

Wasserstoffaufnahme und -diffusion in Schweißnahtgefügen hochfester Stähle

vom Fachbereich Maschinenbau
der Helmut-Schmidt-Universität
– Universität der Bundeswehr Hamburg –
zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von:

Dipl.-Ing. Dirk M. Seeger

aus:

Berlin

Hamburg 2004

Die vorliegende Arbeit entstand an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM).

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. H. Hoffmeister
Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. L. Dorn
Dr.-Ing. Th. Böllinghaus, VP u. Prof.

Promotionskolloquium: 21. 6. 2004 in Hamburg

Impressum

**Wasserstoffaufnahme und -diffusion
in Schweißnahtgefügen hochfester Stähle**

2005

Herausgeber:
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Unter den Eichen 87
12205 Berlin
Telefon: +49 30 8104-0
Telefax: +49 30 8112029
E-mail: info@bam.de
Internet: www.bam.de

Copyright © 2005 by Bundesanstalt für
Materialforschung und -prüfung (BAM)

Verlag und Vertrieb:
Wirtschaftsverlag NW
Verlag für neue Wissenschaft GmbH
27568 Bremerhaven
Telefon: +49 471 94544-0
Telefax: +49 471 94544-77/-88

Layout: BAM-Arbeitsgruppe Z.03

ISSN 1613-4249
ISBN 3-86509-271-3

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM). Meine Beschäftigung in der Fachgruppe V.5 „Sicherheit in der Füge-technik“ im Laboratorium V.53 „Fügeinfluss auf Bauteile; Prüftechnik“ erfolgte im Doktorandenprogramm der BAM und wurde zusätzlich durch ein vom Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördertes Forschungsvorhaben ermöglicht.

Meinen besonderen Dank möchte ich meinem wissenschaftlichen Betreuer in der BAM Herrn Dir. u. Prof. Dr.-Ing. habil. *Th. Böllinghaus* aussprechen. Neben den Anregungen zu diesem Thema, weitreichender Unterstützung und großzügiger Förderung begutachtete er diese Arbeit.

Herrn Prof. Dr.-Ing. *H. Hoffmeister* von der Helmut-Schmidt-Universität - Universität der Bundeswehr Hamburg danke ich herzlich für sein reges Interesse an meiner Dissertation, der Betreuung am Fachbereich Maschinenbau und der Übernahme des Hauptgutachtens.

Weiteren Dank zolle ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. *L. Dorn* für seine Tätigkeit als Zweitgutachter.

Meinem Laborleiter Herrn Dr.-Ing. *Th. Kannengießler* gilt mein Dank für seine Unterstützung zu dieser Arbeit und für seine Mithilfe im täglichen Dienst der BAM sowie für die anregenden Diskussionen.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dipl.-Ing. *Th. Michael* für die Durchführung der Schweißversuche und Herrn Dr.-Ing. *M. Gaber* für die Unterstützung bei der Trägergas-Heißextraktion. Weiterhin bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern der BAM, die mit ihrer tatkräftigen Unterstützung zum Gelingen der Forschungsarbeiten beitrugen, besonders erwähnen möchte ich meine Kollegen Frau *R. Brey*, Frau *M. Marten*, Herrn *M. Richter* und Herrn *K. Scheideck*.

Diese Arbeit wäre nicht denkbar ohne das Verständnis, die Hilfe und die Unterstützung aus dem Kreise meiner Familie und Freunde.

Berlin, im Juni 2004

Zusammenfassung

Die im Rahmen dieser Arbeit vornehmlich untersuchten supermartensitischen Stähle werden im Offshore-Bereich als geschweißte Flowlines eingesetzt. Diese Stähle sollen nach dem Prinzip „Fitness for Purpose“ bisher verwendete höher legierte Werkstoffe ersetzen. Die neuen Stähle sind aufgrund ihrer Korrosionsbeständigkeit und Festigkeit sehr gut für das beabsichtigte Einsatzgebiet geeignet. Im Sour Service besteht jedoch die Gefahr der Wasserstoffaufnahme mit nachfolgender Rissbildung. Zur Beurteilung der Risssicherheit der Schweißverbindungen sowie des unbeeinflussten Werkstoffes im Anlieferungszustand werden Wasserstofftransportdaten benötigt. Diese werden im Rahmen dieser Arbeit mittels Permeationsexperimenten an Stahlmembranen unter realistischen Einsatzbedingungen quantifiziert, so dass die Ergebnisse in computergestützte Lebensdauerberechnungen Eingang finden können.

Die Untersuchungen zeigten, dass der Diffusionskoeffizient des jeweiligen Werkstoffs bzw. Gefüges nicht von der chemischen Zusammensetzung der Prüflösung abhängt. Die Subsurface-Konzentration, das ist die in die Werkstoffe eintretende Wasserstoffkonzentration, hängt dagegen vom pH-Wert, von der Schwefelwasserstoffsättigung und von der Zusammensetzung der Prüflösung ab. Die Abhängigkeit der Subsurface-Konzentration von der chemischen Zusammensetzung der Prüflösung wird zudem entscheidend durch die Chloridionenkonzentration bestimmt. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass die chemische Zusammensetzung supermartensitischer Stähle das Permeationsverhalten erheblich beeinflusst.

Beim Vergleich des Permeationsverhaltens von wärmebehandelten Proben mit Proben realer Schweißnahtgefüge ergaben sich Differenzen in Höhe einer Größenordnung. Das bedeutet letztlich, dass das Permeationsverhalten von Wasserstoff in solchen Schweißverbindungen für jeden Fall, abhängig von der chemischen Zusammensetzung und Temperaturführung, separat zu untersuchen ist.

Zusätzlich wurde die Wasserstoffdiffusion und -aufnahme in Schweißnahtgefügen höchstfester Feinkornbaustähle untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass diese Werkstoffe schon bei geringfügig abgesenkten pH-Werten, wie sie in Spalten oder Rissen aufgrund von Hydrolyse vorherrschen können, Wasserstoff aufnehmen. Die Subsurface-Konzentration war wiederum von der chemischen Zusammensetzung der Prüfelektrolytlösung abhängig. Generell waren die Diffusionskoeffizienten und die Subsurface-Konzentrationen stark vom Gefüge abhängig. Der Vergleich der Resultate der höchstfesten Feinkornbaustähle S 1100 und S 890 zeigte, dass die Wasserstoffpermeation bei diesen Werkstofftypen weniger große Unterschiede aufwies als bei den supermartensitischen Stählen.

Abstract

The mainly investigated supermartensitic stainless steels are experiencing first applications in the offshore technology as welded flowlines. These materials are intended to replace higher alloyed steels following the principle „Fitness for Purpose“. These new types of steels are very suitable for those applications, because of their corrosion resistance and of their strength. But specially for the use under sour service conditions there exists the risk of hydrogen uptake with subsequent cracking. To evaluate the cracking resistance of the welds as well as of the unaffected material in the as-delivered condition, it is necessary to determine hydrogen transport data. Within the scope of this research project, such data are quantified in permeation experiments carried out on steel membranes under realistic application conditions. This procedure allows it to use the results in computer-assisted lifetime calculations.

It was found that the diffusion coefficients of the respective materials and structures do not depend on the chemical composition of the electrolytic solution. By contrast, the subsurface concentration, i. e. the hydrogen concentration infiltrating into materials, depends on the pH-value, on the H_2S -saturation and on the composition of the electrolytic solution. The concentration of chloride ions was found to be the strongest factor of influence for the dependence of the subsurface concentration on the chemical composition of the electrolytic solution. In addition, a major influence of the chemical composition of supermartensitic steels on the permeation behaviour has been established.

The comparison of the permeation behaviour between heat treated specimens and specimens with realistic weld microstructure revealed that especially the diffusion coefficients of the heat treated specimens increased by about ten times. This means that the hydrogen permeation behaviour in such joints must be determined separately in each individual case depending on chemical composition and on the heat control.

Additionally, the hydrogen diffusion and uptake in welded microstructures of ultra-high strength fine-grained structural steels was examined. The respective results showed that hydrogen uptake took place by a slight decrease of the pH value. Such decrease could be caused by hydrolysis, e. g. in crevices. The subsurface concentration was also dependent on the chemical composition of the electrolyte. A generally strong dependency of the diffusion coefficient and the subsurface concentration on the microstructure was found. A comparison of the results of both investigated steels S 1100 and S 890 showed that the hydrogen permeation in these materials does not differ as much as in the supermartensitic stainless steels.

Inhalt

1	Einleitung	9
2	Stand der Technik	12
2.1	Supermartensitische Stähle	12
2.1.1	Allgemeine Eigenschaften	12
2.1.2	Einsatzbedingungen in der Öl- und Gasindustrie	15
2.2	Hoch- und höchstfeste Feinkornbaustähle	17
2.3	Wasserstoffpermeation	19
2.3.1	Wasserstoffaufnahme	19
2.3.2	Bedeutung der Spaltkorrosion für die Wasserstoffaufnahme	26
2.3.3	Wasserstoffdiffusion	27
2.4	Ermittlung der Wasserstoffkonzentration	30
2.4.1	Ermittlung der Wasserstoffdiffusion und -konzentration durch Permeationsexperimente	31
2.4.2	Ermittlung der Wasserstoffkonzentration durch Heißextraktion	34
2.4.3	Bestimmung des diffusiblen Wasserstoffs	36
2.4.4	Weitere Verfahren	37
2.5	Schweißen supermartensitischer Stähle	38
2.5.1	Zusatzwerkstoffe	38
2.5.2	Schweißverfahren	39
2.5.3	Wärmebehandlung	40
2.6	Schweißen höchstfester Feinkornbaustähle	42
2.7	Aufgabenstellung	43
3	Versuchsaufbau und -durchführung	45
3.1	Werkstoffe	45
3.1.1	Supermartensitische Stähle	45
3.1.2	Höchstfester Baustahl S 1100 QL	45
3.2	Durchführung der Schweißungen	46
3.2.1	Schweißen der supermartensitischen Stähle	46
3.2.2	Schweißen von S 1100 QL	48
3.3	Untersuchungen einer kurzzeitig wärmebehandelten Orbitalschweißnaht	50
3.4	Permeationsexperimente	51
3.4.1	Supermartensitische Stähle	52
3.4.2	S 1100 QL	53
3.5	Trägergas-Heißextraktions-Anlage	53
4	Ergebnisse und Diskussion	57
4.1	Gefügecharakterisierung	57
4.1.1	Supermartensitische Grundwerkstoffe	57
4.1.2	Höchstfester Baustahl S 1100 QL	58
4.1.3	Supermartensitische Schweißnahtgefüge	59
4.1.4	Schweißnahtgefüge S 1100 QL	61
4.2	Auswertung der Permeationsstromdichtekurven	63
4.2.1	Geeignete Verfahren zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten	63
4.2.2	Analyse des Permeationsstromdichtekurvenverlaufs	64

4.3	Permeationsverhalten in einer standardisierten Prüflösung	71
4.4	Abhängigkeit des Permeationsverhaltens von der Elektrolytzusammensetzung	75
4.4.1	Einfluss des pH-Wertes	75
4.4.2	Einfluss der H ₂ S-Sättigung auf den Diffusionskoeffizienten	77
4.4.3	Wasserstoffaufnahme bei Variation von pH-Wert und H ₂ S-Sättigung	78
4.4.4	Wasserstoffaufnahme im Spalt	85
4.4.5	Variation der Chloridionenkonzentration	86
4.4.6	Einfluss verschiedener Kationen auf die Wasserstoffkonzentration	88
4.5	Abhängigkeit des Diffusionsverhaltens und der Wasserstoffkonzentration vom Wärmebehandlungszustand	90
4.5.1	Wärmebehandelte Grundwerkstoffproben	90
4.5.2	Kurzzeitig wärmebehandelte Orbitalschweißnaht	101
4.6	Diffusionsverhalten im Schweißnahtgefüge	104
4.6.1	Schweißungen supermartensitischer Stähle	104
4.6.2	Wasserstoffaufnahme und -diffusion in Schweißnahtgefügen des höchstfesten Baustahles S 1100 QL	108
4.6.3	Wasserstoffaufnahme und -diffusion in Schweißnahtgefügen des höchstfesten Baustahles S 890	112
4.7	Wasserstoffaufnahme der supermartensitischen Stähle unter kathodischem Schutz	115
4.8	Diffusionskoeffizienten bei erhöhter Temperatur	117
4.8.1	Supermartensitische Stähle	117
4.8.2	S 1100 QL	120
5	Schlussfolgerungen	122
	Literatur	126
	Formelzeichen und Abkürzungen	137
	Bildverzeichnis	138
	Tabellenverzeichnis	143
	Lebenslauf	144

1 Einleitung

Wasserstoffunterstützte Rissbildung stellt aufgrund des teilweise rapiden Schadenverlaufs eine sehr kritische Art des Bauteilversagens dar. Stähle mit gezielt festigkeitssteigernden martensitischen oder bainitischen Gefügen erweisen sich vielfach als besonders gefährdet für wasserstoffunterstützte Rissbildung, da diese Gefügebestandteile ein geringes Formänderungsvermögen besitzen. Von besonderem Interesse ist der zunehmende Einsatz solcher Stähle, da so eine optimierte Werkstoffnutzung zum Beispiel durch eine Wanddickenminimierung ermöglicht wird. Um das Risiko einer wasserstoffunterstützten Rissbildung derartiger Werkstoffe grundsätzlich beurteilen zu können, muss zunächst das Verhalten von Wasserstoff in diesen Stählen bestimmt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde exemplarisch die Wasserstoffpermeation in zwei verschiedenen Stahlsorten untersucht. Für diese Untersuchungen wurden zwei hochlegierte, supermartensitische Stähle und ein niedriglegierter, höchstfester Baustahl gewählt.

Der Anwendungsschwerpunkt der vornehmlich untersuchten, korrosionsbeständigen, supermartensitischen Stähle liegt zur Zeit im Offshore-Bereich. Dort ersetzen zunehmend geschweißte Flowlines aus diesen Werkstoffen bisher verwendete höher legierte und teurere Stähle. Ein Grund für den Einsatz der supermartensitischen Stähle in der Öl- und Gasindustrie der Nordsee besteht in der höheren Festigkeit. So zum Beispiel liegt die Streckgrenze mit ca. 700 MPa über der Dehngrenze der Duplex-Stähle mit ca. 550 MPa [1]. Dies erlaubt bei gleichen Förderbedingungen eine geringere Wanddicke und somit eine weitere Kostenersparnis. *Bild 1.1* zeigt eine Skizze von Anlagen der Öl- und Gasproduktion mit verbindenden Flowlines.

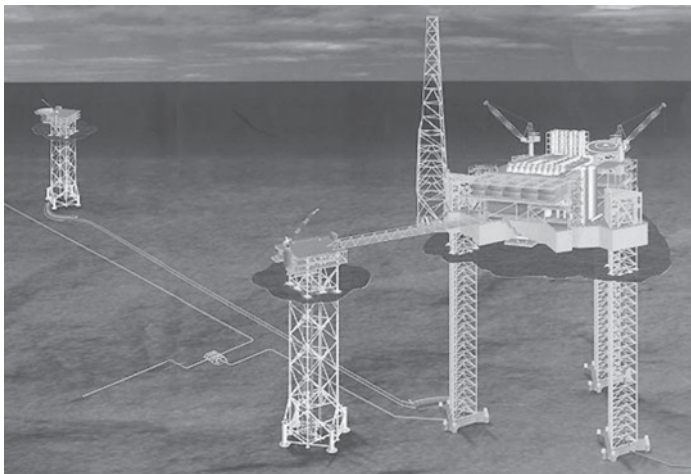


Bild 1.1: Skizze einer Öl- und Gasförderanlage mit verbindenden Flowlines [2]

Eingesetzt werden die Stähle unter sogenannten Sour-Service-Bedingungen [3], unter denen durchaus eine Gefahr der Wasserstoffaufnahme besteht. Gegen einen Korrosionsangriff durch das umgebene Meerwasser besteht die Möglichkeit die Flowlines äußerlich kathodisch zu schützen. Auch dabei ist eine Wasserstoffaufnahme zu vermeiden. Infolge der durch den Verlegevorgang (*Bild 1.2*) sowie der im Betrieb aufgebracht, mechanischen Beanspruchungen besteht somit das Risiko einer wasserstoffunterstützten Spannungsrissskorrosion. Ein plötzliches Versagen infolge von Spannungsrissskorrosion geschweißter, supermartensitischer Pipelines muss bei unter Wasser verlegten Rohrleitungen aus ökonomischen und ökologischen Gründen in jedem

1 Einleitung

Fall ausgeschlossen werden können. Die Bereitstellung von Wasserstofftransportdaten erfolgt als notwendige Basis zur computergestützten Berechnung von Wasserstoffverteilungen in realen Bauteilen.



Bild 1.2: Verlegung einer Offshore-Pipeline von einem Verleges Schiff (Lay Barge) [2]

Hauptziel der durchgeführten Untersuchungen ist es, den Wasserstofftransport in supermartensitischen Stählen, wie er während des Betriebes von Flowlines auftreten kann, grundsätzlich zu quantifizieren. Dies bedeutet, dass die Wasserstoffdiffusionskoeffizienten und die Subsurface-Konzentrationen bereitgestellt werden müssen, die sich für verschiedene Gefügestände in realistischen Medien ergeben. In bisherigen Untersuchungen [4] – [15] wurden Wasserstoffdiffusionskoeffizienten von supermartensitischen Stählen durch Permeationsexperimente mit standardisierten Elektrolytlösungen bestimmt. Ein vielfach in Standardtests angelegtes, äußeres Potential ermöglicht zwar die Wasserstoffaufnahme und die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten, repräsentiert aber oft falsche elektrochemische Bedingungen, die für Anwendungsfälle nicht zutreffend sein müssen. Deshalb wird im Rahmen dieser Arbeit die Eintrittskonzentration hauptsächlich unter freier Korrosion ermittelt. Neben Untersuchungen mit einem Standardelektrolyten sind deshalb Experimente mit real existierenden Geoformationswässern, die sehr unterschiedliche, vom Förderort abhängige Konzentrationen von Chloridionen, Schwefelwasserstoff und Kohlendioxid beinhalten, durchgeführt worden.

Im Gegensatz zu bisherigen Untersuchungen an supermartensitischen Stählen, die nahezu ausnahmslos mit herstellereitig vergüteten Werkstoffen durchgeführt worden sind, wurden auch Schweißnahtgefüge untersucht, weil die supermartensitischen Stähle insbesondere durch die Absenkung des Kohlenstoffgehaltes als gut schweißgeeignet betrachtet werden können [16] – [18]. Außerdem erfährt der Werkstoff in der Wärmeeinflusszone eine vielfältige Gefügeum- und -neubildung.

Die Wasserstoffpermeation in einem höchstfesten Feinkornbaustahl wird dem gegenüber gestellt. Die dabei ermittelten Diffusionskoeffizienten repräsentieren vor allem Materialkennwerte zur Berechnung des Wasserstoffabbaus nach dem Schweißen. Realitätsnahe Untersuchungen, insbesondere der Diffusion in benachbarten Gefügebereichen, konnten berücksichtigt werden, indem auch die Einflüsse einer möglichen Gefügeveränderung nach einer Wasserstofffreiglühung auf den Diffusionskoeffizienten betrachtet wurden. Speziell für den untersuchten Stahl S 1100 QL existieren in der Literatur noch keine derartigen Daten. Dieses gilt für den Grundwerkstoff sowie für Schweißnahtgefüge.

Durch den Einsatz des hier betrachteten höchstfesten Feinkornbaustahls S 1100 QL können zum Beispiel den Erfordernissen des Leichtbaus im Automobilkranbau Rechnung getragen werden. Niedriglegierte Feinkornbaustähle sind nicht korrosionsbeständig und werden deshalb bei einem Einsatz unter zu erwartenden korrosiven Bedingungen zum Beispiel unter Atmosphären-einfluss durch Beschichtungssysteme geschützt [19]. Eine Wasserstoffaufnahme wird dabei hauptsächlich während des Herstellungsprozesses erfolgen, wobei als Schwerpunkt die schweiß-technische Fertigung untersucht wird. Neuere Schadensuntersuchungen [19] zeigen jedoch, dass zusätzlich wasserstoffverursachte Schädigungen an ungeschützten Bauteilen aus höchstfesten Feinkornbaustählen durch entsprechende Wasserstoffaufnahme im Betrieb auftreten können. Dies kann insbesondere dann der Fall sein, wenn lokal Spaltkorrosion auftritt, im Zuge derer eine Wasserstoffaufnahme stattfindet. Dies kann zum Versagen des Bauteils durch wasserstoffunterstützte Rissbildung in Form einer Herabsetzung der Verformungsfähigkeit oder der wasserstoffunterstützten Spannungsrisskorrosion führen.

Ein Ziel der Arbeit war es auch, die gewonnenen Daten in den Vergleich mit bereits verwendeten Streubändern von Literaturwerten [20], [21] zu stellen.

2 Stand der Technik

2.1 Supermartensitische Stähle

2.1.1 Allgemeine Eigenschaften

Die Entwicklung der supermartensitischen Stähle erfolgte in den achtziger Jahren aus den weichmartensitischen Stählen. Der Kohlenstoffgehalt wurde bis auf ELC-Qualitäten abgesenkt. Die Abkürzung ELC wurde der englischsprachigen Literatur entnommen und heißt „extra low carbon“, womit Kohlenstoffgehalte von weniger als 0,01 % beschrieben werden. Durch so geringe Kohlenstoffgehalte wurde bei den supermartensitischen gegenüber den weichmartensitischen Stählen eine wesentlich verbesserte Schweißbeignung erreicht. Außerdem verändern erhöhte Nickelgehalte die Phasenumwandlung, wodurch, im Zusammenhang mit zusätzlichen Molybdänzuliegierungen, unter gleichen Einsatzbedingungen entsprechender Konstruktionen eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit gegenüber weichmartensitischen Werkstoffen erreicht wird.

Die supermartensitischen Stähle können gemäß ihrer Legierungszusammensetzung in drei Kategorien eingeteilt werden [22]. Diese drei Varianten werden der englischen Terminologie folgend als „lean“, „medium“ oder „mid“ und „high alloy“ bezeichnet und besitzen ungefähr nachstehende Anteile an Hauptlegierungselementen:

1. Variante 1 (lean alloy): 11 % Cr, 2 % Ni, kein Mo
2. Variante 2 (medium oder mid alloy): 12 % Cr, 4,5 % Ni, 1,5 % Mo und
3. Variante 3 (high alloy): 12 % Cr, 6,5 % Ni, 2,5 % Mo.

Das Gefüge der supermartensitischen Stähle besteht aus einer martensitischen Grundstruktur, in die sehr fein verteilte Austenitanteile und einige δ -Ferrit-Anteile eingebettet sein können. Typische Umwandlungstemperaturen [22] für diese Werkstoffe wurden als Aufstellung in der *Tabelle 2.1* aufgeführt.

Der Kohlenstoffgehalt wird mit der Erhöhung der anderen Legierungselemente in der Regel weiter abgesenkt [23].

Tabelle 2.1: Umwandlungstemperaturen supermartensitischer Stahlsorten [22]

Umwandlungstemperatur in °C	lean alloy	medium alloy	high alloy
Martensitstarttemperatur M_s	360	250	150
Martensitendtemperatur M_f	220	120	30
Austenitisierungstemperatur A_{c1}	650	640	630

Der grundsätzliche Effekt der maßgeblichen Legierungselemente Nickel, Chrom und Molybdän auf die Ausbildung der Gefügestruktur wurde in der Literatur [24] – [27] hinreichend beschrieben, so dass hier auf eine eingehende Darstellung durch die entsprechenden Phasendiagramme verzichtet werden kann. Das Umwandlungsverhalten von weichmartensitischen 13 % Cr Stählen und die Gefügeausbildung nach dem Schweißen wurde ebenso wie die Korrosionseigenschaften dieser Stähle vielfältig dokumentiert [24], [28], [29]. Deshalb sollen hier lediglich die Auswirkungen des im Gegensatz zu den weichmartensitischen Werkstoffen geringeren Kohlenstoffgehal-

tes der supermartensitischen Stähle kurz dargestellt werden. Das niedrigere Kohlenstoffangebot vermindert die Karbidbildung. Dadurch konnte insbesondere der Anteil von Chromkarbiden der Formen Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , und Cr_3C_2 reduziert werden. Speziell das sich bevorzugt bildende Karbid Cr_{23}C_6 stellt, auch bei Wärmebehandlungsvorgängen und beim Schweißen, die größte Gefahr zur Chromverarmung dar. Bei einem geringeren Anteil dieser Karbide kann zum Beispiel von einem erhöhten Lokalkorrosionswiderstand gegenüber einem höhergekohlten, weichmartensitischen Stahl ausgegangen werden. *Bild 2.1* zeigt beispielhaft ein Gefüge eines supermartensitischen Stahls mit globularen Karbidausscheidungen, die sowohl auf den Korngrenzen als auch in den Körnern vorliegen.

