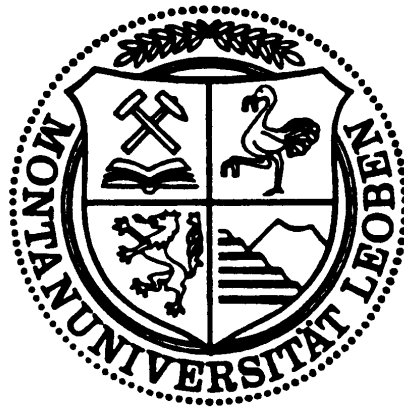


Erosionskorrosion von Kohlenstoffstählen mit Inhibitoren



von

Sieglinde Ehgartner

Leoben, Oktober 2011

Ich versichere an Eides statt, dass diese Arbeit von mir selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur durchgeführt wurde.



Leoben, Oktober 2011

S. Ehgartner

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Christian Doppler Labor für Örtliche Korrosion, am Department für Allgemeine, Analytische und Physikalische Chemie der Montanuniversität Leoben durchgeführt.

Ao.Univ.-Prof. Dr. Gregor Mori möchte ich für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit recht herzlich danken.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Dipl.-Ing. Thomas Vogl für seine tatkräftige Unterstützung.

Herrn Ao.Univ.-Prof. Dr. Thomas Meisel, Leiter des Lehrstuhls für Allgemeine und Analytische Chemie, danke für die Bereitstellung der Infrastruktur und für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit.

An dieser Stelle darf ich mich auch bei allen hier namentlich nicht angeführten Personen bedanken, die mich fachlich und auch privat unterstützt haben.

Leoben, Oktober 2011

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
2. SÜßGASKORROSION VON C-STÄHLEN	4
2.1 GRUNDLAGEN	4
2.2 SÜßGASKORROSION UNTER STRÖMUNGSBEDINGUNGEN	8
2.2.1 <i>Einfluss des Auftreffwinkels auf die Abtragsrate</i>	10
2.2.2 <i>Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Abtragsrate</i>	13
2.2.3 <i>Einfluss der Stahlgüte auf die Abtragsrate</i>	14
2.2.3.1 Einfluss der Legierungselemente	15
2.2.3.2 Einfluss der Wärmebehandlung	21
2.2.4 <i>Einfluss von Korrosionsinhibitoren auf die Abtragsrate</i>	27
3. EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN	43
3.1 WERKSTOFFE	43
3.2 VERSUCHSBEDINGUNGEN	44
3.3 EROSIONSKORROSIONSTESTS	46
3.3.1 <i>Versuchsaufbau</i>	46
3.3.2 <i>Versuchsdurchführung</i>	49
3.4 PROBENAUSWERTUNG	51
3.4.1 <i>Probenvorbereitung</i>	51
3.4.2 <i>Ermittlung der Abtragsrate</i>	52
3.4.2.1 3-D Oberflächencharakterisierung	52
3.4.2.2 Beizung und gravimetrische Auswertung	53

3.4.3	<i>Mikroskopische Untersuchungen</i>	53
3.4.3.1	Stereomikroskopie	53
3.4.3.2	Rasterelektronenmikroskopie	53
4.	ERGEBNISSE	54
4.1	EINFLUSS DES AUFTREFFWINKELS AUF DIE ABTRAGSRATE	54
4.2	EINFLUSS DER STRÖMUNGSGESCHWINDIGKEIT AUF DIE ABTRAGSRATE	56
4.2.1	<i>Ergebnisse des J55</i>	56
4.2.2	<i>Ergebnisse des L80</i>	61
4.3	EINFLUSS VON KORROSIONSINHIBITOREN AUF DIE ABTRAGSRATE	65
4.3.1	<i>Inhibitor 1 – Cortron Ck337</i>	65
4.3.2	<i>Inhibitor 2 – Cortron Ck929-G</i>	70
4.3.2.1	Ergebnisse des J55	70
4.3.2.2	Ergebnisse des L80	72
5.	DISKUSSION	75
6.	ZUSAMMENFASSUNG	80
7.	AUSBLICK	82
8.	LITERATURVERZEICHNIS	83

1. Einleitung

Erosionskorrosion wird als eine Kombination aus mechanischem und chemischem Abtrag der Oberfläche durch Erosion und Korrosion verstanden. Daher können unterschiedliche Schädigungsmechanismen auftreten (Abbildung 1) [1]. Es kommt zu einer örtlichen Zerstörung der meist vorhandenen Deckschichten durch Teilchenaufprall. Eisenwerkstoffe bilden in einer Süßgasatmosphäre, als Süßgase bezeichnet man CO_2 haltige und H_2S freie Erdgase, ab einer Temperatur von $60\text{ }^\circ\text{C}$ eine Eisenkarbonatschicht (Siderit - FeCO_3) aus. Die Bildung dieser Sideritschicht wird von Parametern wie Temperatur, CO_2 Partialdruck, pH-Wert, Salzgehalt und Strömungsgeschwindigkeit des Korrosionsmediums sowie durch metallurgische Faktoren des Eisenwerkstoffes bestimmt. Die Haftung der Sideritschicht auf dem Grundwerkstoff nimmt ab einer Temperatur von $60\text{ }^\circ\text{C}$, bedingt durch eine höhere Kristallinität, zu [2, 3, 4].

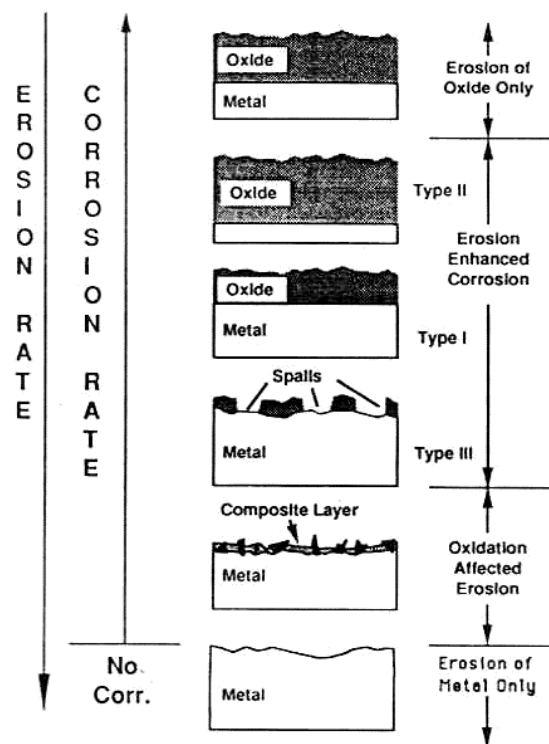
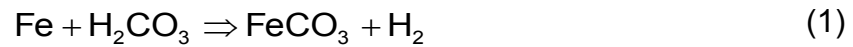


Abbildung 1: Anteile der Erosions- und Korrosionsrate [1]

Summenreaktion für die Eisenkarbonatschichtbildung in CO₂ haltigen Wässern [3]:



Der Aufbau einer dichten FeCO₃ Schutzschicht ist mit einem Beispiel aus der Literatur in Abbildung 2 veranschaulicht. Nach einer Versuchsdauer von vier Stunden bildete sich diese Schicht unter den gegebenen Bedingungen vollständig aus und die Korrosionsrate wird verringert [5].

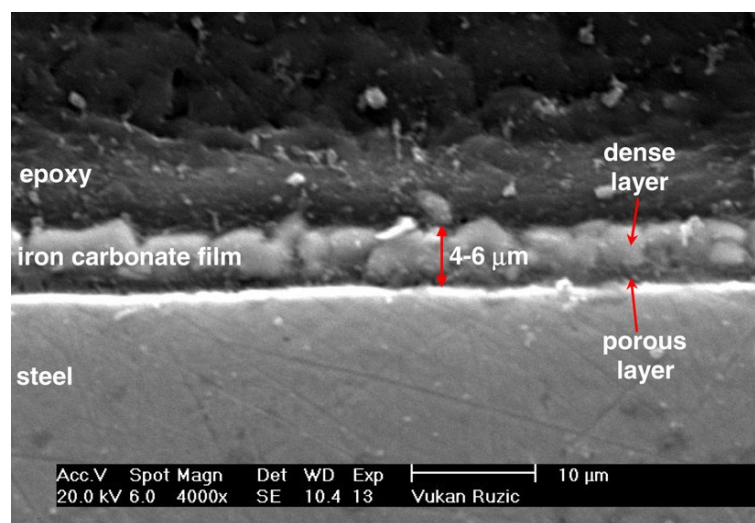


Abbildung 2: Querschliff eines Stahls mit einer Eisenkarbonatschicht (t = 10 h, pH = 6,6, p_{CO₂} = 0.54 bar, v = 1 m/s) [4, 5]

Bei Süßgaskorrosion mit einhergehender Sideritbildung ist die Lebensdauer von Eisenwerkstoffen limitiert. In der Industrie verwendet man zur Verlängerung der Lebensdauer verschiedene Korrosionsinhibitoren, welche den korrosiven Abtrag reduzieren. Diese „Hemmstoffe“ vermindern das Ausmaß der chemischen Reaktion zwischen Materialoberfläche und korrosivem Medium [2].

Ziel dieser Arbeit ist es für zwei unterschiedliche Kohlenstoffstähle (J55 und L80), in einer Zweiphasenströmung, die Abtragsraten bei verschiedenen Parametern ohne und mit Inhibierung zu bestimmen.

Die zu untersuchenden Parameter sind:

- Auftreffwinkel
- Strömungsgeschwindigkeit
- Stahlgüte
- Inhibitor dosierung

2. Süßgaskorrosion von C-Stählen

2.1 Grundlagen

Süßgaskorrosion tritt vorwiegend in der Öl- und Gasförderung auf und ist der Säurekorrosion zuzuordnen [6, 7]. Sie entsteht durch direktes Einwirken von Formationswässern, welche meist CO_2 gesättigte, sauerstofffreie und chloridhaltige Lösungen sind [3]. In Anwesenheit von CO_2 erhöht sich die Abtragsrate von Kohlenstoffstahl in wässrigen Lösungen auf Grund der steigenden Wasserstoffkonzentration im Medium (Abbildung 3) [5].

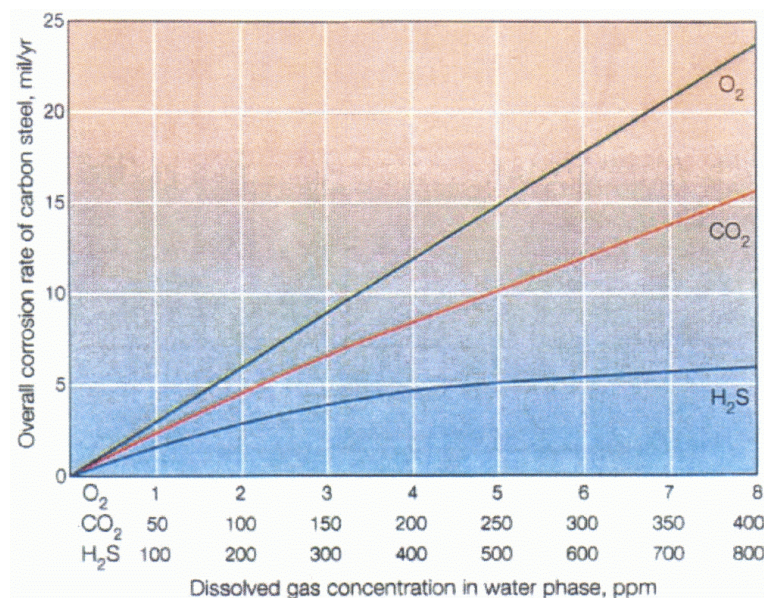


Abbildung 3: Einfluß von gelöstem O_2 , CO_2 und H_2S auf die Abtragsrate [8]

CO_2 Korrosion tritt vorwiegend in drei Formen auf, als Lochkorrosion, Mesa - Korrosion und strömungsinduzierte örtliche Korrosion (Flow induced localized corrosion - FILC) [9]. Zusätzlich zum CO_2 haltigen korrosiven Medium wird oft auch Feststoff in Form von Sand mitgefördert. Dieser führt ab gewissen Gehalten zu einer Beschleunigung des Angriffs [3].

Die Korrosion von Kohlenstoffstahl in sauerstofffreien, kohlendioxidgesättigten Wässern kann anhand der Temperatur in drei unterschiedliche Bereiche eingeteilt werden (Abbildung 4) [2]:

- gleichförmige Korrosion bis 60 °C
- verstärkte Lokalkorrosion im Bereich von 60 - 100 °C
- Bildung einer stabilen Deckschicht ab 100 °C, dadurch steigt die Korrosionsbeständigkeit, Lochkorrosion ist weiterhin möglich

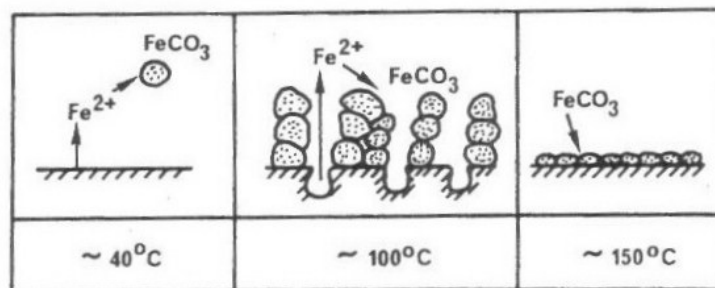


Abbildung 4: Korrosionstypen in sauerstofffreien, kohlendioxidgesättigten Wässern [2]

Die Temperatur hat einen großen Einfluss auf die Deckschichtbildung, deren Stabilität und auf die Korrosionsgeschwindigkeit des Metalls. Je nach Grundwerkstoff und Medium ist die Temperatur, bei der man die maximale korrosive Abtragsrate erhält, unterschiedlich [10]. Bei einer Temperatur von 80 °C wurden Abtragsraten zwischen 12 und 28 mm/a gemessen, bei 100 °C lagen diese unter 2 mm/a [11]. Die Literatur zeigt, dass in einer CO₂ gesättigten 3,3 % NaCl Lösung durch eine Erhöhung der Temperatur von 65 auf 135 °C die Korrosionsrate von 10,06 mm/a auf 7,16 mm/a gesenkt wird [12].

Auch Kermani et al. haben im Temperaturbereich zwischen 5 und 150 °C die Deckschichtbildung niedrig legierter Stähle untersucht, und diese Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Kermani et al. teilen den Schichtaufbau in vier Kategorien [9]. In der Literatur ist die chemische Zusammensetzung transparenter Schichten nicht angegeben. Eisenkarbidschichten entstehen durch die anodische Auflösung des Ferrits in der Matrix, zurück bleibt ein Zementitskelett. Dieses kann unterschiedliche Auswirkungen auf das Korrosionsverhalten haben. Durch kathodische Reaktionen kann sich die Abtragsrate erhöhen. Im Gegensatz kann es durch Anlagerung von Eisenkarbonat zu einer Deckschichtverankerung kommen, wodurch lokale Korrosion reduziert wird [3].

Tabelle 1: Einteilung der Korrosionsdeckschicht eines niedriglegierten C-Stahls nach Kermani et al. [9]

Schichtart	Temperaturbereich der Schichtbildung	Schichteigenschaften	Morphologie
Transparent	RT und darunter	< 1 µm dick, durchsichtig, hohe Schutzwirkung	schnelle Bildung bei Temperaturen < RT
Eisenkarbid	kein Bereich	< 100 µm dick, metallisch, leitend und nicht haftend	schwammartig und spröde
Eisenkarbonat	unter Laborbedingungen: 50 bis 70 °C	haftend, schützend und nicht leitend	kubische Morphologie
Eisenkarbonat & Eisenkarbid	maximal 150 °C	hängt davon ab, wie FeCO ₃ und Fe ₃ C strukturiert sind	Mischung aus FeCO ₃ und Fe ₃ C

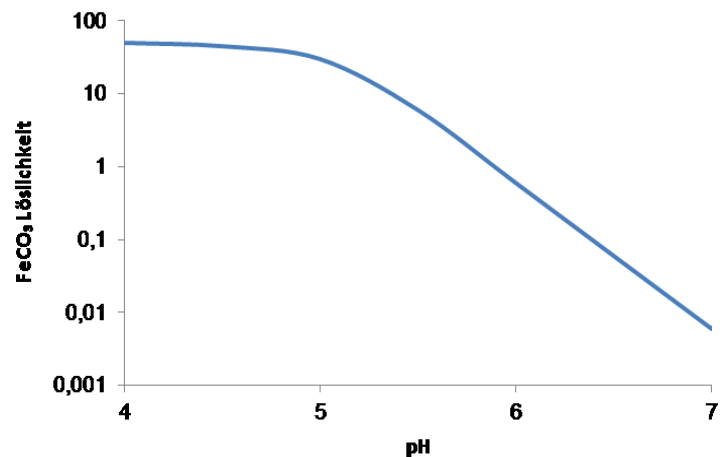


Abbildung 5: Löslichkeit von FeCO₃ in Abhängigkeit vom pH-Wert in Wasser ($p_{\text{CO}_2} = 2 \text{ bar}$, $T = 40 \text{ °C}$) [13]

Der pH-Wert hat einen großen Einfluss auf die Ausbildung der Sideritschicht. Unter pH 4,5 ist deren Stabilität schlecht. Mit zunehmenden pH-Wert sinkt die Löslichkeit von FeCO₃ wodurch die Deckschicht stabiler wird (Abbildung 5) [13].

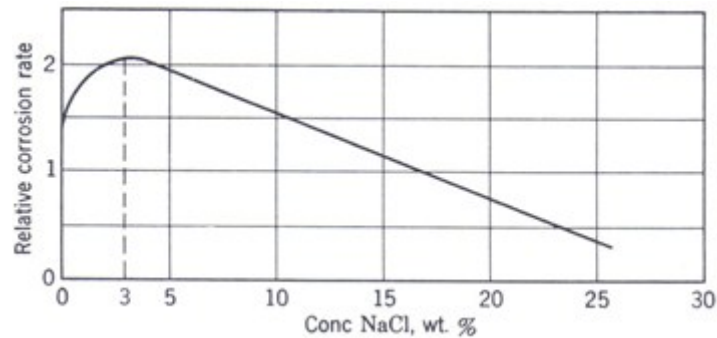


Abbildung 6: Auswirkung der Natriumchloridkonzentration auf die Abtragsrate von Eisen, welches im Prinzip das gleiche Korrosionsverhalten wie C-Stahl zeigt ($T = 25\text{ °C}$) [14]

Der Salzgehalt im Wasser hat ebenfalls einen Einfluss auf das Korrosionsverhalten von C-Stählen (Abbildung 6). Die Abtragsrate in Wasser steigt bis zu einem Gehalt von ca. 3 Gew.-% NaCl im Medium, wo sich ihr Maximum befindet, danach sinkt die Abtragsrate wieder. Dies ist dadurch erklärbar, dass das Lösungsvermögen von Wasser für CO_2 mit zunehmendem Natriumchloridgehalt sinkt [14]. Mit zunehmendem CO_2 Partialdruck und abnehmendem NaCl Gehalt steigt hingegen die Abtragsrate (Abbildung 7).

Ein Versuch aus der Literatur zeigt, dass beim Stahl 38Mn5 – C75/2 die höchste Abtragsrate bei 3 mm/a bei einer Konzentration von 10 g/l liegt. Beim 41MnV5 bei einer Konzentration von 1 g/l ist die höchste Korrosionsrate 5 mm/a, ist der Cl^- Anteil höher sinkt die Abtragsrate wieder. Bei 38Mn5 – J55 bleibt die Abtragsrate unabhängig vom Chloridgehalt ungefähr konstant bei 1 mm/a. Der Stahl 25CrMo4 – L80 zeigt hingegen bei höheren Gehalten von 100 g/l die höchste Abtragsrate [2].

Die Korrosionsrate, der Gesamtgewichtsverlust (total weight loss - TWL) setzt sich aus reiner Korrosion [C], reiner Erosion (mechanischem Einfluss) [E] und synergistischen Effekten [S] zusammen (2) [15, 16].

$$\text{TWL} = \text{C} + \text{E} + \text{S} \quad (2)$$

Folgende Einteilung der Stähle bezüglich ihrer Korrosionsrate wird in der Praxis angewandt [8]:

- < 0,1 mm/a – resistent
- < 0,3 mm/a – brauchbar
- < 1 mm/a – beschränkter Einsatz

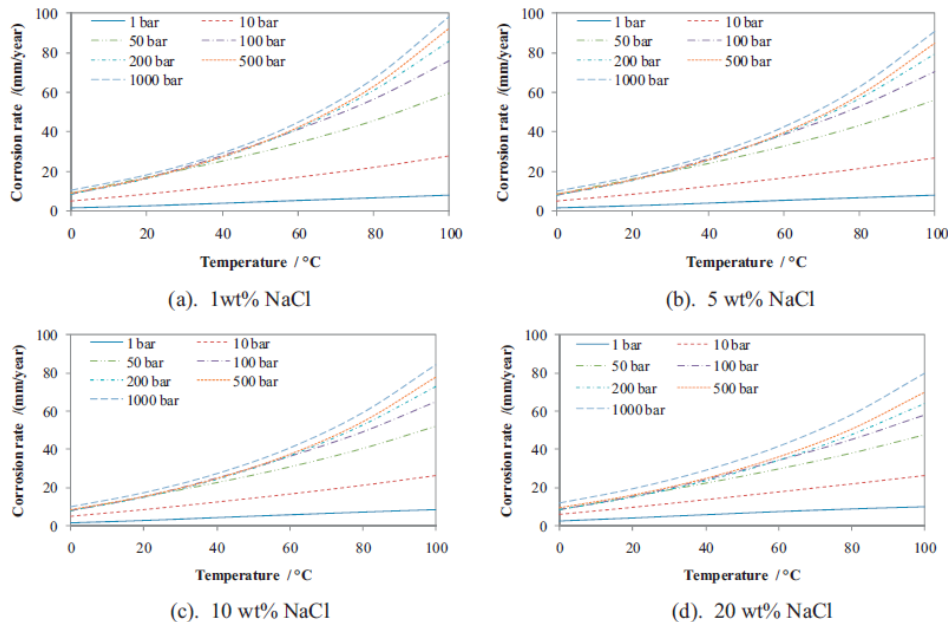


Abbildung 7: Korrosionsrate als eine Funktion der Temperatur und des CO₂ Partialdruck bei unterschiedlichen NaCl Konzentrationen [17]

2.2 Süßgaskorrosion unter Strömungsbedingungen

Strömungsinduzierte Schädigung kann durch Kavitationskorrosion, Tropfenschlagerosion oder Erosionskorrosion erfolgen.

Durch eine plötzliche Druckerniedrigung entstehen Gasblasen, welche implodieren und dabei ein mechanischer Abtrag erfolgt, genannt Kavitationskorrosion [18].

Bei der Tropfenschlagerosion wird Material durch stoßende Flüssigkeitsteilchen (Tropfen) abgetragen. Diese können auch in einem Gasstrom geführt werden, die Arten des dadurch entstehenden Verschleißes sind Erosion und Korrosion. Der Abtrag ist abhängig vom Aufpralldruck, der Art der Flüssigkeit und vom Werkstoff. Bei duktilen Werkstoffen bilden sich im Aufschlagzentrum kalottenförmige oder ringförmige Eindrücke, bei spröden Werkstoffen bilden sich kreisförmig verlaufende Risse aus. In der

Umgebung kommt es bei duktilen Materialien zu wellenförmigen Deformationsstrukturen. Diese oberflächliche Ermüdungsbeanspruchung kann in weiterer Folge zu Anrissen, Ausbrüchen, Aufrauung und Zerklüftung führen [3, 19].

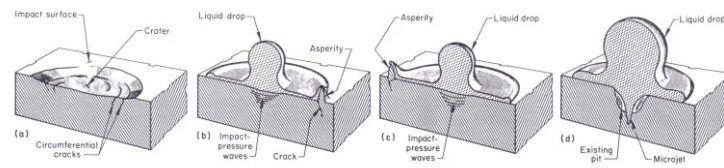


Abbildung 8: Schädigungssequenz bei denen ein Material durch Tropfenschlagerosion zerstört wird [19]

In Abbildung 8 ist dieser Schädigungsmechanismus bildlich dargestellt.

- (a) Die Oberfläche zeigt erste Auswirkungen welche ein Tropfen Flüssigkeit erzeugt. Es zeigen sich umlaufende Risse im Bereich des Einschlags und sehr zähe Werkstoffe weisen flächenförmige Krater auf.
- (b) Bei hohen, radialen Strömungsgeschwindigkeit sammelt sich die Flüssigkeit an scharfen Unebenheiten. Das ist die Basis für Rissbildung.
- (c) Die Unebenheiten brechen durch nachfolgenden Flüssigkeitsaufprall.
- (d) Direkter Einschlag auf den Krater beschleunigt die Schädigung, die Stoßwellen prallen an die Seiten des Lochs und verursachen in dessen Mitte einen „Microjet“.

Um dieser Art von Verschleiß entgegen zu wirken, benötigt der eingesetzte Werkstoff eine gewisse Oberflächenrauigkeit um auftretende Spannungen zu reduzieren. Bei gleicher Festigkeit sollte immer der zähere und bei gleicher Zähigkeit immer der homogenere Werkstoff gewählt werden, da kein Werkstoff gegen diese Art von Verschleiß resistent ist [3].

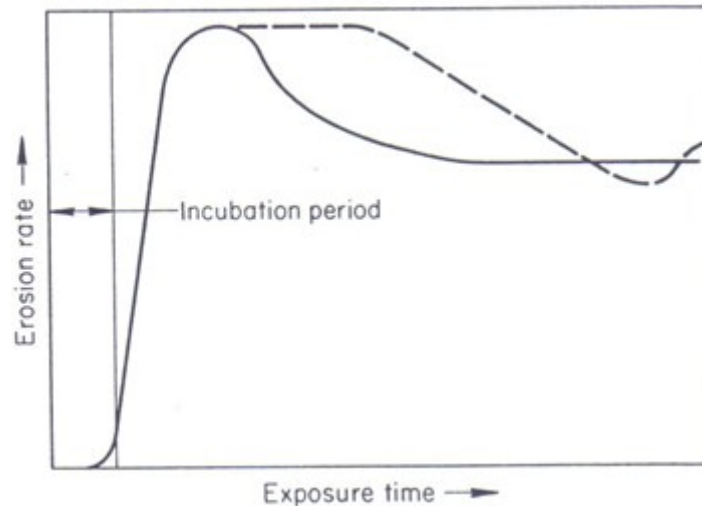


Abbildung 9: Zwei mögliche Materialverlustverläufe bei Tropfenschlagerosion bezogen auf die Prüfdauer [19]

Der Werkstoffabtrag ist über die Zeit nicht konstant, meist verhält er sich entsprechend einer der beiden in Abbildung 9 gezeigten Kurven. Anfangs hat man eine gewisse Inkubationszeit, bis die Oberfläche erste Schäden aufweist [20], in Folge dieser nimmt die Geschwindigkeit des Verschleißes bis zu einem Maximum zu und fällt dann wieder ab [19].

2.2.1 Einfluss des Auftreffwinkels auf die Abtragsrate

Laut Literatur erhält man bei spröden Werkstoffen die höchste Abtragsrate unter einem Auftreffwinkel von 90° zur Strömungsrichtung. Bei duktilen Werkstoffen hingegen ist der maximale Materialabtrag in einem Winkelbereich zwischen 10° und 30° zu finden (Abbildung 10) [1,3].

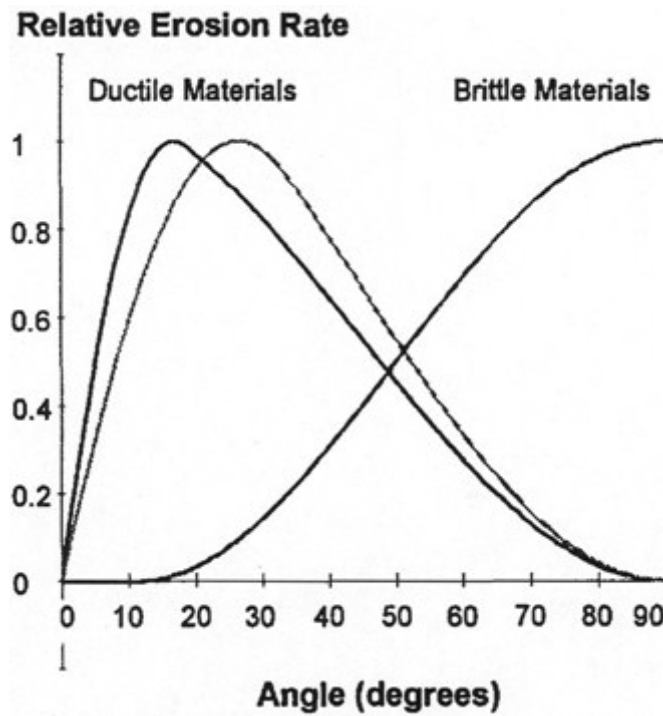


Abbildung 10: Abtragsrate als Funktion des Auftreffwinkels für spröde und duktile Werkstoffe [1, 3]

Die Gegenüberstellung der Erosionsbeständigkeit der technisch bedeutsamsten Metalle bei zwei unterschiedlichen Auftreffwinkeln veranschaulicht, dass ohne Angabe des Auftreffwinkels keine Reihung der Metalle bezüglich ihrer Erosionsbeständigkeit möglich ist (Abbildung 11). Es ist erkennbar, dass bei einem Auftreffwinkel von 15 ° die Änderung der Härte bei Eisen keinen Einfluss auf die Erosionsbeständigkeit hat, aber bei Stahl eine höhere Härte zu einer besseren Beständigkeit führt. Bei einem Auftreffwinkel von 90 ° kann man einen gegenteiligen Effekt beobachten, die Erosionsbeständigkeit steigt bei Eisen und sinkt bei Stahl mit dem Anstieg der Härte. Bei den anderen Metallen ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten [21]. Reines Eisen ist duktiler als Stahl, wodurch bei kleinen Auftreffwinkeln eine größere Schädigung durch aufprallende Partikel an der Oberfläche erfolgt.

