

**Untersuchung der Sauer gasbeständigkeit  
geschweißter Pipeline Stähle**



**Andreas Prethaler**

**Leoben, Dezember 2012**

Die Arbeit wurde am Institut für allgemeine und analytische Chemie im Auftrag des Materials Center Leoben in Zusammenarbeit mit den Firmen OMV, voestalpine Tubulars und Böhler Schweißtechnik durchgeführt.

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

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

Leoben, Dezember 2012

# Danksagung

In erster Linie möchte ich mich besonders bei meinem Betreuer Herrn Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Gregor Mori bedanken, der mir die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit gegeben hat. Die guten Ratschläge und immer spannenden, fachlichen Diskussion werden mir in guter Erinnerung bleiben.

Für die Bereitstellung der Infrastruktur möchte ich mich beim Lehrstuhlleiter des Institutes für Allgemeine und Analytische Chemie Herrn o.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Wolfhard Wegscheider recht herzlich bedanken.

Mein weiterer Dank gilt dem Materials Center Leoben, im speziellen Herrn Dipl.-Ing Dr. mont. Werner Ecker , für die Bereitstellung des Diplomarbeitprojektes.

Auch sei an dieser Stelle den Wirtschaftspartnern OMV, voestalpine Tubulars und Böhler Schweißtechnik für die gute Zusammenarbeit herzlichst gedankt.

Für die Unterstützung bei der Versuchsdurchführung gilt mein spezieller Dank meinem Kollegen Thomas Zauchner, der mir immer tatkräftig zur Seite stand.

Auch allen namentlich hier nicht erwähnten Kollegen am Institut möchte ich meinen Dank aussprechen, und auf das sehr gute Arbeitsklima hinweisen.

Zu guter Letzt möchte ich noch allen Personen in meinem privaten Umfeld danken. Besonders meinen Eltern, die mir immer unterstützend zur Seite standen und mir die Absolvierung dieses Studiums ermöglichten.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>2. WASSERSTOFF IN STAHL</b>	<b>2</b>
2.1 GRUNDLAGEN	2
2.1.1 <i>Begriffe und Abkürzungen</i>	2
2.1.2 <i>Aufnahme von Wasserstoff</i>	5
2.1.3 <i>Löslichkeit und Diffusion</i>	6
2.1.4 <i>Schädigungsmodelle</i>	11
2.2 ERSCHEINUNGSFORMEN DER WASSERSTOFFSCHÄDIGUNG	14
2.3 EINFLUSS AUSGEWÄHLTER PARAMETER AUF DIE WASSERSTOFFSCHÄDIGUNG	22
2.3.1 <i>Festigkeit</i>	22
2.3.2 <i>Legierungszusammensetzung</i>	24
2.3.3 <i>Gefüge</i>	27
2.3.4 <i>Schweißung</i>	30
<b>3. EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN</b>	<b>33</b>
3.1 WERKSTOFFE	33
3.2 VERSUCHSAUFBAU UND -DURCHFÜHRUNG	41
3.2.1 <i>Constant Load Tests (CLT)</i>	41
3.2.2 <i>Sulfide Stress Cracking Tests (SSC)</i>	44
3.2.3 <i>Permeationsmessungen</i>	47
3.2.4 <i>Hydrogen Induced Cracking Tests (HIC)</i>	50
<b>4. ERGEBNISSE</b>	<b>51</b>
4.1 CONSTANT LOAD TESTS (CLT)	51
4.2 SULFIDE STRESS CRACKING TESTS (SSC)	58
4.3 PERMEATIONSMESSUNGEN	61
4.4 HYDROGEN INDUCED CRACKING TESTS (HIC)	63

<b>5. DISKUSSION</b>	<b>68</b>
5.1 CONSTANT LOAD TESTS (CLT)	68
5.2 SULFIDE STRESS CRACKING TESTS (SSC)	69
5.3 PERMEATIONSMESSUNGEN	71
<b>6. ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>73</b>
<b>7. LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>75</b>

# 1. Einleitung

Die Beurteilung der Sauer gasbeständigkeit von Stählen gewinnt in letzter Zeit immer mehr an Bedeutung. Die Erschließung von Erdöl- und Erdgaslagerstätten mit hohem Gehalt an Schwefelwasserstoff bringt einen Anstieg des Schwefelwasserstoffgehaltes im geförderten Medium mit sich. Die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff wirkt besonders kritisch auf Stähle und kann zu einem plötzlichen, unvorhersehbaren Versagen von Bauteilen führen. Das Versagen begründet sich auf die verstärkte Aufnahme von Wasserstoff in den Werkstoff, da durch Anwesenheit von Schwefelwasserstoff die Rekombination von Wasserstoff an der Oberfläche gehemmt wird. Dadurch kommt es zu einer Schädigung durch Wasserstoff im Stahl. Um das Verhalten von Stählen unter Sauer gas einwirkung besser abschätzen zu können, wurden mehrere genormte Testversuche entwickelt. Die Durchführung dieser Testmethoden stellt aufgrund der hoch toxischen Wirkung von Schwefelwasserstoff extreme Anforderungen sicherheitstechnischer Natur. Da Schwefelwasserstoff ab Konzentrationen von 100ppm bereits ernsthafte Gesundheitsschäden verursacht, unterliegt die Errichtung eines Sauer gaslabors strengen behördlichen Sicherheitsauflagen, was mit einem immensen Kostenaufwand verbunden ist. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit eine Möglichkeit gesucht, Sauer gasbeständigkeit ohne die sicherheitstechnischen Risiken, prüfen zu können. Dazu wurde ein alternativer Test entwickelt, der die Testbedingungen des Sauer gas testes nachstellen sollte. Hauptziel der Arbeit ist es, geschweißte Werkstoffe unterschiedlicher Festigkeiten, Herstellung und chemischer Zusammensetzung (C-Gehalt) auf ihre Sauer gasbeständigkeit zu untersuchen.

## 2. Wasserstoff in Stahl

### 2.1 Grundlagen

#### 2.1.1 Begriffe und Abkürzungen

Wasserstoff kann durch viele unterschiedliche, mit dem Werkstoff wechselwirkende Mechanismen die mechanischen Werkstoffeigenschaften beeinträchtigen. Diese Veränderung der Eigenschaften kann zu einem unvorhersehbaren Bauteilversagen führen. Deshalb stellt die Schädigung durch Wasserstoff ein sehr großes Problem für den Einsatz von sicherheitsrelevanten Bauteilen dar. Es gibt eine große Anzahl unterschiedlicher Begriffe und Diktionen in Bezug auf Werkstoffschädigung durch Wasserstoff. Diese werden uneinheitlich und teilweise unscharf verwendet. Aus diesem Grund werden die wichtigsten Begriffe nachfolgend kurz erklärt. Der allgemeine anerkannte Überbegriff für Schädigung durch Wasserstoff ist die Wasserstoffversprödung (hydrogen embrittlement, abgekürzt HE). Darunter werden sämtliche Arten der Schädigung durch Wasserstoff verstanden

Eine Möglichkeit der Unterteilung besteht darin, zwischen Wasserstoffeinbringung während des Herstellungs- und Verarbeitungsprozesses (Internal Hydrogen Embrittlement, IHE) und Wasserstoffeinbringung während des Bauteileinsatzes (Environmental Hydrogen Embrittlement, EHE) zu unterscheiden. Bei interner Wasserstoffversprödung befindet sich der Wasserstoff bereits vor der mechanischen Belastung im Werkstoff. Die Wasserstoffeinbringung erfolgt während des Herstell- oder Verarbeitungsprozesses. Unter externer, umgebungsbedingter Wasserstoffversprödung versteht man, die mechanische Belastung eines Bauteils in einem wasserstoffhaltigen oder wasserstoffabgebenden Medium. Abbildung 1 stellt den Unterschied der zeitlichen Abfolge von Wasserstoffaufnahme und mechanischer Lastaufbringung für beide Fälle graphisch dar. [1,2,3,4].

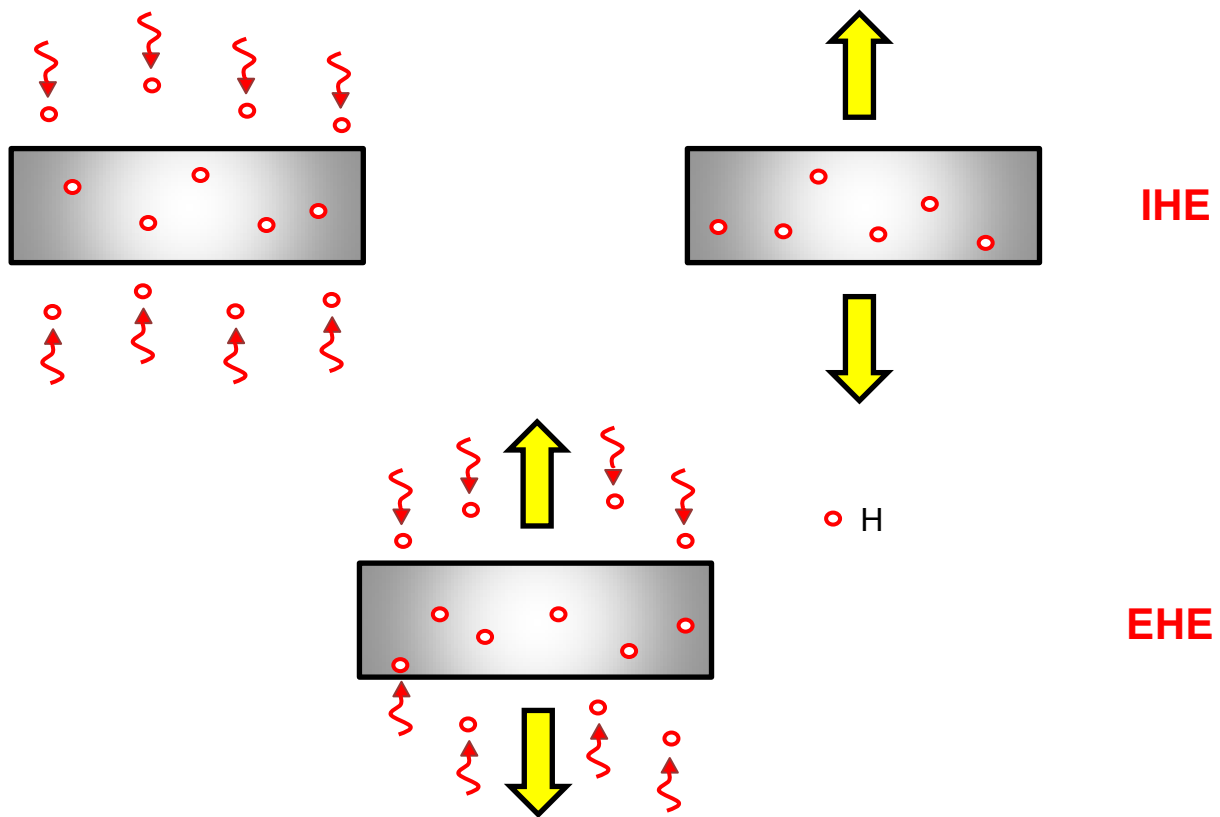


Abbildung 1: Unterschied zwischen interner und externer, umgebungsbedingter Wasserstoffversprödung

Eine weitere Möglichkeit der Einteilung von Wasserstoffschädigung besteht darin, nach dem Mechanismus der Wasserstoffaufnahme zu unterscheiden. Dabei erfolgt die Einteilung in drei Kategorien: Chemisch induzierte Wasserstoffschädigung (CIW), Physikalisch-chemisch induzierte Wasserstoffschädigung (PIW) und elektrochemisch induzierte Wasserstoffschädigung. Die folgende Tabelle 1 gibt einen Überblick der Schadensmechanismen und listet auch die dazugehörigen Erscheinungsformen auf. [2,5]



Tabelle 1: Unterschiedliche Arten der Wasserstoffschädigung [2]

Schadensmechanismus	Bezeichnung der Schadensart	Erscheinungsformen / Schadensbegriffe
chemisch	CIW, chemisch induzierte Wasserstoffschädigung bzw. -rissbildung	(Bosch-) Druckwasserstoffangriff, Schaden durch Dampfspaltung, "Chemical Hydrogen Reaction Embrittlement"
physikalisch-chemisch	PIW, physikalisch chemisch induzierte Wasserstoffschädigung bzw. -rissbildung	Internal Hydrogen Embrittlement Physikalisch induzierte Wasserstoffversprödung
elektrochemisch	EIW, elektrochemisch induzierte Wasserstoffschädigung bzw. -rissbildung	Kathodische Spannungsrisskorrosion, H <sub>2</sub> S-Spannungskorrosion (Sulfid-Spannungsrisskorrosion), Beiz-Sprödigkeit, Statische Ermüdung, Hydrogen Environment Embrittlement

Die häufigste Unterteilung in der Literatur ist jene in mit und ohne zusätzliche mechanische Beanspruchung. Dabei bezeichnet der Term wasserstoffinduzierte Rissbildung (Hydrogen Induced Cracking, HIC) eine Schädigung ohne äußere Spannung. Eine spezielle Form stellt dabei stufenrissartige Schädigung (Stepwise Cracking, SWC) dar. Der Begriff wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion (Hydrogen Induced Stress Corrosion Cracking, HISCC) stellt hingegen den Oberbegriff für Werkstoffschädigung durch Wasserstoff bei Vorliegen einer zusätzlicher äußeren Last dar. Dabei ist es unerheblich, ob die Last konstant ist, langsam zunimmt oder sich langsam zyklisch ändert (<0,01 Hz). Die Abkürzungen HISRK und HSRK sind ebenfalls sehr gebräuchlich und werden hier der Vollständigkeit halber erwähnt. Eine Spezialform von HISCC stellt Sulfide Stress Cracking (SSC) dar. SSC ist eine Art der Rissbildung unter äußerer Last und H<sub>2</sub>S enthaltendem Umgebungsmedium. H<sub>2</sub>S fördert dabei die Wasserstoffeinbringung in den Werkstoff. Eine weitere Schädigungsform unter äußerer Lasteinwirkung wird als Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking (SOHIC) bezeichnet. Diese Schädigungsform basiert auf primären HIC-Rissen, die sich unter äußerer Spannung verbinden können. In Abschnitt 2.1.5 werden die genannten Begriffe genauer beschrieben. Weitere Begriffe beschreiben gewisse Schädigungsmechanismen: Adsorption Induced Dislocation Emission (AIDE) und Hydrogen Enhanced Localized Plasticity

(HELP) sind zwei Schädigungstheorien die auf einer erhöhten Versetzungsbeweglichkeit beruhen. Die mechanistischen Vorstellungen dazu werden in Abschnitt 2.1.4 beschrieben.

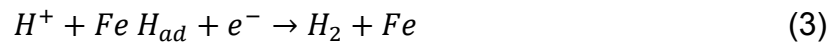
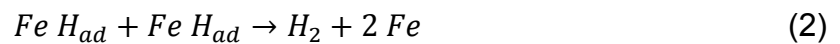
## 2.1.2 Aufnahme von Wasserstoff

Man unterscheidet die elektrochemische Wasserstoffabscheidung bei niedrigen Temperaturen bis zu 100°C und die chemische Aufnahme von Wasserstoff aus der Gasphase. [6]

Molekularer Wasserstoff aus der Gasphase kann überwiegend nicht bei Raumtemperatur von Eisen absorbiert werden, da die Energie für die Dissoziation der H<sub>2</sub>-Moleküle in atomaren Wasserstoff nicht ausreicht. Deshalb spielt die Wasserstoffaufnahme aus der Gasphase besonders bei höheren Temperaturen oder hohen H<sub>2</sub>-Partialdrücken eine Rolle. Eine Ausnahme bildet die Wasserstoffschädigung durch zyklisch, plastische Verformung von Bauteilen bei Raumtemperatur in gasförmigen, wasserstoffhaltigen Medien. Um molekularen in atomaren Wasserstoff aufzuspalten sind Drücke von mehreren 100 bar notwendig. [1,2]

Für die Beschreibung der elektrochemischen Wasserstoffaufnahme existieren in der Literatur zwei, als experimentell erwiesen geltende, Reaktionsabläufe. Der Prozess der Wasserstoffbildung wird generell als Hydrogen Evolution Reaction (HER) bezeichnet. Als anerkannt gelten der Volmer-Tafel-Mechanismus (Gleichung (1) und Gleichung (2)) und der Volmer-Heyrowsky-Mechanismus (Gleichung (1) und Gleichung (3)). Bei beiden Reaktionen kommt es an der Oberfläche zur Bildung von atomarem, adsorbiertem Wasserstoff. Dieser kann entweder zu molekularem Wasserstoff rekombinieren und als H<sub>2</sub> Molekül in die Umgebung entweichen oder atomar absorbiert werden. Diesen Prozess bezeichnet man als Hydrogen Absorption Reaction (HAR). Wenn die Rekombination ungehindert ablaufen kann, erfolgt diese viel schneller als die Absorption von Wasserstoffatomen. Daher kann die Wasserstoffeinbringung in den Werkstoff als gering erachtet werden. Somit ist eine Bauteilschädigung erst zu erwarten, wenn die Konzentration von atomarem, adsorbiertem Wasserstoff zunimmt und die Rekombination gehindert ist. Es sind einige Stoffe bekannt, unter deren Anwesenheit die Rekombination von H zu H<sub>2</sub> gehemmt ist. Diese werden als Promotoren für die Wasserstoffaufnahme bezeichnet. Die wichtigsten Promotoren sind H<sub>2</sub>S, HCN, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CO und CO<sub>2</sub>.

Bereits geringe Konzentrationen dieser Stoffe können die Wasserstoffeinbringung in den Werkstoff stark erhöhen. [2,3]



Prozessschritte, bei denen elektrochemisch Wasserstoff vom Stahl aufgenommen werden kann sind Beizen, Elektrolysieren und Korrosionsangriff.

### 2.1.3 Löslichkeit und Diffusion

Eisen besitzt bei Raumtemperatur nur eine sehr beschränkte Löslichkeit für Wasserstoff. Die gelösten Wasserstoffatome lagern sich bevorzugt an interstitiellen Gitterplätzen an. Abbildung 2 zeigt die temperatur- und druckabhängige Löslichkeit von Wasserstoff in Eisen. Daraus ist klar ersichtlich, dass die Löslichkeit im raumzentrierten Gitter ( $\alpha$ -Eisen) deutlich geringer als im flächenzentrierten Gitter ( $\gamma$ -Eisen) ist.

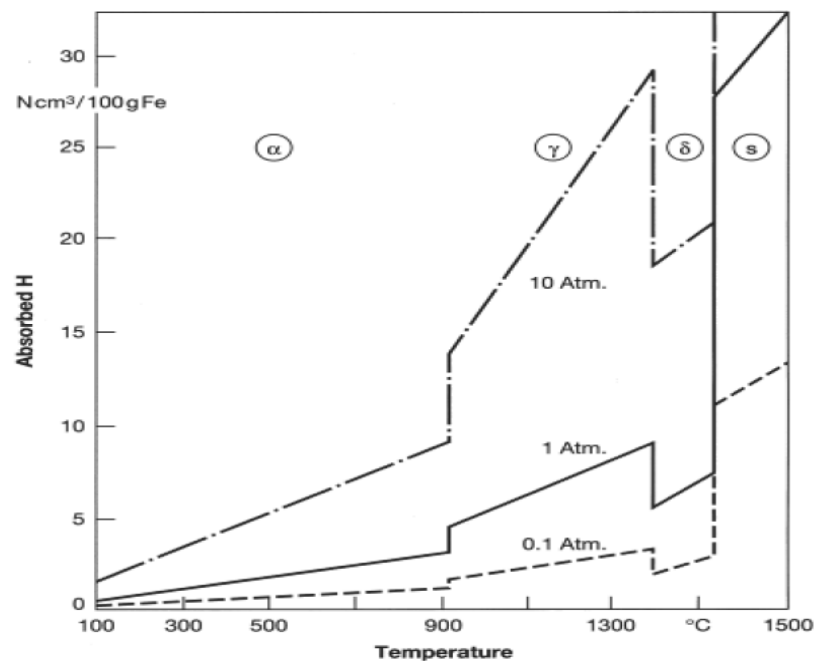


Abbildung 2: Die Löslichkeit von Wasserstoff in Eisen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur, 1 Ncm<sup>3</sup>/100g Fe entspricht 1ppm H [7,8]

Dabei zeigt sich, dass der real gemessene Gehalt an Wasserstoff im Eisen bei Raumtemperatur, oft weit über dem Wert der Löslichkeit liegt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der atomare Wasserstoff sich auch an sogenannten Fallen (Traps) adsorbieren kann. Der gesamte messbare Gehalt an Wasserstoff setzt sich, aus dem an interstitiellen Gitterplätzen gelöstem, diffusiblen Wasserstoff, und aus dem in Fallen, gebundenem Wasserstoff zusammen. Unter Fallen versteht man Gitterfehlstellen (Leerstellen, Fremdatome, Versetzungen, Korngrenzen, Phasengrenzflächen und Hohlräume wie Poren und Lunker), die den Wasserstoff binden können. Abbildung 3 stellt einige Arten von Fallen graphisch dar.

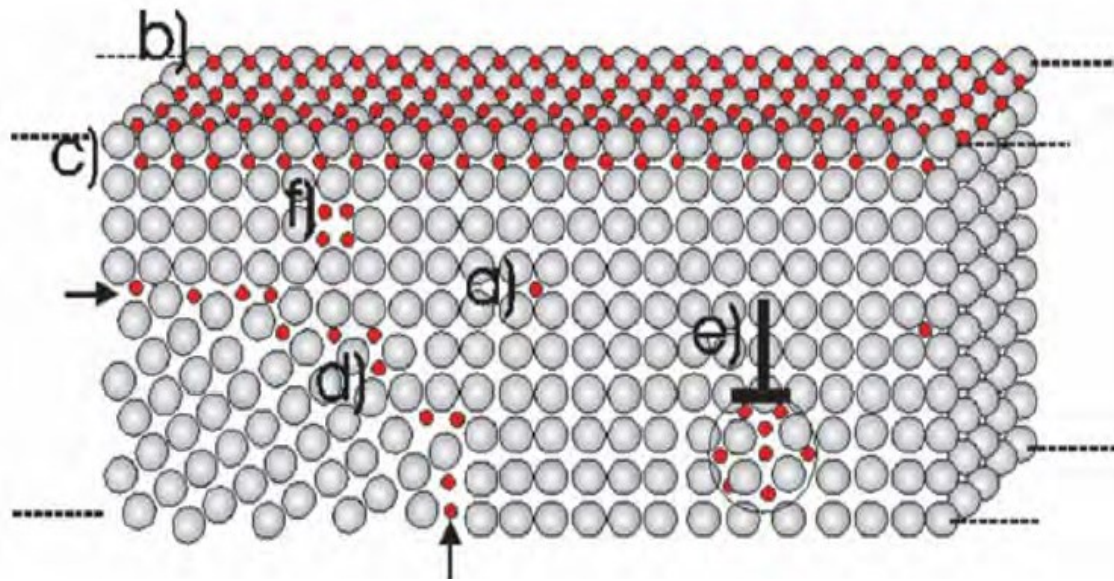


Abbildung 3 : Überblick über die Aufenthaltsorte von Wasserstoff im Gitter a) Interstitiell, gelöster Wasserstoff b) Adsorbierter Wasserstoff c) Absorbierter Wasserstoff d) Wasserstoff an Korngrenzen e) Wasserstoff im Verzerrungsfeld einer Stufenversetzung f) Wasserstoff in einer Leerstelle [9]

Dabei muss zwischen reversiblen (flachen) und irreversiblen (tiefen) Fallen unterschieden werden. Reversible Fallen sind jene, die eine Bindungsenergie  $< 30 \text{ kJ/mol H}$  besitzen und aus diesen, bei Änderung des Gleichgewichtszustandes, der gebundene Wasserstoff wieder zu beweglichem Wasserstoff werden kann. Irreversible Fallen, Bindungsenergie  $> 50 \text{ kJ/mol H}$ , binden den Wasserstoff permanent und der dort gebundene Wasserstoff kann als inaktiv bezeichnet werden. [2]

Deshalb kann auch über die Bestimmung des Gesamtgehaltes an Wasserstoff in einem Werkstoff keine Aussage über ein Materialversagen getroffen werden. Das Bruchverhalten wird nur durch den Anteil von beweglichem Wasserstoff beeinflusst, welcher entweder frei diffundiert, oder nur schwach, in flachen Fallen, gebunden ist. [10]

Es gibt Untersuchungen über den Einfluss der verstärkten Einbringung von tiefen Fallen, um eventuell eine Möglichkeit zu erhalten, die Schädigung durch frei beweglichen Wasserstoff zu reduzieren. Versuche, unter dauerhafter Wasserstoffeinwirkung, haben aber gezeigt, dass das Einbringen von tiefen Fallen keine Verbesserung im Materialverhalten erzielt. Da die tiefen, irreversiblen Fallen zuerst mit Wasserstoff gefüllt werden, verzögert dies lediglich den Zeitpunkt, an dem genügend freier, diffusibler

Wasserstoff zur Verfügung steht, um den Werkstoff zu schädigen. Dieser Verzögerungseffekt ist aber gering im Vergleich zur Einsatzdauer von Bauteilen. [11]

Eine Erhöhung der elastischen Belastung eines Werkstoffes bewirkt nachweislich eine Zunahme des Gehaltes an diffusiblem Wasserstoff. Dadurch steht mehr Wasserstoff bereit, um Risse auszulösen oder den Rissfortschritt zu begünstigen. Darauf begründet sich, die Steigerung der Versagenswahrscheinlichkeit durch wasserstoffinduzierte Spannungsrissskorrosion bei höherer Belastung. [12]

Ebenfalls gibt es Veröffentlichungen, die zeigen, dass die relative Wasserstoffaufnahme eines Werkstoffes im belasteten Zustand im Vergleich zum unbelasteten Zustand bei niedriger Dehngrenze wesentlich größer ist. In Abbildung 4 ist dieser Zusammenhang für niedriglegierte Stähle dargestellt. Stähle mit niedriger Dehngrenze zeigen deutlich höhere Wasserstoffaufnahme im belasteten Zustand im Vergleich zum unbelasteten Zustand. Bei Stählen mit höherer Dehngrenze ist dieser Unterschied deutlich geringer. [13]

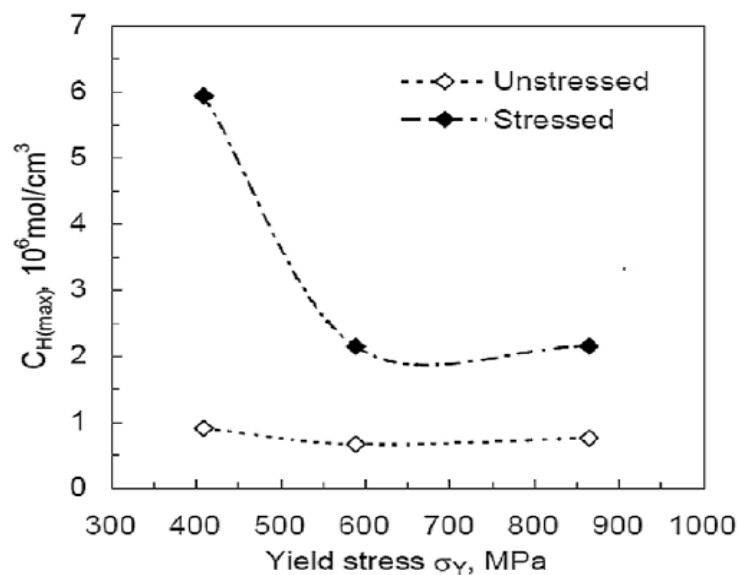


Abbildung 4: Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration von niedriglegierten Stählen unterschiedlicher Dehngrenze im belasteten und unbelasteten Zustand [13]

Das Diffusionsverhalten von Wasserstoff im Eisen und Stahl ist sehr stark von der Gitterstruktur und vom Gefüge abhängig. Die kubisch raumzentrierte Gitterstruktur (krz) weist eine deutlich höhere Diffusionskonstante und geringere Löslichkeit von Wasserstoff auf als die kubisch flächenzentrierte Gitterstruktur (kfz). Deshalb ist das kubisch raumzentrierte Gitter auch deutlich anfälliger für Schäden durch Wasserstoff, da sich

der Wasserstoff viel schneller im Gitter bewegen kann. Bei austenitischen (kfz) Werkstoffen besteht bei Raumtemperatur und geringer Verformung fast keine Gefahr der Wasserstoffversprödung. [2]

In weiterer Folge wird nur mehr von kubisch raumzentrierten Gittern gesprochen, da austenitische Stähle nicht Teil dieser Arbeit sind. Die unterschiedlichen Formen der Gefügeausbildung bei kubisch raumzentrierten Gittern haben einen großen Einfluss auf das Diffusionsverhalten von Wasserstoff. Generell kann man festhalten, dass die Diffusion, in homogenen Werkstoffen, schneller abläuft. Es gibt eine klare Abnahme der Diffusionskonstante bei Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes im Stahl. Dabei hat auch die Morphologie des Zementits einen starken Einfluss auf die Diffusionskonstante. Die Diffusionsgeschwindigkeit von fein verteilten Strukturen ist deutlich geringer als bei schichtweisem Aufbau, wie bei perlitischen Gefügen. [14]

Auch die Erhöhung der Anteile an Legierungselementen reduziert merklich die Diffusionsgeschwindigkeit im Werkstoff. Besonders die Zugabe der Elemente Cr, Mo, V, Nb, Ti und Zr reduzieren sehr stark die Diffusionsgeschwindigkeit. Das Gefüge hat ebenfalls einen sehr starken Einfluss auf das Diffusionsverhalten. [15]

Dabei zeigt sich, dass bei gleicher chemischer Zusammensetzung der weichgeglühte Zustand eines niedriglegierten Stahles die höchste Diffusionsgeschwindigkeit aufweist und die martensitische Gefügeausbildung den niedrigsten Wert besitzt. Der Martensit bietet aufgrund seines inhomogenen Aufbaues, viele Haftstellen für den Wasserstoff. [16]

Andere Untersuchungen zeigen, dass auch die Korngröße einen Einfluss auf die Diffusionskonstante hat. Es hat sich herausgestellt, dass eine mittlere Korngröße von zirka 50  $\mu\text{m}$  die höchste Diffusionskonstante aufweist. Bei Korngrößen unter 50  $\mu\text{m}$  ist die Diffusionskonstante geringer, da die verstärkt auftretenden Knotenpunkten und Verzweigungen, als Fallen wirken. Bei Körnern über 50  $\mu\text{m}$  nimmt die Diffusionskonstante, aufgrund der geringeren Dichte der Korngrenzen wieder ab, da Korngrenzen als die Diffusionspfade im Material gelten. [17]

Eine Erhöhung der elastischen Verformung reduziert die Diffusionskonstante, aufgrund der Erhöhung der Fallenzahl und der elastischen Aufdehnung des Gitters. [18]

Bei weiterer plastischer Verformung gibt es einen klaren Zusammenhang zwischen Fallenzahl und Höhe der Belastung. Mit steigender Belastung wird die Fallendichte drastisch erhöht und dadurch steigt die Löslichkeit von Wasserstoff, was einen Abfall der Diffusionsgeschwindigkeit bewirkt. [19]

### **2.1.4 Schädigungsmodelle**

Es gibt in der Literatur eine Vielzahl von verschiedenen Modellen, die versuchen die Schädigungswirkung von Wasserstoff in Stahl zu erklären. Meist müssen mehrere Teilbereiche unterschiedlicher Modelle zur Erklärung herangezogen werden. Ein einzelnes Modell kann offensichtlich die Interaktion zwischen Wasserstoff und Stahl nicht vollständig wiedergeben. Für jedes Modell finden sich aber experimentelle Ergebnisse, die für den postulierten Schädigungsmechanismus sprechen. Deshalb hat jedes Modell eine Berechtigung und trägt dazu bei, das Schädigungsverhalten von Wasserstoff in Stahl zu erklären. Die nachfolgenden Modelle sind die wichtigsten, die für die Beschreibung der Wasserstoffschädigung in Stählen bei Raumtemperatur herangezogen werden können.