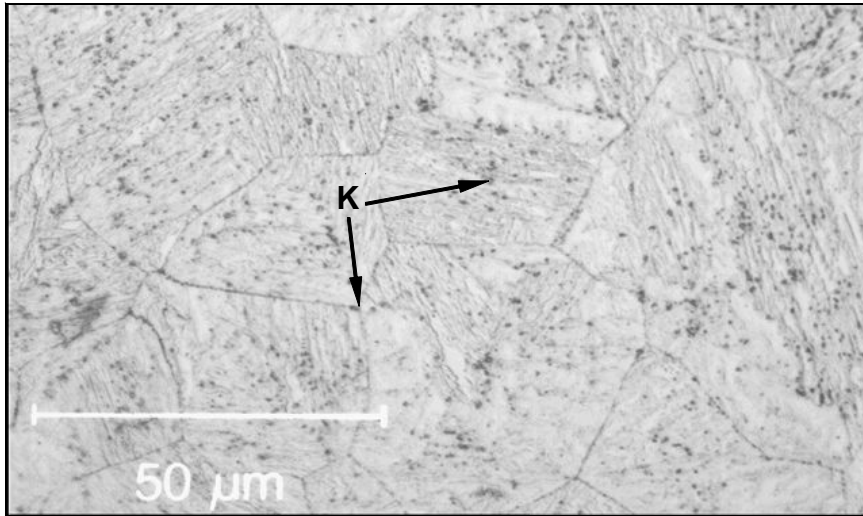


Bild 2.1: Gefüge eines supermartensitischen Stahls mit Karbidausscheidungen (K)

Eine weitere, wichtige Eigenschaft des Kohlenstoffs im Gefüge ist die Austenitstabilisierung. Ein geringerer Kohlenstoffgehalt fördert bei diesen Werkstoffen also die Martensitbildung während der Abkühlung. Es wird sogar davon ausgegangen, dass unter technisch realen Abkühlbedingungen aus der Schmelze immer eine vollständige Martensitumwandlung erfolgt [25]. Die Existenz von geringen Anteilen δ -Ferrit [22], der bei Stählen im Lieferzustand festgestellt wurde und nicht durch eine Wärmebehandlung erzeugt wurde, und auch die Bestimmung geringer Austenitanteile sogar in abgeschreckten Werkstoffen [30], [31], lassen diese Aussage zumindest fraglich erscheinen.

Die supermartensitischen Stähle zeichnen sich aufgrund einer hohen Versetzungsdichte [32] durch eine hohe Festigkeit mit einer Dehngrenze über 700 MPa aus. Die Härtewerte liegen unter 280 HV. Die gewünschte Gefügestruktur wird während der Stahlerzeugung durch eine selektive Wärmebehandlung erreicht. In der Literatur werden zwei verschiedene Wärmebehandlungszyklen beschrieben [33] – [37]. Dabei folgt auf eine Austenitisierungsglühung mit anschließender Abkühlung, wobei eine Glüh­temperatur zwischen 950 °C und 1000 °C angegeben wird, ein- [33] – [35], [37] oder zweimaliges [35], [37] Anlassen. Nach dem ersten Wärmebehandlungsschritt wird von der Mehrzahl der Autoren als Abkühlbedingung eine dem Abschrecken in Wasser gleiche Kühlrate empfohlen. In einer neueren vergleichenden Untersuchung [37] zum Einfluss der Anlasstemperatur auf die Festigkeits- und Zähigkeitseigenschaften supermartensitischer

Stähle wurde allerdings Luftabkühlung verwandt. Selbst wenn wie oben beschrieben eine vollständigen Martensitumwandlung nach dem ersten Wärmebehandlungsschritt zumindest fraglich ist, sollte sich dieses Faktum nicht auf die Gefügeeigenschaften auswirken. Die nachfolgende Anlassbehandlung wird ohnehin in einem Temperaturbereich durchgeführt, in dem höchstmögliche Anteile stabilen Anlassaustenits entstehen und somit größtmögliche Zähigkeitswerte erreicht werden [30]. Heimann [30] gab als geeigneten Temperaturbereich 620 °C – 640 °C an.

Tvrdy *et al.* [37] haben gezeigt, dass nach einer ein- und einer zweimaligen Anlassbehandlung annähernd gleiche Festigkeits- und Zähigkeitswerte für einen höherlegierten supermartensitischen Stahl erreicht wurden. Die Wärmebehandlung verlief dort nach folgenden Werten:

- a) 970 °C / 2 h / Luft + 600 °C / 6 h / Luft
- b) 970 °C / 2 h / Luft + 670 °C / 6 h / Luft + 600 °C / 6 h / Luft

Die wenigen, veröffentlichten Daten zur Wärmebehandlung wurden in Laborversuchen gewonnen. Da die Wärmebehandlung während der Stahlherstellung zur Kernkompetenz der Industrie gehört, liegen keine konkreten Werte aus der Stahlerzeugung vor. Dies betrifft leider auch die hier untersuchten Werkstoffe. Die Annahme, dass die wohl kostengünstigere, einmalige Anlassbehandlung während der Stahlerzeugung durchgeführt wird, erscheint realistisch, falls tatsächlich dieselben Werkstoffeigenschaften erreicht werden können.

Beachtenswert ist, dass die Wärmebehandlung beim Anlassen genau der jeweiligen Legierungszusammensetzung anzupassen ist und dabei unterhalb der AC_1 -Temperatur zwischen 580 °C und 650 °C durchgeführt werden sollte [38]. Der während des Anlassvorganges entstehende Anteil Anlassaustenits ermöglicht gute Zähigkeitswerte für diesen Werkstoff. Größere Austenitanteile führen allerdings zu einem Festigkeitsabfall. Der sogenannte Anlassaustenit bildet sich bei Temperaturen um 600 °C. Er ist feindispers und daher lichtmikroskopisch kaum darstellbar [39]. Der Anteil von Anlassaustenit erreicht bei einer Temperatur von 615 °C seinen Maximalwert von ca. 30 % der Gefügebestandteile [24]. Der sich bei diesen Temperaturen bildende Anlassaustenit ist thermisch stabil, so dass auch während einer Abkühlung auf –196 °C keine Martensitumwandlung stattfindet [24]. Allerdings kann durch die mechanische Energie einer Kaltverformung die Martensitumwandlung ausgelöst werden [40]. In diesem Fall kann ebenso wie beim bei höheren Anlasstemperaturen entstehenden metastabilen Anlassaustenit, der beginnend bei einer Martensitstarttemperatur von 70 °C zu Martensit umwandelt, unvergüteter Martensit vorliegen. Diese Erkenntnisse werden in der Literatur bislang anhand von weichmartensitischen Stählen diskutiert [24]. Da angenommen wird [41], dass die Austenitstabilität auch von den Karbidausscheidungen während des Anlassens abhängt, ist zu überlegen, ob sich obige Erkenntnisse vollständig auf die supermartensitischen Stähle übertragen lassen. Anzunehmen ist, dass insbesondere der verringerte Kohlenstoffanteil hier die Ausscheidung von Karbiden vermindert und so mehr Kohlenstoff im Gefüge für eine Austenitstabilisierung zur Verfügung steht. Es ist aber an dieser Stelle zu betonen, dass seitens der Literatur bisher keine Erkenntnisse vorliegen, welche Anlass- und Restaustenitanteile sich durch unterschiedliche Wärmebehandlungen in supermartensitischen Stählen einstellen. Insbesondere liegen keine Erkenntnisse zu Auswirkungen auf das Festigkeitsverhalten und das Korrosionsverhalten vor.

Ein zusätzliches Ziel in der Stahlerzeugung ist, den Anteil unterkühlten Deltaferrits zu minimieren. Geringere Deltaferritgehalte erhöhen die Kaltzähigkeit [23]. Die höheren Nickelgehalte der höherlegierten supermartensitischen Werkstoffe erhöhen das Nickeläquivalent und bewirken eine Verminderung des Deltaferrits [24]. Aus diesen Gründen befinden sich in supermartensitischen Stählen zumindest im Lieferzustand allenfalls geringste Deltaferritanteile.

2.1.2 Einsatzbedingungen in der Öl- und Gasindustrie

Im Offshore-Bereich werden zunehmend geschweißte Flowlines aus supermartensitischen Stählen eingesetzt. Diese Stähle sollen nach dem Prinzip „Fitness for Purpose“ bisher verwendete höher legierte und teurere Werkstoffe ersetzen. Nahtlose Rohre japanischer Produktion erwiesen sich zunächst als besonders kostenwirksam gegenüber längsnahtgeschweißten Rohren. Die in der Fertigung nahtloser Rohre realisierbaren Durchmesser sind aber beschränkt. Mit längsnahtgeschweißten Rohren können auch größere Abmessungen verwirklicht werden, die größere Durchflussmengen erlauben. Für die nordeuropäische Öl- und Gasindustrie steigt dadurch auch die Attraktivität von, in kleinen und mittleren deutschen Unternehmen, längsnahtgeschweißten Rohren gegenüber fernöstlichen Großproduktionen.

Bei der Produktion von längsnahtgeschweißten Rohren aus Blechtafeln werden diese zunächst durch verschiedene Biegemaschinen umgeformt. Die Naht des letztlich entstehenden, offenen Rohrs wird bei dünnen Wanddicken mit dem Elektronenstrahl oder bei größeren Wanddicken durch UP-Schweißen verschweißt. Auf die anschließende, fünfminütige Kurzzeitwärmebehandlung (Kap. 2.5.3) zwischen 590 und 640 °C folgt die Einstellung der Rundheit. Abschließend wird die Oberfläche des Rohrs zur Wiederherstellung der Chromoxidschicht gebeizt [42].

Während des Pipelinebaus in der Öl- und Gasindustrie werden die Rohre nach der „Reel-Ship-Methode“ verlegt. Dazu werden zunächst an Land kürzere Rohre orbital zu Rohrsträngen verschweißt. Die Rohre werden anschließend auf Coils auf dem Verlegeschiff aufgespult, wobei die Werkstoffe einer erheblichen mechanischen Beanspruchung unterliegen. Wie beim späteren Verlegevorgang wird eine Dehnung bis max. 3 % zugelassen. Das Verbinden der z. B. auf einem 2000 t Coil aufgespulten 9 km langen Rohrstränge aus 16“-Rohren erfolgt dann offshore ebenfalls durch Orbitalschweißen [1], [43]. *Bild 2.2* zeigt das Absenken des vollständigen Rohrstranges nach dem Abspulen von einem Verlegeschiff aus.

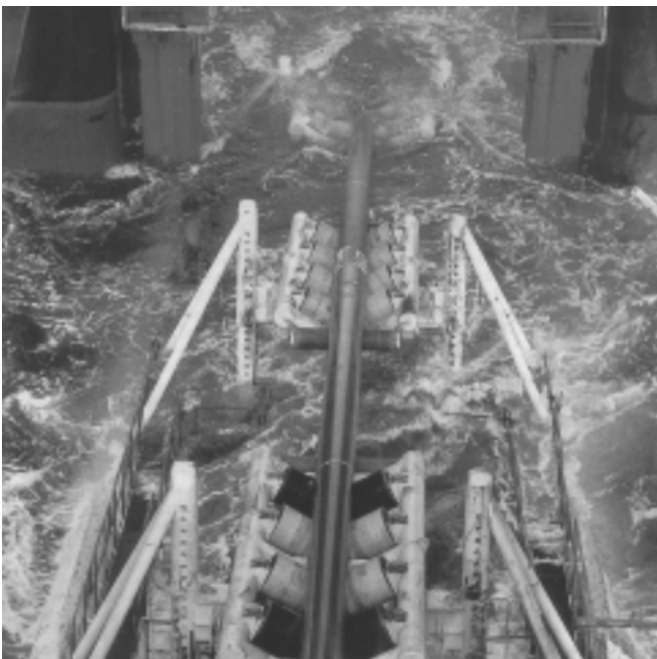


Bild 2.2: Offshore Verlegung einer Pipeline [44]

Die Schweißnähte werden also durch das Auf- und Abspulen und durch das Absenken während des Verlegevorgangs mechanisch stark beansprucht. Bei längsnahtgeschweißten Rohren stellt insbesondere der Kreuzungspunkt zwischen Längs- und Orbitalnaht aufgrund der verschiedenen Gefügezonen einen risskritischen Bereich dar. Deshalb wird beim Verschweißen der Rohre auf eine versetzte Position der Längsnähte geachtet. Es ist auch anzumerken, dass die mechanischen Beanspruchungen beim Aufspulen sowie beim Verlegevorgang eine verformungsabhängige Martensitumwandlung des stabilen Anlassaustenits bewirken können, was die mechanisch-technologischen Eigenschaften des Werkstoffs der verlegten, in Betrieb zunehmenden Flowline verändern kann.

Um diese Fertigungsprozesse für Full Scale Tests nachzubilden, wurden mehrlagige WIG-Schweißnähte hergestellt [45]. *Bild 2.3* zeigt exemplarisch einen Querschliff einer solchen geschweißten Orbitalnaht. Diese Schweißnaht wurde für eine Untersuchung von Böllinghaus und Kannengießer [45] an einem realen Rohr hergestellt.

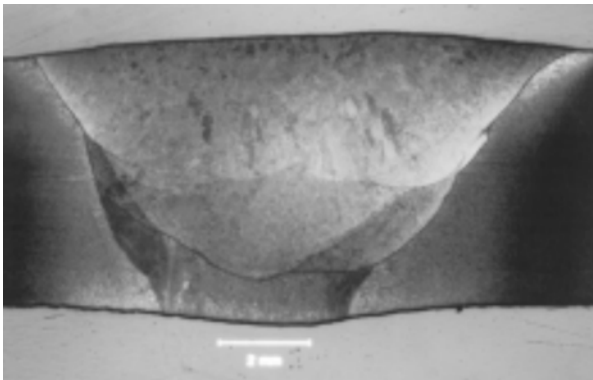


Bild 2.3: Querschliff einer artgleich geschweißten Orbitalnaht an Rohren aus supermartensitischem Stahl

Während der Öl- und Gasproduktion schützt im Förderbetrieb bei guter Durchmischung die ölige Phase des Fördergemisches solche Rohrleitungen vor Korrosion. Bei Betriebsunterbrechungen, den sogenannten shut-downs können sich die einzelnen Phasen des Fördergemisches jedoch entmischen [46]. In der Regel scheidet sich die ölige über einer wässrigen über einer festen Phase aus. Die eine wässrige Phase, die als Formationswasser bezeichnet wird, enthält größere Anteile korrosiver Bestandteile. Vom Förderort abhängig ist dabei die Konzentration von Chlor, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure. Aufgrund der Abkühlung bildet sich noch eine weitere wässrige Phase: das Kondensat. Es besitzt einen niedrigeren pH-Wert als das Formationswasser, enthält dafür weniger Chlorid. In Spannungsrissskorrosionsuntersuchungen erwies sich das Formationswasser bislang als korrosionskritischer, was durch den höheren Anteil an Chloridionen begründet wird [47].

Während der laufenden Produktion sind aber auch Effekte festgestellt worden, die einen Korrosionsangriff ermöglichen. Dazu zählt die Zerstörung der Passivschicht durch Erosionskorrosion, abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit. Bei den horizontal verlegten Flowlines kann sich ein sogenannter Slug Flow ausbilden. Im Zuge dieser, von der Öl- und Gasindustrie zunehmend gefürchteten Strömungsbildung entwickelt sich ebenfalls abhängig von der Fließgeschwindigkeit eine stehende, rückwärts gerichtete Welle. In den Wellenbäuchen kann dann eine Entmischung des Fördergemisches stattfinden, so dass hier das korrosive Formationswasser direkt mit der Rohrwandung in Berührung kommt.

Die Flowlines müssen in einem relativ großen Temperaturintervall betrieben werden. Für das Åsgard-Ölfeld sind z. B. Betriebstemperaturen von $-5 - 140$ °C festgestellt worden. Während eines shut-downs kommt es in der Regel zu einem Betriebsdruck- und Temperaturabfall, so dass für eine Wasserstoffaufnahme kritische Bedingungen erreicht werden. Eine weitere Beanspruchung stellen Spannungen und Dehnungen infolge des Betriebsdrucks dar. Im Åsgard-Ölfeld liegen diese zwischen 220 und 470 bar [47].

2.2 Hoch- und höchstfeste Feinkornbaustähle

Die Entwicklung neuer hoch- und höchstfester Feinkornbaustähle ermöglicht einen wirtschaftlicheren Werkstoffeinsatz im Stahl- und Ingenieurbau. Die Ausnutzung der hohen Streckgrenzen dieser Werkstoffe bietet verschiedene Vorteile. Bei gleichen Beanspruchungen sind geringere Querschnittsdimensionierungen möglich, was zum Beispiel eine kostengünstigere Handhabung von Halbzeugen während der Fertigung erbringen kann [48]. Die Möglichkeiten des Leichtbaus lassen bei festgelegten Gewichtsobergrenzen, wie sie beispielsweise im Straßen- oder Schienenfahrzeugbau bestehen, höhere Nutzlasten zu. *Bild 2.4* zeigt dazu ein Anwendungsbeispiel hoch- und höchstfester Feinkornbaustähle im Automobilkranbau.

Ein wichtiges Ziel in der Entwicklung dieser Werkstoffgruppe für den Einsatz war es, die erhöhten Festigkeiten bei gleichzeitig akzeptablen Zähigkeitswerten zu erreichen. Für schweißtechnische Anwendungen stellt diesbezüglich die Verringerung der Kerbempfindlichkeit eine notwendige Voraussetzung dar [50]. Durch eine extreme Feinkornbildung kann dieses Ziel verwirklicht werden. Die Korngröße bestimmt dabei einerseits die Festigkeit, was durch die Hall-Petch-Beziehung beschrieben wird. Andererseits wird die Kaltzähigkeit vergrößert, was durch eine Verringe-



Bild 2.4: Einsatzbeispiel für höchstfeste Feinkornbaustähle im Automobilkranbau [49]

nung der Übergangstemperatur der Kerbschlagzähigkeit beschrieben wird. Die Hochlage der Kerbschlagzähigkeit wird vom Reinheitsgrad bestimmt, weshalb der Anteil der unerwünschten Eisenbegleiter Schwefel und Phosphor gering sein muss [48], [51].

Die Kornfeinung wird durch die Auswahl der Legierungselemente sowie durch eine definierte Wärmebehandlung bestimmt. Weiterhin wird die Feinkornbildung nicht nur durch keimbildende Mikrolegierungselemente erreicht, sondern auch durch Legierungselemente, die die Umwandlungstemperatur in Bainit und Martensit auf technisch mögliche Abkühlgeschwindigkeiten herabsetzen. Zur Herabsetzung der kritischen Abkühlgeschwindigkeit wurden die Elemente Nickel, Molybdän, Chrom sowie das Mikrolegierungselement Bor, insbesondere im Zusammenhang mit Molybdän, als besonders wirksam beschrieben [48]. Eine zusätzliche Festigkeitssteigerung kann durch Teilchenausscheidungen zum Beispiel der Mikrolegierungselemente Titan, Kupfer oder Vanadin über Ausscheidungshärtung beim Anlassen erfolgen [48]. Dieser Mechanismus kann allerdings die Zähigkeit verringern.

Die Werkstoffeigenschaften der hoch- und höchstfesten Feinkornbaustähle sind nicht nur von den Legierungselementen abhängig, deren Anteile für verschiedene Stahlgüten sogar gleich sein könnten. Deutlich wird dieses aus der Aufstellung der nach DIN EN 10137-2 zulässigen chemischen Zusammensetzung verschiedener Feinkornbaustähle in *Tabelle 2.2*

Natürlich sind graduelle Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Stähle nach diesen Maßgaben nicht nur zulässig und möglich, sondern nötig, um selbst durch kleine Mengenänderungen bestimmter Mikrolegierungselemente die gewünschten mechanischen Eigenschaften

Tabelle 2.2: Chemische Zusammensetzung ausgewählter Feinkornbaustähle

Element	Massenanteile in Prozent, Rest Fe			
	S 690 QL	S 890 QL	S 960 QL	S 1100 QL
C	≤0,20	≤0,20	≤0,20	≤0,20
Si	≤0,80	≤0,80	≤0,80	≤0,50
Mn	≤1,70	≤1,70	≤1,70	≤1,70
P	≤0,020	≤0,025	≤0,025	≤0,020
S	≤0,015	≤0,015	≤0,015	≤0,005
Al	≥0,018	≥0,018	≥0,018	
B	≤0,0050	≤0,0050	≤0,0050	
Cr	≤1,50	≤1,50	≤1,50	≤1,50
Cu	≤0,50	≤0,50	≤0,50	
Mo	≤0,70	≤0,70	≤0,70	≤0,70
N	≤0,015	≤0,015	≤0,015	
Nb	≤0,060	≤0,060	≤0,060	
Ni	≤2,00	≤2,00	≤2,00	≤2,50
Ti	≤0,05	≤0,05	≤0,05	
V	≤0,12	≤0,12	≤0,12	≤0,12
Zr	≤0,150	≤0,150	≤0,150	

ten des jeweiligen Stahls einzustellen. Beim Stahl S 1100 QL ist z. B. der Nickelanteil erhöht, der Mangengehalt verringert. Größere Niobanteile können festigkeitssteigernd wirken, da Niob im Vergleich zu Titan zu feineren Ausscheidungen führt [52].

Die mechanischen Eigenschaften der hoch- und höchstfesten Baustähle werden wie erwähnt aber auch über Wärmebehandlungsschritte während der Stahlerzeugung eingestellt. Die Stähle werden entweder thermomechanisch gewalzt (TM-Stahl) oder noch anschließend wasservergütet und angelassen (QST-Stahl) hergestellt [50]. Reine TM-Stähle werden dabei als vorteilhafter angesehen, da so durch die Anlassbehandlung bedingte metallurgische Nachteile vermieden werden sollen. Dazu zählen austenitische Bestandteile, Eigenspannungen, Härterisse und Verformungen [53].

Eine mögliche Wasserstoffaufnahme infolge einer Korrosionsreaktion wurde an diesen Stählen noch nicht untersucht. Wie einleitend erwähnt, werden diese Werkstoffe entweder gegen Korrosion geschützt oder unter Bedingungen, bei denen kein korrosiver Angriff zu erwarten wäre, eingesetzt. Findet aber beispielsweise durch ein Versagen des Korrosionsschutzes oder durch die Änderung der Einsatzbedingungen Korrosion statt, so wird Wasserstoffaufnahme nach den von Kaesche [54] beschriebenen Prozessen (Kap. 2.3.1) möglich. Insofern besteht durchaus die Notwendigkeit, neben Diffusionskoeffizienten auch Wasserstoffkonzentrationen zu bestimmen.

2.3 Wasserstoffpermeation

Das Wasserstofftransportverhalten eines metallischen Strukturwerkstoffs kann durch elektrochemische Permeationsexperimente grundsätzlich geklärt werden, wobei der Wasserstoffdiffusionskoeffizient als bestimmende Größe ermittelt werden kann. Der Wasserstofftransport durch einen metallischen Strukturwerkstoff, z. B. durch die hier zu untersuchenden supermartensitischen oder höchstfesten Stähle, kann grundsätzlich als eine Abfolge von drei verschiedenen Prozessen betrachtet werden. Beginnend mit der Wasserstoffaufnahme an der flüssig-festen Phasengrenze folgt die Wasserstoffdiffusion durch die kristalline Stahlwerkstoffmatrix. Daran schließt sich die Wasserstoffeffusion an. Für die Forschungsarbeiten wurden die Prozesse der einzelnen Schritte als bekannt vorausgesetzt und werden hier nur zur Beschreibung des bisherigen Kenntnisstandes herangezogen.