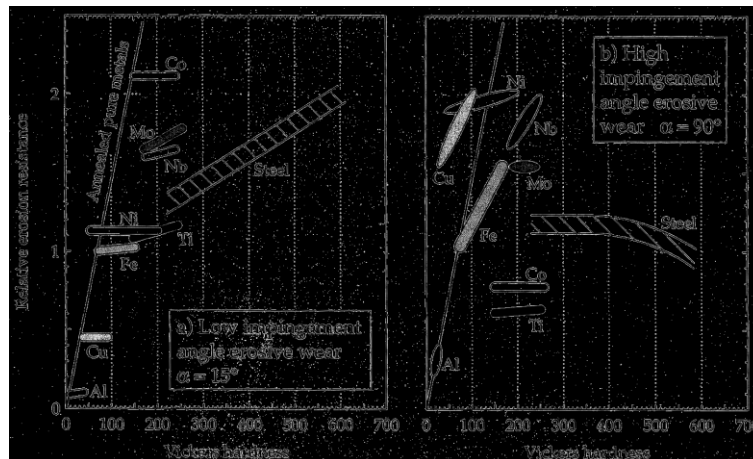


Abbildung 11: Gegenüberstellung der Härte verschiedener Metalle zur Erosionsresistenz bei zwei unterschiedlichen Auftreffwinkeln ($v_{\text{Gas}} = 20 \text{ m/s}$, SiC $d = 1 \text{ mm}$) [21]

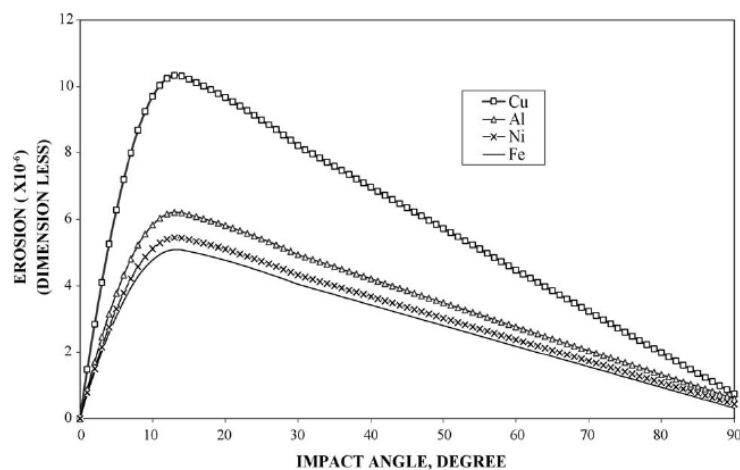


Abbildung 12: Simulierte Erosionsrate duktiler Materialien bezogen auf den Aufprallwinkel bei einer Auftreffgeschwindigkeit von 10 m/s in wässriger Umgebung [22]

Eine weitere Literaturstelle, in welcher das Erosionsverhalten simuliert wurde, hat diese Erkenntnisse bestätigt und zeigt (Abbildung 12), dass bei duktilen Materialien tatsächlich der maximale Abtrag bei flachen Auftreffwinkeln zu finden ist [23].

2.2.2 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Abtragsrate

Die Abtragsrate ist bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten auf Grund der geringen kinetischen Energie deutlich niedriger als bei hohen. Ein weiterer Grund ist, dass sich eine schützende Eisenkarbonatschicht umso besser ausbilden kann, je langsamer das Medium fließt [24].

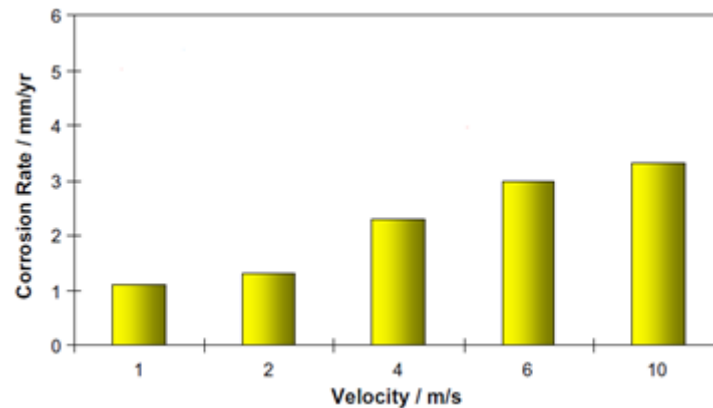


Abbildung 13: Gemessene Korrosionsrate von C-Stahl in Abhängigkeit der Geschwindigkeit ohne Deckschichtbildung ($T = 20\text{ °C}$, $p_{\text{CO}_2} = 1\text{ bar}$) [5]

Für den Fall, dass sich keine schützende Deckschicht ausbildet, wird wie aus Abbildung 13 ersichtlich, die Korrosionsrate mit Anstieg der Geschwindigkeit des Mediums ebenfalls ansteigen. Dies ist typisch bei einem niedrigen pH-Wert unter 4, z.B. bei Kondenswasser und in Abwesenheit von Inhibitoren.

Im Gegensatz dazu hat die Strömungsgeschwindigkeit keinen so großen Einfluss auf die Abtragsrate, wenn sich eine Deckschicht bei pH-Werten zwischen 5 und 7 (Abbildung 14) bildet oder wenn ein Inhibitor verwendet wird. Bei niedrigeren pH-Werten kann sich die schützende Deckschicht auflösen und sich die Abtragsrate mit zunehmender Geschwindigkeit erhöhen. Die Art der laminaren oder turbulenten Strömung ist ebenfalls entscheidend, denn lokale Erhöhungen der Schubspannungen zwischen Medium und Oberfläche verschlechtern die Korrosionsbeständigkeit [5]. In dieser Arbeit wurde der Einfluss der Strömung nicht berücksichtigt. Die Einteilung der Rohrströmung wurde von verschiedenen Autoren wie Baker oder Taitel & Dukler durchgeführt.

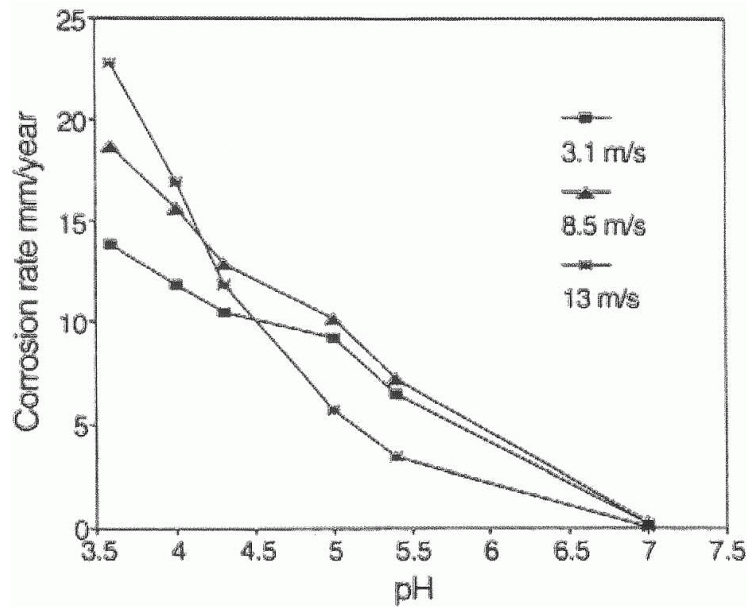


Abbildung 14: Abtragsrate von St52 bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom pH-Wert ($p_{CO_2} = 0,14$ MPa, $T = 40$ °C) [25]

2.2.3 Einfluss der Stahlgüte auf die Abtragsrate

Die Wahl des Werkstoffes ist abhängig von den Umgebungsbedingungen wie Temperatur, Druck, Art des Gases und Zusammensetzung des Formationswassers. Das Material muss im Einsatzbereich den Forderungen einer geringen Korrosionsrate entsprechen [8].

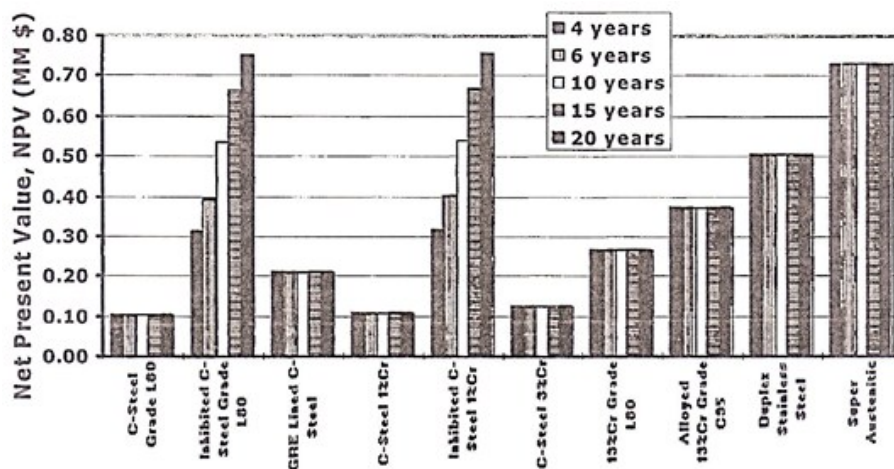


Abbildung 15: Kapitalwert möglicher Rohrwerkstoffe [26]

Der wesentliche Faktor für die Wahl des geeigneten Werkstoffes ist der Kapitalwert (Abbildung 15). Das ist genau der Betrag, den ein Investor durch die Durchführung einer Investition nach einer gewissen Zeitspanne maximal entnehmen kann. Je höher der Kapitalwert, umso besser die Investition. Um diesen zu erhöhen wird in vielen Bereichen der Öl und Gasproduktion C-Stahl in Verbindung mit Korrosionsinhibitoren eingesetzt.

2.2.3.1 Einfluss der Legierungselemente

Es werden viele Legierungselemente zur Verbesserung des Korrosionsverhaltens für niedrig legierte Stähle verwendet. In erster Linie handelt es sich dabei um karbidbildende Elemente wie Vanadium, Titan, Molybdän und Chrom (Abbildung 16). Kupfer und Nickel das Korrosionspotential von Kohlenstoffstahl, diese Elemente machen den Stahl edler [9, 25, 26, 27].

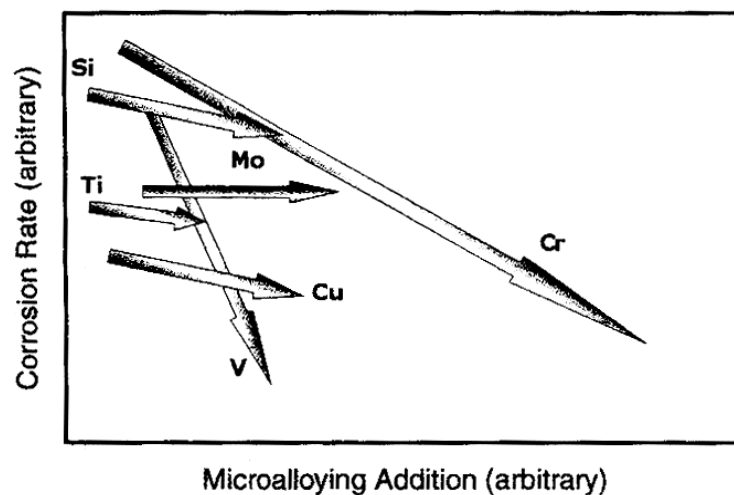


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit durch Mikrolegierungselemente [9]

Die Literatur weist darauf hin, dass Nickel und Kupfer bei einem C-Mn-Nb-Stahl (API X65) negative Einflüsse auf die Abtragsrate haben können. Bei Anwesenheit dieser Elemente tritt bei einer Temperatur von 80°C und einem pH-Wert von 6 vermehrt Mesa - Korrosion auf, welche die Korrosionsrate erhöht [25, 28, 29].

Durch Legieren von Kohlenstoffstahl mit Chrom wird die Neigung zur Bildung von Mesa - Korrosion reduziert. 0,5 bis 3 Gew.-% Chrom können eine stabile Schutzschicht bilden [9, 25, 26, 27]. Steigt der Chromgehalt auf 5 % so kann dies zur Spannungsrisskorrosion führen. Auch die Anfälligkeit für Lokalkorrosion ist wesentlich höher als bei einem Chrom Gehalt von 3 % [25].

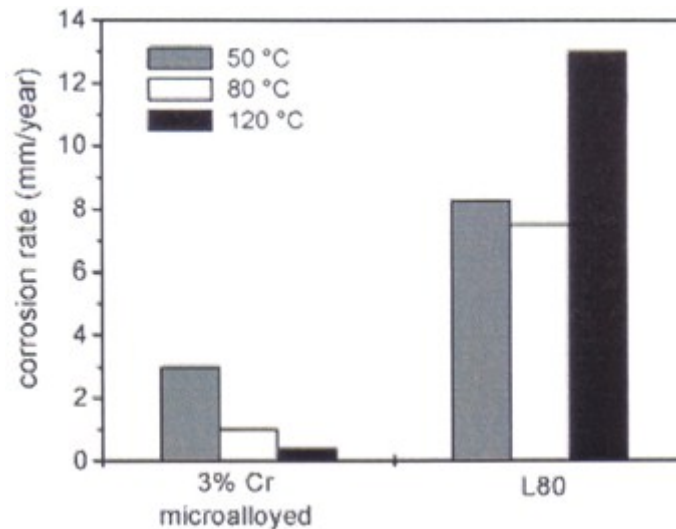


Abbildung 17: Vergleich des Einflusses des Chromgehalts auf die Korrosionsrate bei unterschiedlichen Temperaturen in einer CO₂ Pufferlösung mit 10 % NaCl [25]

Beim Vergleich des 3 % Cr Stahls mit dem L80 (Abbildung 17) ergibt sich, dass die Abtragsrate bei einer Temperatur von 80 °C beim L80 um den Faktor 7-mal höher ist als beim 3 % Cr Stahl. Weiters kann durch das Legieren mit Karbidbildnern, die Deckschicht verbessert werden [25, 26].

Die Literatur zeigt, dass der positive Einfluss von Chrom auf die Abtragsrate für den gesamten sauren Bereich (pH < 7) gilt (Abbildung 18). Dieses Diagramm zeigt ebenfalls, dass für Ferrite (niedrig legierte Stähle) im Temperaturbereich von 0 bis 80 °C ein linearer Zusammenhang zwischen der Korrosionsrate und dem pH-Wert besteht [20, 30].

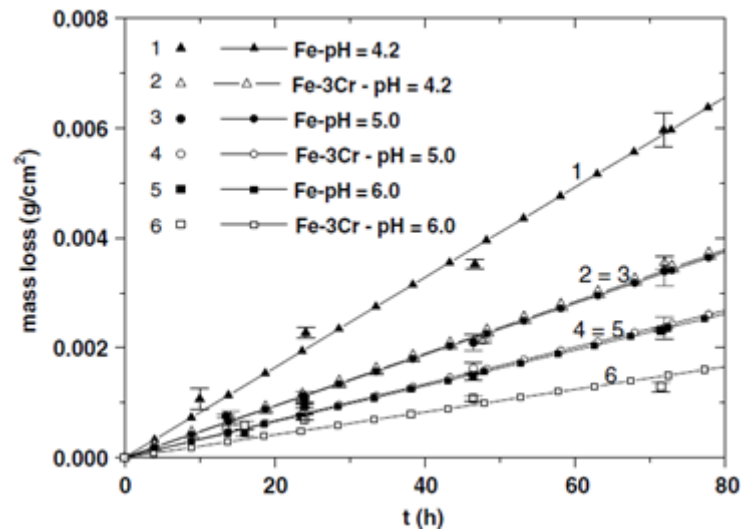


Abbildung 18: Reines Eisen und mit 3 % Chromgehalt im Vergleich zu pH-Wert und Massenverlust (CO_2 gesättigt, 116 g/l NaCl) [30]

Der Einfluss der Temperatur kann von den einzelnen Legierungselementen nicht verhindert sondern nur beeinflusst werden. Vergleicht man die C-Stähle in Abbildung 19, welche alle bis auf den Stahl L80 mit 3 % Chrom legiert sind, so ist erkennbar, dass das Zulegieren von Kupfer eine Reduktion des Korrosionsangriffs bewirkt. Molybdän hingegen wirkt gegenteilig und erhöht den Materialverlust sogar leicht. Die Zusammensetzungen der in Abbildung 19 dargestellten Werkstoffe sind in Tabelle 2 aufgelistet [27].

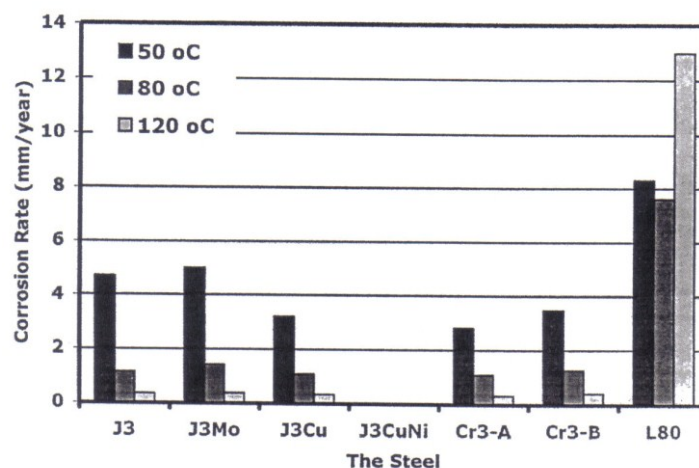


Abbildung 19: Mikrolegierte Stähle im Vergleich zur Abtragsrate bei unterschiedlichen Temperaturen in einer CO_2 Pufferlösung mit 10 % NaCl [27]

Tabelle 2: Zusammensetzungen der in Abbildung 19 gegenübergestellten Stähle [27]

Stahl	C [%]	Mn [%]	Si [%]	S [%]	P [%]	Al [%]	V [%]	N [%]
J3	0,072	0,52	0,31	< 0,005	< 0,005	0,038	0,44	0,011
J3Mo	0,072	0,52	0,31	< 0,005	< 0,005	0,034	0,43	0,010
J3Cu	0,073	0,50	0,31	< 0,005	< 0,001	0,039	0,46	0,011
J3CuNi	0,075	0,50	0,30	< 0,005	< 0,001	0,035	0,45	0,009
Cr3-A	0,080	0,47	0,28	0,001	0,014		0,52	
Cr3-B	0,080	0,47	0,32	0,001	0,013	0,021	0,50	
L80	0,270	1,36	0,29	0,004	0,013			
Stahl	Mo [%]	Cr [%]	Cu [%]	Ni [%]	Nb [%]	Ti [%]	Ca [%]	
J3	< 0,005	2,81						
J3Mo	0,23	2,82						
J3Cu	< 0,02	2,81	0,500					
J3CuNi		2,82	0,500	0,350				
Cr3-A	0,29	3,30	0,220		0,001	0,028		
Cr3-B	0,25	3,10	0,248	0,043	0,001		0,0012	
L80			0,120		0,001	0,021		

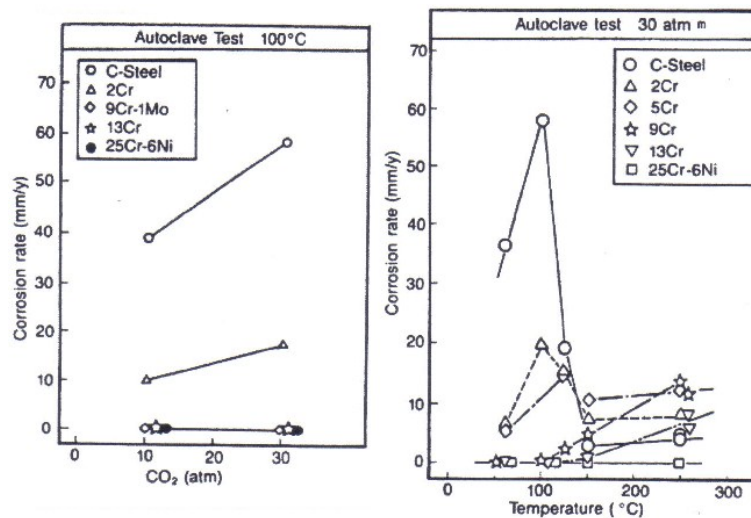


Abbildung 20: Einfluss des CO₂ Partialdrucks und der Temperatur auf die Korrosionsrate von Stählen mit unterschiedlichen Chromgehalten [8]

Stähle mit unterschiedlichen Chromgehalten werden unter CO₂ Bedingungen eingesetzt (Abbildung 20) [8]. Die Abtragsrate bei unlegiertem C-Stahl steigt mit der Temperatur bis zu einem Maximum bei 100 °C an, bei weiter steigender Temperatur fällt die Abtragsrate ab und bleibt ab 150 °C konstant. Bei Stählen mit Chromgehalten von 2 bis 5 % ist das Verhalten ähnlich, die maximale Abtragsrate liegt bei ungefähr 100 °C, beträgt aber nur ein Drittel von der bei unlegiertem C-Stahl. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung ist wieder eine konstante Abtragsrate zu erkennen, welche höher liegt als bei unlegiertem C-Stahl. Bei Chromgehalten von 9 bis 13 % im Stahl verhält sich die Abtragsrate bis zu einer Temperatur von 150 °C konstant, danach steigt diese rapide an. Beim Duplexstahl 25Cr-6Ni bleibt die Abtragsrate mit steigender Temperatur konstant.

Werkstoffe mit 13 % Cr zeigen bei einer Versuchstemperatur von 40 °C in einer 1 % NaCl Lösung mit einem CO₂ Partialdruck von 4,14 MPa und einer Fluidgeschwindigkeit von 150 m/s keinen Materialverlust. Erst ab einer Temperatur von 70 °C ergab sich ein merklicher Gewichtsverlust. Bei einem NaCl Anteil von 30 % und einer Temperatur von 100 °C sinkt der Materialabtrag wieder. Der Kohlenstoffstahl C90, welcher ähnliche Festigkeitseigenschaften aufweist, wurde bei denselben Bedingungen getestet. Bei einer Temperatur von 65 °C und einem NaCl Gehalt von 1 % war der Materialverlust fast 100-mal so groß als bei dem Werkstoff mit 13 % Cr. Bei 100 °C und 30 % NaCl war der Faktor noch deutlich höher [31].

Ein Chromgehalt von zumindest 9 % führt zu verbessertem Korrosionsverhalten in CO₂ haltigen Medien [8]. Mittel- und hochlegierte Chromstähle sind korrosionsbeständiger als niedriglegierte Chrom- oder Manganstähle. Das Legieren von Stählen in geringen Mengen an Mangan ist effektiver für die Korrosionsresistenz als mit geringen Mengen an Chrom (Abbildung 21) [25, 32].

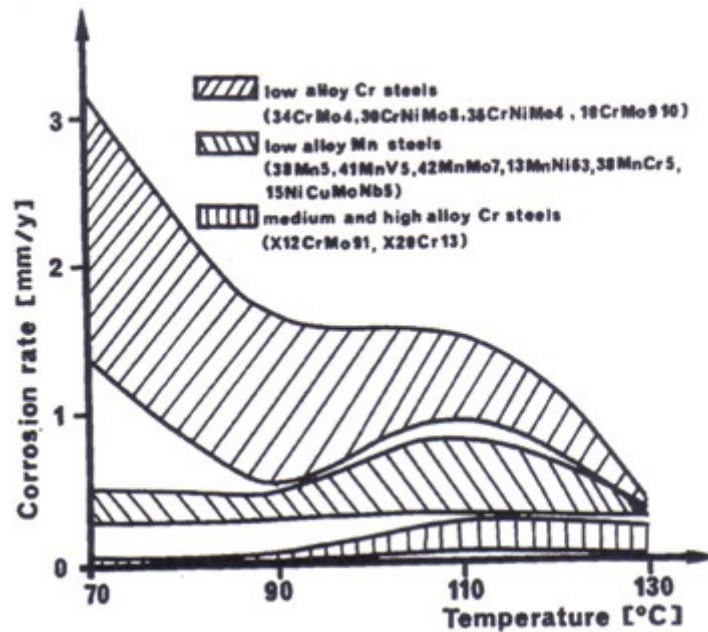


Abbildung 21: Korrosionsverhalten unterschiedlicher Stähle bei einer Versuchsdauer von 7 Tagen ($v = 4 \text{ m/s}$, O_2 freie Lösung mit einer Chloridkonzentration von 100 g/l) [32]

Die Elemente Phosphor und Schwefel erhöhen die Abtragsrate schon in geringen Mengen (Abbildung 22) [14]. Mangansulfideinschlüsse und andere Inhomogenitäten im Gefüge können ebenfalls zu einer erhöhten Abtragsrate führen [28].

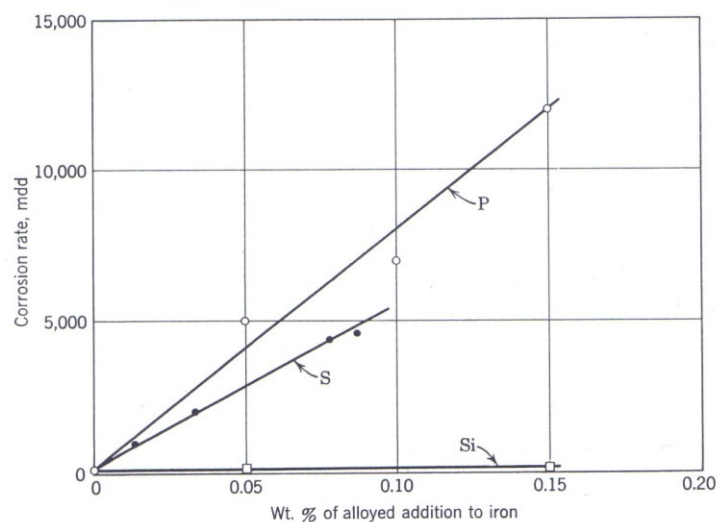


Abbildung 22: Einfluss von Phosphor, Schwefel und Silizium auf die Abtragsrate von geglühtem Eisen ($c = 0,1 \text{ HCl}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) [14]

2.2.3.2 Einfluss der Wärmebehandlung

Vorwiegend werden zwei unterschiedliche Wärmebehandlungen, Normalisieren und Vergüten, zum Einstellen des Gefüges und der mechanischen Eigenschaften von C-Stählen im Ölfeld durchgeführt. Durch Normalisieren erhält man bei Kohlenstoffstählen ein ferritisch perlitisches Gefüge, durch Vergüten einen angelassenen Martensit. Die mechanischen Eigenschaften wie Härte, Festigkeit und Zähigkeit sind unterschiedlich, der normalisierte Stahl ist duktiler und der vergütete Stahl ist härter. Dies hat einen sehr großen Einfluss auf die Abtragsrate [3].

Duktile Stähle weisen mit Ausnahme von angelassenen martensitischen Stählen das beste Erosionsverhalten auf. Weiters sind ferritische Stähle mit kugeligen Karbiden besser für den erosiven Einsatz geeignet als perlitische Stähle mit Zementitlamellen [42]. Das unterschiedliche Verhalten von angelassenem und normalisiertem C-Stahl bezüglich der Abtragsrate ist auf den galvanischen Effekt zurück zu führen. Der Zementit im Perlit, welcher auch im Bainit als körniges Karbid ausgeschieden wird, hat eine kathodische Wirkung. Je gröber und größer diese Zementitlamellen ausgebildet sind, desto schneller erfolgt der Abtrag, da der unedlere Ferrit angegriffen wird. Das zurückbleibende leitende Zementitskelett baut sich in die Sideritschicht ein und erhöht dadurch die Abtragsrate. Beim Martensit hingegen bildet sich eine nichtleitende Sideritschicht mit einigen verteilten kugeligen Karbiden aus, welche mit zunehmender Schichtdicke eine sehr hohe Schutzwirkung aufweist. Martensitischer beziehungsweise rein ferritischer C-Stahl verhält sich besser als ferritisch perlitischer Stahl. Für rein erosiven Angriff kann mit einer geeigneten Wärmebehandlung der Gefügestand verbessert werden durch Überführen von zum Beispiel Martensit in bainitisches oder bainitisch ferritisches Gefüge [3].