#### **Drucktheorie**

Diese Theorie basiert auf Druckbildung durch rekombinierten Wasserstoff an inneren Fehlstellen. Die in den Werkstoff eindiffundierenden Wasserstoffatome können an inneren Defekten rekombinieren und  $H_2$ -Moleküle bilden. Diese Gasmoleküle führen zu einem Druckaufbau im Werkstoff. Als Defekte, die zur Rekombination von Wasserstoff im Werkstoff führen, dienen hauptsächlich innere Oberflächen von nichtmetallischen Einschlüssen. Diese Einschlüsse wirken als tiefe Fallen und binden den Wasserstoff permanent. Durch diese Theorie kann hauptsächlich der Schädigungsmechanismus wasserstoffinduzierte Rissbildung (Hydrogen Induced Cracking HIC) erklärt werden. Auf diesen Schädigungsmechanismen wird später noch genauer eingegangen. Die Drucktheorie kann aber die Wirkung von gelöstem Wasserstoff nicht erklären und besitzt nur für Werkstoffe mit geringer Festigkeit Gültigkeit. Bei höherfesten Werkstoffen ist die, durch den Druckaufbau hervorgerufene Spannung zu gering, um den Werkstoff zu schädigen. [2,20]



## **Adsorptionstheorie**

Durch Adsorption von Wasserstoff erleichtert sich der Rissfortschritt, da die Energie zur Bildung neuer Oberfläche reduziert wird. Nach dem Griffith- Kriterium ist die Bildungsenergie neuer Oberflächen bei Rissfortschritt entscheidend. [21]

Wenn der Energiebedarf zur Bildung neuer Rissoberfläche durch die Anwesenheit von Wasserstoff reduziert wird, begünstigt das den Rissfortschritt und die Bruchspannung wird reduziert. Die Theorie ist aber für die Erklärung der wasserstoffinduzierten Rissbildung nur teilweise verwendbar. Die wichtigsten Kritikpunkte sind, dass dieses Modell den diskontinuierlichen Rissfortschritt, wie er bei wasserstoffinduzierten Schäden auftritt, nicht erklären kann. Ebenfalls tritt die H- induzierte Rissbildung nicht an der Oberfläche der Rissspitze auf, sondern im Werkstoffinneren in Bereichen um die Rissspitze, wo ein erhöhter Spannungszustand vorherrscht. [2,20]

## **Dekohäsionstheorie**

Durch die Anwesenheit von Wasserstoff wird die Bindungsstärke zwischen den Metallatomen geschwächt. Dadurch kommt es verstärkt zum Auftreten von Spaltbrüchen und Korngrenzenbrüchen. Der Wasserstoff diffundiert dabei an Stellen hoher Spannung, die im Umkreis von Kerben bzw. Rissen gegeben sind. Dort schwächt er die Bindung zwischen den Metallatomen und begünstigt dadurch die Werkstofftrennung. Diese Theorie bietet die Möglichkeit, das Versagen von höherfesten Werkstoffen, bei bereits geringen Mengen Wasserstoff zu beschreiben. Es existiert eine Korrelation zwischen Spannungsintensitätsfaktor und Wasserstoffkonzentration im Werkstoff. [2,20,22]

## Versetzungstheorien

Diese Theorien gehen auf Beachem zurück, der behauptete, dass durch Wasserstoffaufnahme die Beweglichkeit von Versetzungen zunimmt. Dadurch kommt es zu lokalen plastischen Verformungen, die zu unterkritischem Risswachstum mit makroskopisch sprödem Charakter führen. Adsorption Induced Dislocation Emission (AIDE) und Hydrogen Enhanced Localized Plasticity (HELP) sind zwei Theorien, die aus diesem Ansatz entwickelt wurden. [23]

Beim AIDE Mechanismus kommt es durch die Anwesenheit von Wasserstoff zu einer Schwächung der Atombindungen an der Rissspitze. Dadurch werden verstärkt Versetzungen aus dem Bereich der Rissspitze emittiert. Aufgrund der erhöhten Beweglichkeit der Versetzungen kommt es zur Bildung von Mikroporen in der Umgebung von Ausscheidungen. Durch diese Poren und durch Abgleitung kommt es zum Rissfortschritt. Dieser kann sowohl trans- als auch interkristallin erfolgen. [23,24]

Der HELP Mechanismus basiert auf der Steigerung der Beweglichkeit und Neubildung von Versetzungen unter erfolgter Absorption von Wasserstoff. Der Wasserstoff minimiert das elastische Verzerrungsfeld einer Versetzung und steigert dadurch die Versetzungsbewegung. Da die Verteilung von Wasserstoff unter aufgebrachter Spannung, nicht gleichmäßig ist, kann sich lokal die Fließspannung reduzieren und es kommt zu großen, lokalisiert begrenzten Verformungen. Obwohl die makroskopische Verformung gering bleibt, kommt es zu lokalen Schädigungen. Der Rissfortschritt läuft dabei lokal sehr schnell ab, und zeigt dadurch makroskopisch ein sprödes Erscheinungsbild, obwohl der eigentlich lokal begrenzte Prozess duktil erfolgt. Dieser Mechanismus konnte aufgrund hochauflösender Untersuchungen teilweise bestätigt werden, da an Bruchoberflächen starke lokale Verformungen festgestellt werden konnten. [8,24]

## 2.2 Erscheinungsformen der Wasserstoffschädigung

Generell können mehrere Formen der Wasserstoffschädigung in Werkstoffen unterschieden werden. In dieser Arbeit wird nur auf die Schädigungsformen, die bei niedriglegierten Stählen bei Raumtemperatur auftreten, näher eingegangen. Mechanismen, wie die Bildung von Metallhydriden und der Wasserstoffangriff bei hohen Temperaturen (Wasserstoffkrankheit von Kupfer) werden nicht behandelt. Bei den Schädigungsformen kann man grundsätzlich zwei Arten unterscheiden: Schädigung durch Wasserstoff ohne äußere Spannungseinwirkung (HIC) und Schädigung durch Wasserstoff mit äußerer Spannungseinwirkung (HISCC). Erstere Schädigung kann dabei allein durch das Eindiffundieren von Wasserstoff auftreten. Bei der wasserstoffinduzierten Blasen- und Rissbildung ist der rekombinierte Wasserstoff in Form von  $H_2$ -Molekülen für die Schädigung verantwortlich. Abbildung 5 stellt die unterschiedlichen Erscheinungsformen der wasserstoffinduzierten Rissbildung dar. Dagegen spielt bei HISCC der diffusive, atomar gelöste Wasserstoff die entscheidende Rolle. Abbildung 6 gibt einen Überblick über die Varianten der elektrochemisch induzierten Wasserstoffschädigung, und stellt auch dar, welche Werkstoffe für welche Schädigungsform empfindlich sind. Dabei erkennt man, dass die Festigkeit des Werkstoffes einen großen Einfluss auf den Versagensmechanismus hat. [2,5]

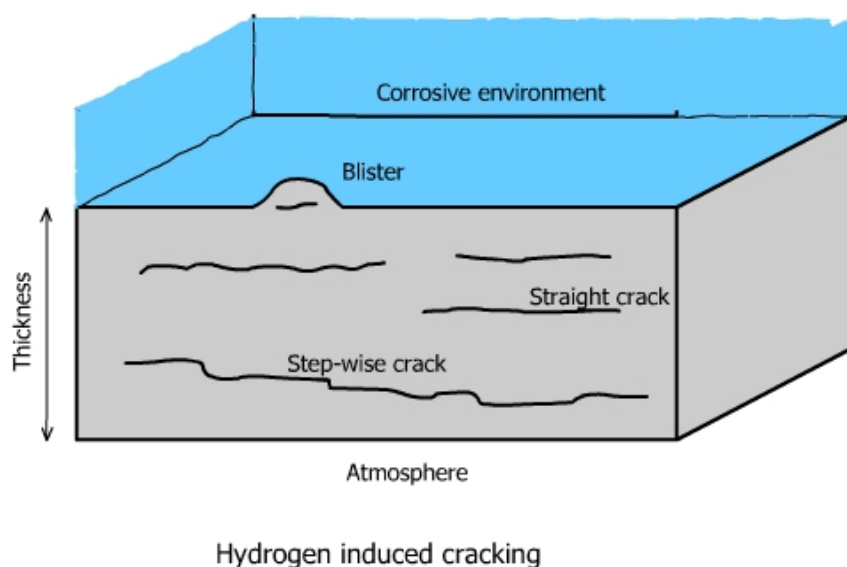


Abbildung 5: Die unterschiedlichen Erscheinungsformen der wasserstoffinduzierten Rissbildung [25]

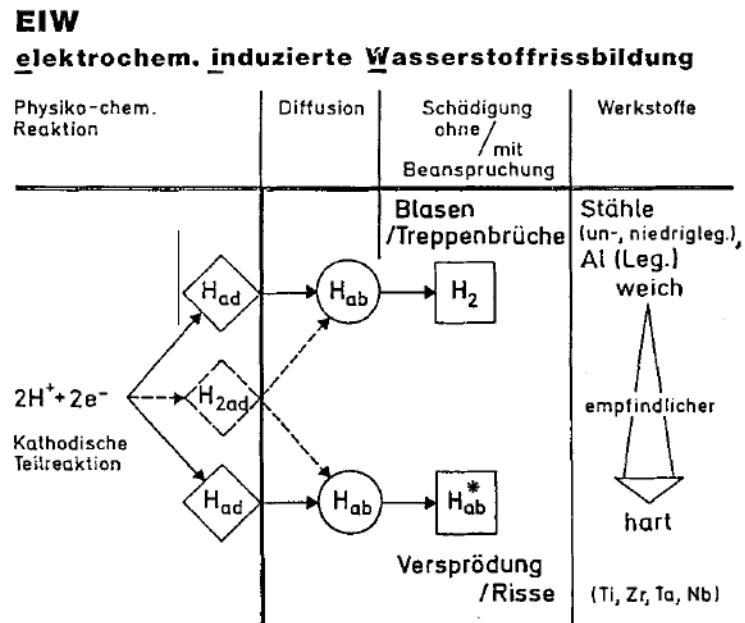


Abbildung 6: Unterschiedliche Erscheinungsformen der elektrochemisch induzierten Wasserstoffschädigung bei Raumtemperatur [5]

### Wasserstoffinduzierte Rissbildung (HIC)

HIC wird verursacht durch die Rekombination von atomarem Wasserstoff zu  $\text{H}_2$ -Molekülen bevorzugt an nichtmetallischen Einschlüssen seltener an Korngrenzen. Die dabei entstehenden  $\text{H}_2$ -Moleküle führen zu einem Druckaufbau im Werkstoff und verursachen Risse, die parallel zur Oberfläche liegen. Die Rissausbreitung erfolgt dabei geradlinig und meistens parallel zur Oberfläche. Wenn sich die Einschlüsse in Oberflächennähe befinden Blasenbildung (Hydrogen Induced Blistering, HIB, HIBC) auf. Diese basiert auf dem gleichen Mechanismus wie HIC. Die Blasenbildung erfolgt aufgrund der Tatsache, dass die geradlinige Rissausbreitung nicht möglich ist, und der Riss zu einer Aufwölbung der Oberfläche führt, die sich als Blasenbildung äußert. Die nichtmetallischen Einschlüsse die Blasenbildung verursachen, liegen knapp unter der Oberfläche. Blasenbildung stellt hauptsächlich in Stählen mit geringer Festigkeit (Zugfestigkeit  $< 550$  MPa) ein Problem dar. Besonders anfällig auf HIB und HIC sind Stähle, mit hohen Gehalten an Schwefel und Mangan, bei denen es zur Bildung von Mangansulfiden kommt. Dabei sind die Verteilung und die Form der nichtmetallischen Einschlüsse von entscheidender Bedeutung. Mangansulfide, die in gestreckter Form

vorliegen, gelten als bevorzugte Ausgangspunkte für Risse im Werkstoff, da sie viel Oberfläche bieten um Wasserstoff zu binden. Deshalb gelten Stähle mit großen, gestreckten Einschlüssen als sehr empfindlich gegen HIC. [26,27]

Es gibt einen klaren Zusammenhang zwischen dem Volumenanteil nichtmetallischer Einschlüsse und dem Widerstand gegen wasserstoffinduzierte Rissbildung. Eine Abnahme des Gehaltes an nichtmetallischen Einschlüssen wirkt sich positiv auf den Widerstand gegen Rissbildung aus. Auch an Grenzflächen verschiedener Gefügebestandteile kann es zur Rekombination von Wasserstoff kommen. Deshalb sind besonders perlitische Gefügestände sehr kritisch in Bezug auf wasserstoffinduzierte Rissbildung. [27] Auf die Einflüsse des Gefüges wird aber in dem Kapitel 2.2.3 näher eingegangen. Zwei weitere wichtige Einflussfaktoren auf die Beständigkeit gegen wasserstoffinduzierte Rissbildung sind der pH-Wert und die Wasserstoffaktivität an der Oberfläche, die durch den Gehalt von Promotoren bestimmt wird. Diese beiden Faktoren beeinflussen besonders die Wasserstoffkonzentration im Werkstoff. Für verschiedene Werkstoffe können bezogene Grenzwerte experimentell bestimmt werden. Abbildung 7 zeigt die unterschiedliche Wasserstoffkonzentration in einem niedriglegierten Stahl in Abhängigkeit vom pH-Wert. Dabei ist klar ersichtlich, dass eine Abnahme des pH-Wertes die Wasserstoffkonzentration erhöht. Bei weiteren Untersuchungen hat sich aber gezeigt, dass die Anwesenheit von Promotoren einen weit höheren Einfluss auf die Wasserstoffkonzentration im Werkstoff hat, als die Abnahme des pH-Wertes. Deshalb wirkt sich der Gehalt von  $H_2S$  und anderen Promotoren besonders kritisch auf die Beständigkeit gegen HIC aus. In Abbildung 8 ist der Grenzwert der zulässigen Wasserstoffkonzentration ohne Schädigung für einen niedriglegierten Stahl eingetragen. Anhand solcher Darstellungen können Grenzbedingungen für den Einsatz verschiedener Werkstoffe festgelegt werden. [15,28]

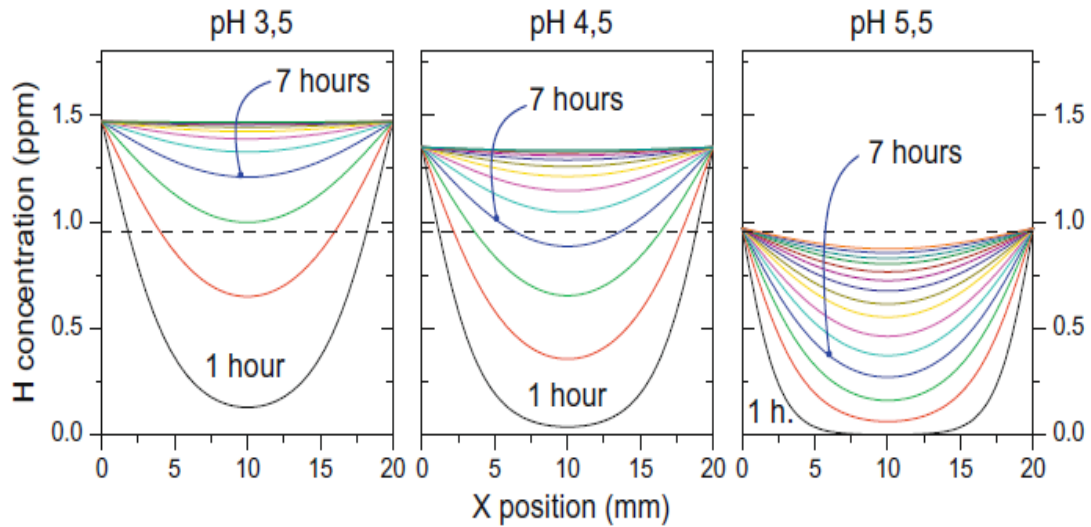


Abbildung 7: Verteilung der Wasserstoffkonzentration in einem niedriglegierten Stahl bei unterschiedlichen pH-Werten [28]

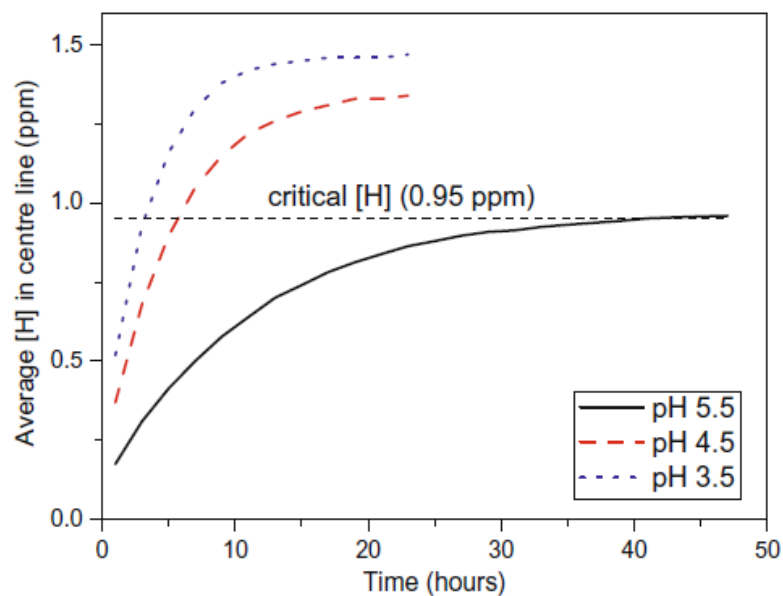


Abbildung 8: Die Wasserstoffkonzentration in der Mitte eines niedriglegierten Stahles bei unterschiedlichen pH-Werten [28]

### Stepwise Cracking (SWC)

Unter Step-wise cracking versteht man den stufenweisen Zusammenschluss von Blasen und Rissen, die in unterschiedlicher Tiefe im Werkstoff vorliegen. Es handelt sich dabei um ein gegenüber HIC fortgeschrittenes Schädigungsstadium. SWC-Risse führen zu einer Abnahme der Wandstärke im Bauteil. Die Grundlage dieses Vorgangs

bildet die Schubspannung im Material, die durch die Rekombination von Wasserstoff entsteht. Die Verbindungsrisse zeigen einen transkristallinen Rissverlauf und ermöglichen den Zusammenschluss naheliegender Blasen oder Risse. Das Auftreten solcher Verbindungsrisse wird durch weiche Gefügebestandteile oder Inhomogenitäten begünstigt. [29,30]

### **Wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion (HISCC)**

Generell ist für das Auftreten von Spannungsrisskorrosion das Zusammenwirken von drei Faktoren nötig. Diese sind das Vorhandensein von Spannungen, ein korrosives Medium und ein auf Spannungsrisskorrosion empfindlicher Werkstoff. Nur wenn alle Faktoren vorhanden sind kommt es zum Versagen des Bauteils. Generell kann man bei HISCC zwei Fälle unterscheiden: Medien mit Promotoren und Medien ohne Promotoren. HISCC ohne Promotoren tritt lediglich bei hochfesten Stählen über  $R_m = 1400\text{MPa}$  auf. Die Wasserstoffeinbringung erfolgt, wenn es zu kathodischen Teilreaktion an der Probenoberfläche in wässrigen Lösungen kommt. Die Zugabe von Promotoren bewirkt eine Steigerung der Wasserstoffaufnahme bis auf das 20-fache gegenüber von Lösungen ohne Promotoren. Deshalb kann HISCC bei Stählen fast aller Festigkeitsklassen auftreten. Dabei sammelt sich der mobile, diffusible, absorbierte Wasserstoff an Stellen hoher lokaler Spannungen an und begünstigt die Werkstofftrennung. Dadurch versprödet der Werkstoff und es kommt zu einer Rissausbreitung senkrecht zur aufgebrachten Last. Der Rissverlauf zeigt dabei eine geradlinige Ausbreitung ohne Verzweigungen. Im Gegensatz zu HIC, für die der in Fallen rekombinierte Wasserstoff die entscheidende Größe darstellt, ist für HISCC der diffusible Gehalt an Wasserstoff entscheidend. [20,31]

### **Sulfide Stress Cracking (SSC)**

SSC stellt eine Spezialform der kathodischen Spannungsrisskorrosion in Medien unter Promotoreinwirkung dar. Erst durch die Wirkung von  $\text{H}_2\text{S}$  als Rekombinationsgift erkannte man den Einfluss von Promotoren auf die Wasserstoffeinbringung in den Werkstoff.  $\text{H}_2\text{S}$  wirkt dabei auf zwei Arten. Einerseits wird die Rekombination von Wasserstoff durch  $\text{HS}^-$  unterdrückt und dadurch die Aufnahme von atomarem Wasserstoff gefördert und zweitens reduziert das zweite Dissoziationsprodukt  $\text{H}^+$  den pH- Wert

des Elektrolyten. [32] Laut Definition des NACE Standards MR 0175 [33] tritt SSC Versagen nur über einem Härtewert von 250 HV (entspricht einer Zugfestigkeit von 790 MPa) auf.

### Stress Oriented Hydrogen Induced Cracking (SOHIC)

SOHIC tritt auch bei Härtegraden unter 250 HV auf. SOHIC unterteilt sich in 2 Bereiche. Im ersten Stadium kommt es zur Bildung von kleinen Risse und Blasen parallel zur aufgebrachtten Spannung, wie es bereits im vorherigen Kapitel erläutert wurde. In der 2. Phase erfolgt die Verbindung dieser Risse, senkrecht zur aufgebrachtten Last. Dieser Vorgang ähnelt sehr dem Vorgang des SWC, jedoch bilden sich hier die Verbindungsrisse als Normalspannungsrisse aufgrund der äußeren Last und nicht aufgrund von Schubspannungen im Material. [34,35] Abbildung 9 und Abbildung 10 stellen den SOHIC Mechanismus grafisch dar. In manchen Veröffentlichungen findet man die Bezeichnung SSC Type I für SOHIC und SSC Type II für SSC. Dieser Nomenklatur ist aber nicht sehr verbreitet, und hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

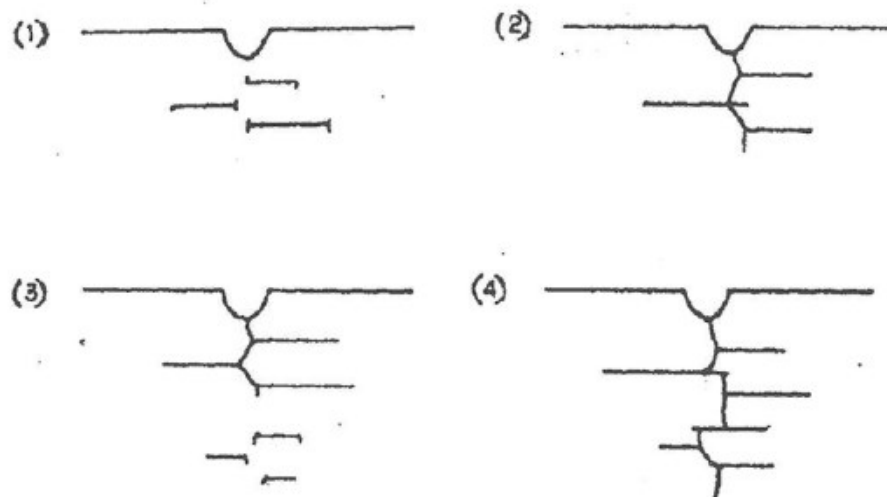


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Risswachstums beim SOHIC Mechanismus: (1) Mikrorisse bilden sich parallel zur Spannungsaufbringung in der Nähe von Kerben (2) Mikrorisse verbinden sich normal zur Spannungsrichtung mit der Oberfläche (3) Es kommt zur Mikrorissbildung an Einschlüssen, die tiefer im Werkstoff liegen (4) Der Anriss wächst durch Verbindung mit weiteren Mikrorissen [36]



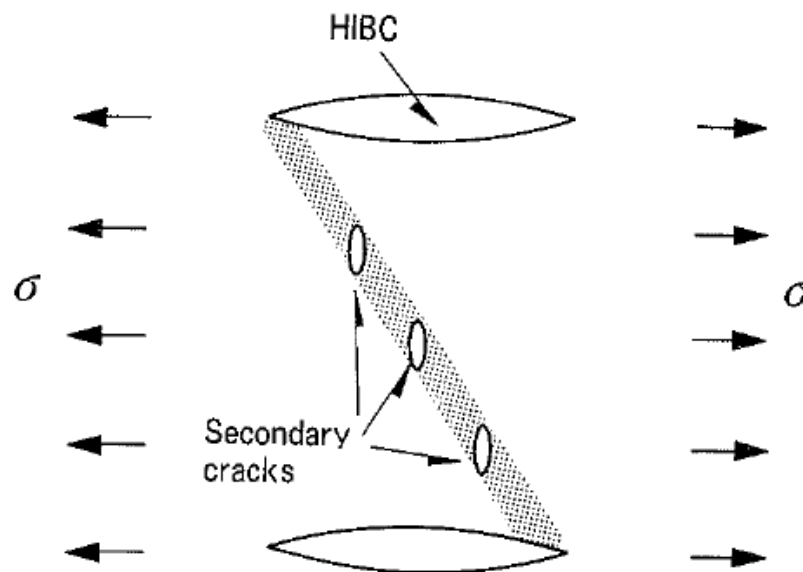


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Ausbildung von Verbindungsrisen( Secondary cracks) im Deformationsband zwischen Mikrorissen (HIBC) [37]

Nach Bekanntwerden dieser Schädigungsart wurde es als dringend nötig erachtet HIC-resistente Stähle zu verwenden, um den Schädigungsmechanismus zu unterdrücken. Es zeigte sich aber, dass speziell HIC-resistente, hochreine Stähle eine weit höhere Empfindlichkeit gegenüber SOHIC aufweisen als unreinere Stahlqualitäten. Es konnte gezeigt werden, dass unreinere Stahlqualitäten durch ihre höhere Fallenzahl Wasserstoff binden können und sich dadurch der Gehalt an diffusiblem Wasserstoff reduziert und weniger Wasserstoff zur Verfügung steht, um sich an Stellen von lokalen Spannungsüberhöhungen anzusammeln. Dadurch kommt es in unreineren Stählen zur Bildung von Mikrorissen, die parallel zur Lastaufbringungsrichtung (HIC) liegen, aber selbst nicht zu einem Werkstoffversagen führen. Dieser Effekt zeigt sich besonders bei kurzen, intensiven Beladungen durch Wasserstoff. Bei längerer, milderer Beladung geht dieser Effekt teilweise verloren, da permanent Wasserstoff eingebracht wird und es zum Auftreten von Verbindungsrisen normal auf die Spannungsrichtung kommt. Deshalb ist es besonders wichtig die mechanische Beanspruchung und die Wasserstoffbeladungsverhältnisse unter Einsatzbedingungen zu kennen. Das Zusammenspiel dieser beiden Größen definiert die Anfälligkeit eines Werkstoffes gegen SOHIC. SOHIC unterscheidet sich zu HIC in dieser Hinsicht, dass sich unter äußerer Spannungseinwirkung Mikrorisse an Einschlüssen und Grenzflächen bilden können, die ohne Belastung nicht entstanden wären. [36,38] Besonders entscheidend wirkt sich die Mikrohärteverteilung im

Werkstoff auf den Widerstand gegen SOHIC aus. In lokal weicheren Zonen wird durch lokales Fließen die Bildung von Rissen und Blasen und deren Verbindung begünstigt. Deshalb sollte eine möglichst homogene Härteverteilung im Werkstoff erreicht werden. Nichtmetallische Einschlüsse können als Ausgangspunkt der Mikrorissbildung dienen. Daher ist der Abstand von nichtmetallischen Einschlüsse im Werkstoff besonders entscheidend. Liegen die nichtmetallischen Einschlüsse sehr knapp aneinander, kann sich in der plastischen Zone, die von einem bereits gebildeten Mikroriss ausgeht, ein weiterer Riss bilden. Dagegen lösen isolierte Einschlüsse keine weiteren Risse und Verbindungsrisse aus. [34,37]

Besondere Gefährdung für Versagen durch Wasserstoff liegt bei Schweißverbindungen vor, da der Gefügebautbau besonders in, und um die Schweißnaht inhomogen ist. In der Wärmeeinflußzone (WEZ) kommt es zu einem Härteabfall und dieser Bereich wird dadurch empfindlich für das Auftreten von SOHIC. Im Schweißgut selbst herrscht meist eine höhere Härte als das Grundmaterial vor und dadurch neigt das Schweißgut zum Versagen durch HISSC oder SSC. Der Einfluss von Wärmebehandlungen nach dem Schweißen konnte bis jetzt noch nicht vollständig geklärt werden. [36]

## 2.3 Einfluss ausgewählter Parameter auf die Wasserstoffschädigung

### 2.3.1 Festigkeit

Die Festigkeit ist der wichtigste Auswahlparameter für den Einsatz von Stählen unter Wasserstoffeinwirkung in Medien mit Promotoren. Dabei können grundsätzlich zwei Gruppen von Stählen unterschieden werden. Stähle mit Streckgrenzen unter 650 MPa und Stähle mit Streckgrenzen über 800 MPa. Bei Stählen mit niedrigerer Festigkeit steigt die versagensfrei, ertragbare Zugspannung mit Zunahme der Streckgrenze. Die maximal ertragbare Zugspannung kann dabei im Bereich von 20-80% der Streckgrenze liegen. Bei höherfesten Stählen nimmt die Empfindlichkeit gegen Schädigung durch Wasserstoff dramatisch zu und es sinkt der Wert der ertragbaren Zugspannung auf unter 10% der Streckgrenze. Abbildung 11 stellt diesen Sachverhalt grafisch dar. Ebenfalls kann man aus dem Diagramm ablesen, dass die Neigung zur Schädigung durch HIC mit fallender Streckgrenze bei niederfesten Stählen zunimmt, da die ertragbare Spannung absinkt. Im Falle von HIC wird diese Spannung nicht durch Krafteinwirkung hervorgerufen, sondern entsteht durch die Rekombination des Wasserstoffs im Inneren. [2,20]

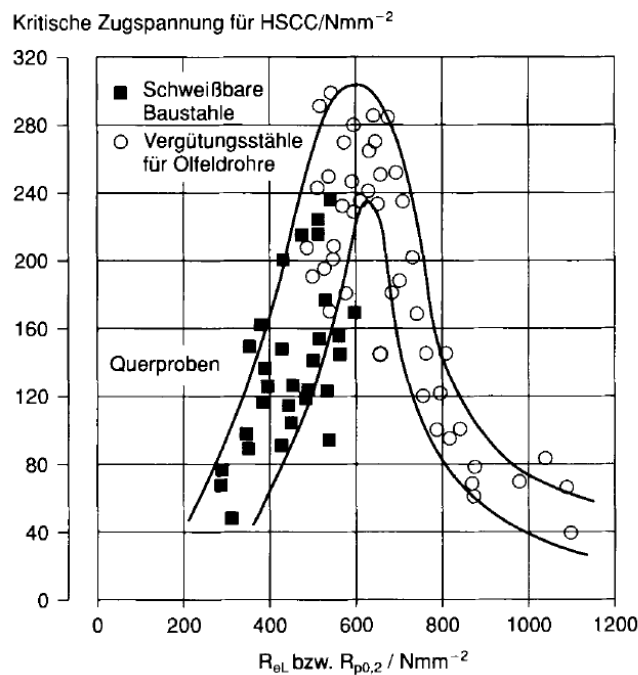


Abbildung 11: Kritische Grenzspannung für wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion von niedrigfesten Stählen für Ölfeldrohre [20]

Ausgehend von diesen experimentell ermittelten Daten wurden Grenzwerte der Materialkennwerte für den Einsatz von niedriglegierten Stählen unter Wasserstoffeinwirkung festgelegt. Bei niedriglegierten Stählen schreibt der NACE Standard MR 0175 einen maximalen Grenzwert von 22 HRC (entspricht 250 HV oder 750 MPa Zugfestigkeit) vor, um eine Beständigkeit gegen SSC zu gewährleisten. [33]

Abbildung 12 gibt einen Überblick der auftretenden Schädigungsformen in Abhängigkeit von der Zugfestigkeit eines Stahles. In dieser älteren Darstellung ist die Nomenklatur von SSC noch umgekehrt als jetzt akzeptiert. In der Abbildung 12 ist die vorher besprochene Grenze eingezeichnet.