2.3.1 Wasserstoffaufnahme

In einem wässrigen Elektrolyten entstehen durch Dissoziation von Wasser Hydroxid- und Oxoniumionen. Da die H_3O^+ -Ionen bei Anwesenheit von weiteren Reaktionspartnern ein H^+ -Ionen abgeben, reicht es, nur die Reaktionen der Wasserstoffionen zu betrachten.

Der Wasserstofftransport durch den Elektrolyten zur Stahloberfläche wird durch das Coulomb-Potential bestimmt. Das Potential kann durch kathodische Beladung auf einen definierten Wert eingestellt werden, bei freier Korrosion ergibt es sich aus der Potentialdifferenz zwischen Metalloberfläche und Elektrolyt. An der Metalloberfläche erfolgt dann die kathodische Wasserstoffabscheidung nach dem Volmer-Mechanismus:



Der adsorbierte, atomare Wasserstoff kann anschließend vom Werkstoff absorbiert werden. Allerdings rekombiniert ein Teil des adsorbierten Wasserstoffs zu molekularem Wasserstoff, welcher dann als Gas entweicht oder als geringer Teil im Elektrolyt gelöst bleibt. Die Rekombination erfolgt entweder nach dem Volmer-Tafel-Mechanismus:



oder nach dem Volmer-Heyrovsky-Mechanismus:



Da der rekombinierte, molekulare Wasserstoff nicht mehr absorbiert werden kann und damit der Diffusion nicht mehr zur Verfügung steht, muss die Rekombinationsreaktion verhindert oder zumindest verlangsamt werden. Die Wasserstoffrekombination wird durch Promotoren beeinflusst. Zu diesen sogenannten Rekombinationsgiften zählt Schwefelwasserstoff, welcher auch in den Geoformationswässern vorkommt und nachfolgend in der Versuchsreihe verwendet wurde. Bild 2.5 zeigt idealisiert die Wasserstoffaufnahme an einer Werkstoffoberfläche [54].

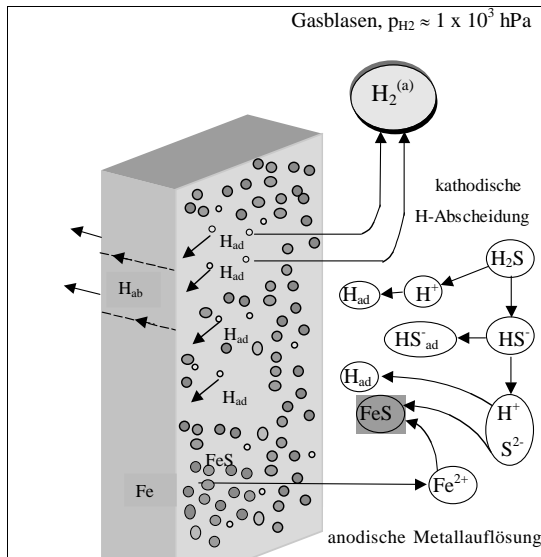
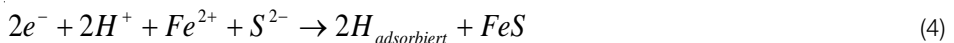


Bild 2.5: Schematische Darstellung der Wasserstoffaufnahme in wässrigen, schwefelwasserstoffhaltigen Elektrolyten

Die Darstellung ist sehr schematisch. Die Prozesse der Wasserstoffabsorption werden in der Literatur, insbesondere bei Präsenz von Schwefelwasserstoff, sehr verschieden dargestellt. Der reale Prozess der Wasserstoffabsorption ist also bisher nicht ausreichend geklärt, so dass die Darstellung in Bild 2.5 für einen Überblick ausreicht. Prinzipiell ist demnach davon auszugehen, dass bei freier Korrosion die anodische Eisenauflösung und die kathodische Wasserstoffabscheidung parallel auf der Metalloberfläche stattfinden. Hieraus ergibt sich eine zusammengefasste Reaktionsgleichung der Wasserstoffabscheidung unter Eisensulfidbildung in schwefelsaurem Wasser:



Die Bereitstellung von Wasserstoff erfolgt über eine Korrosionsreaktion, deren Verlauf durch die Darstellung der thermodynamischen Zusammenhänge gezeigt werden kann.

Zur Bestimmung der Korrosionswahrscheinlichkeit bei gegebenen Bedingungen konnten für konkrete elektrochemische Systeme thermodynamisch-energetische Zustände experimentell

berücksichtigt werden. Die Aufnahme des Zustandes verschiedener elektrochemischer Systeme wurde erstmalig von Pourbaix [55] anhand von Gleichgewichtdiagrammen durchgeführt. Die Auflösung der chemischen Kristallgitterbindung der Eisenatome zur Bildung einer Ionenverbindung hängt nicht nur von der Existenz eines möglichen Reaktionspartners ab, sondern auch von den thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen. Letztere lassen sich bei elektrochemischen Reaktionen durch das Potential und den pH-Wert darstellen.

Die Aufnahme solcher Gleichgewichtszustände in sogenannten POURBAIX-Diagrammen liefert für ein beliebiges Wertepaar aus pH-Wert und Potential die dann stabilen Bindungsformen. Pourbaix et al. [56] zeichnen die Gleichgewichtdiagramme für das System Fe-S-H₂O auf. Diese Diagramme wurden mit einem unlegierten Kohlenstoffstahl aufgenommen, so dass die dort stattfindenden Reaktionen den oben beschriebenen ähneln.

Die für dieses System dargestellten, stabilen Bindungsformen für die jeweiligen pH-Werte und Potentiale dürften für die niedriglegierten hoch- und höchstfesten Baustähle wie den Stahl S 1100 ein nahezu identisches Abbild der auftretenden Ionen darstellen. Im Bild 2.6 wurde das POURBAIX-Diagramm für das System Fe-S-H₂O dargestellt, welches mit einer H₂S-Sättigung von 100 % aufgenommen wurde. Bild 2.7 zeigt das entsprechende Diagramm bei einer H₂S-Sättigung von 1 %. Eine genaue Beschreibung der POURBAIX-Diagramme in den Bildern 2.6 und 2.7 erfolgte in der entsprechenden Literatur [56], wo insbesondere die Gleichungen für die Gleichgewichtszustände dargestellt wurden. Die Illustration unter welchen pH-Werten und Potentialen welche stabilen Bindungsformen vorliegen, reicht aber für eine grundsätzliche Betrachtung dieser Abhängigkeiten aus. Zu beachten bei diesen POURBAIX-Diagrammen ist, dass die Gleichgewichtspotentiale mithilfe einer Standard-Wasserstoff-Elektrode (SHE) aufgenommen wurden. Eine häufig verwandte Standard-Kalomel-Elektrode führt zu höheren Werten. Dieses resultiert aus der Potentialdifferenz der beiden Elektrodenarten von + 267,6 mV [54]. Für die im Rahmen dieser Arbeit in den durchgeführten, experimentellen Untersuchungen verwandten Silber-Silberchlorid-Elektroden ergibt sich eine Differenz von + 222,5 mV [54]. Bei einem möglichen Vergleich der Potentiale, über denen die Eisenauflösung und damit der zur Wasserstoffaufnahme führende Korrosionsangriff beginnt, muss dieser Differenzwert berücksichtigt werden.

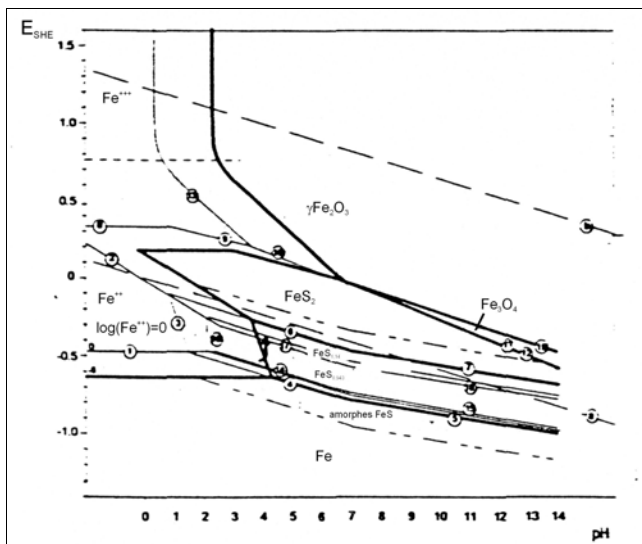


Bild 2.6: POURBAIX-Diagramm für das System Fe-S-H₂O bei einer H₂S-Sättigung von 1 bar (100 %) [56]

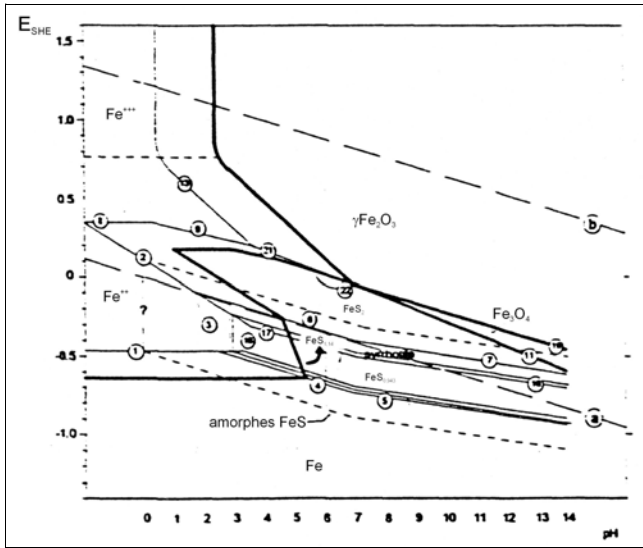


Bild 2.7: POURBAIX-Diagramm für das System Fe-S-H₂O bei einer H₂S-Sättigung von 1 % [56]

Zur Beschreibung des Korrosionsverhaltens der supermartensitischen Stähle sind diese Gleichgewichtsdiagramme erweitert worden. Zum einen enthalten diese Stähle einen erheblichen Chromanteil und bilden somit eine Passivschicht, zum anderen wurden die Stähle chloridhaltigen Medien ausgesetzt. Es werden also daher die weiteren vorhandenen Reaktionspartner wie Chlor

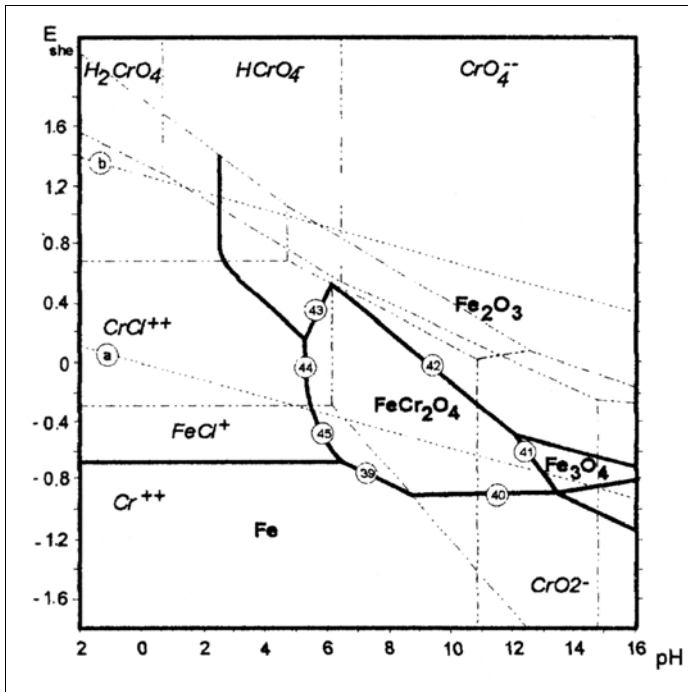


Bild 2.8: POURBAIX-Diagramm für das System Fe-Cr-Cl-H₂O [57]

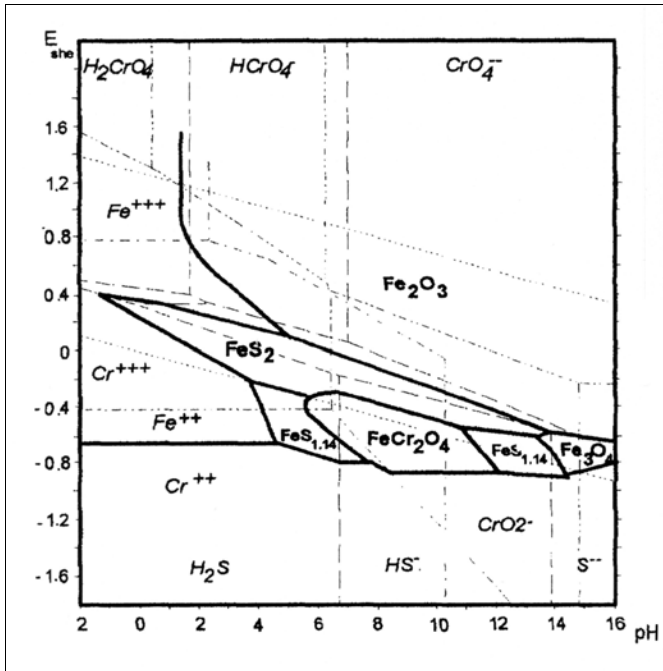


Bild 2.9: POURBAIX-Diagramm für das System Fe-Cr-S-H₂O [57]

und Chrom mitberücksichtigt. Die Aufstellung von POURBAIX-Diagrammen für die Systeme Fe-Cr-Cl-H₂O und Fe-Cr-S-H₂O ermöglichen, den Korrosionswiderstand supermartensitischer Stähle in chlorid- und sulfidhaltigen Medien zu beschreiben [57]. Für das Bild 2.8 wurde das POURBAIX-Diagramm für das System Fe-Cr-Cl-H₂O aus der Literatur [57] übernommen. Bild 2.9 zeigt das entsprechende Diagramm für das System Fe-Cr-S-H₂O.

Auch bei den durch Chromoxide passiven, supermartensitischen Stählen ist davon auszugehen, dass die Wasserstoffaufnahme nach dem oben beschriebenen Mechanismus ablaufen kann. Dazu soll hier kurz der Effekt von Chlor und Schwefel auf die Korrosionsreaktionen dargestellt werden. Schwefelwasserstoff wirkt dabei nicht nur als Rekombinationsgift der gasförmigen Wasserstoffbildung, sondern greift auch über die Sulfide in die Passivschichtbildung ein.

Anhand von stark sulfidbildendem Nickel wird in der Literatur die Verringerung der Schichtdicke sowie eine Verhinderung der Repassivierung beschrieben [58], [59]. Marcus [58] stellte dieses veränderte Passivierungsverhalten an Nickel durch Messungen der Repassivierungskinetik nach einem Potentialsprung von 540 mV / SHE dar. In 0,05 M Schwefelsäure repassivierte eine reine Nickeloberfläche wesentlich schneller als eine Nickeloberfläche auf der Schwefel adsorbiert war (Bild 2.10).

Chrom dagegen besitzt eine stärkere chemische Affinität zu Sauerstoff als zu Schwefel, so dass eine intakte, passivierende Chromoxidschicht nicht von Schwefel angegriffen wird. In chloridhaltigen Medien, wie zum Beispiel den Geoformationswässern, entsteht über den zunächst lokalen Korrosionsangriff von Chloridionen im Rahmen einer beginnenden Lochkorrosion eine aktivierte Oberfläche. Dort setzt dann auch die passivitätsmindernde Wirkung der Sulfide ein, was sogar an reinem Chrom beobachtet wurde [58]. Darüber hinaus verringert Chlor die Stabilität der passivierenden Chromhydroxide über Chromchloridbildung. Letztlich wird dadurch Löslichkeit

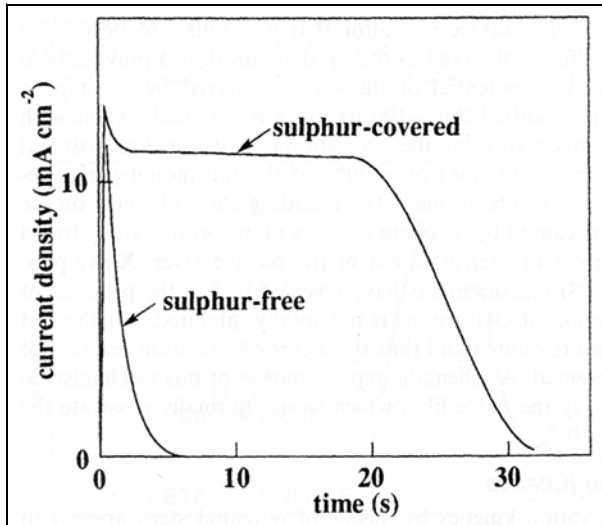


Bild 2.10: Effekt von adsorbierten Schwefel auf die Passivierungskinetik von Nickel [58]

von Chrom in wässrigen Lösungen erhöht [60]. In nahezu sauerstofffreien Elektrolytlösungen kann von einer wirksamen Repassivierung nicht mehr ausgegangen werden, so dass auch bei den supermartensitischen Stählen unter diesen Bedingungen, ein flächiger Korrosionsangriff zu erwarten ist. Besteht schon eine Vorschädigung der Passivschicht, wie sie wurzelseitig an realitätsnahen Rohrfumfangsschweißungen festgestellt wurde, so war ein noch stärkerer korrosiver Angriff zu beobachten [59]. Die Vorschädigung der Passivschicht wurde von *Enerhaug et al.* [59] auf Hochtemperaturkorrosion zurückgeführt. Die Hochtemperaturkorrosion konnte in dieser Untersuchung trotz wurzelseitigem Gasschutz nicht verhindert werden, so dass auch an realen, geschweißten Flowlines mit durch diese Art der Korrosion geschädigten Passivschichten gerechnet werden muss.

Fest steht jedoch, dass somit die Bestimmung der adsorbierten Wasserstoffkonzentration nicht durch die ausschließliche Betrachtung von thermodynamischen Gleichgewichtszuständen gelingen kann. Zusätzlich ist die elektrochemische Reaktionskinetik zu berücksichtigen.

Demzufolge kann die Wasserstoffabsorption als Abfolge von drei Teilschritten betrachtet werden. Auf die vorgelagerte Diffusion folgt die Durchtrittsreaktion und anschließend die Adsorption atomaren Wasserstoffs.

Bei der vorgelagerten Diffusion werden H^+ -Ionen aus dem Inneren der Lösung an der Metalloberfläche angelagert. Hierdurch kommt es zu einer Diffusions- oder Konzentrationspolarisierung an der Oberfläche. Die dazugehörige Stromdichte beträgt:

$$i_H = F \cdot D_{H^+} \frac{(HD_{H^+})_{ad} - (HD_{H^+})_0}{\delta} \quad (5)$$

mit: F : Faraday-Konstante, $(HD_{H^+})_{ad}$: Wasserstoffionenkonzentration an der Oberfläche, $(HD_{H^+})_0$: Wasserstoffionenkonzentration im Elektrolyten, D_{H^+} : Diffusionskoeffizient der H^+ -Ionen im Elektrolyt, δ : Grenzschichtdicke

Die Anlieferung der H^+ -Ionen kann durch Diffusion von Hydroniumionen oder durch Dissoziation einer schwachen Säure in Oberflächennähe erfolgen.

Die Durchtrittsreaktion bezeichnet die Überwindung der elektrischen Doppelschicht an der flüssig-festen Phasengrenze durch elektrische Ladungsträger. Hierbei wird die elektrische Doppelschicht als Plattenkondensator angenommen. Die Herleitung der entsprechenden Gleichung für die Stromdichte ist sehr umfangreich, so dass unter Verweis auf die Literatur [54] hier nur die resultierende Formel für die Durchtrittsreaktionsstromdichte wiedergegeben wird.

$$i_H = i_H^0 \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT} E_H} \quad (6)$$

Die daraus resultierende kathodische Überspannung E_H erzeugt an der Metalloberfläche eine zusätzliche Polarisierung, die Durchtritts- oder Aktivierungspolarisierung genannt wird.

Der nun adsorbierte Wasserstoff kann vom Metall absorbiert werden oder aber rekombinieren. Die für die Adsorption benötigte Stromdichte ergibt sich also aus der Superposition der Konzentrations- und der Aktivierungspolarisierung.

$$i_H = -i_H^0 \left[\frac{(HD_{H^+})_{ad}}{(HD_{H^+})_0} \right] e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT} E_H} = -i_H^0 \left[1 - \frac{i_H}{i_{H,D}} \right] e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT} E_H} \quad (7)$$

Mit Hilfe dieser Stromdichte lässt sich jedoch nicht einfach über das Faradaysche Gesetz die eintretende Wasserstoffmenge bestimmen, da die rekombinierte Wasserstoffmenge unbekannt ist. Als entscheidende Größe wurde der Bedeckungsgrad Θ_H eingeführt, der aber in der Literatur sehr unterschiedliche Berücksichtigung findet.

Eine wesentlich einfachere Betrachtungsweise, die auch quantifizierbare Resultate liefert, wird folgend kurz beschrieben. Dabei erfolgt die Wasserstoffabsorption schließlich, indem der adsorbierte Wasserstoff mit einer bestimmten Absorptionskonstante k_{ab} vom Metall aufgenommen wird. Dem entgegen steht die Wasserstoffdesorption, wobei die Desorptionskonstante k_{des} den Wiederaustritt des Wasserstoffs aus der Metalloberfläche bestimmt. Der eintretende Wasserstofffluss J_{in} ergibt sich aus der Differenz der Geschwindigkeiten, mit denen obige Reaktionen ablaufen [61]:

$$J_{in} = k_{ab} \cdot \Theta_H - k_{des} \cdot HD_{SS} \quad (8)$$

HD_{SS} ist die differentiell dicht unter der Oberfläche vorhandene Wasserstoffkonzentration, die als Subsurface-Konzentration bezeichnet wird. Die Bestimmung der zur Berechnung nötigen Größen erfolgte von verschiedenen Autoren [62] – [65]. Die ausführlichste Betrachtung [64], [65] beruht auf vier wesentlichen Annahmen, die für die hier durchzuführenden Permeationsexperimente ebenfalls zu berücksichtigen sind:

1. Die einzig stattfindenden und zu betrachtenden Reaktionen: Wasserstoffdissoziation, -rekombination und -absorption befinden sich im stationären Zustand.
2. Durch ausreichende, kathodische Polarisierung der Oberfläche wird eine Oxidation von Wasserstoff oder anderen Elementen auf der Eintrittsseite der Membran verhindert.
3. Der eintretende Wasserstofffluss ist örtlich konstant.

4. Die Wasserstoffpermeation erfolgt ausschließlich durch einfache Diffusion ohne irreversibles Trapping.

Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass die absorbierte Wasserstoffkonzentration nicht analytisch bestimmt werden kann.

2.3.2 Bedeutung der Spaltkorrosion für die Wasserstoffaufnahme

In der Literatur wurden viele Untersuchungen beschrieben, bei denen Permeationsexperimente zur Bestimmung der Wasserstoffaufnahme und -diffusion bei niedrigen pH-Werten durchgeführt worden sind. Auch die entsprechenden Regelwerke zur Ermittlung des Korrosionswiderstandes (EFC 16 [66], EFC 17 [3]) und des Widerstandes gegen umgebungsverursachte Rissbildung (NACE TM 0177-96 [67]) von Werkstoffen in schwefelsaurer Umgebung geben als Prüflösung Elektrolyte mit niedrigen pH-Werten zwischen $\text{pH} = 2,6$ bis $\text{pH} = 2,8$ [67] oder $\text{pH} = 3,5$ [3], [66] vor. *Enerhaug et al.* [47] stellten aber für ein reales Geoformationswasser höhere pH-Werte von $\text{pH} = 4,5$ bis $\text{pH} = 5,5$ fest. Selbst für das aggressivere Kondenswasser wurden pH-Werte von $\text{pH} = 3,5$ bis $\text{pH} = 4$ ermittelt [47]. Bei diesen höheren pH-Werten wurde bei den supermartensitischen Stählen keine Wasserstoffaufnahme festgestellt, wenn kein kathodischer Schutz vorhanden war [4]. Im Rahmen von Qualifizierungen neuer Werkstoffe und nicht zuletzt der supermartensitischen Stähle für Anwendungen in der Öl- und Gasindustrie in schwefelsaurer Umgebung besteht das Bestreben [68], [69], die entsprechenden Tests nach den oben benannten Regelwerken ebenfalls bei solchen höheren pH-Werten durchführen zu können. Da sich bei solch höheren pH-Werten auch die Bedingungen zur Wasserstoffaufnahme ändern, würde wahrscheinlich eine höhere Resistenz der Werkstoffe gegen Rissbildung ermittelt werden. Die nachfolgende Beschreibung des Mechanismus der Spaltkorrosion soll zeigen, dass an realen Bauteilen der pH-Wert zweifellos auf sehr niedrige Werte absinken und somit auch eine Wasserstoffaufnahme stattfinden kann. Die Berücksichtigung der Wasserstoffaufnahme bei abgesenkten pH-Werten während der Kleinproben tests stellt somit keine unrealistische Verschärfung der Testbedingungen dar.