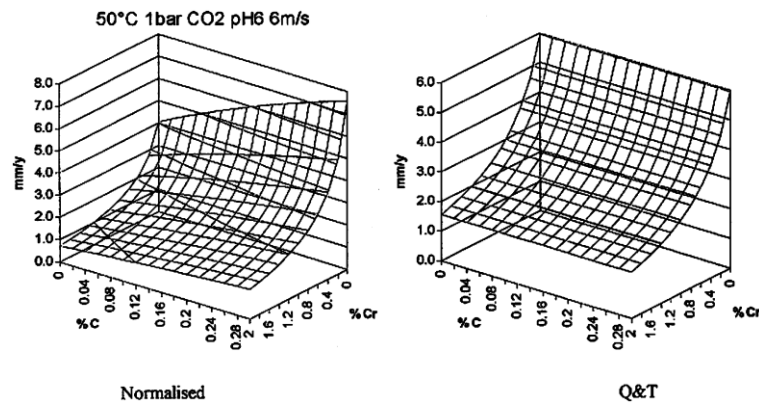


Abbildung 23: Berechneter Effekt der Zusammensetzung auf das CO_2 Korrosionsverhalten ($T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$, $p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ bar}$, $v = 6 \text{ m/s}$) [33]

Beim normalisierten C-Stahl nimmt die Abtragsrate mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt geringfügig zu und mit zunehmendem Chromgehalt ab. Vergüteter Kohlenstoffstahl zeigt bei zunehmendem Kohlenstoffgehalt keine Veränderung im Abtrag, der Einfluss des legierten Chroms ist gleich dem des normalisierten Stahls (Abbildung 23) [33].

Niedriglegierte Stähle mit Vergütungsgefüge sind anfälliger auf Lokalkorrosion als gewalzte ferritisch perlitische Stähle, auf Grund der kugeligen Karbide in der Deckschicht [11]. Laut Literatur ist zum Beispiel der Stahl 38Mn5 API C75/2 (kugeliger Perlit) im vergüteten Zustand (quenched & tempered) stark anfällig für Loch- und Erosionskorrosion, im gewalzten Zustand 38Mn5 API J55 (lamellare Zementitstruktur im Ferrit) wurde das nur im geringen Maße beobachtet (API = American Petroleum Institute) [2].

Beim C-Stahl J55 können durch unterschiedliche Wärmebehandlungen unterschiedliche mechanische Eigenschaften eingestellt werden. Dies führt aber zu einem unterschiedlichen Verhalten gegenüber korrosivem Angriff (Abbildung 24). Die normalisierte Probe weist eine zerklüftete Deckschicht auf, im Gegensatz dazu zeigt die vergütete Probe eine dichte Sideritschicht mit nur kleinen lokalen Defekten [33].

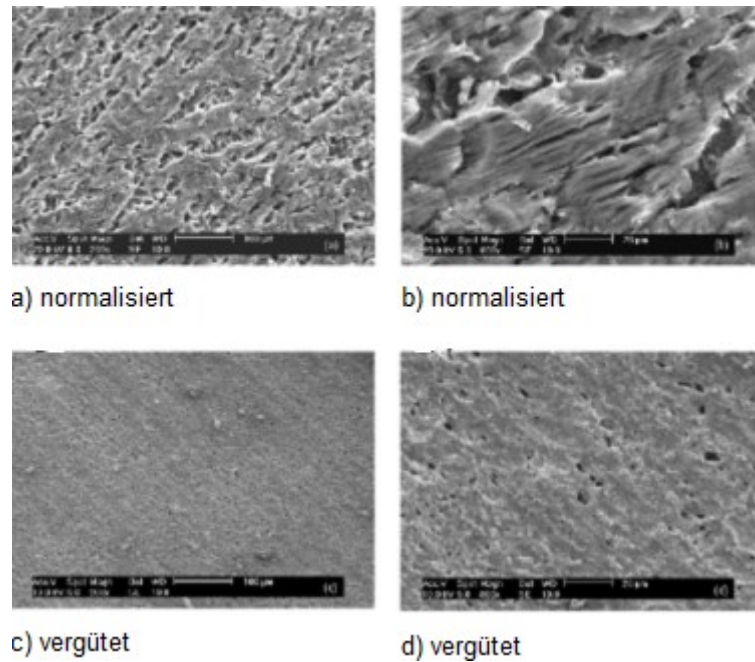


Abbildung 24: Oberflächenmorphologie des C-Stahls J55 nach korrosivem Angriff für unterschiedliche Wärmebehandlungszustände (CO_2 , $t = 144 \text{ h}$, 5 Gew.-% NaCl, $\text{pH} = 6$, $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$) [33]

In Abbildung 25 ist die Abhängigkeit der Erosionsrate von der Härte dargestellt. Mit zunehmender Härte eines angelassenen Kohlenstoffstahls sinkt die Erosionsrate [34].

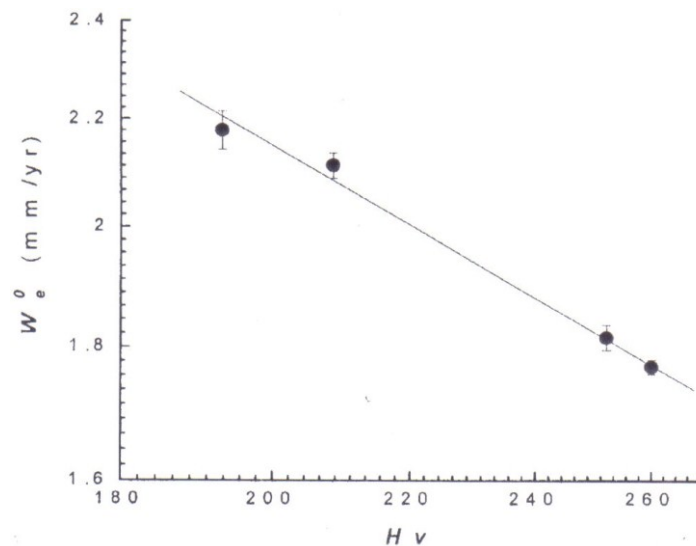


Abbildung 25: Abhängigkeit der Erosionsrate von der Härte ($0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, $v = 9000 \text{ U/min}$) [34]

Die erosive Abtragsrate ist stark von den mechanischen Eigenschaften abhängig, in Tabelle 3 wird der Unterschied im Abtrag bei unterschiedlichen Kohlenstoffstählen bei den Versuchsbedingungen: $p_{\text{CO}_2} = 15 \text{ bar}$, 60° Auftreffwinkel, 110 ml/h Flüssigkeitszugabe, 27 g/l NaCl , $T = 80^\circ \text{C}$, $t = 72 \text{ h}$, $0,9 \text{ g Sand/l Flüssigkeitslösung}$, $V_{\text{Flüssigkeitströpfchen, } \varnothing 100 \mu\text{m}} = 59 \text{ m/s}$, $v_{\text{gas}} = 19 \text{ m/s}$, gezeigt. Bei den höher legierten Metallen wurde bei den gegebenen Versuchsbedingungen kein Abtrag festgestellt [3].

Tabelle 3: Einfluss der mechanischen Eigenschaften auf die Abtragsrate unterschiedlicher Metalle [3]

Werkstofftyp	Werkstoff - Bez.	Streckgrenze [N/mm ²]	Zugfestigkeit [N/mm ²]	Abtragsrate [mm/a]
C-Stahl	J55	450	720	66
	L80	600	730	45
	C95	690	810	44
13 % Cr-Stahl	X20Cr13	620	770	< 0,1
Duplex	X2CrNiMoN	900	990	< 0,1
Superaustenit	X1NiCrMoCuN	429	808	< 0,1
	31-27-4	940	1000	< 0,1
Ni - Basis - Legierung	Hastelloy C276	-	640	< 0,1

Die mechanischen Eigenschaften der Eisenkarbonatschicht sind ebenfalls von großer Bedeutung beim Erosionskorrosionsverhalten eines Werkstoffs. Die Zugfestigkeit einer Sideritschicht liegt im Bereich von 10 MPa , bei einer hydrodynamischen Wand Schubspannung von 20 Pa besteht kein Einfluss auf die Schutzwirkung der Schicht [35]. Beim Werkstoff 37Mn5 besitzt die Schicht einen Elastizitätsmodul von 125 GPa und eine Vickershärte zwischen 220 und 650 [36].

Bei dem Werkstoff X65, einem Kohlenstoffstahl mit einer Härte von $3,99 \pm 0,66 \text{ GPa}$, bildet sich nach einer Versuchsdauer von 5 Stunden bei einer Temperatur von 80°C in einem Medium mit $1\% \text{ NaCl}$ und einem pH-Wert von $7 \pm 0,1$ eine FeCO_3 Schicht von $2,26 \mu\text{m}$ Dicke und einer Härte von $1,11 \pm 0,45 \text{ GPa}$ aus. Die Härten wurden über Nanoindentierung ermittelt [37]. Daher sind die Absolutwerte aufgrund des Größeneffets ungültig.

Vom Gefüge des Grundwerkstoffes ist in weiterer Folge die Dicke und Haftfestigkeit der Sideritschicht abhängig. Haffester sind jene Schichten die sich auf ferritisch perlitischen Stählen bilden, sie sind dichter und dicker als jene auf vergüteten Stählen (martensitische und bainitische Gefüge) [3, 9, 25, 38, 39].

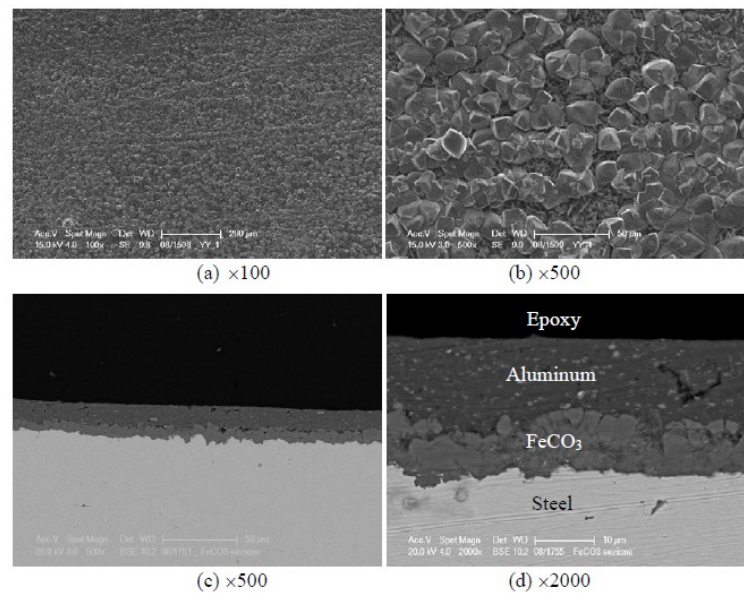
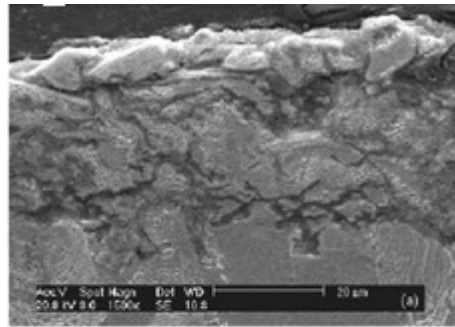
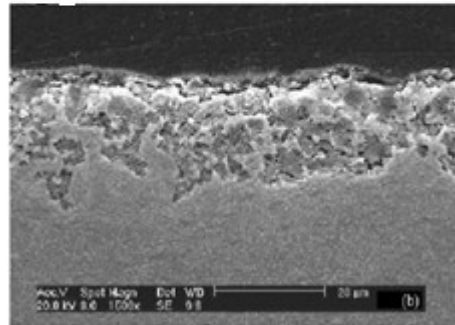


Abbildung 26: Rasterelektronenmikroskopische Bilder von der Oberfläche (a, b) und vom Querschnitt (c, d) einer FeCO_3 Schicht eines X52 ($p_{\text{CO}_2} = 0,5$ bar, 1 Gew.-% NaCl, $T = 80$ °C, $t = 24$ h, $\text{pH} = 6,6$) [35]

Der Aufbau und die Oberflächenstruktur einer FeCO_3 Schicht sind in Abbildung 26 dargestellt. In Abbildung 27 ist eine Sideritschicht bei unterschiedlichen Wärmebehandlungen des C-Stahls J55 in einer CO_2 gesättigten NaCl Lösung gezeigt. Zu erkennen ist, dass sich die Schicht auf einem vergüteten Grundgefüge dünner und nicht so kompakt, als auf einem normalisierten Gefüge, ausbildet.



a) normalisiert



b) vergütet

Abbildung 27: Querschliffe von Korrosionsschichten des C-Stahls J55 nach korrosivem Angriff für unterschiedliche Wärmebehandlungszustände (CO_2 , $t = 144 \text{ h}$, 5 Gew.-% NaCl, $\text{pH} = 6$, $T = 40 \text{ °C}$) [33]

Ein Beispiel aus der Literatur zeigt in der Abbildung 28 einen Vergleich der Sideritschichtbildung des Werkstoffes X70 bei verschiedenen Versuchstemperaturen und pH-Werten. Beim pH-Wert 6,5 und einer Temperatur von 65 °C beträgt die Schichtdicke $23 \text{ }\mu\text{m}$. Die Schichtdicke steigt bei 75 °C auf $32 \text{ }\mu\text{m}$ und auf $39 \text{ }\mu\text{m}$ bei einer Temperatur von 85 °C [40]. Es ist zu erkennen, dass die Schicht mit steigendem pH-Wert und ab einer Temperatur von 75 °C kristalliner wird. Unter einer Temperatur von 65 °C bildet sich keine Sideritschicht aus.

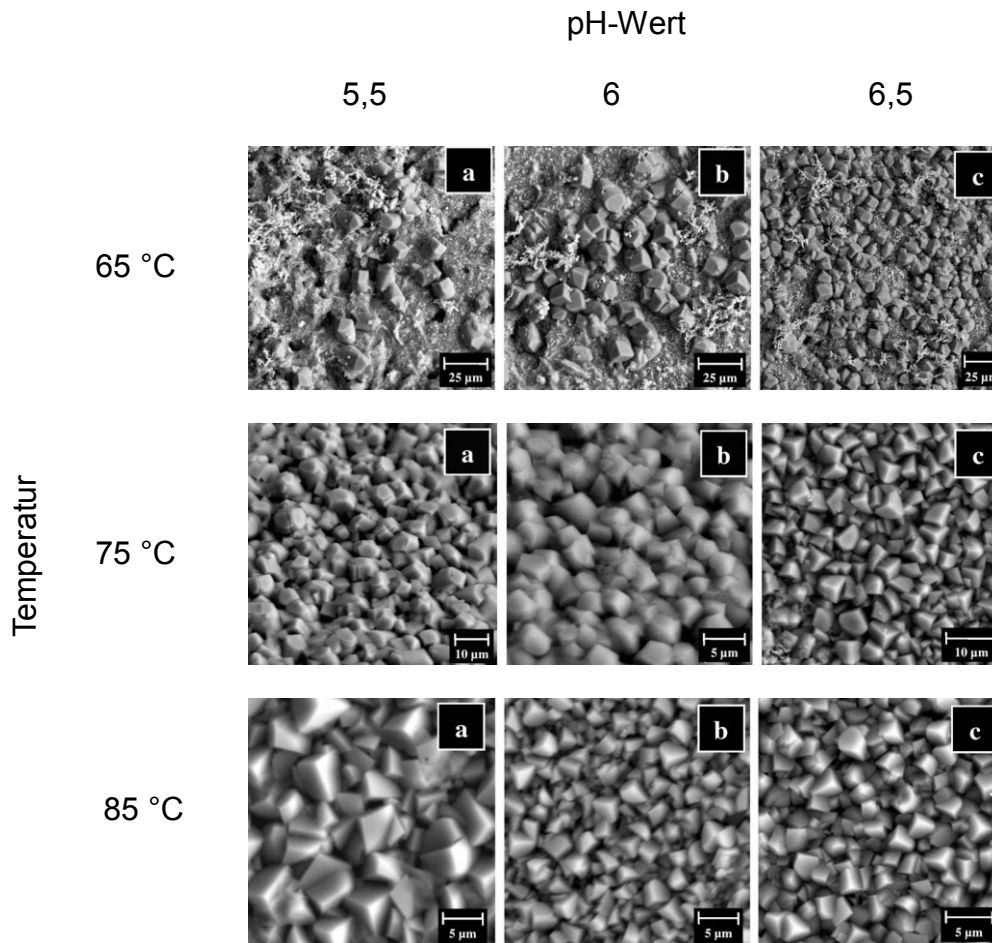


Abbildung 28: Sideritschichtbildung des X70 bei unterschiedlichen pH-Werten und Temperaturen (CO_2 , 3 Gew.-% NaCl, $t = 72 \text{ h}$) [40]

2.2.4 Einfluss von Korrosionsinhibitoren auf die Abtragsrate

Inhibitoren verhindern oder verzögern chemische Reaktionen [1]. Es gibt zwei Möglichkeiten der Inhibierung, entweder durch Zugabe von Inhibitoren oder Inhibition durch anwesende Komponenten im Rohöl (Aromate, Harze, Asphaltene, Stickstoff-, Schwefelverbindungen) [5]. Die beigemengten Inhibitoren sind meistens organische, langkettige Verbindungen welchen als Basis Stickstoff (z.B. Amine, Amide, Imide oder Imidazoline) oder Phosphor (z.B. Organophosphate) dient. Die Verbindungen sind entweder polare oder ionische Salze mit Ladung auf Stickstoff, Sauerstoff oder Phosphor. Sie sind sehr oberflächenaktiv, das heißt ein Metall welches in einer wässrigen Lösung eine negativ geladene Oberfläche hat, adsorbiert sofort den Inhibitor (Abbildung 29). Dieser Prozess läuft schnell und reversibel ab [13].

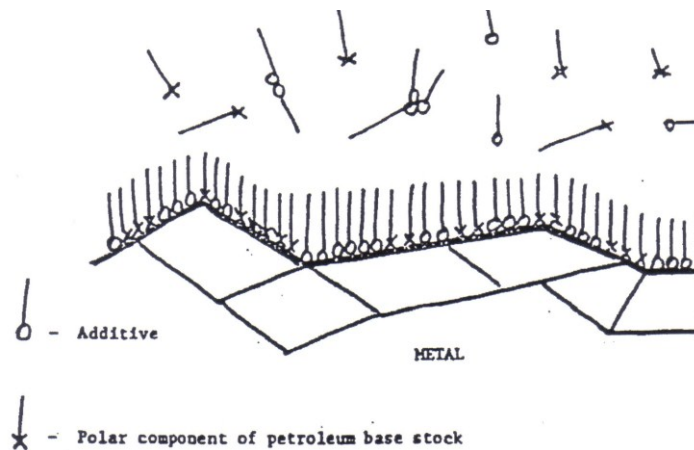


Abbildung 29: Schematische Darstellung der Adsorption eines Inhibitors auf einer Metalloberfläche [8]

Der Adsorptionsprozess kann durch Physisorption (Adsorption über physikalische Kräfte) und durch Chemisorption (Adsorption über chemische Bindung) stattfinden. Bei der Physisorption findet ein Ladungstransfer zwischen dem Inhibitor und der Metalloberfläche statt, es kommt zu einer schwachen Bindung. Bei der Chemisorption findet eine chemische Veränderung des Inhibitors und der Metalloberfläche über starke Bindungskräfte statt. Daraus resultiert ein stabiler Inhibitorfilm, welcher sich auf der Metalloberfläche bildet [13].

Inhibiert wird nicht nur die Metalloberfläche, sondern auch die Deckschicht. Die Morphologie, Porosität und Kristallinität der Deckschicht wird durch die adsorbierten Moleküle beeinflusst. Die Anwesenheit der Korrosionsinhibitoren senkt die inneren Spannungen in der Schicht, erhöht aber die kritischen Dehnungen, welche für Risse und Abplatzungen verantwortlich sind. In Verbindung mit Inhibitoren kann man aber auch eine Reduzierung der Wandschubspannungen zwischen Rohrwand und Strömungsmedium beobachten. Lokale Strömungsintensitäten hervorgerufen von Oberflächenunebenheiten wie Gruben, Nuten oder Schweißnähten werden ebenfalls reduziert [13].

Ein Inhibitor entfaltet nur seine volle Wirkung, wenn er feinverteilt auf der gesamten Oberfläche anhaftet und es damit sichergestellt wird, dass die gesamte Grenzfläche zwischen Metall und korrosivem Medium geschützt wird [13]. Die molekulare Struktur der einzelnen Komponenten des Inhibitors spielt eine große Rolle bei dessen Wirkung [38].

Einteilung der Inhibitoren nach der Funktionalität [41]:

- Anodische / Kathodische
- Organische / Anorganische
- Abscheidende / Flüchtige

Anodische und Kathodische Inhibitoren:

Anodische Inhibitoren sind passivierende Inhibitoren, welche durch eine große anodische Verschiebung des Korrosionspotentials die Metalloberfläche passivieren. Es gibt zwei Arten von anodischen Inhibitoren:

- Oxidierende Anionen wie Sulfonate, Chromat, Nitrit und Nitrat, welche Stahl in Abwesenheit von Sauerstoff passivieren können,
- Nicht oxidierende Ionen wie Phosphat, Wolframat und Molybdat, die eine Anwesenheit von Sauerstoff zum Passivieren von Stahl erfordern.

Anodische, passivierende Inhibitoren können zu Lochkorrosion führen und den Angriff beschleunigen, wenn die benötigte Konzentration unterschritten wird [41].

Kathodische Inhibitoren verlangsamen entweder die kathodische Reaktion oder es kommt zu einem selektiven Niederschlag im kathodischen Bereich. Bei kathodischen Inhibitoren erfolgt die Hemmung durch drei verschiedene Mechanismen:

- Kathodische Gifte (z.B. Arsenate)
- Kathodische filmbildende Inhibitoren (z.B. Amine)
- Sauerstoffaufnehmer (z.B. Sulfite)

Von einigen kathodischen Inhibitoren, wie z.B. Verbindungen von Arsen und Antimon, ist auf Grund der Rekombination und Entladung von Wasserstoff die Einsatzfähigkeit beschränkt. Andere Arten dieser Inhibitoren bilden hingegen mit Ionen wie Kalzium, Zink oder Magnesium eine oxydische Schutzschicht auf dem Metall. Filmbildende Inhibitoren sind meist organische Verbindungen, sie können sich anodisch oder kathodisch Verhalten. Sauerstoffaufnehmer helfen die Korrosion durch die Verhinderung der kathodischen Depolarisation mit Sauerstoff zu unterbinden. Der am häufigsten verwendete Sauerstoffaufnehmer bei Umgebungstemperatur ist Natriumsulfit (Na_2SO_3) [41].

Bei einem anodischen Inhibitor (passivierenden Inhibitor) wird das Ruhepotential edler, bei einem kathodischen unedler, siehe Abbildung 30 [1].

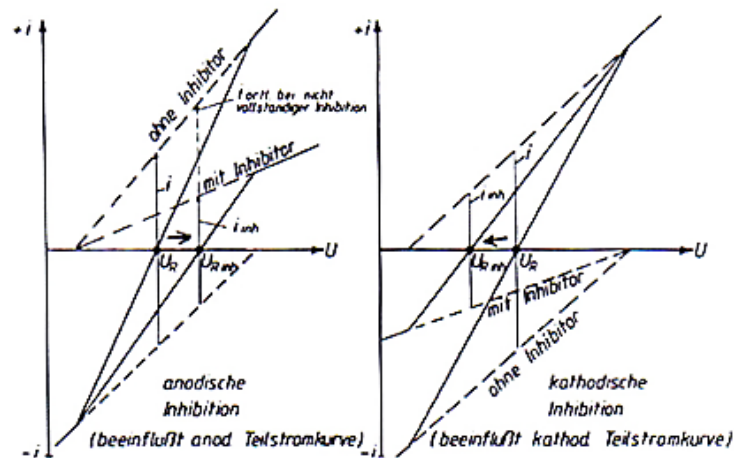


Abbildung 30: Strom - Spannungsverläufe für anodischen und kathodischen Inhibitor [1]

Organische und Anorganische Inhibitoren:

Anodische und kathodische Effekte werden manchmal in Gegenwart von organischen Inhibitoren beobachtet. Ein organischer Inhibitor wirkt auf der gesamten Oberfläche eines Metalls, wenn er in ausreichender Konzentration vorhanden ist. In der Erdölindustrie werden meist organische Inhibitoren verwendet. Durch Adsorption bewirken diese „Filming Inhibitors“ eine Hydrophobierung auf der Metalloberfläche [2, 41].

Die Wirksamkeit dieser Inhibitoren hängt von der chemischen Zusammensetzung, ihrer molekularen Struktur und ihre Affinitäten zur Metalloberfläche ab. Da Filmbildung ein Adsorptionsverfahren ist, sind Temperatur und Druck im System wichtige Faktoren.

Organische Inhibitoren werden nach der Ionenladung des Inhibitors und der Ladung auf der Oberfläche adsorbiert. Die Ladung der Metalloberfläche entscheidet ob kationische Inhibitoren wie Amine, oder anionische Inhibitoren wie Sulfonate, bevorzugt adsorbiert werden [41].

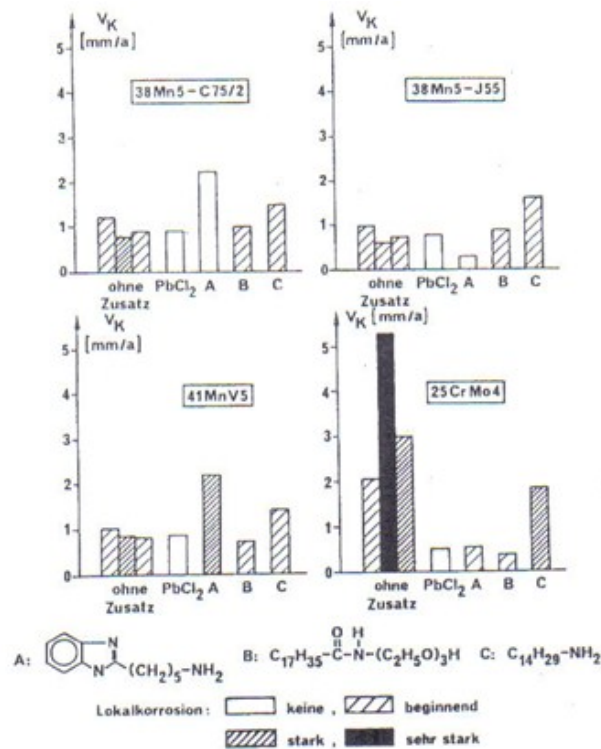


Abbildung 31: Süßgaskorrosionsverhalten unter Einfluss organischer Zusätze (Salzlösung $c = 100 \text{ g/l Cl}^-$, $T = 100 \text{ °C}$, $p_{\text{CO}_2} = 6 \text{ bar}$, $v = 6,2 \text{ m/s}$, $c = 10^{-2} \text{ mol/l}$) [2]

Inhibitoren: A: 2(5'-Aminopentyl)benzimidazol
 B: Benzimidazolderivat
 C: Tetradecylamin

Der Einfluss unterschiedlicher organischer Zusätze auf das Korrosionsverhalten des Kohlenstoffstahls 38Mn5 bei zwei unterschiedlichen Vergütungsstufen und bei zwei unterschiedlich legierten Stählen bei Süßgaskorrosion ist in Abbildung 31 dargestellt.

Das Verhalten zweier Inhibitoren wird in Abbildung 32 sehr deutlich dargestellt. Cocoalkyl-dimethyl-benzyl Ammoniumchlorid (QUAT) und Natriumthiosulfat (THIO) kamen einzeln und in Kombination zum Einsatz. Die verwendeten Materialien (Tabelle 4), wurden 6 Tage lang in einem Medium korrodiert, bevor der bzw. die Inhibitoren zugegeben wurden. Die beiden ferritisch perlitischen Stähle sind in der Zusammensetzung fast ident. Der Kupfer- und der Kohlenstoffgehalt wirken sich auf die unterschiedliche Inhibitoreffizienz aus. Weiters ist ersichtlich, dass sich ferritisches Eisen effektiv gut inhibieren lässt [42].

