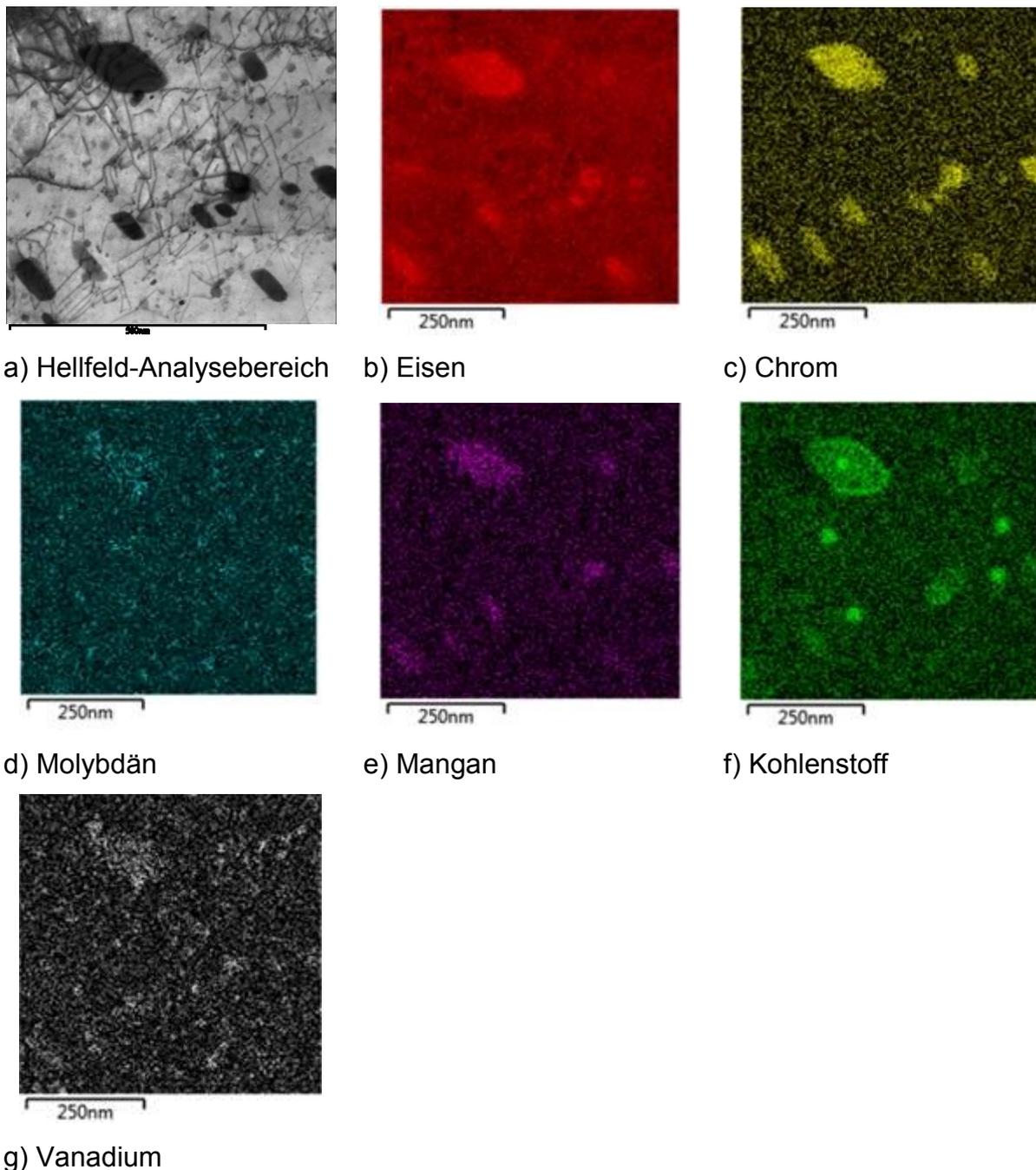


Abbildung 4.46: STEM EDS Analysen der Matrix und Ausscheidungen an  
 V7 - 0,25C; 0,45Cr; 0,77Mo; ↑↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

Bei der labortechnisch hergestellten Qualität V4-L2 sind in Abbildung 4.47 hauptsächlich längliche Ausscheidungen zu erkennen. Es handelt sich um Fe-Cr-Mischkarbide. Zusätzlich sind geringe Anteile an Mo-Karbiden vorhanden.

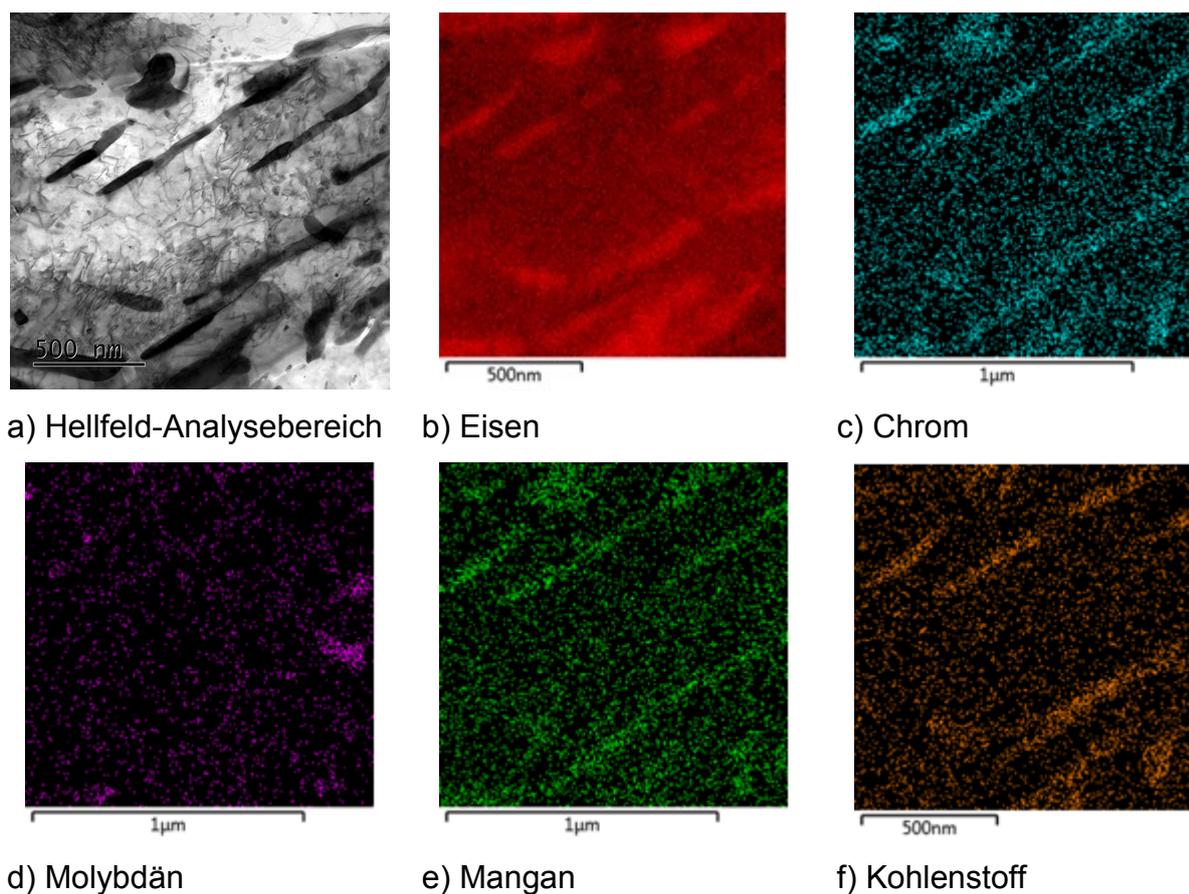


Abbildung 4.47: STEM EDS Analysen der Matrix und Ausscheidungen an  
**V4-L2** - 0,22C; 0,49Cr; 0,76Mo; ↑Nb

Des Weiteren wurden die Flächenanteile der vorhandenen Karbide mittels ACC-Software basierender quantitativer Imageanalyse an den Werkstoffen **P110**, **V4**, **V7** und **V4-L2** bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4.3 wiedergegeben. Es ist zu erkennen, dass geringere Flächenanteile zu besserer Sauer gasbeständigkeit führen, wobei die sehr kleinen Ausscheidungen der **V7**-Qualität nicht mitdetektiert werden konnten. Die Flächenanteile liegen zwischen ca. 9 % und 21 %.

Tabelle 4.3: Flächenanteil vorhandener Karbide bestimmt mittels quantitativer, numerischer ACC-Methode für die vier gewählten Werkstoffe

Chemische Variation	Karbidflächenanteil [%]
<b>P110</b>	21,3 ± 5,4
<b>V4</b>	15,8 ± 3,6
<b>V7</b>	12,1 ± 1,2
<b>V4-L2</b>	9,3 ± 4,6

## 4.2.7 Partikelanalysen

Um detailliertere Unterschiede bezüglich vorhandener Ausscheidungen und somit möglicher Einflüsse auf die Sauer gasbeständigkeit darzustellen, wurden speziell an den industriell gefertigten C110-Qualitäten **V4** - 0,23C; 0,95Cr; 0,77Mo; ↑Nb und **V7** - 0,25C; 0,45Cr; 0,77Mo; ↑↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B Partikelanalysen mittels hochauflösendem Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Ausscheidungen > 100 nm wurden charakterisiert, die Ausscheidungsanteile bestimmt und die Größenverteilungen ermittelt.

In Abbildung 4.48 und Abbildung 4.49 sind die Ausscheidungsanteile in wt.-% für die beiden unterschiedlichen Güten dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei der niedriger legierten Güte **V4** hauptsächlich Aluminiumnitride vorhanden sind. Bei der **V7** - Qualität sind vorwiegend Borverbindungs ausscheidungen ( $B_4C$  und BN) vorhanden.