An realen Rohrleitungen können drei Arten von Spalten für wahrscheinlich angenommen werden: konstruktionsbedingte Spalte z. B. an Flanschen, zufällig durch Ablagerungen von Feststoffen auf der Metalloberfläche entstandene und Mikrorisse, die beispielsweise an Schweißstellen vorhanden sein können. Darüber hinaus repräsentiert ein Anriss infolge von Spannungsrisskorrosion einen Spalt.

Obwohl an verschiedenen Metallen, unterschiedlich zusammengesetzten Elektrolyten und geänderten Spaltgeometrien unterschiedliche Korrosionsreaktionen auftreten [70], kann als grundsätzlicher Mechanismus der minimierte Ionenaustausch von Spalt- zu Umgebungselektrolyt angegeben werden [54], [70], [71]. Neben der Verringerung des über Diffusion oder Konvektion ablaufenden Massentransports besteht im Spalt ein hohes Verhältnis von Metalloberfläche zum Elektrolytvolumen bei gleichzeitiger Existenz von großen, äußeren Metalloberflächen im Kontakt mit der Umgebungslösung [70]. Die Spaltkorrosion wird von der Änderung des Spaltelektrolyten zu einem aggressiveren Medium verursacht. Bei passiven Werkstoffen wie den supermartensitischen Stählen muss die Änderung der Aggressivität der Lösung zu einer Aktivierung führen. Die Veränderung des Spaltelektrolyts vollzieht sich üblicherweise in zwei Schritten. Zunächst wird der gelöste Sauerstoff durch Korrosionsreaktionen aufgebraucht [70]. Die Reaktion kann als Metallauflösung und der Sauerstoffreduktion beschrieben werden [71]:



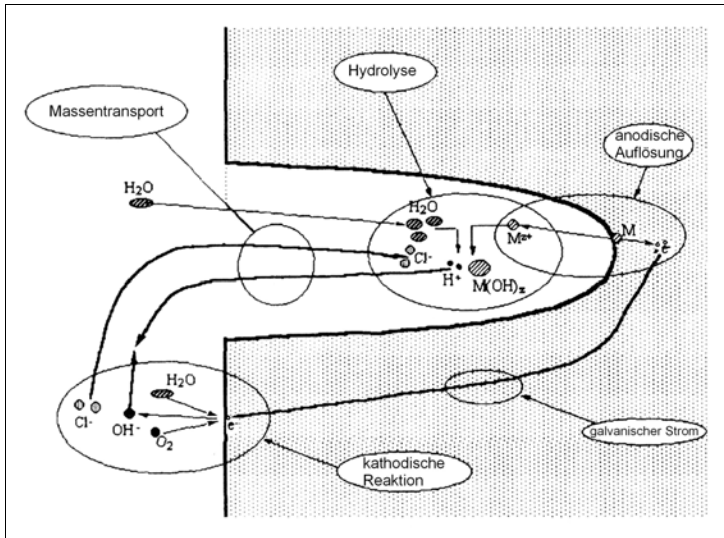


Bild 2.11: Schematische Darstellung der Prozesse der Spaltkorrosion [70]

Nachdem der Sauerstoff aufgebraucht worden ist, entfällt die Reduktion, worauf eine Akkumulation der Korrosionsprodukte folgt. Dieses führt zum Entstehen eines galvanischen Elements zwischen den Spalt- und den äußeren Oberflächen. Als zweiter Schritt folgt eine sich beschleunigende Reaktion aufgrund der steigenden Aggressivität der Spatlösung mit steigendem galvanischem Strom [70]. Die steigende Aggressivität wird durch ein Absinken des pH-Wertes durch Hydrolyse verursacht, wobei die Reaktion in chloridhaltigen Medien wie den Geoformationswässern als:



beschrieben werden kann [71]. Bis zu welchem Wert der pH-Wert absinken kann, ist abhängig vom Werkstoff und vom Umgebungselektrolyt [70]. Für einen 12 % Cr-Stahl in einer 0,1 M NaCl + 0,01 M NaHCO₃-Lösung wurde von *Verink et al.* [72] zum Beispiel der Wert pH = 2,5 angegeben. Die Prozesse der Spaltkorrosion wurden schematisch in *Bild 2.11* zusammenfassend dargestellt.

Für eine umfassende Analyse des Risikos einer wasserstoffverursachten Rissbildung ist die Kenntnis des Wasserstoffangebots im Spalt nötig. Hoffmeister [60], [73], [74] beschrieb die Berechnung der Absenkung des pH-Wertes im Spalt. Damit kann festgestellt werden, wie viel Wasserstoff bereitgestellt wird.

2.3.3 Wasserstoffdiffusion

Die Diffusion in Festkörpern erfolgt durch eine Relativbewegung der Teilchen. Mathematisch wird die Diffusion durch die Fickschen Gesetze beschrieben. Bei räumlich stationärer, isotroper und isothermer Diffusion gilt das 1. Ficksche Gesetz:

$$J = -D \cdot \text{grad } C \quad (12)$$

Die vereinfachte Betrachtung nur einer Diffusionsrichtung liefert:

$$J_x = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (13)$$

Für den instationären Fall gilt das 2. Ficksche Gesetz, worin die Konzentration in räumlicher und zeitlicher Abhängigkeit betrachtet wird.

Für die x-Richtung ergibt sich:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (14)$$

Die Diffusion ist ein thermisch aktivierter Vorgang, der in den obigen Gleichungen durch den Proportionalitätsfaktor D beschrieben ist.

Der Diffusionskoeffizient repräsentiert diesen Proportionalitätsfaktor im 1. Fickschen Gesetz. Seine thermische Abhängigkeit wird durch folgende Beziehung beschrieben:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E}{kT}} \quad (15)$$

Die Konstante D_0 ist eine stoffabhängige Größe. Der Boltzmannfaktor $e^{-\frac{E}{kT}}$ berücksichtigt die

Wahrscheinlichkeit für ein Teilchen bei Überschreiten einer Aktivierungsenergie E einen Platzwechsel nach einem bestimmten Mechanismus durchzuführen. k ist die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur. Die Größe der Aktivierungsenergie E ist abhängig vom Platzwechselmechanismus. Interstitiell gelöste Atome sind in der Lage, direkt von einem Zwischengitterplatz zum nächsten zu springen. Das gilt insbesondere für im Verhältnis zu den Matrixatomen kleinen Teilchen, wie z. B. Wasserstoff, und ist zusätzlich von der Größe der angebotenen Zwischengitterplätze abhängig. Bei niedrigen Temperaturen besetzt der Wasserstoff die Tetraederlücken bei höheren Temperaturen die Oktaederlücken des Gitters [76].

Weitere Platzwechselmechanismen neben der interstitiellen Diffusion können der direkte Austausch von Kristallbausteinen oder die Diffusion in atomare Fehlstellen sein. Welcher Mechanismus vorherrschend sein wird, hängt materialbezogen von der Konzentration und der Beweglichkeit der Atome ab.

In einem realen Festkörper können Bereiche existieren, in denen eine beschleunigte Diffusion stattfindet. Diese als Enhancing bezeichnete beschleunigte Diffusion wird vor allem auf den Spannungs- und Verformungszustand im Werkstoff zurückgeführt. Anzumerken bleibt, dass der durch Spannungen oder Verformungen erhöhte Wasserstofffluss in der Literatur kontrovers diskutiert wurde und verschiedene nicht konsistente Theorien z. B. von *Larché* und *Cahn* [75] oder *Kiuchi* und *McLellan* [76] aufgestellt wurden. So wurden auch Bereiche von Gitterbaufehlern, wie z. B. Versetzungen, Korngrenzen oder auch innere Oberflächen von Einschlüssen [77] als Orte erhöhter Diffusionsgeschwindigkeit festgestellt. Das Diffusionsverhalten wird von Gittereigenstress beeinflusst [78], die durch Gitterbaufehler verursacht worden sein könnten.

Im Gegensatz zur beschleunigten Diffusion kann bei der Wasserstoffdiffusion ein Effekt auftreten, der als Trapping bezeichnet wird. Dabei wird das Diffusionsvermögen an Korngrenzen, Versetzungen oder Einschlüssen verringert. Speziell an Einschlüssen von Karbiden oder Elementen, die eine hohe chemische Affinität zu Wasserstoff besitzen, kann der atomare Wasserstoff getrappt werden [79]. Für die supermartensitischen Stähle wurden an den Korngrenzen ausgeschiedene Chromkarbide als Wasserstofffallen identifiziert [6].

Bei der Gegenüberstellung eines wärmebehandelten, ausscheidungsbehafteten, supermartensitischen Stahls im Anlieferungszustand mit einer ausscheidungsfreien, abgeschreckten Variante besaß der

abgeschreckte Werkstoff einen deutlich höheren Diffusionskoeffizienten. Wie weiter oben bereits dargestellt, besitzen die herstellereitig wärmebehandelten supermartensitischen Stähle außerdem einen Rest- bzw. Anlassaustenitgehalt, der ebenfalls als Wasserstoffalle zu betrachten ist [80].

Tabelle 2.3: Diffusionskoeffizienten weich- und supermartensitischer Stähle

Literaturquelle	Werkstoff C/Cr/Ni/Mo in wt.-%	Diffusionskoeffizient D in mm ² /s	Temperaturintervall in °C	Elektrolyt auf der Eintrittsseite	Bemerkung
[4], [6]	AISI 410; 0,09/12,4/?1,0/-	$3,5 \cdot 10^{-6}$ bis $3,0 \cdot 10^{-5}$	RT	5 % NaCl + 0,5 % CH ₃ COOH, H ₂ S sat.	D abhängig von der Bestimmungsmethode
[7]	0,08/12/0,09/-	$9,5 \cdot 10^{-3}$ bis $2,5 \cdot 10^{-2}$	0 - 80	0,1 N H ₂ SO ₄ + $2,5 \cdot 10^{-3}$ % As ₂ O ₃	
[8]	AISI 403; 0,12/11,86/0,31/-	$5 \cdot 10^{-7}$ bis $1,1 \cdot 10^{-6}$	RT	0,9 % H ₂ SO ₄ + $2,5 \cdot 10^{-4}$ % H ₂ SeO ₃	D abhängig von der Anlasstemperatur
[9]	AISI 420; 0,2/12,91/0,149/-	$8,2 \cdot 10^{-6}$ bis $3 \cdot 10^{-5}$	RT	0,1 N NaOH + $1 \cdot 10^{-3}$ % NaAsO ₂	
[10]	0,2/13,0/-/-	$1,9 \cdot 10^{-5}$	24	0,5 % H ₂ SO ₄ + 0,1 % SC(NH ₂) ₂	
[11]	0,21/12,4/<0,1/<0,1	$5 \cdot 10^{-5}$	23	0,5 % H ₂ SO ₄ + 0,1 % SC(NH ₂) ₂	
[12]	AISI 420; 0,21/15/0,19/0,03	$1,1 \cdot 10^{-6}$ bis $1,2 \cdot 10^{-4}$	RT	0,5 M H ₂ SO ₄ + SC(NH ₂) ₂	angelassen
[12]	AISI 430; 0,1/19,2/0,08/0,02	$6,8 \cdot 10^{-5}$ bis $5,9 \cdot 10^{-4}$	10 - 70	0,5 M H ₂ SO ₄ + SC(NH ₂) ₂	angelassen
[82]	0,13/10,6/0,87/0,77	$5,2 \cdot 10^{-3}$ bis $1,9 \cdot 10^{-2}$	300 - 600	Beladung mit gasförmigen H ₂	D ist temperaturabhängig
[83]	-/13/-/2	$3 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-3}$	400 - 777	Beladung mit gasförmigen H ₂	D ist temperaturabhängig
[10]	0,025/13,1/4,0/1,0	$1,9 \cdot 10^{-5}$	24	0,5 % H ₂ SO ₄ + 0,1 % SC(NH ₂) ₂	
[11]	<0,01/12,9-13,5/4,5-5,1/<0,1-2,0	$1,0 \cdot 10^{-5}$ bis $2,0 \cdot 10^{-5}$ $0,1$ % SC(NH ₂) ₂	23	0,5 % H ₂ SO ₄ +	D abhängig vom Mo-Gehalt
[13]	0,025/13/4-5/1-2	$2,2 \cdot 10^{-6}$ bis $5 \cdot 10^{-6}$	25	0,5 % H ₂ SO ₄ + 0,1 % SC(NH ₂) ₂	D abhängig v. Ni-, Mo-, und Cu-Gehalt
[6]	0,025/13,3/3,85/0,96	$3,7 \cdot 10^{-6}$	RT	5 % NaCl + 0,5 % CH ₃ COOH + H ₂ S	Werkstoff im Lieferzustand
[6]	0,025/13,3/3,85/0,96	$1,8 \cdot 10^{-5}$	RT	5 % NaCl + 0,5 % CH ₃ COOH + H ₂ S	Werkstoff abgeschreckt 0,5 h bei 1000 °C, H ₂ O
[6]	0,025/13,3/3,85/0,96	$1,39 \cdot 10^{-5}$ bis $7,1 \cdot 10^{-3}$	50 - 700	5 % NaCl + 0,5 % CH ₃ COOH + H ₂ S	D-Bestimmung durch Trägergas-heißextraktion
[14]	0,023/13/5,1/2,01	$1,1 \cdot 10^{-6}$	25	0,5 % H ₂ SO ₄ + 0,1 % SC(NH ₂) ₂	D für verschiedene Restaustenitgehalte
[14]	0,023/13/5,1/2,01	$1 \cdot 10^{-5}$	25	0,5 % H ₂ SO ₄ + 0,1 % SC(NH ₂) ₂	Werkstoff abgeschreckt 0,5 h bei 920 °C, H ₂ O
[15]	0,008/12,1/6,46/2,44	$3,2 \cdot 10^{-6}$	RT	5 % NaCl + 0,5 % CH ₃ COOH + H ₂ S	Werkstoff im Lieferzustand
[15]	0,008/12,1/6,46/2,44	$2,9 \cdot 10^{-5}$	RT	5 % NaCl + 0,5 % CH ₃ COOH + H ₂ S	Werkstoff abgeschreckt 0,5 h bei 1000 °C, H ₂ O
[15]	0,025/13,3/3,85/0,96	$6,5 \cdot 10^{-6}$ bis $1,8 \cdot 10^{-5}$	RT	5 % NaCl + 0,5 % CH ₃ COOH + H ₂ S	D abhängig von der Anlasstemperatur

Die Wasserstofffallen (engl.: trap = Falle) werden je nach Höhe der Aktivierungsenergie, die zum Herauslösen des Wasserstoffs aufgewendet werden muss, in irreversible und reversible Fallen unterschieden. Beim reversiblen Trapping geben die Wasserstofffallen die getrappten Wasserstoffatome bei den herrschenden Bedingungen ab. Der diffusible Wasserstoffanteil wird um diesen Wasserstoffanteil erhöht. Dagegen müssen irreversibel getrappte Wasserstoffatome durch äußere Energiezufuhr befreit werden. Bei den konstanten Bedingungen, die während eines Permeationsexperiments herrschen, nehmen diese Wasserstoffatome nicht mehr an der Diffusion teil. Somit gelten im Falle reversiblen Trappings auch nicht uneingeschränkt die allgemeinen Fickschen Diffusionsgesetze.

Insbesondere zur mathematischen Beschreibung des irreversiblen Trappings werden die Fickschen Gesetze häufig durch Zusatzterme erweitert [81], wie es zum Beispiel durch *Turnbull et al.* [6] propagiert wird. *Turnbull et al.* [6] erweiterten das Ficksche Gesetz durch Terme, die die Anzahl der Traps und deren zeitabhängige Besetzung jeweils für reversible und irreversible Traps berücksichtigen. Für einen martensitischen Stahl mit 13 % Cr ergaben sich in aufeinander folgenden Permeationsexperimenten eine Trapdichte von $(3 \pm 1) \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ für reversible Traps und $1,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ für irreversible Traps [6]. *Turnbull et al.* [6] erkannten einen signifikanten Einfluss der Traps auf das Wasserstofftransportverhalten dieses Werkstoffs und folgerten, dass aufgrund der hohen Trapdichte von irreversiblen Traps im Vergleich zur Trapdichte der reversiblen Traps ein in Permeationsexperimenten bestimmbarer effektiver Diffusionskoeffizient nicht aussagekräftig sei [6]. Demgegenüber kann der sich bei der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten im Falle vornehmlich reversiblen Trappings ergebene effektive Diffusionskoeffizient durchaus zur Beschreibung des Wasserstofftransportverhaltens des jeweiligen Werkstoffs verwandt werden. D_{eff} ist kleiner als der stoffabhängige Gitterdiffusionskoeffizient, was durch den Boltzmannfaktor in Gleichung (12) auch berücksichtigt wird. Der Anteil des diffusiblen Wasserstoff wird um den Anteil des beim Trapping frei- und festgesetzten Wasserstoffs verringert. Für einen supermartensitischen Stahl haben *Böllinghaus et al.* [4] ebenfalls in aufeinander folgenden Permeationsexperimenten gezeigt, dass irreversibles Trapping allenfalls von untergeordneter Bedeutung ist. Für die hier zu untersuchenden supermartensitischen Stähle sollte der effektive Diffusionskoeffizient somit das Wasserstofftransportverhalten hinreichend beschreiben.

Das Diffusionsverhalten weich- und supermartensitischer Stähle wurde von verschiedenen Autoren untersucht. Eine Aufstellung der ermittelten, effektiven Diffusionskoeffizienten zeigt *Tabelle 2.3*.

Die *Tabelle* zeigt, dass sich die ermittelten Werte abhängig von der Legierungszusammensetzung, der Bestimmungsmethode, der Gefügestruktur und weiterer Faktoren erheblich unterscheiden können. Es konnte für die bei Raumtemperatur ermittelten Diffusionskoeffizienten von unbeeinflussten Grundwerkstoffen zum Beispiel keine Abhängigkeit vom Chrom- und/oder Nickelgehalt gefunden werden. Somit ist es zu empfehlen, das Wasserstofftransportverhalten für jede Stahlvariante und für die verschiedenen Gefügestände einzeln zu bestimmen.

2.4 Ermittlung der Wasserstoffkonzentration

Die Ermittlung der Wasserstoffkonzentration in Festkörpern gelingt nur mit wenigen Verfahren [84]. Die Detektion von atomarem Wasserstoff bereitet aufgrund seiner geringen Größe Schwierigkeiten. Verfahren, die atomaren Wasserstoff darstellen können, wie z. B. Nukleare Reaktionsanalyse (NRA), arbeiten mit hohen Energiepotentialen. Die vor der eigentlichen Messung aufgebrauchte Energie mobilisiert den diffusiblen Wasserstoff, so dass er nicht mehr als Gitterbestandteil registriert werden kann. Der atomare, diffusible Wasserstoff kann dagegen sicher mit Verfahren

detektiert werden, bei denen die Wasserstoffatome einer definierten, messbaren, chemischen Reaktion zugeführt werden. So ist zum Beispiel die Bildung molekularen Wasserstoffs eine notwendige Voraussetzung für die Wasserstoffbestimmung durch Gasanalytik. Die Bestimmung der Wasserstoffkonzentration erfolgt dann allerdings nur mittelbar.

Zum Nachweis von Wasserstoff werden verschiedenste physikalische und chemische Prinzipien genutzt. Die Kenntnisse der genauen Verfahrensabläufe von zum Beispiel der Knallgasprobe bis zur Massenspektroskopie werden für diese Arbeit als bekannt vorausgesetzt, so dass im folgenden nur solche Methoden vorgestellt werden sollen, die Wasserstoffkonzentrationen beispielsweise durch Kalibrierung liefern können. Die in dieser Arbeit verwendeten Verfahren werden dabei den weiteren vorangestellt.

2.4.1 Ermittlung der Wasserstoffdiffusion und -konzentration durch Permeationsexperimente

Bei Permeationsexperimenten wird eine definierte, gerichtete Durchdringung des zu untersuchenden Materials angestrebt, wonach die Reaktionen des austretenden Wasserstoffs analysiert werden. Über Permeationsexperimente lassen sich Aussagen über das Diffusionsverhalten und die Wasserstoffkonzentration treffen.

In der Anwendung hat sich ein elektrochemisches Permeationsverfahren nach *Devanathan* und *Stachursky* [85] etabliert. Die elektrochemische Doppelzelle besteht dabei aus der wasserstoffabgebenden Kathode und der Anode, in der Wasserstoff oxidiert wird. In *Bild 2.12* ist der sich ergebende Verlauf der Wasserstoffkonzentration innerhalb des zu untersuchenden Materials und die dazugehörige Permeationskurve dargestellt.

Die linke Bildseite stellt eine Membran der Dicke d aus dem zu untersuchenden Material dar, die rechte die Permeationskurve. Auf der Eintrittsseite der Membran herrscht eine bestimmte Wasserstoffkonzentration HD_{eff} . Diese ist abhängig vom Elektrolyten, welcher als Kathode dient. An der Eintrittsseite findet, wie unter Punkt 2.3.1 beschrieben, die Wasserstoffaufnahme statt, so dass inkrementell dicht unter der Oberfläche die Subsurface-Konzentration HD_{SS} herrscht. Mit zunehmender Zeit steigt HD_{SS} auf einen Maximalwert an, der unter den gegebenen Bedingungen einen Gleichgewichtszustand aus angebotenen Wasserstoff und Absorptionsvermögen des Materials darstellt. Wichtige Randbedingung dieser Vorstellung des Konzentrationsverlaufs ist, dass die Wasserstoffkonzentration auf der Austrittsseite null ist. Experimentell wird dieses gewährleistet, indem die dort angeschlossene Anode mit 0,1 M NaOH befüllt ist. Es wird angenommen, dass die Hydroxidgruppen der Natronlauge den austretenden Wasserstoff vollständig oxidieren.

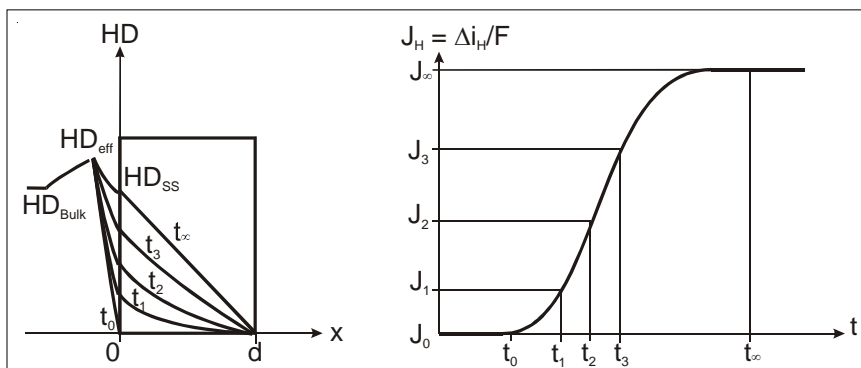


Bild 2.12: Idealierte Wasserstoffkonzentration und Permeationskurve

Die Oxidation des austretenden Wasserstoffs wird zur Aufzeichnung der Permeationskurve genutzt. Dazu wird ein Potential angelegt, welches einen Passivstrom erzeugt. Durch die Oxidation des austretenden Wasserstoffs wird nun ein zusätzlicher, elektrischer Strom induziert, der nach dem Faraday-Gesetz dem Stoffstrom zugeordnet werden kann.

Die Analyse der Permeationsstromkurve liefert den Diffusionskoeffizienten. Als Analyseverfahren werden in dieser Arbeit die „time-lag“- [85] und die Wendepunkt-Methode [86] verwendet. *Bild 2.13* zeigt die für die Analyse benötigten Daten anhand idealisierter Permeationsstromdichtekurven für beide Bestimmungsmethoden.