Tabelle 4: Zusammensetzung der Stähle die in Abbildung 32 verwendet wurden [42]

Stahl	C [%]	Si [%]	Mn [%]	S [%]	P [%]	Cu [%]	Cr [%]	Ni [%]	V [%]	Mo [%]	Al [%]	Sn [%]	Nb [%]
I	0,13	0,38	1,29	0,008	0,015	0,34	0,07	0,09	0,035	0,01	0,050	0,015	
L	0,08	0,25	1,54	0,001	0,019	0,02	0,04	0,03	0,045	0,01	0,038	0,001	0,043

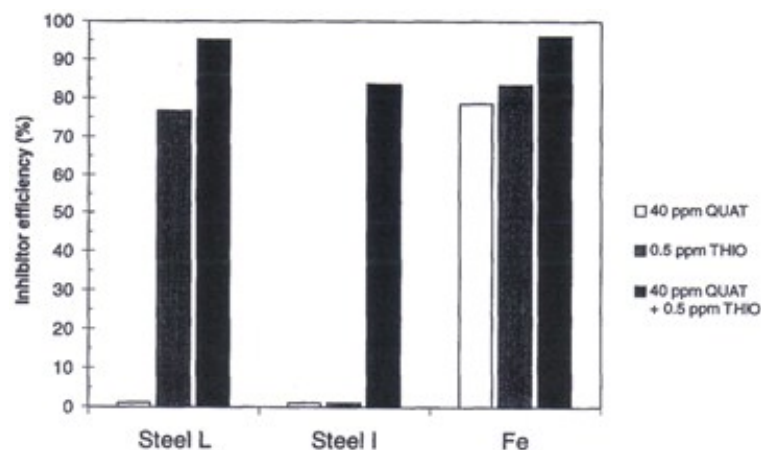


Abbildung 32: Inhibitoreffizienz durch Zugabe von Inhibitoren ($t = 75$ h, $T = 25$ °C, $\text{pH} = 5,1$, $p_{\text{CO}_2} = 1$ bar, $c = 3$ Gew.-% NaCl) [42]
 Inhibitoren: QUAT: Cocoalkyl-dimethyl-benzyl Ammoniumchlorid
 THIO: Natriumthiosulfat

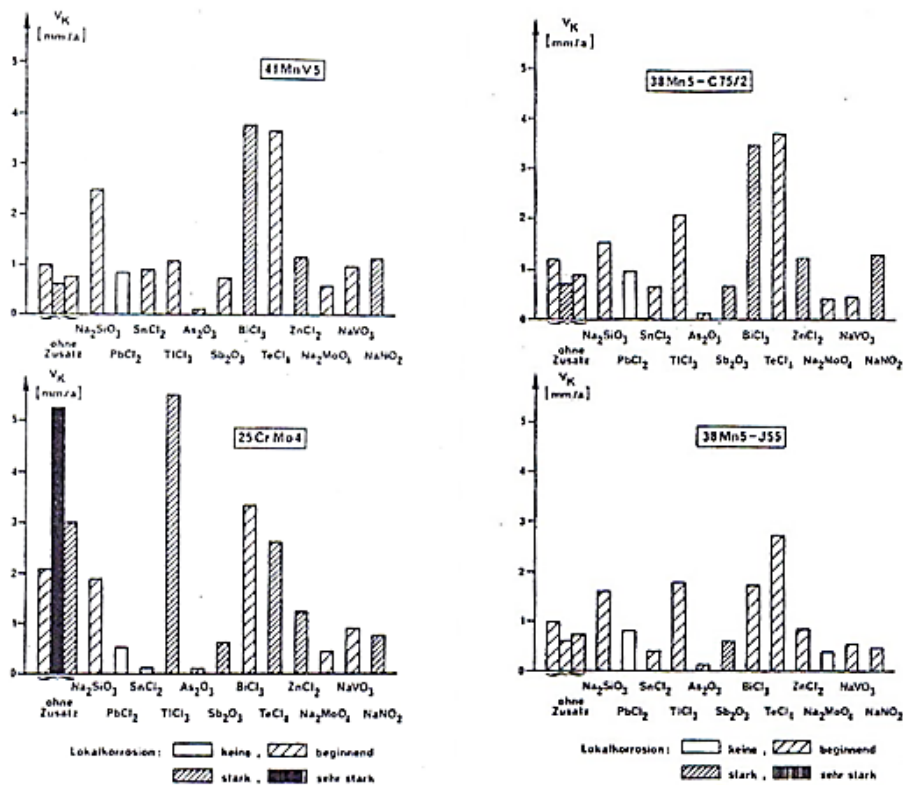


Abbildung 33: Süßgaskorrosionsverhalten unter Einfluss anorganischer Zusätze (Salzlösung $c = 100 \text{ g/l Cl}^-$, $T = 100 \text{ °C}$, $p_{\text{CO}_2} = 6 \text{ bar}$, $v = 6,2 \text{ m/s}$, $c = 10^{-2} \text{ mol/l}$) [2]

In neutralen Elektrolyten werden meist anorganische Verbindungen oder deren Gemische verwendet, wie Chromate, Wolframate, Molybdate, Vanadate, Nitrate, Silicate, Borate oder Phosphate [43]. Anorganische Zusätze wurden auch an niedrig legierten Stählen unter den gegebenen Bedingungen getestet, siehe Abbildung 33. Es wurde die Abtragsrate ohne und mit Inhibitor ermittelt und gegenüber gestellt. Die Wirkung der Inhibitoren kann in vier Gruppen unterteilt werden. BiCl₃, TeCl₄, TiCl₃ und ZnCl₂ stimulieren die Lokalkorrosion, Sb₂O₃ und NaNO₂ haben praktisch keinen Einfluss auf die Abtragsrate. NaVO₃, NaMoO₄ und AsO₃ senken die Korrosionsraten. PbCl₂ hat zwar keinen Einfluss auf die Abtragsrate, führt aber zu einer vollständigen Unterdrückung der Loch- und Erosionskorrosion [2]. Blei kann auch in natürlicher Form im Fördermedium vorhanden sein. Durch Bleizementation kann lokale Süßgaskorrosion vermindert werden [44].

Abscheidende und Flüchtige Inhibitoren:

Abscheidende Inhibitoren sind filmbildende Verbindungen. Sie blockieren indirekt sowohl die anodische und als auch die kathodische Seite. Abscheidende Inhibitoren erzeugen Niederschläge auf der Oberfläche des Metalls, wodurch eine schützende Deckschicht entsteht. Hartes Wasser mit hohem Gehalt an Calcium und Magnesium ist weniger korrosiv als weiches Wasser auf Grund der Neigung der Salze sich im harten Wasser auszuscheiden und auf der Oberfläche des Metalls anzuhaften und einen Schutzfilm zu bilden.

Die häufigsten Inhibitoren dieser Kategorie sind Silikate und Phosphate. In belüfteten Warmwassersystemen, schützt Natriumsilikat Stahl, Kupfer und Messing. Allerdings ist der Schutz nicht immer zuverlässig und hängt stark von pH-Wert und Sättigungsindex ab. Dies wiederum ist von der Wasserzusammensetzung und der Temperatur abhängig. Phosphate benötigen auch Sauerstoff für eine effektive Hemmung. Silikate und Phosphate leisten nicht den Grad des Schutzes wie Chromate und Nitrite. Jedoch sind sie sehr nützlich in Situationen, in denen nicht toxische Additive benötigt werden.

Volatile Corrosion Inhibitors (VCI), auch genannt Vapour-Phasen-Inhibitoren (VPI), sind Verbindungen welche in einer geschlossenen Umgebung auf die Metalloberfläche durch Verflüchtigung aus einer Quelle gebracht werden. Flüchtige basische Verbindungen, wie Morpholin oder Hydrazin werden z.B. über Dampf transportiert um Korrosion in Kondensatorrohren zu verhindern. Flüchtige Stoffe wie Salze von Dicyclohexylamin, Cyclohexylamin und Hexamethylenamin werden in geschlossenen Räumen wie z.B. Containern eingesetzt.

Bei Kontakt mit der Metalloberfläche, kondensiert der Dampf dieser Salze und hydrolysiert zu schützenden Ionen. Es ist wünschenswert, dass die Hemmung schnell und gleichzeitig nachhaltig für längere Zeit ist. Beide Eigenschaften sind abhängig von der Flüchtigkeit dieser Verbindungen. Eine schnelle Reaktion braucht eine hohe Verflüchtigungsrate, während für dauerhaften Schutz eine geringe Verflüchtigungsrate erforderlich ist [41].

Die Wirkung eines Inhibitors kann auf zwei Arten beurteilt werden. Das sind erstens die Inhibitoreffizienz (3) und zweitens die Inhibitorschutzleistung. Die Inhibitoreffizienz ist definiert über die relative Korrosionsrate mit und ohne Inhibitor [13].

$$\text{Inhibitoreffizienz} = \frac{CR_0 - CR_{\text{inh}}}{CR_0} \times 100 \quad (3)$$

CR_0 Korrosionsrate in Abwesenheit des Inhibitors

CR_{inh} Korrosionsrate in Anwesenheit des Inhibitors

Die Inhibitoreffizienz ist eine Funktion der Inhibitorkonzentration und liegt über 90 % für sehr effektive Inhibitoren. Beeinflusst wird sie ebenfalls durch den Dispersionsmechanismus im Medium und wie der Inhibitor zwischen den unterschiedlichen Phasen partitioniert. Es ist zu unterscheiden ob das korrosive Medium reines Wasser oder eine Öl/Wassermixtur ist [13]. Die Partitionierung eines Inhibitors zwischen Öl- und Wasserphase ist abhängig vom Partitionierungskoeffizient. Bei einem Lösungsgleichgewicht ist die Aktivität eines Inhibitors in Wasser und Öl gleich groß. Sofern sich der Aktivitätskoeffizient nicht in Abhängigkeit von der Konzentration ändert, ist das Verhältnis konstant. Daraus ergibt sich zwischen Wasser und Öl der Partitionierungskoeffizient (4).

$$K = \frac{C_w}{C_o} \quad (4)$$

K Partitionierungskoeffizient

C_w Konzentration des Inhibitors in Wasserphase C_w

C_o Konzentration des Inhibitors in Ölphase C_o

Die Inhibitorschutzwirkung als zweite Methode, wird über den Massenverlust ermittelt. Die prozentuelle Schutzwirkung wird, wie in Gleichung (5) beschrieben, berechnet [45]:

$$\% \text{Schutz} = \frac{\text{mgBlindprobengewichtsverlust} - \text{mgProbengewichtsverlust}}{\text{mgBlindprobengewichtsverlust}} \times 100 \quad (5)$$

Häufig hat sich gezeigt, dass die Korrosionsrate nicht die gleiche Sensibilität ohne Inhibitor aufweist. In solchen Fällen ist es deshalb besser zuerst die Korrosionsrate festzulegen. Dann erhält man die erforderliche Inhibitorleistung, abhängig von den

jeweiligen gegebenen Randbedingungen [13]. Öltropfen und hohe Wandschubspannungen können die Inhibitoreffizienz ebenfalls herabsetzen [46, 47].

Die Wirkung eines Inhibitors kann nur vollständig im gelösten Zustand erreicht werden. Zwei unterschiedliche Arten von Inhibitoren werden deshalb bei der Förderung von Kohlenwasserstoffen unterschieden [13]:

- Öl-lösliche, wasserdispergierbare Inhibitoren:
Sie sind in Wasser nicht löslich, um jedoch eine gute Benetzung der Rohrwand mit Inhibitor zu erreichen müssen sie kontinuierlich in der Wasserphase zugeführt werden
- Wasser-lösliche, öldispergierbare Inhibitoren:
Sie zeigen in Wasser eine homogene Verteilung, im Falle großer Strömungsgeschwindigkeiten kann es vermehrt zu einem mechanischen Abtrag kommen, auf Grund der hohen Scherspannung zwischen Rohrwand und Medium

In einer Mehrphasenströmung kann sich der Inhibitor zwischen den einzelnen Phasen aufteilen, entsprechend seinem jeweiligen Lösungsgleichgewicht. Das ist speziell für Gase wie CH_4 oder CO_2 und für organische Korrosionsinhibitoren, welche in Wasser oder Öl löslich sind, zutreffend. Ein Inhibitor kann nur von der Oberfläche adsorbiert werden, wenn diese ausreichend mit diesem benetzt ist.

Die Verringerung des Abtrags auf Grund von Inhibierung ist abhängig von vielen Faktoren. Die wichtigsten sind der Einfluss der Strömung und die Verteilung des Inhibitors im korrosiven Medium. In der Ölphase muss ein öllöslicher oder öldispergierbarer, in der Wasserphase ein wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Inhibitor verwendet werden. In der Gasphase hingegen ist Inhibierung nicht effektiv [13].

Minimum Effective Inhibitor Concentration (MEIC), ist jene Inhibitorkonzentration, welche unter speziellen Bedingungen eine angemessene Lebensdauer für den Werkstoff erwarten lässt. Aus der Literatur ist bekannt, dass die MEIC für den Werkstoff L80 rund die Hälfte der benötigten Konzentration des J55 ist [48].

Ab einer kritischen Geschwindigkeit steigt die Korrosionsrate trotz Inhibierung überproportional. Grund hierfür ist die Scherspannung welche die Wirkung des Inhibitors schwächt. Dieser Effekt kann ebenfalls auftreten, wenn die Konzentration zu gering gewählt wurde (Abbildung 34) [48]. Für diese Modellvorstellung liegen jedoch praktisch keine experimentellen Daten vor.

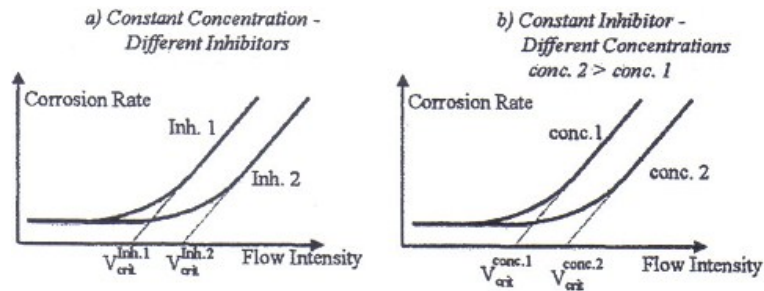


Abbildung 34: Inhibitorwirkung aufgetragen über die Geschwindigkeit [48]

Die folgenden Regeln müssen für eine erfolgreiche Inhibierung eingehalten werden [8]:

1. Verwendung des richtigen Inhibitors
2. Verwendung der richtigen Inhibitormenge
3. Kontinuierliche statt stoßweise Inhibierung
4. Richtige Positionierung der Zugabestelle
5. Korrosionsüberwachung

Für einige korrosive Systeme sind die geeigneten Inhibitoren und Inhibitorkonzentrationen in Tabelle 5 angegeben. Es sind auch Einsatzgebiete für Inhibitoren in Verbindung mit Tensiden angeführt.

Die Kombination eines Korrosionsinhibitors mit einem Tensid muss genau in Bezug auf Kompatibilität der Chemikalien und das Konzentrationsverhältnis eingestellt werden [49]. Tenside können die Eigenschaften von Korrosionsinhibitoren verbessern oder verschlechtern. Nichtionische verschlechtern, kationische verbessern meist die Schutzwirkung der Hemmstoffe. Poröse Deckschichten werden von diesen adsorbiert und dadurch positiv beeinflusst [39].

Tabelle 5: Inhibitorauswahl [50]

System	Inhibitor	Metalle	Inhibitorkonzentration
Säuren			
HCl	Ethylanilin	Fe	0,5 %
..	Mercaptobenzotriazol	..	1 %
..	Pyridin + Phenylhydrazin	..	0,5 % + 0,5 %
..	Kolophoniumamin + Ethylenoxid	..	0,2 %
Schwefel	Phenylacridin	..	0,5 %
Phosphor	Natriumjodid	..	200 ppm
Andere	Thioharnstoff	..	1 %
..	Türkischrotöl	..	0,5 - 1 %
..	Arsenoxid	..	0,5 %
..	Natriumarsenat	..	0,5 %
Wasser			
Trinken	Kalziumbikarbonat	Stahl, Gußeisen	10 ppm
..	Polyphosphat	Fe, Zn, Cu, Al	5 - 10 ppm
..	Kalziumhydroxid	Fe, Zn, Cu	10 ppm
..	Natriumsilikat	..	10 - 20 ppm
Kühlen	Kalziumbikarbonat	Stahl, Gußeisen	10 ppm
..	Natriumchromat	Fe, Zn, Cu	0,1 %
..	Natriumnitrit	Fe	0,05 %
..	Natriumphosphat basisch	..	1 %
..	Morpholin	..	0,2 %
Sieden	Natriumphosphat basisch	Fe, Zn, Cu	10 ppm
..	Polyphosphat	..	10 ppm
..	Morpholin	Fe	variabel
..	Hydrazin	..	O ₂ Aufnehmer
..	Ammoniak	..	Neutralisator
..	Octadecylamin	..	variabel
Motorkühlung	Natriumchromat	Fe, Pb, Cu, Zn	0,1 - 1 %
..	Natriumnitrit	Fe	0,1 - 1 %
..	Borax	..	1 %
Glykol / Wasser	Borax + MBT	Alle	1 % + 0,1 %
Ölfeldsolen	Natriumsilikat	Fe	0,01 %
..	Quaternaries	..	10 - 25 ppm
..	Imidazolin	..	10 - 25 ppm
Meerwasser	Natriumsilikat	Zn	10 ppm
..	Natriumnitrit	Fe	0,5 %
..	Kalziumbikarbonat	Alle	pH abhängig
..	Natriumphosphat basisch + Natriumnitrit	Fe	10 ppm + 0,5 %

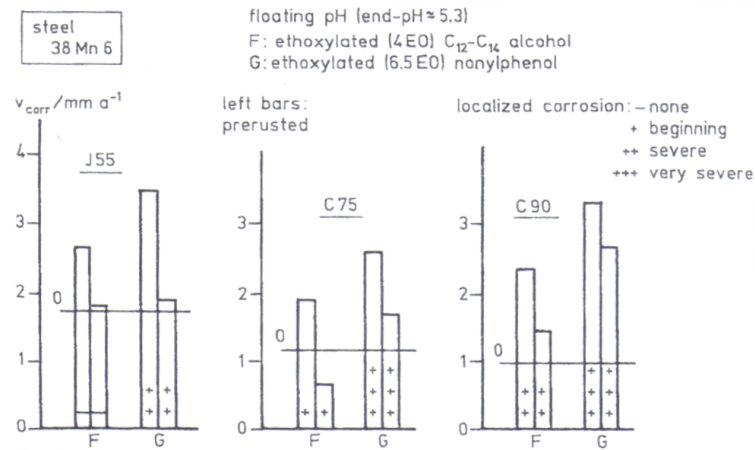


Abbildung 36: Einfluss des Gefügestands auf die Abtragsrate bei Einsatz unterschiedlicher nichtionischer Tenside ($p_{CO_2} = 0,5$ MPa, $T = 80$ °C, 1 M NaCl / 1 M CaCl₂, 1 mmol Additive, $v = 4$ m/s) [39]

Inhibitoren haben auch einen Einfluss auf die Deckschichtbildung so kann zum Beispiel 1 mmol Inhibitor die Dicke von einer Eisenkarbonatschicht um 2,5 bis 3,25 μ m reduzieren. Erhöht man die Zugabe, wird die Dicke weiter reduziert [37].

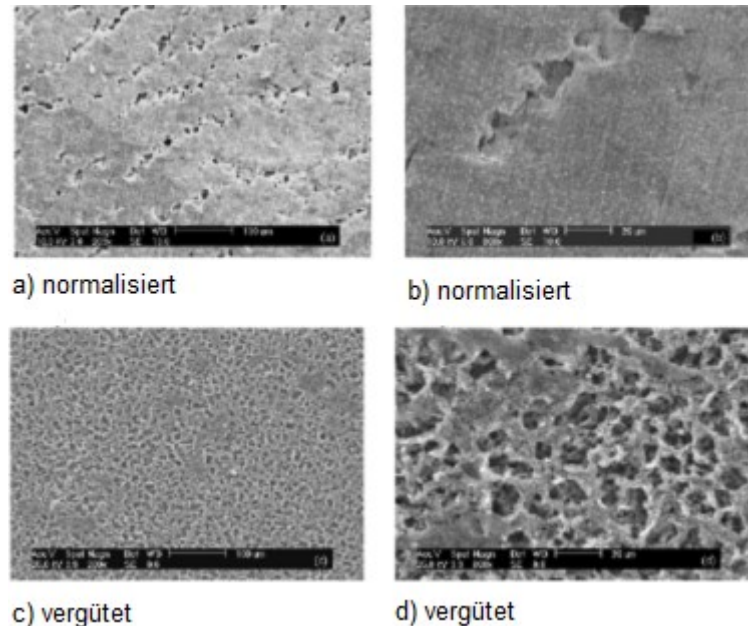
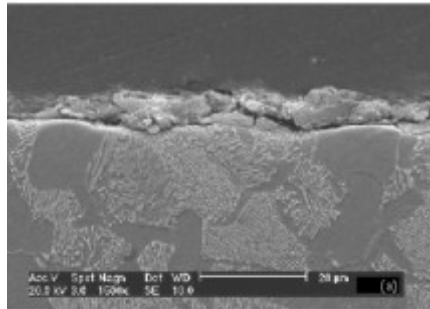
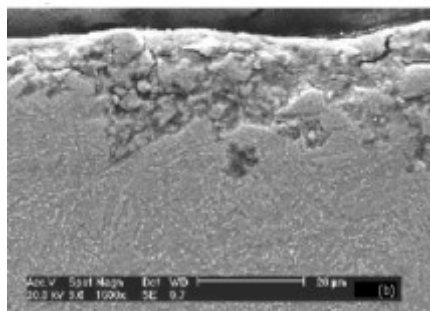


Abbildung 37: Oberfläche des C-Stahls J55 nach einem korrosiven Angriff unter Einsatz von 100 ppm des Inhibitors Benzimidazoline (CO_2 , $t = 144$ h, 5 Gew.-% NaCl, pH = 6, $T = 40$ °C) [33]

Der Wärmebehandlungszustand des Grundwerkstoffs hat einen großen Einfluss auf die Effizienz des Inhibitors. Beim Vergleich der Abtragsrate von normalisiertem und vergütetem Zustand ohne und mit Inhibitor ist ersichtlich, dass bei der nicht inhibierten Probe der vergütete Zustand eine geringere Abtragsrate aufweist. Bei inhibierten Proben, welche mit Benzimidazoline behandelt wurden, ist allerdings ein gegenteiliger Effekt zu beobachten. (Abbildung 37, Abbildung 38). Beim normalisierten Zustand wird die Abtragsrate verringert beim vergüteten tritt der gegenteilige Effekt auf [51].



a) normalisiert



b) vergütet

Abbildung 38: Querschliffe von Korrosionsschichten eines J55 unter Verwendung von 100 ppm des Inhibitors Benzimidazoline (CO_2 , $t = 144 \text{ h}$, 5 Gew.-% NaCl, $\text{pH} = 6$, $T = 40 \text{ °C}$) [33]

Die Bruchdehnungen der Sideritschicht wurden in einem Versagensdiagramm über die Dicke der Eisencarbonatschicht in Abbildung 39 aufgetragen. Die Trennung zwischen elastischer Anhaftung und sprödem Abplatzen wurde nach theoretischen Überlegungen berechnet. Die drei unterschiedlichen Gebiete zeigen drei unterschiedliche Defektintensitäten. Die Verringerung der effektiven Bruchflächenenergie erfolgt von 100 zu 50 und 20 %. Der Elastizitätsmodul wurde mit 130 GPa angenommen. MNQB ist eine Abkürzung für den Inhibitor N-(2-Methylen-Naphtyl)Quinoliumbromid, in geringsten Mengen

kann er den elektrischen Widerstand in der Schicht erhöhen. Auch ein anderer kommerzieller Inhibitor mit Carbonamid-Polyaminstruktur erhöht ebenfalls den spezifischen Widerstand der Eisenkarbonatschicht, dadurch wird die Abtragsrate gesenkt. Der hier verwendete Stahl ist ein 38Mn6 - J55 mit einem ferritisch perlitischen Gefüge [36].

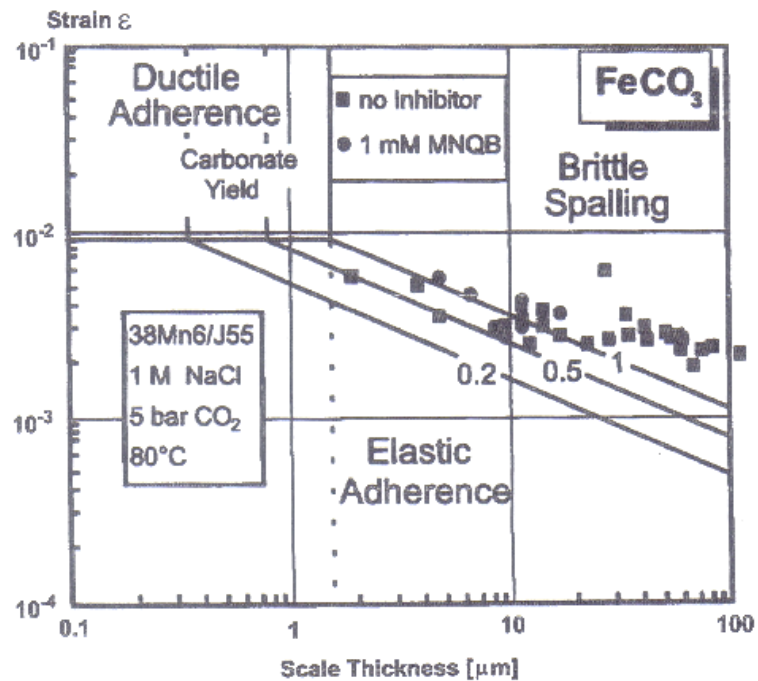


Abbildung 39: Failure Mode Diagram für FeCO_3 Schichten [36]

3. Experimentelle Untersuchungen

3.1 Werkstoffe

Die Öl- und Gasindustrie verwendet für die Förderung Stähle unterschiedlicher chemischer Zusammensetzungen, welche in Festigkeitsklassen eingeteilt werden. Die Qualitäten für Tubing und Casing sind laut API 5 CT klassifiziert. In dieser Arbeit wurden die Stahlgüten J55 und L80 für die Untersuchungen verwendet. Die spezifizierte Zugfestigkeit und Dehngrenze der verwendeten Kohlenstoffstähle sind in Tabelle 6 dargestellt [3, 7].

Tabelle 6: API 5 CT – Anforderungen [3]

Qualität	Streckgrenze				Zugfestigkeit	
	Min.		Max.		Min.	
	ksi	MPa	ksi	MPa	ksi	MPa
J55	55	379	80	552	75	517
L80	80	552	95	655	95	655

In Tabelle 7 sind die tatsächlichen mechanischen Kennwerte der verwendeten Stähle J55 und L80 wiedergegeben. Beim Stahl J55 wurde die Zugfestigkeit mittels der geprüften Härte, welche in Tabelle 8 wiedergegeben ist, berechnet (DIN 50150). Weiters zeigt Tabelle 9 die chemischen Zusammensetzungen der verwendeten Kohlenstoffstähle.

Tabelle 7: Festigkeitswerte der verwendeten Stähle

Qualität	Zugfestigkeit		HV
	ksi	MPa	
J55	85	588 ± 17	183 ± 5
L80	107	740 ± 2	244 ± 5

Tabelle 8: Geprüfte Härtewerte in HV2 ± 5 für den Stahl J55

Messung	1	2	3	4	5	Mittelwert
HV	182	191	180	186	178	183

Tabelle 9: Chemische Analyse der verwendeten Stähle

Qualität	C [%]	Si [%]	Mn [%]	P [%]	S [%]	Cu [%]	Cr [%]	Mo [%]
J55	0,31	0,20	1,36	0,014	0,013	0,05	0,41	0,01
L80	0,26	0,25	0,68	0,010	0,008	0,02	0,98	0,19

In Abbildung 40 sind die Gefüge der untersuchten Kohlenstoffstähle in je zwei Vergrößerungen dargestellt. Der metallographische Längsschliff des Werkstoffs J55 zeigt ein normalisiertes, ferritisch perlitisches Gefüge, welches eine ausgeprägte Zeiligkeit aufweist. Das Gefüge des L80 ist im Längsschliff als Vergütungsgefüge (angelassener Martensit) erkennbar.