In Abbildung 4.50 und Abbildung 4.51 sind die zugehörigen Größenverteilungen der Ausscheidungen pro Messflächen dargestellt. Bei beiden Güten ist ersichtlich, dass die vorhandenen Ausscheidungen vorwiegend im Größenbereich < 500 nm auftreten.

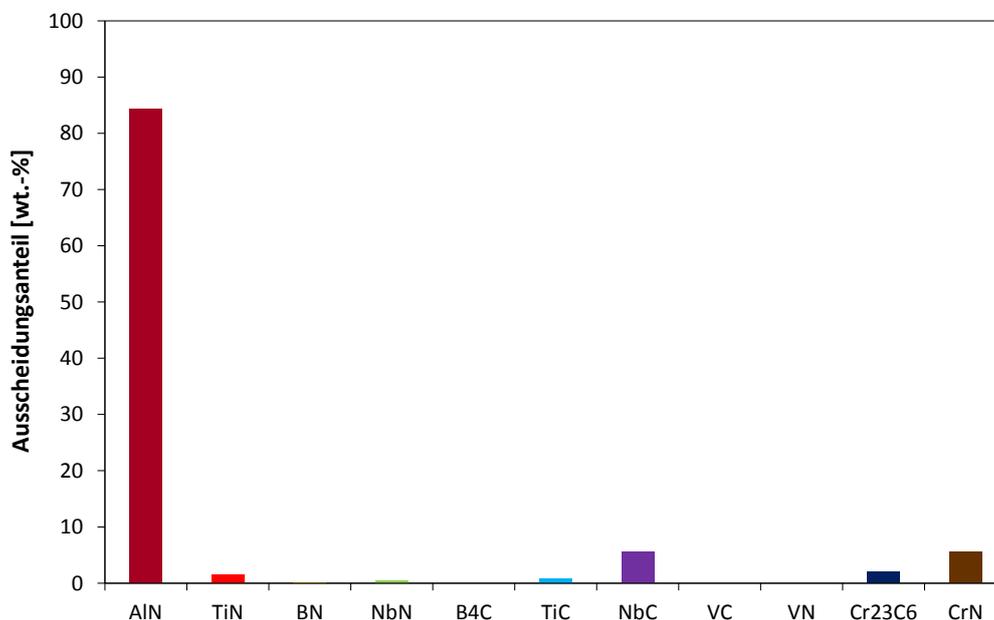


Abbildung 4.48: Ausscheidungsanteil unterschiedlicher NME in wt.-% an **V4** - 0,23C; 0,95Cr; 0,77Mo; ↑Nb

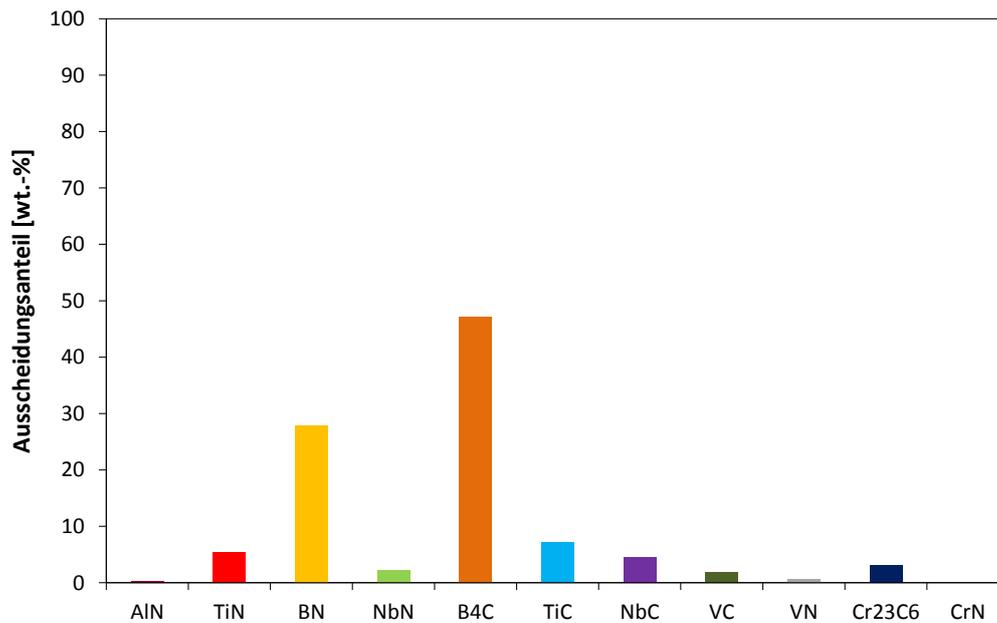


Abbildung 4.49: Ausscheidungsanteil unterschiedlicher NME in wt.-% an  
 V7 - 0,25C; 0,45Cr; 0,77Mo; ↑↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

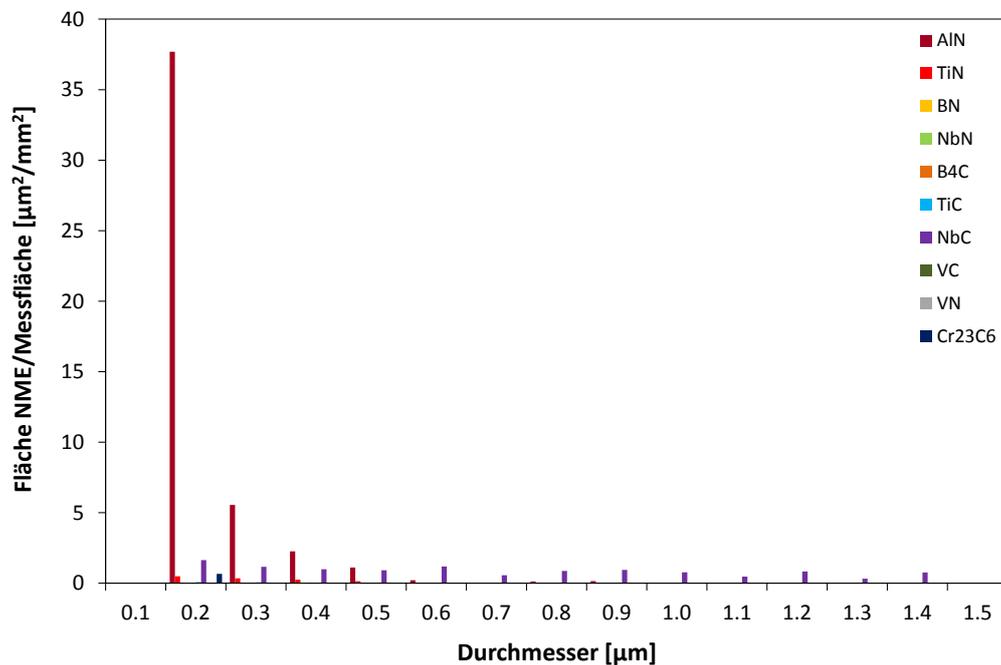


Abbildung 4.50: Größenverteilung der NME an  
 V4 - 0,23C; 0,95Cr; 0,77Mo; ↑Nb

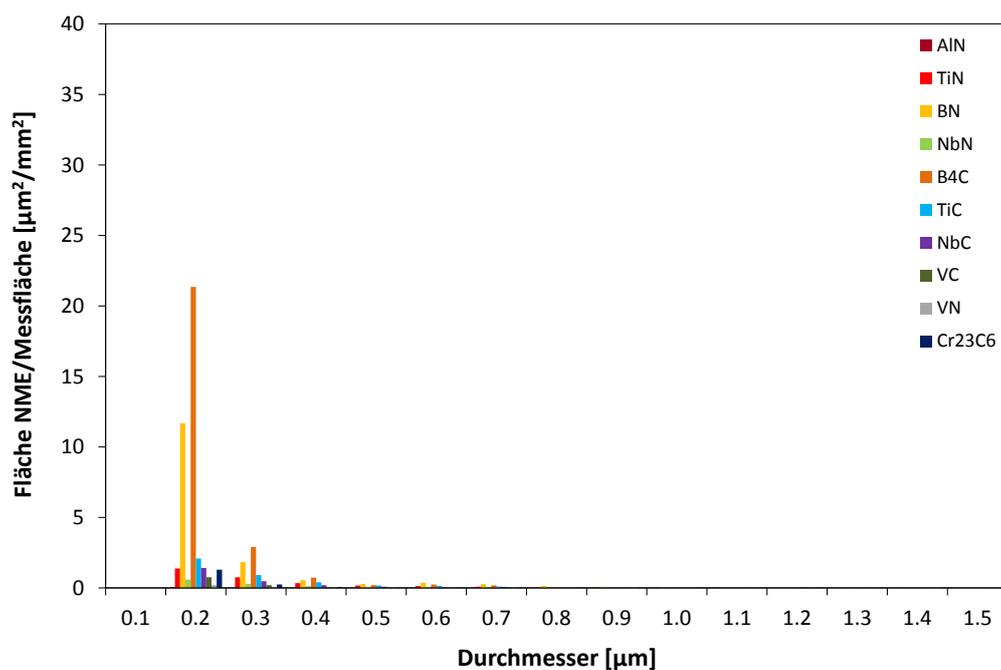


Abbildung 4.51: Größenverteilung der NME an

V7 - 0,25C; 0,45Cr; 0,77Mo; ↑↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

Ausscheidungen < 200 nm sind nicht auszuschließen, jedoch auf Grund des Auflösungsvermögens der Messmethode nicht ermittelbar. Die Partikelanalysen sprechen für eine positive Wirkung von Borverbindungen auf die Sauerstoffbeständigkeit.