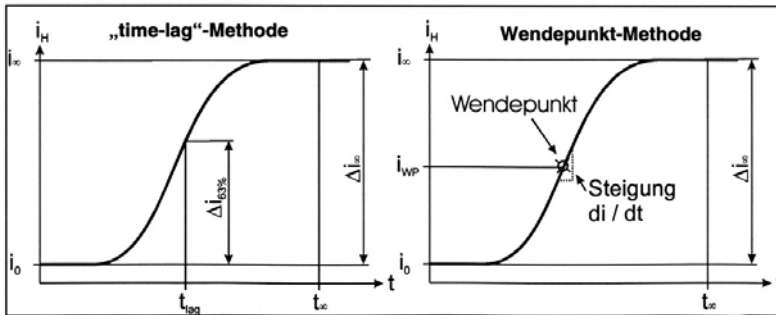


Bild 2.13: Darstellung der Permeationsstromdichtekurven-Analyse nach der „time-lag“- und der Wendepunkt-Methode

Für die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten nach der „time-lag“-Methode muss die Zeit t_{lag} bestimmt werden, nach der 63 % der maximalen Stromdichte erreicht worden ist. Der Diffusionskoeffizient ergibt sich durch eine Herleitung über die Fickschen Gesetze zu [85]:

$$D = \frac{d^2}{6 \cdot t_{lag}} \quad (16)$$

Dabei ist d die Membrandicke. Der so bestimmte Diffusionskoeffizient entspricht einem effektiven Diffusionskoeffizienten des untersuchten Werkstoffs, in den neben der Gitterdiffusion auch reversible Trappingeffekte eingehen.

Um den Diffusionskoeffizienten nach der Wendepunkt-Methode bestimmen zu können, muss

die Steigung der Permeationsstromdichtekurve $a = \frac{di}{dt}$ und die Permeationsstromdichte i_{wp} im

Wendepunkt ermittelt werden. *Dresler und Froberg* [86] zeigten, dass durch die Normierung des Permeationsstroms mit seinem stationären Endwert die Konzentration c und der Diffusionskoeffizient D aus dem 1. Fickschen Gesetz (Gleichung 13) getrennt in zwei Gleichungen betrachtet werden können. Weiterhin beschrieben *Dresler und Froberg* [86], dass die normierte Permeationskurve, einen charakteristischen und bekannten Wendepunkt besitzt. Der Wendepunkt wird dadurch charakterisiert, dass bis zu seinem Erreichen 24,42 % des maximalen Stoffstromes durch die Membran diffundiert sind. Die Steigung im Wendepunkt dieser normierten Kurve beträgt 5,922. Die Ermittlung des Verhaltens einer beliebigen Permeationskurve im Wendepunkt ermöglicht also die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten. Der effektive Diffusionskoeffizient ergibt sich zu:

$$D = \frac{0,04124 \cdot d^2}{0,2442 \cdot i_{\infty}} \cdot a \quad (17)$$

Mit dem ermittelten Diffusionskoeffizienten wird anschließend die Subsurface-Konzentration bestimmt [87]. Folgender Zusammenhang (Gleichung 16) ergibt sich aus der Verknüpfung von 1. Fickschem (Gleichung 10) und Faraday-Gesetz:

$$J = \frac{i}{F} \quad (18)$$

bei Integration von HD_{ss} bis 0 über der Dicke d :

$$HD_{ss} = \frac{i_{\infty} \cdot d}{D \cdot F} \quad (19)$$

Im stationären Zustand der Permeation wird, wie in *Bild 2.11* dargestellt, ein linearer Konzentrationsverlauf angenommen. Damit kann die Wasserstoffkonzentration, die in der Membran enthalten ist, durch eine Integration über die Membrandicke errechnet werden.

Böllinghaus et al. [88] beobachteten, dass die experimentell durch Trägergas-Heißextraktion bestimmte Wasserstoffkonzentration größer war als die analytisch bestimmte. Dies lässt sich u. a. damit erklären, dass reversible Trapping-Effekte zu einem nicht linearen Konzentrationsprofil führen. In *Bild 2.12* wäre also der tatsächliche Konzentrationsverlauf eine Kurve über der Geraden für t_{tr} (*Bild 2.14*). Da Trapping in heterogenen Werkstoffen wie den supermartensitischen Stählen von den oben dargestellten Faktoren bestimmt wird, ist eine mathematische Beschreibung des tatsächlichen Konzentrationsverlaufes sehr aufwendig. Aufgrund der sehr geringen Unterschiede der hier ebenfalls vergleichend durchgeführten Bestimmung der Wasserstoffkonzentrationen wurde auf diese Betrachtung verzichtet.

Da bei elektrochemischen Permeationsexperimenten die austretende Wasserstoffmenge über ihre chemische Reaktion mit einer Base analysiert wird, müssen sowohl die störungsfreie Wasserstoffdiffusion als auch die vollständige Oxidation gewährleistet werden. Dazu wird von einigen Autoren [89], [90] eine Palladiumbeschichtung der Austrittsseite empfohlen. Palladium wirkt dabei als Katalysator der Oxidation und verhindert eine Wasserstoffrekombination [91]. Rekombinierter Wasserstoff würde auf der Austrittsseite nicht detektiert, was zu einer falschen Permeationsstrommessung führen würde. Außerdem würde demnach die sich auf einer nicht beschich-

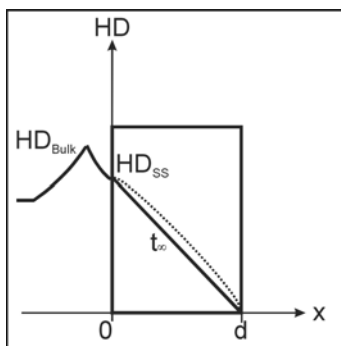


Bild 2.14: Diffusionsprofil im stationären Zustand unter Berücksichtigung von Trapping

teten Membran befindliche Passivschicht des Stahles die Wasserstoffeffusion behindern. Sie wird als zeitlich instationär und abhängig von den elektrochemischen Bedingungen auf der Austrittsoberfläche beschrieben. Das würde bedeuten, die Austrittskonzentration wird nicht zu null. Im Gegensatz zu einer Palladiumbeschichtung können reproduzierbare Permeationsmessungen aber durch die Kontrolle der Parameter, die die Passivschichtbildung bestimmen, erreicht werden. Die Übertragbarkeit der Messwerte gelingt dann aber nur für Werkstoffe ähnlicher, chemischer Zusammensetzung [92].

Das angelegte Potential verhindert aber auch bei nicht palladiumbeschichteten Proben die Rekombination des austretenden Wasserstoffs, so dass der hierfür propagierte Vorteil einer Palladiumbeschichtung entfällt. Außerdem wurden auch negative Auswirkungen auf die Permeation durch die Palladiumschicht festgestellt. Es wurden stark schwankende und inkonsistente Zeitverläufe des Permeationsstroms festgestellt, die auf Trapping zwischen Substrat und Palladiumbeschichtung zurückgeführt werden [93]. *Shin et al.* [94] schlugen an Palladium chemisorbierten Wasserstoff als Möglichkeit zur Vermessung einer Palladiumoberfläche vor. In weiteren Untersuchungen von *Bonis* und *Crolet* [95], bei denen Permeation in Luft untersucht wurde, konnte eine Blasenbildung unter der Palladiumbeschichtung festgestellt werden, was sogar auf eine Rekombination von Wasserstoff an der Phasengrenze Schicht-Substrat hinweist, wenngleich die selben Autoren diesen Effekt bei der elektrochemischen Permeation ausschließen.

2.4.2 Ermittlung der Wasserstoffkonzentration durch Heißextraktion

Die in einer Probe enthaltene Wasserstoffkonzentration wird bei der Trägergas-Heißextraktion durch Gasanalytik bestimmt. Der Wasserstoff wird thermisch bei Temperaturen von normalerweise ca. 300 °C bis ca. 3000 °C aktiviert, so dass die Probe vollständig entgast. Das zuvor wasserstofffreie, durchströmende Trägergas, welches mit dem ausgasenden Wasserstoff der Analyse zugeführt wird, sorgt für einen ausreichend großen Konzentrationsunterschied, so dass vollständige Entgasung erreicht werden kann. Beim Austritt des Wasserstoffs muss gewährleistet werden, dass vollständige Rekombination zu H_2 erfolgt. Deshalb muss ein diesbezüglich reaktionsträges oder inertes Trägergas wie zum Beispiel Stickstoff verwendet werden.

Die Gasanalytik kann mittels verschiedener Methoden erfolgen. Die Verwendung von Sensoren zur Wasserstoffbestimmung wird seit Jahrzehnten auch von kommerziellen Herstellern angeboten [96]. *Bild 2.15* zeigt dazu beispielhaft eine Anlage zur Wasserstoffbestimmung über Schmelzextraktion und Warmauslagerung mit Wärmeleitfähigkeits-Detektion.

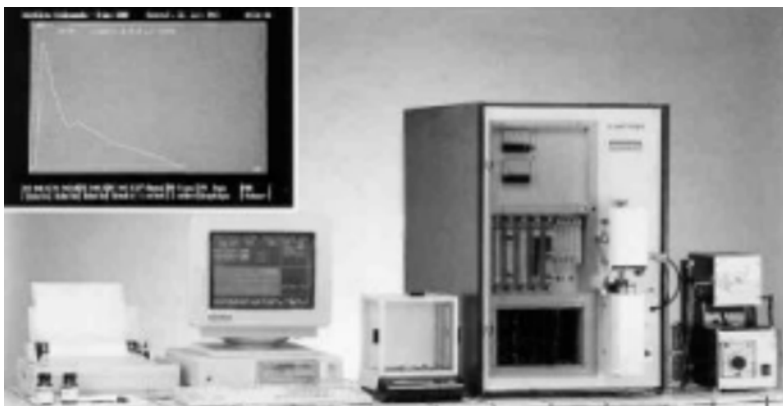


Bild 2.15: Kommerziell angebotene Anlage zur Wasserstoffbestimmung in Stählen [97]

Aufgrund der chemischen Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffs eignen sich elektrochemische Sensoren zu dessen Bestimmung. Diese Sensoren bestehen aus zwei Elektroden, die sich in einem Elektrolyten befinden, in den das zu bestimmende Gas eintritt. Über eine Polarisationsspannung wird eine Oxidation oder Reduktion erzwungen, die einen elektrischen Strom erzeugt. Dieser Strom ist proportional der Gasmenge [96], [98].

Brennbare Gase können von Sensoren erkannt werden, die nach dem elektrokatalytischen Prinzip der Wärmetönung arbeiten. Hierbei erzeugt die katalytische Verbrennung des Gases eine Temperaturerhöhung, die den elektrischen Widerstand in einer vorgeheizten Wendel erhöht. Die Widerstandsänderung ist proportional der Gasmenge [96], [98].

Ebenfalls eine Änderung des elektrischen Widerstandes wird bei den Wärmeleitfähigkeitssensoren zur Bestimmung von Wasserstoff ausgenutzt. Dieses zurzeit häufig angewandte Verfahren wird auch als Gaschromatographie bezeichnet. Ein Messprinzip mittels Wärmeleitfähigkeitssensoren beruht auf dem Vergleich der Wärmeleitfähigkeit in einem Referenzgas zum zu bestimmenden Gas in einer sogenannten Wheatstone-Brücke [98]. Für die Wasserstoffbestimmung mittels Trägergas-Heißextraktion eignet sich zurzeit die Messung mit Wärmeleitfähigkeitssensoren am besten, da hier neben einer hohen Genauigkeit auch relativ große Durchflussmengen realisiert werden können. Bei einer zu erwartenden, länger andauernden Wasserstoffeffusion aus einer Probe sind höhere Durchflussmengen nötig, um die entsprechenden Effusionskurven aufzeichnen zu können. Bei der Bestimmung von Wasserstoff mittels Wärmeleitfähigkeitssensoren können die größten Genauigkeiten erreicht werden, wenn die Differenz der Wärmeleitfähigkeit des Trägergases zur Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff möglichst groß ist. Deshalb können die Trägergase Stickstoff und Argon als gut geeignet betrachtet werden. Bei dieser Methode ist sicherzustellen, dass die Wärmeleitfähigkeit nur von den zwei Komponenten Trägergas und Wasserstoff bestimmt wird. Das Messsignal lässt einen späteren Rückschluss auf drei oder mehr Komponenten nicht mehr zu.

Neueste Entwicklungen in der Sensortechnik legen die Wasserstoffbestimmung mithilfe von Halbleitersensoren nahe [99]. Zurzeit werden diese Sensoren allerdings noch für weitere Einsatzmöglichkeiten beispielsweise in der Trägergas-Heißextraktion erprobt [99].

Eine weitere Sensortechnik basiert auf der chemochromischen Reaktion von WO_3 mit gasförmigen Wasserstoff. *Smith II et al.* [100] beschrieb die schnelle und genaue Bestimmung der Wasserstoffkonzentrationen in Schweißnähten mit einem kostengünstigen Sensor als Entwicklungsziel dieses Verfahrens. Weiterführend sollte ein Instrument für den mobilen Einsatz entwickelt werden, so dass auch in realen Konstruktionen Wasserstoffkonzentrationen bestimmbar werden. Erste Vergleiche von im Labor erzielten Ergebnissen zwischen diesem Verfahren und der Gaschromatographie ließen eine gute Übereinstimmung erkennen [100].

Die Verwendung nur einer Sensortechnik kann also zu Messfehlern führen. Falls weitere Gase als Wasserstoff und dem inerten Trägergas z. B. aus der Atmosphäre in die Messkette gelangen, wird die dem anderen Gas entsprechende Sensorreaktion zu veränderten Messsignalen führen. Um bei einer Messung zur Wasserstoffbestimmung so einen unerwünschten Gaszutritt zu kontrollieren, wurden von einem kommerziellen Anbieter [101] weitere Sensoren zur Bestimmung von Stickstoff und Sauerstoff in eine Anlage zur Wasserstoffbestimmung mittels Trägergas-Heißextraktion integriert. Da die Gassensortechnik häufig nur selektiv ein Gas detektieren kann, müsste für verschiedene Gase, die beispielsweise auch bei der Erwärmung entstehen könnten, ein entsprechend großer Aufwand betrieben werden. Im praktischen Gebrauch wird vermutlich die Kontrolle ausreichen, ob Sauerstoff oder Stickstoff in die Messkette gelangt sind.

Für genauere Analysen bietet sich die Massenspektroskopie an, mit der auch Wasserdampf oder Reaktionsprodukte des Schwefels festgestellt werden können. Schwefelreaktionsprodukte wie zum Beispiel SO_2 könnten durch Sulfide, die auf der Probenoberfläche aufgrund der Exposition in schwefelwasserstoffhaltigen Elektrolyten anheften, entstehen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte auf ein Massenspektrometer zurückgegriffen werden, mit welchem die Reinheit des Gasstromes überprüft wurde.

Unabhängig von der Bestimmungsmethode des austretenden Wasserstoffs müssen Trägergas-Heißextraktionsanlagen kalibriert werden. Da kein Referenzmaterial zur Verfügung steht, werden definierte Volumina gasförmigen Wasserstoffs zur Kalibrierung genutzt. Davon, dass diese Wasserstoffvolumina der aus einem Festkörper effundierenden Wasserstoffmenge direkt zugeordnet werden können, wird in der Literatur ausgegangen.

2.4.3 Bestimmung des diffusiblen Wasserstoffs

In der Normung (DIN EN ISO 3690) wird als Referenzverfahren zur Bestimmung des diffusiblen Wasserstoff im Schweißgut die Kaltextraktion mit der Quecksilber-Methode propagiert. Hierbei wird unter Normalbedingungen im Vakuum über einer Quecksilbersäule der aus einer Probe freigesetzte Wasserstoff bestimmt. In *Bild 2.16* ist die in der BAM vorhandene Einrichtung zur Bestimmung des diffusiblen Wasserstoffs mittels der Quecksilber-Methode dargestellt.

Die bestimmte Wasserstoffmenge entspricht dann aber nur dem bei diesen Bedingungen diffusiblen Anteil. Insbesondere der reversibel getrappte Wasserstoff, der durch eine leichte Temperaturerhöhung oder eine Verringerung des Vakuumdruckes wieder an der Diffusion teilnehmen würde, kann mit der Quecksilber-Methode nicht bestimmt werden. Bei der Ermittlung des Was-



Bild 2.16: Wasserstoffbestimmung mittels Quecksilber-Methode in der BAM

serstofftransportverhaltens ist es ebenso sinnvoll, die irreversibel getrappte Wasserstoffmenge zu bestimmen. Durch die erhöhte Temperatur bei der Heißextraktion kann eine größere diffusive Wasserstoffmenge festgestellt werden. So kann das tatsächliche Wasserstoffkonzentrationsprofil in den Proben nachvollzogen werden und ggf. muss für die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten das irreversible Trapping berücksichtigt werden. Ein weiterer Vorzug der Trägergas-Heißextraktion gegenüber der Quecksilber-Methode sind die wesentlich kürzeren Untersuchungszeiten von wenigen Minuten gegenüber mehreren Tagen.

Beachtenswert bei der Bestimmung der diffusiblen Wasserstoffkonzentration im Schweißgut ist eine Veröffentlichung von *Widgery und Tongue* [102]. Dabei wurden die Ergebnisse von Wasserstoffbestimmungen mittels der Quecksilber-Methode von verschiedenen Instituten verglichen. Bei einem Mittelwert von $c_{\text{H}_2} = 4,04 \text{ ml}/100 \text{ g Fe}$ ergab sich eine Standardabweichung von $1,18 \text{ ml}/100 \text{ g Fe}$. *Widgery und Tongue* [102] folgerten, dass zumindest keine kleineren Wasserstoffkonzentrationen als $c_{\text{H}_2} = 1,18 \text{ ml}/100 \text{ g Fe}$ zu bestimmen seien. Der festgestellte Fehler von mehr als $\pm 17 \%$ lässt zudem an der Eignung der Quecksilber-Methode als genormtes Referenzverfahren zumindest zweifeln. Aus diesen Gründen, aber auch nicht zuletzt aus den möglichen Gesundheitsgefahren beim Umgang mit Quecksilber, wird die DIN EN ISO zurzeit in der Literatur lebhaft diskutiert [103], [104].

2.4.4 Weitere Verfahren

Die **nukleare Reaktionsanalyse (NRA)** ist ein Kernreaktionsanalyseverfahren im Bereich der Ionenstrahlanalyse. Um den Rahmen dieser Arbeit zu begrenzen, soll hier nur das Prinzip dieses Verfahrens kurz dargestellt werden [105], auch um auf Grenzen des Verfahrens zur Anwendung in der Wasserstoffanalyse hinzuweisen. Die nukleare Reaktionsanalyse zum Nachweis von Wasserstoff in oberflächennahen Bereichen von Festkörpern basiert auf der von *Lanford* [106] vorgeschlagenen ^{15}N -Methode. Bei der in der Literatur [84], [106] als $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \alpha\gamma)^{12}\text{C}$ bezeichneten Kernreaktion verschmelzen ^1H -Wasserstoff- und ^{15}N -Stickstoffkerne zum ^{16}O Compoundkern. Diese Sauerstoffkerne können durch α -Zerfall angeregte ^{12}C -Kohlenstoffkerne bilden, die unter Aussendung charakteristischer γ -Quanten in den Grundzustand übergehen [107]. Über die Aufnahme der emittierten Quanten kann unter Kenntnis der Ionenstrahlung die Wasserstoffkonzentration bestimmt werden. Eine scharfe Resonanz im Wirkungsquerschnitt der Reaktion $^1\text{H}(^{15}\text{N}, \text{ag})^{12}\text{C}$ ermöglicht bei diesem Verfahren eine Tiefenprofilmessung [108]. Die maximale Analysentiefe für Wasserstoff liegt bei der nuklearen Reaktionsanalyse unterhalb von $2 \mu\text{m}$ [84].

Auch mit der **elastischen Rückstreuanalyse mit hochenergetischen Schwerionen (ERDA)** kann Wasserstoff oberflächennah bestimmt werden. Eine stichwortartige Beschreibung des Messprinzips und einer Messapparatur wurde vom Hahn-Meitner-Institut ISL Berlin veröffentlicht [109]. Das Verfahren beruht darauf, dass Atome durch den Beschuss mit Schwerionen herausgestreut werden. Die kinetische Energie der herausgestreuten Atome charakterisiert deren Masse, die Flugzeit gibt Aufschluss über die Entstehungstiefe. Die Analysentiefe liegt bei der ERDA ebenfalls unterhalb $2 \mu\text{m}$ [109].

Die beiden Verfahren NRA und ERDA würden sich zwar aufgrund des oberflächennahen Messbereichs und der standardfreien, absoluten Konzentrationsbestimmung [84], [109] zur Bestimmung der Subsurface-Konzentration eignen, die Wasserstoffeffusion während der Erzeugung des notwendigen Hochvakuums zusammen mit der Messung bei Raumtemperatur stellen aber wahrscheinlich unzulässige Messwertunsicherheiten dar. So liegt der Anwendungsbereich beider Verfahren auch in der Konzentrationsbestimmung von in dünnen Schichten getrappten oder chemisch gebundenen Wasserstoff.

Die **Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GD-OES)** ermöglicht eine qualitative, ortsabhängige Bestimmung von Wasserstoff in Oberflächennähe. Bei diesem Verfahren wird die zu untersuchende Oberfläche durch Gasentladungen abgesputtert. Die so abgetragenen Oberflächenbestandteile lassen sich mit verschiedenen Verfahren analysieren, wobei der Nachweis von Wasserstoff in geeigneter Weise mit der Auswertung der optischen Emissionen erfolgt [110]. Die Wiederholung der abtragenden Entladungsbehandlung ermöglicht größere Analysentiefen als diejenigen der Verfahren NRA und ERDA. Dieses Verfahren liefert zurzeit aber noch keine quantifizierbaren Ergebnisse. Daneben muss ebenfalls im Hochvakuum gemessen werden. Aus diesen Gründen erscheint derzeit auch dieses Verfahren zur Bestimmung der Subsurface-Konzentration in Stählen, die einer Wasserstoffbeladung im Rahmen einer Korrosionsreaktion ausgesetzt sind, wenig geeignet.

2.5 Schweißen supermartensitischer Stähle

2.5.1 Zusatzwerkstoffe

Die Auswahl des Zusatzwerkstoffes im Zusammenhang mit dem Schweißverfahren hängt hauptsächlich von den Notwendigkeiten ab, eine hinreichende Festigkeit und Zähigkeit und akzeptable Härtewerte zu erreichen. Des weiteren muss zudem ausreichende Korrosionsbeständigkeit über dem Schweißnahtgefüge gewährleistet sein. Weiterhin sollte eine Minimierung oder Vermeidung einer Wärmenachbehandlung angestrebt werden [16].

Ausgehend von der Korrosionsbeständigkeit von Rohren aus einem Duplex- oder Superduplexwerkstoff wurden zunächst auch für die supermartensitischen Rohre Zusatzwerkstoffe mit diesem zweiphasigen Gefüge qualifiziert [111] – [113]. Derartige Schweißverbindungen übertreffen im Schweißgut die Korrosionsbeständigkeit des Grundwerkstoffs. Akzeptable Härte- und Zähigkeitswerte werden erreicht [114]. Bezüglich der Festigkeit kann insbesondere bei höheren Temperaturen bei den Duplexwerkstoffen allerdings sogenanntes *under-matching* vorliegen. Der Begriff „*under-matching*“ bezeichnet ein Streck- bzw. Dehngrenzenverhältnis von Zusatz- und Grundwerkstoff kleiner eins [115]. Außerdem kann die Möglichkeit einer galvanischen Korrosion zwischen den verschiedenartig legierten Werkstoffen nicht ausgeschlossen werden [17].

Zur Vermeidung solcher Nachteile, des *under-matchings* und aus wirtschaftlichen Erwägungen sind in letzter Zeit zunehmend artgleiche, supermartensitische Zusatzwerkstoffe entwickelt, erprobt und qualifiziert worden. Untersucht wurden sowohl Füll- als auch Massivdrähte [16], [17], [116], mit denen das MSG-Schweißen ermöglicht werden soll.