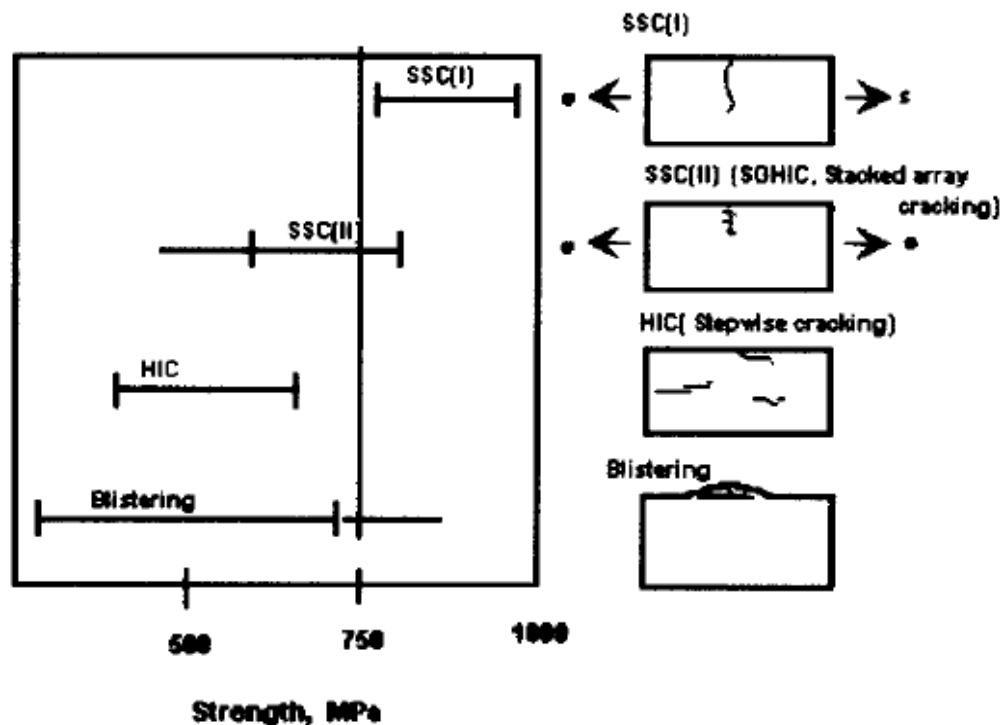


Abbildung 12: Schematische Darstellung des Auftretens der unterschiedlichen Schädigungsarten abhängig von der Festigkeit des Stahles (Andere Nomenklatur: SSC(II) entspricht SOHIC, SSC (I) entspricht SSC) [38]

Versuche an niedriglegierten Stählen, die sich in ihrer Gefügestruktur, Festigkeit und chemischen Zusammensetzung unterscheiden, haben gezeigt, dass die Festigkeit der ausschlaggebende Faktor für die Bewertung der Beständigkeit gegen Wasserstoffversprödung in promotor-behafteten Medien darstellt. [39]

### 2.3.2 Legierungszusammensetzung

Es gibt viele Untersuchungen über die Einflüsse einzelner Legierungselemente auf die Beständigkeit gegen wasserstoffinduzierten Schäden niedriglegierter Stähle. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt steigt die Festigkeit des Stahles, was die Anfälligkeit für HSRK und SSC erhöht. Deshalb sollte der C-Gehalt 0,15% nicht übersteigen.

Mangan wird im Stahl benötigt, um Schwefel abzubinden, da sonst die Gefahr von Heißbruch besteht. Gehalte von mindestens 0,4 % sind dafür erforderlich. Jedoch kommt es dabei zur Bildung von Mangansulfiden, die besonders kritisch bezüglich HIC wirken. Mit steigendem Mangangehalt sinkt auch die Beständigkeit gegen SSC, wie in Abbildung 13 dargestellt. [40]

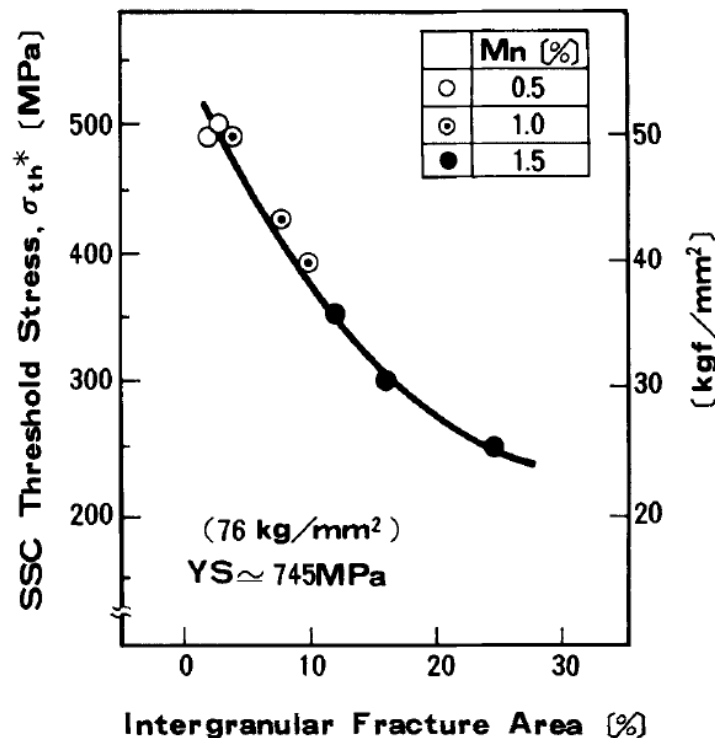


Abbildung 13: SSC Grenzspannung und prozentueller Anteil von intergranularer Bruchfläche in Abhängigkeit vom Mangangehalt [41]

Chrom ist ein starker Karbidbildner, und reduziert stark die Diffusion von Wasserstoff im Stahl. Außerdem verbessert Chrom die Durchhärbarkeit, was zu einem homogeneren Gefügeaufbau führt. Bei Zugabe von 0,65% bis 1,3% verbessert Chrom den Widerstand gegen SSC deutlich. Höhere Gehalte an Chrom bringen keine weitere Verbesserung mehr.

Über Kupfer gibt es zahlreiche Untersuchungen. Kupfer reduziert die Korrosionsrate von Stählen durch Deckschichtbildung. Für die Beständigkeit gegen SSC bewirkt Kupfer keine Verbesserung, sondern verschlechtert eher das Verhalten. Abbildung 14 zeigt die Auswirkung der Legierungselemente Kupfer und Chrom auf die SSC Grenzspannung. [42]

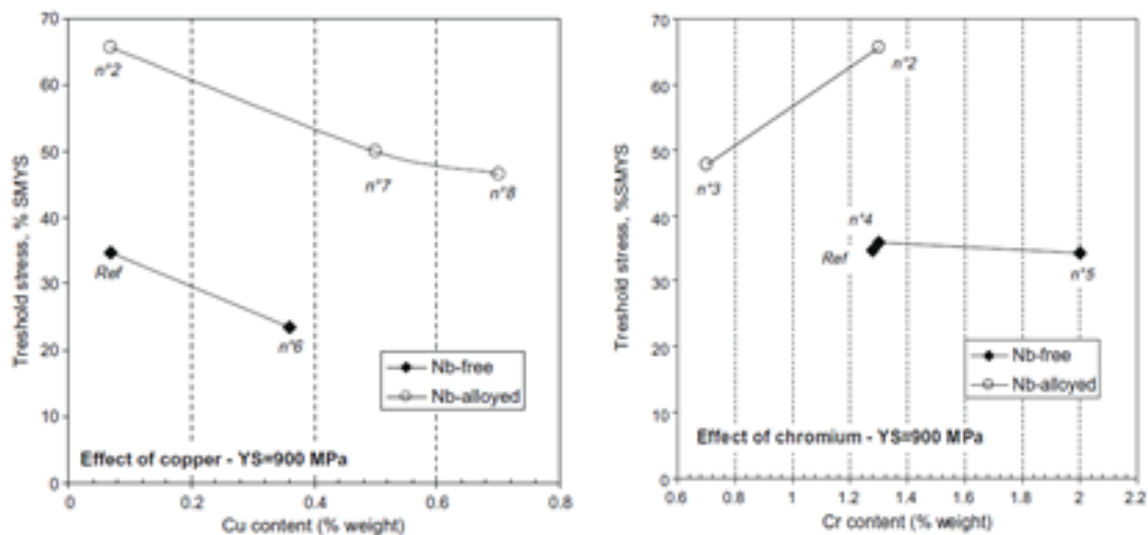


Abbildung 14: Darstellung des Einflusses von Kupfer und Chrom auf die SSC Grenzspannung

Niob kann als Mikrolegierungselement sehr gute Ergebnisse erzielen. Die SSC Grenzspannung kann durch Zugabe von 0,03% Niob deutlich gesteigert werden. Versuche an acht verschiedenen Stählen zeigen, dass die Zugabe von Niob den größten Einfluss auf die Beständigkeit gegen Versagen durch SSC erzielt, im Gegensatz zu Kupfer und Chrom, wie in Abbildung 14 dargestellt. Dieses gute Verhalten von mikrolegierten Stählen mit Niob lässt sich auf Ausscheidungen an den Korngrenzen zurückführen. [42]

Vanadium ist ein Karbidbildner, zeigt aber bei einer Zugabe bis zu 0,2% keinen nennenswerten Einfluss auf die Beständigkeit gegen SSC. Andere Untersuchungen bestätigen eine leichte Verbesserung des SSC Verhaltens. [40,42]

Molybdän verstärkt die Korrosionsrate von Stählen. Außerdem erhöht Molybdän den Diffusionskoeffizienten, da es die Anzahl der Ausscheidungen durch Bildung einer bainitischen Matrix reduziert. Dadurch beeinflusst Molybdän die SSC Beständigkeit negativ. [43]

Titan senkt den Diffusionskoeffizienten durch Bildung von Karbonitriden. Diese wirken als starke Fallen im Werkstoff. Es hat sich gezeigt, dass eine Zugabe von 0,02-0,05% Titan ein Optimum in Hinsicht SSC Beständigkeit darstellt. Außerdem ändert Titan die Mangan Ausscheidungen in Titan basierende Ausscheidungen. Stähle mit fein verteilten Karbonitriden zeigen sehr gute SSC Beständigkeit. [43,44]

In Abbildung 15 sind die Einflüsse verschiedener Legierungselemente auf die wasserstoffbezogenen Eigenschaften von Stahl dargestellt. Ein Plus markiert eine Steigerung, ein Minus eine Reduzierung.

Element	H.U	H.S	H.T	Ref.	Element	H.U	H.S	H.T	Ref.
Al	–			[2]	P	+			[45]
C	+			[2]	S	+			[45]
Cr	+		+	[2,45]	Si	–	+		[2,45]
Cu	–			[45,49,50]	Ta	+			[2]
Mn	+			[2,45]	Ti			+	[45]
Mo			+	[45]	V			+	[45]
Nb	+		+	[2,45]	Zr	+		+	[2,45]
Ni	–			[45]	Bi	–			[15]

Abbildung 15: Darstellung der Wirkungsweise von Legierungselementen auf die wasserstoffbezogenen Eigenschaften von Eisen: H.U Auswirkung auf die Wasserstoffaufnahme; H.S Auswirkung auf die Wasserstofflöslichkeit; H.T Auswirkung auf die Wasserstofffallen [15]

### 2.3.3 Gefüge

Das Gefüge hat einen sehr starken Einfluss auf die Rissinitiierung und auf die Rissausbreitung im Werkstoff. Es gibt viele Untersuchungen über den Einfluss der Gefügestruktur auf die Beständigkeit von Stählen gegenüber HIC und SSC. Generell muss festgehalten werden, dass ein homogenes Gefüge eine wichtige Grundlage für die Beständigkeit darstellt. Dabei kommt es sehr auf die Verteilung der Ausscheidungen an. Ein Gefüge mit fein verteilten, kleinen Ausscheidungen bietet den größten Widerstand gegen Schäden durch Wasserstoff. Die Morphologie der Ausscheidungen kann die Empfindlichkeit gegen HIC und SSC ebenfalls beeinflussen. Dabei zeigt sich, dass globulare Ausscheidungen deutlich besser für die Beständigkeit sind, als längsgestreckte Ausscheidungen. An längsgestreckten Ausscheidungen kommt es durch Spannungsüberhöhung bevorzugt zur Rissinitiierung. Die Korngröße hat ebenfalls einen Einfluss auf die Beständigkeit gegen Wasserstoffschädigung. Eine Verringerung der Korngröße erhöht die Anzahl der Fallen im Stahl und reduziert die Seigerung von Verunreinigungen. [15] Ebenfalls durch Reduzierung der Korngröße erhöht sich die Lüdersdehnung, was zur Spannungsentlastung an Stellen von lokalen Spannungskonzentrationen führt. Dadurch erhöht sich die ertragbare Spannung bei SSC. [45]

Als besonders kritisch in Bezug auf Schädigung durch HIC oder SSC gelten bandartige Strukturen. Die Grenzfläche zwischen Bandstrukturen und der Matrix gelten als Wasserstoffsenken und dienen als Ausgangspunkt von Rissen. Deshalb sind Stähle mit perlitischem Gefüge besonders anfällig gegen HIC und SSC. [46]

Bei der Wärmebehandlung hat sich gezeigt, dass vergütete Stähle sehr gute Resultate in Bezug auf SSC Beständigkeit aufweisen. Abbildung 16 zeigt den Vergleich der SSC Beständigkeit von Stählen der X52 und X60 Festigkeitsklasse im gelieferten und vergüteten Zustand. Dabei zeigt sich, dass die durchgeführte Wärmebehandlung die ertragbare Spannung im SSC Test um bis zu 40 % erhöht. Die Wärmebehandlung lässt die bandartige Struktur des Lieferzustandes verschwinden, was sich positiv auf die Beständigkeit gegen SSC auswirkt. [47]

Andere Untersuchungen an Stählen der Festigkeitsklasse X60 zeigen ein ähnliches Bild. Stähle aus homogenem, feinkörnigen, vergüteten Bainit/Martensit erzielen in Bezug auf SSC Beständigkeit die besten Ergebnisse. Die Beständigkeit gegen SSC



erhöht sich im speziellen durch die erschwerte Rissausbreitung in der homogenen Matrix aus Bainit/Martensit. [48]

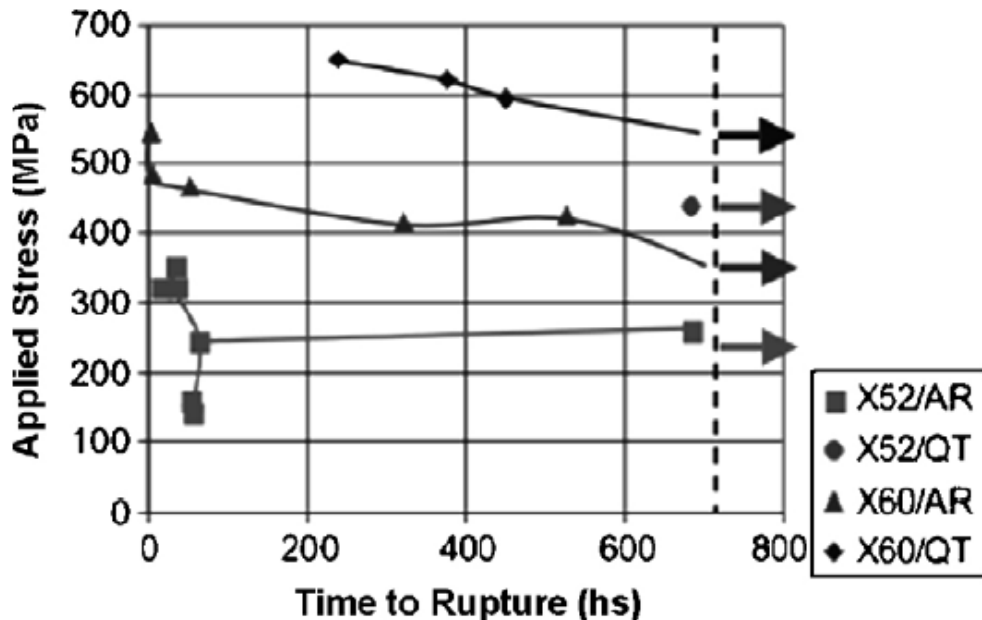


Abbildung 16: Gegenüberstellung der SSC Beständigkeit von Stählen im Lieferzustand mit perlitischer Struktur und im vergüteten Zustand mit Bainit/Martensit Gefüge [47]

Abbildung 17 zeigt den Einfluss unterschiedlicher Wärmebehandlungen auf die SSC Beständigkeit von einem niedriglegierten Stahl. Dabei ist klar ersichtlich, dass die angelassenen Zustände das beste Verhalten zeigen. Die angelassenen Zustände weisen feine Karbidverteilungen auf und es kommt zur Eliminierung der lokalen harten Phasen, die vor dem Anlassen existiert haben. Abbildung 18 zeigt den Einfluss unterschiedlicher Wärmebehandlungen auf die HIC Beständigkeit von einem niederlegierten Stahl. Dabei zeigt sich wieder, dass die angelassenen Zustände das beste Verhalten aufweisen. In der Abbildung 18 ist die CLR (cracks length ratio) eingetragen, die beim Auftreten von HIC bestimmt wird und eine Vergleichbarkeit der Anfälligkeit ermöglicht. Je höher der CLR Wert ist, umso längere Risse wurden beobachtet. [49]

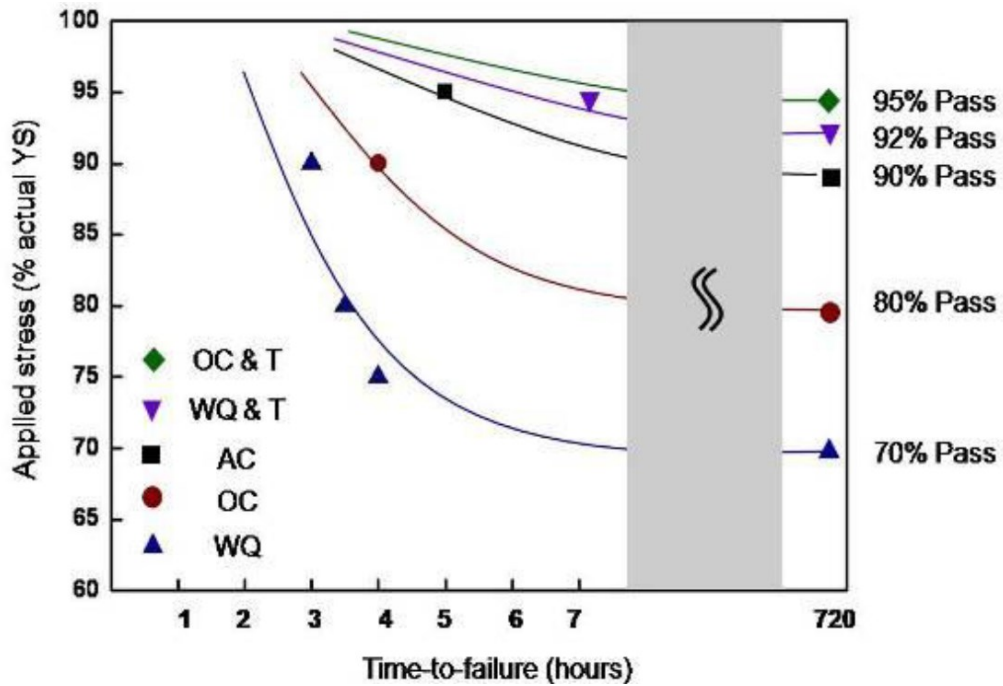


Abbildung 17: Einfluss unterschiedlicher Wärmebehandlungen auf die SSC Beständigkeit: WQ wasserabgeschreckt; OC in Öl abgekühlt; AC an Luft abgekühlt; WQ&T wasserabgeschreckt und angelassen; OC&T in Öl abgekühlt und angelassen [49]

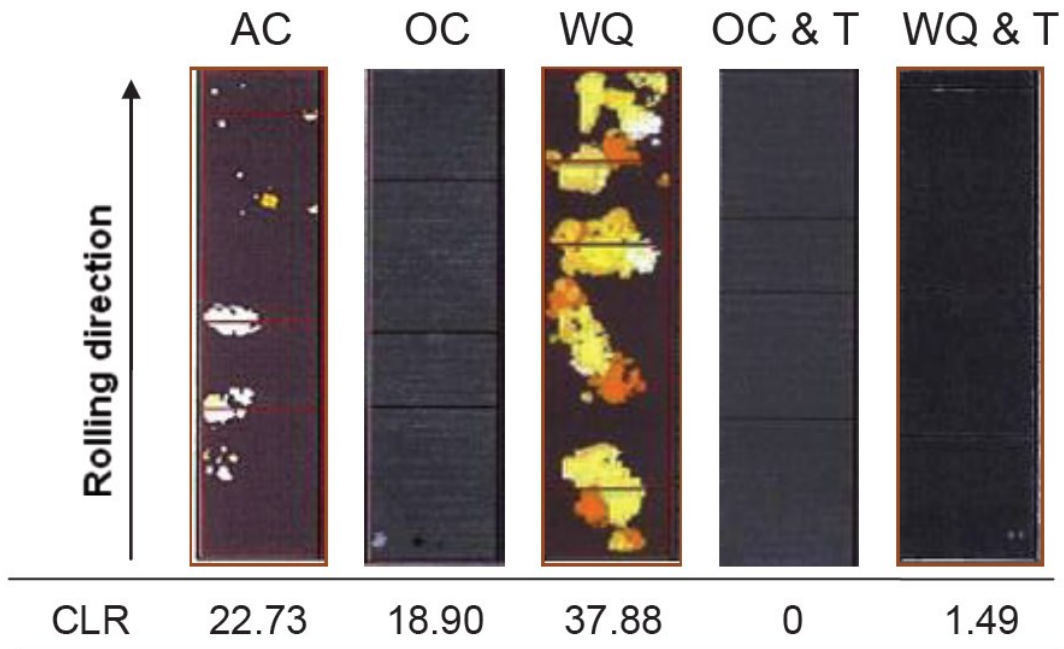


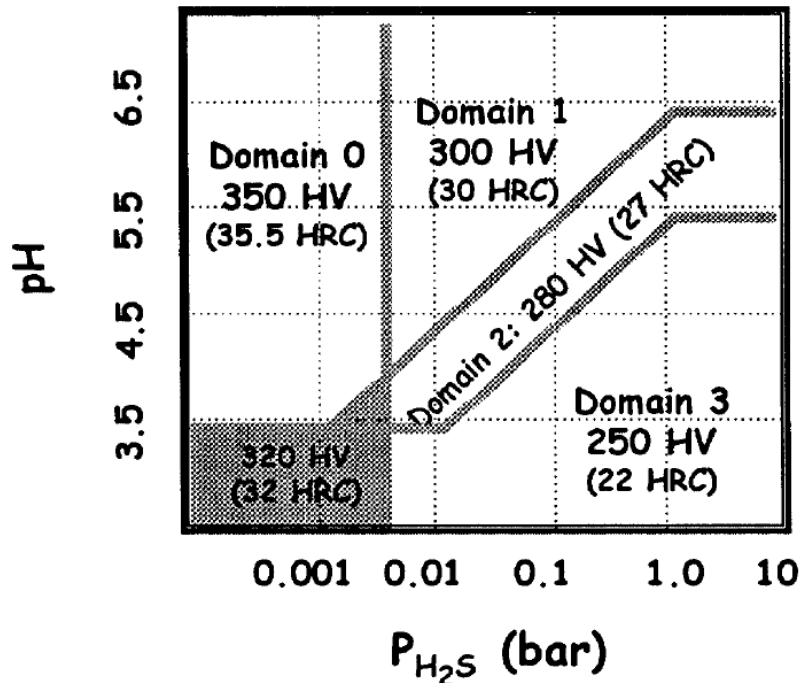
Abbildung 18: Einfluss unterschiedlicher Wärmebehandlungen auf die HIC Beständigkeit: WQ wasserabgeschreckt; OC in Öl abgekühlt; AC an Luft abgekühlt; WQ&T wasserabgeschreckt und angelassen; OC&T in Öl abgekühlt und angelassen [49]

Ein weiterer Entwicklungstrend bei der Erhöhung der Sauerstoffbeständigkeit geht in Richtung rein ferritische Stähle. Dabei zeigt sich, dass Stähle aus nadeligem Ferrit ein Optimum in Hinsicht auf Beständigkeit gegen SSC darstellen. Diese guten Ergebnisse werden aufgrund der kleinen Korngrenze, des sehr niedrigen Gehaltes an Schwefel (fast keine Bildung von Mangansulfide) und durch Unterdrücken einer Bandstruktur erzielt. Dabei steigert besonders die hohe Dichte an Versetzungen, die als Wasserstofffallen wirken, die Beständigkeit gegen SSC. Zusätzlich weisen diese Gefüge sehr gute mechanische Eigenschaften auf. Die Herstellung dieser Gefüge erfolgt über thermomechanische Prozesse. [46,57]

### **2.3.4 Schweißung**

Generell weisen geschweißte Werkstoffe eine viel inhomogenere Gefügestruktur als nicht geschweißte Werkstoffe auf. Besonders kritisch wirken sich lokale harte Zonen im Schweißgut auf die Rissinitiierung und somit auf die Beständigkeit gegen SSC aus. [50]

Bei Schweißungen gilt es besonders auf das Härte-limit des entstehenden Gefüges zu achten. Um die Sauerstoffbeständigkeit zu verbessern ist es unbedingt erforderlich den Härte-wert von 250 HV nicht zu überschreiten. Abbildung 19 zeigt die Härte-limits für unterschiedliche SSC Bereiche. Für den kritischsten Bereich (Domain 3 sour service), in dem die Sauerstoffbeständigkeit geprüft wird, darf der Härte-wert 250 HV nicht überschreiten um Sauerstoffbeständigkeit zu erhalten. In weniger kritischen Bereichen darf der Härte-wert erhöht werden, wie in Abbildung 19 erkennbar ist. Dabei ist ebenfalls zu erkennen, dass eine Erhöhung des pH-Wertes und die Senkung des  $H_2S$  Partialdruckes höhere Festigkeiten in den Gefügen erlauben, ohne die Sauerstoffbeständigkeit zu reduzieren. [50,51]



**Notes:** Domain 0: 350 HVmax (35.5 HRC) - Grey Domain 320 HV (32 HRC)  
 Domain 1: 300 HVmax (30 HRC) and 320 HV (32 HRC) away from point pH 4.5/ $H_2S < 0.01$   
 Domain 2: 280 HVmax (27 HRC)  
 Domain 3: 250 Hvmax (22 HRC) and 260 HV at pH > 4.5

Abbildung 19: Härteimits von geschweißten API line pipes für Sauer-gaseinsatz in den unterschiedlichen SSC Bereichen [51]

Im Bereich der Wärmeeinflusszone kommt es oftmals zu einem deutlichen Abfall der Härte im Vergleich zum Grundmaterial und Schweißgut durch die Wärmeeinbringung des Schweißvorganges. Abbildung 20 zeigt einen solchen Abfall im Bereich der Wärmeeinflusszone. Durch den Härteabfall kommt es zur Bildung von HIC Mikrorissen in den Zonen geringerer Härte. Dies erhöht die Chancen auf ein Versagen durch SOHIC in belasteten Proben. Tatsächlich konnten in Versuchen diese Bereiche als Ausgangspunkt für Versagen durch SOHIC identifiziert werden. [52,54]

In der Nähe der Schweißnaht erhöht sich die Anfälligkeit auf HIC in geschweißten Proben außerdem durch den heterogeneren Aufbau des Gefüges. Ein heterogenes Gefüge weist eine höhere Anzahl an irreversiblen Fallen, was die Anfälligkeit für HIC erhöht. [53]

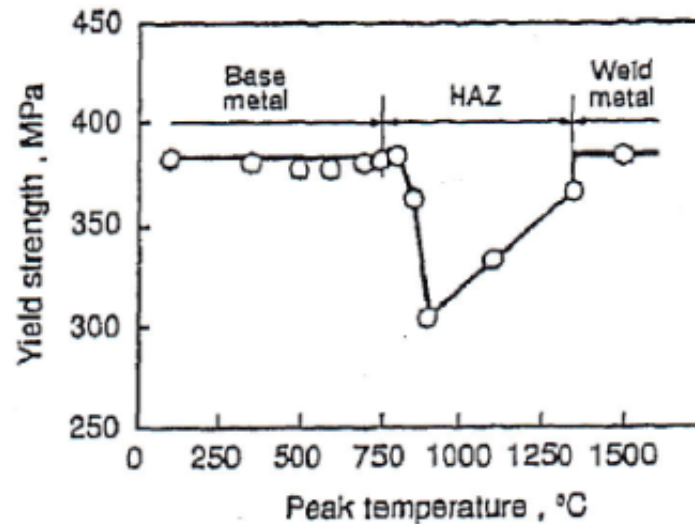


Abbildung 20: Darstellung der unterschiedlichen Dehngrenzenwerten in Schweißgut, Wärmeeinflusszone und Grundmaterial nach erfolgter Schweißung [54]

Bestimmungen der Diffusionskonstanten an geschweißten Proben zeigen, dass die Diffusionskonstante in der Wärmeeinflusszone im Vergleich zu Grundmaterial und Schweißnaht am geringsten ist. Dies führt zum höchsten Gehalt an Wasserstoff im Bereich der Wärmeeinflusszone der Probe. Die Wahrscheinlichkeit für ein Versagen der Probe im Grundmaterial bei geschweißten Proben unter SSC Bedingungen ist sehr gering. Die Probe versagt entweder durch SOHIC im Bereich der Wärmeeinflusszone oder durch SSC in der Schweißnaht. Dabei sind die Härte des Schweißgutes und die Anfälligkeit des Werkstoffes für die Bildung von HIC-Mikrorissen entscheidend dafür, welches Versagen auftritt. [55]

## 3. Experimentelle Untersuchungen

### 3.1 Werkstoffe

Versuche wurden an 8 verschiedenen Materialien durchgeführt. Es handelt sich dabei um niedriglegierten Kohlenstoffstähle, wie sie üblicherweise in der Öl- und Gasindustrie als sauergasbeständige Line Pipes zum Einsatz kommen. Die Werkstoffe wurden nach Rahmenvorgaben der API-5L Specification for Line Pipe hergestellt. [56] Die Norm gibt dabei unter anderem Grenzwerte für Legierungsgehalte und mechanische Eigenschaften vor. Die Besonderheit der 8 untersuchten Werkstoffe liegt darin, dass bei der Herstellung der Werkstoffe 3 Parameter variiert wurden. Abbildung 21 stellt diese graphisch dar, wobei jeweils ein Eckpunkt des Würfels einen unterschiedlichen Materialzustand markiert. Durch diese unterschiedlichen Zustände soll der Einfluss verschiedener Materialmodifikationen auf die Sauer gasbeständigkeit untersucht werden.