---

## 5. Diskussion

### 5.1 Prüfmethodik und Rissfortschritt

Potentialabfälle während Methode D Standarduntersuchungen wurden mit der Ausbildung von Eisensulfidschichten mit gewissen Leitfähigkeiten an den gegenüberliegenden Bruchflächen begründet. Bei Kontakt der Schichten wirken diese als Strompfad hinter der tatsächlichen Rissfront und führen somit zu einer Erniedrigung des gemessenen Potentials. Auch die un stetigen Potentialverläufe, speziell hin zu den Versuchsenden, werden mit dieser Schichtbildung und weiterem geringen Rissfortschritt begründet. Der weitere Rissfortschritt führt wiederum zu einer Verringerung des Kontaktes zwischen den Eisensulfidschichten, wodurch ein Anstieg des Potentials verzeichnet wird. Diese Hypothese konnte an einer unter Resonanzfrequenz angeschwungenen DCB-Probe bestätigt werden. Es wurde eine Risslänge erzeugt, welche die maximalen auftretenden Risslängen nach Methode D, Standardbedingungen übersteigt. Damit wurde weiteres Risswachstum zufolge der Methode D Sauer gasprüfung ausgeschlossen. Die Probe wurde anschließend unter Standardbedingungen geprüft und das auftretende Potential gemessen. Abbildung 5.1 verdeutlicht den erhaltenen Potentialverlauf. Es ist ein deutlicher Potentialabfall des Startpotentials bereits nach Prüfbeginn und kurzer Einwirkdauer von H<sub>2</sub>S zu erkennen. Ein Potentialabfall von mehr als 150 µV nach der 14-tägigen Auslagerung mit Ausbildung der Eisensulfidschichten an den Bruchflächen ist im Vergleich zum Ausgangspotential der angeschwungenen Probe ohne Eisensulfidschicht zu beobachten.

In Abbildung 5.2 sind die erhaltenen Kalibrationskurven für die drei unterschiedlichen Prüfbedingungen gegenübergestellt. Ein steilerer Anstieg der Kurven ist mit zunehmender Aggressivität der Versuchsbedingungen zu erkennen. Dies ist gleichbedeutend mit niedrigeren gemessenen Potentialen bei aggressiveren Bedingungen und gleichen Risslängen. Auch diese Ergebnisse lassen sich mit der Ausbildung von Eisensulfidschichten mit gewissen Leitfähigkeiten an den Bruchflächen begründen. Aus diesem Grund sind das gemessene Potential der angeschwungenen DCB-Probe vor der Prüfung bei Standardbedingungen, welches auch dem Potential bei trockenen Bedingungen entspricht, und das Potential nach der Prüfung unter Standardbedingungen in Abbildung 5.2 den zugehörigen

Kalibrationskurven für trockene Bedingungen und Standardbedingungen hinzugefügt. Da weiteres Risswachstum durch den abfallenden bzw. konstanten Potentialverlauf auszuschließen ist, wurden gleiche Endrisslängen für beide Potentiale bei der Auswertung herangezogen. Es zeigt sich, dass die erhaltenen Ergebnisse den extrapolierten Werten der beiden Kalibrationskurven entsprechen und somit die unterschiedlichen Steigungen der Kalibrationskurven und die gemessenen Potentialabfälle auf die ausgebildeten Eisensulfidschichten zurückzuführen sind.

Die Lage der Kalibrationskurve für milde Bedingungen zwischen den Kurven für trockene Bedingungen und Standardbedingungen kann mit dünneren Eisensulfidschichten an den Bruchflächen und somit geringerer Kontaktmöglichkeit begründet werden. Des Weiteren führt die größere Armaufweitung bei milden Bedingungen zu einer Verringerung der Kontaktmöglichkeit.

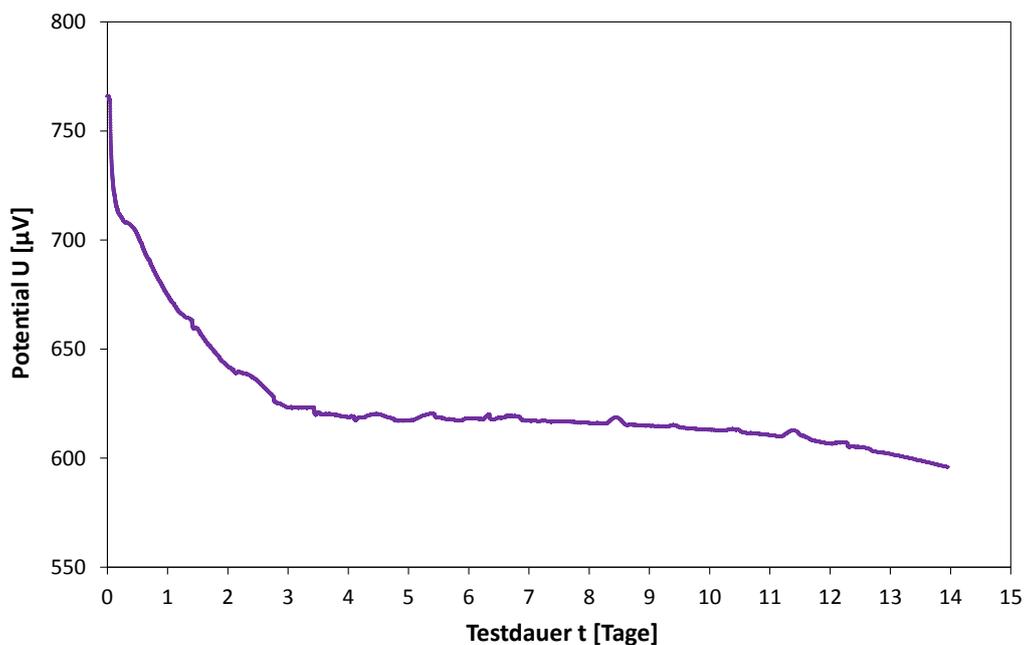


Abbildung 5.1: Potentialabfall durch Sulfidschichtausbildung an den Bruchflächen einer angeschwungen DCB-Probe bei  $a_i = 66,70$  mm geprüft nach Methode D, Standardbedingungen

Werkstoff: V3-S2 - 0,26C; 0,93Cr; 0,79Mo; ↑V; ↑↑Nb; ↑Ti; ↑B

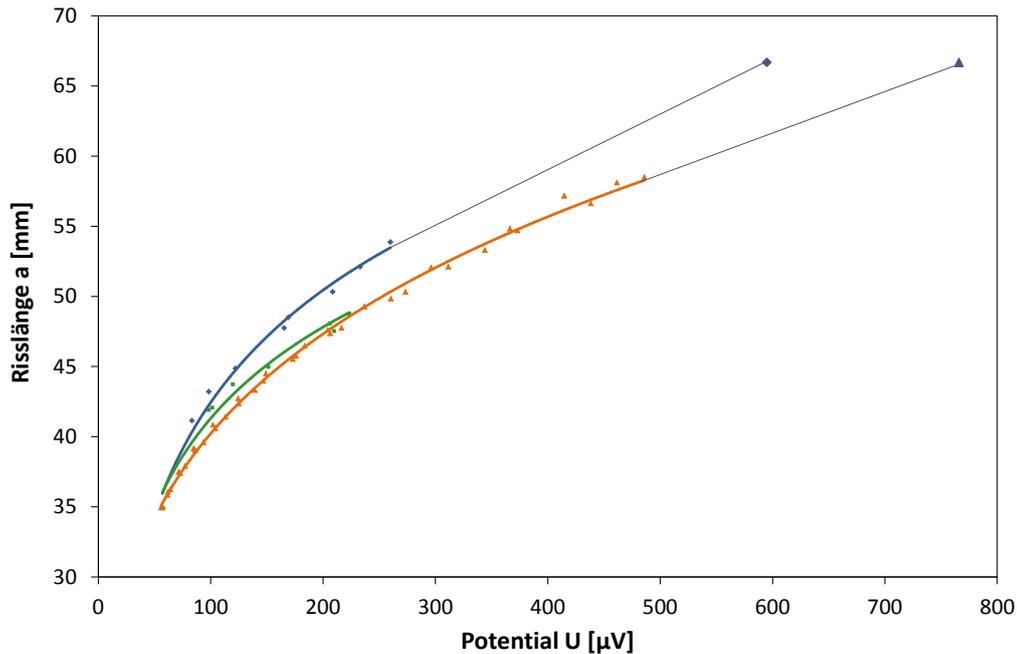


Abbildung 5.2: Kalibrationskurvenvergleich mit Darstellung der Potentialänderung durch Sulfidschichtbildung an den Bruchflächen  
 Kalibrationskurve für trockene Bedingungen (orange Kurve)  
 Kalibrationskurve für milde Bedingungen (grüne Kurve)  
 Kalibrationskurve für Standardbedingungen (blaue Kurve)  
 Potential der angeschwungenen Probe ohne (▲) und mit (◆) Eisensulfidschichten an den Bruchflächen bei gleicher Risslänge

Zur weiteren Unterscheidung, ob unterschiedliche Rauigkeiten der Bruchflächen einen Einfluss auf die gemessenen Ergebnisse der DCPD-Methode haben, wurden die Bruchflächen von repräsentativen Proben nach Untersuchungen bei trockenen, milden und Standardbedingungen mittels Alicona 3D Oberflächenmessgerät untersucht und miteinander verglichen. Es wurden die Mittenrauwerte und maximalen Höhendifferenzen der Bruchflächen bestimmt. Die untersuchten Bruchflächen sind in Abbildung 5.3 bis Abbildung 5.5 dargestellt. Die Auswertungen sind in Tabelle 5.1 wiedergegeben.