Da mit Fülldrähten im allgemeinen kleinere Abschmelzleistungen als mit Massivdrähten zu realisieren sind, sollten sich Schweißverbindungen mit Fülldrähten durch bessere Gütewerte und die Erhöhung der Schweißbarkeit auszeichnen. Theoretisch können die Bestandteile in der Füllung beides gewährleisten. Höhere Chrom- und Molybdängehalte führten entsprechend zu besseren Zähigkeitswerten, wobei diese Ferritbildner auch zu einem höheren Ferritgehalt im Schweißgut führten [116]. Die Schweißbarkeit kann durch ein besseres Einbrandverhalten erhöht werden. Dieses ist mit Schutzgasen, die Sauerstoff oder Kohlendioxid enthalten, möglich [17]. Das Schweißgut darf aber nicht aufoxidiert oder aufgekohlt werden. Ein höherer Sauerstoffgehalt vermindert die Zähigkeit und führt zu Chromoxidbildung, ein höherer Kohlenstoffgehalt erhöht die Härte. Deshalb sollte eine geeignete Füllung beides verhindern, was mit bisher untersuchten Füllmitteln jedoch nicht erreicht werden konnte. Eine basische Füllung verringert zwar den Sauerstoffgehalt, aber nur unter Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes. Obwohl Laborschweißungen [117]

mit Fülldrähten zu ausreichenden Ergebnissen hinsichtlich der mechanisch-technologischen Eigenschaften führten, kann zurzeit das artgleiche Schweißen supermartensitischer Stähle mit Fülldrähten noch nicht als ausreichend qualifiziert angesehen werden, so dass noch kein industrieller Einsatz erfolgt.

Bei Schweißungen mit Massivdrähten kann auf ein inertes Schutzgas nicht verzichtet werden [17]. Durch andere, geeignete Maßnahmen kann bei Verwendung massiver Drähte die Schweißbarkeit erhöht werden. Das Einbrandverhalten einer mit reinem Argon durchgeführten Schweißung kann z. B. durch entsprechende Verfahrensparameter (Pendelung) oder Heliumbeimischungen verbessert werden.

2.5.2 Schweißverfahren

Die generell gute Schweißbeignung der supermartensitischen Stähle wird durch eine große Anzahl der bisher untersuchten Schweißverfahren dokumentiert. *Tabelle 2.4* gibt einen stichpunktartigen Überblick über die Schweißverfahren, mit denen einwandfreie Schweißungen erzielt worden sind.

Diese Ergebnisse wurden allerdings unter den definierten Bedingungen von Laborschweißungen durchgeführt, so dass eine Übertragbarkeit auf die im Verlegevorgang durchzuführenden Schweißungen nicht in allen Fällen gegeben ist.

Tabelle 2.4: Verfahren zum Schweißen supermartensitische Werkstoffe

Schweißverfahren	Grundwerkstoffe C/Cr/Ni/Mo	Zusatzwerkstoffe	Bemerkungen	Quelle
WIG-Schweißen	0,015/12,35/4,48/1,41	Massivdraht: duplex & supermartensitisch	Orbitalschweißung	[1], [45]
WIG-Schweißen	0,02/12,9/3,9/1,1	Massivdraht: duplex & supermartensitisch	Orbitalschweißung	[118]
Plasma-Schweißen	1. 0,02/13,2/3,9/0,84 2. 0,02/12,9/4,13/1,0 3. 0,04/12,0/0,41/—	kein	orbitales Stichlochschweißen	[119]
UP-Schweißen	1. 0,017/11,74/4,87/1,39 2. 0,018/12,55/6,49/2,32	Massivdraht: superduplex Plasmaschweißen	Längsnahtschweißung Wurzellage:	[120]
WIG-Schweißen	0,019/12,28/4,56/1,4	Massivdraht:	Orbitalschweißung superduplex	[116]
MSG-Schweißen	1. 0,008/12,02/6,47/2,47 2. 0,01/12,92/5,26/0,77	Massivdraht: superduplex	Orbitalschweißung Schutzgas: Ar und Ar + N ₂	[112]
E-Hand-Schweißen	1. 0,012/12,5/4,4/0,57 2. 0,022/16,6/5,8/0,55	basisch umhüllt: supermartensitisch	Reparaturschweißungen	[113]
MIG-Schweißen	1. 0,01/12/6,2/2,5 2. 0,01/12/5/2 3. 0,01/11/1,5/—	Massivdraht & Fülldraht: supermartensitisch	Orbitalschweißung	[116]
WIG-Schweißen	13%Cr+4%Ni+Mo	Massiv- & Fülldraht: supermartensitisch	Längsnahtschweißung	[16]

2.5.3 Wärmebehandlung

Dem in der industriellen Anwendung üblichen Bestreben, geschweißte Konstruktionen aus Kostengründen nicht wärmezubehandeln, stehen insbesondere bei Stählen mit martensitischer Gefügestruktur Überlegungen zur Vermeidung einer unzulässigen Aufhärtung gegenüber. Unabhängig vom Zusatzwerkstoff erfährt der Grundwerkstoff in der Wärmeeinflusszone eine Gefügeumbildung. Die Eigenschaften des herstellerseitig vergüteten Stahles müssen aber auch dort zumindest annähernd erreicht werden. Das Schweißgut muss ebenfalls den Erfordernissen entsprechen. Es sind z. B. Härtewerte unter HV 350 sicherzustellen [113].

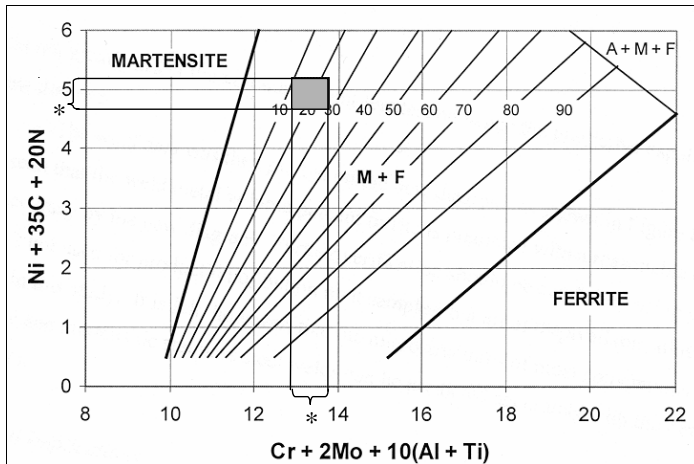
Auf das Vorwärmen zur Erhöhung der Kaltrissicherheit kann bei diesen Stählen u. U. verzichtet werden. Bei einem Kohlenstoffgehalt unter 0,03 % sowie der Existenz von sehr kleinen Nickelgehalten im Grundwerkstoff zeigten supermartensitische Stähle im TEKKEN-Test keine Kaltrisse [122], wenn wasserstofffreie Schutzgase und Zusatzwerkstoffe verwendet worden sind. Bei solchen Untersuchungen [120] handelt es sich aber in der Regel um Laborschweißungen mit dem Bestreben der Stahlhersteller, die Schweißbarkeit der Werkstoffe allgemein nachzuweisen. Darüber hinaus ist bekanntermaßen die Übertragbarkeit von TEKKEN-Tests auf praktische Anwendungsfälle aufgrund nicht quantifizierter Schrumpfbinderungen und Spannungs-Dehnungszustände, in Frage zu stellen. Bei der Verarbeitung der Werkstoffe unter maritimen, klimatischen Bedingungen besteht aber die Gefahr einer verstärkten Wasserstoffaufnahme z. B. durch eine erhöhte Luftfeuchtigkeit. Das Vorwärmen kann unter diesen Bedingungen eine Trocknung der Schweißstelle bewirken. Es ist jedoch anzumerken, dass eine vollständige, quantitative Untersuchung der Kaltrissgefahr beim Schweißen dieser Werkstoffe bisher fehlt.

Eine komplette, mehrstündige Wärmenachbehandlung, die im Schweißnahtgefüge die Gefügeeigenschaften des Grundwerkstoffes ermöglichen würde, wird bei den Fertigungsbedingungen der Umfangsschweißnähte einer Offshore-Flowline aus wirtschaftlichen Erwägungen häufig ausgeschlossen. Die Notwendigkeit und die Auswirkungen einer verkürzten Wärmenachbehandlung werden in der Literatur kontrovers diskutiert.

Das Gefüge von Schweißgütern supermartensitischer Werkstoffe besteht nach dem Abkühlen aus Martensit mit einem gewissen Anteil von Ferrit. Wie für die Grundwerkstoffe beschrieben (Kap. 2.1.1), führt ein höherer Nickelgehalt zu geringeren ferritischen Bestandteilen der Legierung. Höherer legierte supermartensitische Stähle zeichnen sich durch höhere Nickelgehalte aus, so dass insbesondere bei diesen Stählen ein geringerer Ferritanteil gegenüber den mittelhoch legierten Werkstoffen erwartet werden kann. Dargestellt wird die Gefügeausbildung der mittelhoch legierten supermartensitischen Stähle (*) durch das Gleichgewichtsschaubild WRC 92-Diagramm [123] in *Bild 2.17. Balmforth* und *Lippold* [123] erweiterten das WRC 92-Diagramm linear zu höheren Nickeläquivalente, um die Gefügeausbildung höher legierter Stähle darstellen zu können. Für diese höheren Nickeläquivalente, die bei den höher legierten Werkstoffen ca. 7 % betragen, wurde allerdings diese Darstellung nicht durch experimentelle Untersuchungen verifiziert [123].

Nach dieser Darstellung wäre eine Wärmebehandlung für einlagige Schweißverbindungen zwingend, um durch die Bildung von Anlassaustenit die nötigen mechanisch-technologischen Eigenschaften des Gefüges zu gewährleisten. Bei Mehrlagenschweißungen kann durch das Überschweißen ein für die Bildung von Austenit benötigter Anlasseffekt entstehen.

Als eine ebenfalls experimentell einfach zu bestimmende Kenngröße für die Gefügeausbildung wird die Härte angesehen. Ob eine Wärmenachbehandlung für nötig erachtet wird, hängt also auch von den für zulässig betrachteten Härtewerten ab. Hier besteht eine große Streuung geforderter Maximalhärtewerte von 270 HV [118] bis 350 HV [113]. Wie sich eine kurzzeitige Wär-



2.17: WRC 92-Diagramm ferritisch-martensitische Zusammensetzung hochlegierter Stähle [123]

menachbehandlung auswirkt, wurde von verschiedenen Autoren gezeigt [16], [18], [113], [116], [118], [41], [124], [125]. In diesen Untersuchungen konnte eine Verminderung der Härte von ca. 20 – 30 HV festgestellt werden. Zusätzliche Korrosionsuntersuchungen zeigten, dass der Widerstand gegen Spannungsrisskorrosion durch eine kurzzeitige Wärmenachbehandlung erhöht wird [47].

Natürlich gehen auch die gewählten Schweißparameter und die Legierungszusammensetzung in die Beurteilung der Notwendigkeit einer Wärmenachbehandlung mit ein. Das Vergüten beim Schweißen mit dünnem, viellagigem Nahtaufbau stellt eine prozess-immanente Wärmebehandlung dar. Damit kann bei derartig durchgeführten Schweißungen ggf. auch ohne eine Wärmenachbehandlung ein akzeptabler Härteverlauf erreicht werden. Bei verschiedenen Legierungszusammensetzungen wirkt sich insbesondere der Kohlenstoffgehalt auf die Aufhärtung aus. Liegen niedrigere Kohlenstoffgehalte vor, kann eher auf eine Wärmenachbehandlung verzichtet werden. Analog zu den Betrachtungen zur Vorwärmung wurde eine Grenze für den Kohlenstoffgehalt festgestellt, unterhalb derer auf eine Wärmenachbehandlung verzichtet werden kann. Diese Obergrenze wurde mit 0,01 % C angegeben [116]. Weitere Schweißparameter wie z. B. die Streckenergie und die Zwischenlagentemperatur beeinflussen ebenfalls die Eigenschaften des Schweißnahtgefüges.

Um die Vorteile einer Wärmenachbehandlung auszunutzen, bleibt abschließend festzuhalten, dass eine Mehrzahl der Autoren [16], [18], [116], [118], [41], [125] eine ca. 5 – 10 minütige Wärmenachbehandlung bei ca. 600 – 650 °C empfiehlt. Eine höhere Temperatur würde zu einer Reaustenitierung führen, wonach wie beim Schweißen ein unvergütetes Martensitgefüge entstünde. Eine derartige Wärmenachbehandlung sollte lokal auf die Umfangsschweißnähte begrenzt auch unter den industriellen Fertigungsbedingungen einer Offshore-Flowline durchführbar sein.

Ein weiterer Vorteil einer Wärmenachbehandlung besteht in der Wasserstoffdiffusion. Durch das Schweißen kann Wasserstoff in das Schweißnahtgefüge eingetragen werden. Da bei Temperaturen von 600 °C der Diffusionskoeffizient wesentlich größer als bei Raumtemperatur ist, erfolgt eine schnelle Verringerung der Wasserstoffkonzentration aus der Schweißnaht. Ob die bisher beabsichtigten und in den Schweißspezifikationen festgelegten Wärmenachbehandlungen für eine ausreichende Wasserstoffdiffusion geeignet sind und damit zu einer Erhöhung der Kaltrissicherheit beitragen, ist weiterführend unbedingt zu klären.

2.6 Schweißen höchstfester Feinkornbaustähle

In Analogie zu den supermartensitischen Stählen können die modernen Varianten der hoch- und höchstfesten Feinkornbaustähle ebenfalls aufgrund ihres im Vergleich zu herkömmlichen Baustählen niedrigen Kohlenstoffgehalts als gut schweißgeeignet betrachtet werden. Auch über die Ermittlung des Kohlenstoffäquivalents nach SEW 088 [126] wurde eine generelle Schweißeneigung bestätigt [127]. Herkömmliche Feinkornbaustähle werden zum Teil schon seit Jahrzehnten erfolgreich in Schweißkonstruktionen eingesetzt. Sichere Schweißverbindungen sind mit den verschiedensten Verfahren möglich und in der Literatur vielfältig dokumentiert, so dass hier nur einige, speziell für das Schweißen des zu untersuchenden Stahles S 1100 QL relevante Details dargestellt werden sollen.

Der latenten Kaltrissgefahr kann schon mit der Auswahl des Schweißverfahrens begegnet werden. So wird bei sorgfältiger Schweißnaht- und -stellenvorbereitung durch das Schutzgasschweißen, nur ein sehr geringer Wasserstoffeintrag zu erwarten sein. Durch die Literatur [127], [128] ist dann auch das MAG-Schweißen dokumentiert, womit akzeptable Schweißergebnisse erreicht werden konnten.

Als Schweißzusätze kommen Massiv- und Fülldrähte zum Einsatz. Dabei muss beachtet werden, dass zurzeit noch keine wirklich artgleichen Schweißzusätze zur Verfügung stehen, die ebenso wie der Grundwerkstoff Mindeststreckgrenzen von 1100 MPa garantieren können. Beim Einsatz von Fülldrähten wird zwar geringfügig mehr Wasserstoff über den Schweißprozess ins Schweißgut eingetragen, aber bei sorgfältiger Handhabung der Fülldrähte insbesondere mit hygroskopischen Füllpulvern lassen sich vergleichsweise niedrige Wasserstoffkonzentrationen realisieren [128]. Dagegen beschrieb *Widgery* [129] in einer neueren Studie die wasserstoffunterstützte Kaltrissbildung als Hauptproblem beim Schweißen höchstfester Stahlrohre. Obwohl unter streng kontrollierten Werkstattbedingungen einsatzfähige Schweißverbindungen an Werkstoffen mit Streckgrenzen von 830 MPa erzielt wurden, müssen die technischen Herausforderungen einer reproduzierbaren Anwendung für den Pipelinebau noch gelöst werden [129]. *Widgery* [129] forderte aus diesen Gründen Zusatzwerkstoffe, die zu sehr geringen Wasserstoffkonzentrationen im Schweißgut führen, wies allerdings in einer weiteren Untersuchung nach, dass sich Konzentrationen kleiner 3 ml/100 g Fe nicht sicher mit der Quecksilber-Methode bestimmen lassen [102].

Es muss hierzu angemerkt werden, dass die beschriebenen Ergebnisse aus den Untersuchungen von *Nolde et al.* [127] und *Heinemann et al.* [128] anhand von Laborschweißungen dokumentiert wurden. Unter realen Fertigungsbedingungen sind dagegen äußere Einflüsse möglich, die zu einer unzulässigen Wasserstoffaufnahme während des Schweißens führen können. In jüngsten Schadensfällen [19] wurde dementsprechend Kaltrissbildung an Bauteilen aus höchstfesten Baustählen festgestellt.

Es müssen also Schweißzusätze, die nominal eine geringere Mindeststreckgrenze als der Grundwerkstoff besitzen, verwendet werden. So wird zum Beispiel ein Massivdraht empfohlen, der für den Stahl S 960 Q entwickelt wurde. Den erhöhten Festigkeiten muss folglich im Schweißprozess durch eine definierte Abkühlung entsprochen werden. Dafür wird die für die Gefügeausbildung entscheidende $\Delta t_{8/5}$ -Zeit herangezogen. Festgestellt wurde bei $\Delta t_{8/5}$ -Zeiten von weniger als 5 s ein rein martensitisches Abschreckgefüge, welches die geforderten Zähigkeitswerte nicht aufweist. Erst bei darüber hinaus dauernden Abkühlzeiten setzt eine verstärkte Bildung von für die Zähigkeit wichtigem Zwischenstufengefüge ein. Zu lange $\Delta t_{8/5}$ -Zeiten bewirken aber eine zu große Festigkeitsminderung. Zur Ermittlung einer ausreichenden Abkühlzeit wurden Zeiten zwischen 5 und 10 s untersucht, wobei schon bei 10 s teilweise die Dehngrenze unter 1100 MPa fiel [128]. An anderer Stelle sind $\Delta t_{8/5}$ -Zeiten zwischen 5 und 8,5 s dokumentiert [127], dort konnte

die geforderte Festigkeit allerdings nicht erreicht werden. Es zeigt sich hierin wahrscheinlich eine zu unterschiedliche Legierungszusammensetzung, was nach *Tabelle 2.2* zwar zulässig sein kann, für die Beurteilung der Schweißbeignung aber für verschiedene Chargen die Kenntnis der genauen Gefügeausbildung voraussetzen würde.

Die Einhaltung von kurzen Abkühlzeiten kann durch konstruktive Vorteile beim Ausnutzen der hohen Festigkeiten des Stahles S 1100 QL begünstigt werden. Durch die möglichen, kleinen Blechdicken reduziert sich beispielsweise an einem Stumpfstoß die einzubringende Schweißgutmenge. Dieses kann einerseits eine wirtschaftlichere Schweißfertigung bedeuten, andererseits verringert sich auch der Wärmeeintrag, so dass die Einhaltung der geforderten kurzen Abkühlzeiten gewährleistet werden kann [50].

Zur Gewährleistung der Kaltrissicherheit dieser Werkstoffe wird insbesondere bei größeren Blechdicken eine Vorwärmung empfohlen. Die Ermittlung der Vorwärmtemperatur über das Kohlenstoffäquivalent nach SEW 088 [126] liefert aufgrund der unterschiedlichen Legierungszusammensetzungen stark differierende Werte. Außerdem wird die Anwendung des SEW 088 in der aktuellen Fassung nur für Stähle mit Streckgrenzen bis 355 MPa empfohlen. Zusammenfassend kann nur festgestellt werden, dass bei einer nachfolgenden Wärmebehandlung (Wasserstofffreiglühung) eine Temperatur von 200 °C nicht überschritten werden sollte, da ansonsten Anlassdefekte auftreten würden [127], [128].

2.7 Aufgabenstellung

Das Wasserstofftransportverhalten hängt bei allen Stahlwerkstoffen wesentlich von der chemischen und metallurgischen Zusammensetzung ab. Das wissenschaftliche Ziel der Arbeit ist es daher, die Wasserstoffaufnahme und -diffusion am Beispiel von zwei neuen supermartensitischen Stählen und eines höchstfesten Baustahles in Form der absorbierten Konzentration und des Diffusionskoeffizienten grundsätzlich zu klären und zu quantifizieren. Vor allem die Werte für die Wasserstoffdiffusibilität und -löslichkeit in Schweißverbindungen dieser Werkstoffe sollen dazu beitragen, den Erkenntnisstand bezüglich der Bewertung realer Schweißkonstruktionen zu erweitern.

Die Wasserstofftransportdaten werden für realistische Einsatzbedingungen supermartensitischer Werkstoffe im Sour Service und unter kathodischem Schutz bereitgestellt, zumal Standardprüfverfahren zur Spannungsrisskorrosion und Kaltrissbildung aufgrund nicht repräsentativer mechanischer und korrosiver Beanspruchungen hierzu keine Aussagen zulassen. Die Ergebnisse können zur besseren Beurteilung der Riss-Sicherheit geschweißter Pipelines aus supermartensitischen Stählen während der Fertigung und des Betriebes verwendet werden. Hierzu sollen die ermittelten Permeationsdaten insbesondere Eingang in entsprechende numerische Berechnungen der Wasserstoffverteilung finden und somit eine Basis für bisher fehlende Verfahren zur Lebensdauerermittlung neuer aus diesen Werkstoffen gefertigter Pipelines im On- und Offshore-Bereich bilden.

Für den zu untersuchenden höchstfesten Baustahl sollen die Diffusionskoeffizienten für die verschiedenen Gefüge einer Schweißnaht mittels elektrochemischer Permeationsexperimente unter dem nötigen kathodischen Schutz für den nicht passiven Werkstoff bestimmt werden.

Hierzu wurden für zwei der neuen supermartensitischen Stähle die Eintrittskonzentrationen und die Diffusionskoeffizienten mit Hilfe elektrochemischer Permeationsexperimente bestimmt. Um den praktisch nutzbaren Wert der Ergebnisse zu erhöhen, sind diese Untersuchungen jedoch im Gegensatz zu den bisherigen Tests nicht nur mithilfe von Standardprüflösungen, sondern überwiegend in realistischen Elektrolyten mit chemischen Zusammensetzungen, wie sie typischerweise in den Öl- und Gasreservoirs der Nordsee vorkommen, durchgeführt worden.

Analoge Untersuchungen wurden in Seewasser unter kathodischem Schutz durchgeführt, um den Fall der Wasserstoffaufnahme und der anschließenden Wasserstoffdiffusion an der Rohraußenwand darzustellen. In beiden Fällen wurden der pH-Wert, die H_2S -Sättigung und schließlich die Cl^- -Ionenkonzentration variiert, um deren Auswirkung auf die Wasserstoffabsorption in den spezifischen Medien gezielt zu untersuchen.