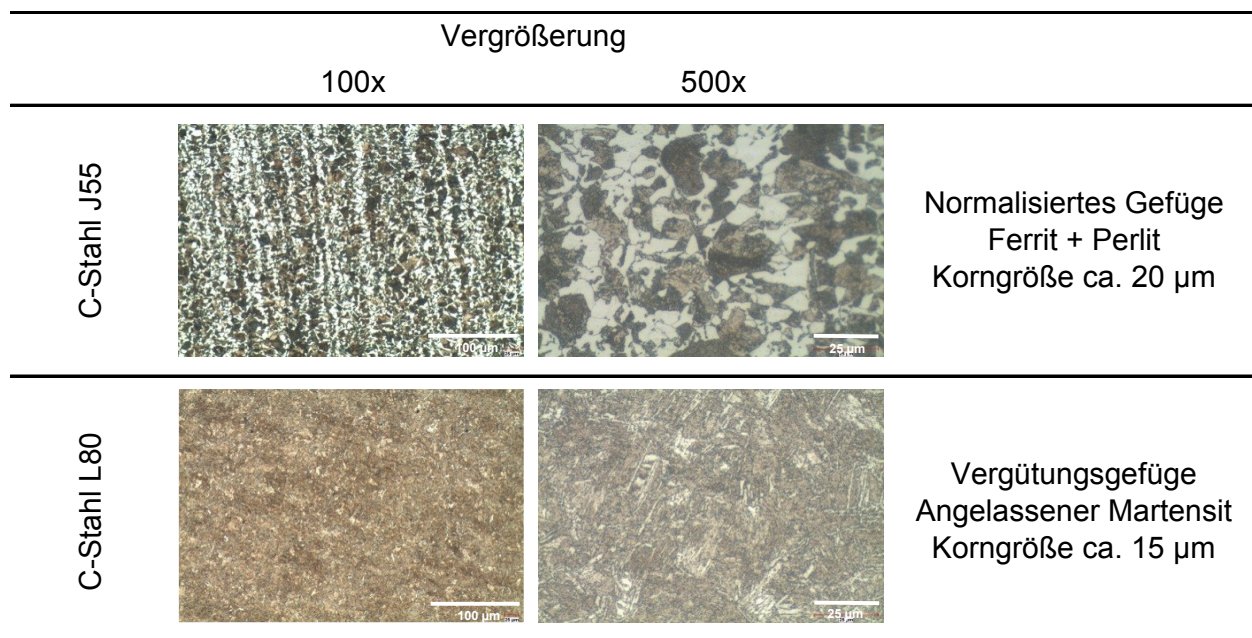


Abbildung 40: Gefüge der verwendeten Stähle

3.2 Versuchsbedingungen

Alle Erosionskorrosionsversuche wurden unter den gleichen Standardbedingungen durchgeführt, diese sind in Tabelle 10 angegeben.

Variiert wurden der Auftreffwinkel, die Strömungsgeschwindigkeit, der Inhibitor und die Inhibitorosis. Der Ablauf der durchzuführenden Versuche ist im Versuchsplan dargestellt (Tabelle 11).

Tabelle 10: Standardbedingungen bei den durchgeführten Versuchen

Standardbedingungen	
Fluid	Salzwasser (27 g/l NaCl)
Gas	CO ₂
Temperatur	80 °C
Druck	15 bar
Zeit	70 h
Fluiddosierung	0,2 l/h
Gasstrom	0,25 Nm ³ /h

Tabelle 11: Durchzuführender Versuchsplan

max. Abtrag bestimmen mittels	Stahl	α [°]	v [m/s]	Inhibitorosis [ppm]	Inhibitor
Auftreffwinkel	J55	30; 60; 90	20	-	-
Strömungsgeschwindigkeit	J55	α_{optimal}	0,2; 10; 30	-	-
Inhibitorosis	J55	α_{optimal}	10	300; 1000	Ck337
Strömungsgeschwindigkeit - Inhibitor 1	J55	α_{optimal}	0,2; 30	C_{optimal}	Ck337
Strömungsgeschwindigkeit - Inhibitor 2	J55	α_{optimal}	0,2; 10; 30	C_{optimal}	Ck929-G
Strömungsgeschwindigkeit	L80	α_{optimal}	0,2; 10; 30	-	-
Strömungsgeschwindigkeit - Inhibitor 2	L80	α_{optimal}	V_{optimal}	C_{optimal}	Ck929-G

Es wurden zwei unterschiedliche Inhibitoren der Firma Champion Technologies verwendet. Der eingesetzte öllösliche, wasserdispersierbare Inhibitor Cortron Ck337 hat einen pH-Wert zwischen 6 und 7,5, eine relative Dichte zwischen 0,90 und 0,93 (20 °C) und eine Viskosität von 10 mPas (20 °C). Der wasserlösliche, öldispersierbare Inhibitor Cortron Ck929-G hat einen pH-Wert zwischen 6 und 7,5, eine relative Dichte zwischen 1,015 und 1,045 (20 °C) und eine Viskosität von 24 mPas (20 °C). Die chemische Zusammensetzung des Cortron Ck337 (Tabelle 12) und des Cortron C929-G (Tabelle 13) wurde aus dem Sicherheitsdatenblatt der Herstellerfirma entnommen. Bei der Verwendung der Inhibitoren ist darauf zu achten, dass die Sicherheitsvorschriften laut Datenblatt strikt eingehalten werden.

Tabelle 12: Chemische Zusammensetzung des Inhibitors Cortron Ck337

Zusammensetzung	Inhalt [%]
Solventnaphta (Erdöl), stark aromatisch	30 - 60
Isotridecyl Alkohol, ethoxyliert, phosphatiert, Cocoaminesalz	30 - 60
Naphthalin	< 1

Tabelle 13: Chemische Zusammensetzung des Inhibitors Cortron Ck929-G

Zusammensetzung	Inhalt [%]
2-(2-Ethoxyethoxy)Ethanol	10 - 30
2-Butoxyethanol	10 - 30
Alkylamin	1 - 10
Alkylierte Alkylamine	1 - 10
Ethandiol	30 - 60
Quaternäre Ammoniumverbindungen	1 - 10

In dieser Arbeit wurde für den Inhibitor Cortron Ck377 die Bezeichnung Inhibitor 1 und für den Inhibitor Cortron Ck929-G die Bezeichnung Inhibitor 2 gewählt.

3.3 Erosionskorrosionstests

3.3.1 Versuchsaufbau

Die Erosionskorrosionsversuche wurden an einem Erosionskorrosionsprüfstand (Abbildung 41) durchgeführt. Die Anlage ist eine Kombination aus einem geschlossenen Gaskreislauf - „Flow Loop“ und einer Düsenstrahlvorrichtung – „jet impingement“.

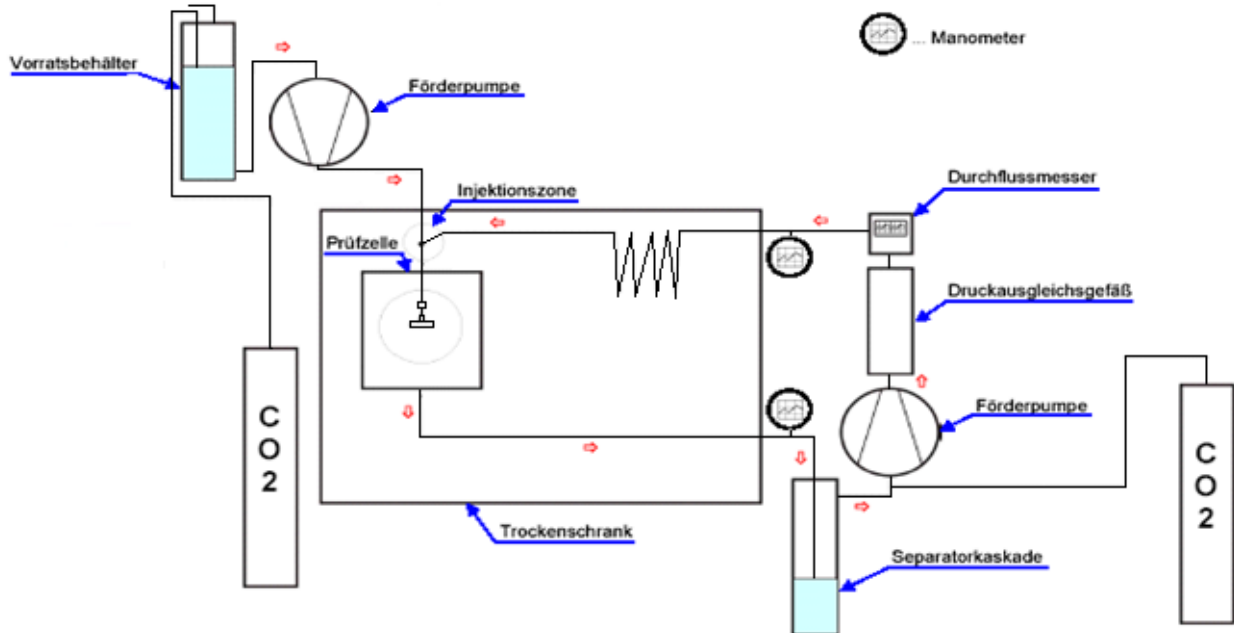


Abbildung 41: Schematische Darstellung des Erosionskorrosionsprüfstands

Die Versuchsanlage besteht aus den Komponenten (Abbildung 42): Behälter (A) für das flüssige Medium, CO₂ Gasflasche (E), Dosierpumpe (B), Prüfzelle, Trockenschrank (C), Gaskompressor (D) und Separator-Kaskade (F). Die wesentlichen Anlagenkomponenten sind in Abbildung 44 nochmals dargestellt und beschrieben. Das flüssige Medium ist eine Natriumchloridlösung mit 27 g NaCl pro Liter destilliertem Wasser, welches mit 1 bar CO₂ gespült wird, um den Sauerstoff aus der Lösung zu entfernen. Bei den Inhibitortests werden in diese Lösung die zu prüfenden Inhibitoren zudosiert. Die kontinuierliche Förderung dieser Lösung mit 0,2 l/h ist durch eine Dosierpumpe gewährleistet. Die Prüfzelle befindet sich im Trockenschrank bei einer konstanten Temperatur von 80 °C. Das flüssige Medium wird in das vorgewärmte CO₂ dosiert, welches unter einen konstanten Druck von 15 bar steht und mit 0,25 Nm³/h im Kreis geführt wird. Die Gas-Flüssigkeits-Mixtur wird in der Prüfzelle mit Hilfe einer Düse beschleunigt und trifft auf die zu prüfende Probe in einem Abstand von $4 \pm 0,2$ mm vom Düsenende mit der gewählten Auftreffgeschwindigkeit auf. Die verwendeten Düsen haben einen Durchmesser von 1,5, 2 und 3 mm und erzeugen somit Aufprallgeschwindigkeiten von 10, 20 und 30 ± 2 m/s. Bei den verwendeten Düsen wird nur der kleinste Innendurchmesser, jener am Austritt des Mediums, verändert, die restlichen Abmessungen bleiben gleich (Abbildung 43). Der Probenhalter ist drehbar gelagert, damit sind Auftreffwinkel von 30 bis 90 ° einstellbar. Der Gas-Flüssigkeitsstrom wird nach dem

Aufprall auf der Probe aus der Prü fzelle in eine Separatorkaskade geleitet. Dort scheidet sich die flüssige Phase ab und das Gas wird wieder zurück in den Kreislauf geführt. Die Versuchsdauer ist mit 70 Stunden festgelegt.

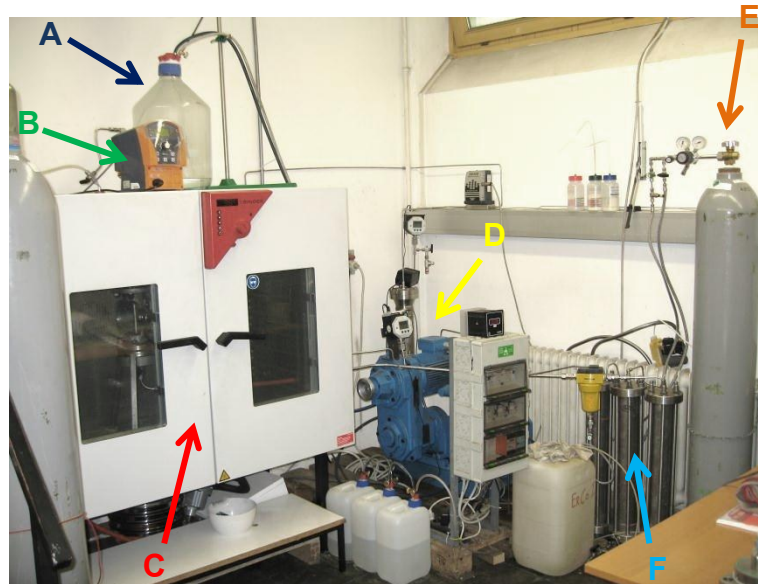


Abbildung 42: Erosionskorrosionsprüfstand ErCo 1

- Komponenten:
- A** Behälter
 - B** Dosierpumpe
 - C** Trockenschrank
 - D** Gasverdichter
 - E** Gasflasche
 - F** Separatorkaskade

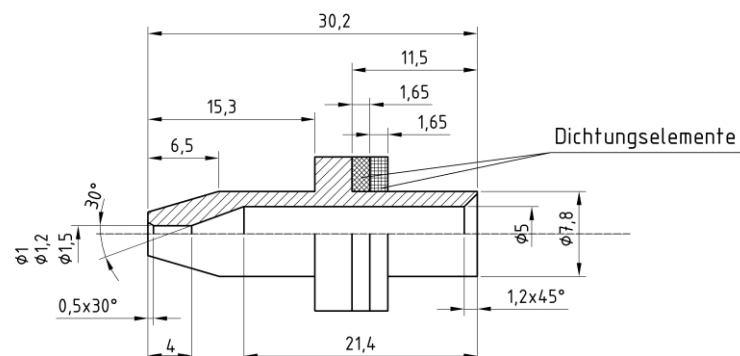


Abbildung 43: Abmessungen einer verwendeten Düse [3]



a) Gasversorgung



b) Gasverdichter, digitales Manometer für Vordruck und dahinter befindet sich der Pulsationsdämpfer



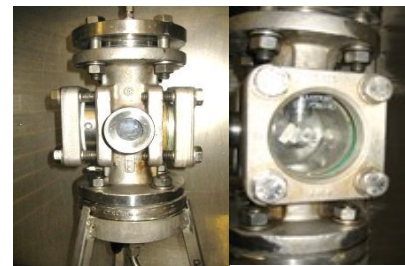
c) Behälter für flüssige Lösung und Dosierpumpe



d) Prüfzelle mit Gasvorwärmung im Trockenschrank



e) Prüfzelle offen



f) Prüfzelle geschlossen

Abbildung 44: Komponenten der Versuchsanlage

3.3.2 Versuchsdurchführung

Die einzelnen Arbeitsschritte zur Durchführung der Versuche an der Anlage sind chronologisch angeführt.

Arbeitsschritte Versuchsbeginn

- Befüllen des Behälters mit 20 l NaCl-Lösung (Abbildung 44 c)
- Luftdichtes Verschließen des Behälters
- Spülen der Lösung über Nacht mit CO₂ durch Öffnen des grünen Ventils an der Gasflasche (Abbildung 44 a)

- Fixierung der Probe am Probenhalter, definierte Höhe von $20 \pm 0,2$ mm zwischen Probenoberseite und Probenhalterunterseite ist dabei einzuhalten (Abbildung 44 f)
- Einfetten des Dichtringes zwischen Probenhalter und Prüfzelle (Abbildung 44 e)
- Einbau des Probenhalters in die Zelle
- Auftreffwinkel einstellen
- Trockenschrank einschalten und auf eine Temperatur von 80 °C heizen
- Schwarzes Ventil der Gasflasche öffnen bis sich ein Druck von 5 bar laut Manometer eingestellt hat, dann Ventil wieder schließen (Abbildung 44 a)
- Druck auf 0 bar ablassen, durch Öffnen des Ventils unterhalb des Pulsationsdämpfers, danach Ventil wieder schließen
- Schwarzes Ventil an der Gasflasche wieder öffnen, über die Regelung einen Systemdruck von 15 bar einstellen, Vordruck ca. 13 bar (Abbildung 44 b)
- Wasserzufuhr zum Gasverdichter öffnen, Drehzahlbegrenzungsrad am Motor bis zur Markierung nach rechts drehen, bei Tropfversuchen wird dieser Arbeitsschritt nicht durchgeführt
- Dosierpumpe einschalten, Vordruck aufbauen bis Signal „hoher Druck“, dann ausschalten
- Computer einschalten – Durchflussmessung des Gases starten
- Kurzes Entlüften über Magnetventil
- Dichtheitsprüfung der Prüfzelle
- Tropfversuch: Druckausgleichsleitung zwischen Separatoren und Pulsationsdämpfer wird geöffnet
- Öffnen des Ventils links neben der Dosierpumpe und einschalten dieser
- Ab diesem Zeitpunkt läuft die Versuchsdauer von 70 Stunden

Arbeitsschritte Versuchsende

- Durchflussmessung am Computer beenden
- Trockenschrank ausschalten und Türen öffnen
- Gaszufuhr an Gasflasche schließen, beide Ventile
- Dosierpumpe stoppen, Ventil links neben Pumpe schließen
- Rad am Motor nach links drehen, Wasserzufuhr zum Gasverdichter schließen
- Separatoren entleeren
- Öffnen des Ventils unterhalb des Druckausgleichbehältnisses, Ablassen des gesamten Drucks
- Ausbau des Probenhalters und der Probe
- Probe mit Ethanol, Prüfzelle und Probenhalter mit destilliertem Wasser reinigen

Bei der Reinigung der Anlage von Inhibitorrückständen wurde die NaCl-Lösung durch eine 50 % Isopropanollösung ersetzt. Mit dieser wurde ein vereinfachter Versuch (ohne Probe, 24 h) durchgeführt. Danach wurde ein Versuch unter regulären Bedingungen (ohne Inhibitor) gemacht und die Ergebnisse wurden mit den vorhandenen Daten verglichen. Lag die Abtragsrate wieder im Bereich der nicht inhibierten Probe, so wurde die Anlage als vollständig gereinigt betrachtet.

3.4 Probenauswertung

3.4.1 Probenvorbereitung

Die Proben aus J55 mit den Abmessungen 20 x 15 x 5,2 mm wurden aus einem Stabmaterial und die Proben aus L80 mit den Abmessungen 25 x 15 x 5,2 mm aus einem Rohrmaterial hergestellt. Die Proben wurden einseitig nass geschliffen (bis Körnung 1000), anschließend poliert (bis 3 µm) und abschließend mit Ethanol gereinigt. An einer kurzen Seite wurde auf die Probenoberfläche ein schmaler Lackstreifen aufgebracht, dieser diente als Referenzfläche für die Bestimmung der Abtragsrate. Danach wurden die Proben in einen Wärmeschrank bei einer Temperatur von 105 °C getrocknet.

3.4.2 Ermittlung der Abtragsrate

3.4.2.1 3-D Oberflächencharakterisierung

Bei Erosionskorrosion ist die Abtragstiefe über die Fläche gesehen nicht konstant. Um die großen lokalen Unterschiede zu messen wird ein hochauflösendes Oberflächenmessgerät eingesetzt. Das verwendete Gerät *Infinite Focus® IFM G4 3.5* der Firma *Alicona Imaging GmbH®* ist ein optisches 3D Mikrokoordinatenmesssystem (Abbildung 45). Eine geringe Tiefenschärfe wird benutzt um exakte Oberflächeninformation zu erhalten.



Abbildung 45: *Infinite Focus®* System der Firma *Alicona Imaging GmbH®*

Die Probe wird auf den verfahrbaren Probenstisch gelegt und mit moduliertem Licht koaxial beleuchtet. Die Lichtreflexion wird von einem digitalen Sensor erfasst. Die Distanz zwischen Probe und Objektiv wird kontinuierlich verändert, dabei wird die Änderung der Schärfe für jede Position am Objekt gemessen. Die Änderung der Schärfewerte, wird zur Messung der jeweiligen 3D Position verwendet [52].

Die Proben wurden mit dem *Infinite Focus®* 5x Objektiv und einer vertikalen Auflösung von 10 µm ganzheitlich vermessen. Für die bessere Darstellung des Angriffsbereichs wurden Falschfarbenhöhenprofile erstellt. Mittels Flächenanalyse wurde die maximale Abtragstiefe, bezogen auf die Referenzebene (Lackschicht) ermittelt.

3.4.2.2 Beizung und gravimetrische Auswertung

Das Gewicht der Probe wurde vor und nach dem Erosionskorrosionsversuch sowie nach dem Beizen gewogen. Die Beize ist ein Gemisch bestehend aus 330 ml 37 % HCl (Salzsäure), 665 ml destilliertem Wasser und 5 ml Dr. Vogels Sparbeize. Bei einer Temperatur von 50 °C wurde die Probe 5 min gebeizt, anschließend in destilliertem Wasser für 3 min ins Ultraschallbecken gegeben. Der Vorgang wurde wiederholt, anschließend wurde die Probe mit Ethanol gereinigt, getrocknet und gewogen. Der gemessene Massenverlust stellt einen gemittelten Wert der Abtragsrate über die gesamte Probe dar.

3.4.3 Mikroskopische Untersuchungen

3.4.3.1 Stereomikroskopie

Um einen Überblick über die Schädigung zu erhalten wurde die gesamte Probenoberfläche nach dem Beizen auf dem Stereomikroskop Zeiss Discovery.V20 aufgenommen. Die Vergrößerung ist bei allen J55 Proben 6,6 und bei den L80 Proben 5,4.

3.4.3.2 Rasterelektronenmikroskopie

An ausgewählten Proben wurden am Rasterelektronenmikroskop Quanta 200 Mk2 der Firma FEI Company rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die Oberfläche der Proben und die Struktur der Deckschicht wurden untersucht. Danach wurden von diesen Proben Querschliffe angefertigt, um die Art des Angriffs und den Aufbau der Deckschichten zu bestimmen. Die Energie-Dispersive-Röntgenstrahlung (EDX) - Analyse wurde mittels INCA Energy 200 der Firma Oxford durchgeführt, um die unterschiedlichen Deckschichten zu analysieren.

4. Ergebnisse

Die Abtragsrate wurde auf zwei Arten bestimmt, über die Messung der größten Angriffstiefe mit dem *Infinite Focus*® System und über den Gewichtsverlust der Probe. Für jede Versuchsbedingung wurden zwei Proben getestet und die Ergebnisse gemittelt. Die erhaltenen Abtragswerte nach dem Versuch wurden auf den maximalen Abtrag pro Jahr umgerechnet.

4.1 Einfluss des Auftreffwinkels auf die Abtragsrate

Zuerst wurde der Auftreffwinkel mit der höchsten Abtragsrate für den Werkstoff J55 zu ermitteln. Bei Standardbedingungen und einer konstanten Geschwindigkeit von 20 m/s (2 mm Düse) wurde die Korrosionsrate bei den Auftreffwinkeln von 30, 60 und 90 ° bestimmt.

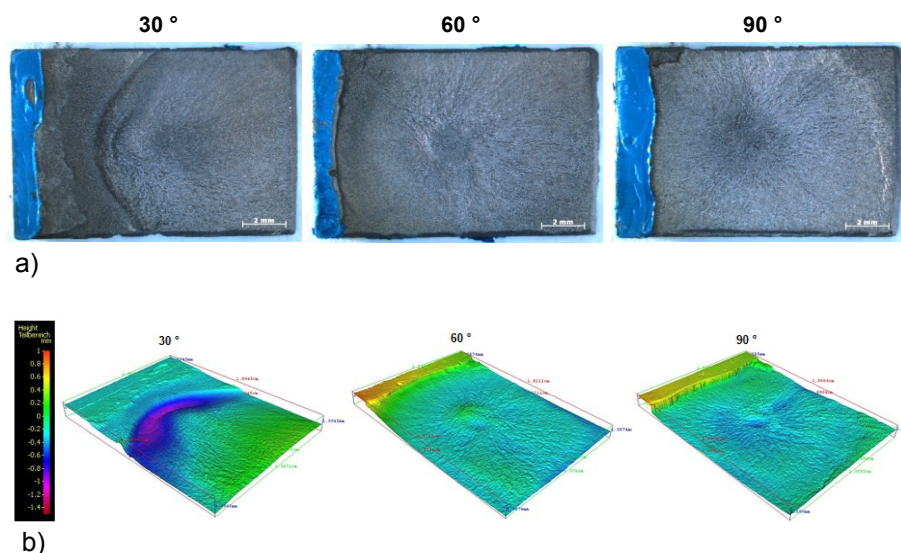


Abbildung 46: Stereomikroskopische (a) und 3D mikroskopische (b) Aufnahmen der J55 Proben nach dem ErCo Test bei unterschiedlichen Auftreffwinkeln ($v = 20 \text{ m/s}$, $p_{\text{CO}_2} = 15 \text{ bar}$, $T = 80 \text{ °C}$, $t = 70 \text{ h}$, $0,2 \text{ l/h NaCl-Lösung}$, $0,25 \text{ Nm}^3/\text{h CO}_2$)

Die stereomikroskopischen Aufnahmen und die Falschfarbenaufnahmen des 3D Mikroskops in Abbildung 46 zeigen, dass bei einem Auftreffwinkel von 30 ° eine starke Muldenbildung stattfindet. Bei den Winkeln 60 und 90 ° hingegen ist ein eher gleichmäßiger Abtrag erkennbar.

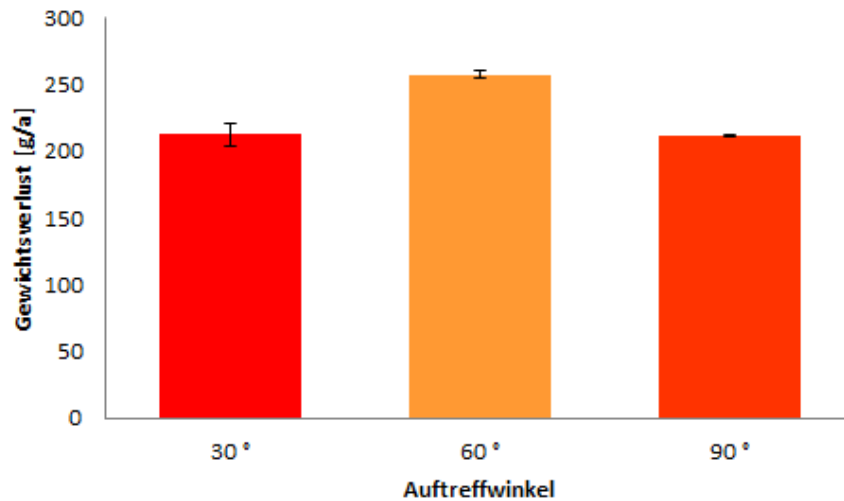


Abbildung 47: Massenverlust des J55 in Abhängigkeit vom Auftreffwinkel ($v = 20$ m/s, $p_{\text{CO}_2} = 15$ bar, $T = 80$ °C, $t = 70$ h, 0,2 l/h NaCl-Lösung, 0,25 Nm³/h CO₂)

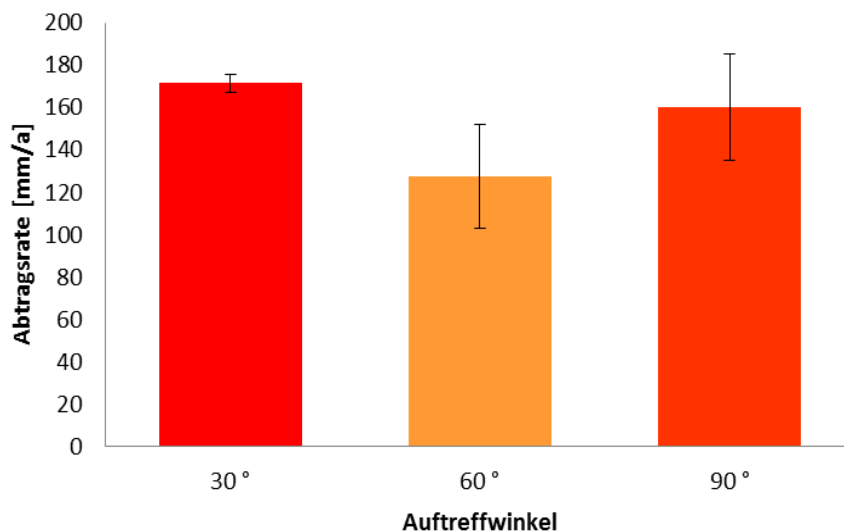


Abbildung 48: Abtragsrate in Abhängigkeit vom Auftreffwinkel ($v = 20$ m/s, $p_{\text{CO}_2} = 15$ bar, $T = 80$ °C, $t = 70$ h, 0,2 l/h NaCl-Lösung, 0,25 Nm³/h CO₂)

Der Massenverlust ist bei einem Winkel von 60 ° am höchsten (Abbildung 47), über die Probenoberfläche gesehen ist der Abtrag sehr gleichmäßig und daher nicht bedenklich. Kritischer ist die höchste Abtragstiefe, diese erhält man bei einem Auftreffwinkel von

30 bzw. 90 ° (Abbildung 48). Nachdem der Unterschied im Abtrag zwischen 30 und 90 ° bei Berücksichtigung der Streubalken nicht signifikant ist, werden für die weiteren Untersuchungen der Auftreffwinkel von 30 ° gewählt, da dieser einer Rohrströmung am ähnlichsten ist. Die maximale Abtragstiefe bei einem Auftreffwinkel von 30 ° und einer Strömungsgeschwindigkeit von 20 m/s betrug 177 mm/a, bei einem gleichzeitigen Gewichtsverlust von 222 g/a.