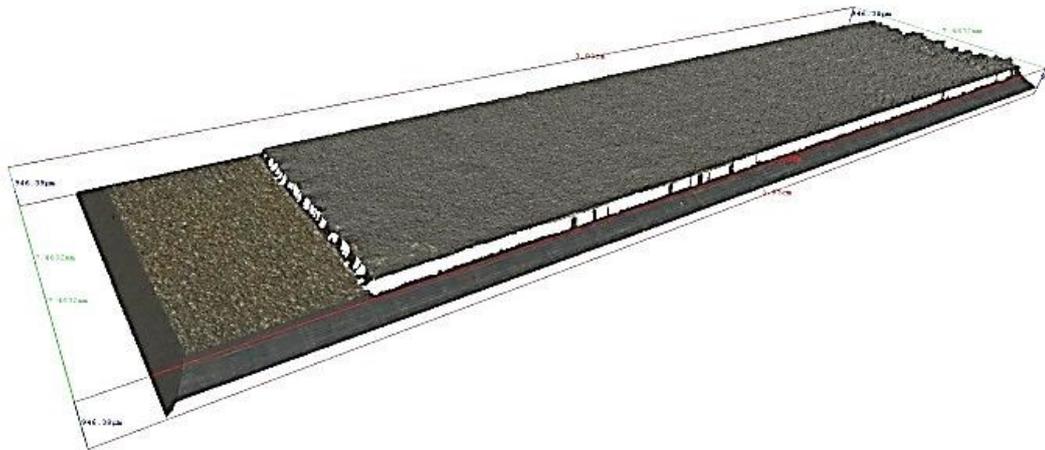


Abbildung 5.3: Repräsentative Bruchfläche nach Alicona 3D Oberflächenmessung für trockene Bedingungen an V3-S2 - 0,26C; 0,93Cr; 0,79Mo; ↑V; ↑↑Nb; ↑Ti; ↑B

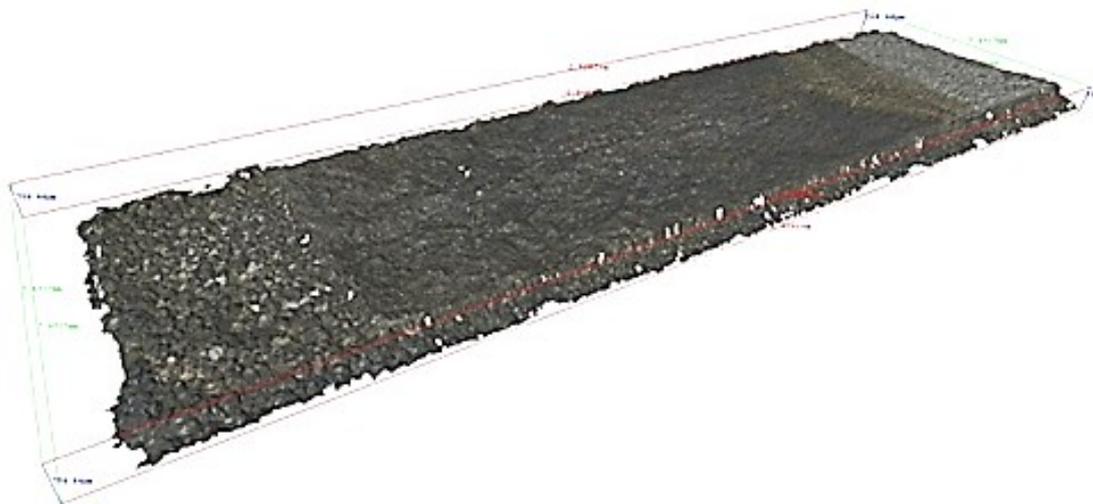


Abbildung 5.4: Repräsentative Bruchfläche nach Alicona 3D Oberflächenmessung für Methode D Standardbedingungen an V3-S2 - 0,26C; 0,93Cr; 0,79Mo; ↑V; ↑↑Nb; ↑Ti; ↑B

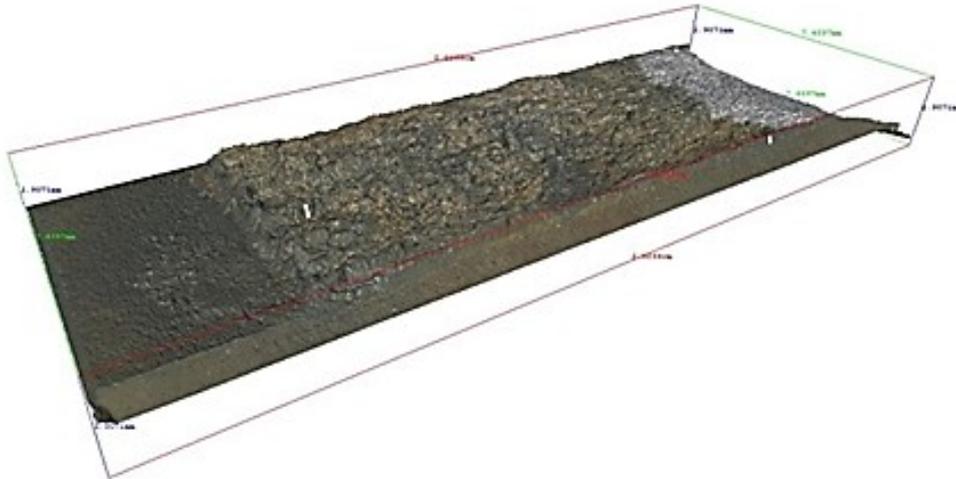


Abbildung 5.5: Repräsentative Bruchfläche nach Alicona 3D Oberflächenmessung für Methode D milde Bedingungen an V3-S2 - 0,26C; 0,93Cr; 0,79Mo; ↑V; ↑↑Nb; ↑Ti; ↑B

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Alicona 3D Bruchflächenauswertung für Untersuchungen nach trockenen Bedingungen, Standard- und milden Bedingungen nach NACE TM0177-2005 Methode D

Probe	Rauigkeit	
	Arithmetischer Mittelwert [ $\mu\text{m}$ ]	maximale Höhendifferenz [ $\mu\text{m}$ ]
trockene Bedingungen	29,933	182,830
Standardbedingungen	66,668	541,330
milde Bedingungen	100,030	795,810

Die raueste Oberfläche wird an der Bruchfläche nach Untersuchungen in milden Bedingungen ermittelt. Diese Messungen zeigen, dass die unterschiedlichen Potentialergebnisse bei gleichen Risslängen (Steigungen der Kalibrationskurven) für die drei zu untersuchenden Bedingungen nicht von der Bruchflächenstruktur abhängen. Rissbrückeneffekte bedingt durch hohe Rauigkeiten, wodurch eine Stromleitfähigkeit vor der Risspitze gewährleistet würde, sind auszuschließen. Wäre dies der Fall, müssten in milden Bedingungen auf Grund der größten Rauigkeit die stärksten Potentialunterschiede im Vergleich zu den trockenen Bedingungen mit der glattesten Bruchfläche festzustellen sein.

## 5.2 Einflussgrößen auf die Sauer gasbeständigkeit

Auf Grund der unterschiedlichen Sauer gasbeständigkeitsergebnisse nach NACE Standard TM0177-2005 Methode D Untersuchungen [7] wurden bei den weiterführenden Untersuchungen die industriell gefertigten C110-Qualitäten **V7** - 0,25C; 0,45Cr; 0,77Mo;  $\uparrow\uparrow\uparrow\text{V}$ ;  $\uparrow\text{Nb}$ ;  $\uparrow\text{Ti}$ ;  $\uparrow\text{B}$  (sehr gute Methode D Resultate) und **V4** - 0,23C; 0,95Cr; 0,77Mo;  $\uparrow\text{Nb}$  (mittlere Resultate) und die P110-Qualität **P110** - 0,31C; 0,90Cr; 0,44Mo (schlechteste Resultate) für Vergleichszwecke herangezogen. Zusätzlich wurde die C110-Laborschmelze **V4-L2** - 0,22C; 0,49Cr; 0,76Mo;  $\uparrow\text{Nb}$  auf Grund der ausgezeichneten Sauer gasbeständigkeit mit diesen Qualitäten verglichen.

Bruchflächenuntersuchungen mittels Stereomikroskop ergaben eine Abnahme der entstandenen Risslängen und eine Zunahme der Rauigkeiten der Bruchflächen mit steigenden  $K_{\text{ISSC}}$ -Werten. Diese Tatsache lässt sich mit einem höheren Energieaufwand zur Schaffung neuer Rissflächen in Rissausbreitungsrichtung (Probenmittelebene) begründen. Ein Teil der Energie wird für das Risswachstum entlang anderer Gleitebenen verbraucht, wobei die extern aufgebrachte Kraft durch den Keil unverändert ist.

Anhand von Gefügeuntersuchungen ist ein angelassenes, martensitisches Gefüge bei allen ausgewählten Werkstoffen zu erkennen. Speziell bei der **V4-L2** – Qualität, mit den besten Sauer gasergebnissen, ist ein plattenförmiges Gefüge, vor allem bei den Subkorn Grenzen, mit geringerer Ausprägung der typischen Martensitnadeln zu erkennen. Dies ist als Hinweis für bessere  $K_{\text{ISSC}}$ -Werte zu werten.

Bei angelassenem martensitischem Gefüge gilt die Reduktion der Länge von Versetzungsaufstauungen an den ehemaligen Austenitkorn Grenzen bei Bruchgeschehen in Folge SSC als besonders wichtig. Lange, nadelförmige Martensitlatten im abgeschreckten Zustand begünstigen eine lange Versetzungsaufstauung und zusätzlich eine hohe Versetzungsdichte. Bevorzugt wird eine Gefügestruktur mit relativ feinen Subkorngrößen, welche keine inneren mobilen Versetzungen aufweisen. Erzeugt werden solche Gefügestrukturen durch Anlassbehandlungen bei 700 °C [72].