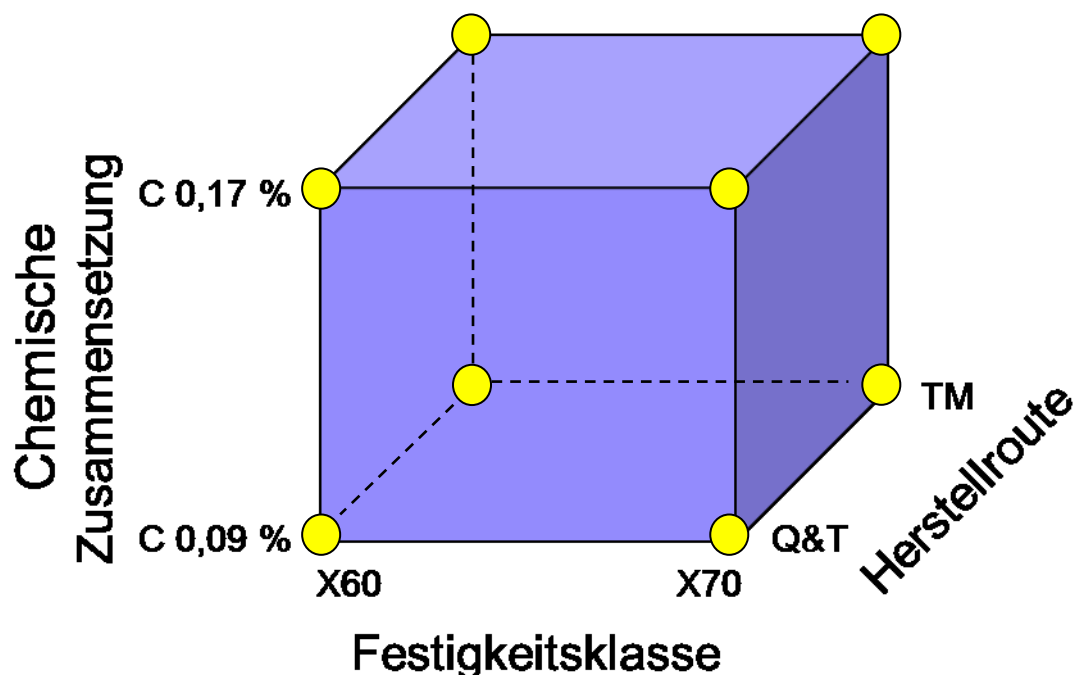


Abbildung 21: Graphischer Überblick der Variierung der Materialzustände

Die verwendeten Werkstoffe unterscheiden sich in der chemischen Zusammensetzung, Festigkeit und der Herstellungsrouten. Bei der chemischen Zusammensetzung wurde nur die Veränderungen des Kohlenstoff- und Mangangehaltes als entscheidende Parameter betrachtet. Die übrigen Legierungsbestandteile wurden nicht wesentlich verändert. Tabelle 2 stellt die beiden unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen der untersuchten Stähle dar.

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Stähle [Gew.-%]

Element	C	Si	Mn	P	S
<b>C0.09</b>	0,08	0,30	1,54	0,010	0,007
<b>C0.17</b>	0,16	0,27	1,18	0,016	0,005

Durch gezielte Wärmebehandlung wurden die unterschiedlichen Festigkeitsgrade X60 und X70 eingestellt. Die Bezeichnung X60 bedeutet, dass der Stahl eine Mindeststreckgrenze (specified minimum yield strength SMYS) von 60 ksi (entspricht 414 MPa) aufweisen muss. Dementsprechend gilt für den X70 eine Mindeststreckgrenze von 70 ksi (entspricht 483 MPa). Der dritte variierte Parameter, ist die Herstellungsrouten. Dabei wurde die Gefügestruktur entweder durch Härten und Anlassen (quenching and tempering QT) oder durch eine thermomechanische Behandlung (thermomechanical treatment TM) eingestellt. Unter thermomechanischer Behandlung versteht man, die Erzielung von Werkstoffeigenschaften, durch Einstellung einer Temperatur-Zeit-Kurve bei gleichzeitiger Umformung. [57] Die Wärmebehandlung wurde von der Firma voestalpine Tubulars Kindberg im Zuge des Herstellungsprozesses der Rohre durchgeführt. Besonders die Herstellungsrouten hat einen sehr starken Einfluss auf die Gefügebildung. Abbildung 22 zeigt Gefügebilder von den vier QT hergestellten Zuständen. Abbildung 23 zeigt Gefügebilder von den vier TM hergestellten Zuständen. Eine genaue Bestimmung der Gefügebestandteile ist anhand dieser Schlibbilder sehr schwierig. Die QT-Bilder zeigen Umwandlungsgefüge mit Anteilen von Ferrit und angelassener Zwischenstufe. Die thermomechanischen Umwandlungsgefüge bestehen aus nadeligem Ferrit und Zwischenstufe.

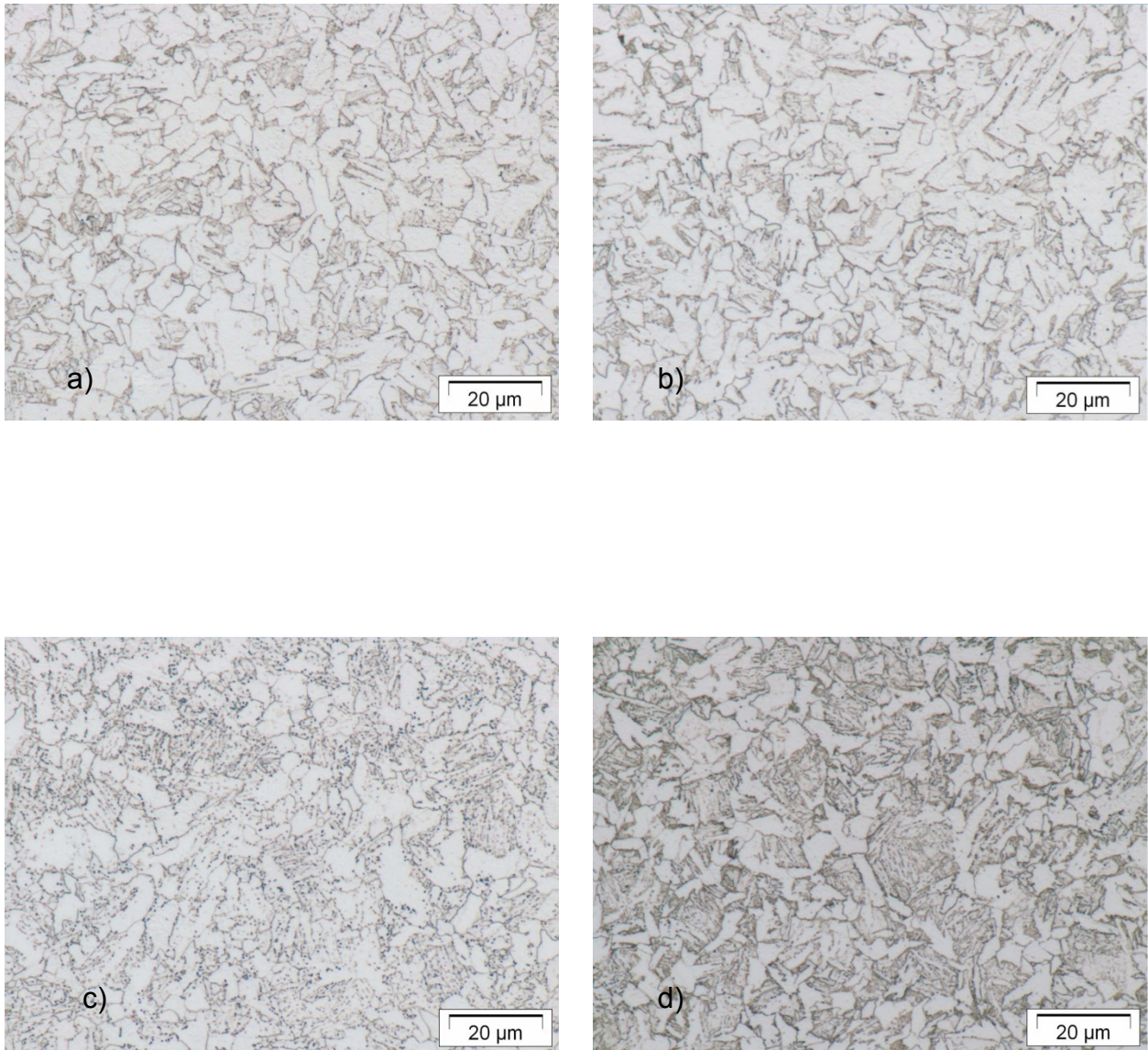


Abbildung 22: Gefügebilder der QT hergestellten Zustände a) C0,09X60QT b) C0,09X70QT  
c) C0,17X60QT d) C0,17X70QT



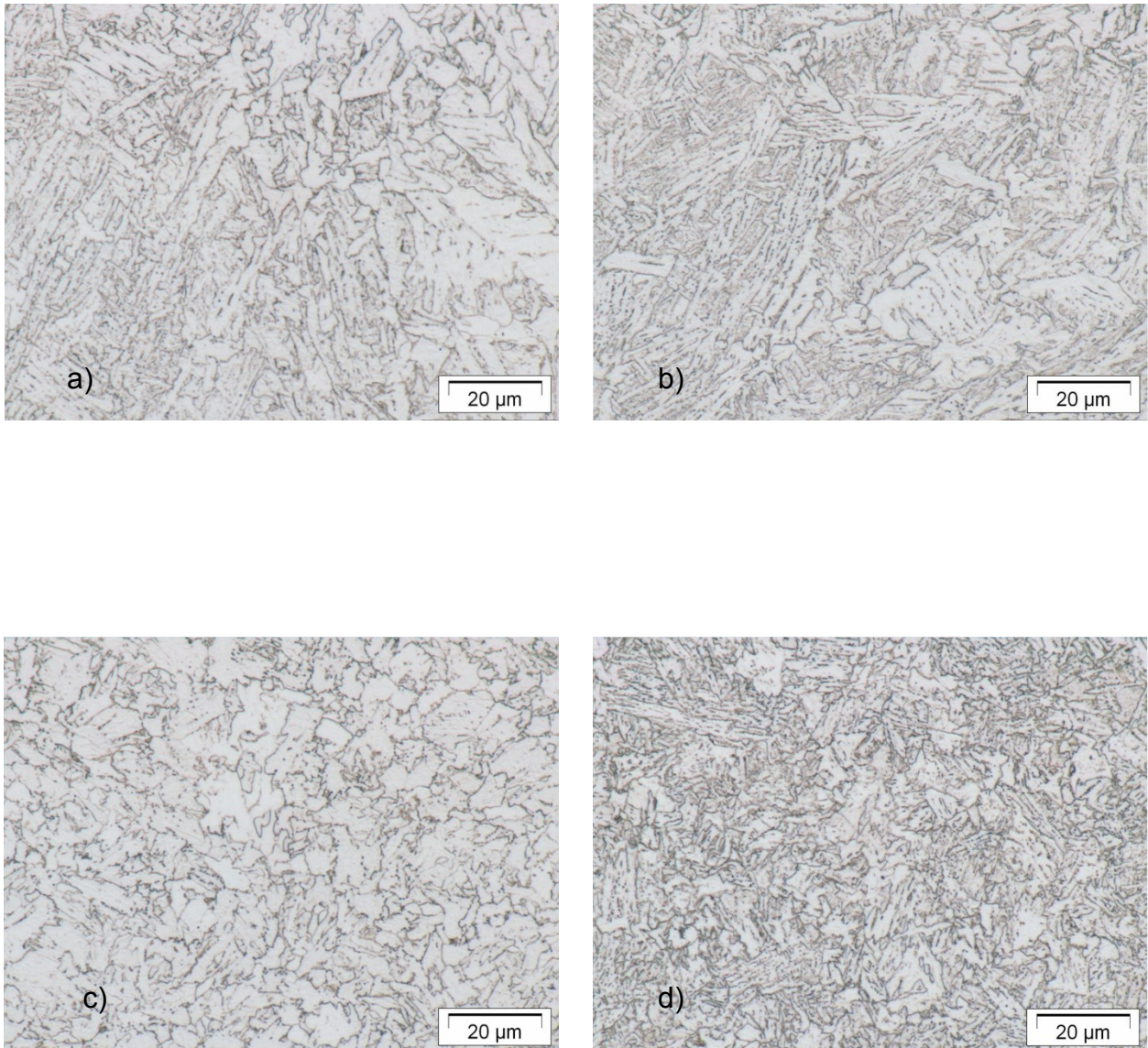


Abbildung 23: Gefügebilder der TM hergestellten Zustände a) C0,09X60TM b) C0,09X70TM  
c) C0,17X60TM d) C0,17X70TM

In Tabelle 3 sind die mechanischen Eigenschaften der 8 verschiedenen Zustände dargestellt. Dabei sind keine wesentlichen Unterschiede zu erkennen. Die Bezeichnungen der Materialzustände, die in der Tabelle gewählt wurden, werden fortan in der Diplomarbeit verwendet.

Tabelle 3: Mechanische Kennwerte der verwendeten Zustände

Zustand	Werkstoff	Härte [HV]	Dehngrenze $R_{t0.5}$ [MPa]	Zugfestigkeit $R_m$ [MPa]	Dehnung $A_t$ [%]
1	C0.09X60QT	192	481	578	32
2	C0.09X60TM	205	481	632	27
3	C0.09X70QT	195	540	624	28
4	C0.09X70TM	246	560	760	22
5	C0.17X60QT	195	452	564	34
6	C0.17X60TM	165	455	582	33
7	C0.17X70QT	217	533	647	28
8	C0.17X70TM	222	524	696	28

Die Probenherstellung erfolgte für die unterschiedlichen Versuche bei verschiedenen externen Fertigungsbetrieben. Als Ausgangsmaterial standen Rohrabschnitte zur Verfügung, die von voestalpine Tubulars Kindberg geliefert wurden. Die Proben wurden nach den entsprechenden Werkstattzeichnungen gefertigt. Die Proben wurden dabei stets so gefertigt, dass die Schweißnaht in der Mitte der Verjüngung bei den Proben liegt. Abbildung 24 zeigt das Vormaterial für die externe Probenfertigung von CLT- und SSC-Proben.



Abbildung 24: Vormaterial für externe Probenfertigung der CLT- und SSC-Proben

Die Probengeometrie für die CLT-Proben wurde nach Vorgabe der Zeichnung in Abbildung 25 gefertigt. Da durch die Herstellung mit CNC-Drehmaschinen, eine gewisse Rauigkeit auftritt, wurde die Qualität der Oberfläche durch anschließendes Elektropolieren verbessert. Dafür wurde der Elektrolyt Poligrat E242 verwendet. Die Probe wurde dabei als Anode geschaltet. Der Poliervorgang wurde bei 51°C und einer vorgegebenen Stromdichte von 0,4 A/cm<sup>2</sup> durchgeführt. Die Spannung betrug 15 V. In etwa 40 Minuten wurde ein durchschnittlicher Abtrag von 0,2 mm erreicht.

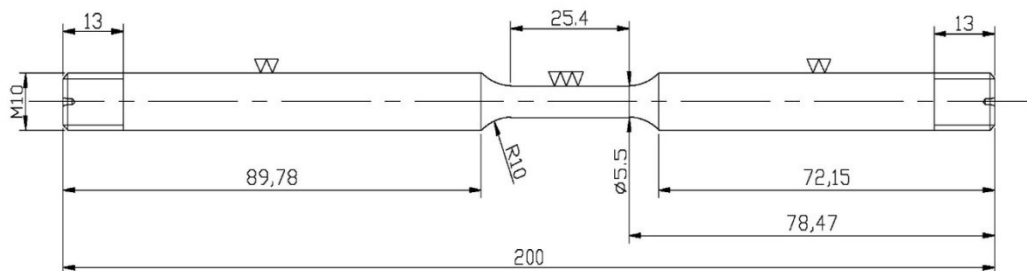


Abbildung 25: Probengeometrie der CLT-Probe

Die Proben für den SSC-Test entsprechen der im ASTM NACE 0177 Standard vorgeschriebenen Form. [59] Bei den SSC-Proben erfolgte nach der CNC-Fertigung noch eine Nachbearbeitung durch mechanisches Polieren. Abbildung 26 zeigt die Werkstattzeichnung der SSC-Proben.

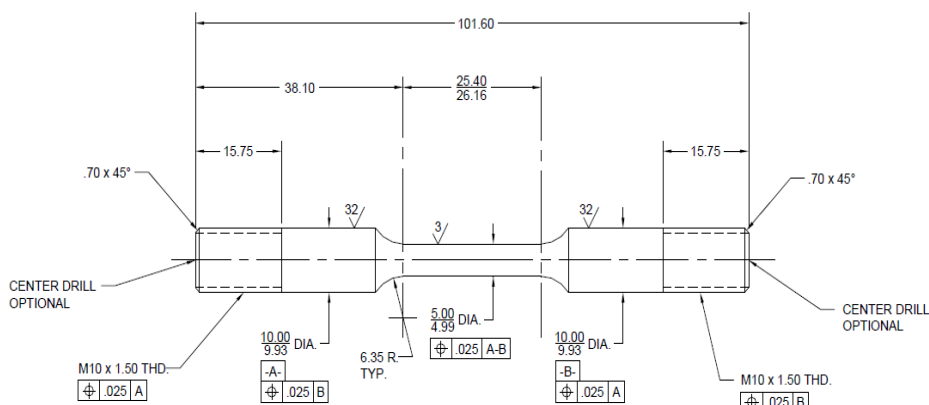


Abbildung 26: Probengeometrie der SSC-Probe

Die Probenplättchen für die Permeationsmessungen sind quadratisch mit 40 mm Seitenlänge und weisen eine Dicke von 2 mm auf.

Die Schweißung der Rohrabschnitte wurde, von der Firma Böhler Schweißtechnik entsprechend, der gültigen Norm, mit Stabelektroden vom Typ FOX CEL durchgeführt und mithilfe von Röntgenuntersuchungen überprüft. Danach wurden lichtmikroskopische Gefügeuntersuchungen durchgeführt und Härteprofile aufgezeichnet. Abbildung 27 zeigt die Gefügeausbildung in der Schweißnaht im Vergleich zum Grundmaterial beim Zustand C0,09X60QT. Es liegt in der Decklage ein eher grobes Erstarrungsgefüge vor.

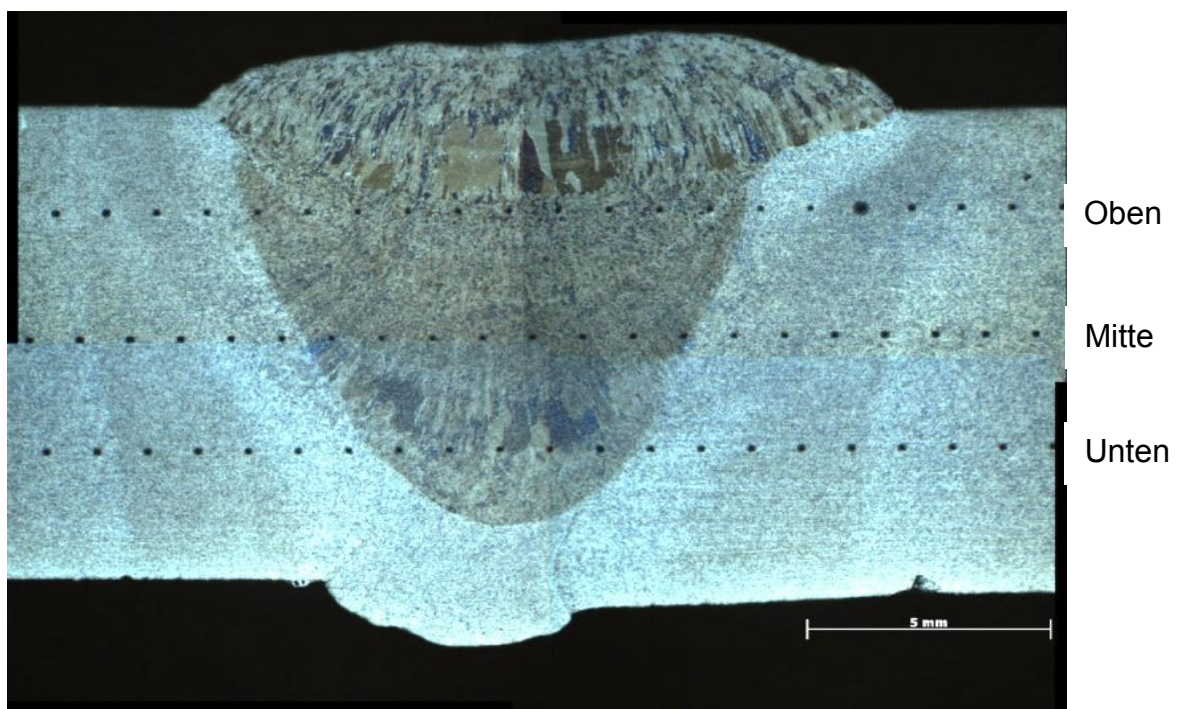
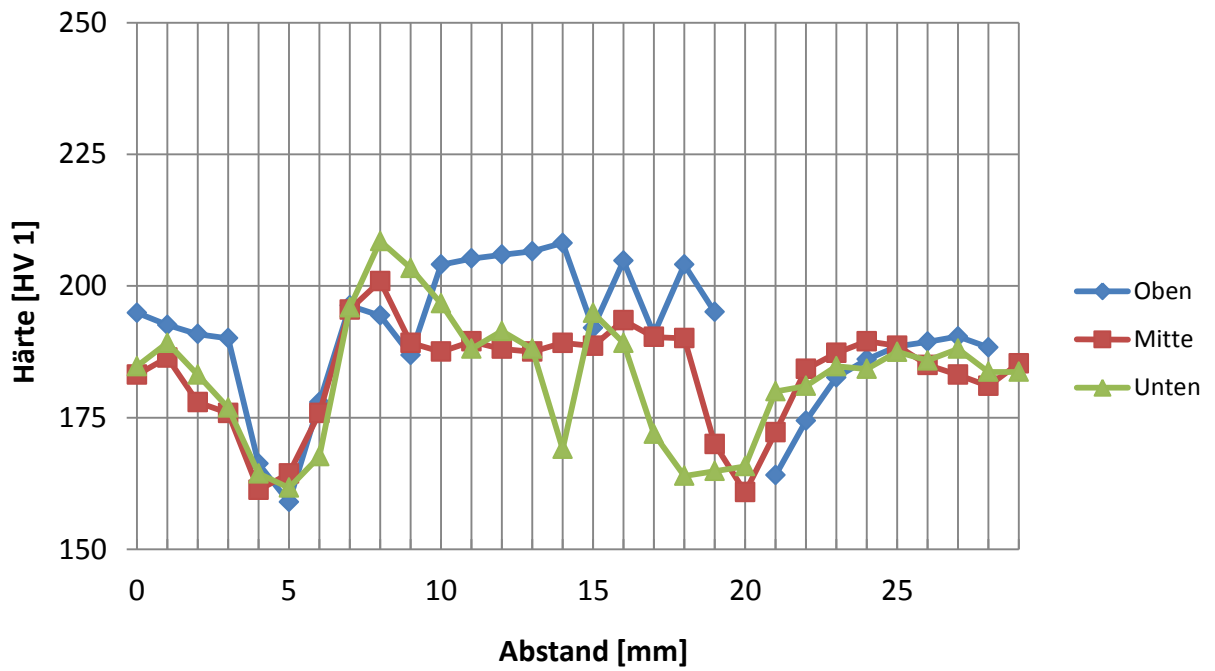
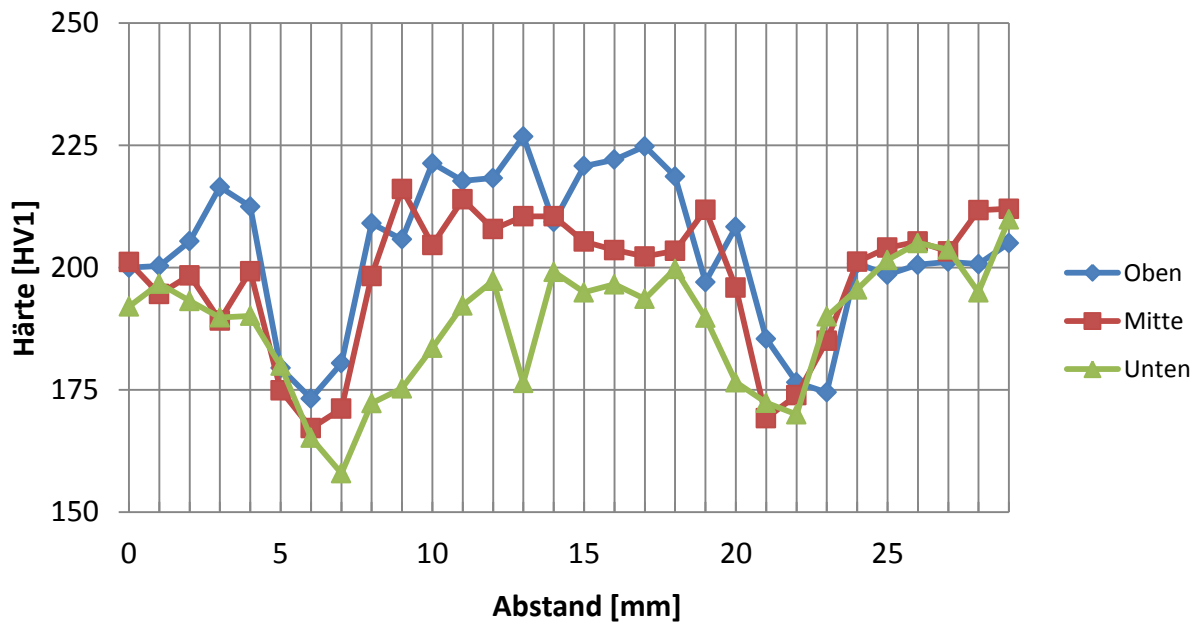


Abbildung 27: Gefüge der Schweißnaht mit Abbildung der Härteeindrücke von Zustand C0,09X60QT

Bei den Härtewerten der Proben zeigt sich stets ein klarer Abfall im Bereich der Wärmeeinflusszone. Stellvertretend für alle Härteverläufe zeigt Abbildung 28 den Härteverlauf jeweils einer Probe der Zustände C0,09X60QT und C0,09X60TM. Die Position der einzelnen Härteeindrücke ist in Abbildung 27 ersichtlich. Die Härtewerte aller gemessenen Proben befinden sich im Bereich zwischen 150 und 230 HV1.



a)



b)

Abbildung 28: Härteverläufe der Proben a) C0,09X60QT b) und C0,09X60TM

## 3.2 Versuchsaufbau und -durchführung

### 3.2.1 Constant Load Tests (CLT)

Die Constant Load Tests wurden mit einer Hebelapparatur durchgeführt. Diese Anlage besitzt vier getrennte Lasthebel, wodurch parallel vier Versuche unter konstanter Lasteinwirkung, durchgeführt werden können. Durch Versetzen der Gewichte können verschiedene Spannungen auf die Probe aufgebracht werden. Abbildung 29 zeigt die Hebelapparatur. Die Proben werden zwischen der unteren Fixverankerung und dem beweglichen Hebel eingespannt. Die Proben befinden sich dabei in einer Glaszelle, in der sich das Prüfmedium befindet, welches für den jeweiligen Test verwendet wird. Abbildung 30 zeigt eine Prü fzelle. Zusätzlich wird die Zelle durch einen Thermostat temperiert. Ebenfalls besitzt die Anlage ein Wegmesssystem mit Zeitaufzeichnung, um die Verlängerung und gegebenenfalls den Zeitpunkt des Bruches einer Probe bestimmen zu können.

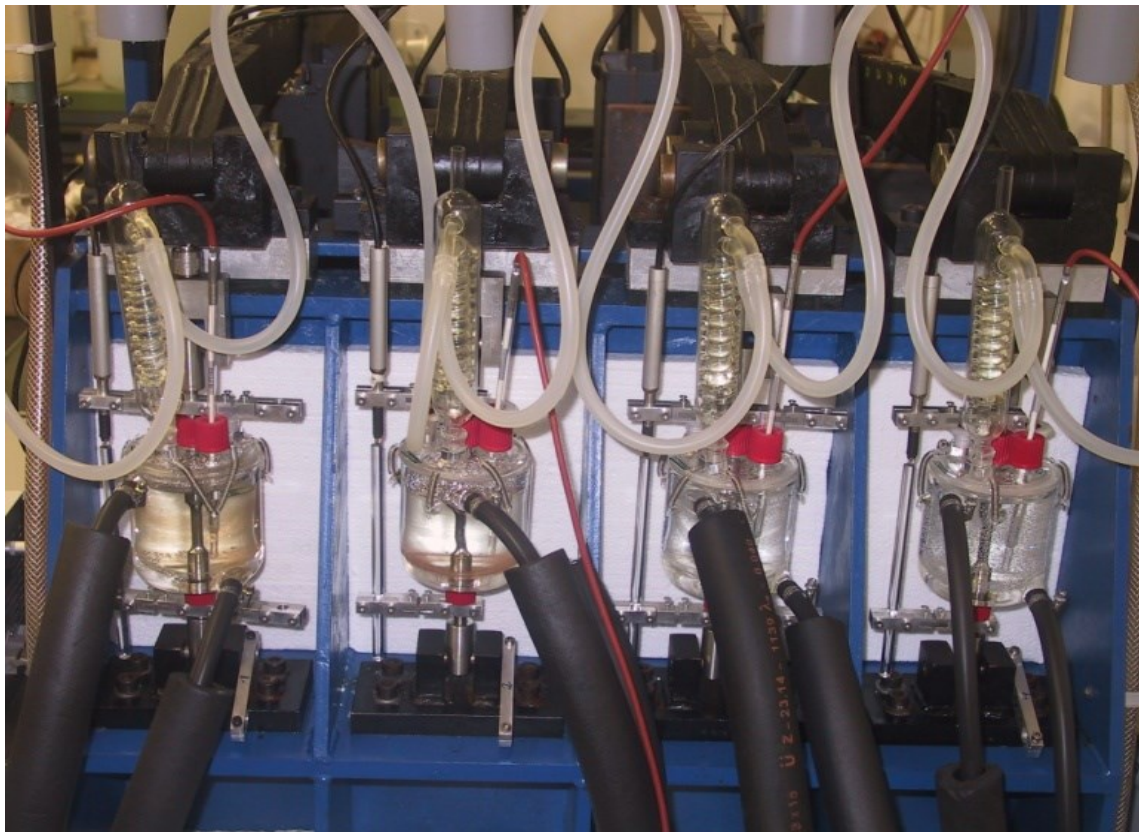


Abbildung 29: CLT-Anlage mit 4 Lasthebeln

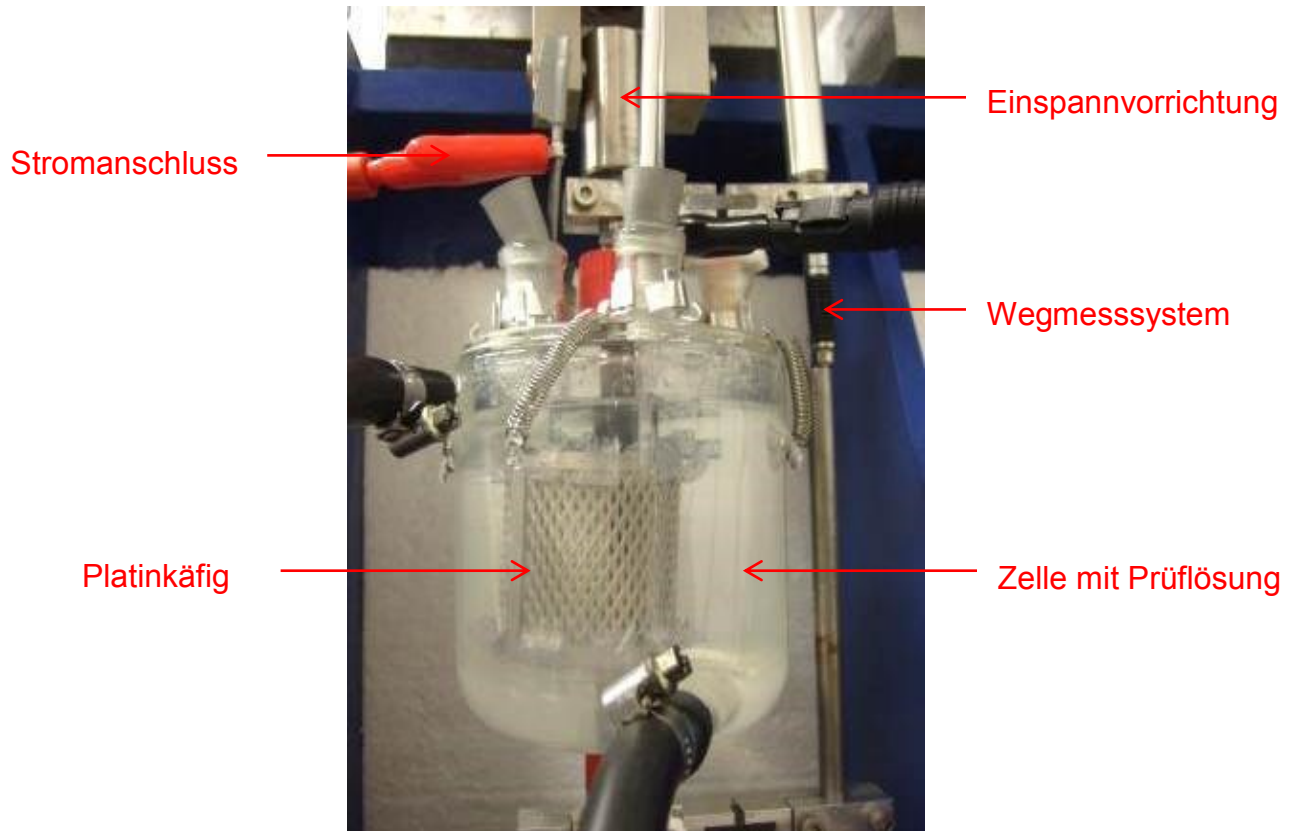


Abbildung 30: Prüfzelle des CLT mit Erklärung der Komponenten

Bei den CLT wurde um die Probe ein Platinkäfig angeordnet, um eine kathodische Beladung zu ermöglichen. Als Prüflösung wurde eine 5 wt%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/l  $\text{As}_2\text{O}_3$  verwendet. Der pH-Wert der Lösung wurde durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eingestellt. Die Stromdichte betrug  $50 \text{ mA/cm}^2$ . Zusätzlich wurden die Zellen durch einen Thermostaten auf konstant  $25^\circ\text{C}$  gehalten. Die Versuchsdauer betrug, wie beim NACE-Test, 720 Stunden. Der Versuchsablauf gliedert sich in folgende Schritte. Zuerst wurde die in Aceton gereinigte, elektropolierte Probe in die Glaszelle mit Platinkäfig gegeben. Danach wurde die Zelle verschlossen und es erfolgte der Einbau der Probe samt Zelle in die noch unbelastete Hebelvorrichtung. Es folgte die Anbringung des Wegmesssystems, welches der Zeitaufzeichnung diente. Nach Anbringen der Kontakte der Konstantstromquelle an Probe und Platinkäfig und Anlegen der Spannung wurde die Prüflösung in die Zelle gefüllt. Die Probe fungierte dabei als Kathode und wurde mit dem Minuspol der Stromquelle verbunden. Dadurch wurde die Probe kathodisch geschützt und es kam zur Wasserstoffentwicklung an der Probenoberfläche. Abschließend erfolgte die Lastaufbringung durch den mit Gewichten belasteten Hebel. Abbildung 31 zeigt ein Prinzipbild des beschriebenen Versuchsablaufes. Dabei sind beson-

ders der Temperierkreislauf und die Messeinrichtung für die Aufzeichnung der Dehnung dargestellt.