4.2 Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Abtragsrate

Untersucht wurde der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit bei zwei unterschiedlichen Kohlenstoffstählen, dem normalisierten J55 (ferritisch perlitisch) und dem vergüteten L80 (angelassener Martensit) bei 0,2, 10 und 30 m/s. Die Versuche wurden bei Standardbedingungen und einem Auftreffwinkel von 30 ° durchgeführt. Die Tropfversuche (0,2 m/s) und die Versuche bei einer Geschwindigkeit von 10 m/s wurden mit einer 3 mm Düse durchgeführt. Bei der Geschwindigkeit von 30 m/s wurde eine 1,5 mm Düse (Abbildung 43) verwendet.

4.2.1 Ergebnisse des J55

Anhand der stereomikroskopischen Aufnahmen und der 3D mikroskopischen Falschfarbenaufnahmen (Abbildung 49) ist erkennbar, dass mit zunehmender Geschwindigkeit die Tiefe und die Fläche des Angriffsbereichs zunehmen. Bei den Strömungsgeschwindigkeiten von 10 und 30 m/s erkennt man eine starke Muldenbildung, beim Tropfversuch hingegen ist, über die Oberfläche gesehen, ein eher gleichmäßiger korrosiver Abtrag zu erkennen.

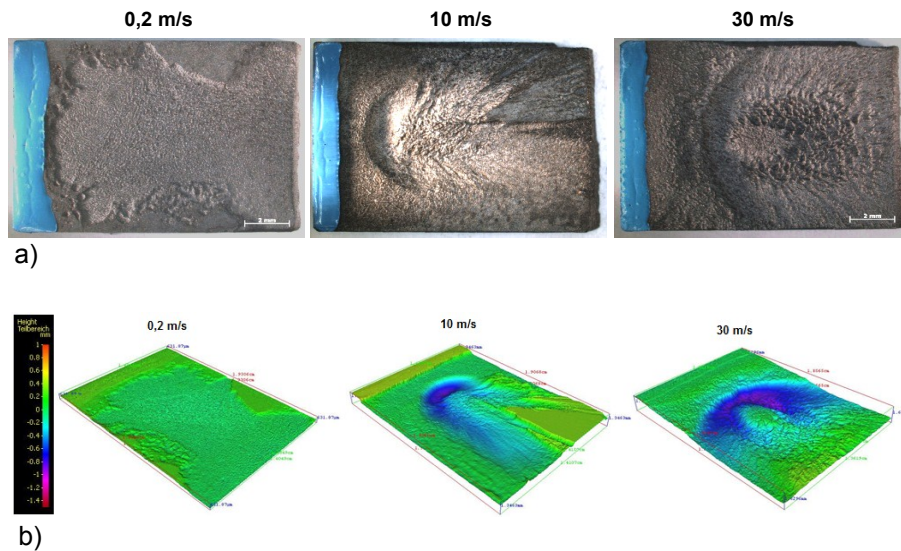


Abbildung 49: Stereomikroskopische Aufnahmen (a) und 3D mikroskopische (b) Aufnahmen der J55 Proben nach dem ErCo Test bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten (Auftreffwinkel 30° , $p_{\text{CO}_2} = 15 \text{ bar}$, $T = 80^\circ \text{C}$, $t = 70 \text{ h}$, $0,2 \text{ l/h NaCl-Lösung}$, $0,25 \text{ Nm}^3/\text{h CO}_2$)

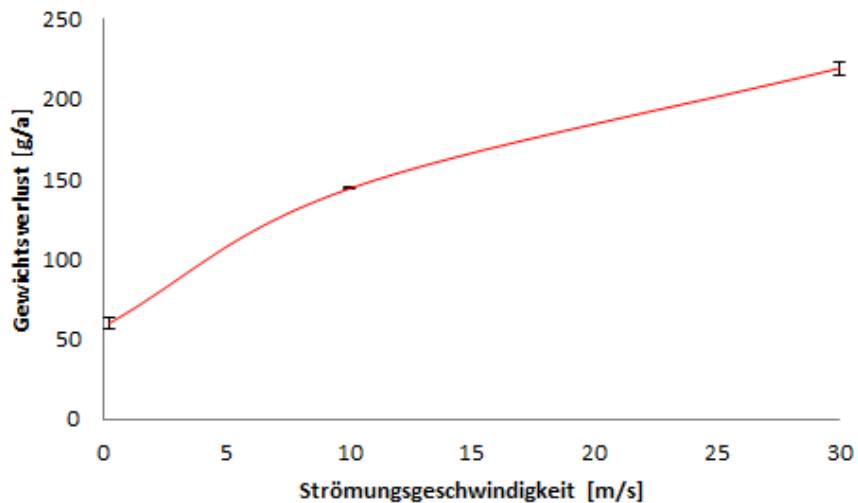


Abbildung 50: Massenverlust des J55 in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit (Auftreffwinkel 30° , $p_{\text{CO}_2} = 15 \text{ bar}$, $T = 80^\circ \text{C}$, $t = 70 \text{ h}$, $0,2 \text{ l/h NaCl-Lösung}$, $0,25 \text{ Nm}^3/\text{h CO}_2$)

Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit steigt der Gewichtsverlust (Abbildung 50). Die Abtragsrate steigt ebenfalls für den Stahl J55 (Abbildung 51). Bei einer Geschwindigkeit von 10 m/s ergab sich ein maximaler Abtrag von 107 mm/a bzw. 145 g/a.

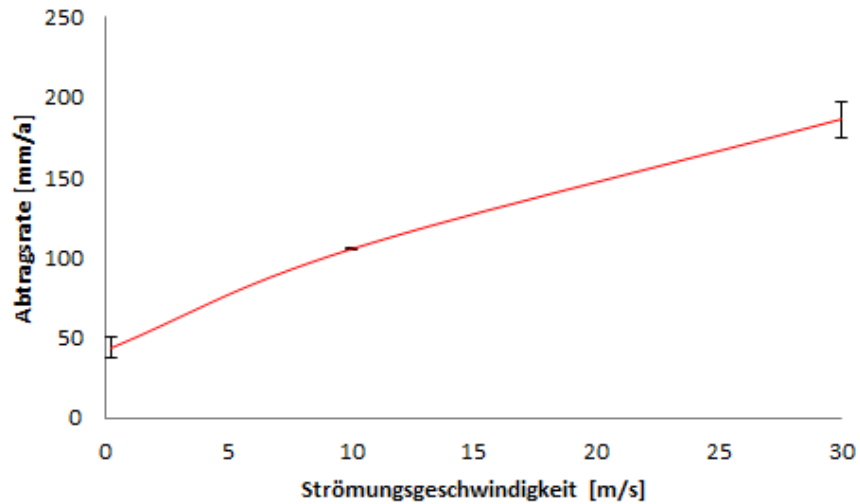
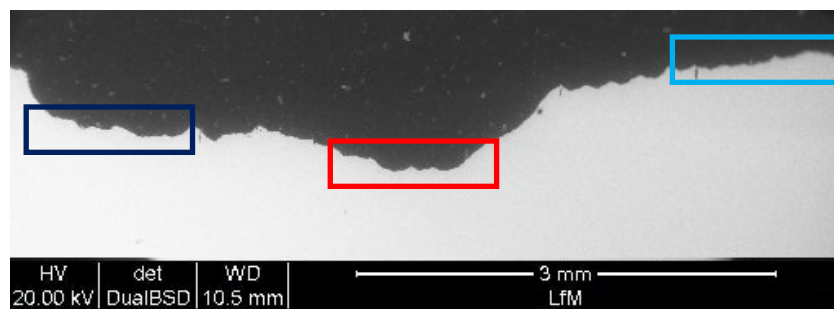
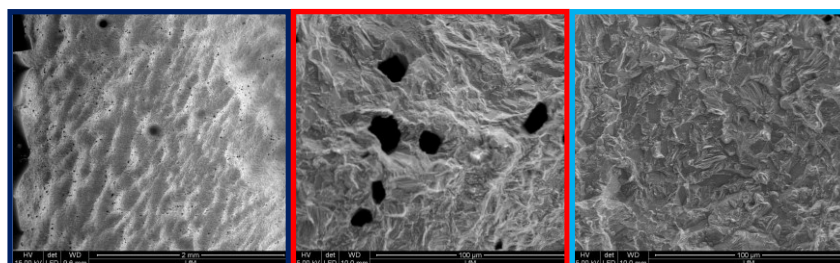


Abbildung 51: Abtragsrate des J55 in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit (Auftrittswinkel 30 °, p_{CO_2} = 15 bar, T = 80 °C, t = 70 h, 0,2 l/h NaCl-Lösung, 0,25 Nm³/h CO₂)

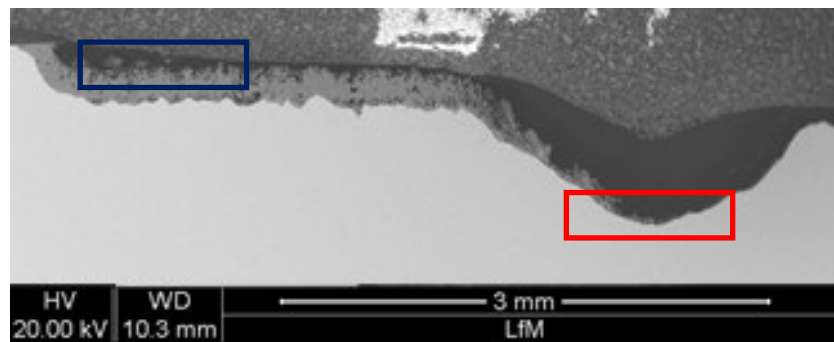


a) Querschliff

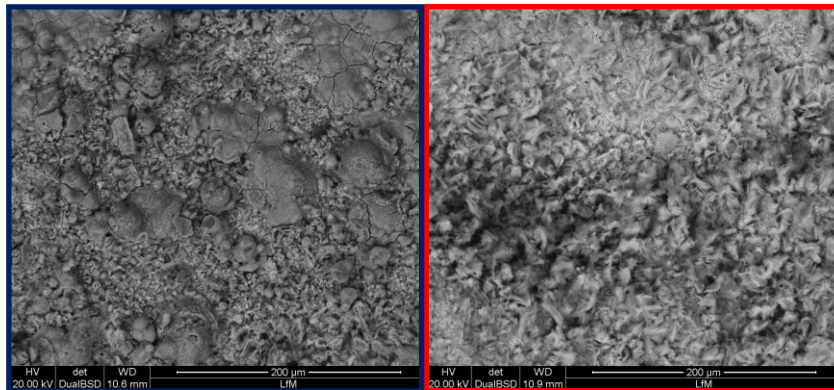


b) Draufsicht

Abbildung 52: REM Aufnahmen des Stahls J55 ohne Deckschicht (v = 10 m/s, Auftreffwinkel 30 °, p_{CO_2} = 15 bar, T = 80 °C, t = 70 h, 0,2 l/h NaCl-Lösung, 0,25 Nm³/h CO₂)



a) Querschliff



b) Draufsicht

Abbildung 53: REM Aufnahmen des J55 mit Deckschicht ($v = 10 \text{ m/s}$, Auftreffwinkel 30° , $p_{\text{CO}_2} = 15 \text{ bar}$, $T = 80^\circ\text{C}$, $t = 70 \text{ h}$, $0,2 \text{ l/h NaCl-Lösung}$, $0,25 \text{ Nm}^3/\text{h CO}_2$)

Die im Rasterelektronenmikroskop aufgenommenen Proben wurden unter Standardbedingungen bei einem Auftreffwinkel von 30° und einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 m/s getestet. Letztere entspricht annähernd der maximalen Fördergeschwindigkeit im Feld. In Abbildung 52 ist der Querschliff einer gebeizten Probe und unterhalb der sich ändernde Verlauf der Oberflächenstruktur dargestellt. In Abbildung 53 ist eine Probe im Querschliff mit einer Eisenkarbonatdeckschicht und darunter die zugehörige Oberflächenstruktur gezeigt. Der Aufbau und die Struktur der gebildeten Sideritschicht ist in Abbildung 54 zu sehen.

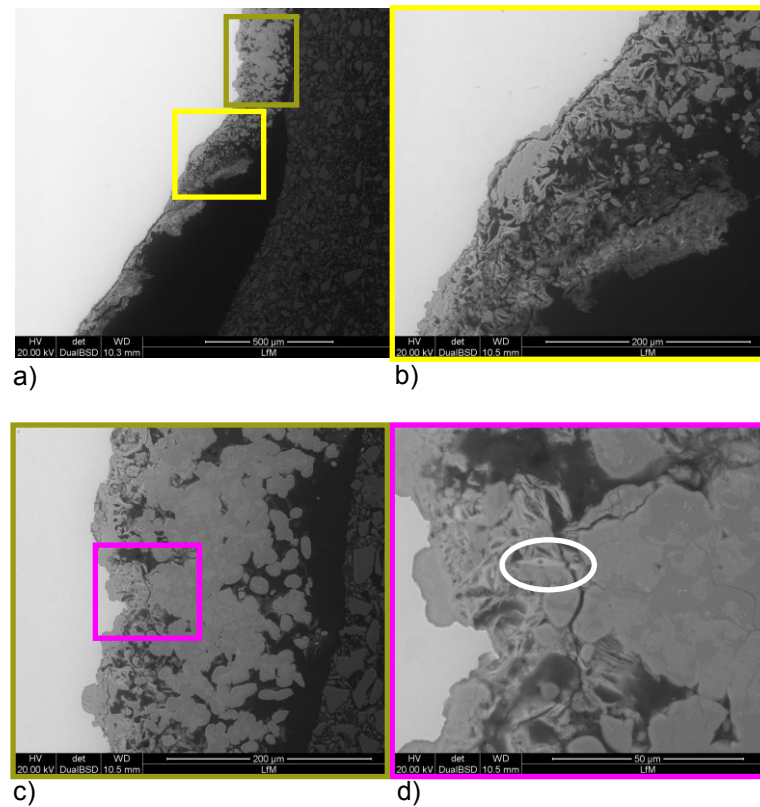


Abbildung 54: Detailaufnahmen der Sideritschicht des Stahls J55 ($v = 10$ m/s, Auftreffwinkel 30° , $p_{\text{CO}_2} = 15$ bar, $T = 80^\circ\text{C}$, $t = 70$ h, $0,2$ l/h NaCl-Lösung, $0,25$ Nm³/h CO₂)

- Übersicht der Deckschichtausbildung im Bereich des Übergangs zum Brennfleck
- Detailaufnahme der Schichtausbildung nahe dem Brennfleck
- Detailaufnahme der Sideritschicht im Bereich vor dem Brennfleck
- Detailaufnahme von einem Mangansulfid in der Sideritschicht

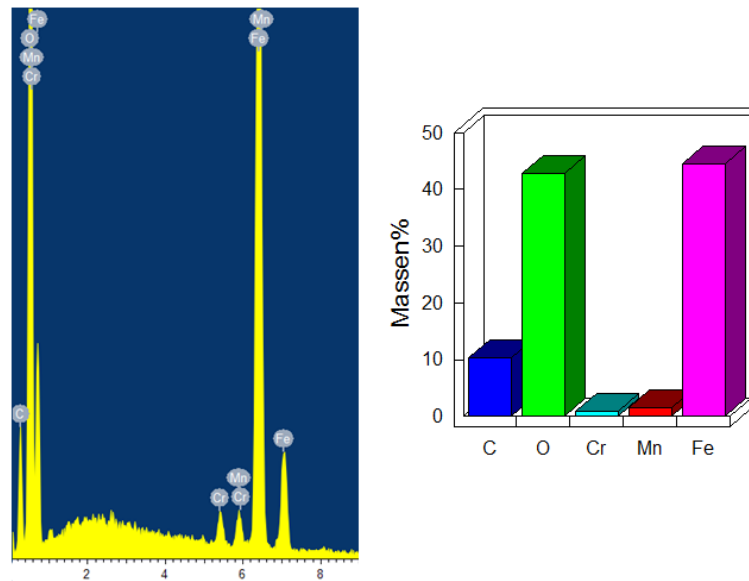


Abbildung 55: Zusammensetzung der gebildeten Schicht des J55 über EDX Analyse ermittelt ($v = 10 \text{ m/s}$, Auftreffwinkel 30° , $p_{\text{CO}_2} = 15 \text{ bar}$, $T = 80^\circ \text{C}$, $t = 70 \text{ h}$, $0,2 \text{ l/h NaCl-Lösung}$, $0,25 \text{ Nm}^3/\text{h CO}_2$)

Die Zusammensetzung der Schicht wurde über eine EDX Analyse im Rasterelektronenmikroskop ermittelt und ist in Abbildung 55 dargestellt. Der Nachweis leichterer Elemente, wie Sauerstoff und Kohlenstoff, über die EDX Analyse ist nur qualitativ zu sehen. Jedoch lässt die Analyse auf eine Eisenkarbonatschicht schließen, welche eine Dicke von ungefähr $200 \mu\text{m}$ bis zum Brennfleck aufweist.

4.2.2 Ergebnisse des L80

Bei den stereomikroskopischen Aufnahmen und den 3D mikroskopischen Falschfarbenaufnahmen (Abbildung 56) ist erkennbar, dass mit zunehmender Geschwindigkeit der Abtrag und die Abtragstiefe relativ gleichmäßig über die Oberfläche zunehmen. Es ist nur eine sehr geringe Muldenbildung mit steigender Strömungsgeschwindigkeit erkennbar.

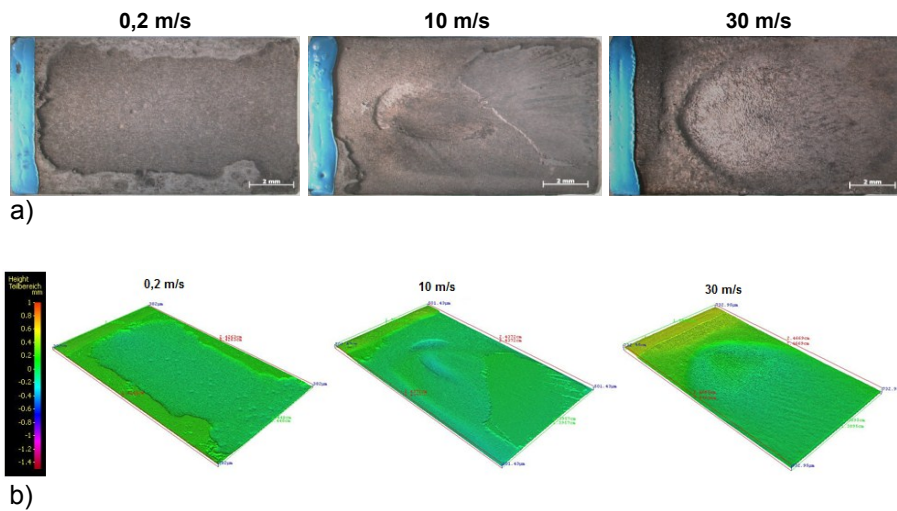


Abbildung 56: Vergleich der stereomikroskopischen Aufnahmen (a) und der 3D mikroskopischen (b) Aufnahmen der L80 Proben nach dem ErCo Test bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten (Auftreffwinkel 30 °, p_{CO_2} = 15 bar, T = 80 °C, t = 70 h, 0,2 l/h NaCl-Lösung, 0,25 Nm³/h CO₂)

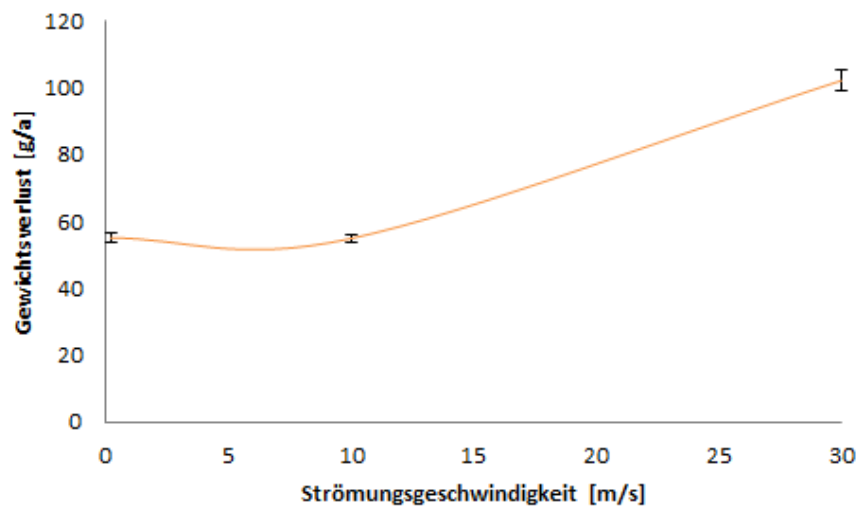


Abbildung 57: Massenverlust des Stahls L80 in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit (Auftreffwinkel 30 °, p_{CO_2} = 15 bar, T = 80 °C, t = 70 h, 0,2 l/h NaCl-Lösung, 0,25 Nm³/h CO₂)

Der Gewichtsverlust ist bis zu einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 m/s ungefähr konstant, bei höheren Geschwindigkeiten steigt er an (Abbildung 57). Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit erhöht sich auch die Abtragstiefe und somit die Abtragsrate (Abbildung 58). Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 m/s ergab sich ein maximaler Abtrag von 42 mm/a und 56 g/a.

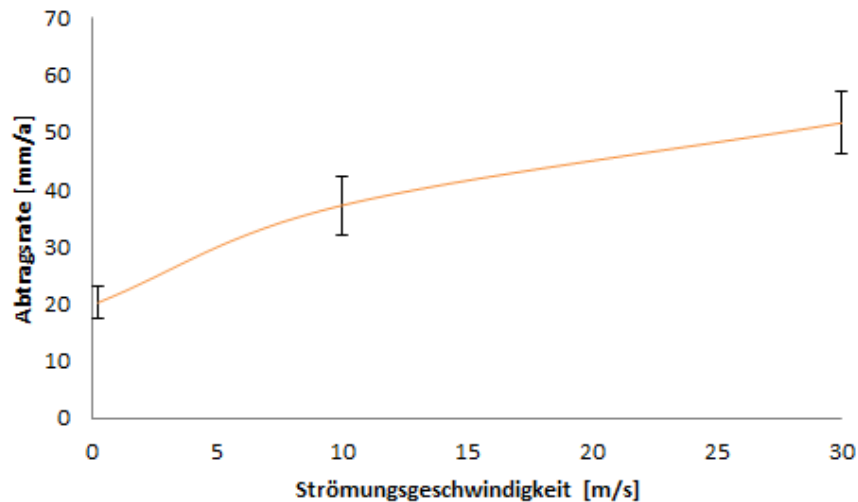


Abbildung 58: Abtragsrate des L80 in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit (Aufreffwinkel 30 °, $p_{\text{CO}_2} = 15 \text{ bar}$, $T = 80 \text{ °C}$, $t = 70 \text{ h}$, 0,2 l/h NaCl-Lösung, 0,25 Nm³/h CO₂)

In Abbildung 59 ist eine getestete L80 Probe im Querschliff und darunter ist der Verlauf der Oberflächenstruktur gezeigt. Die Deckschicht ist sehr porös und zerklüftet, das auf eine Eisenkarbiddeckschicht schließen lässt. Die Dicke der Schicht beträgt ungefähr 50 µm. Die Zusammensetzung der Deckschicht wurde über eine EDX Analyse im Rasterelektronenmikroskop ermittelt und ist in Abbildung 60 dargestellt. Es ist nicht geklärt, woher der relativ hohe Schwefelgehalt in der Schicht stammt.

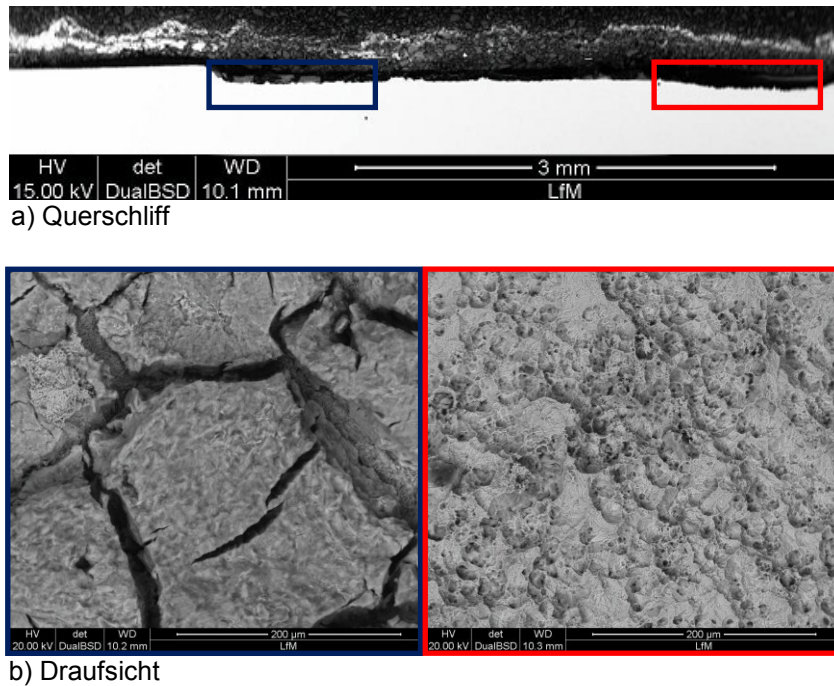


Abbildung 59: REM Aufnahmen der Deckschicht des Stahls L80 ($v = 10 \text{ m/s}$, Auftreffwinkel 30° , $p_{\text{CO}_2} = 15 \text{ bar}$, $T = 80^\circ \text{C}$, $t = 70 \text{ h}$, $0,2 \text{ l/h NaCl-Lösung}$, $0,25 \text{ Nm}^3/\text{h CO}_2$)

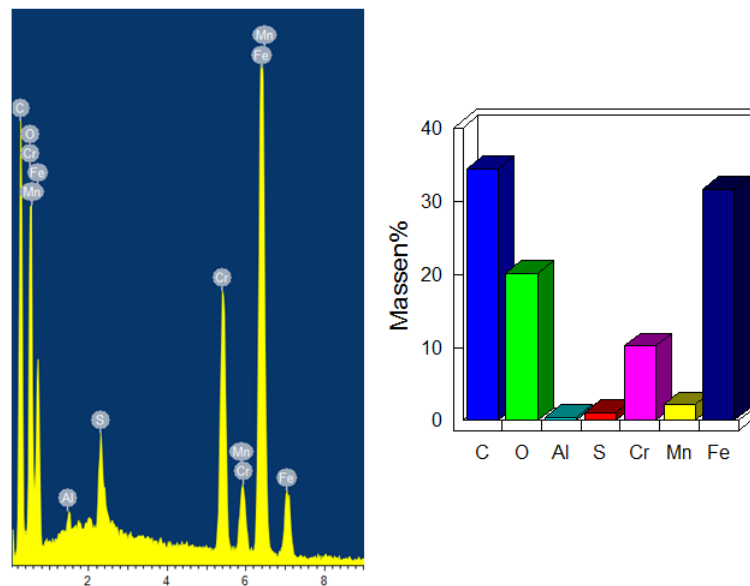


Abbildung 60: Zusammensetzung der Deckschicht des L80 über EDX Analyse ermittelt ($v = 10 \text{ m/s}$, Auftreffwinkel 30° , $p_{\text{CO}_2} = 15 \text{ bar}$, $T = 80^\circ \text{C}$, $t = 70 \text{ h}$, $0,2 \text{ l/h NaCl-Lösung}$, $0,25 \text{ Nm}^3/\text{h CO}_2$)

4.3 Einfluss von Korrosionsinhibitoren auf die Abtragsrate

4.3.1 Inhibitor 1 – Cortron Ck337

Der Stahl J55 wurde bei Standardbedingungen, einem Auftreffwinkel von 30 °, einer Geschwindigkeit von 10 m/s und unterschiedlichen Inhibitordosen des Inhibitors 1 getestet. Gesucht wurde jene Inhibitorkonzentration bei der eine Inhibitorschutzwirkung von mindestens 70 % erreicht wird. Dieser Benchmark wurde gewählt, um einen eventuell besseren Inhibitor charakterisieren zu können. Für die folgenden Versuche wurden die Konzentrationen 300 und 1000 ppm gewählt und mit den inhibitorfreien Versuchen verglichen.