Gefügeuntersuchungen mittels REM ergeben deutlich größere Austenitkorngrößen bei der **P110**-Qualität im Vergleich zu den C110-Qualitäten, woraus eine negative Wirkung größerer Austenitkörner abgeleitet werden kann. Bei angelassenen, martensitischen Gefügestrukturen gelten kleine Austenitkorngrößen vor dem

Anlassvorgang als wichtiger Faktor zur Erzielung besserer Sauer gasbeständigkeiten. Beim Austenitisieren muss darauf geachtet werden, dass die Temperatur und die Austenitisierungszeit zu kleinen Korngrößen führt [57]. Die positive Wirkung kleinerer Austenitkorngrößen wird in [56] mit dem Auftreten vermehrter Großwinkelkorn grenzen und der Ermöglichung einer erhöhten Anzahl an Martensitlattenpaketen begründet, welche dem Risswachstum stark entgegenwirken. Die Martensitlatten bilden sich innerhalb der ehemaligen Austenitkörner (Großwinkelkorn grenzen) durch den Abschreckvorgang aus. Die Großwinkelkorn grenzen des ehemaligen Austenitkorns verschwinden auch durch eine Anlassbehandlung bei 700 °C nicht [72]. Anlassbehandlungen bei 700 °C zeigen zusätzlich, dass Kleinwinkelsubkorn grenzen eher äquiaxiale Form annehmen [56, 72]. In [73] wird bei Anlassgefügen mit verfeinerter Struktur (kleinere Austenitkorngrößen) ein positiver Effekt auf SSC-Beständigkeit durch die Vergrößerung der Lüdersdehnung beobachtet. Größere Lüdersdehnungen bewirken eine Spannungsrelaxation in Bereichen höherer Spannungskonzentrationen und ermöglichen somit größere Materialdehnungen [73].

Mittels EBSD-Methode und Kornorientierungsmethode nach GOS konnten keine weiteren Unterschiede zwischen den Materialien festgestellt werden. Bei allen Werkstoffen sind maximale Verdrehungen von 7° innerhalb eines Kornes nach der GOS Methode ermittelt worden, wodurch auf keine ausschlaggebenden, die Materialeigenschaften beeinflussende Dehnungen geschlossen werden kann.

TEM-Untersuchungen der Werkstoffe ergaben sowohl vorhandene Ausscheidungen an den Martensitlattengrenzen als auch innerhalb der Martensitkörner. Bei den Ausscheidungen handelt es sich um Karbide der Klassen  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$  und  $\text{Mo}_2\text{C}$  oder  $\text{Mo}_6\text{C}$ , wobei auch Mischkarbide vorliegen können.

Die industriell hergestellten C110-Qualitäten (V4 und V7) weisen hauptsächlich rundliche, gleichmäßig verteilte Ausscheidungen auf, wobei die Anzahl und Größe der Ausscheidungen bei der V7-Qualität geringer ist. Bei der V7-Qualität tritt zusätzlich eine Vielzahl von sehr kleinen Ausscheidungen (ca. 10 nm) auf. Bei der labortechnisch gefertigten V4-L2-Qualität sind vermehrt längliche Ausscheidungen vorhanden, welche auf einer Aneinanderreihung von rundlichen Ausscheidungen basieren. EDS-Analysen der Ausscheidungen ergaben bei der P110-Güte hauptsächlich Fe-Karbide. Ebenso sind geringe Anteile an Fe-Cr-Mischkarbiden vorhanden. Bei der V4-Qualität wurden zusätzlich zu den Fe-Karbiden und Fe-Cr-

Mischkarbiden auch reine Cr-Karbide und geringe Anteile an reinen Mo-Karbiden detektiert. Bei den feinverteilten Ausscheidungen der V7-Qualität handelt es sich um V-Mo-Karbide. Die Ausscheidungen > 100 nm bei dieser Güte sind wiederum Fe-Cr-Mischkarbide und Cr-Karbide. Für die labortechnisch hergestellte Qualität V4-L2 konnten Fe-Cr-Mischkarbide und zusätzlich geringe Anteile an Mo-Karbiden bestimmt werden. Diese Analysen führen zum Schluss, dass vor allem reine Fe-Karbide für bessere Sauer gasbeständigkeiten vermieden werden sollten. Anhand der Form und Verteilung der Ausscheidungen kann keine eindeutige Aussage bezüglich Sauer gasbeständigkeit getroffen werden. Des Weiteren ist eine definitive Unterscheidungen der Versetzungsstrukturen und deren Wechselwirkung mit den vorhandenen Ausscheidungen anhand der untersuchten Werkstoffe nicht möglich. Ermittelte Versetzungsdichten in Abhängigkeit von den unter Standardbedingungen erhaltenen  $K_{ISSC}$ -Werten sind in Abbildung 5.6 für die vier ausgewählten Werkstoffe gegenübergestellt. Es ist kein Zusammenhang zwischen der Sauer gasbeständigkeit und den Versetzungsdichten feststellbar.

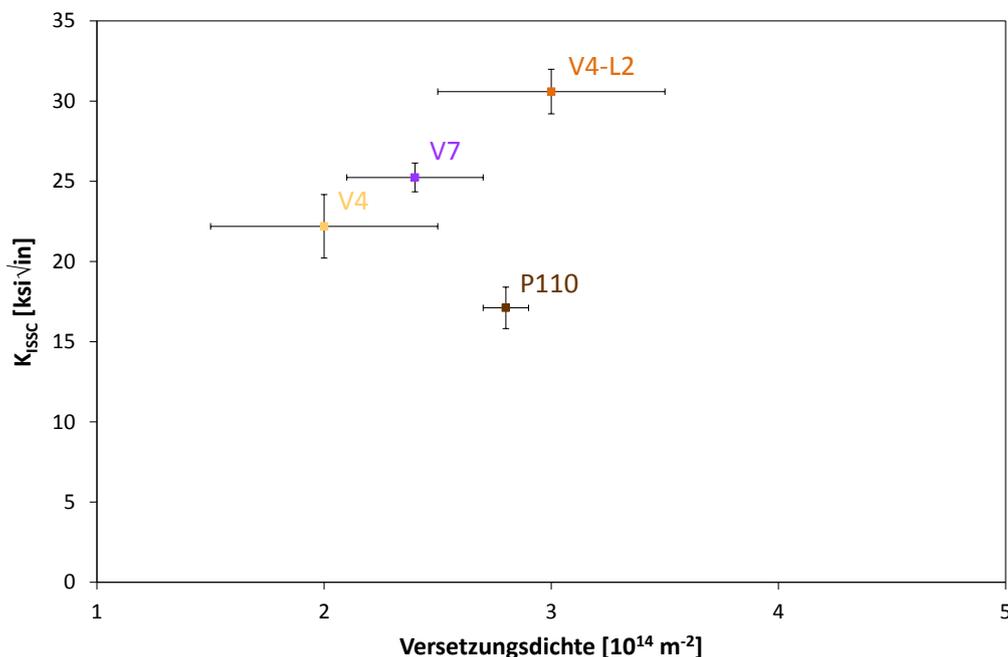


Abbildung 5.6: Unter Standardbedingungen ermittelte  $K_{ISSC}$ -Werte als Funktion der Versetzungsdichten für

P110 - 0,31C; 0,90Cr; 0,44Mo

V4 - 0,23C; 0,95Cr; 0,77Mo; ↑Nb

V7 - 0,25C; 0,45Cr; 0,77Mo; ↑↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

V4-L2 - 0,22C; 0,49Cr; 0,76Mo; ↑Nb

Karbidflächenanteilsbestimmungen mittels quantitativer AAC-Imageanalysen wurden durchgeführt und ebenfalls den unter Standardbedingungen erhaltenen  $K_{ISSC}$ -Werten gegenübergestellt (siehe Abbildung 5.7). Es ist zu erkennen, dass abnehmende Karbidflächenanteile von Karbiden  $> 100$  nm zu höheren Sauerogasbeständigkeitswerten führen und somit erstrebenswert sind.

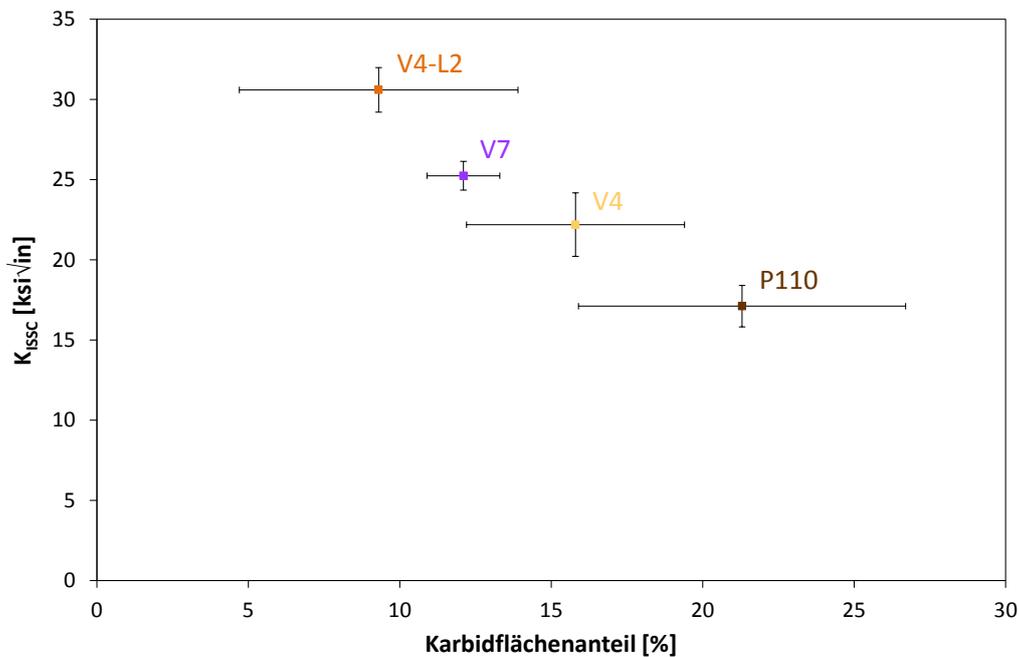


Abbildung 5.7: Unter Standardbedingungen ermittelte  $K_{ISSC}$ -Werte als Funktion der Karbidflächenanteile für

**P110** - 0,31C; 0,90Cr; 0,44Mo

**V4** - 0,23C; 0,95Cr; 0,77Mo; ↑Nb

**V7** - 0,25C; 0,45Cr; 0,77Mo; ↑↑↑V; ↑Nb; ↑Ti; ↑B

**V4-L2** - 0,22C; 0,49Cr; 0,76Mo; ↑Nb

## 6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden grundlegende Untersuchungen zur Entwicklung einer industriell hergestellten, sauergasbeständigen C110-Güte, welche den Anforderungen nach API Specification 5CT [5] entspricht, durchgeführt. Auf Basis der vorangegangenen Dissertation von Dr. Moderer [10], bei welcher eine labortechnisch hergestellte, sauergasbeständige C110-Güte entwickelt wurde, sollte mittels Legierungselementvariationen und unterschiedlicher Wärmebehandlungen die industrielle Fertigung ermöglicht werden.