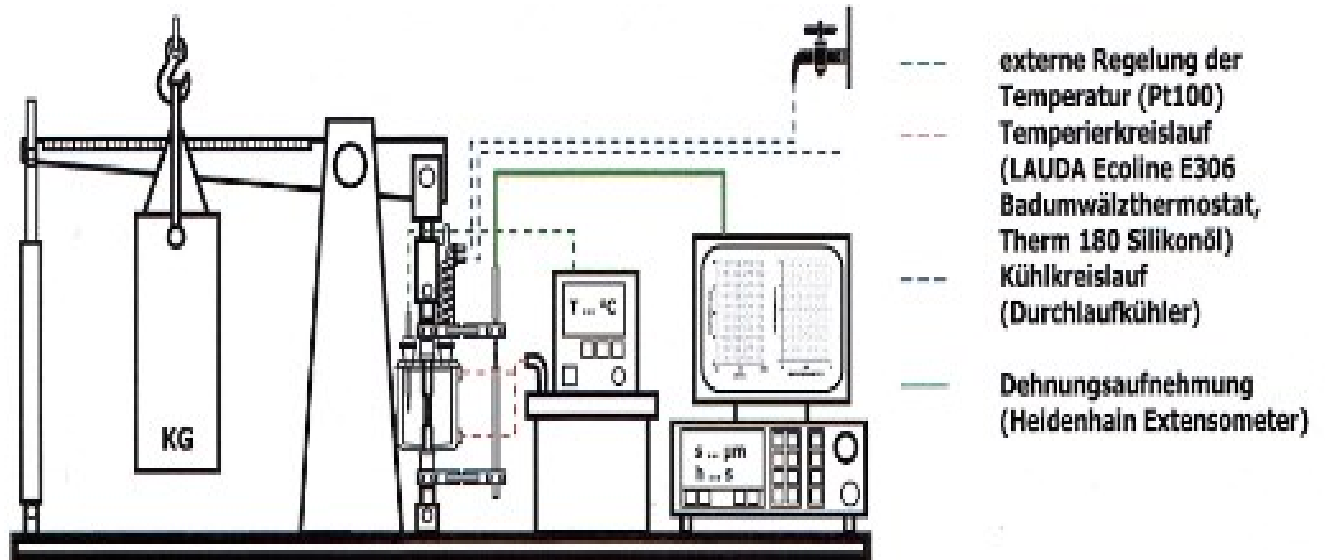


Abbildung 31: Prinzipieller Aufbau der Hebelanlage mit Darstellung von Temperierkreislauf und Dehnungsaufzeichnungseinrichtung [58]

Bei Versagen der Probe unter 720 Stunden, galt jene Stundenanzahl, bei der der Bruch eintrat, als Standzeit. Wenn kein Bruch erfolgt wurde die Probe als Durchläufer bezeichnet. Die zu prüfenden Zustände wurden mit verschiedenen Belastungsniveaus beaufschlagt. Für jeden Zustand wurden Versuche mit Belastungen von 60, 70, 80, 90 und 100 % SMYS durchgeführt. Um die Versuchszeit zu minimieren, wurde mit den höchsten Belastungsniveaus begonnen. Abbildung 32 zeigt schematisch den Ablauf des CLT anhand der Parameter Wasserstoffbeladung, Temperatur und Lastaufbringung. Die unterschiedlichen Zeitpunkte sind in der Darstellung mit t1 bis t4 bezeichnet. Am Zeitpunkt t1 erfolgte das Einfüllen der Lösung und es begann die Wasserstoffentwicklung an der Probe. Ebenfalls zu diesem Zeitpunkt wurde der Thermostat aktiviert. Bei Erreichen von t2 wurde die Last aufgebracht. t3 entsprach entweder einem Bruch oder der Entlastung am Ende der Versuchsdauer. Zu Zeitpunkt t4 wurde der Strom abgeschaltet und die Probe ausgebaut.



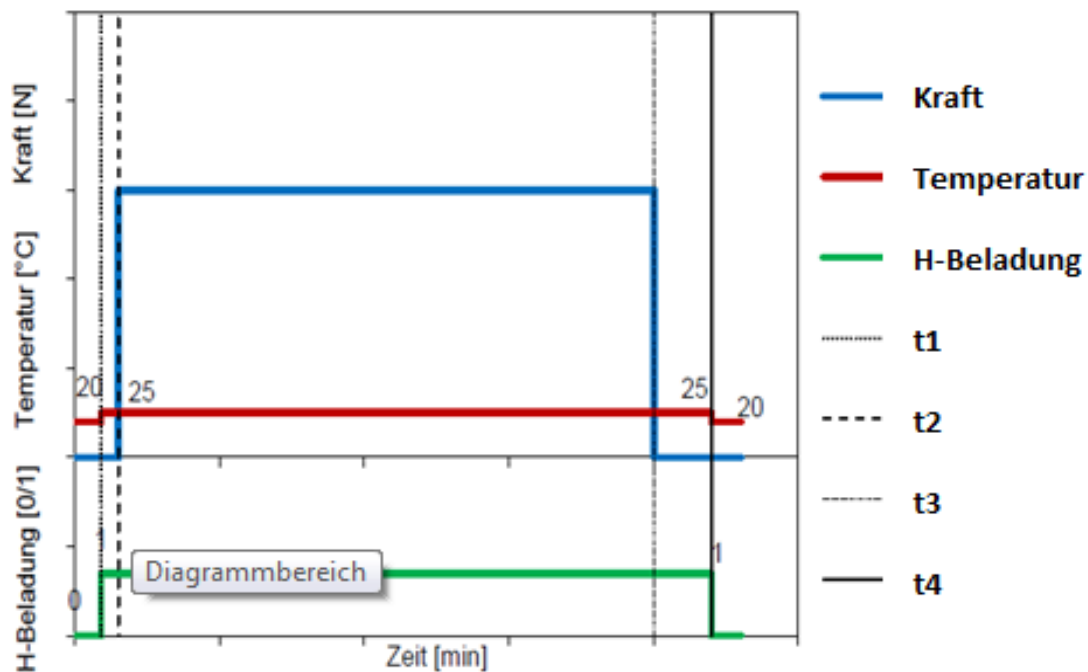


Abbildung 32: Darstellung der Parameter Kraft, Temperatur und H-Beladung eines CLT-Versuches als Funktion der Prüfdauer

### 3.2.2 Sulfide Stress Cracking Tests (SSC)

Um Vergleichsergebnisse zum CLT zu erhalten wurden SSC-Tests entsprechend des NACE TM0177 Standards [59] durchgeführt. Die Versuche wurden im Sauer gaslabor des Institutes durchgeführt. Es wurden nur Tests an Proben des Zustandes C0,09X60QT und C0,09X60TM durchgeführt, da aus Zeitgründen die Prüfung aller Zustände, im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war. Abbildung 33 zeigt den Method A-Prüfstand des Sauer gaslabors. Als Methode der Lastaufbringung wurden Proof Rings ausgewählt. Das Verfahren basiert darauf, dass der Ring elastisch gestaucht wird und dadurch eine konstante Last auf die Probe aufbringt. Durch Messen der Stauchung (Reduzierung des vertikalen Ringdurchmessers) kann man auf die Last schließen, welche auf die Probe aufgebracht wird. Die Proof Rings wurden von der Firma Cortest gefertigt. Zu jedem bestellten Proof Ring wurde ein Kraft- Verschiebungsdiagramm vom Hersteller geliefert, das das Verformungsverhalten des Proof Rings darstellt. Mit Hilfe dieser Diagramme und durch Abmessen des Durchmessers der Probe kann die korrekte Lastaufbringung durchgeführt werden.



Abbildung 33: Sauergasprüfstand für Method A-Tests

Die Proben wurden nach der Herstellung mit Aceton gereinigt und im Fertigungszustand geprüft. Dafür wurden die Proben zuerst in die Prüfzelle eingebaut und die Austrittsöffnungen abgedichtet. Danach wurde die Zelle samt Probe in den Proof Ring geschraubt. Mit Hilfe einer Spannvorrichtung wurde der Proof Ring in einem Schraubstock fixiert und mit einem Schraubenschlüssel durch Drehung der Feststellmutter die Stauchung des Ringes bewirkt. Dabei wurde die vertikale Verschiebung des Ringes mit einer Messuhr angezeigt. Durch Einstellen des bereits vorher errechneten Wertes der Verschiebung wurde die Last aufgebracht. Abbildung 34 zeigt die Methode der Lastaufbringung.

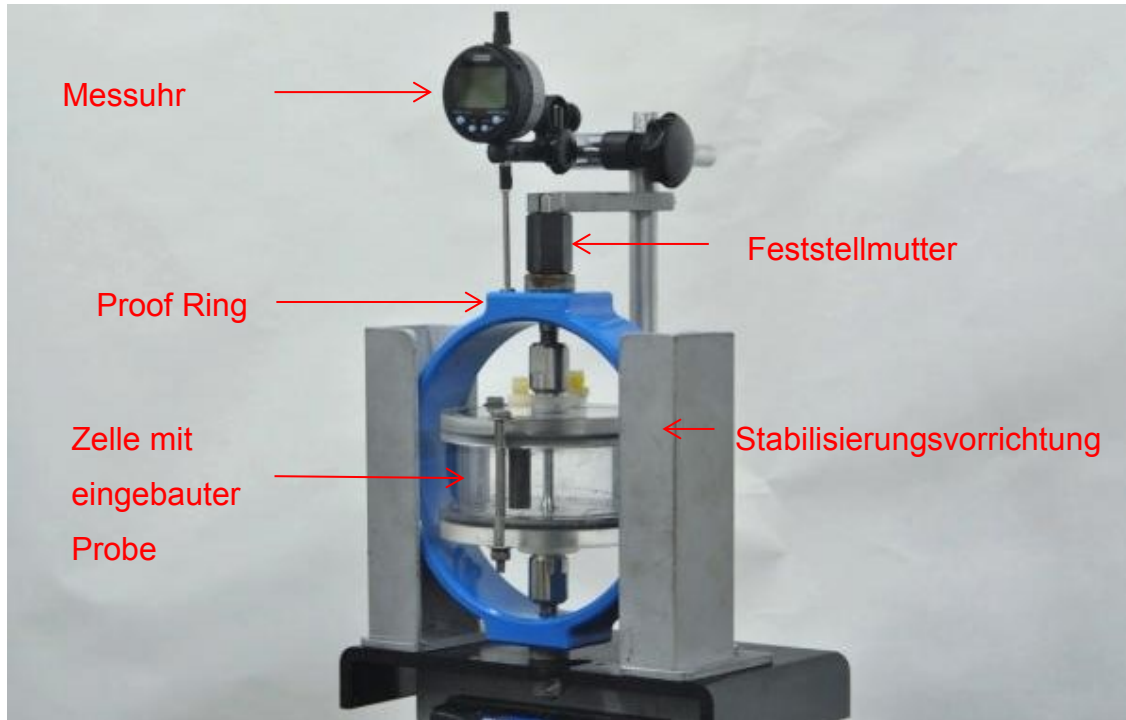


Abbildung 34: Lastaufbringung beim SSC-Test

Danach wurde der Proof Ring vom Schraubstock gelöst und in das Digestorium (Abbildung 33) gestellt. Nach Fixierung des Ringes am Boden wurde die Lösung in die Prüfzelle gefüllt. Bei diesem Versuch wurde die Prüflösung A nach NACE TM 0177 verwendet. Es handelt sich um eine 5 wt% Natriumchlorid Lösung mit 0,5 wt% Essigsäure. Wichtig ist, dass der pH Wert der Lösung nach der Herstellung zwischen 2.6 und 2.8 liegt. Weiters wurde die Lösung 24 h mit Stickstoff gespült, um den Sauerstoffgehalt zu minimieren. Als nächstes folgte die Anbringung der Zu- und Abfuhrleitungen für das Prüfgas. Danach erfolgte erneutes Spülen mit Stickstoff um den Restsauerstoffgehalt auf ein Minimum zu reduzieren. Nach 20 Minuten erfolgte das Umschalten von Stickstoff auf  $H_2S$ . Es wurde reines  $H_2S$ -Gas als Prüfgas in die Zelle eingeleitet. Ab diesem Zeitpunkt begann der 720 Stunden dauernde Test. Abbildung 35 zeigt den schematischen Aufbau einer Testzelle und für die Zufuhr des Prüfgases.

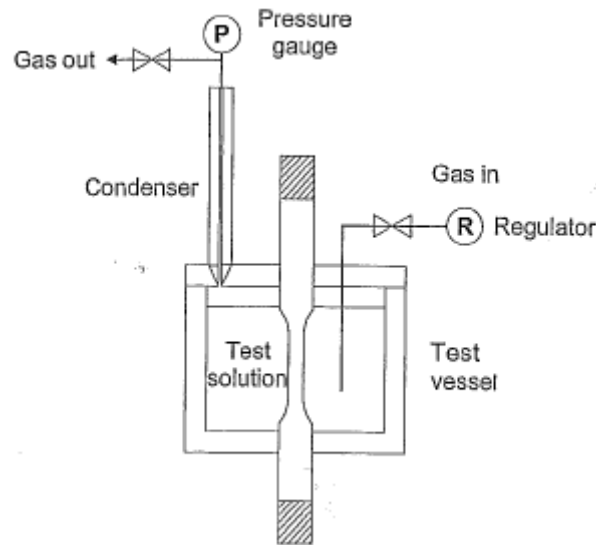


Abbildung 35: Schematische Darstellung einer SSC-Zelle [59]

Besonders zu beachten gilt es, dass sich die Temperatur während des Testes bei  $24^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}$  befindet. Der Prüfstand verfügt außerdem über eine Messeinrichtung, die am Proof Ring angebracht wird und anzeigt, wann sich der Ring ausdehnt, was einem Bruch der Probe entspricht. Mit Hilfe dieser Anzeige ist eine genaue Aufzeichnung der Laufzeiten der einzelnen Proben möglich. Ebenfalls wie beim CLT werden Proben, die nach 720 Stunden keinen Bruch aufweisen, als Durchläufer bezeichnet. Wenn alle Proben einer Laststufe Durchläufer sind, kann man dem Werkstoff Sauer gasbeständigkeit bis zu diesem Belastungsniveau zuschreiben. Bei dieser Versuchsserie wurden je 5 Proben der Zustände C0,09X60QT und C0,09X60TM mit 80, 90, und 100 % SMYS geprüft. Während der Prüfung bildet sich eine Schicht aus Eisensulfid an der Probenoberfläche. [20]

Weitere SSC-Versuche wurden im Sauer gaslabor der Firma voestalpine Tubulars in Kindberg durchgeführt. Diese Versuche wurden der Norm entsprechend durchgeführt.

### 3.2.3 Permeationsmessungen

Die Permeationsmessungen wurden nach der Methode von Devanathan und Stachurski durchgeführt. [60] Abbildung 36 zeigt den prinzipiellen Aufbau einer Wasserstoffpermeationszelle, wie sie der Norm ASTM G148-97 entspricht. [61] Abbildung 37 zeigt die verwendete Zelle, die von der Firma Bank Electronic Intelligent Controls GmbH stammt. Die zu prüfende Probe wird dabei zwischen den beiden Glaszellen einge-

spannt. Die linke Glaszelle wird galvanostatisch betrieben, und es wird dabei an der Probenoberfläche elektrolytisch atomarer Wasserstoff abgeschieden, der teilweise adsorbiert wird und danach durch die Probe diffundiert. Die rechte Glaszelle wird potentiostatisch betrieben und der Permeationsstrom gemessen, welcher der Menge an ankommenden Wasserstoffatomen entspricht. Aus der Zeitverzögerung zwischen Be- und Entladungssignal kann eine Diffusionskonstante berechnet werden, und es können Aussagen über die Fallenstruktur der untersuchten Werkstoffe getroffen werden. Diese Versuche wurden nur an den ungeschweißten Proben der Zustände 1 bis 8 durchgeführt, da Proben mit Schweißnaht nicht sinnvoll verwendet werden konnten. Zur Überprüfung dieser Versuchsmethode und um die Aussagekraft bewerten zu können, wurden außerdem Proben aus reinem Ferrit (Armco-Reineisen) und reinem Martensit verwendet. Pro Zustand wurden 3 Proben gemessen.

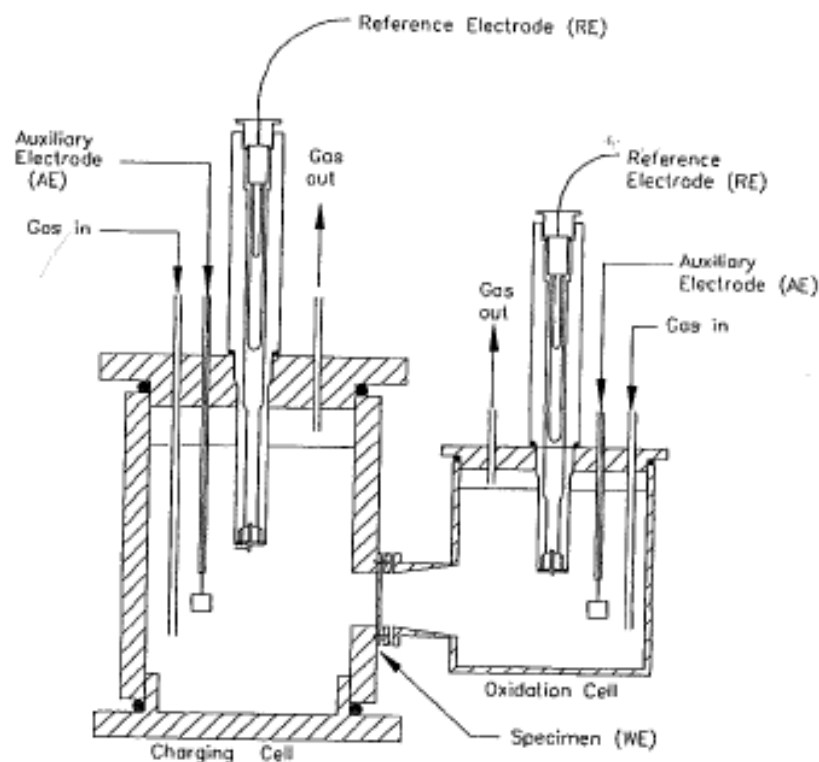


Abbildung 36: Schematische Darstellung einer Permeationszelle [61]

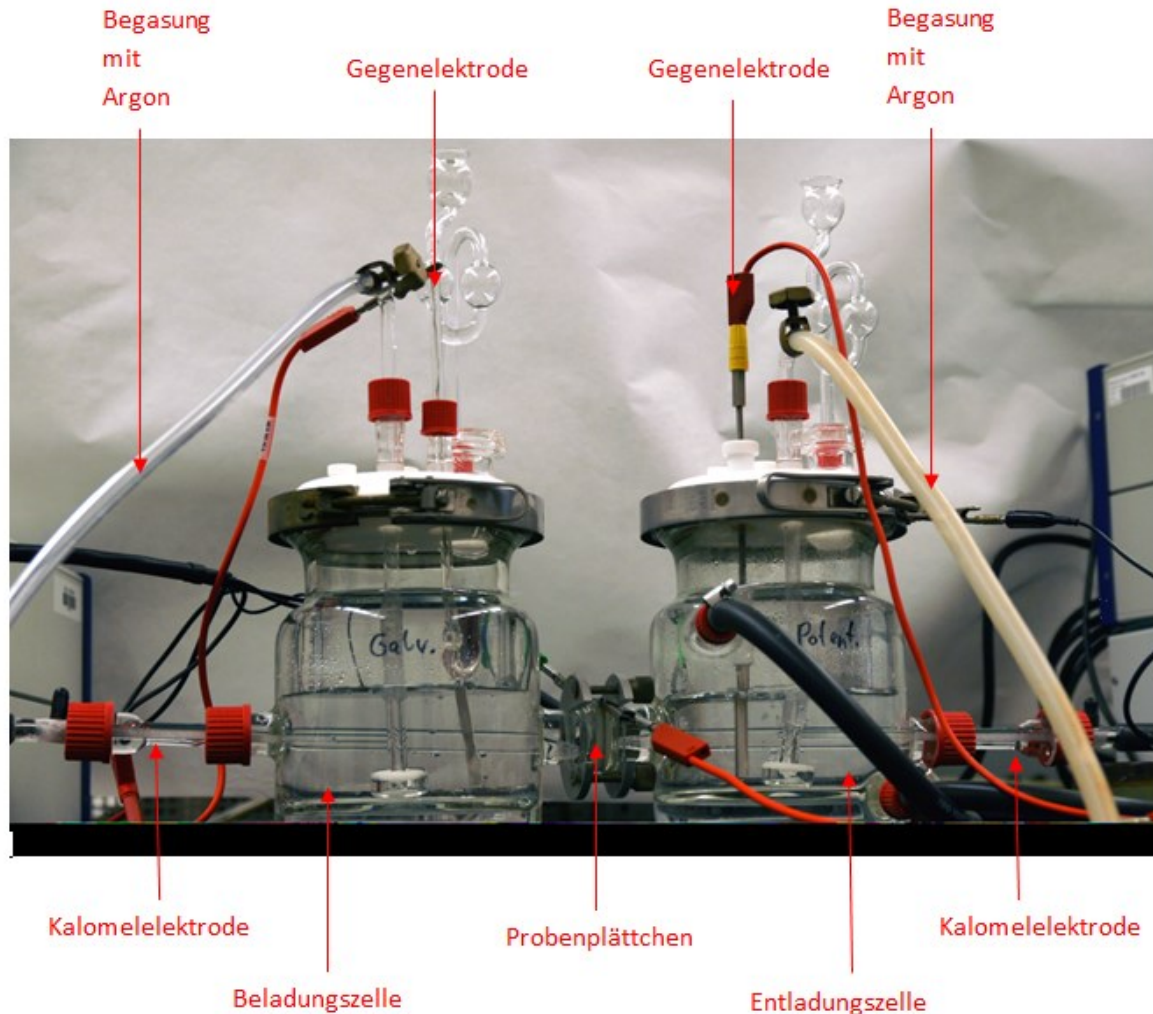


Abbildung 37: Aufbau der Wasserstoffpermeationszelle

Für die Messungen wurde als Grundlage die ASTM G148-97 verwendet. [61] Die Prüfbedingungen wurden geringfügig geändert, um die Wasserstoffeinbringung unter ähnlichen Bedingungen, wie sie beim CLT- und SSC-Test abläuft, zu gewährleisten. Diese Prüfbedingungen wurden einer Dissertation entnommen. [62]

Lösung in der Beladungszelle: 0,1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit Zugabe von  $\text{As}_2\text{O}_3$  bis zur Sättigung

Stromdichte der Beladung: 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$

Lösung in der Entladungszelle: 0,1 M NaOH

Potential 300 mV SCE

Beide Lösungen müssen vor Beginn des Versuches mit Hilfe von Argon entgast werden. Auch während der gesamten Versuchsdauer müssen die Prüflösungen ständig

mit Argon gespült werden. Zuerst wurde die Probe auf beiden Seiten geschliffen, und danach mit Aceton gereinigt. Beim Einbau der Probe zwischen den Glaszellen ist besonders auf die zentrale Positionierung der Probe zu achten, um einen Elektrolytaustritt zu vermeiden. Danach erfolge das Einfüllen der Lösung in die potentiostatische Zelle und eine Messung des Ruhepotentials und des Ruhestromes. Wenn der Ruhestrom auf der Oxidationsseite unter  $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  gesunken war, wurde die Zelle potentiostatisch polarisiert. Nach 100 s erfolgte die Zugabe der Säure in die galvanostatisch betriebene Zelle und die Wasserstoffbeladung begann. Der Versuch galt als beendet, wenn der gemessene Permeationsstrom einen konstanten Wert erreicht hatte. Aus dem aufgezeichneten Diagramm Permeationsstrom versus Zeit kann man die Diffusionskonstante ( $D_{\text{eff}}$ ) des Materials bestimmen. Dazu bildet man die Differenz aus dem konstanten Wert des Permeationsstroms, der sich eingestellt hat, und des vorher gemessenen Ruhestroms. Danach multipliziert man die erhaltene Differenz mit 0,63 und bestimmt im Diagramm genau jenen Zeitwert ( $t_{\text{lag}}$ ), bei dem der Permeationsstrom diesen errechneten Wert aufweist. Mit Hilfe dieses Zeitwertes kann aus Formel (4) die effektive Diffusionskonstante des Materials berechnet werden. In Formel (4) entspricht L der Probendicke in cm. Der Zeitwert muss in Sekunden eingesetzt werden. Der Diffusionskoeffizient hat die Einheit  $\text{cm}^2/\text{s}$ .

$$D_{\text{eff}} = \frac{L^2}{6 \cdot t_{\text{lag}}} \quad (4)$$

### 3.2.4 Hydrogen Induced Cracking Tests (HIC)

Um die Versagensursachen besser eingrenzen zu können, wurden HIC Tests durchgeführt. Um das Auftreten von HIC direkt an den durchgeführten Versuchen überprüfen zu können, wurden keine separaten HIC-Versuche durchgeführt, sondern einfach die Proben bei CLT und SSC Versuchen ohne Last geprüft. Dabei wurden die Proben den Versuchsbedingungen der jeweiligen Versuche, nur ohne Lasteinwirkung, für 96 Stunden ausgesetzt. Danach wurden die Proben zerschnitten und mehrere Schliffe angefertigt. Mit lichtmikroskopischen Techniken wurden die Proben nach Rissen untersucht.

## 4. Ergebnisse

### 4.1 Constant Load Tests (CLT)

Bevor die eigentlichen Versuche starten konnten, wurde der pH-Wert durch eine Vorversuchsreihe festgelegt werden. Dazu wurden Versuche mit unterschiedlichen pH-Werten durchgeführt. In Abbildung 38 sind die Ergebnisse der Versuche mit den pH-Werten 1,2, 1,5 und 1,8 dargestellt. Dabei galt es jenen pH Wert zu finden, bei welchem der Übergangsbereich zwischen Durchläufer und Bruch mit den Werten aus durchgeführten SSC Versuchen übereinstimmt. Diese SSC Versuche an Grundmaterialproben (ungeschweißt) des Zustandes C0,09X60QT wurden vom OMNI Metals Laboratory in, Ann Arbor, MI, durchgeführt. Abbildung 39 zeigt, dass die Versuche mit pH-Wert 1,5 den SSC Versuchen am besten entsprechen. Deshalb wurde der pH-Wert 1,5 für die weiteren Versuche unter konstanter Last gewählt.