Im Einzelnen ergaben sich folgende Arbeitsschritte:

1. Aufbau und Inbetriebnahme von Versuchsanlagen in der Form des Devanathan-Stachursky-Verfahrens unter notwendigen Anpassungen an die zu untersuchenden Werkstoffe und der Überprüfung nach möglichen Vereinfachungen im Versuchsaufbau
2. Entwicklung, Aufbau und Inbetriebnahme einer Messeinrichtung zur Bestimmung der Wasserstoffkonzentration nach dem Prinzip der Trägergas-Heißextraktion zur experimentellen Überprüfung der sich analytisch aus den Permeationsstromdichtekurven ergebenden Wasserstoffkonzentrationen
3. Auswahl des besten Verfahrens zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten
4. Untersuchung des Permeationsverhaltens von zwei unterschiedlich hoch legierten, supermartensitischen Stählen (Stahl I und II) in einem Standardelektrolyten zur Ermittlung von mit der Literatur vergleichbaren Werten
5. Durchführung von Experimenten zur Klärung der Abhängigkeit des Absorptionsverhalten dieser Werkstoffe von der Elektrolytzusammensetzung
Dafür Experimente zur Bestimmung realitätsnäherer absorbierter Wasserstoffkonzentrationen: Permeationsversuche in drei verschiedenen Medien mit der Zusammensetzung realer Geoformationswässer mit verschieden hoher H_2S -Sättigung von 1, 5, 10, 50 und 100 %
Zusätzlich Permeationsversuche zum Einfluss unterschiedlicher pH-Werte und Cl^- -Konzentrationen
6. Wärmebehandlung der supermartensitischen Werkstoffe mit schon in der Literatur verwandten Anlasstemperaturen zur Bestimmung und zum Vergleich der Wasserstoffabsorptionsfähigkeit und des Diffusionskoeffizienten
7. Experimente zur erstmaligen Bestimmung dieser Daten für Schweißnahtgefüge an supermartensitischen Stählen mit Proben aus dem Schweißgut und der Wärmeeinflusszone
8. Permeationsversuche mit beiden supermartensitischen Stählen unter kathodischem Schutz zur Simulation möglicher Wasserstoffaufnahme im Betrieb bei vergleichbaren Konditionen
9. Untersuchung der Wasserstoffdiffusion bei erhöhter Temperatur zur Bereitstellung von Diffusionskoeffizienten für Berechnungen der Wasserstoffdiffusion nach dem Schweißen oder während einer möglichen Wärmenachbehandlung
10. Systematische, metallurgische Analyse der Gefüge in ihren verschiedenen Zuständen und insbesondere Bestimmung der Austenitanteile für konkrete Aussagen über den Einfluss der Gefügebestandteile auf das Wasserstofftransportverhalten
11. Bestimmung der Diffusionskoeffizienten und der Wasserstoffaufnahme für die verschiedenen Gefüge einer Schweißnaht des höchstfesten Baustahls (Stahl III) mithilfe der Gefüge des Lieferzustandes, der Wärmeeinflusszone und des Schweißgutes zur erstmaligen Klärung des Wasserstofftransports in diesem Werkstoff

3 Versuchsaufbau und -durchführung

3.1 Werkstoffe

3.1.1 Supermartensitische Stähle

Im Rahmen der Arbeit wurden zwei supermartensitische Stähle untersucht. Eine dem Stahl I vergleichbare Legierung wurde bereits für auf dem Meeresgrund verlegte Rohrleitungen (Flowlines) im Tune-Feld der Nordsee verwendet. Zusatzwerkstoff (ZW) für die Schweißversuche war ein artgleicher Schweißdraht mit 0,8 mm Durchmesser. Die mittels Funkenemissionsspektroskopie festgestellte genaue Zusammensetzung der Stähle I, II und des supermartensitischen Zusatzwerkstoffes kann der *Tabelle 3.1* entnommen werden.

Tabelle 3.1: Legierungsbestandteile der Stähle I und II und des verwendeten Zusatzwerkstoffes

Spektralanalyse: Massenanteile in Prozent								
	C	Si	Mn	P	S	N	Al	Cr
Stahl I	0,019	0,32	1,09	0,026	0,002	0,017	0,001	12,29
Stahl II	0,008	0,354	1,88	0,023	0,002	0,017	0,009	11,6
ZW	0,012		0,61					12,2
	Mo	Ni	Cu	Ti	Nb	V	W	Co
Stahl I	1,368	4,5	0,225	0,019	0,013	0,073	0,05	0,086
Stahl II	2,194	6,59	0,507	0,028	0,015	0,051	0,05	0,042
ZW	2,8	6,6						
	Rest Fe							

3.1.2 Höchstharter Baustahl S 1100 QL

Die Aufstellung der mittels Spektralanalyse festgestellten Legierungselemente des Stahls S 1100 QL (Stahl III) befindet sich in der *Tabelle 3.2*. Außerdem ist die Zusammensetzung des für die Schweißungen verwendeten Zusatzwerkstoffes (ZW II), eine Drahtelektrode zum MAG-Schweißen mit 1,2 mm Durchmesser der Fa. Böhler Thyssen, dargestellt. Da aus bereits genannten Gründen bis zum Ende der Versuchsreihe noch kein artgleicher Zusatzwerkstoff bezüglich der Mindeststreckgrenze von 1100 MPa angeboten wurde, kam ein Schweißdraht zur Anwendung, der eine Mindeststreckgrenze von 960 MPa aufwies.

Tabelle 3.2: Legierungsbestandteile des Stahls III (S 1100 QL) und des verwendeten Zusatzwerkstoffes (Union X96)

Spektralanalyse: Massenanteile in Prozent								
	C	Si	Mn	P	S	N	Al	Cr
Stahl III	0,17	0,271	0,854	0,0102	<0,001	0,0179	0,0643	0,459
ZW II	0,12	0,78	1,86					0,46
	Mo	Ni	Cu	Ti	Nb	V	B	Ca
Stahl III	0,451	1,88	0,211	0,0037	0,0117	0,0232	0,0013	0,0028
ZW II	0,53	2,36						
	Rest Fe							

3.2 Durchführung der Schweißungen

3.2.1 Schweißen der supermartensitischen Stähle

Aus den Grundwerkstoffen Stahl I und Stahl II sind jeweils vier Bleche für die Herstellung der Permeationsproben geschweißt worden. Es wurden 20 mm dicken Blechen verwandt, aus denen die Proben mit einer ausreichenden Geometrie für die Permeationsmessungen hergestellt wurden. Die dort eingestellten Schweißnahtgefüge wurden über die Bestimmung von Kerbschlagarbeit, Härte und Zugfestigkeit mit einer zusätzlich durchgeführten artgleichen Orbital-schweißung eines 6-mm-Pipelinesegments [116] verglichen (Kap. 4.1.3).

Geschweißt wurde in einem vollmechanisierten Prozess mit einem gepulsten WIG-Kaltdraht-Verfahren mit Elektrodenpendelung. Bei der gewählten Schweißnahtvorbereitung einer U-Naht mit 2 mm Steg und einem Flankenwinkel von 10° konnte mit diesem Schweißverfahren aufgrund der Elektrodenpendelung eine optimale Flankenanbindung erreicht werden. *Bild 3.1* zeigt schematisch die Nahtvorbereitung. Zur Wurzelschweißung wurde auf die Pendelung verzichtet und durch die Wahl spezieller Schweißparameter ein Durchschweißen des Steges sichergestellt. Des weiteren ermöglichte das gepulste WIG-Kaltdraht-Schweißen eine gut regelbare und geringe Wärmeeinbringung. Obwohl durch die geringe Streckenenergie von ca. 11 kJ/cm auch der Verzug relativ klein ist, wurden die Bleche gespannt. Die Automatisierung erlaubte es, die Schweißparameter für jede Lage zu optimieren, so dass ein bestmöglicher Lagenaufbau erreicht wurde. *Tabelle 3.3* zeigt die Schweißparameter.

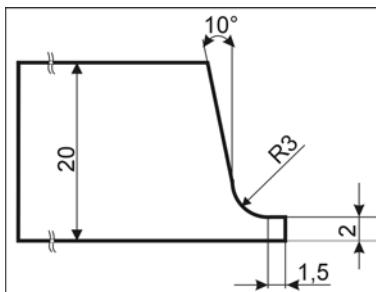


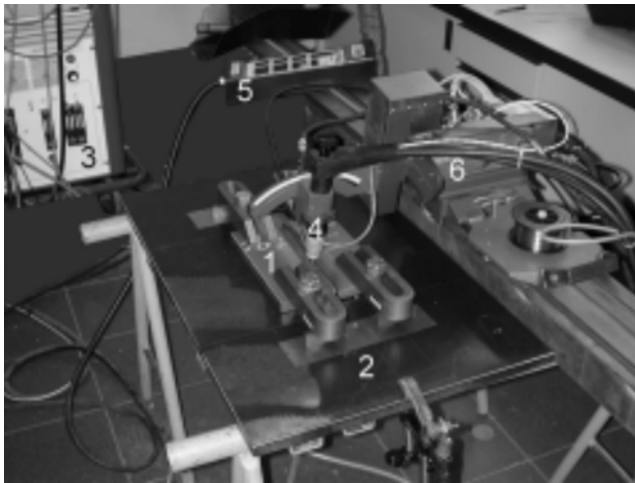
Bild 3.1: Schematische Darstellung der Schweißnahtvorbereitung

Tabelle 3.3: Schweißparameter des gepulsten WIG-Kaltdraht-Schweißens

Lage	I _s		V _{Draht}		U _s	b _{Pendel}	t _{Flanke}	v _{Traktor}	f _{Puls}	t _{Puls}	
	Puls [A]	Grund [A]	Puls [m/min]	Grund [m/min]						Puls [s]	Grund [s]
Wurzel	190	85	2,2	0,4	9,8	/	/	6	2	0,1	0,4
Fülllage	160-220	70-100	1,3-1,5	0,65-0,75	10-10,5	3,4-5,3	0,7	6	2	0,1	0,4
Decklage	200	90	1,5	0,7	10,5	6	0,7	55	2	0,1	0,4

In *Bild 3.2* ist der verwendete Schweißversuchsaufbau abgebildet. Nach Beendigung der Decklagenschweißung befindet sich der Schweißbrenner in Ruhe-Stellung am Ende der Naht, die Einspannung wird bis zum vollständigen Erkalten aufrecht erhalten.

Durch die Einspannung wurde die Winkelschrumpfung minimiert, während die Probe quer frei schrumpfen konnte. Die Einspannung diente einerseits dazu, die Nahtöffnung beim Schweißen in der durch die Nahtvorbereitung definierten Form zu halten, andererseits sollten Schweißeigen-spannungen bewusst erzeugt werden. Bei einer Umfangsschweißnaht an einem realen Pipeline-rohr können aufgrund der steifen Konstruktion hohe innere Spannungen erwartet werden [1].



- 1 20-mm-Blech-Schweißprobe
- 2 Spannvorrichtung
- 3 Schweißstromquelle
- 4 Schweißbrenner in Pendelvorrichtung
- 5 Fernbedienung
- 6 Drahtvorschubeinheit mit Pendel- und Schweißgeschwindigkeitssteuerung auf Fahrweg

Bild 3.2: Schweißvorrichtung zum Schweißen der 20-mm-Bleche

Obwohl die Spannungen an den hier durchgeführten Linearschweißungen nicht bestimmt wurden, sollte die Unterdrückung der Winkelschrumpfung das Auftreten von Schweißbeigenspannungen simulieren.

Bild 3.3 zeigt den Querschliff einer Schweißnaht, aus der die Permeationsproben erstellt worden sind. Die Lage der Proben im Grundwerkstoff (GW), im Schweißgut (SG), in der inneren (iWEZ) und in der äußeren Wärmeinflusszone (äWEZ) ist schematisch angedeutet.

Die aus den 20 mm Blechen hergestellten Diffusionsproben ($20 \cdot 30 \cdot 0,5^{\pm 0,01} \text{ mm}^3$) wurden in Blechdickenrichtung wie angedeutet aus dem Schweißgut, und im entsprechenden Winkel der Nahtvorbereitung aus der inneren WEZ und der äußeren WEZ entnommen. Die innere WEZ befindet sich unmittelbar neben der Schmelzlinie (heller Bereich neben der Naht), die äußere WEZ (anschließender dunkler Bereich) ist ca. 1 mm von der Schmelzlinie entfernt.

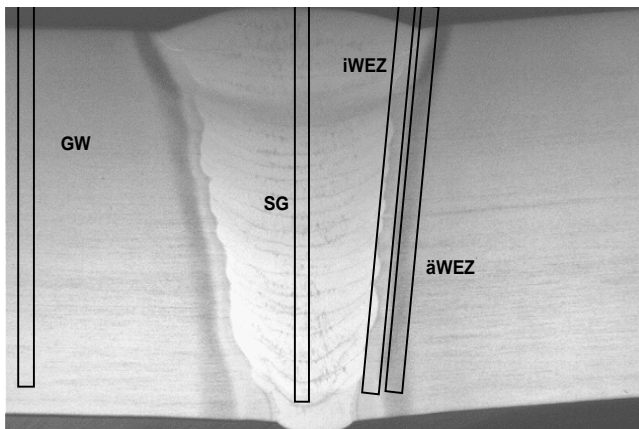


Bild 3.3: 20 mm WIG-Engspalt-Schweißnaht mit schematisch angedeuteter Probenlage

3.2.2 Schweißen von S 1100 QL

Zwei 40 mm dicke Bleche wurden geschweißt, um die für die Permeationsmessungen notwendigen Proben herauszuarbeiten.

In Anlehnung an reale Fertigungsbedingungen wurden die Schweißungen mit dem MAGM-Verfahren hergestellt. Als Nahtvorbereitung diente eine asymmetrische X-Naht mit einem Flankenöffnungswinkel von 50° . Die Nahtvorbereitung ist schematisch in *Bild 3.4* dargestellt.

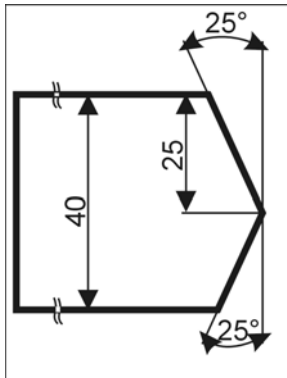


Bild 3.4: Schematische Darstellung der X-Naht-Vorbereitung

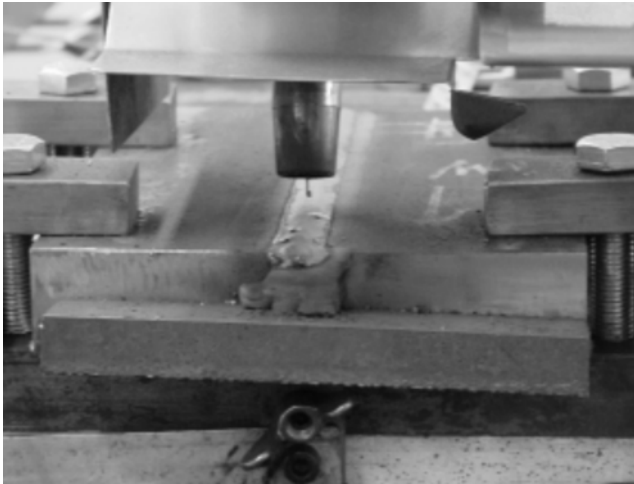
Die Schweißparameter wurden nach der Auswertung verschiedenster Literaturquellen [127], [128], [131] – [134] vor allem bezüglich des Erreichens der Mindestdehngrenze ausgewählt. Die Optimierung der Schweißparameter hinsichtlich der Kaltrissicherheit erfolgte in Anlehnung an SEW 088 [126]. Die Kontrolle von Schweißstrom und -spannung sowie eine visuelle Überwachung des Schweißprozesses während der Vorversuche schienen mit den gewählten Einstellungen die Ausführung einer fehlerfreien Schweißnaht auch an den Probenblechen zu gewährleisten. Zusätzlich wurde beim Schweißen der X-Naht am 40-mm-Blech das Einhalten der nötigen kurzen $\Delta t_{8/5}$ -Zeiten durch Temperaturmessungen im Schweißgut, beginnend in der erstarrenden Schmelze in verschiedenen Lagen kontrolliert. In *Tabelle 3.4* wurden die wichtigsten Schweißparameter aufgestellt.

Tabelle 3.4: Schweißparameter MAGM-Schweißen S 1100 QL

I_s [A]	v_{Draht} [m/min]	U_s [V]	I_{Drath} [mm]	v_s [cm/min]	Gas	V_{Gas} [l/min]	T_{Vor} [°C]	$\Delta t_{8/5}$ [s]	Q [kJ/cm]
270	12	35	20	34,8	18% CO ₂ /Rest Ar	15	130	5,8	16,5

Bild 3.5 zeigt die geschweißten Bleche in der Einspannvorrichtung. Der im Vordergrund angelegte Blechstreifen diente als Anlaufstück sowie zur seitlichen Schmelzbadabstützung. Durch die Wahl einer geeigneten Schweißfolge wurde der Winkelverzug minimiert. Die Einspannvorrichtung musste dadurch nur sehr geringe Kräfte aufnehmen, so dass annähernd die Bedingungen einer freien Schrumpfung vorlagen.

Die asymmetrische Aufteilung der X-Naht im Verhältnis 15 mm zu 25 mm ermöglichte die Entnahme der Stahlmembranen mit der nötigen Geometrie von $20 \cdot 30 \cdot 0,5^{\pm 0,01} \text{ mm}^3$ nach dem Durchtrennen des Bleches quer zur Blechdicke in der Wurzellage aus dem oberen ca. 25 mm dicken Teil der Schweißnaht. Um eventuell durch einen Sägeschnitt hervorgerufene Anlasseffekte auszuschließen, wurde der Trennschnitt mittels Wasserstrahlschneidens durchgeführt. Aus dem ver-



3.5: MAGM-geschweißte X-Naht am Stahl III

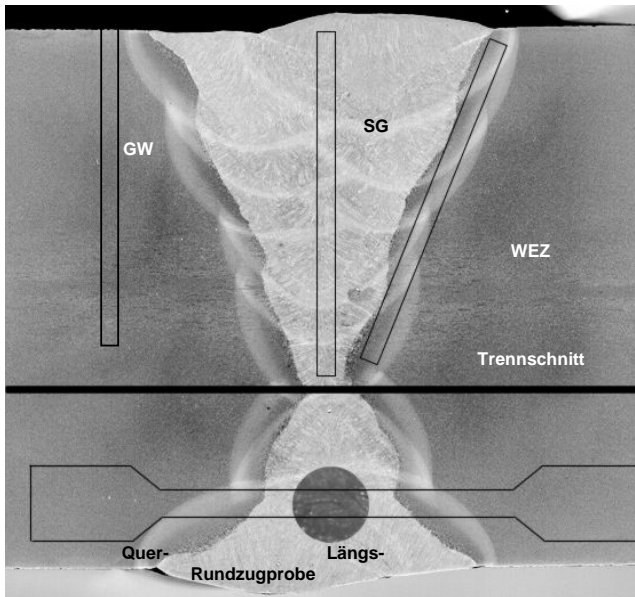


Bild 3.6: MAGM-X-Naht am 40 mm Blech des Stahls III

bleibenden dünneren Schweißnahtrest wurden Rundzugproben aus dem Schweißgut sowie quer zur Schweißnaht gefertigt. In *Bild 3.6* ist die Schweißnaht dargestellt. Die Lage der Permeationsproben im Grundwerkstoff (GW), im Schweißgut (SG) sowie in der Wärmeeinflusszone (WEZ), des Trennschnittes und der Rundzugproben wurde schematisch eingezeichnet.

An dieser Schweißnaht sind zunächst deutlich zwei Gefügestände der inneren Wärmeeinflusszone zu erkennen. An einen hier dunklen, grobkörnigen Bereich direkt an der Schmelzlinie beginnend, schließt sich ein sehr schmaler, hellerer Bereich an. Die Ausdehnung dieses feinkörnigen, wärmebeeinflussten Gefüges erwies sich aber als zu klein, um Permeationsproben heraus zu arbeiten, die verlässlich zu einem großen Teil aus diesem Gefüge bestehen würden. An dieses

Gefüge schließt sich dann die äußere WEZ an, die während des Schweißens keine Austenitumwandlung erfuhr. Dieser wärmebeeinflusste Bereich ist nur geringfügig dunkler als der Grundwerkstoff an den Bildrändern dargestellt. Die äußere Wärmeeinflusszone wird nur undeutlich vom Grundwerkstoff begrenzt, da mit den allmählich abnehmenden Spitzentemperaturen auch die Anlaseffekte graduell abnehmen.

3.3 Untersuchungen einer kurzzeitig wärmebehandelten Orbitalerschweißnaht

Aus vorhergehenden Untersuchungen [1], [45], [118] standen Orbitalerschweißnähte zur Verfügung, deren Gefüge ebenfalls die Wasserstoffaufnahme und -diffusion untersucht werden konnte.

Das Rohr bestand aus einem supermartensitischen Stahl mittlerer Legierungszusammensetzung, welche leider nicht exakt die Legierungszusammensetzung des untersuchten Stahls I besaß, und hatte einen Außendurchmesser von 323 mm bei einer Wandstärke von 6,3 mm. Unter Verwendung desselben gepulsten WIG-Kaltdraht-Engspaltschweißverfahrens und derselben Anlagentechnik wie für das Schweißen der supermartensitischen Stähle beschrieben (Kap. 3.2.1) entstand ein vierlagiger Nahtaufbau. Zusatzwerkstoff für die erste gewählte Orbitalnaht war der auch für diese Arbeit verwendete Massivdraht (ZW) als high alloy, der als artgleich angesehen wurde. Eine weitere Orbitalnaht wurde für die vorhergehenden Untersuchungen mit dem artfremden Duplex-Zusatzwerkstoff SG-1.4462 geschweißt [1], [45]. Dadurch eröffnete sich die Möglichkeit, eventuell auch den Einfluss der verschiedenartigen Zusatzwerkstoffe zu untersuchen. Die genaue Werkstoffzusammensetzung des supermartensitischen Rohrgrundwerkstoffs (GW_{Rohr}) [135] und des dualphasigen Zusatzwerkstoffs (ZW_{Duplex}) [136], [137] kann der Tabelle 3.5 entnommen werden.

Die beiden vorhandenen Rohrabschnitte, die die Orbitalnähte enthielten, wurden halbiert. Anschließend erfolgte für je ein so entstandenes Halbkreissegment bei 600 °C eine zehnminütige Wärmebehandlung, auf welche Luftabkühlung folgte. Die beiden anderen Segmente blieben unbehandelt.

Die Ausdehnung des Schweißnahtgefüges war zu klein, um Permeationsproben aus den einzelnen Gefügen herausarbeiten zu können. Somit wurden die Proben axial aus dem Schweißnahtgefüge etwa in der dritten Lage entnommen. Dadurch wurde Schweißnahtgefüge aus einem infolge der Decklagenschweißung vergüteten Bereich verwendet. Außerdem enthielt die Probe einen großen Anteil Schweißguts, wengleich die Permeation über dem gesamten Schweißnahtgefüge stattfinden musste. In Bild 3.7 wurde die schematische Lage der Permeationsproben im Schweißnahtgefüge der Orbitalnaht an einem Halbkreissegment dargestellt.

Tabelle 3.5: Legierungsbestandteile des supermartensitischen Rohrgrundwerkstoffs und des artfremden Zusatzwerkstoffs

Spektralanalyse: Massenanteile in Prozent								
	C	Si	Mn	P	S	N	Al	Cr
GW_{Rohr}	0,019	0,322	1,099	0,026	0,003	0,015	0,001	12,28
ZW_{Duplex}	0,0177	0,51	1,737	0,05	0,0003			23,471
	Mo	Ni	Cu	Ti	Nb	V	W	Co
GW_{Rohr}	1,395	4,56	0,225	0,019	0,013	0,076	0,04	0,087
ZW_{Duplex}	3,119	8,754						
	Rest Fe							

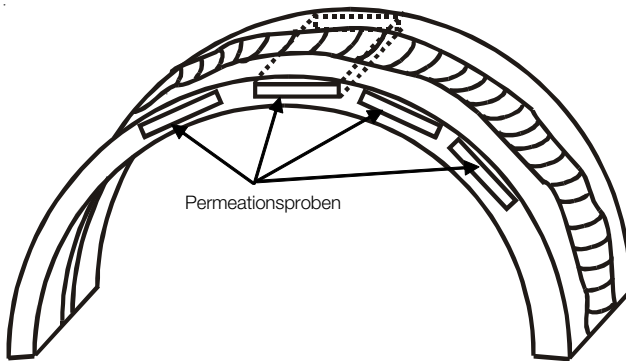


Bild 3.7: Schematische Probenlage im Schweißnahtgefüge der Orbitalnaht

Die Permeationsexperimente wurden der NACE-Standardlösung ausgesetzt. Die Schwefelwasserstoffsättigung wurde wie zuvor zwischen 1 und 100 % variiert.

3.4 Permeationsexperimente

Es wurden vier Versuchsanlagen zur Permeationsmessung mit einem modifizierten Verfahren nach *Devanathan-Stachursky* [85] aufgebaut. Der schematische Versuchsaufbau der verwendeten elektrochemischer Zellen ist in *Bild 3.8* dargestellt.

Für den Versuchsaufbau wurden jeweils zwei Woulffé'sche Flaschen gekoppelt, zwischen deren Bodentuben eine aus den zu untersuchenden Stählen gefertigte Permeationsprobe mit den Abmessungen $30 \cdot 20 \cdot 0,5^{\pm 0,01} \text{ mm}^3$ als Membran gespannt wurde.