Zusätzlich sollte das Risswachstumsverhalten von C110-Güten unter Sauer gasbedingungen bei NACE Standard TM0177-2005 Methode D Untersuchungen [7] bestimmt werden.

Das Risswachstumsverhalten wurde an Double Cantilever Beam Proben mit Hilfe der Gleichstrom-Potentialsprungmethode untersucht. Messungen unter Standard- und unter milden Bedingungen zeigen, dass das Risswachstum stets während der vorgeschriebenen Versuchsdauer (14 und 17 Tage) soweit abgeschlossen ist, dass sich der erhaltene  $K_{ISSC}$ -Wert nicht mehr ändert. Unter beiden Bedingungen konnte eine Mindestprüfdauer von ca. 10 Tagen ermittelt werden, nach welcher das danach nur noch geringfügige Risswachstum keinen weiteren Einfluss auf die erhaltenen Spannungsintensitätsfaktoren unter Sauer gasbedingungen ( $K_{ISSC}$ -Werte) bewirkt. Die Tatsache von annähernd gleichen  $K_{ISSC}$ -Werten bei noch geringen Unterschieden der Risslängen lässt sich mit der geringer werdenden Keilentnahmekraft bei größeren Risslängen begründen, welche zwei Haupteinflussfaktoren auf die  $K_{ISSC}$ -Berechnung darstellen.

Sauer gasuntersuchungen nach NACE Standard TM0177-2005 Methode D unter Standardbedingungen [7] an labortechnisch und industriell gefertigten C110-Güten ergaben hervorragende Resultate bei der Laborschmelze V4-L2 - 0,22C; 0,49Cr; 0,76Mo;  $\uparrow$ Nb (30,59 ksi $\sqrt{in}$ ) und der industriell gefertigten Schmelze V7 - 0,25C; 0,45Cr; 0,77Mo;  $\uparrow\uparrow\uparrow$ V;  $\uparrow$ Nb;  $\uparrow$ Ti;  $\uparrow$ B (25,24 ksi $\sqrt{in}$ ).

Stereomikroskopische Bruchflächenuntersuchungen ergaben eine Abnahme der entstandenen Risslängen und eine Zunahme der Rauigkeiten der Bruchflächen bei diesen Schmelzen. Gefügeuntersuchungen zeigten, dass ein plattenförmigeres, martensitisches Gefüge mit geringerer Ausprägung der typischen Martensitnadeln zu größerer Rauigkeit der Bruchfläche und zu besseren Sauer gasbeständigkeiten führt.

Karbidflächenanteilsbestimmungen mittels quantitativer AAC-Imageanalysen ergaben höhere Sauer gasbeständigkeitswerte bei geringeren Flächenanteilen an Karbiden in der Größenordnung  $> 100$  nm in den Werkstoffen. Kleinere Karbide konnte auf Grund der Analyse methode nicht ermittelt werden.

Versetzungsdichten haben bei den untersuchten Werkstoffen keinen Einfluss auf die Sauer gasbeständigkeit.

Speziell für die industriell hergestellte C110-Qualität V7 - 0,25C; 0,45Cr; 0,77Mo;  $\uparrow\uparrow\uparrow$ V;  $\uparrow$ Nb;  $\uparrow$ Ti;  $\uparrow$ B dürfte das Absenken des Chromgehaltes in Kombination mit den höheren Gehalten an Vanadium zu den hervorragenden Ergebnissen führen. Die hohen Gehalte an Vanadium ermöglichen eine um ca.  $30$  °C höhere Anlasstemperatur, welche möglicherweise ausschlaggebend zur Bildung feinsten Karbidausscheidungen (ca.  $10$  nm) ist. Diese Karbide dürften bei den industriell hergestellten C110-Qualitäten eine positive Wirkung auf die Sauer gasbeständigkeit hervorrufen.

## 7. Literaturverzeichnis

- 1 T. Omura, K. Kobayashi, M. Ueda, SSC Resistance of High Strength Low Alloy Steel OCTG in High Pressure H<sub>2</sub>S Environments, Corrosion 2009, NACE, Houston (TX), paper 09102.
- 2 B. E. Urband, K. A. Esaklul, J. Martin, The Production and Fit-For-Service Testing and Field Useage of C-110, Corrosion 2004, NACE, Houston (TX), paper 04109.
- 3 M. Ueda, T. Omura, S. Nakamura, T. Abe, K. Nakamura, P. I. Nice, J. W. Martin, Development of 125 ksi Grade HSLA Steel OCTG for Mildly Sour Environments, Corrosion 2005, NACE, Houston (TX), paper 05089.
- 4 R. D. Kane, M. S. Cayard, Roles of H<sub>2</sub>S in the Behavior of Engineering Alloys: A Review of Literature and Experience, Corrosion 1998, NACE Houston (TX), paper 98274.
- 5 API Specification 5CT, Specification for Casing and Tubing, API, Washington (DC), 2011.
- 6 NACE MR0175/ISO 15156, Petroleum and natural gas industries – Materials for use in H<sub>2</sub>S-containing Environments in oil and gas production, NACE, Houston (TX), 2003.
- 7 NACE Standard TM0177-2005, Standard Test Method - Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H<sub>2</sub>S Environments, NACE, Houston (TX), 2005.
- 8 G. Echaniz, C. Morales, T. Pérez, The Effect of Microstructure on the K<sub>ISSC</sub> Low Alloy Carbon Steels, Corrosion 1998, NACE, Houston (TX), paper 98120.
- 9 T. J. Vogl, Metallurgische Anforderungen in Bezug auf die Sauergasbeständigkeit von Langprodukten, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2009.
- 10 L. Moderer, Sauergasbeständigkeit neuer hochfester Stähle für die Erdöl- und Erdgasindustrie, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2012.

- 
- 11 H. Rincón, S. Hernández, J. Salazar, R. Case, J. Vera, Effect of the Water/Oil Ratio on the SSCC Susceptibility of High Strength OCTG Carbon Steel, Corrosion 1999, NACE, Houston (TX), paper 99602.
  - 12 H. Kaesche, Die Korrosion der Metalle, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1990.
  - 13 E. Wendler-Kalsch, Grundlagen und Mechanismen der Wasserstoff-induzierten Korrosion metallischer Werkstoffe, in: D. Kuron, Wasserstoff und Korrosion, 2. Auflage, Verlag Irene Kuron, Bonn, 2000.
  - 14 S. Zheng, L. Liu, C. Zhou, L. Chen, C. Chen, Effects of H<sub>2</sub>S-containing Corrosive Media on the Crystal Structures of Corrosion Product Films Formed on L360NCS, International Journal of Electrochemical Science 8 (2013) 1434-1442.
  - 15 A. F. Holleman, E. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 71.- 80. Auflage, Walter de Gruyter & Co, Berlin, 1971.
  - 16 M. Al-Mansour, A. M. Alfantazi, M. El-boujdaini, Sulfide stress cracking resistance of API-X100 high strength low alloy steel, Material and Design 30 (2009) 4088-4094.
  - 17 B. J. Berkowitz, F. H. Heubaum, The Role of Hydrogen in Sulfide Stress Cracking of Low Alloy Steels, Corrosion 40 (1984) 240-245.
  - 18 M. J. Cancio, T. E. Perez, J. R. Collet-Lacoste, A Mechanistic Approach to Sulfide Stress Cracking Resistance of High Strength OCTG Steels, Corrosion 2009, NACE, Houston (TX), paper 09098.
  - 19 E. Kunze, Korrosion und Korrosionsschutz, Band 1: Einführung und wissenschaftliche Grundlagen, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2001.
  - 20 G. Mori, Korrosionskunde, Skriptum, Montanuniversität Leoben, 2010.
  - 21 J. P. Hirth, Effects of hydrogen on the properties of iron and steel, Metallurgical Transactions A 11A (1980) 861-890.
  - 22 S. P. Lynch, Progress towards understanding Mechanisms of Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking, Corrosion 2007, NACE, Houston (TX), paper 07493.