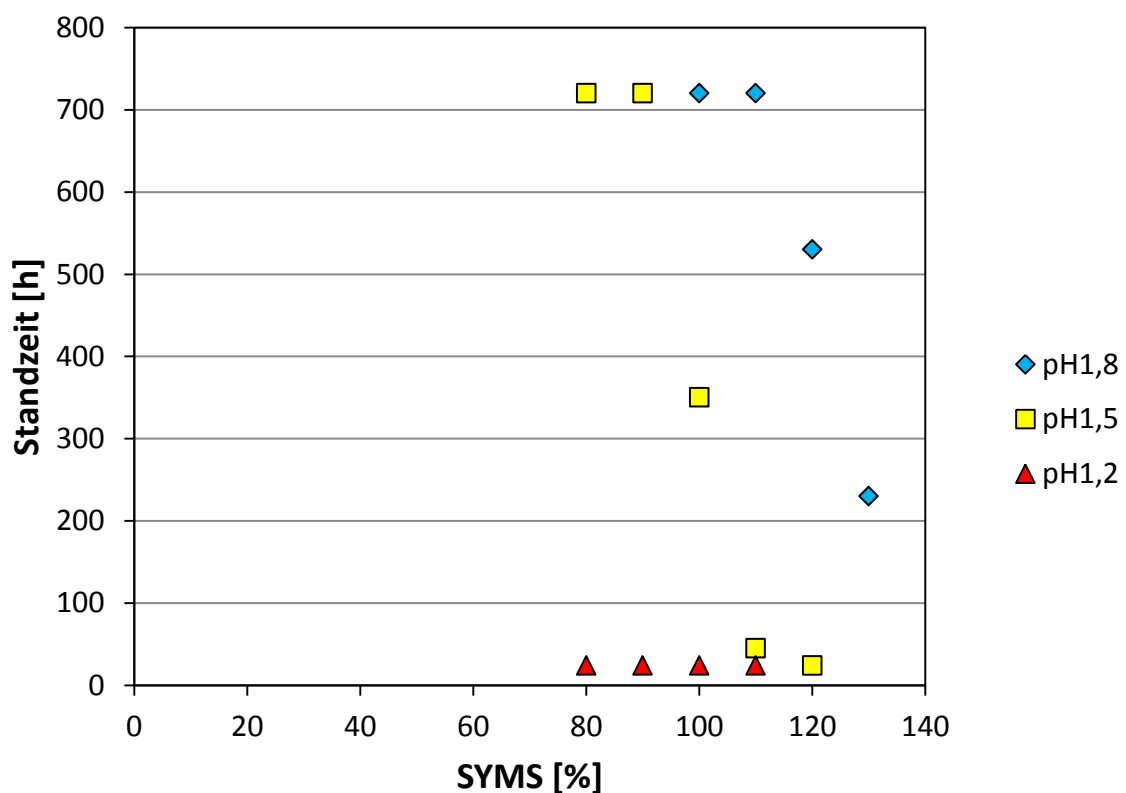


Abbildung 38: Laufzeiten der Versuche an ungeschweißten Proben des Zustandes C0,09X60QT mit verschiedenen pH-Werten



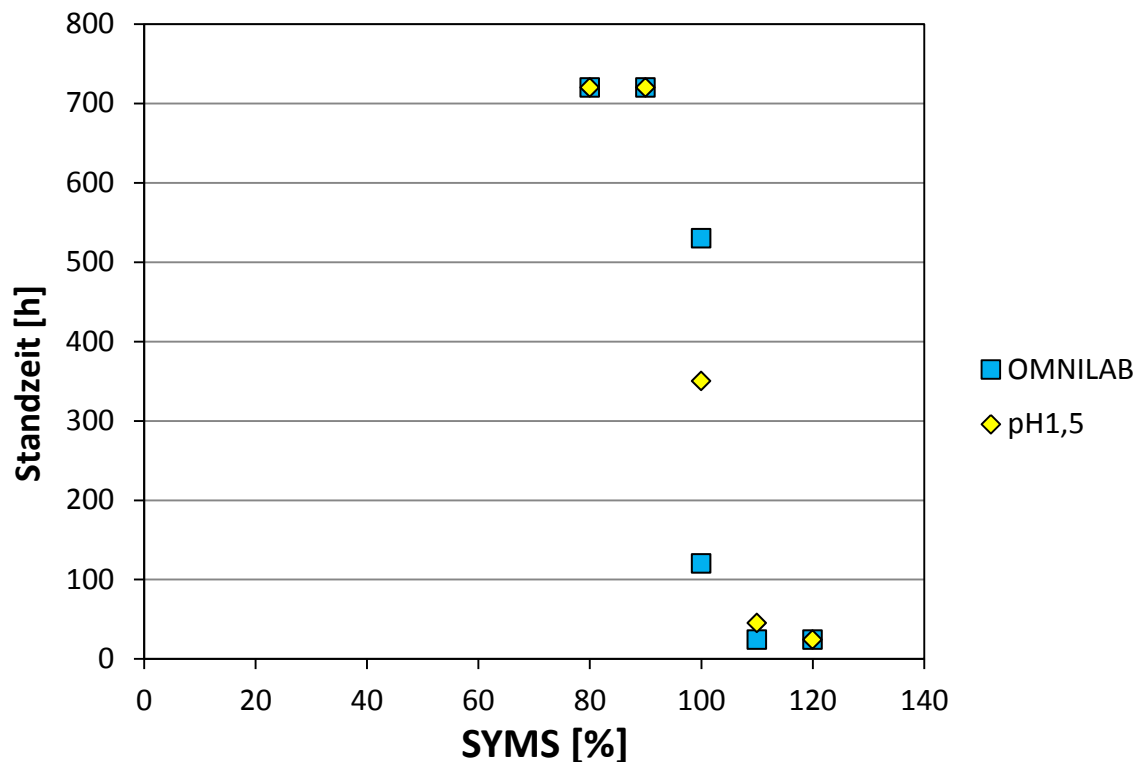


Abbildung 39: Vergleichsdarstellung der CLT Ergebnisse mit pH-Wert 1,5 und der SSC-Test Ergebnisse des OMNI METALS LAB an ungeschweißten Proben des Zustandes C0,09X60QT

Abbildung 40 bis 45 zeigen die Laufzeiten aller 8 untersuchten Zustände in Abhängigkeit der aufgetragenen Spannung. Bei der Auswertung wurde festgelegt, dass alle Proben die in den ersten 24 Stunden gebrochen sind, mit einer Laufzeit von 24 Stunden ins Diagramm eingetragen wurden. Diese Festlegung wurde aus Darstellungsgründen gewählt. Dabei ist klar zu erkennen, dass die Werkstoffe die eine höhere Festigkeitsklasse (X70) aufweisen, keine Durchläufer erzielen konnten. Höhere Festigkeiten zeigen in diesem Test ein schlechteres Verhalten zu. Weiters kann ein Unterschied im Verhalten der unterschiedlich hergestellten Zustände bemerkt werden. Dabei zeigen die thermomechanisch hergestellten Zustände tendenziell ein besseres Verhalten. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt reduziert sich die ertragbare Spannung ohne Versagen. Zustand C0,09X60TM zeigt das beste Verhalten aller untersuchten Zustände.

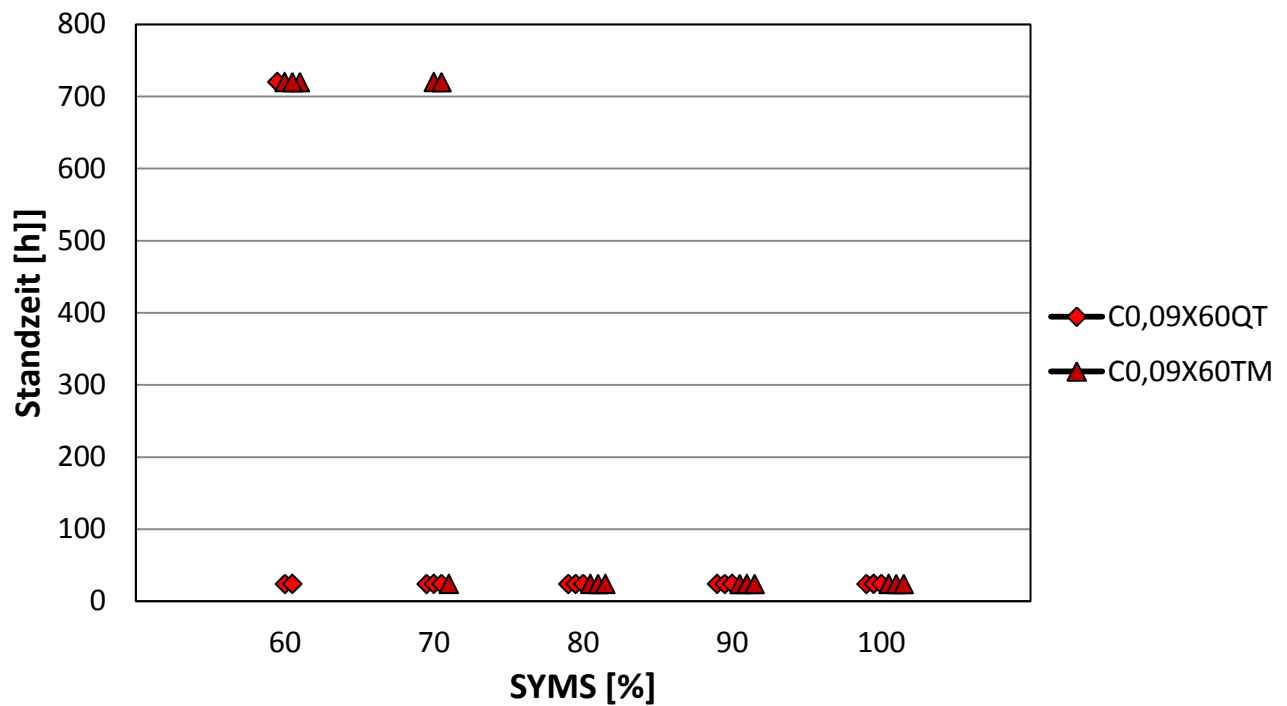


Abbildung 40: Standzeiten der Zustände C0,09X60QT und C0,09X60TM in Abhängigkeit von SMYS, kathodische Beladung mit  $50 \text{ mA/cm}^2$ , Testlösung 5wt%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l As}_2\text{O}_3$ , pH-Wert durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 1,5 gesenkt

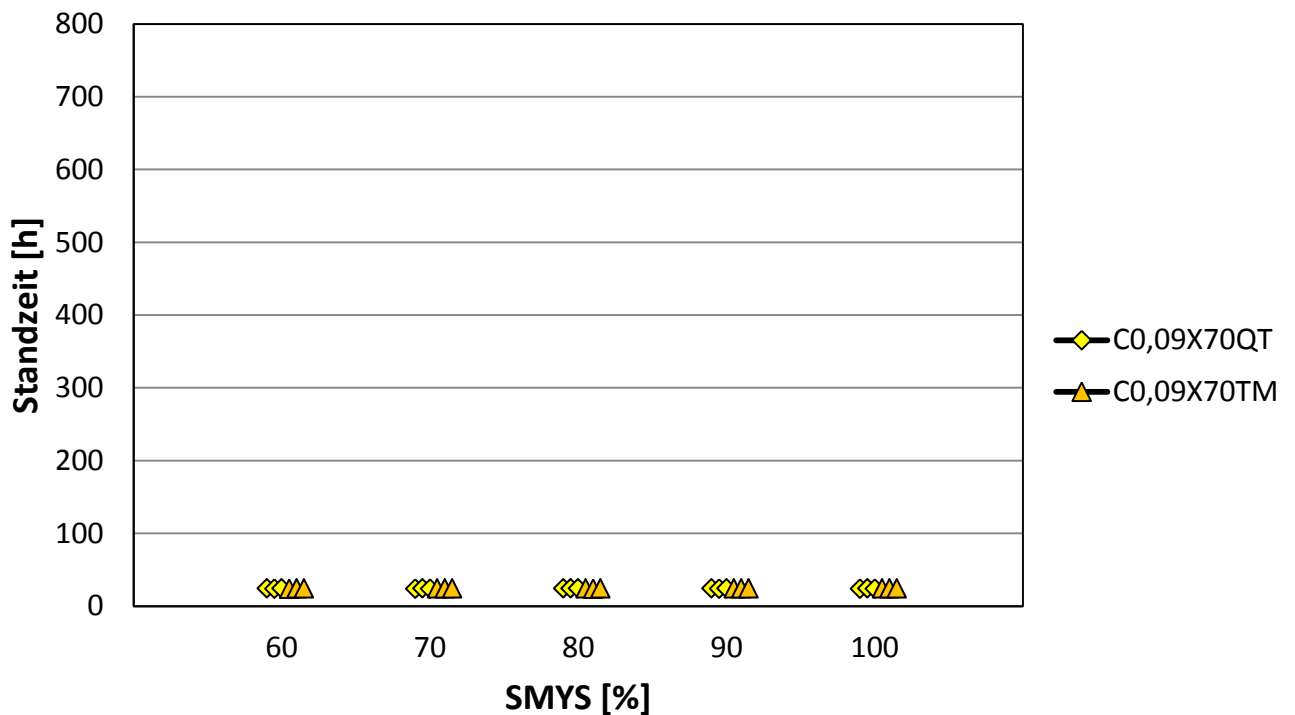


Abbildung 41: Standzeiten der Zustände C0,09X70QT und C0,09X70TM in Abhängigkeit von SMYS, kathodische Beladung mit  $50 \text{ mA/cm}^2$ , Testlösung 5wt%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l As}_2\text{O}_3$ , pH-Wert durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 1,5 gesenkt

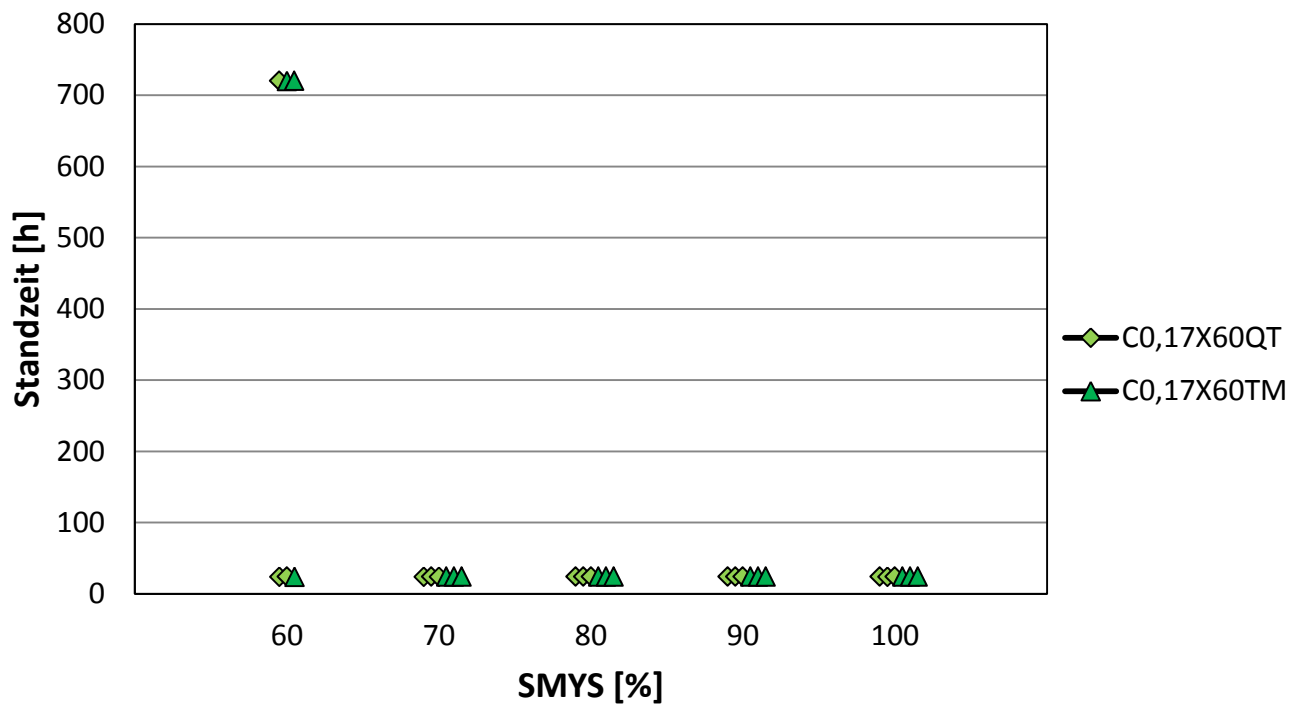


Abbildung 42: Standzeiten der Zustände C0,17X60QT und C0,17X60TM in Abhängigkeit von SMYS, kathodische Beladung mit  $50 \text{ mA/cm}^2$ , Testlösung 5wt%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l As}_2\text{O}_3$ , pH-Wert durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 1,5 gesenkt

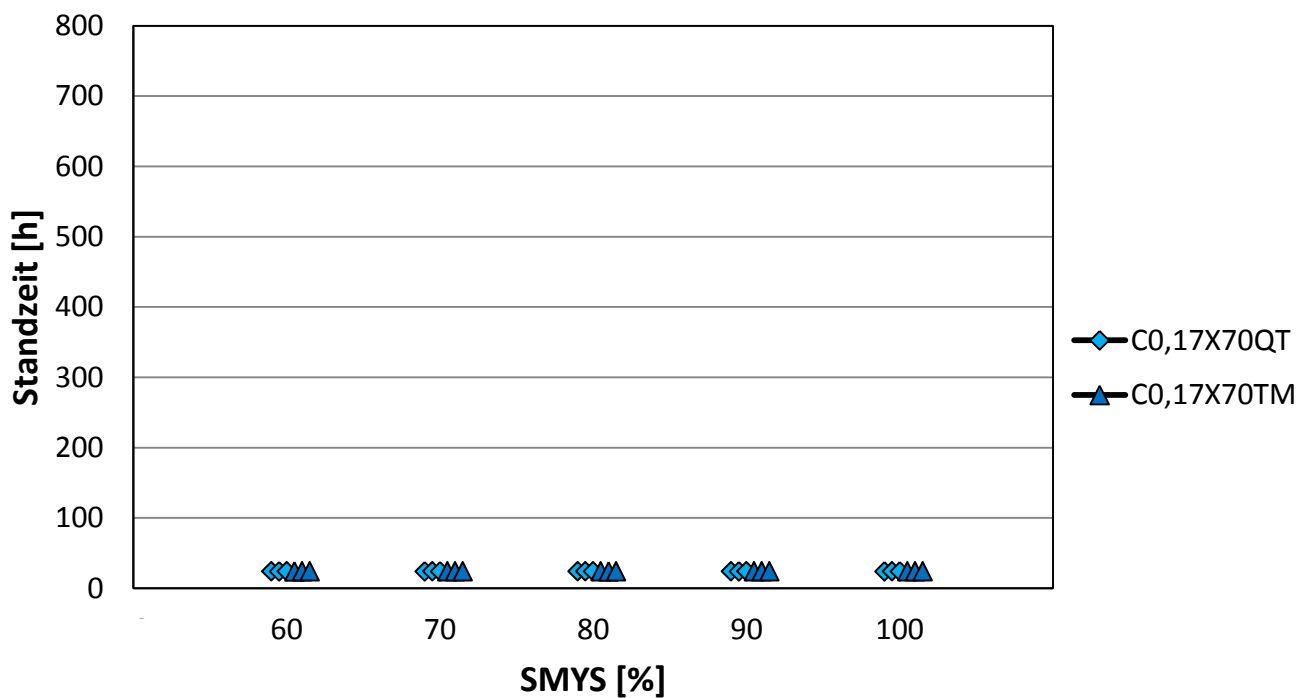


Abbildung 43: Standzeiten der Zustände C0,17X70QT und C0,17X70TM in Abhängigkeit von SMYS, kathodische Beladung mit  $50 \text{ mA/cm}^2$ , Testlösung 5wt%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l As}_2\text{O}_3$ , pH-Wert durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 1,5 gesenkt

Das Auftreten des Bruches erfolgte an drei verschiedene Stellen der Proben:

- 1) Im Schweißgut,
- 2) in der Wärmeeinflusszone (WEZ) und
- 3) im Grundmaterial

Abbildung 44 stellt eine statistische Auswertung der Bruchlage grafisch dar. Aus dieser Darstellung können mehrere Schlüsse gezogen werden. Man kann dabei klar erkennen, dass die Schweißnaht nicht das kritischste Element für den Bruchausgang darstellt. Ebenfalls ist ein deutlicher Unterschied zwischen X60 und X70 Zuständen zu erkennen. Beim X60 treten Brüche überwiegend in der Wärmeeinflusszone, bei X70 im Grundmaterial auf.

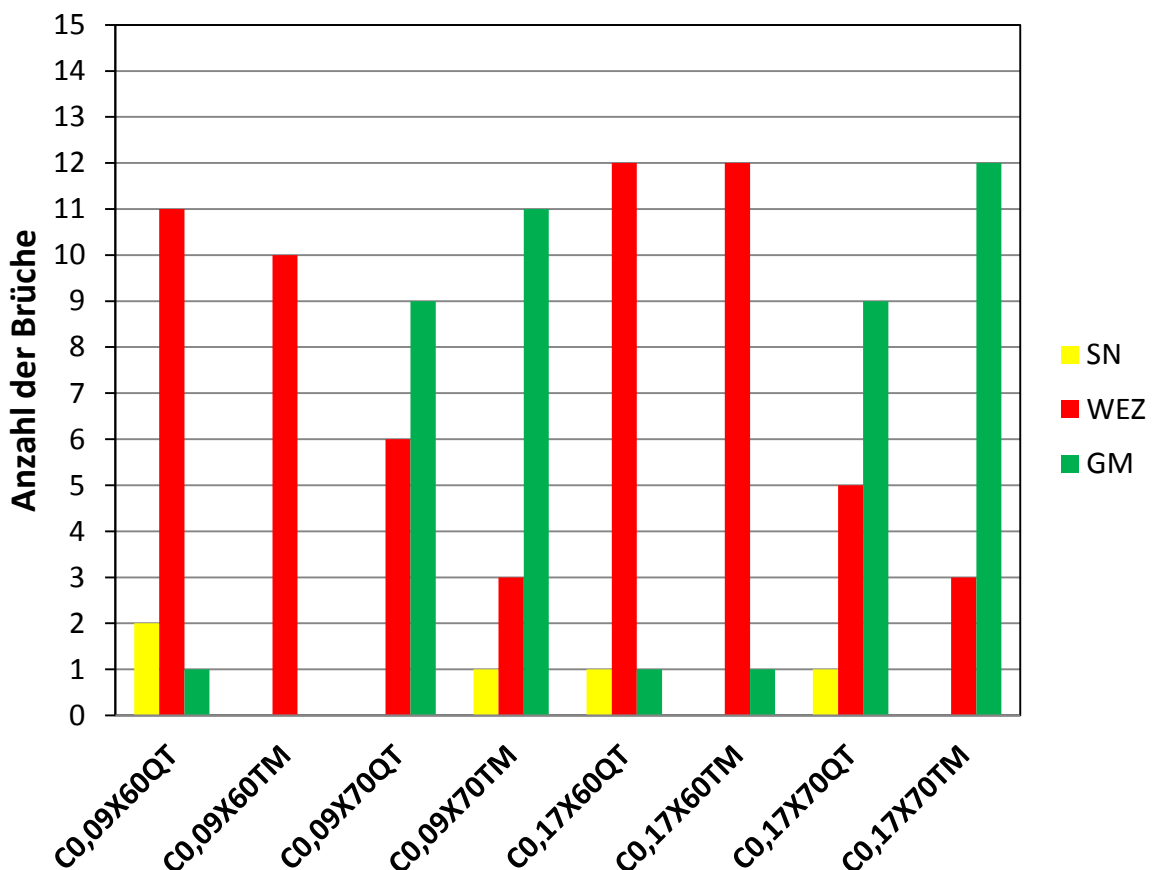


Abbildung 44: Statistische Auswertung der Bruchlage, SN Schweißnaht, WEZ Wärmeeinflusszone, GM Grundmaterial, kathodische Beladung mit 50 mA/cm<sup>2</sup>, Testlösung 5wt% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit 5\*10<sup>-5</sup> mol/l As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pH-Wert durch Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 1,5 gesenkt

Zur Abklärung des Bruchaussehens wurden REM-Untersuchungen durchgeführt. Die Untersuchungen zeigten bei allen Proben ein ähnliches Bild. Bei allen Proben sind Längsrisse (HIC-Risse) in der Bruchfläche erkennbar. Durch die aufgebrachte Spannung kommt es zur Verbindung der auftretenden Längsrisse durch Risse normal zur Lastrichtung (HSRK) und dadurch zum Bruch. Abbildung 45 zeigt die Bruchflächen der Proben C0,09X60QT und des Zustandes C0,09X60TM. Bei den beiden REM-Bildern ist ein Unterschied in der Anzahl der Längsrisse zu erkennen. Das thermomechanisch hergestellte Material zeigt etwas weniger Risse als das konventionell wärmebehandelte. Abbildung 46 zeigt ein REM-Bild des Zustandes C0,09X60TM und eine Ausschnittsvergrößerung, in der man eine Stelle des Bruchausganges und die Bruchdetails erkennen kann.

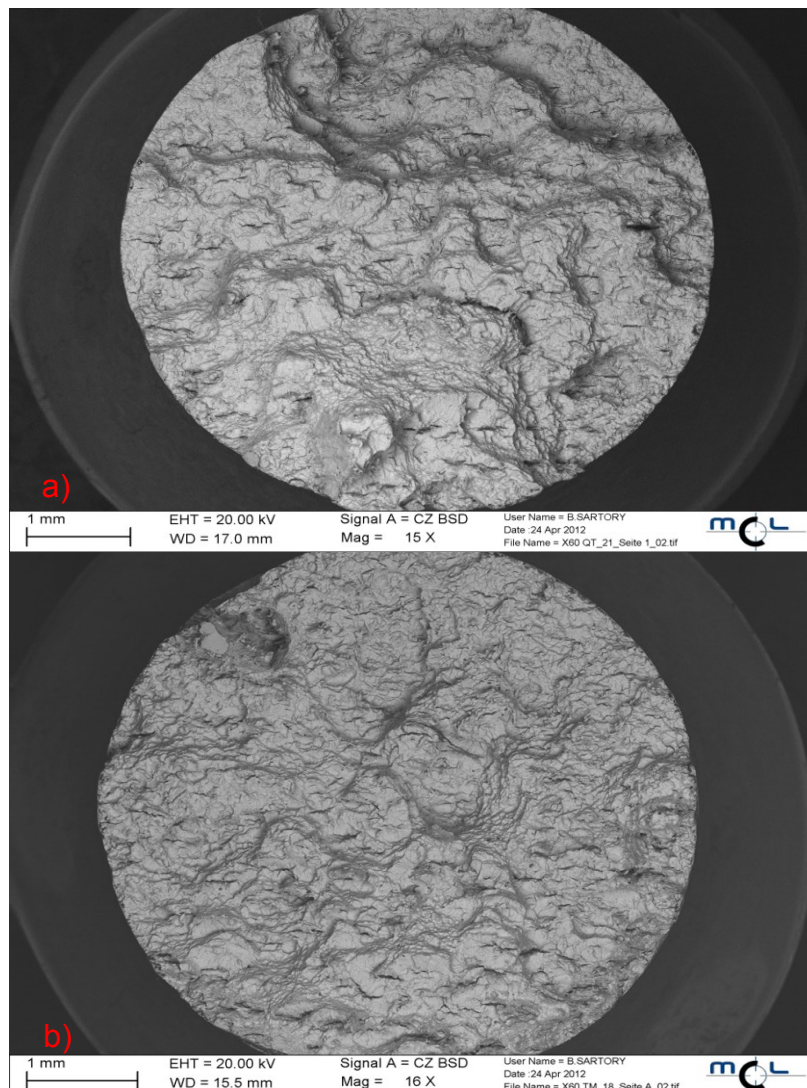


Abbildung 45: a) Bruchfläche des Zustandes C0,09X60QT b) Bruchfläche des Zustandes C0,09X60TM

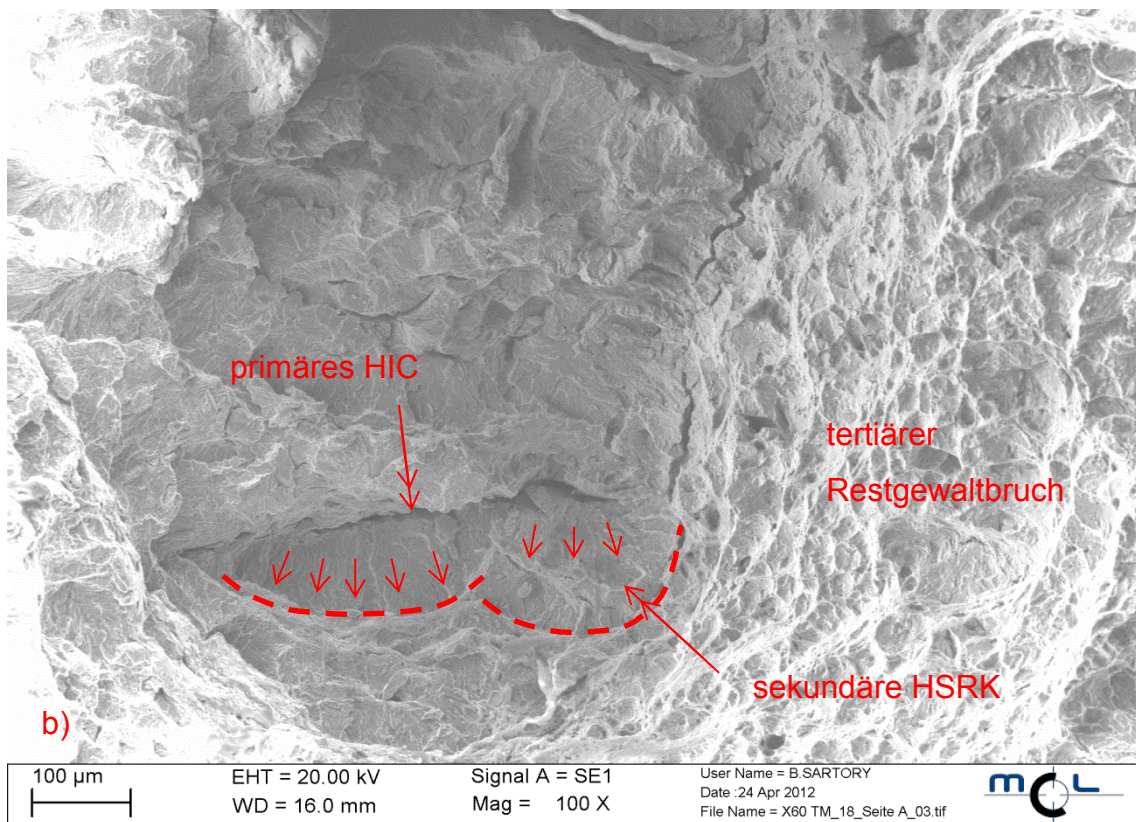
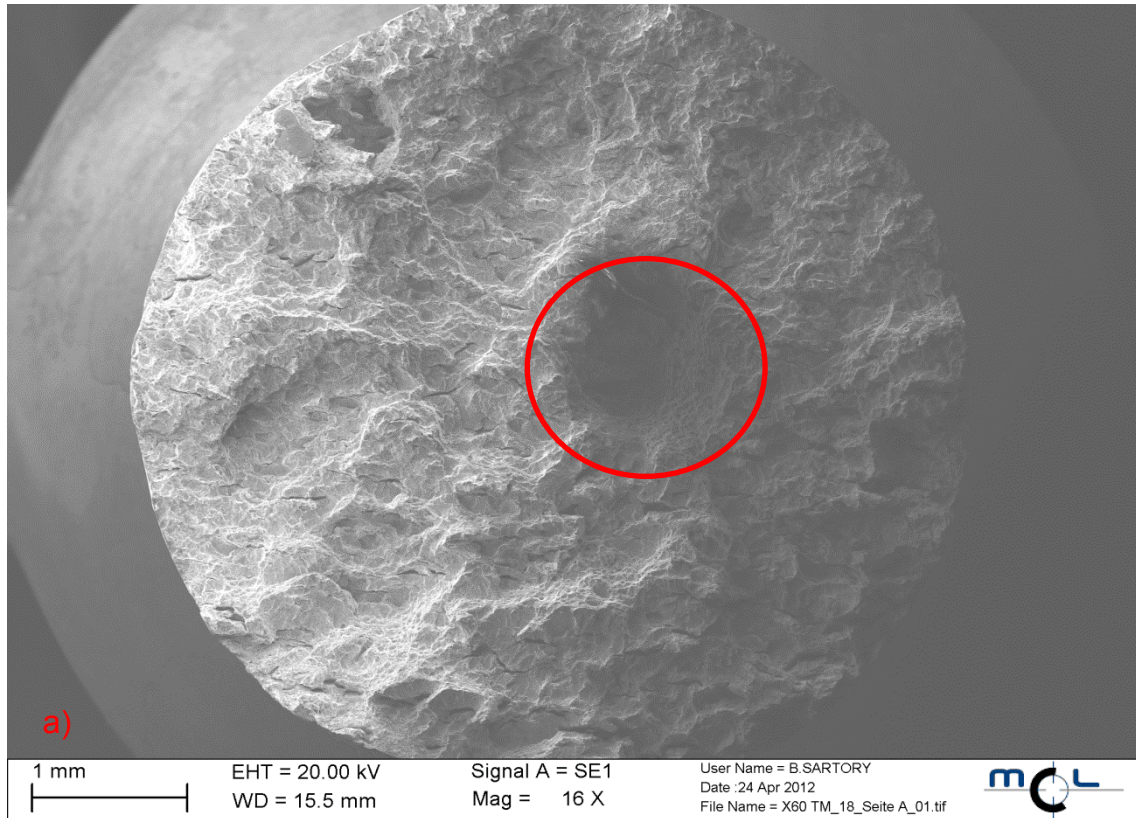


Abbildung 46: Bruchfläche der Probe C0,09X60TM mit Darstellung der Bruchstadien a) Übersicht  
b) Detail

Abbildung 47 zeigt die Ergebnisse des CLT mit geändertem pH-Wert. Dieser pH-Wert wurde entsprechend der Ergebnisse der HIC Untersuchungen (Kapitel 4.4) so gewählt, dass im Versuch kein HIC auftritt. Es konnten unter diesen mildereren Versuchsbedingungen keine Brüche erzielt werden.