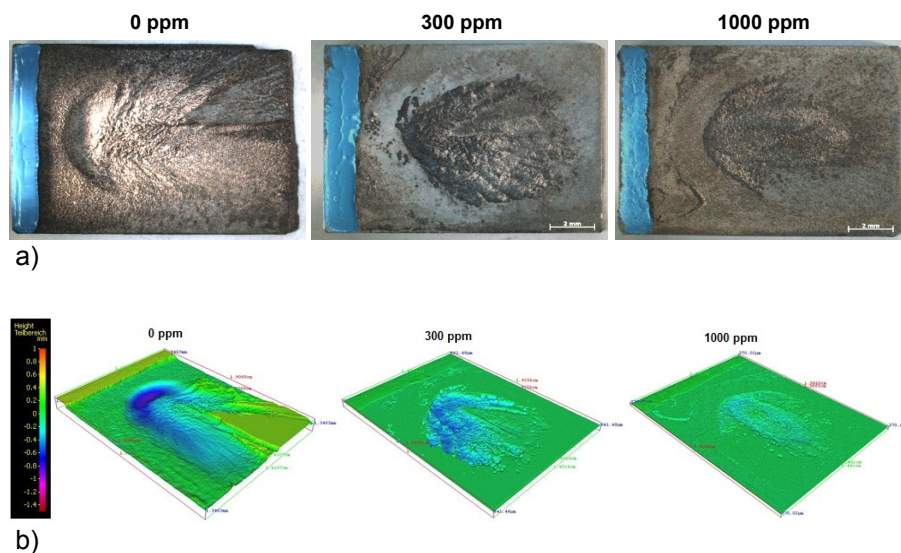


Abbildung 61: Vergleich der stereomikroskopischen (a) und der 3D mikroskopischen (b) Aufnahmen des J55 nach dem ErCo Test bei unterschiedlichen Inhibitordosen des Inhibitors 1 ($v = 10 \text{ m/s}$, Auftreffwinkel 30 °, $p_{\text{CO}_2} = 15 \text{ bar}$, $T = 80 \text{ °C}$, $t = 70 \text{ h}$, 0,2 l/h NaCl-Lösung, 0,25 Nm³/h CO₂)

Die stereomikroskopischen Aufnahmen und die Falschfarbenaufnahmen des 3D Mikroskops (Abbildung 61) zeigen, dass mit zunehmender Inhibitordosierung die Tiefe des maximalen Abtrags sinkt und sich der Bereich des lokalen Angriffs verkleinert.

Bei dem Kohlenstoffstahl J55, einem Auftreffwinkel von 30° , einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 m/s und einer Konzentration von 1000 ppm Inhibitor 1 ergab sich eine Schutzwirkung von annähernd 70%. Der maximale Abtrag betrug 38 mm/a bzw. 12 g/a (Abbildung 62).

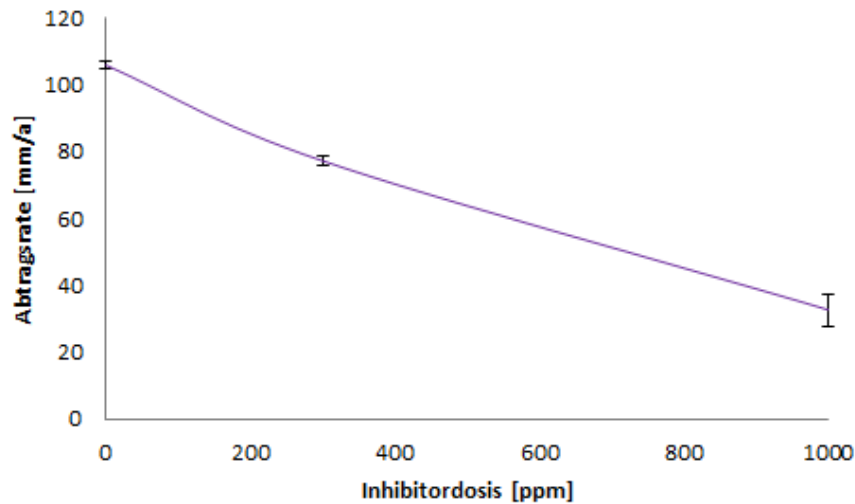


Abbildung 62: Einfluss der Inhibitordosis des Inhibitors 1 auf die Abtragsrate des J55 ($v = 10$ m/s, Auftreffwinkel 30° , $p_{\text{CO}_2} = 15$ bar, $T = 80^\circ\text{C}$, $t = 70$ h, 0,2 l/h NaCl-Lösung, $0,25$ Nm³/h CO₂)

Weiters wurde der Einfluss der Geschwindigkeit auf die Abtragsrate bei einer Inhibitordosis von 1000 ppm Inhibitor 1 untersucht. In Abbildung 63 sind die stereomikroskopischen Aufnahmen und die Falschfarbenaufnahmen des 3D Mikroskops des Stahls J55 bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten gezeigt. Man erkennt, dass mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit der Abtrag steigt und es wieder zu Muldenbildungen kommt. Aus Abbildung 64 ist ersichtlich, dass die Abtragsrate konstant mit der Geschwindigkeit steigt.

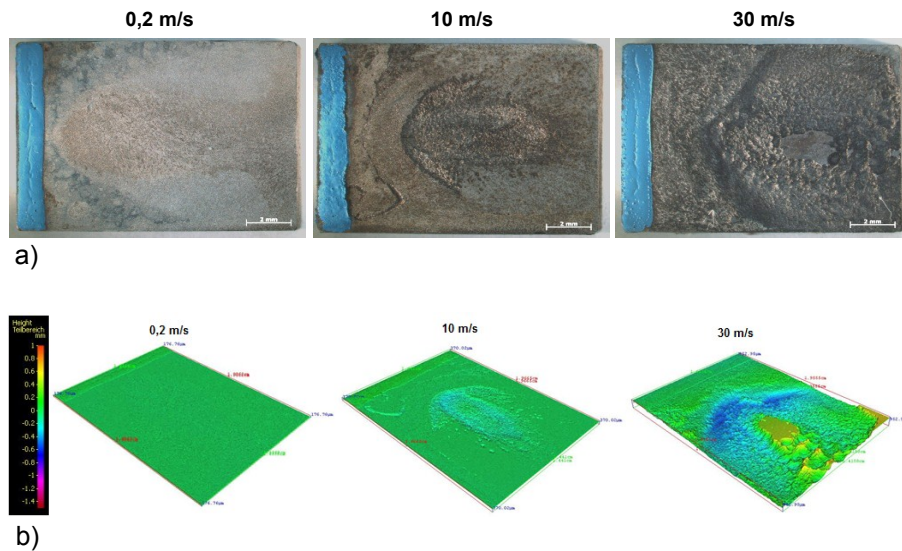


Abbildung 63: Vergleich der stereomikroskopischen (a) und der 3D mikroskopischen (b) Aufnahmen des J55 bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten ($c = 1000 \text{ ppm}$ Inhibitor 1, Auftreffwinkel 30° , $p_{\text{CO}_2} = 15 \text{ bar}$, $T = 80^\circ \text{C}$, $t = 70 \text{ h}$, $0,2 \text{ l/h}$ NaCl-Lösung, $0,25 \text{ Nm}^3/\text{h}$ CO_2)

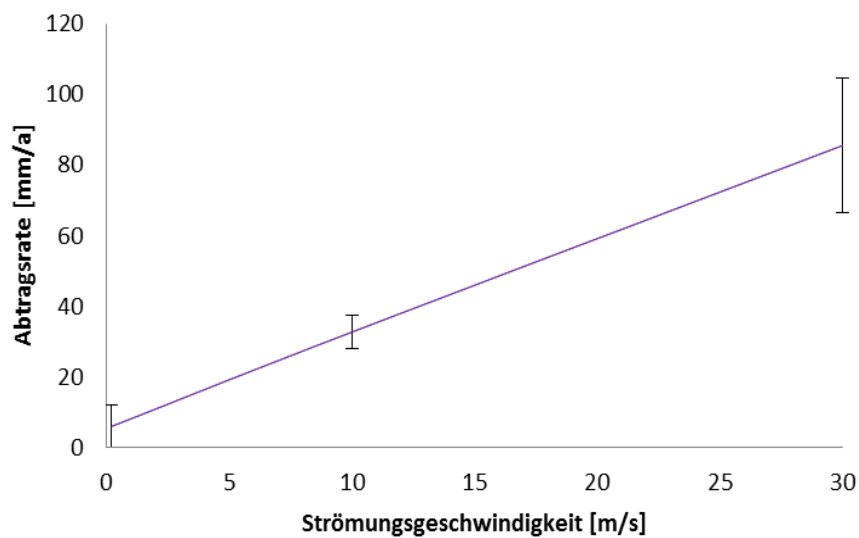
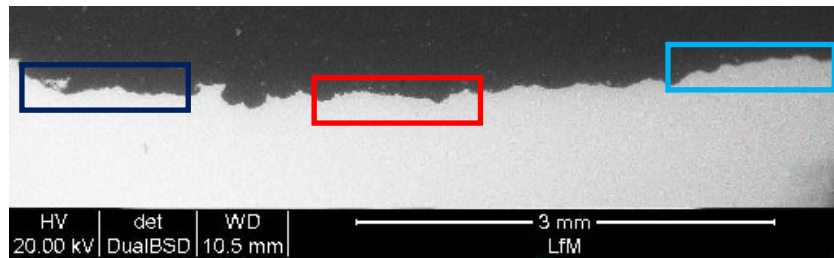
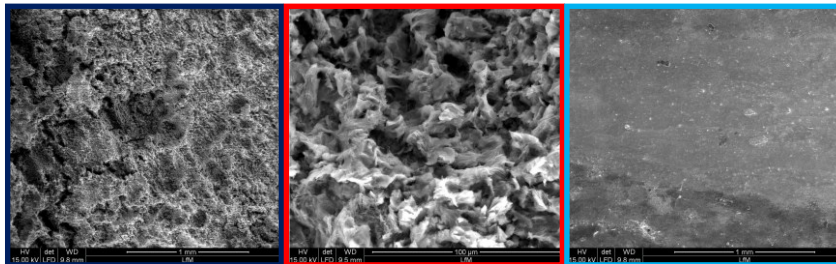


Abbildung 64: Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Abtragsrate des J55 ($c = 1000 \text{ ppm}$ Inhibitor 1, Auftreffwinkel 30° , $p_{\text{CO}_2} = 15 \text{ bar}$, $T = 80^\circ \text{C}$, $t = 70 \text{ h}$, $0,2 \text{ l/h}$ NaCl-Lösung, $0,25 \text{ Nm}^3/\text{h}$ CO_2)

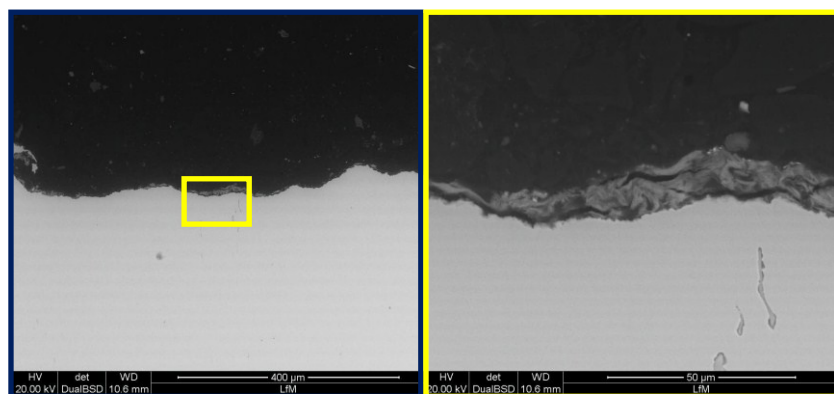


a) Querschliff



b) Draufsicht

Abbildung 65: REM Aufnahmen des Stahls J55 unter Verwendung von des Inhibitors 1 ($c = 1000 \text{ ppm}$, $v = 10 \text{ m/s}$, Auftreffwinkel 30° , $p_{\text{CO}_2} = 15 \text{ bar}$, $T = 80^\circ \text{C}$, $t = 70 \text{ h}$, $0,2 \text{ l/h NaCl-Lösung}$, $0,25 \text{ Nm}^3/\text{h CO}_2$)



a)

b)

Abbildung 66: Detailaufnahmen von der Struktur der Deckschicht des J55 ($c = 1000 \text{ ppm Inhibitor 1}$, $v = 10 \text{ m/s}$, Auftreffwinkel 30° , $p_{\text{CO}_2} = 15 \text{ bar}$, $T = 80^\circ \text{C}$, $t = 70 \text{ h}$, $0,2 \text{ l/h NaCl-Lösung}$, $0,25 \text{ Nm}^3/\text{h CO}_2$)

a) Detailaufnahme des Querschliffs

b) Detailaufnahme der Deckschicht, im Grundmaterial sind deutlich Mangansulfide erkennbar

In Abbildung 65 ist der Querschliff einer Probe aus J55 die unter Standardbedingungen, mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 m/s und einer Inhibitorosis von 1000 ppm Inhibitor 1 erprobt wurde dargestellt. Die Bilder darunter zeigen den Verlauf der zum Teil stark zerklüfteten Oberfläche im Bereich der Probe. In Abbildung 66 sind Detailaufnahmen des Querschliffs des J55. Es ist erkennbar, dass die sich gebildete Deckschicht nicht durchgängig ist und nur teilweise die Oberfläche bedeckt, im Grundmaterial sind deutlich Mangansulfide erkennbar.

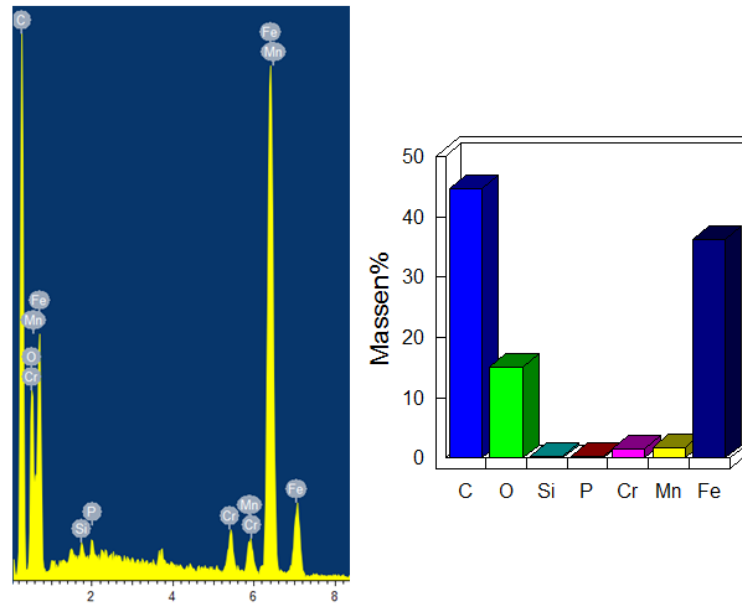


Abbildung 67: Zusammensetzung der Deckschicht des J55 unter Einsatz von 1000 ppm Inhibitor 1 über EDX Analyse ermittelt ($v = 10$ m/s, Auftreffwinkel 30° , $p_{\text{CO}_2} = 15$ bar, $T = 80^\circ\text{C}$, $t = 70$ h, $0,2$ l/h NaCl-Lösung, $0,25$ Nm³/h CO₂)

Die Zusammensetzung der vorhandenen Schicht ist in Abbildung 67 wiedergegeben. Auf Grund der Analyse kann geschlossen werden, dass es sich in diesem Fall um eine Eisenkarbidschicht handelt. Die maximale Dicke der Schicht beträgt ungefähr $15\ \mu\text{m}$.

4.3.2 Inhibitor 2 – Cortron Ck929-G

4.3.2.1 Ergebnisse des J55

Der Stahl J55 wurde bei Standardbedingungen, einem Auftreffwinkel von 30 ° und einer Inhibitorosis von 1000 ppm des Inhibitors 2 getestet, die Geschwindigkeiten wurden variiert. Die Versuche wurden bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,2, 10 und 30 m/s durchgeführt.

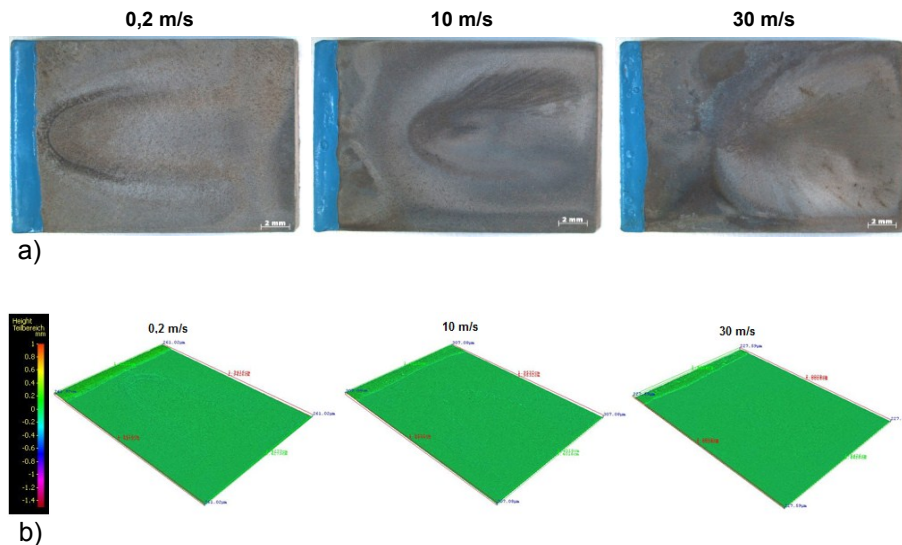


Abbildung 68: Vergleich der stereomikroskopischen (a) und der 3D mikroskopischen (b) Aufnahmen des J55 bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten ($c = 1000$ ppm Inhibitor 2, $v = 10$ m/s, Auftreffwinkel 30 °, $p_{\text{CO}_2} = 15$ bar, $T = 80$ °C, $t = 70$ h, 0,2 l/h NaCl-Lösung, 0,25 Nm³/h CO₂)

Die Abbildung 68 zeigt die stereomikroskopischen Aufnahmen und die 3D Falschfarbenaufnahmen der J55 Proben nach dem Versuch bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten und gleicher Inhibitorosis von 1000 ppm des Inhibitors 2. Es ist ersichtlich, dass es beim Tropfversuch zu einem korrosiven Abtrag kommt, während bei den Geschwindigkeiten von 10 und 30 m/s kein Abtrag mehr feststellbar ist (Abbildung 69).

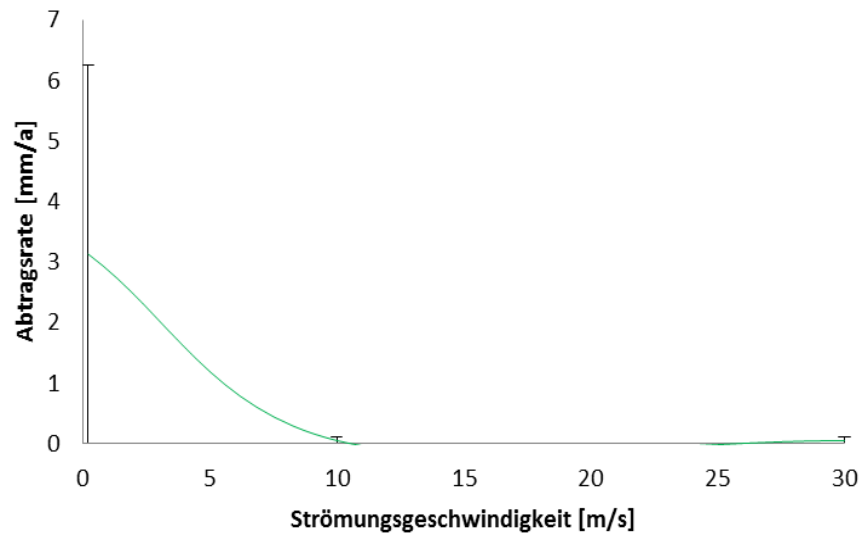


Abbildung 69: Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Abtragsrate des J55 bei einer Dosis von 1000 ppm Inhibitor 2 (Auffreffwinkel 30 °, $p_{\text{CO}_2} = 15$ bar, $T = 80$ °C, $t = 70$ h, 0,2 l/h NaCl-Lösung, 0,25 Nm³/h CO₂)

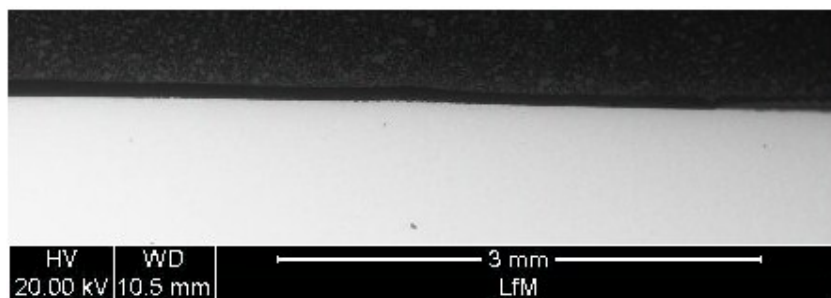


Abbildung 70: REM Aufnahme vom Querschliff des J55 ($v = 10$ m/s, Auffreffwinkel 30 °, $c = 1000$ ppm Inhibitor 2, $p_{\text{CO}_2} = 15$ bar, $T = 80$ °C, $t = 70$ h, 0,2 l/h NaCl-Lösung, 0,25 Nm³/h CO₂)

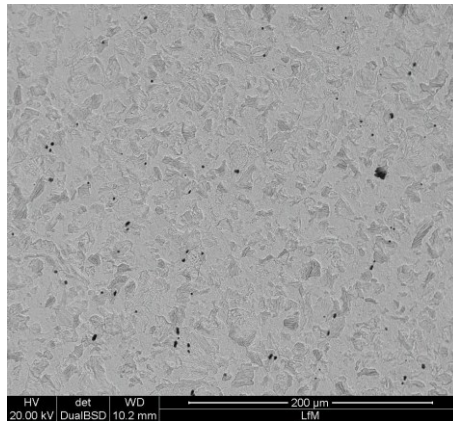


Abbildung 71: REM Aufnahme von der Oberfläche des J55 ($v = 10$ m/s, Auftreffwinkel 30° , $c = 1000$ ppm Inhibitor 2, $p_{\text{CO}_2} = 15$ bar, $T = 80^\circ\text{C}$, $t = 70$ h, $0,2$ l/h NaCl-Lösung, $0,25$ Nm³/h CO₂)

Die REM Aufnahme des Querschliffs (Abbildung 70) und die Oberflächenaufnahme (Abbildung 71) des Stahls J55 zeigen, dass sich unter Standardbedingungen bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 m/s, einem Auftreffwinkel von 30° und einer Inhibitor dosis von 1000 ppm Inhibitor 2, keine Deckschicht ausbildet und es keinen lichtoptischen messbaren Abtrag gibt.

4.3.2.2 Ergebnisse des L80

Der Stahl L80 wurde unter Standardbedingungen, einem Auftreffwinkel von 30° , einer Strömungsgeschwindigkeit von 30 m/s und einer Inhibitor dosis von 1000 ppm Inhibitor 2 erprobt.

Aus der stereomikroskopischen Aufnahme und der Falschfarbenaufnahme des 3D Mikroskops (Abbildung 72) des Stahls L80 unter den vorher beschriebenen Bedingungen, ist kein Abtrag erkennbar.

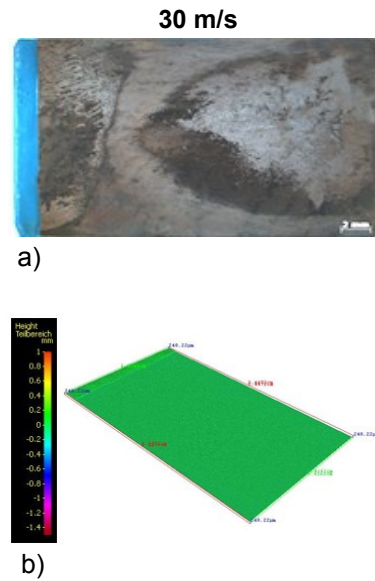


Abbildung 72: Stereomikroskopische (a) und 3D mikroskopische (b) Aufnahme des L80 nach dem ErCo Test ($v = 30 \text{ m/s}$, $c = 1000 \text{ ppm}$ Inhibitor 2, Auftreffwinkel 30° , $p_{\text{CO}_2} = 15 \text{ bar}$, $T = 80^\circ \text{C}$, $t = 70 \text{ h}$, $0,2 \text{ l/h}$ NaCl-Lösung, $0,25 \text{ Nm}^3/\text{h}$ CO_2)

Die Probe fürs Rasterelektronenmikroskop wurde bei Standardbedingungen, einem Auftreffwinkel von 30° , einer Inhibitorkonzentration von 1000 ppm Inhibitor 2 und einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 m/s getestet. In Abbildung 73 ist der Querschliff und in Abbildung 74 die Oberfläche der Probe dargestellt. Es konnte kein Abtrag ermittelt werden und es hat sich keine Deckschicht gebildet.

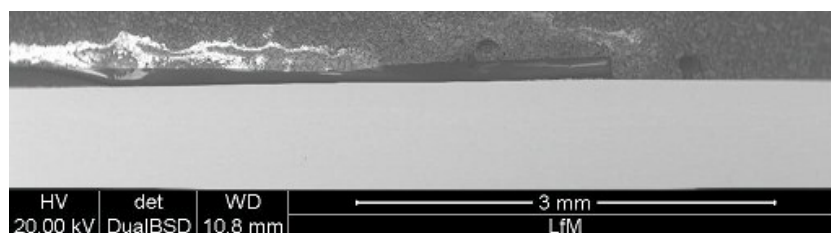


Abbildung 73: REM Aufnahme vom Querschliff des L80 ($v = 10 \text{ m/s}$, Auftreffwinkel 30° , $c = 1000 \text{ ppm}$ Inhibitor 2, $p_{\text{CO}_2} = 15 \text{ bar}$, $T = 80^\circ \text{C}$, $t = 70 \text{ h}$, $0,2 \text{ l/h}$ NaCl-Lösung, $0,25 \text{ Nm}^3/\text{h}$ CO_2)

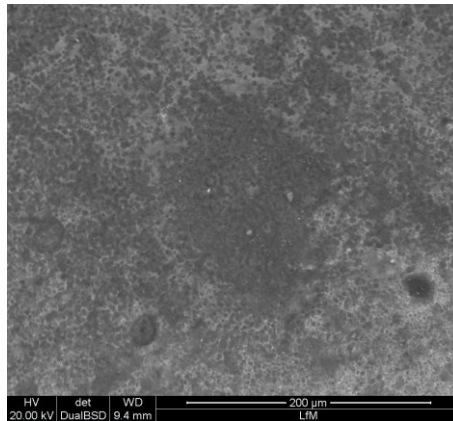


Abbildung 74: REM Aufnahme von der Oberfläche des L80 ($v = 10 \text{ m/s}$, Auftreffwinkel 30° , $c = 1000 \text{ ppm}$ Inhibitor 2, $p_{\text{CO}_2} = 15 \text{ bar}$, $T = 80^\circ\text{C}$, $t = 70 \text{ h}$, $0,2 \text{ l/h}$ NaCl-Lösung, $0,25 \text{ Nm}^3/\text{h}$ CO_2)

5. Diskussion

Die Erosionskorrosionsversuche wurden alle an der Erosionskorrosionsanlage unter Standardbedingungen ($p_{\text{CO}_2} = 15 \text{ bar}$, $T = 80 \text{ °C}$, $t = 70 \text{ h}$, $v_F = 0,2 \text{ l/h NaCl-Lösung}$, $v_G = 0,25 \text{ Nm}^3/\text{h CO}_2$) durchgeführt.

Bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 20 m/s wurde beim normalisierten C-Stahl J55 der Auftreffwinkel, bei dem die höchsten Abtragsrate zu finden ist, gesucht. Dabei wurde bei den beiden Winkeln von 30 und 90 ° eine ähnlich hohe Abtragsrate festgestellt. Der C-Stahl J55 ist ein zäher Stahl, in der Literatur liegt für duktile Stähle die maximale erosive Abtragsrate bei einem Auftreffwinkel von 30 ° [1, 3]. Daraus lässt sich schließen, dass bei den durchgeführten Versuchen auch ein hoher Anteil an korrosivem Abtrag erfolgte. Der Massenverlust ist bei einem Winkel von 60 ° am höchsten, jedoch aber über die Probenoberfläche gesehen am gleichmäßigsten und daher nicht so kritisch wie die ermittelte höchste Abtragstiefe bei 30 und 90 °. Das bedeutet wenn örtlich der Materialverlust steigt, wie die durchgeführten 3D mikroskopischen Aufnahmen zeigen (Abbildung 46), kann dies in weiterer Folge schnell zu einem lokalen Rohrdurchbruch führen. Die maximalen Abtragstiefen sind somit das kritische Maß zur Beschreibung der Versagenswahrscheinlichkeit. Aus diesem Grund wurden die folgenden Auswertungen auf die Werte der höchsten Abtragstiefe beschränkt. Bei diesen Versuchen konnte kein signifikanter Unterschied zwischen den maximalen Abtragsraten bei den Auftreffwinkeln 30 und 90 ° festgestellt werden. Da mehrere Quellen der Literatur (siehe Kap. 2.2.1) für duktile Werkstoffe, zu welchen der Untersuchte gezählt werden kann, den kritischen Auftreffwinkel mit 30 ° beschreiben. Außerdem ist dieser zusätzlich noch am ähnlichsten der realen Rohrströmung im Gasfeld, somit wurden 30 ° als Auftreffwinkel für alle nachstehenden Versuche gewählt.

Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit wurde bei zwei unterschiedlichen Kohlenstoffstählen, dem normalisierten J55 (ferritisch perlitisch) und dem vergüteten L80 (angelasener Martensit), bei 0,2 (Tropfversuch), 10 und $30 \pm 2 \text{ m/s}$ untersucht. Bei den durchgeführten Versuchen steigt die Abtragsrate bei beiden Stählen mit der Strömungsgeschwindigkeit, wobei der Stahl L80 eine bessere Beständigkeit bei den durchgeführten Erosionskorrosionsversuchen zeigt (Abbildung 75). In der Literatur ist der Anstieg der Abtragsrate mit der Strömungsgeschwindigkeit durch die steigende kinetische Energie und der erschwerten Ausbildung einer Deckschicht erklärbar [24].

Bei den Strömungsgeschwindigkeiten von 10 und 30 m/s war der Erosionskorrosionsangriff beim zähen Stahl J55 viel lokaler und tiefer als beim spröden Stahl L80. Die Tropfversuche zeigten bei beiden Kohlenstoffstählen einen lediglich gleichmäßigen korrosiven Angriff, bezeichnet als Mesa - Korrosion.

Die niedrigere Abtragsrate bzw. Abtragstiefe beim Stahl L80 ist auf das Gefüge, die chemischen und mechanischen Eigenschaften zurückzuführen (Tabelle 14). Der Chromgehalt von annähernd 1 % des L80 verringert die Neigung zur Bildung von Mesa - Korrosion und verbessert die Ausbildung einer stabileren Deckschicht, welches zu einer Verbesserung der Erosionskorrosionsbeständigkeit führt. Die unterschiedlichen Verhalten bezüglich der Abtragsrate des ferritisch perlitischen J55 und des martensitischen L80 sind auch auf den galvanischen Effekt zurück zu führen. Die Zementitlamellen im Perlit des J55 wirken als Kathoden und der unedlere Ferrit als Anode, welcher sich aus der Matrix löst. Das zurückbleibende Zementitskelett wird in die Deckschicht eingebaut, dadurch wird diese leitend, wodurch sich die Abtragsrate erhöht. Beim L80 bildet sich hingegen eine nichtleitende stabile Eisenkarbonatschicht mit eingebauten kugeligen Karbiden [3]. Der maximale Abtrag pro Jahr ist bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 30 m/s beim Stahl J55 fast vier Mal so hoch wie beim Stahl L80. Die Literatur beschreibt diesbezüglich, dass die Erosionsrate mit zunehmender Festigkeit sinkt [34]. Berücksichtigt man somit die Tatsache, dass die Zugfestigkeit des spröden L80 um 150 MPa höher als jene des duktilen J55 ist, so kann die verbesserte Beständigkeit des L80 bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten vor allem auf die höheren mechanischen Festigkeiten zurückgeführt werden.

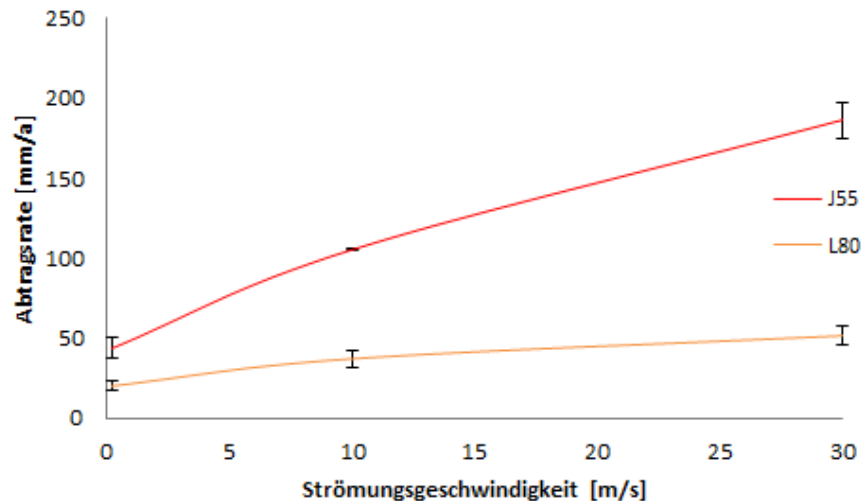


Abbildung 75: Abtragsrate in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Kohlenstoffstählen (Aufreffwinkel 30° , $p_{\text{CO}_2} = 15 \text{ bar}$, $T = 80^\circ \text{C}$, $t = 70 \text{ h}$, $0,2 \text{ l/h NaCl-Lösung}$, $0,25 \text{ Nm}^3/\text{h CO}_2$)

Tabelle 14: Mechanische Eigenschaften und die ermittelte Abtragsrate (Aufreffwinkel 30° , $p_{\text{CO}_2} = 15 \text{ bar}$, $T = 80^\circ \text{C}$, $t = 70 \text{ h}$, $0,2 \text{ l/h NaCl-Lösung}$, $0,25 \text{ Nm}^3/\text{h CO}_2$)

Qualität	Zugfestigkeit [MPa]	HV	max. Abtragsrate $v = 10 \text{ m/s}$ [mm/a]	max. Abtragsrate $v = 30 \text{ m/s}$ [mm/a]
J55	588	183	107	198
L80	740	244	42	57

Die Aufnahmen im Rasterelektronenmikroskop zeigten, dass sich bei beiden Stählen eine Deckschicht bildete. Es wurde auch eine EDX Analyse dieser Schichten durchgeführt. Eine stöchiometrische Berechnung der EDX Analysen ergab, dass es sich beim J55 um eine Eisenkarbonatschicht und beim L80 um eine Eisenkarbidschicht handelt. Diese Ergebnisse werden durch die REM Aufnahmen (Abbildung 53 und Abbildung 59), welche den charakteristischen Schichtaufbau für Eisenkarbonat und Eisenkarbid bestätigt (Abbildung 55 und Abbildung 60). Laut Analyse sind beim L80 in der Deckschicht auch zusätzlich Chromkarbide zu finden. Die Deckschichten sind bei den beiden Stählen unterschiedlich ausgebildet. Der J55 zeigt eine kompakte ungefähr $200 \mu\text{m}$

dicke Schicht, welche bis kurz vor dem Bereich des Brennflecks reicht, dort ist die Schicht sehr dünn und hat eine nadelförmige Struktur. Im Brennfleck gibt es fast keine Schicht mehr, vorwiegend findet man nur eine duktile zerklüftete Oberfläche. Die gebeizte Probe, ohne Deckschicht, aus J55 weist Poren auf, welche sich unter der Deckschicht gebildet haben, vermutlich handelt es sich dabei um herausgelöste Mangansulfide (Abbildung 52). Beim L80 ist die Deckschicht bis zum Brennfleck sehr zerklüftet, schwammartig und spröde bzw. teilweise gar nicht vorhanden. Die Haftfestigkeit der Eisenkarbidschicht ist somit wesentlich geringer als die der Eisenkarbonatschicht.

Weiters wurden die Einflüsse zweier unterschiedlicher Inhibitoren auf die Abtragsrate untersucht. Die Vorgabe war, jene Dosis zu finden, bei der eine Inhibitorschutzwirkung von mindestens 70 % erreicht wird. Aus der chemischen Zusammensetzung, lässt sich schließen, dass es sich in beiden Fällen um filmbildende Inhibitoren handelt (Tabelle 12 und Tabelle 13). Der Stahl J55 wurde bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 m/s bei zwei Inhibitor Dosen (300 und 1000 ppm) des öllöslichen, wasserdispergierbaren Inhibitors 1 (Cortron Ck337) getestet. Die gewählte Strömungsgeschwindigkeit für die Erosionskorrosionsversuche von 10 m/s entspricht der momentanen maximalen Fördergeschwindigkeit im Gasfeld. Bei einer Konzentration von 1000 ppm wurde eine Inhibitorschutzwirkung von annähernd 70 % für den Kohlenstoffstahl J55 erreicht. Diese Dosis von 1000 ppm wurde somit verwendet um die Auswirkungen der Strömungsgeschwindigkeit auf die Schutzwirkung der beiden unterschiedlichen Inhibitoren zu zeigen. Die Effizienz des Inhibitors 1 nimmt mit steigender Strömungsgeschwindigkeit ab, beim Inhibitor 2 war hingegen mikroskopisch kein Abtrag ermittelbar. Durch die Zugabe von 1000 ppm des wasserlöslichen, öldispergierbaren Inhibitors 2 (Cortron C929-G) wurde die Inhibitorschutzwirkung bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 30 m/s auf annähernd 100 % gesteigert (Abbildung 76). Da die Versuche in einer CO₂ gesättigten, sauerstofffreien chloridhaltigen Lösung durchgeführt wurden und dass beim wasserlöslichen Inhibitor durch eine homogenere Verteilung im Medium eine flächendeckende Filmbildung auf der Metalloberfläche möglich ist, ist die Bedeckung der wahrscheinlichste Grund welcher den Unterschied im Inhibitorverhalten bei höheren Geschwindigkeiten erklärt. Um diesen Bedeckungseinfluss vollständig zu klären müssen aber noch weitere Versuche durchgeführt werden.

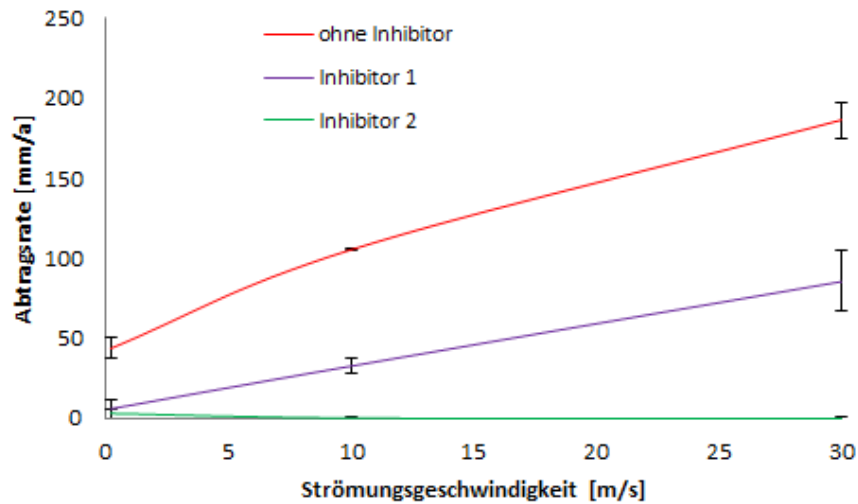


Abbildung 76: Abtragsrate in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit ohne und mit Inhibierung ($c = 1000$ ppm, Auftreffwinkel 30° , $p_{\text{CO}_2} = 15$ bar, $T = 80^\circ\text{C}$, $t = 70$ h, $0,2$ l/h NaCl-Lösung, $0,25$ Nm³/h CO₂)

Der Stahl L80 wurde bei einer Geschwindigkeit von 30 m/s und einer Inhibitor dosis von 1000 ppm des wasserlöslichen Inhibitors 2 getestet. In diesem Fall kam es zu keinem messbaren Materialabtrag (Tabelle 15).

Tabelle 15: Abtragsrate ohne und mit Inhibitor bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 30 m/s (Auftrittswinkel 30° , $p_{\text{CO}_2} = 15$ bar, $T = 80^\circ\text{C}$, $t = 70$ h, $0,2$ l/h NaCl-Lösung, $0,25$ Nm³/h CO₂)

Qualität	Abtragsrate ohne Inhibitor [mm/a]	Abtragsrate 1000 ppm Inhibitor 1 [mm/a]	Abtragsrate 1000 ppm Inhibitor 2 [mm/a]
J55	186	86	< 0,1
L80	52	-	< 0,1

6. Zusammenfassung

Auf der Erosionskorrosionsanlage wurden alle Erosionskorrosionsversuche unter Standardbedingungen ($p_{\text{CO}_2} = 15 \text{ bar}$, $T = 80 \text{ °C}$, $t = 70 \text{ h}$, $v_F = 0,2 \text{ l/h NaCl-Lösung}$, $v_G = 0,25 \text{ Nm}^3/\text{h CO}_2$) durchgeführt. Die Anlage ist eine Kombination aus einem geschlossenen Gaskreislauf - „Flow Loop“ und einer Düsenstrahlvorrichtung – „jet impingement“. Die maximale Abtragstiefe wurde mit dem 3D *Infinite Focus® IMF G4 3.5* System der Firma *Alicona Imaging GmbH®* gemessen. Der ermittelte Gewichtsverlust der Proben nach dem Erosionskorrosionstest war für die Schwere der Schädigung nicht aussagekräftig genug, deshalb wurde auf diese Auswertung in weiterer Folge verzichtet.

Zuerst wurde der Einfluss des Auftreffwinkels auf die Abtragsrate eines Kohlenstoffstahls ermittelt. Getestet wurde bei den Winkeln 30, 60 und 90 °. Dabei ergab sich, dass die Abtragstiefe beim zähen Kohlenstoffstahl J55 bei den beiden Auftreffwinkeln von 30 und 90 ° am höchsten war. Laut Literatur ist bei duktilen Stählen die erosive Abtragsrate bei einem Auftreffwinkel von 30 ° zu finden. Daraus lässt sich schließen, dass ein hoher Anteil an korrosivem Abtrag stattgefunden hat. Der Auftreffwinkel von 30 ° wurde für alle weiteren Versuche gewählt, da er annähernd einer Rohrströmung entspricht.

Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit wurde bei den beiden Kohlenstoffstählen J55 (ferritisch perlitisch) und L80 (angelassener Martensit) ermittelt. Die Geschwindigkeiten bei den durchgeführten Versuchen betragen 0,2 (Tropfversuch), 10 und $30 \pm 2 \text{ m/s}$. Die höchste Abtragstiefe erhielt man bei einer Geschwindigkeit von 30 m/s. Der normalisierte Stahl J55 zeigte bei dieser Strömungsgeschwindigkeit eine fast vier Mal so große Abtragsrate wie der vergütete Stahl L80. Laut Literatur steigt die Abtragsrate mit der Strömungsgeschwindigkeit, auf Grund steigender kinetischer Energie und erschwerter Ausbildung einer schützenden Deckschicht. Die Abtragsrate sinkt mit steigender Härte des Stahles. Deshalb weist der C-Stahl L80 eine geringere Abtragsrate auf. Außerdem wird durch das Legieren mit 1 % Chrom die Neigung zur Mesa-Korrosion reduziert und die Ausbildung einer stabilen Deckschicht verbessert.

Bei beiden Kohlenstoffstählen bildete sich bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 m/s eine Deckschicht. Beim J55 ist diese Schicht eine Eisenkarbonatschicht welche bis zum Brennfleck kompakt und ungefähr 200 μm dick, im Bereich des Brennflecks ist die Schicht dünn und hat eine nadelförmige Struktur zum Teil ist diese aber abgeplatzt.

Beim L80 ist die Deckschicht eine Eisenkarbidschicht die schwammartig, spröd, ungefähr 50 µm dick und bis zum Brennfleck sehr zerklüftet bzw. teilweise abgeplatzt.

Der Stahl J55 wurde unter Einfluss zweier unterschiedlicher kathodischer, filmbildenden Inhibitoren der Firma Champion Technologies getestet. Zuerst wurde jene Inhibitorosis für den öllöslichen, wasserdispergierbaren Inhibitor 1 (Cortron Ck337) ermittelt, bei der eine Schutzwirkung von mindestens 70 % bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 m/s erzielt wird. Das Resultat war eine Dosis von 1000 ppm Inhibitor 1, welche auch für den wasserlöslichen, öldispergierbaren Inhibitor 2 (Cortron Ck929-G) gewählt wurde. Die Schutzwirkung beim Inhibitor 1 betrug 70 % bei 10 m/s und fiel auf 30 % bei 30 m/s und der Inhibitor 2 erreichte 100 %. Dieses Verhalten ist durch den unterschiedlichen Bedeckungsgrad der Metalloberfläche bezogen auf die beiden Inhibitoren zurück zu führen.

7. Ausblick

Die Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit haben gezeigt, dass es möglich ist den Abtrag bei den Erosionskorrosionsversuchen durch Inhibierung auf ein Minimum zu reduzieren und die Inhibitorschutzwirkung auf annähernd 100 % zu maximieren.

Bei den Untersuchungen des Kohlenstoffstahls J55 wurde auf Grund der Vorgabe einer Inhibitorschutzwirkung zwischen 70 und 90 % eine Inhibitorosis von 1000 ppm gewählt. Bei realen Bedingungen wird eine Konzentration von maximal 200 ppm Inhibitor im Feld eingesetzt und somit ist die im Labor angesetzte Dosis zu hoch ist.

Ein weiteres Ziel wäre reale Feldbedingungen zu simulieren, daher sollten weitere Versuche mit niedrigeren Inhibitorkonzentrationen des effizienteren Inhibitors 2 durchgeführt werden. Welcher wahrscheinlich auch bei geringeren Konzentrationen eine hohe Inhibitorschutzwirkung aufweisen wird.

Der Kohlenstoffstahl L80 zeigte im Vergleich zum J55 eine wesentlich bessere Beständigkeit gegenüber Erosionskorrosion, deshalb wäre dieser Stahl für weitere Untersuchungen am geeignetsten. Interessant wäre ob sich die Wirkung des Inhibitors in Anwesenheit von Feststoffen und bei unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten gravierend verändert. Auch wissenswert wäre ob der Einsatz von Tensiden oder eine Kombination von Inhibitor und Tensid zur Verbesserung der Erosionskorrosionseigenschaften beitragen könnte.

Der im Feld eingesetzte Kohlenstoffstahl kann bei der Anlieferung schon Korrosionsschäden zeigen, deshalb wären Versuche an vorkorrodieren Proben ebenfalls sehr aufschlussreich bezüglich des weiteren Verhaltens des Stahls gegenüber Erosionskorrosion.

Und abschließend wäre noch zu erwähnen, dass eine wirtschaftliche Analyse auf Basis der gesammelten Ergebnisse aus den bisher entstandenen und noch folgenden Arbeiten zu diesem Thema sehr gewinnbringend sein könnte.

8. Literaturverzeichnis

- [1] **G. Mori:** Korrosionskunde, Vorlesungsskriptum, Montanuniversität Leoben, 2010, 68, 83.
- [2] **D. Engels:** Einflussgrößen der Lokalkorrosion von Stahl in CO₂-haltigen Medien, Dissertation, Aachen, 1986, 1-167.
- [3] **J. Feyerl:** Erosionskorrosion in Öl- und Gasfördersystemen, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2006, 1-180.
- [4] **S. Nešić, K.-L.J. Lee:** A Mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Iron Carbonate Films – Part 3: Film Growth Model, Corrosion 59 (2003), 616-628.
- [5] **S. Nešić:** Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines – A review, Corrosion 49 (2007), 4308-4338.
- [6] **T. Kohley:** Parameterstudie zum Verhalten metallischer Werkstoffe in korrosiven, partikelhaltigen Flüssigkeitsströmungen, Dissertation, Darmstadt, 1989, 11, 14.
- [7] **J. Haberl:** Erosionskorrosion an hochlegierten Werkstoffen in der Öl- und Gasproduktion, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2009, 1-147.
- [8] **M. Oberndorfer:** Metallurgy and Corrosion for Petroleum Engineers, Vorlesungsskriptum, Montanuniversität Leoben, 2007, 1-174.
- [9] **M.B. Kermani, A. Morshed:** Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production - A Compendium, Corrosion 59 (2003), 659-683.
- [10] **A. Anderko:** Simulation of FeCO₃ / FeS scale formation using thermodynamic and electrochemical models, Corrosion 2000, 26.-31.03, Orlando, FL, NACE, Houston, paper no. 00102.
- [11] **G. Schmitt:** Untersuchungen zur Frage der strömungsinduzierten Korrosion in kondensatproduzierenden Erdgassonden unter Annular Mist Flow-Bedingungen, Werkstoffe und Korrosion 44 (1993), 274-282.
- [12] **D. Abayarathna, A. Naraghi, N. Obeyesekere:** Inhibition of Corrosion of Carbon Steel in the presence of CO₂, H₂S and S, Corrosion 2003, March, San Diego, CA, NACE, Houston, paper no. 03340.
- [13] **M.B. Kermani, L.M. Smith:** A Working Party Report on CO₂ Corrosion Control in Oil and Gas Production, EFC-Publications 23 (1997), 1-53.
- [14] **H.H. Uhlig:** Corrosion and Corrosion Control an introduction to corrosion science and engineering, Second Edition, John Wiley & Son Inc, NY, L, S, T, 1963, 111-113.

- [15] **A. Neville, T. Hodgkiess, H. Xu:** An Electrochemical and Microstructural Assessment of Erosion-Corrosion of Cast Iron, *Wear* 233-235 (1999), 523-534.
- [16] **T. Hodgkiess, A. Neville, S. Shrestha:** Electrochemical and mechanical interactions during erosion-corrosion of high-velocity oxy-fuel coating and a stainless steel, *Wear* 233-235 (1999), 623-634.
- [17] **J. Han, J.W. Carey, J. Zhang:** A coupled electrochemical-geochemical model of corrosion for mild steel in high-pressure CO₂-saline environments, *IJGGC* 397 (2011), 1-11.
- [18] **W. Allgaier:** Erosionskorrosion, In: D. Uebing, D. Schlegel (Ed.): Einflussgrößen der Zeitsicherheit bei technischen Anlagen, TÜV Rheinland, Köln, 1985, 289-305.
- [19] **F.G. Hammitt, F.J. Heymann:** Liquid-Erosion Failures, *ASM Handbook* 11 (1986), 163-171.
- [20] **P. Roberge, B.C. Syrett:** Erosion-Corrosion – Corrosion Testing Made Easy, NACE International, Houston, 2004, 1-94.
- [21] **G.W. Stachowiak, A.W. Batchelor:** Engineering Tribology, second edition, Butterworth-Heinemann, Boston, 2001, 483-531.
- [22] **B.D. Jana, M.M. Stack:** Modelling impact angle effects on erosion-corrosion of pure metals: Construction of materials performance maps, *Wear* 259 (2005), 243-255.
- [23] **E.J. Sneek, A. Snel:** Untersuchungen über Erosionskorrosionsvorgänge im Eintrittsbereich von Kondensatorrohren in künstlichem Meerwasser, *VGB Kraftwerkstechnik* 62 (1982), 227-232.
- [24] **J.R. Shadley, S.A. Shirazi, E. Dayalan, M. Ismail, E.F. Rybicki:** Erosion-Corrosion of a Carbon Steel Elbow in a Carbon Dioxide Environment, *Corrosion* 52 (1996), 714-723.
- [25] **G. Schmitt, M. Hörstemeier:** Fundamental aspects of CO₂ metal loss corrosion – Part II: Influence of different parameters on CO₂ corrosion mechanisms, *Corrosion* 2006, NACE, Houston, paper no. 06112.
- [26] **M.B. Kermani, J.C. Gonzales, G.L. Turconi, T. Perez, C. Morales:** In-field corrosion performance of 3%Cr steels in sweet and sour downhole production and water injection, *Corrosion* 2004, NACE, Houston, paper no. 04111.
- [27] **M.B. Kermani, J.C. Gonzales, G.L. Turconi, D. Edmonds, G. Dicken, L. Scoppio:** Development of superior corrosion resistance 3%Cr steels for downhole applications, *Corrosion* 2003, NACE, Houston, paper no. 03116.
- [28] **Y. Gunaltun:** Carbon Dioxide Corrosion in Oil Wells, *SPE* 21330 1991, 97-113.
- [29] **M. Kimura, Y. Saito, Y. Nakano:** Effects of Alloying Elements on Corrosion Resistance of High Strength Line Pipe Steel in Wet CO₂ Environment, *Corrosion* 1994, NACE, Houston, paper no. 18.

- [30] **D.S. Carvalho, C.J.B. Joia, O.R. Mattos**: Corrosion rate of iron and iron-chromium alloys in CO₂ medium, *Corrosion* 47 (2005), 2974-2986.
- [31] **P. Andrews, T.F. Illson, S.J. Matthews**: Erosion-Corrosion studies on 13 Cr steel in gas well environments by liquid jet impingement, *Wear* 233-235 (1999), 568-574.
- [32] **G. Schmitt, D. Steinmetz, D. Engels, W. Bruckhoff**: Investigations on Localized Corrosion of Low Alloy Steels in Sweet Gas Production, *SPE* 13553 1995, 45-48.
- [33] **D.A. López, T. Pérez, S.N. Simison**: The influence of microstructure and chemical composition of carbon and low alloy steel in CO₂ corrosion. A state-of-the-art appraisal, *Material and Design* 24 (2003), 561-575.
- [34] **B.T. Lu, J.T. Luo, J.F. Lu**: Chemo-Mechanical Effect in Erosion-Corrosion Process of Carbon Steel, *Corrosion* 2004, NACE, Houston, paper no. 04659.
- [35] **Y. Yang, B. Brown, S. Nešić, E.M. Gennaro, B. Molinas**: Mechanical strength and removal of a protective iron carbonate layer formed on mild steel in CO₂ corrosion, *Corrosion* 2010, NACE, Houston, paper no. 10383.
- [36] **G. Schmitt, M. Mueller, M. Papenfuss, E. Strobel-Effertz**: Understanding localized CO₂ corrosion of carbon steel from physical properties of iron carbonate scales, *Corrosion* 1999, NACE, Houston, paper no. 38.
- [37] **A. Akbar, X. Hu, A. Neville, C. Wang**: The Influence of Flow Rate and Inhibitor on The Protective Layer under Erosion-Corrosion Conditions using Rotating Cylinder Electrode, *Corrosion* 2011, NACE, Houston, paper no. 11274.
- [38] **D.A. López, W.H. Schreiner, S.R. de Sánchez, S.N. Simison**: The influence of inhibitors molecular structure and steel microstructure on corrosion layers in CO₂ corrosion – An XPS and SEM characterization, *Applied Surface Science* 236 (2004), 77-97.
- [39] **G. Schmitt**: Adsorptionsverhalten von Inhibitoren, *Werkstoffe und Korrosion* 42 (1991), 381-384.
- [40] **M.H. Nazari, S.R. Allahkaram, M.B. Kermani**: The effects of temperature and pH on the characteristics of corrosion product in CO₂ corrosion of grade X70 steel, *Material and Design* 31 (2010), 3559-3563.
- [41] <http://64.224.111.143/technicallibrary/corrdctors/Modules/Inhibitors/Classification.htm>, 16.06.2011
- [42] **E. Gulbrandsen, R. Nyborg, T. Løland, K. Nisancioglu**: Effect of steel microstructure and composition on Inhibition of CO₂ corrosion, *Corrosion* 2000, NACE, Houston, paper no. 00023.
- [43] **V.I. Spitzin, J.L. Rosenfeld**: Neue Ergebnisse über den Mechanismus der Wirkung von Korrosionsinhibitoren, *Chemische Technik* 30 (1978), 437-441.
- [44] **W. Bruckhoff, G. Schmitt**: Neues Verfahren zur Bekämpfung lokaler CO₂-Korrosion bei der Süßgasförderung, *Erdöl Erdgas Kohle* (1988), 360-365.

- [45] **B.F. Davis Jr.:** Wheel Test Method Used for Evaluation of Film Persistent Inhibitors for Oilfield Applications, *Material Performance* 12 (1982), NACE, item no. 54238, 45-47.
- [46] **E. Gulbrandsen, J. Kvarekvål:** Effect of oil-in-water emulsions on the performance of CO₂ corrosion inhibitors, *Corrosion* 2004, NACE, Houston, paper no. 04365.
- [47] **G. Schmitt, C. Bosch, H. Bauer, M. Mueller:** Modelling the drag reducing effect of CO₂ corrosion inhibitors, *Corrosion* 2000, NACE, Houston, paper no. 00002.
- [48] **R.H. Hausler, G. Schmitt:** Hydrodynamic and flow effects on the corrosion inhibition, *Corrosion* 2004, NACE, Houston, paper no. 04402.
- [49] **G. Siegmund, G. Schmitt, M. Scheepers, K. Moeller:** Spreading inhibition – an efficient concept for mitigation of top-of-the line corrosion, *EUROCORR* 2003, 28.09.-02.10, Budapest, Hungary.
- [50] <http://www.corrosion-doctors.org/Inhibitors/Selection.htm>, 16.06.2011
- [51] **D.A. López, S.N. Simison, S.R. de Sánchez:** The influence of steel microstructure on CO₂ corrosion. EIS studies on the inhibition efficiency of benzimidazole, *Electrochimica Acta* 48 (2003), 845-854.
- [52] <http://www.alicon.com/home/products/InfiniteFocus/InfiniteFocus-Standard-System.de.php>, 04.07.2011