- 
- 23 M. Elboudjaini, Hydrogen-Induced Cracking and Sulfide Stress Cracking, in: R. Winston Revie, Uhlig's Corrosion Handbook, Third Edition, Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2011.
  - 24 J. I. Danis, Wet H<sub>2</sub>S Cracking – A Refiner's Experience with HIC-Resistant Steels, Corrosion 1999, NACE, Houston (TX), paper 99431.
  - 25 R. J. Pargeter, Susceptibility to SOHIC for Linepipe and Pressure Vessel Steels-Review of Current Knowledge, Corrosion 2007, NACE, Houston (TX), paper 07115.
  - 26 K. Kobayashi, P. Dent, C. M. Fowler, Effects of Stress Conditions and Microstructure on SOHIC Susceptibility, Corrosion 2014, NACE, Houston (TX), paper 2014-3883.
  - 27 H. Pircher, Wasserstoff-induzierte Spannungsrisskorrosion an unlegierten und niedriglegierten Stählen, in: D. Kuron, Wasserstoff und Korrosion, 2. Auflage, Verlag Irene Kuron, Bonn (DE), 2000.
  - 28 L. W. Vollmer, The Behavior of Steels in Hydrogen Sulfide Environments, Corrosion 14 (1958) 38-42.
  - 29 Y. Yoshino, Low Alloy Steels in Hydrogen Sulfide Environment, Corrosion 38 (1982) 156-167.
  - 30 C. M. Hudgins, R. L. McGlasson, P. Mehdizadeh, W. M. Rosborough, Hydrogen Sulfide Cracking of Carbon and Alloy Steels, Corrosion 22 (1966) 238-251.
  - 31 B. E. Urband, S. Morey, High Strength Sour Service C110 Casing, SPE/IADC Drilling Conference, Amsterdam (NLD), 1999, paper SPE/IADC 52843.
  - 32 S. U. Koh, B. Y. Yang, K. Y. Kim, Effect of Alloying Elements on the Susceptibility to Sulfide Stress Cracking of Line Pipe Steels, Corrosion 60 (2004) 262-274.
  - 33 G. M. Waid, R. J. Stiglitz, The Development of High Strength Casing Steels with Improved Hydrogen Sulfide Cracking Resistance for Sour Service, 11<sup>th</sup> Annual OTC Conference, Houston (TX), 1979, paper OTC 3509.
  - 34 C. Wegst, M. Wegst, Stahlschlüssel-Taschenbuch, 23. Auflage, Verlag Stahlschlüssel Wegst GmbH, Marbach am Neckar (DE), 2013.

- 35 B. Buchmayr, J. Mayerhofer, Werkstoffkunde der Stähle, Skriptum, Montanuniversität Leoben, 2011.
- 36 B. D. Craig, The Effect of Nickel on Hydrogen Cracking Resistance in Low Alloy Steels-A Review, Corrosion 38 (1982) 457-463.
- 37 B. E. Wilde, C. D. Kim, J. C. Turn Jr., The Influence of Noble Metal Additions on the Sulfide Corrosion Performance of AISI 4130 Steel, Corrosion 38 (1982) 515-524.
- 38 Y. Yoshino, Y. Minozaki, Sulfide Stress Cracking Resistance of Low-Alloy Nickel Steels, Corrosion 42 (1986) 222-233.
- 39 C. Mendibide, T. Sourmail, Composition optimization of high-strength steels for sulfide stress cracking resistance improvement, Corrosion Science 51 (2009) 2878-2884.
- 40 P. J. Grobner, D. L. Sponseller, D. E. Diesburg, Effect of Molybdenum Content on the Sulfide Stress Cracking Resistance of AISI 4130-Type Steel with 0,035% Cb, Corrosion 35 (1979) 240-250.
- 41 J. Rehr, K. Mraczek, A. Pichler, E. Werner, The Impact of Nb, Ti, Zr, B, V and Mo on the Hydrogen Diffusion in Four Different AHSS/UHSS Microstructures, Steel Research International 85 (2014) 336-346.
- 42 H. Asahi, D. Hirakami, S. Yamasaki, Hydrogen Trapping Behavior in Vanadium-added Steel, ISIJ International 43 (2003) 527-533.
- 43 R. A. Carneiro, R. C. Ratnapuli, V. de Freitas Cunha Lins, The influence of chemical composition and microstructure of API linepipe steels on hydrogen induced cracking and sulfide stress corrosion cracking, Materials Science and Engineering A357 (2003) 104-110.
- 44 F. G. Wei, T. Hara, T. Tsuchida, K. Tsuzaki, Hydrogen Trapping in Quenched and Tempered 0.42C-0.30Ti Steel Containing Bimodally Dispersed TiC Particles, ISIJ International 43 (2003) 539-547.
- 45 F. G. Wei, K. Tsuzaki, Quantitative Analysis on Hydrogen Trapping of TiC Particles in Steel, Metallurgical and Materials Transactions A 37A (2006) 331-353.

- 
- 46 H. Asahi, Y. Sogo, M. Ueno, H. Higashiyama, Metallurgical Factors Controlling SSC Resistance of High-Strength, Low-Alloy Steels, *Corrosion* 45 (1989) 519-527.
- 47 T. E. Pérez, H. Quintanilla, E. Rey, Effect of Ca/S Ratio on the HIC Resistance of Seamless Line Pipes, *Corrosion* 1998, NACE, Houston (TX), paper 98121.
- 48 M. Garet, A. M. Brass, C. Haut, F. Guttierrez-Solana, Hydrogen Trapping on Non Metallic Inclusions in Cr-Mo Low Alloy Steels, *Corrosion Science* 40 (1998) 1073-1086.
- 49 Kwang-Seop Ro, Improvement on the Sulfide Stress Corrosion Cracking Properties of Hot Rolled Line-Pipe Steels, *Corrosion* 2000, NACE, Houston (TX), paper 00382.
- 50 S. A. Golovanenko, V. N. Zikeev, E. B. Serebryanaya, L. V. Popova, Effect of Alloying Elements and Structure on the Resistance of Structural Steels to Hydrogen Embrittlement, in: R. N. Tuttle, R. D. Kane, *H<sub>2</sub>S Corrosion in Oil & Gas Production ~ A Compilation of Classic Papers*, NACE, Houston (TX), 1981.
- 51 G. M. Waid, R. T. Ault, The Development of a New High Strength Casing Steel with Improved Hydrogen Sulfide Cracking Resistance for Sour Oil and Gas Well Applications, in: R. N. Tuttle, R. D. Kane, *H<sub>2</sub>S Corrosion in Oil & Gas Production ~ A Compilation of Classic Papers*, NACE, Houston (TX), 1981.
- 52 G. T. Park, S. U. Koh, H. G. Jung, K. Y. Kim, Effect of microstructure on the hydrogen trapping efficiency and hydrogen induced cracking of linepipe steel, *Corrosion Science* 50 (2008) 1865-1871.
- 53 R. Garber, Higher Hardenability Low Alloy Steels for H<sub>2</sub>S-Resistant Oil Country Tubulars, *Corrosion* 39 (1983) 83-91.
- 54 G. Lopez Turconi, G. Echaniz, G. Cumino, E. Anelli, L. Scoppio, T. Perez, C. Morales, Improvement of Resistance to SSC Initiation and Propagation of High Strength OCTG through Microstructure and Precipitation Control, *Corrosion* 2001, NACE, Houston (TX), paper 01077.
- 55 G. C. Guntz, C. P. Linne, F. Puissochet, B. J. Orleans-Joliet, R. K. Poepperling, J. M. Fliethmann, DCB tests: a Review of Critical Parameter, *Corrosion* 1999, NACE, Houston (TX), paper 99606.
-

- 
- 56 G. E. Echaniz, T. E. Pérez, C. Pampillo, R. C. Newman, R. P. M. Procter, G. W. Lorimer, The Effect of Microstructure on SSC Resistance of Low Alloy Carbon Steels, Corrosion 1997, NACE, Houston (TX), paper 97050.
- 57 H. Asahi, M. Ueno, Effect of Austenite Grain Size on Sulfide Stress Cracking Resistance of Low Alloy Martensitic Steels, ISIJ International 32 (1992) 1021-1026.
- 58 B. E. Urband, B. V. Garrison, The Effects of OCTG Connection Swaging and Stress Relieving on SSC Resistance, Corrosion 2003, NACE, Houston (TX), paper 03111.
- 59 P. J. Grobner, D. L. Sponseller, D. E. Diesburg, The Effects of Processing Variables on Mechanical Properties and Sulfide Stress Cracking Resistance of SAE 4135 Steel Modified with 0.75 Percent Mo and 0.035 Percent Cb, Journal of Engineering for Industry 98 (1976) 708-716.
- 60 J. A. Straatmann, Y. E. Smith, Quenched and Tempered Oil Country Tubular Goods Provide Improved Performance Properties for Hostile Oil and Gas Drilling Environments, in: R. N. Tuttle, R. D. Kane, H<sub>2</sub>S Corrosion in Oil & Gas Production ~ A Compilation of Classic Papers, NACE, Houston (TX), 1981.
- 61 E. Snape, Roles of Composition and Microstructure in Sulfide Cracking of Steel, in: R. N. Tuttle, R. D. Kane, H<sub>2</sub>S Corrosion in Oil & Gas Production ~ A Compilation of Classic Papers, NACE, Houston (TX), 1981.
- 62 J. B. Greer, Factors Affecting the Sulfide Stress Cracking Performance of High Strength Steels, in: R. N. Tuttle, R. D. Kane, H<sub>2</sub>S Corrosion in Oil & Gas Production ~ A Compilation of Classic Papers, NACE, Houston (TX), 1981.
- 63 J. R. Vera, R. Case, A. Castro, The Relationship between Hydrogen Permeation and Sulfide Stress Cracking Susceptibility of OCTG Materials at Different Temperatures and pH Values, Corrosion 1997, NACE, Houston (TX), paper 97047.
- 64 V. P. Ramunni, T. De Paiva Coelho, P. E. V. de Miranda, Interaction of hydrogen with the microstructure of low-carbon steel, Materials Science and Engineering A 435-436 (2006) 504-514.
- 65 W. C. Luu, J. K. Wu, The Influence of Microstructure on Hydrogen Transport in Carbon Steels, Corrosion Science 38 (1996) 239-245.
-