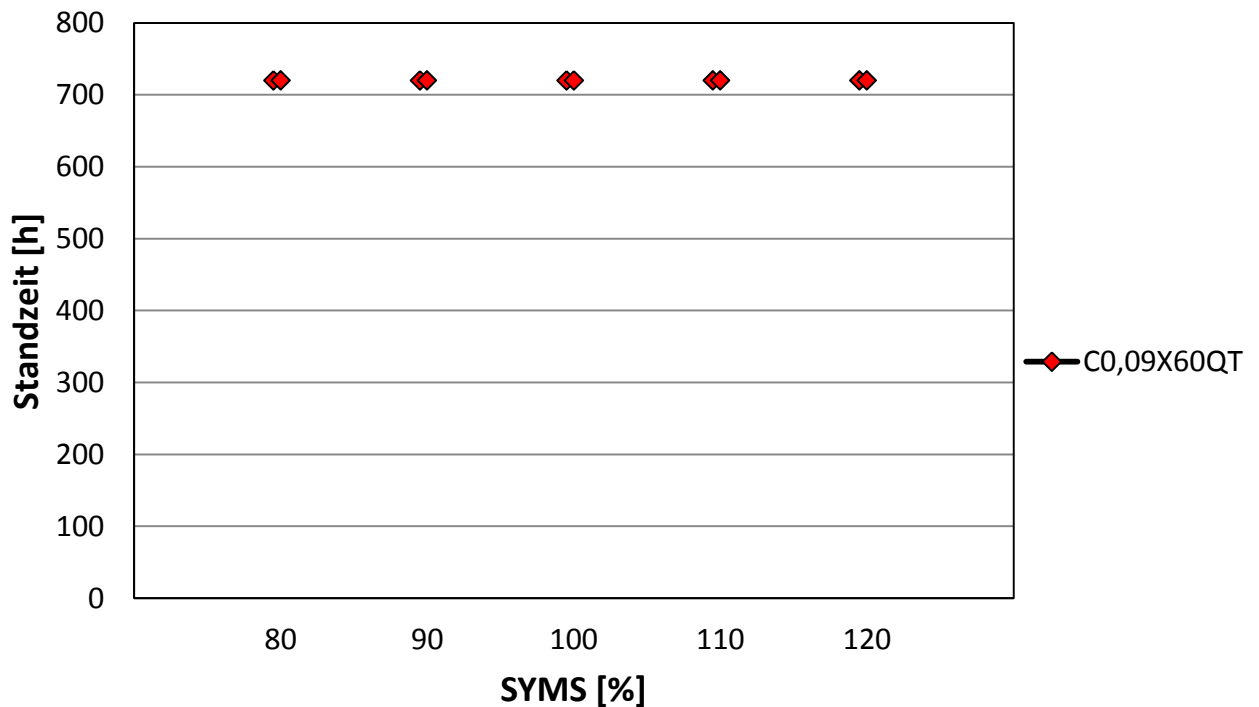


Abbildung 47: Standzeiten von Zustand C0,09X60QT bei geänderten CLT Bedingungen, kathodische Beladung mit  $50 \text{ mA/cm}^2$ , Testlösung 5wt%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$   $\text{As}_2\text{O}_3$ , pH-Wert durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 1,7 gesenkt

## 4.2 Sulfide Stress Cracking Tests (SSC)

Die Prüfergebnisse decken sich nicht mit den Ergebnissen des CLT. Beim SSC-Test ist im Vergleich zum CLT bei pH 1,5 die Standzeit bei gleicher Last deutlich länger. Der Unterschied, liegt im Durchschnitt bei fast 30 % der Last des CLT. Zusätzlich erkennt man, dass der Zustand C0,09X60QT ein besseres Verhalten als der Zustand C0,09X60TM zeigt. Das Resultat widerspricht dem Ergebnis des CLT, welcher genau die umgekehrte Tendenz zeigt. Dies stärkt die Annahme, dass als Versagensursache unterschiedliche Mechanismen bei CLT und SSC-Test auftreten. Abbildung 48 stellt die Standzeiten der SSC-Versuche dar.

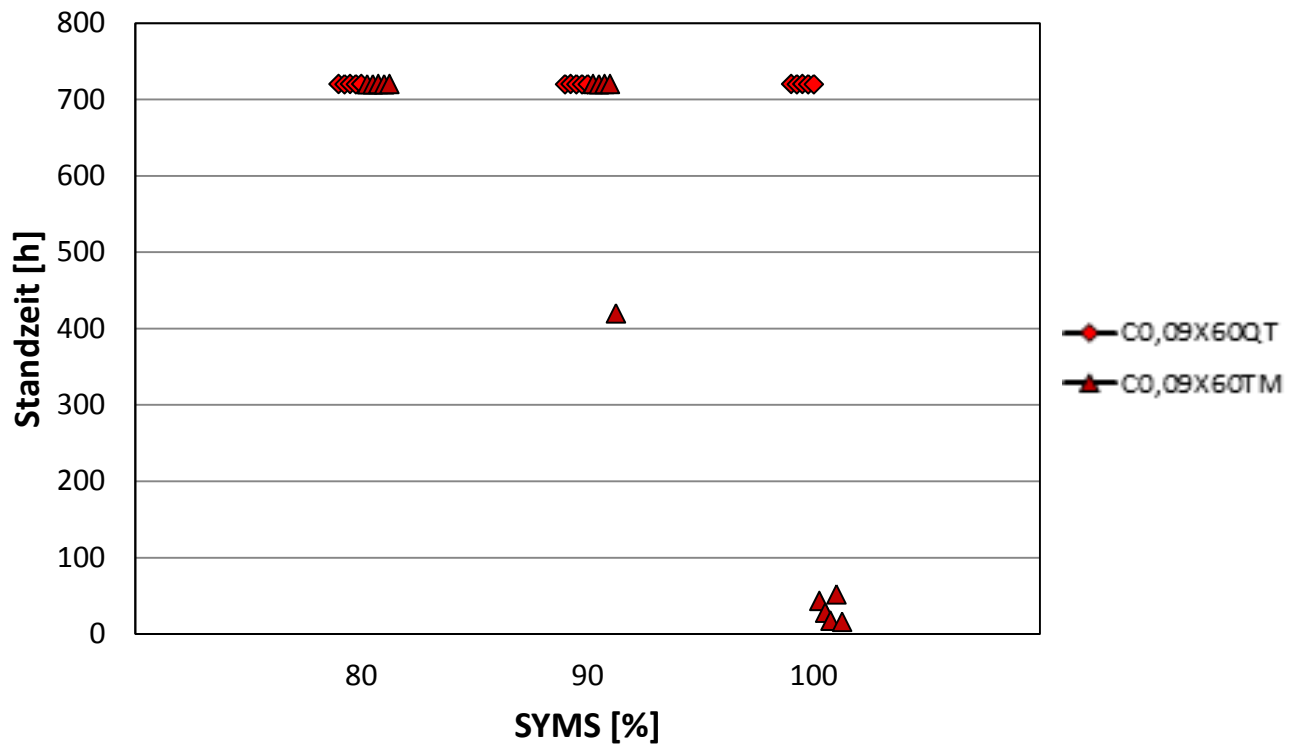


Abbildung 48: Standzeiten der SSC-Versuche in Abhängigkeit von SMYS der Zustände C0,09X60QT und C0,09X60TM

Die auftretenden Brüche liegen immer in der Schweißnaht. Abbildung 49 zeigt eine gebrochene Probe des Zustandes 2 und lässt klar erkennen, dass der Bruch in der Schweißnaht erfolgt ist. Bemerkenswert ist außerdem die Tatsache, dass die Sulfidschicht an der Schweißnaht deutlich stärker ausgeprägt ist, und die Konturen der Schweißung erkennen lässt. Die lässt auf ein unedleres Verhalten des Schweißgutes im Vergleich zum Grundmaterial schließen. Bei den SSC-Versuchen tritt ein SSC-Versagen ein.



Abbildung 49: SSC-Probe mit Bruch in der Schweißnaht



Tabelle 3: Ergebnisse der SSC-Versuche durchgeführt vom Sauer gaslabor der Firma voestalpine Tubulars in Kindberg

Werkstoffbezeichnung	Prüflast [% SMYS]	Standzeit [h]
C0.09X60QT	90	720
	90	720
	90	720
	100	5
C0.09X60TM	90	720
	90	720
	90	720
	100	11
	100	9
C0.09X70QT	77	720
	77	720
	77	720
	90	21
	90	88
	90	214
C0.09X70TM	77	720
	77	720
	77	720
	90	141
	90	720
	90	720
C0.17X60QT	90	720
	90	720
	90	720
C0.17X60TM	90	720
	90	720
	90	720
C0.17X70QT	77	720
	77	720
	77	720
	80	48
	90	35
	90	720
	90	720
C0.17X70TM	77	720
	77	720
	77	720
	80	66
	90	19
	90	41

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse der SSC-Versuche, durchgeführt vom Sauer gaslabor der Firma voestalpine Tubulars in Kindberg, dargestellt. Die Proben brachen alle im Bereich des Schweißgutes oder der Wärmeeinflusszone.

### 4.3 Permeationsmessungen

Abbildung 50 zeigt eine erhaltene Messkurve aus der Permeationsmessung einer Probe aus Martensit. In das Diagramm sind die relevanten Größen für die Berechnung der Diffusionskonstante eingezeichnet. Die Berechnung wurde in Kapitel 3.2.3 erläutert.

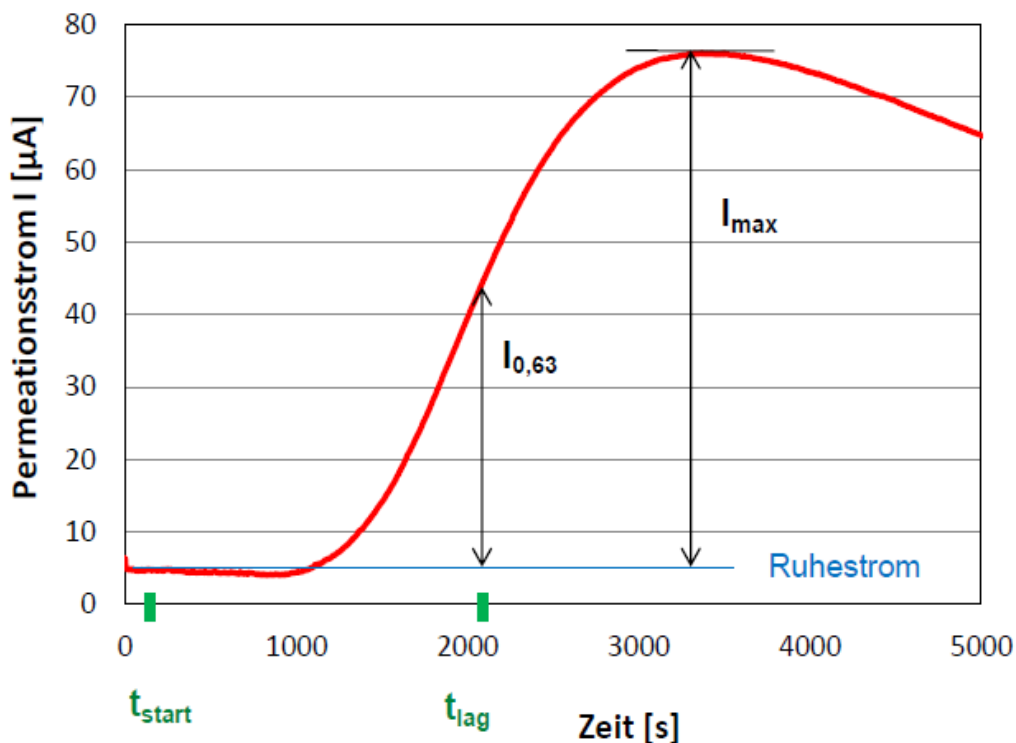


Abbildung 50: Gemessener Permeationsstrom einer martensitischen Probe mit der Darstellung relevanter Größen für die Auswertung, Probendicke 2mm, kathodische Beladung mit  $10 \text{ mA/cm}^2$ , Lösung Beladungszelle: 0,1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit  $\text{As}_2\text{O}_3$  gesättigt, Lösung Oxidationszelle: 0,1M  $\text{NaOH}$

Die Permeationsmessungen der 8 verschiedenen Proben liefern die in Abbildung 51 dargestellten Diffusionskonstanten. Zusätzlich sind die Ergebnisse der Diffusionskonstanten von Ferrit und Martensit eingetragen. Die schwarzen Linien stellen die Schwankungsbreite der 3 durchgeführten Messungen dar. Ist diese Linie nicht ersicht-

lich, streuen die Werte nur sehr gering. Die aus dem Versuch errechneten Werte der Diffusionskonstanten liegen bei den 8 Proben sehr knapp zusammen. Einzig der Wert des vierten Probe weicht etwas ab. Ferrit und Martensit zeigen eine deutliche Differenz bei der Geschwindigkeit der Diffusion von Wasserstoffatomen. Diese mit der Literatur übereinstimmenden Werte, bestätigen diese Methode für die Bestimmung der Diffusionskonstante. Für die 8 untersuchten Zustände zeigen die Diffusionskonstanten so geringe Unterschiede, dass keine weiteren Aussagen bezüglich des Verhaltens der einzelnen Zustände unter Wasserstoffeinfluss möglich sind. Es kann keine Tendenz der Ergebnisse bezüglich der 3 veränderten Parameter abgeleitet werden. Deshalb ermöglichen diese Versuche keine weiteren Schlüsse über das Verhalten der 8 Zustände unter Wasserstoffeinwirkung. Offensichtlich sind die Gefüge zu ähnlich und es ist die Testmethode nicht sensibel genug, um allfällige kleine Unterschiede aufzulösen.

## Diffusionskonstanten

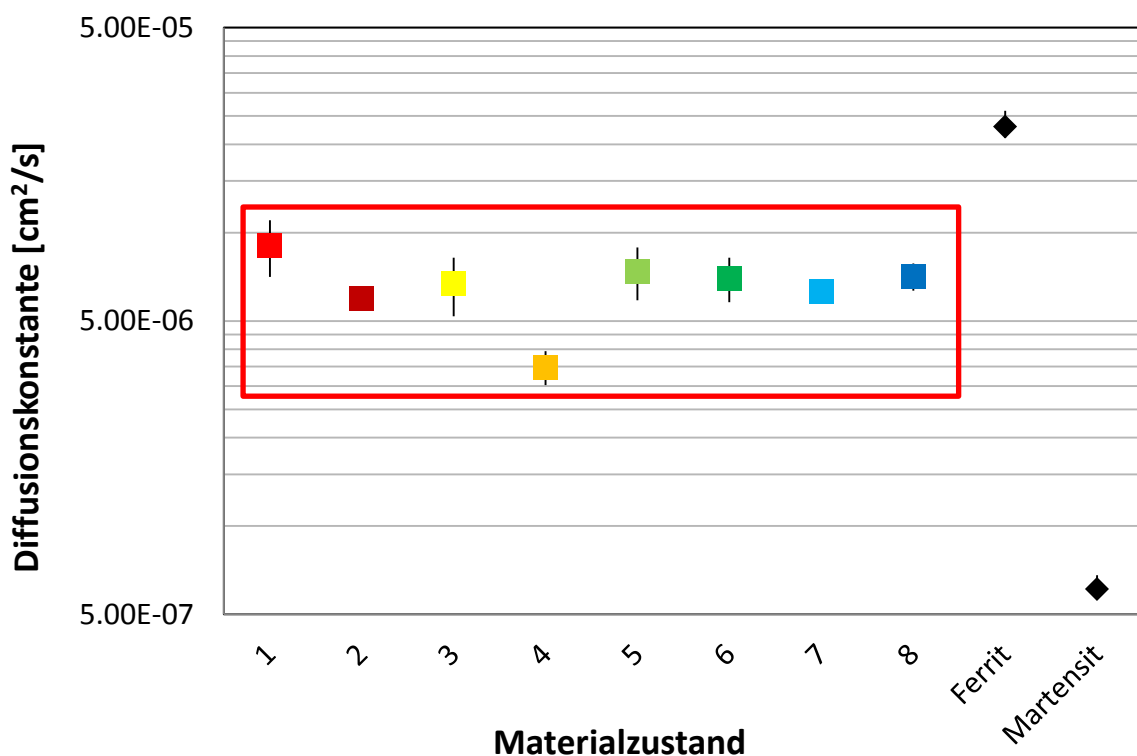


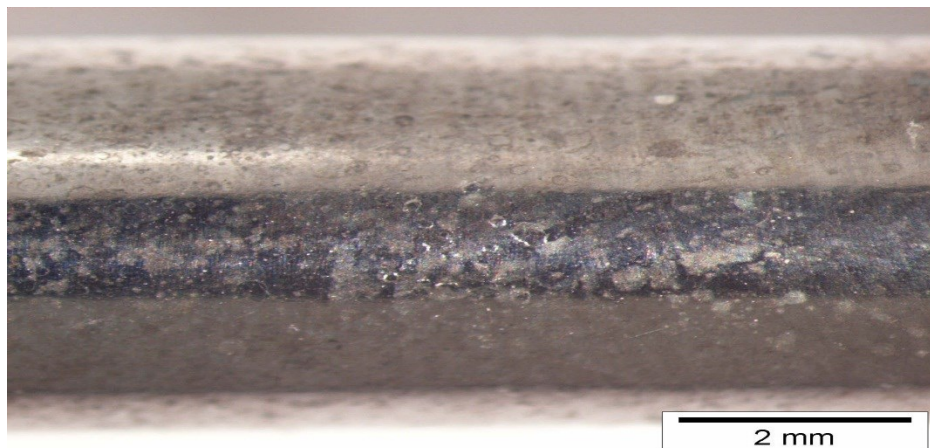
Abbildung 51: Diffusionskonstanten der geprüften Werkstoffe bestimmt aus den durchgeführten Permeationsversuchen, Probendicke 2mm, kathodische Beladung 10 mA/cm<sup>2</sup>, Lösung Beladungszellezelle: 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gesättigt, Lösung Oxidationszelle: 0,1M NaOH, 1..C0,09X60QT, 2..C0,09X60TM, 3..C0,09X70QT, 4..C0,09X70TM, 5..C0,17X60QT, 6..C0,17X60TM, 7..C0,17X70QT, 8..C0,17X70TM

## 4.4 Hydrogen Induced Cracking Tests (HIC)

Bei den Proben, bei welchen die HIC Untersuchungen unter SSC-Testbedingungen (5 wt% Natriumchlorid Lösung mit 0,5 wt% Essigsäure, 1 bar H<sub>2</sub>S) durchgeführt wurden, konnten keine Risse oder Blasen nach 96h erzeugt werden. Die Versuchsbedingungen des SSC-Versuches bewirken folglich kein Auftreten von HIC. Bei den Auswertungen der Proben, die den Versuchsbedingungen des CLT ausgesetzt waren, zeigen sich deutliche Anzeichen für HIC und HIB. Abbildung 52 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen von Proben der Zustände C0,09X60QT und C0,09X60TM, die 96 Stunden den Beladungsbedingungen des CLT ohne Last ausgesetzt waren.



a) C0,09X60QT



b) C0,09X60TM

Abbildung 52: Proben des Zustandes a) C0,09X60QT und b) C0,09X60TM nach HIC Test unter CLT-Testbedingungen, kathodische Beladung mit  $50\text{mA}/\text{cm}^2$ , Testlösung 5wt% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/l As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pH-Wert durch Zugabe von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 1,5 gesenkt

Man kann darauf deutlich die Blasenbildung an der Oberfläche der Proben erkennen. Diese Blasenbildung erfolgt jedoch nicht gleichmäßig über den gesamten Proben-durchmesser, sondern tritt verstärkt an zwei gegenüberliegenden Stellen auf. Dieses Verhalten ist auf die Textur des Werkstoffes zurückzuführen. Die Probe des thermomechanischen Zustandes zeigt signifikant weniger Blasenbildung als der QT Zustand. Diese Tatsache deckt sich mit den Ergebnissen des CLT, bei dem der thermomechanische Zustand ein deutlich besseres Verhalten zeigt. Die folgenden lichtmikroskopischen Untersuchungen tragen zum Verständnis der statistischen Auswertung der Bruchlage beim CLT Test bei. In Abbildung 53 kann man erkennen, dass es im Schweißgut zu keiner Rissbildung nach 96 Stunden kommt. Dieses Verhalten konnte bei allen untersuchten Proben festgestellt werden.

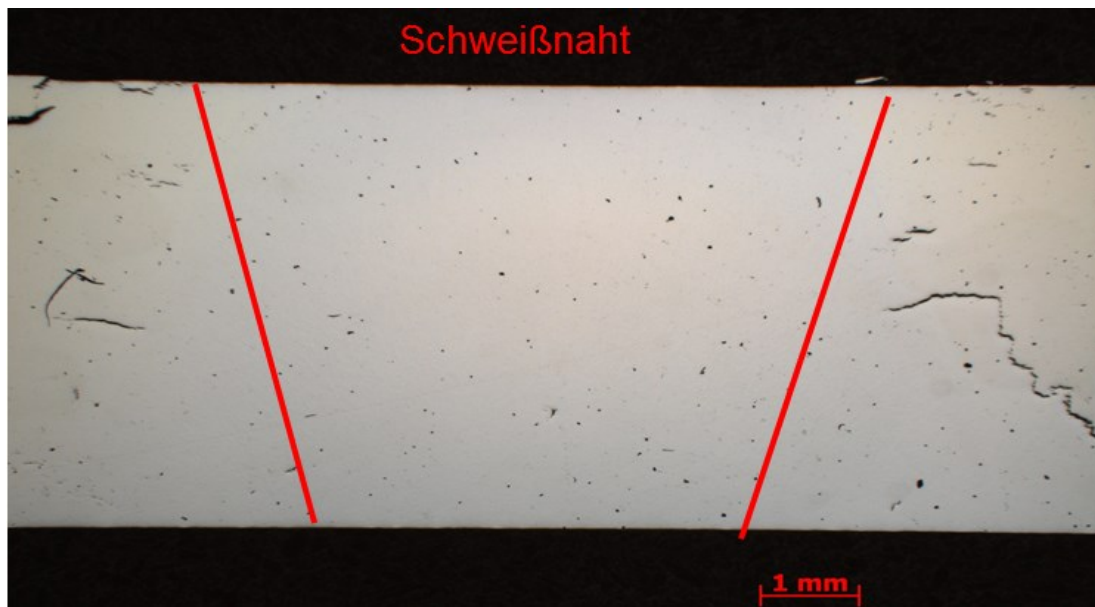


Abbildung 53: Lichtmikroskopische Aufnahme der Schweißnaht einer Probe des Zustandes C0,09X60QT, kathodische Beladung mit  $50 \text{ mA/cm}^2$ , Testlösung 5wt%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l As}_2\text{O}_3$ , pH-Wert durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 1,5 gesenkt

Abbildung 54 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen der Zustände C0,09X60QT und C0,09X60TM mit den Bereichen Schweißnaht, Wärmeeinflusszone und Grundmaterial. Daraus ist ersichtlich, dass es im Bereich der Wärmeeinflusszone zu verstärktem Auftreten von HIC kommt. Die Rissbildung ist beim QT hergestellten Zustand ausgeprägter als beim TM hergestellten Zustand. Abbildung 55 zeigt ein Detailbild von SWC im Bereich der Wärmeeinflusszone einer Probe des Zustandes C0,09X60QT.

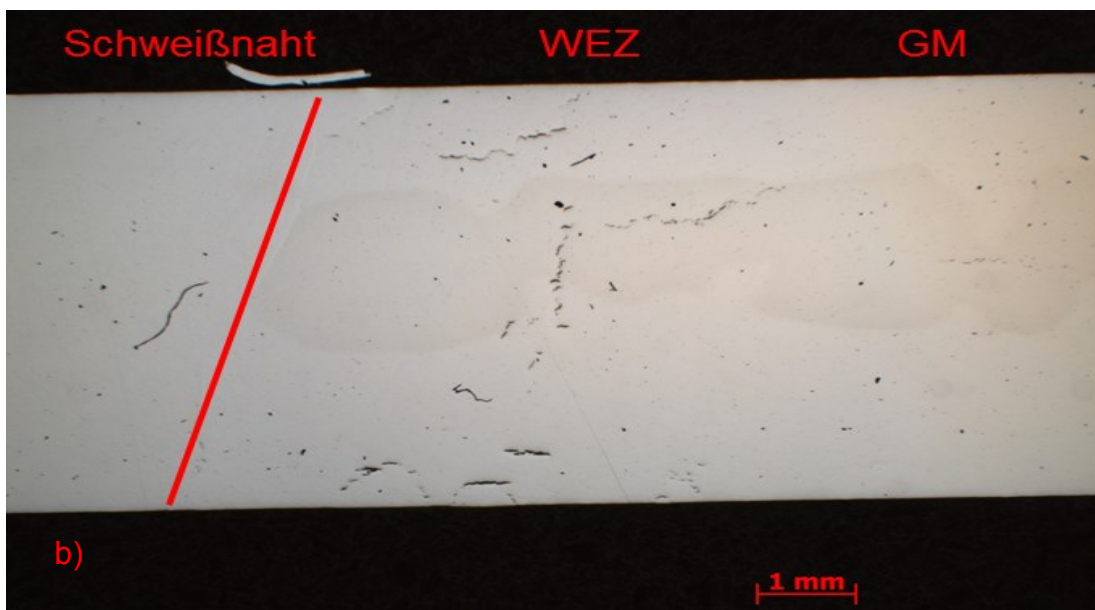
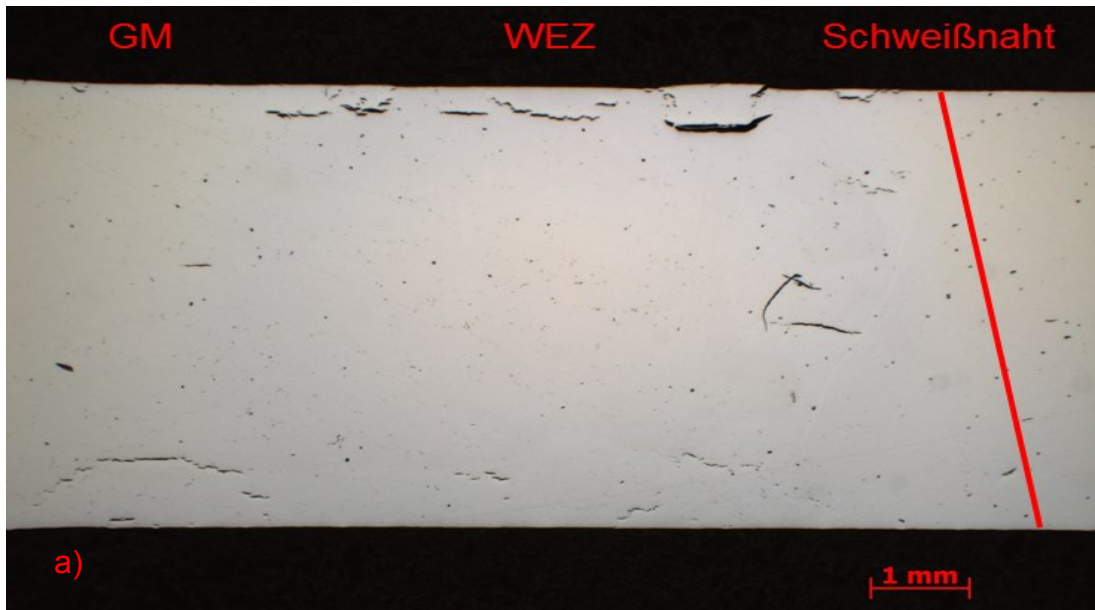


Abbildung 54: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Proben der Zustände a) C0,09X60QT und b) C0,09X60TM mit Darstellung der Schweißnaht, Wärmeeinflusszone( WEZ) und Grundmaterial (GM), kathodische Beladung mit  $50 \text{ mA/cm}^2$ , Testlösung 5wt%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l As}_2\text{O}_3$ , pH-Wert durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 1,5 gesenkt

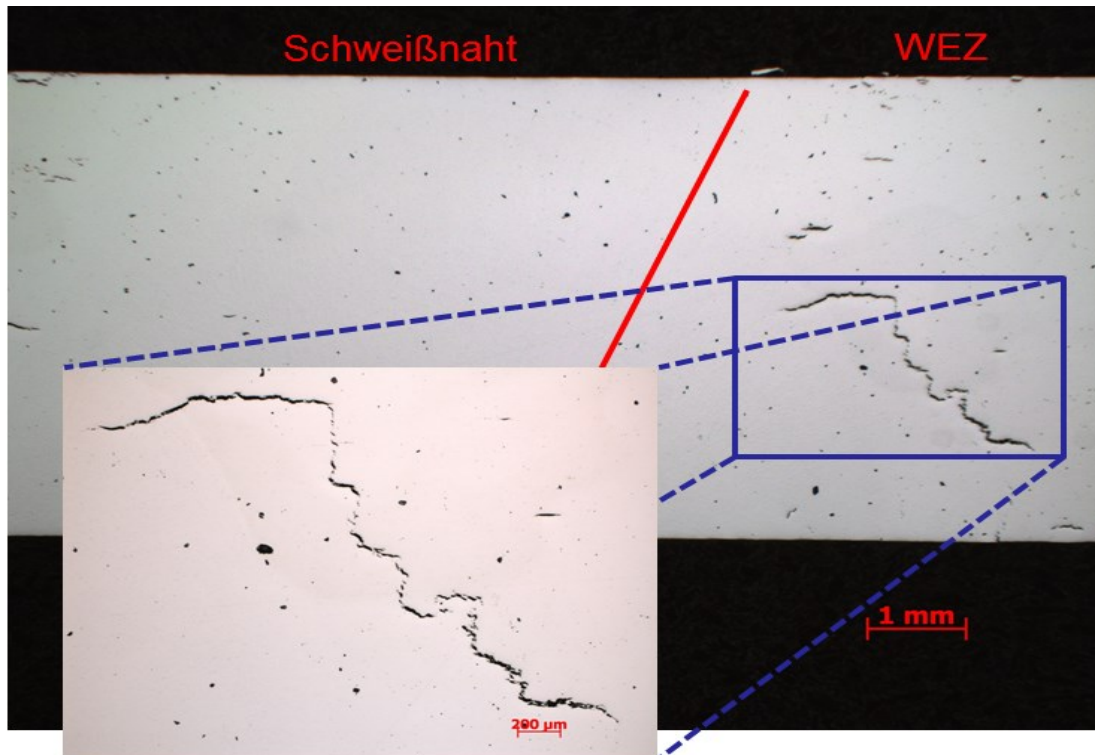


Abbildung 55: Darstellung des Auftretens von SWC im Bereich Wärmeeinflusszone des Zustandes C0,09X60QT, kathodische Beladung mit  $50 \text{ mA/cm}^2$ , Testlösung 5wt%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l As}_2\text{O}_3$ , pH-Wert durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 1,5 gesenkt

Bei den Proben der härtesten Werkstoffklasse X70 verschiebt sich das Auftreten von Rissen verstärkt ins Grundmaterial, wie in Abbildung 56 ersichtlich. Dadurch kann auch die Verschiebung der Bruchlage im CLT bei Proben der Festigkeitsklasse X70 erklärt werden. Die HIC Untersuchungen konnten zeigen, dass unter den Beladungsbedingungen des CLT, Schädigung durch HIC und HIB im Material auftritt. Diese Schädigung führt jedoch ohne Lasteinwirkung zu keinem Versagen. Erst unter Spannungaufbringung kommt es zu Versagen durch HISSC. Bei HIC Untersuchungen unter SSC-Test-Beladungsbedingungen tritt keine Schädigung durch HIC oder HIB nach 96 Stunden auf. Das bestätigt, dass beim SSC-Test der Bruch durch SSC-Versagen auftritt.

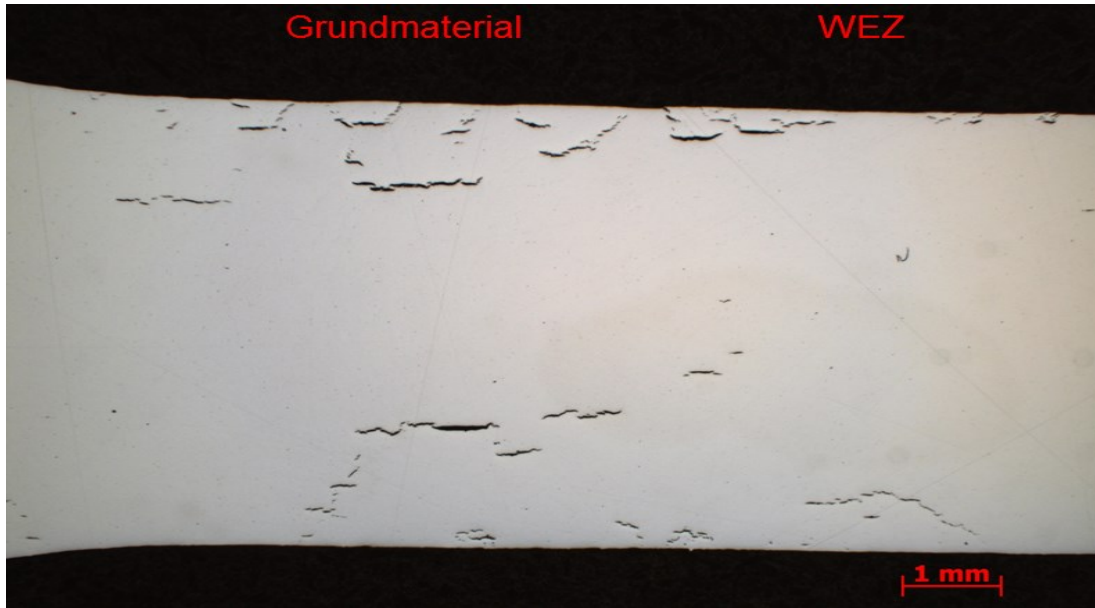


Abbildung 56: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Probe des Zustandes C0,09X70QT, kathodische Beladung mit  $50\text{mA}/\text{cm}^2$ , Testlösung 5wt%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/l  $\text{As}_2\text{O}_3$ , pH-Wert durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 1,5 gesenkt

Nachfolgend wurden weitere HIC-Untersuchungen unter Beladungsbedingungen des CLT durchgeführt um den Grenz-pH-Wert für das Auftreten von HIC und HIB zu bestimmen. Dabei wurden Proben bei unterschiedlichen pH-Werten getestet (1,55;1,60;1,65;1,70;1,75;1,80). Nach Auswertung der Proben konnte pH-Wert 1,70 als Grenz-pH für CLT-Beladungsbedingungen gefunden werden. Ab diesem pH Wert und darüber kommt es zu keiner Riss- und Blasenbildung an den Proben.



## 5. Diskussion

### 5.1 Constant Load Tests (CLT)

Nach Abschluss der Untersuchungen zeigt sich, dass der CLT unter den verwendeten Bedingungen (kathodische Beladung mit  $50\text{mA}/\text{cm}^2$ , Testlösung 5 wt%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l As}_2\text{O}_3$ , pH-Wert durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 1,5 gesenkt) kein geeignetes Testverfahren zur Evaluierung der Sauer gasbeständigkeit darstellt. Unter den verwendeten Testbedingungen erfolgt eine zu starke Beladung mit Wasserstoff, was zur Bildung von HIC-Rissen führt, und dadurch eine Änderung des Versagensmechanismus bewirkt. Deshalb ist dieser durchgeführte Versuch nicht mit dem NACE TM0177 SSC-Test vergleichbar. Die durchgeführten Versuche mit dem neuen gefundenen Grenz-pH-Wert zeigen, dass der CLT mit pH-Wert 1,70 zu mild wird und keine Brüche im Bereich bis 120% SMYS erzielt werden können. Deshalb bietet die Veränderung des pH-Wertes der Lösung keine Möglichkeit Vergleichsergebnisse mit dem SSC-Test zu erzielen. Bei zu niedrigem pH Wert wechselt der Versagensmechanismus und über dem Grenz-pH Wert ist der Test nicht kritisch genug. Eventuell bietet die Variation der Elektrolytlösung und die Variation der Stromdichte Möglichkeiten einen vergleichbaren CLT zu erhalten. Besonders die Stromdichte hat sehr hohen Einfluss auf die Wasserstoffbeladung.

Die zu starke Beladung mit Wasserstoff bewirkt im CLT eine Verlagerung des Bruches aus der Schweißnaht (im Vergleich zum SSC-Test), da durch die erhöhte Wasserstoffeinbringung die Bildung von HIC-Rissen derart gefördert wird, dass es bei angelegter Spannung zu einem Versagen zuerst durch HIC und danach durch HISCC kommt.

## 5.2 Sulfide Stress Cracking Tests (SSC)

Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche decken sich nicht mit den Ergebnissen der ursprünglichen Referenzversuche, die am OMNI Metals Laboratory durchgeführt wurden. Abbildung 57 zeigt die Versuchsergebnisse von SSC-Tests, durchgeführt vom OMNI Metals Laboratory. Die eingetragenen Laufzeiten wurden bei einer Belastung von 72 % SMYS ermittelt. Der hellrote Kreis markiert das Ergebnis der Standzeit, die für Zustand C0,09X60QT ermittelt wurde und der dunkelrote Kreis das Ergebnis des Zustandes C0,09X60TM. Dabei zeigt sich das die Probe des Zustandes C0,09X60QT nach 13±6 Stunden gebrochen ist, während bei der Probe des Zustandes C0,09X60TM kein Versagen auftritt. Die Versuchsergebnisse des selbst durchgeführten SSC-Tests zeigen bei Zustand C0,09X60QT keine Schädigung bis 100 % SMYS. Natürlich kann bemerkt werden, dass beim OMNI Metals Laboratory nur eine Probe geprüft wurde, und daher das Ergebnis nur eine beschränkte Aussagekraft aufweist. Generell sollten jedoch einige Parameter des SSC-Tests einer kritischeren Betrachtung unterzogen werden.

Table 1  
NACE Uniform Material Testing Report Form  
Testing per NACE TM0177-2005A<sup>(1)</sup>  
Method A - Tension Test

Job: VA-043  
Date: Mar. 6, 2011

Lab Data for Material: Voest/Alpine Tubulars 5-1/2" x 0.438" X-60 & X-70 Line Pipe, Base Metal and Welds.

Test Specimen Geometry:  Standard  Nonstandard; Nominal Diameter \_\_\_\_\_ Gauge Length \_\_\_\_\_  
 Constant Load  Dead Weight  Hydraulic  Other \_\_\_\_\_  
 Sustained Load  Proof Ring  Spring  Other \_\_\_\_\_  
 Post-Test Proof Ring Deflection Measurement

Chemistry:  Test Solution A & 100% H<sub>2</sub>S  Test Solution B & 100% H<sub>2</sub>S  Other Test Solution \_\_\_\_\_  
 Outlet trap to exclude oxygen  Temperature maintained at 24 ± 3 °C (75 ± 5 °F)  Temperature maintained \_\_\_\_\_ ± 3 °C (± 5 °F)

Lot Number, Heat Number	Location <sup>(2)</sup>	Orientation <sup>(3)</sup>	Test Specimen Properties		Base Metal Hardness <sup>(4)</sup> (HRB)	Test Stress (% of: <input type="checkbox"/> Actual Y.S. <input checked="" type="checkbox"/> SMYS) Test Stress (ksi)		Solution pH <sup>(5)</sup>		Remarks (including Surface Condition and H <sub>2</sub> S Level)	
			Grade	Marking		72%	72%	Start	Finish		
135910 392804	MW	L	X60	1-1-2/14	90.5	NF			2.7	3.7	
135910 392804	MW	L	X60	1-1-2/1-1-3	88.4	13±6			2.7	3.3	Weld
135912 392804	MW	L	X60	2-10-1/14	91.8	NF			2.7	3.7	
135912 392804	MW	L	X60	2-10-1/2-10-2	92.3	NF			2.7	3.7	Weld
135910 392804	MW	L	X70	3-4-2/17	88.9	NF			2.7	3.7	
135910 392804	MW	L	X70	3-4-2/3-4-3	91.0	13.2			2.7	3.2	Weld
135913 09399764	MW	L	X60	6-2-1/1	87.2	NF			2.7	3.7	
135913 09399764	MW	L	X60	6-2-1/6-2-2	85.1	NF			2.7	3.6	Weld
135911 09399764	MW	L	X70	7-6-2/12	91.0	NF			2.7	3.7	
135911 09399764	MW	L	X70	7-6-1/7-6-2	92.5	NF			2.7	3.7	Weld
135913 09399764	MW	L	X70	8-6-1/17	89.3	NF			2.7	3.7	
135913 09399764	MW	L	X70	8-6-1/8-6-2	94.8	224			2.7	3.7	Weld

<sup>(1)</sup> Test measurements to fully describe test fit accordance with NACE TM0177-06.  
<sup>(2)</sup> Location of test specimen from test piece may be: tubular - outside diameter (OD), midwall (MW), or inside diameter (ID); solid - surface (S), quarter-thickness (QT), midradius (MR), center (C), or edge (E).  
<sup>(3)</sup> Orientation may be longitudinal (L) or transverse (T).  
<sup>(4)</sup> Yield strength is assumed to be 0.2% offset unless otherwise noted.  
<sup>(5)</sup> Corrosion from average of four HRB readings.  
<sup>(6)</sup> Enter pH for test conducted on nonfitted specimen at highest stress if summarizing data.

Abbildung 57: Versuchsergebnisse von SSC-Versuchen durchgeführt am OMNI Metals Laboratory für Zustand C0,09X60QT (hellrot) und Zustand C0,09X60TM (dunkelrot)

Die Ergebnisse des durchgeführten SSC-Tests attestieren den untersuchten Zuständen eine gute Sauer gasbeständigkeit. Das Versagen tritt dabei stets in der Schweißnaht durch SSC auf. Diese Tatsache deckt sich mit den Härtemessungen der Zustände, da die größte Härte im Bereich der Schweißnaht auftritt, was die Anfälligkeit für SSC in diesem Bereich erhöht. Des Weiteren zeigen die HIC-Auswertungen von SSC-Proben keine Risse. Die Schweißnaht stellt im SSC-Test den kritischsten Gefügebestandteil dar.

In Abbildung 58 sind in die graphische Darstellung der unterschiedlichen Werkstoffzustände jene Grenzspannungswerte (roter Wert in Abbildung 58 entspricht % SMYS) eingetragen, die aus den SSC-Versuchen der Firma voestalpine Tubulars, bestimmt wurden. Als Grenzspannungswerte wurden jene Werte herangezogen, bei denen allen untersuchten Proben Durchläufer waren. Trotz enormer Streuung der Spannungsrisskorrosion, ist aus der Abbildung klar ersichtlich, dass die Festigkeit der entscheidende Einflussparameter für die Sauer gasbeständigkeit ist. Die Änderung des Kohlenstoff- und Mangangehaltes, sowie der Herstellungsrout e zeigen hingegen keinen, oder nur sehr geringen Einfluss.

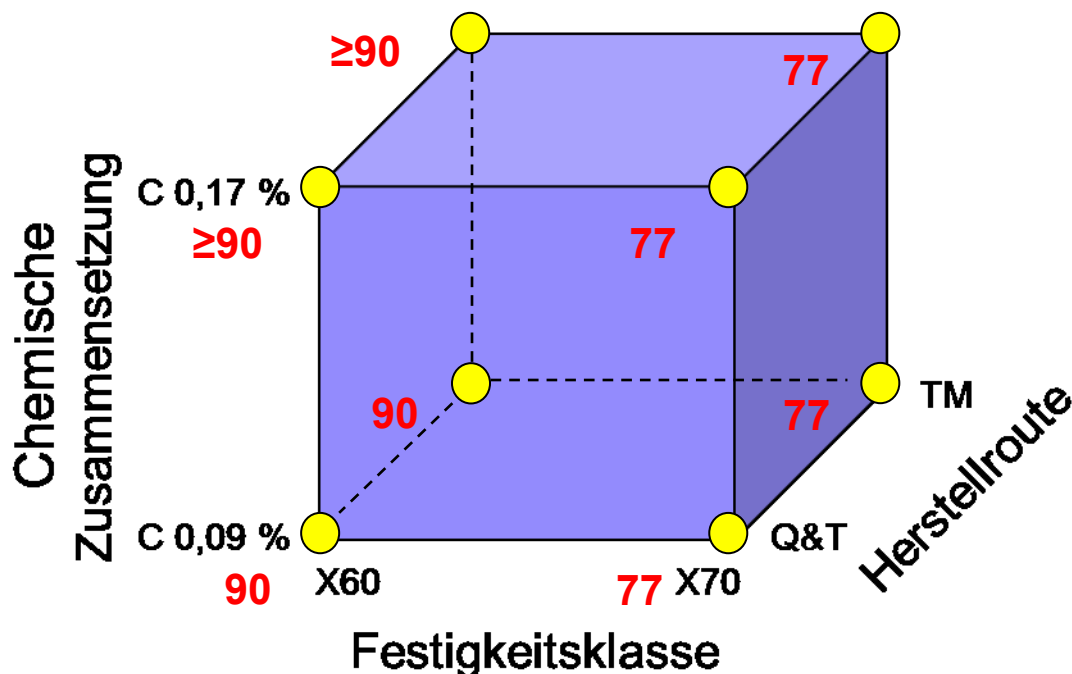


Abbildung 58: Darstellung der 8 unterschiedlichen Werkstoffzustände mit maximalem, fehlerfrei ertragenem Spannungswert ( rot = % SMYS) in SSC-Versuchen, durchgeführt vom Sauer gaslabor der Firma voestalpine Tubulars (eingetragener Grenzwert ist jener, bei dem alle untersuchten Proben Durchläufer waren )

### 5.3 Permeationsmessungen

Die Durchführung der Permeationsmessungen lieferte für die 8 untersuchten Zustände keine wirkliche Aussagekraft. Es zeigt sich, dass die Permeationsmessung nicht in der Lage ist, geringe Gefügeunterschiede zu beurteilen. Die Schwankungsbreite, der aus den Versuchen bestimmten Diffusionskonstanten, ist derart gering, dass nicht zwischen Versuchseinfluss und wirklichen Unterschieden der Diffusionskonstanten unterschieden werden kann. Die Bestimmung der Diffusionskonstante von Armcoeisen und des Martensiten bestätigt, dass die Methode prinzipiell funktioniert. Unterschiedliche Werkstoffe sind sehr deutlich in Bezug auf das Diffusionsverhalten von Wasserstoff zu beurteilen. Die erhaltenen Werte stimmen mit den Literaturdaten relativ gut überein. Abbildung 59 zeigt die Diffusionskonstante von Wasserstoff in Eisen. In der Abbildung wurden die gemessenen Werte von Armcoeisen und Martensit eingetragen. Der Wert von Armcoeisen liegt dabei relativ nahe an der Gerade, die die Diffusionskonstante eines fallenfreien Werkstoffes aufweist. Da es sich bei Armcoeisen um fast reines Eisen handelt, weist es nur eine geringe Zahl an Fallen auf. Ganz im Gegensatz zum Martensit, bei dem die Diffusionskonstante, aufgrund der großen Anzahl an Fallen stark abnimmt.

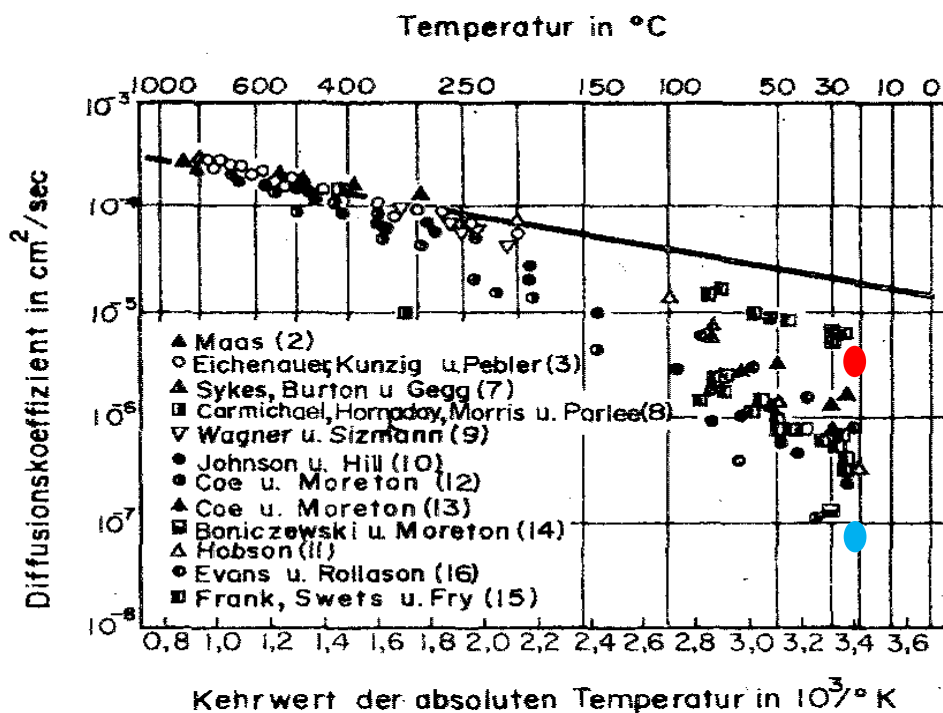


Abbildung 59: Darstellung der Diffusionskonstante von Wasserstoff in Eisen. Zusätzlich sind die gemessenen Werte von Armcoeisen (rot) und des Martensit (blau) eingetragen [63]

Generell wurde während der Versuche festgestellt, dass das Durchführen von Permeationsmessungen eine gewisse Routine erfordert und sehr sensibel auf Veränderungen ist. Da die Versuche ohne Palladiumschicht durchgeführt wurden, kam es nach Erreichen des Maximums zu einem stetigen Abfall des Permeationsstromes, was wahrscheinlich auf Oberflächeneinflüsse zurückzuführen ist. Es waren nach Abschluss der Messung auf der Beladungsseite deutliche Spuren von Korrosion vorhanden. Da durch den stetigen Abfall kein konstanter Stromwert aufgetreten ist, wurde für die Auswertung der maximale Wert des Permeationsstromes verwendet. Da der Abfall aber höchstwahrscheinlich nur auf Oberflächeneffekte und Korrosionsreaktionen zurückzuführen ist, sollte dadurch kein Fehler in der Berechnung der Wasserstoffdiffusion erzielt worden sein. Für zukünftige Versuche besteht die Möglichkeit der Palladiumbeschichtung um diesen Einfluss zu entfernen.

## 6. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es 8 verschiedene Werkstoffzustände in Hinblick auf ihre Sauer-gasbeständigkeit zu untersuchen. Dabei sollte der Einfluss vom Kohlenstoff- und Mangangehalt, der Festigkeit und der Herstellungsrouten betrachtet werden. Die Ergebnisse der SSC-Versuche, die im Sauer-gaslabor des Institutes für Allgemeine und analytische Chemie und im Sauer-gaslabor der Firma voestalpine Tubulars durchgeführt wurden, zeigen, dass alle untersuchten Zustände sauer-gasbeständig sind. Alle Werkstoffzustände erzielten Spannungswerte die über den, durch die Norm geforderten 72 % SMYS liegen und können dadurch als sauer-gasbeständig bezeichnet werden. Die Versuche zeigten ebenfalls, dass die Festigkeit der entscheidende Parameter für Sauer-gasbeständigkeit ist. Die Werkstoffzustände der Festigkeitsklasse X60 zeigen deutlich bessere Sauer-gasbeständigkeit als die Zustände X70. Die Ursache dafür ist die bei höheren Festigkeiten stark ansteigende Anfälligkeit auf wasserstoffinduzierte Spannungsrisskorrosion. Höher feste Stahlqualitäten weisen einerseits höhere Gitterverspannungen auf und werden andererseits bei höheren Prüflasten getestet. Die absolut höhere Prüfspannung resultiert in nominell niedrigeren Beständigkeiten ausgedrückt als Prozentsatz der Werkstoffdehngrenze. Der Einfluss des Kohlenstoff- und Mangangehaltes sowie der Herstellungsrouten ist überaus gering, so dass kein signifikanter Einfluss beider Parameter bei der (immer stark streuenden) Korrosionsprüfung festzustellen war. Der bruchauslösende Gefügebestandteil ist überwiegend das Schweißgut. Hier wirken sich offensichtlich Seigerungen und Resteigenspannungen begünstigend auf die Rissbildung aus. Die Wärmeeinflusszone ist aufgrund ihrer geringeren Zugfestigkeit (Härte) weniger kritisch.

Zusätzlich wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht einen alternativen Test zu entwickeln um Sauer-gasbeständigkeit ohne Verwendung des hochtoxischen Schwefelwasserstoffes prüfen zu können. Es handelt sich um Versuche unter konstanter Last und unter Verwendung einer alternativen Testlösung mit kathodischer Beladung der Proben. Die nichtübereinstimmenden Ergebnisse des alternativen CLT und die Ergebnisse der Sauer-gastests stimmen nicht überein. Nach näherer Untersuchung mit Hilfe von HIC-Überprüfungen konnte geklärt werden, dass der alternative Test eine viel stärkere Wasserstoffeinbringung in den Werkstoff bewirkt. Dadurch ändert sich der Versagensmechanismus beim alternativen Test zu wasserstoffinduzierter Rissbildung, was den

Test für die Bestimmung der Sauerstoffbeständigkeit im herkömmlichen Sinne unbrauchbar macht. Da der CLT keine verwertbaren Ergebnisse in Bezug auf Sauerstoffbeständigkeit liefert, wird auf den Einfluss der Werkstoffparameter an dieser Stelle nicht mehr eingegangen.

Die durchgeführten Permeationsmessungen zeigen, dass sich die Permeationsmessung für die Beurteilung der Diffusion von ähnlichen Gefügeständen nicht eignet. Gleichzeitig wurde jedoch die prinzipielle Durchführbarkeit dieser Methode, mit Hilfe von Proben die extreme Gefügeunterschiede ausweisen, überprüft. Dabei konnten mit der Literatur übereinstimmende Werte für die Diffusionskonstanten gefunden werden.

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] H.Gräfen, D.Kuron, Werkstoffverhalten in Wasserstoff, Chem.-Ing.-Tech 59 (1987) 555-563
- [2] E. Kunze, Korrosion und Korrosionsschutz, Band 1, Wiley-VCH, Berlin, 2000
- [3] G. Juilfs, Das Diffusionsverhalten von Wasserstoff in einem niederlegierten Stahl unter Berücksichtigung des Verformungsgrades und der Deckschichtbildung in alkalischen Medien, Dissertation Technische Universität Hamburg-Harburg 2000
- [4] R. Baboian, Corrosion Tests and Standards, ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, 2005
- [5] G. Heinke und G.H. Wagner, Werkstoffschädigung durch Wasserstoff, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 27 (1996) 259-266
- [6] A.Groysman, B. Feldmann, A. Kaufmann, R. Balali, Hydrogen Damage and Prevention in the Oil Refinery, in: Corrosion 2011,13.-17.3.2011, Houston, TX, NACE, Houston, paper 11295
- [7] E. Wendler-Kalsch und H. Gräfen, Korrosionsschadenkunde, Springer, Berlin, 1998
- [8] J. Cwiek, Prevention methods against hydrogen degradation of steel, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 43 (2010) 214-221
- [9] A. Barnoush, Hydrogen Embrittlement, UNI Saarland, 2011
- [10] H. Grabke, F. Gehrman, E. Riecke, Hydrogen in microalloyed steels, Steel Research 72 (2001) 225-235
- [11] M. Dadfarnia, P. Sofronis, T. Neeraj, Hydrogen interaction with multiple traps, Can it be used to mitigate embrittlement ?, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 10141-10148



- [12] G. Park, S. Kim, K. Kim, Quantitative measurement of hydrogen diffusion and trapping parameters for linepipe steel under constant load in sour environment, in: Corrosion 2010, 14.-18.3.2011, San Antonio, TX, NACE, Houston, paper 10180
- [13] J. Capelle, I. Dmytrakh, G. Pluvinage, Comparative assessment of electrochemical hydrogen absorption by pipeline steels with different strength, Corrosion Science 52 (2010) 1554-1559
- [14] V. Ramunni, T. De Paiva, P. de Miranda, Interaction of hydrogen with the microstructure of low carbon steel, Material Science and Engineering A 435-436 (2006) 504-514
- [15] Z. Shirband, M. Shishesaz, A. Ashrafi, Hydrogen degradation of steels and its related parameters, a review, Phase Transitions 84 (2011) 924-943
- [16] W.C. Luu, J.K.Wu, The influence of microstructure on hydrogen transport in carbon steels, Corrosion Science 38 (1996) 239-245
- [17] N. Yazdipour, A.J.Haq, K. Muzaka, E.V. Pereloma, 2D modelling of the effect of grain size on hydrogen diffusion in X70 steel, Computational Materials Science 56 (2012) 49-57
- [18] G. Park, H. Jung, S. Koh, K. Kim, Hydrogen diffusion and trapping behavior of linepipe steel under dead weight test condition, in: The International Society of Offshore and Polar Engineers ISOPE 2009, 21.-26.6.2009, Osaka, Japan, 268-273
- [19] A.H.M. Krom, AD Bakker, Hydrogen Trapping Models in Steel, Metallurgical and Materials Transactions 31B (1999) 1475-1482
- [20] D. Kuron, Wasserstoff und Korrosion, Verlag Irene Kuron, Bonn, 2000
- [21] D. Gross, T. Seelig, Bruchmechanik, Springer Verlag, Berlin, 2007
- [22] T. Richardson, Shreirs Corrosion, Elsevier, Amsterdam, 2010

- [23] R.P. Gangloff, Hydrogen assisted cracking of high strength alloys, School of Engineering and Applied Science, University of Charlottesville, VA, USA
- [24] S.P. Lynch, Progress towards understanding mechanisms of hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking, in: Corrosion 2007, 11.-15.3.2007, Nashville, Tennessee, NACE, Houston, paper 07493
- [25] <http://faculty.kfupm.edu.sa/ME/hussaini/Corrosion%20Engineering/Images/Hydrogen-HIC.jpg>
- [26] R. Winston Revie, Uhlig's Corrosion Handbook, Wiley, New Jersey, 2011
- [27] M. Elboudjaini, R. W. Revie, Metallurgical factors in stress corrosion cracking and hydrogen induced cracking, J. Solid State Electrochem 13 (2009) 1091-1099
- [28] J. Kittel, V. Smanio, M. Fregonese, L. Garnier, X. Lefebvre, Hydrogen induced cracking testing of low alloy steel in sour environment: Impact of time of exposure on the extent of damage, Corrosion Science 52 (2010) 1386-1392
- [29] M. Lobatón, Managing wet H<sub>2</sub>S Cracking in Refineries, in: Corrosion 2012, 11.-15.3.2012, Salt Lake City, Utah, NACE, Houston, paper C2012-0001136
- [30] B. Steinberg, R. Kane, Stepwise cracking of line pipe steels in simulated oilfield environments, in: Offshore Technology Conference 1982, 3.-6.5.1982, Houston, TX, paper 4330
- [31] R. Pöpperling, W. Schwenk, J. Venkateswarlu, Wasserstoff-induzierte Spannungsrisskorrosion von Stählen durch dynamisch-plastische Beanspruchung in Promoter-freien Elektrolytlösungen, Werkstoff und Korrosion 36 (1985) 389-400
- [32] B. Kermani, J.W. Martin, D.F. Waite, Hydrogen Sulfide Cracking of Downhole Tubulars, in: Society of Petroleum Engineers 1991, 16.-19.11.1991, Bahrain, paper 21364
- [33] NACE MR 0175, Petroleum and natural gas industries – Materials for use in H<sub>2</sub>S-containing environments in oil and gas production, NACE, Houston, 2001

- [34] W.K. Kim, K.Y. Kim, T.W. Yun, The effect of metallurgical factors on SSC of high strength pipeline steel, in: Corrosion 2008, 6.-10.10.2008, Las Vegas, Nevada, NACE, Houston, paper 08496
- [35] W. Kim, H. Jung, G. Park, S. Koh, K. Kim, Relationship between hydrogen induced cracking and type I sulfide stress cracking of high strength linepipe steel, Scripta Materialia 62 (2010) 195-198
- [36] R.J. Pargeter, Susceptibility to SOHIC for Linepipe and Pressure Vessel Steels- Review of Current Knowledge, in: Corrosion 2007, 11.-15.3.2007, Nashville, Tennessee, NACE, Houston, paper 07115
- [37] A. Takahashi, H. Ogawa, Influence of microhardness and inclusion on stress oriented hydrogen induced cracking of line pipe steels, ISIJ International 36 (1996) 334-340
- [38] C. Christensen, SOHIC- So What ?, in: Corrosion 1999, NACE, Houston, paper 434
- [39] N. Nanniga, J. Grochowski, L. Heldt, K. Rundman, Role of microstructure, composition and hardness in resisting hydrogen embrittlement of fastener grade steels, Corrosion Science 52 (2010) 1237-1246
- [40] G. M. Waid, R. J. Stiglitz, The development of high strength casing steels with improved hydrogen sulfide cracking resistance for sour service, in: Offshore Technology Conference 1979, 30.4.-3.5.1979, Houston, TX, paper 3509
- [41] H. Asahi, Y. Sogo, M. Ueno, H. Higashiyama, Effects of Mn, P, Mo on Sulfide Stress Cracking Resistance of High Strength Low Alloy Steels, Metallurgical Transactions 19A (1988) 2171-2177
- [42] C. Mendibide, T. Sourmail, Composition optimization of high-strength steels for sulfide stress cracking resistance improvement, Corrosion Science 51 (2009) 2878-2884
- [43] 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

- [44] B. Beidokhti, A. Dolati, A.H. Koukabi, Effects of alloying elements and microstructure on the susceptibility of the welded HSLA steel to hydrogen-induced cracking and sulfide stress cracking, *Material Science and Engineering A507* (2009) 167-173
- [45] 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
- [46] M. Zhao, Y. Shan, F. Xiao, K. Yang, Y. Li, Investigation on the H<sub>2</sub>S-resistant behaviors of acicular ferrite and ultrafine ferrite, *Materials Letters* 57 (2002) 141-145
- [47] J. Sojka, M. Jerome, M. Sozanska, P. Vanova, L. Rytirova, P. Jonsta, Role of microstructure and testing conditions in sulphide stress cracking of X52 and X60 API steels, *Material Science & Engineering A* 480 (2008) 237-243
- [48] R. Carneiro, R. Ratnapuli, V. Lins, The influence of chemical composition and microstructure of API linepipe steels on hydrogen induced cracking and sulfide stress corrosion cracking, *Material Science & Engineering A* 357 (2003) 104-110
- [49] S. Kim, H. Jung, K. Kim, Effect of Microstructure on Hydrogen Induced Cracking and Sulfide Stress Cracking Property of Pressure Vessel Steel in Sour Environment, in: *Corrosion 2012*, 11.-15.3.2012, Salt Lake City, Utah, NACE, Houston, paper C2012-0001204
- [50] B. Crowder, J. Buchanan, S. Mishael, R. Shockley, Sulfide stress cracking susceptibility of local hard areas in carbon steel weld heat affected zones, in: *Corrosion 2011*, 13.-17.3.2011, Houston, TX, NACE, Houston, paper 11105
- [51] M. Kermani, C. Boucher, P. Fassina, C. Linne, R. Pöpperling, Limits of linepipe weld hardness for domains of sour service in oil and gas production, in: *Corrosion 2000*, Houston, TX, NACE, Houston, paper 00157
- [52] A. Takahashi, H. Ogawa, Influence of softened heat affected zone on stress oriented hydrogen induced cracking of high strength line pipe steel, *ISIJ International* 35 (1995) 1190-1195

- [53] I. Chattoraj, S. Tiwari, A. Ray, A. Mitra, S. Das, Investigation on the mechanical degradation of a steel line pipe due to hydrogen ingress during exposure to a simulated sour environment, *Corrosion Science* 37 (1995) 885-895
- [54] K. Amano, F. Kawabata, H. Abe, Mechanism of stress oriented HIC in high strength micro alloyed steels, Iron and Steel research Laboratories Kawasaki Steel Corporation, Kawasaki-dori, Japan
- [55] V. Olden, A. Alvaro, O. Akselsen, Hydrogen diffusion and hydrogen influenced critical stress intensity in an API pipeline steel welded joint- Experiments and FE simulations, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 11474-11486
- [56] API Specification for line pipe, API Specification 5L edition 46 (2004)
- [57] J. Klarner, B. Buchmayr, W. Rainer, ToughTubes – extrem feinkörnige nahtlose Stahlrohre, ASMET Forum 2011
- [58] S. Holzleitner, Mechanismus der chlorinduzierten Spannungsrisskorrosion hochlegierter austenitischer Stähle, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2008
- [59] NACE TM 0177, 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, 2005
- [60] M. Devanathan, Z. Stachurski, The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium, *Proceedings of the Royal Society A* 270 (1962) 90
- [61] ASTM G148-97, Standard Practice for evaluation of hydrogen uptake, permeation and transport in metals by an electrochemical technique, ASTM, 2003
- [62] L. Moderer, Sauer gasbeständigkeit neuer hochfester Stähle für die Erdöl- und Erdgasförderung, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2012
- [63] G. Mori, Vorlesungsskriptum Korrosionskunde, Montanuniversität Leoben, 2012