- 
- 66 M. I. Luppo, J. Ovejero-Garcia, The Influence of Microstructure on the Trapping and Diffusion of Hydrogen in a Low Carbon Steel, *Corrosion Science* 32 (1991) 1125-1136.
- 67 E. Ramírez, J. G. González-Rodríguez, A. Torres-Islas, S. Serna, B. Campillo, G. Dominguez-Patino, J. A. Juárez-Islas, Effect of microstructure on the sulphide stress cracking susceptibility of a high strength pipeline steel, *Corrosion Science* 50 (2008) 3534-3541.
- 68 J. L. Albarran, L. Martinez, H. F. Lopez, Effect of heat treatment on the stress corrosion resistance of a microalloyed pipeline steel, *Corrosion Science* 41 (1999) 1037-1049.
- 69 H. Asahi, A. Yagi, M. Ueno, Effects of Strengthening Mechanisms on Sulfide Stress Cracking Resistance of Low Strength Steels, *ISIJ International* 33 (1993) 1190-1195.
- 70 M. Watkins, M. F. Bluem, J. B. Greer, Fractography of Sulfide Stress Cracking, *Corrosion* 32 (1976) 102-109.
- 71 H. Asahi, Y. Sogo, M. Ueno, H. Higashiyama, Effects of Mn, P and Mo on Sulfide Stress Cracking Resistance of High Strength Low Alloy Steels, *Metallurgical Transaction A* 19 (1988) 2171-2177.
- 72 B. Craig, Metallurgical Limits to Increasing Tubular Strength While Maintaining SSC Resistance, SPE HPHT Applied Technology Workshop, The Woodlands (TX), 2005, paper SPE 97580.
- 73 T. Kaneko, Y. Okada, A. Ikeda, Influence of Microstructure on SSC Susceptibility of Low-Alloy, High-Strength Oil Country Tubular Goods, *Corrosion* 45 (1989) 2-6.
- 74 M. J. Cancio, T. E. Perez, J. R. Collet-Lacoste, Environmental and Metallurgical Parameters Affecting Sulfide Stress Cracking Resistance of High Strength Steels, *Corrosion 2010, NACE, Houston (TX)*, paper 10283.
- 75 M. J. Cancio, P. Bruzzoni, J. R. Collet-Lacoste, T. E. Perez, Hydrogen transport in 1Cr-0,7Mo steels charged with different hydrogen activities, *Eurocorr 2008, Edinburgh, DECHEMA, Frankfurt (Ger), 2008*.

- 76 M. J. Cancio, P. Bruzzoni, T. E. Perez, J. R. Collet-Lacoste, The Effect of Surface Reactions and Trapping on SSC Resistance, Eurocorr 2009, Nizza, DECHEMA, Frankfurt (Ger), 2009.
- 77 J. C. Charbonnier, H. Margot-Marette, A. M. Brass, M. Aucouturier, Sulfide Stress Cracking of High Strength Modified Cr-Mo Steels, Metallurgical Transaction A 16A (1985) 935-944.
- 78 M. C. Zhao, K. Yang, Strengthening and improvement of sulfide stress cracking resistance in acicular ferrite pipeline steels by nano-sized carbonitrides, Scripta Materialia 52 (2005) 881-886.
- 79 M. C. Zhao, B. Tang, Y. Y. Shan, K. Yang, Role of Microstructure on Sulfide Stress Cracking of Oil and Gas Pipeline Steels, Metallurgical and Materials Transactions A 34 (2003) 1089-1096.
- 80 M. C. Zhao, M. Liu, A. Atrens, Y. Y. Shan, K. Yang, Effect of applied stress and microstructure on sulfide stress cracking resistance of pipeline steels subject to hydrogen sulfide, Materials Science and Engineering A 478 (2008) 43-47.
- 81 S. Serna, A. Fragieli, Effect of Different Microstructures and Strengths on the Cracking Resistance of Microalloyed Pipeline Steels in Sour Environments, Corrosion 2006, NACE, Houston (TX), paper 06654.
- 82 W. K. Kim, K. Y. Kim, T. W. Yun, B. Y. Yang, The Effect of Metallurgical Factors on SSC of High Strength Pipeline Steel, Corrosion 2008, NACE, Houston (TX), paper 08496.
- 83 G. M. Pressouyre, I. M. Bernstein, An Example of the Effect of Hydrogen Trapping on Hydrogen Embrittlement, Metallurgical Transactions A 12 (1981) 835-844.
- 84 G. M. Pressouyre, I. M. Bernstein, A Kinetic Trapping Model for Hydrogen-Induced Cracking, Acta Metallurgica 27 (1979) 89-100.
- 85 G. M. Pressouyre, Trap Theory of Hydrogen Embrittlement, Acta Metallurgica 28 (1980) 895-911.

- 86 M. Elboudjaini, R. W. Revie, Metallurgical factors in stress corrosion cracking (SCC) and hydrogen-induced cracking (HIC), *Journal of Solid State Electrochemistry* 13 (2009) 1091-1099.
- 87 T. Sourmail, A Review of the Effect of Cold-Work on Resistance to Sulfide Stress Cracking, *Corrosion* 2007, NACE, Houston (TX), paper 07104.
- 88 H. Huang, W. J. D. Shaw, Cold Work Effects on Sulfide Stress Cracking of Pipeline Steel Exposed to Sour Environments, *Corrosion Science* 34 (1993) 61-78.
- 89 H. Asahi, M. Ueno, Effect of Cold-working on Sulfide Stress Cracking Resistance of Low Alloy Martensitic Steels, *ISIJ International* 33 (1993) 1275-1280.
- 90 R. Mack, A. Filippov, The Effects of Cold Work and Strain Aging on the Hardness of Selected Grades of OCTG and on the SSC Resistance of API P-110 - Results of Laboratory Experiments, *Corrosion* 2002, NACE, Houston (TX), paper 02066.
- 91 J. Toribio, M. Lorenzo, D. Vergara, V. Kharin, Effects of manufacturing-induced residual stresses and strains on hydrogen embrittlement of cold drawn steels, *Procedia Engineering* 10 (2011) 3540-3545.
- 92 R. Mack, A. Filippov, The Effect of Cold Work and Strain Aging on the Sulfide Stress Cracking Resistance and Mechanical Properties of Expanded Tubular Steels - A Laboratory Study, *Corrosion* 2003, NACE, Houston (TX), paper 03108.
- 93 J. Toribio, V. Kharin, M. Lorenzo, D. Vergara, Role of drawing-induced residual stresses and strains in the hydrogen embrittlement susceptibility of prestressing steels, *Corrosion Science* 53 (2011) 3346-3355.
- 94 R. S. Treseder, T. M. Swanson, Factors in Sulfide Corrosion Cracking of High Strength Steels, *Corrosion* 24 (1968) 31-37.
- 95 M. Nagumo, K. Takai, N. Okuda, Nature of hydrogen trapping sites in steels induced by plastic deformation, *Journal of Alloys and Compounds* 293-295 (1999) 310-316.

- 
- 96 H. Asahi, M. Ueno, T. Yonezawa, Prediction of Sulfide Stress Cracking in High-Strength Tubulars, *Corrosion* 50 (1994) 537-545.
- 97 E. Snape, Sulfide Stress Corrosion of Some Medium and Low Alloy Steels, *Corrosion* Volume 23 (1967) 154-172.
- 98 R. B. Heady, Evaluation of Sulfide Corrosion Cracking Resistance in Low Alloy Steels, in: R. N. Tuttle, R. D. Kane, *H<sub>2</sub>S Corrosion in Oil & Gas Production ~ A Compilation of Classic Papers*, NACE, Houston (TX), 1981.
- 99 NACE Standard TM0284-2003, Standard Test Method - Evaluation of Pipeline and Pressure Vessel Steels for Resistance to Hydrogen-Induced Cracking, NACE, Houston (TX), 2003.
- 100 Draft #1b of NACE Standard TM0177-2005 - Proposed Revision to ANSI/NACE Standard TM0177-2005, Standard Test Method - Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H<sub>2</sub>S Environments, NACE, Houston (TX), 2011.
- 101 C. R. Morales, T. E. Pérez, G. L. Fitzsimons, Sulfide Stress Cracking: Some Observations about the DCB Test, *Corrosion* 1997, NACE, Houston (TX), paper 97052.
- 102 R. Case, C. Sequera, J. R. Vera, The use of ACPD Technique in assessing Cracking Propagation and  $K_{ISSCC}$  of High Strength OCTG Materials in Sour Media, *Corrosion* 1997, NACE, Houston (TX), paper 97046.
- 103 International Standard ISO 12135:2002(E), Metallic materials – Unified method of test for the determination of quasistatic fracture toughness, First Edition, ISO, Genf (CH), 2002.
- 104 C. Vichytil, R. Sonnleitner, G. Mori, M. Panzenböck, R. Fluch, Corrosion Fatigue Investigations on Austenitic Stainless Steels with Different Alloying Concepts, *Corrosion* 2010, NACE, Houston (TX), paper 10302.
- 105 T. Senadheera, S. A. Shipilov, Stress corrosion and corrosion fatigue crack growth monitoring in metals, *Environmental Degradation of Materials & Corrosion Control in Metals*, 42<sup>nd</sup> Annual Conference of Metallurgists of CIM Vancouver, British Columbia, Canada, 24-27. August 2003, 101-112.

- 106 R. O. Ritchie, K. J. Bathe, On the calibration of the electrical potential technique for monitoring crack growth using finite element methods, *International Journal of Fracture* 15 (1979) 47-55.
- 107 H. H. Johnson, Calibrating the Electric Potential Method for Studying Slow Crack Growth, *Materials Research & Standards* 5 (1965) 442-445.
- 108 M. E. Orazem, W. Ruch, An improved analysis of the potential drop method for measuring crack lengths in compact tension specimens, *International Journal of Fracture* 31 (1986) 245-258.
- 109 V. C. F. Holm, J. G. Thompson, Determinations of Hydrogen in Ferrous Materials by Vacuum Extraction at 800 °C and by Vacuum Fusion, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 26 (March 1941) 245-259.
- 110 S. I. Wright, M. M. Nowell, D. P. Field, A Review of Strain Analysis Using Electron Backscatter Diffraction, *Microscopy and Microanalysis* 17 (2011) 216-329.