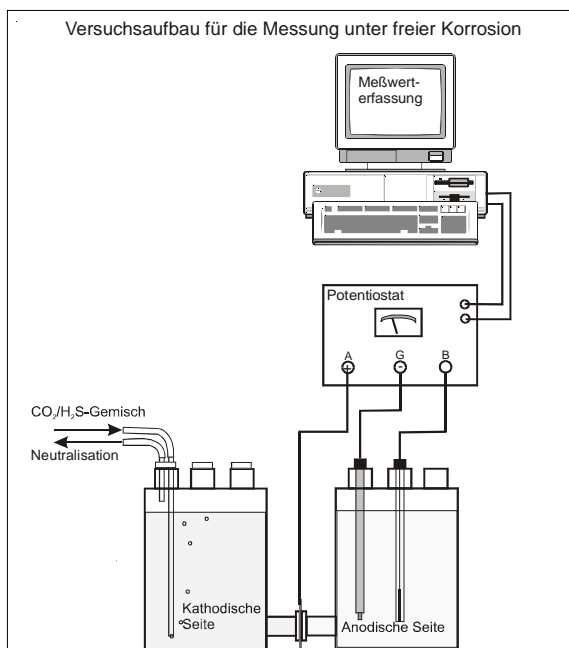


Bild 3.8: Schematischer Versuchsaufbau

3.4.1 Supermartensitische Stähle

Für die Untersuchungen der supermartensitischen Stähle enthielt die eine Seite die zu untersuchende Elektrolytlösung (kathodische Seite), die andere Seite war mit Natriumhydroxid gefüllt (anodische Seite). Als Elektrolyte dienten die Standardlösung nach NACE TM 0177-90 mit 5 g/l Natriumchlorid und 0,5 g/l Essigsäure, künstliches Meerwasser nach DIN 50905 Teil 4 sowie drei verschiedene Geoformationswässer (engl.: Formation-Water FW) mit den in der *Tabelle 3.6* wiedergegebenen Zusammensetzungen, gelöst jeweils in deionisiertem Wasser. Dabei entspricht die Zusammensetzung von FW I einer typischen, chemischen Zusammensetzung in norwegischen Ölfeldern [41], die Zusammensetzung von FW II entspricht der Zusammensetzung des Åsgard-Feldes [47] und die Zusammensetzung von FW III entspricht der Zusammensetzung der in den Satelliten des Gullfaks-Feldes vorhandenen Geoformationswässern [135].

Die kathodische Beladung wurde galvanostatisch oder potentiostatisch vorgenommen.

Die Proben erhielten eine einheitliche Oberflächenrauheit und wurden vor der Beladung ca. 10 min. im Ethanol-Ultraschallbad gereinigt. Die eingeschlifene Oberfläche der Proben besaß den Rauhtiefenwert $R_a = 3,2 \mu\text{m}$, die Beladungsfläche war ein Kreis mit 13 mm Durchmesser entsprechend $132,73 \text{ mm}^2$. Ein Verhältnis des Durchmessers der wirksamen Probenoberfläche zur Probendicke größer gleich zehn sorgte nach [139] dafür, dass bei der Messung der durch laterale Diffusion verursachte, relative Fehler kleiner 5 % gehalten werden konnte.

In Vorversuchen konnte ermittelt werden, dass die sich einstellende Grundstromdichte mit ca. $3 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ so gering war, um auch geringe durch diffundierten Wasserstoff induzierte Stromdichteänderungen zuverlässig zu registrieren [93]. Deshalb konnte auf die Entlüftung der NaOH-gefüllten, anodischen Seite verzichtet werden. Diese Stromdichte entspricht der Passivstromdichte, die sich zwischen dem Probenmaterial und der Natriumhydroxidlösung bei einem Potential von 200 mV gegen eine Standard-Ag/AgCl-Referenzelektrode einstellt.

Die H_2S -Sättigung von 1, 5, 10, 50 und 100 % wurde erreicht, in dem der jeweilige Elektrolyt vorab mit entsprechenden CO_2 - H_2S -Gasgemischen gesättigt wurde. Dagegen sind auch nur mit CO_2 gesättigte und nur mit Argon entlüftete Elektrolytlösungen untersucht worden. Die Elektrolytlösungen wurden während der gesamten Versuchsdauer kontinuierlich mit dem entsprechenden Gas gespült. Auf diese Weise wurde Sauerstofffreiheit ($< 10 \text{ ppb}$) auf der Eintrittsseite erreicht, da der Partialdruck der Spülgase ausreichte, den Sauerstoff aus den Lösungen zu treiben. Als zusätzlicher Effekt dürfte die höhere, chemische Reaktionsfähigkeit vor allem von Schwefelwasserstoff gegenüber molekularem Sauerstoff in Wasser gewirkt haben. Die sich aus

Tabelle 3.6: Zusammensetzung von künstlichem Meerwasser und der Formationswässer

Zusätze	Meer [g/l]	FW I [g/l]	FW II [g/l]	FW III [g/l]
CaCl_2	1,2159	0,9420	16,4816	8,7000
MgCl_2	2,3415		0,150	1,080
SrCl_2		0,127	2,4012	0,420
BaCl_2		0,144	3,7544	0,110
MgSO_4	3,4185		0,007	0,050
KCl		0,1049	2,7341	0,510
NaHCO_3	0,200	1,446	0,453	0,210
NaCl	28,000	30,145	92,132	32,890

den Gasen in wässriger Lösung bildenden Ionen verdrängten aufgrund ihrer höheren chemischen Affinität zu den Wasserstoffbrücken des Wassers und der Möglichkeit zur Bildung chemischer Verbindungen den Sauerstoff beinahe vollständig aus der Lösung.

3.4.2 S 1100 QL

Der Stahl S 1100 QL wurde mit der selben Versuchsanordnung untersucht. Die Permeationsproben wurden in gleicher Art und Weise vorbereitet, die Geometrien waren gleich. Als Elektrolyt diente allerdings deionisiertes Wasser, welches mit fünf und zehn prozentigen $\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2$ -Gasgemischen gesättigt wurde, um die Promotorenwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die Bildung atomaren Wasserstoffs auszunutzen. Der notwendige kathodische Schutz wurde potentiostatisch aufgebracht.

Um die Passivität des Werkstoffs auf der Austrittsseite zu gewährleisten, musste der pH-Wert in der Anode erhöht werden. Dieses erfolgte durch die Verwendung von 0,2 M NaOH. Bei einem Potential von ebenfalls 200 mV gegen eine Standard-Ag/AgCl-Referenzelektrode stellte sich dann Passivstromdichte von ebenfalls ca. $3 \cdot 10^{-8}$ A/cm² ein. Damit wurde wie bei den supermartensitischen Stählen die durch diffundierten Wasserstoff induzierte Stromdichteänderung zuverlässig registriert.

3.5 Trägergas-Heißextraktions-Anlage

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Trägergas-Heißextraktions-Anlage konzipiert und gebaut. Vordringliches Entwicklungsziel einer solchen Anlage war zunächst die Wasserstoffbestimmung an den Permeationsproben, ohne diese vorher mechanisch bearbeiten zu müssen. Eine mögliche Wasserstoffeffusion während zum Beispiel eines Zuschnitts sollte so ausgeschlossen werden. Die zum Entwicklungszeitpunkt kommerziell verfügbaren Trägergas-Heißextraktions-Anlagen besaßen sehr eingeschränkte Analyseräume. Durch den größeren Probenraum wurde auch die Möglichkeit eröffnet, Schweißproben zur Bestimmung des diffusiblen Wasserstoffs nach DIN 8572 Teil 1 und 2 und die noch größeren Proben nach der aktuellen Norm DIN EN ISO 3690 zu untersuchen. Damit trotz des entsprechend großen Probenraums ein kleines Totvolumen entstand, wurden die Gasflusswege von der Stelle der Entgasung zur Gasanalyseinheit kürzest möglich ausgeführt, damit auch geringe Wasserstoffgehalte bestimmt werden konnten, um die Analysegröße zu erhöhen. Zusätzlich wurde der Probenraum durch ein trichterförmig geweitetes Extraktionsrohr, wovon der Trichter als Probenhalter diente, beschränkt. Durch dieses Rohr wurde einerseits Trägergas geleitet, andererseits wurde ein Thermoelement durchgeführt, um die Temperatur im Probenraum bestimmen und aufnehmen zu können. Gerade bei großvolumigen Proben war bei der Beschickung des Probenraums eine Abkühlung zu erwarten, die wahrscheinlich nicht über das für die Temperaturregelung bei dem verwendeten Widerstandsofen in der Ofenwicklung eingebaute Thermoelement zu registrieren wäre.

Trotz der Begrenzung des Probenraums, welche einen größeren Anteil des effundierenden Wasserstoffs der Gasanalyse zugänglich machen sollte, konnte die Trägergas-Heißextraktions-Anlage als offenes System betrachtet werden. Die Beschränkung des Probenraums durch den Trichter wurde nicht gasdicht ausgeführt. Der Hauptträgergasfluss wurde direkt in das Probenrohr eingeleitet und sorgte für den nötigen Betriebsüberdruck, um den Eintritt der umgebenen Atmosphäre zu verhindern.

Als weiterer Vorteil der entwickelten Anlage erwies sich der modulare Aufbau. Alle wichtigen Baugruppen können leicht ersetzt oder ergänzt werden. Beispielsweise können durch den Ein-

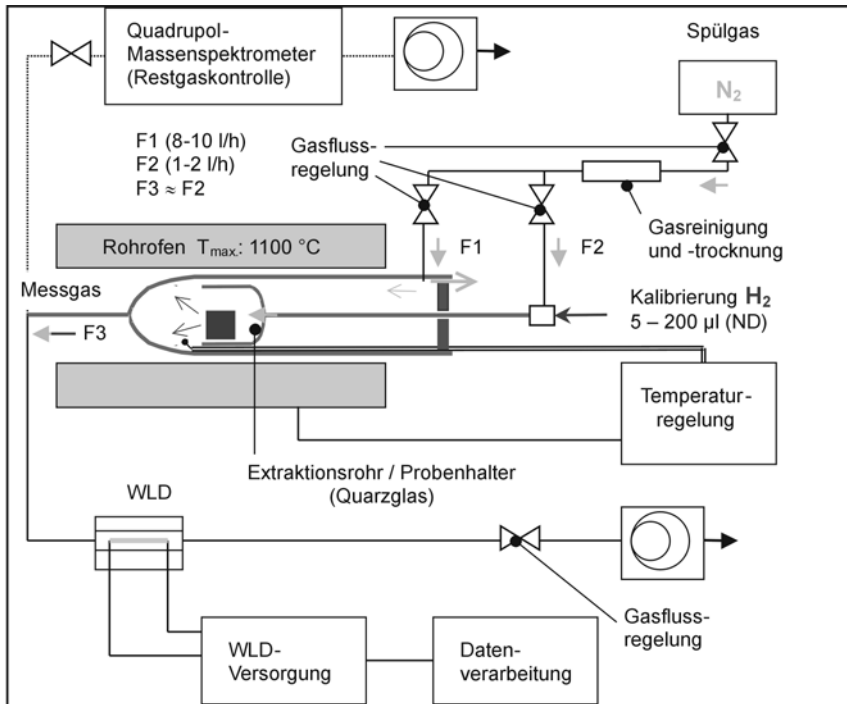


Bild 3.9: Schematischer Aufbau der Trägergas-Heißextraktions-Anlage [140]

satz eines Induktionsofens schnellere Aufheizraten erreicht werden. So würde auch die Möglichkeit zur Schmelzenanalyse geschaffen. Dann könnten zum Beispiel durch die Gasanalyse mittels Massenspektroskopie weitere in den Proben enthaltene Gase bestimmt werden. Dazu zeigt *Bild 3.9* den schematischen Aufbau der Trägergas-Heißextraktions-Anlage während des Testbetriebs. Hierbei ermöglichte, neben der Gasanalyse mittels Wärmeleitfähigkeitsdetektion der Anschluss eines Massenspektrometers zusätzlich zur Wasserstoffbestimmung eine Restgaskontrolle. Die Restgasanalyse mittels des Quadrupol-Massenspektrometers wurde während des Testbetriebes zur Kontrolle der rückstandsfreien Probenreinigung und zur Überprüfung eines Atmosphäreintritts während der Beschickung genutzt.

Eine kurze Beschreibung der Handhabung der Proben nach der Wasserstoffbeladung zeigt, wieso die Probenreinigung das Messergebnis beeinflussen könnten. Nach der Wasserstoffbeladung wurde der Wasserstoff durch Lagerung der Permeationsproben und auch der Schweißproben in flüssigen Stickstoff fixiert. Nach DIN EN ISO 3690 können die Proben einige Wochen in flüssigen Stickstoff bei -196 °C gelagert werden, bevor sie analysiert werden. Vor den für diese Arbeit durchgeführten Messungen wurden die Proben nicht länger als drei Wochen gelagert. Vor der Wasserstoffbestimmung wurden die Proben in Ethanol aufgetaut und mit Ether gespült. Das Abblasen der Proben mit Stickstoff sollte schließlich Rückstände dieser Flüssigkeiten entfernen.

Zur Illustration der Kontrolle eines eventuellen Atmosphäreintritts während des Probeneinschubs zeigt *Bild 3.10* exemplarisch die Rohmessdaten des Wärmeleitfähigkeitsdetektors und des Massenspektrometers, wobei hier nur die Atmosphärenbestandteile Sauerstoff und Wasser (Luftfeuchte) dargestellt sind. Die Daten wurden während der Analyse einer Schweißprobe bei 850 °C aufgenommen.

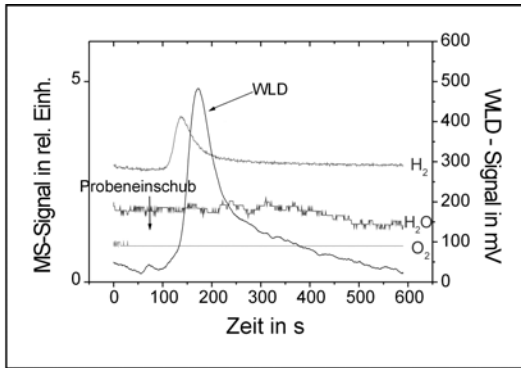


Bild 3.10: Wasserstoffbestimmung an einer Schweißprobe: Vergleich der Messsignale zwischen Massenspektrometer (MS) und Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) [140]

Im Messsignal des Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD-Signal) lässt sich eine Veränderung während des Probeneinschubs erkennen. Da sich aber zu diesem Zeitpunkt weder das Messsignal des Massenspektrometers für Wasser noch das für Sauerstoff änderte, kann sehr sicher davon ausgegangen werden, dass kein Atmosphäreintritt erfolgte. Die im WLD-Signal angezeigte Änderung der Wärmeleitfähigkeit ist daher vermutlich auf die geänderten Strömungsbedingungen während der Beschickung zurückzuführen.

Die Wasserstoffbestimmung mittels des Massenspektrometers war hier in einer kürzeren Zeit als die Bestimmung mit dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor möglich. Die Ursache dafür stellte vornehmlich die praktische Ausführung der Messstellen dar, da der Gasflussweg zur Wärmeleitfähigkeitsmessung länger war.

Um die in den Proben enthaltene Wasserstoffkonzentration zu quantifizieren, wurde nach dem Wiegen der Proben die Messsignalkurve über der Zeit integriert. Zur Auswertung der sich ergebenden Integralwerte musste die Trägergas-Heißextraktions-Anlage vor jeder Messaufgabe kalibriert werden. Die Kalibrierung erfolgte durch definierte Mengen gasförmigen Wasserstoffs, welche mithilfe von gasdichten Mikroliterspritzen eingebracht wurden. Die für die bekannten Wasserstoffvolumina errechneten Integralwerte ergaben eine lineare Abhängigkeit über dem eingespritzten Wasserstoffvolumen. Die Bestimmung der Steigung dieser Kalibrierungsgeraden, die durch den Nullpunkt führen müssen, ermöglichte anschließend die Zuordnung beliebiger Integralwerte zum entsprechenden Wasserstoffvolumen. Da aber durch die Ofenbauart der Wasserstoff nicht direkt in den Analyse Raum eingespritzt werden konnte, träte wahrscheinlich ein systematischer Fehler aufgrund von lateraler Diffusion im Gasflussweg auf. Um diesen Fehler zu minimieren bzw. auszuschließen, wurden zwei Kalibrierstellen appliziert, von denen eine im Trägergasfluss vor und eine weitere hinter dem Probenraum positioniert waren. Die Notwendigkeit der Kalibrierung vor und hinter dem Probenraum und auch die Unterschiede des Ergebnisses werden durch die Darstellung einer exemplarischen Messwertkurve mit den sich ergebenden Kalibrierungsgeraden in *Bild 3.11* deutlich.

Schon durch die unterschiedlichen Höhen der aufgezeichneten Messsignale für gleiche eingespritzte Wasserstoffvolumina zeigt sich, dass beim Einbringen des Wasserstoffs hinter dem Probenraum aufgrund geringerer lateraler Diffusionsmöglichkeiten, welche durch den kürzeren Gasflussweg zu begründen sind, größere Wasserstoffmengen registriert werden konnten.

Dass der Unterschied der Messwerte zwischen einer Kalibrierung vor und hinter dem Probenraum nur auf die laterale Diffusion entlang der verschieden langen Gasflusswege zurückzuführen

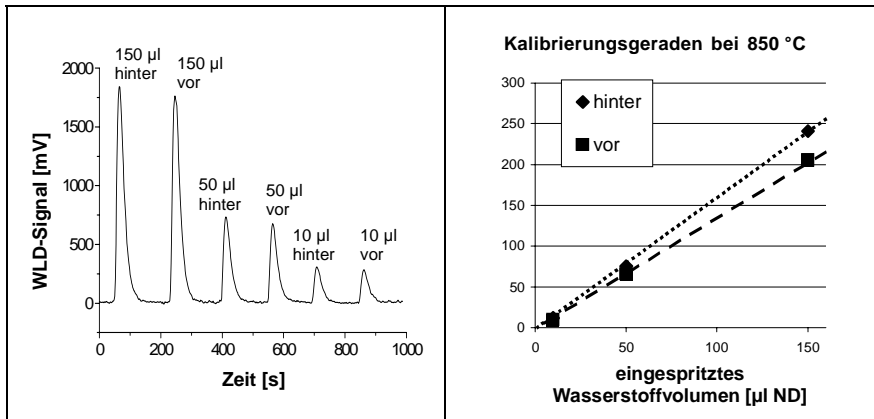
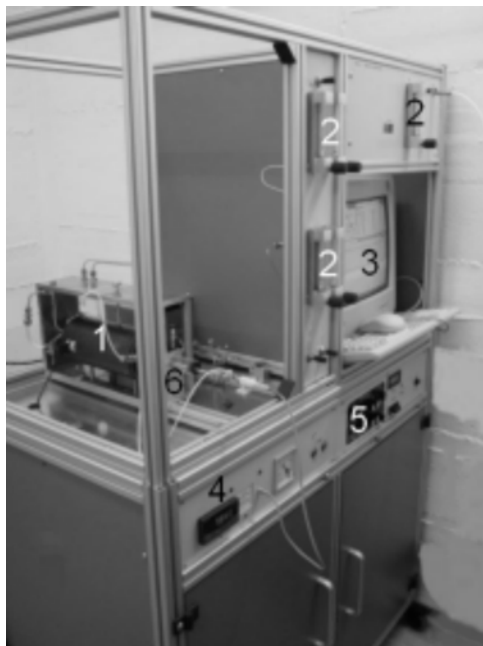


Bild 3.11: Messwerte einer Kalibrierung der Trägergas-Heißextraktions-Anlage mit verschiedenen, eingespritzten Wasserstoffvolumina und die sich ergebenden Kalibrierungsgeraden

war, kann der Darstellung der Kalibrierungsgeraden entnommen werden. Aus den Integralwerten lässt sich jeweils eine Gerade bestimmen, die idealerweise durch den Nullpunkt führt. Diese ausführlichen Betrachtungen zu den Problemen der Wasserstoffbestimmung mittels Trägergas-Heißextraktion helfen, den systematischen Fehler zu minimieren, der durch die festgestellte Abhängigkeit des messbaren Wasserstoffgehalts vom Ort der Kalibriermessstelle im Gasflussweg entsteht. Deshalb wurde zur Bestimmung der Wasserstoffkonzentration in den Proben eine zwischen den beiden Kalibrierungsgeraden gemittelte Kurve angenommen.

Letztlich soll Bild 3.12 den verwendeten, apparativen Aufbau der Trägergas-Heißextraktions-Anlage zeigen.



- 1 Muffelofen $T_{\max} = 1100 \text{ °C}$
- 2 Gasflussregler
- 3 Messwerterfassung
- 4 Temperaturregelung
- 5 Steuerungselektronik des Wärmeleitfähigkeitsdetektors
- 6 Probenaufnahme

Bild 3.12: Trägergas-Heißextraktions-Anlage

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Gefügecharakterisierung

Um konkrete Aussagen über den Einfluss verschiedener Gefügebestandteile auf die Wasserstoffaufnahme und -diffusion treffen zu können, wurden die Mikrostrukturen systematisch, metallurgisch analysiert.

4.1.1 Supermartensitische Grundwerkstoffe

Für die metallurgische Analyse wurden zunächst herkömmliche, lichtmikroskopische Aufnahmen herangezogen. Dazu zeigt *Bild 4.1* das martensitische Gefüge des Stahls I. In *Bild 4.2* ist das Gefüge des Stahls II dargestellt.

In der geringeren Vergrößerung auf der linken Bildseite ist die martensitische Plattenstruktur zu erkennen. Die rechte Bildseite zeigt einzelne Körner mit eingeschlossenen, globularen Karbiden (K). Die Einschlüsse sind sowohl im Korn als auch auf den Korngrenzen vorhanden. Weitere Untersuchungen an Proben quer und längs zur Walzrichtung zeigten nur geringe Abweichungen der Korngrößen, so dass sich aufgrund des Walzens keine Textur einstellte.

Austenitische Anteile sind lichtmikroskopisch kaum sichtbar. Zur Bestimmung der austenitischen Bestandteile wurden in Vorversuchen drei verschiedene Verfahren getestet und deren Ergebnisse verglichen. Zur Anwendung kamen die magnetinduktive Methode mittels eines Fischerscopes nach DIN 50981, die Mössbauerspektroskopie [141] und die Ermittlung des Austenitgehaltes durch Röntgenbeugung. Für den Stahl I im Anlieferungszustand wurde mittels

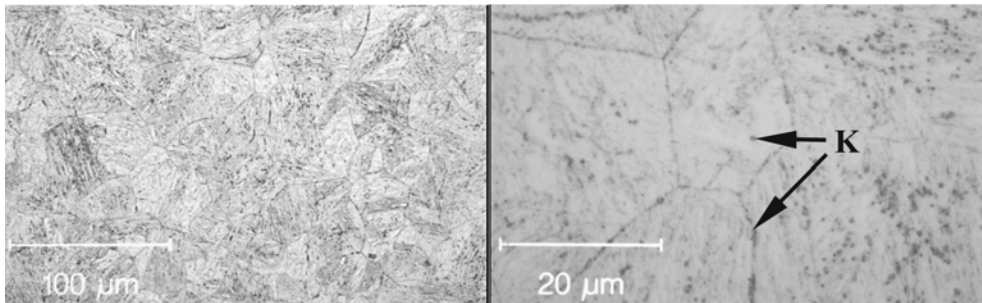


Bild 4.1: Gefüge des Stahls I in unterschiedlichen Vergrößerungen

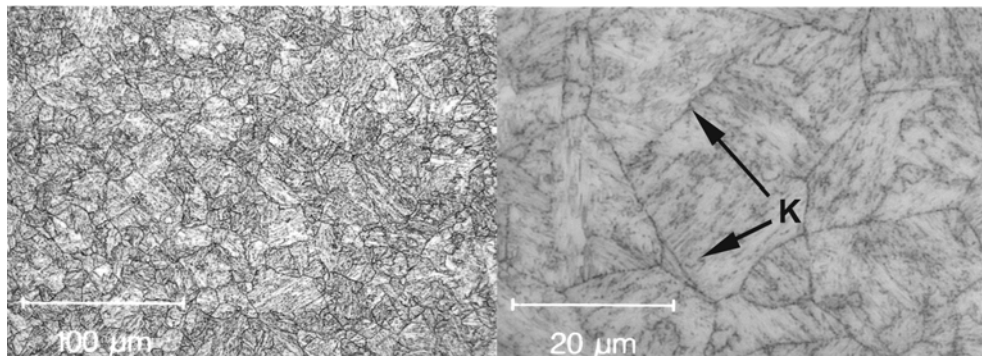


Bild 4.2: Gefügestruktur des Stahls II in unterschiedlichen Vergrößerungen

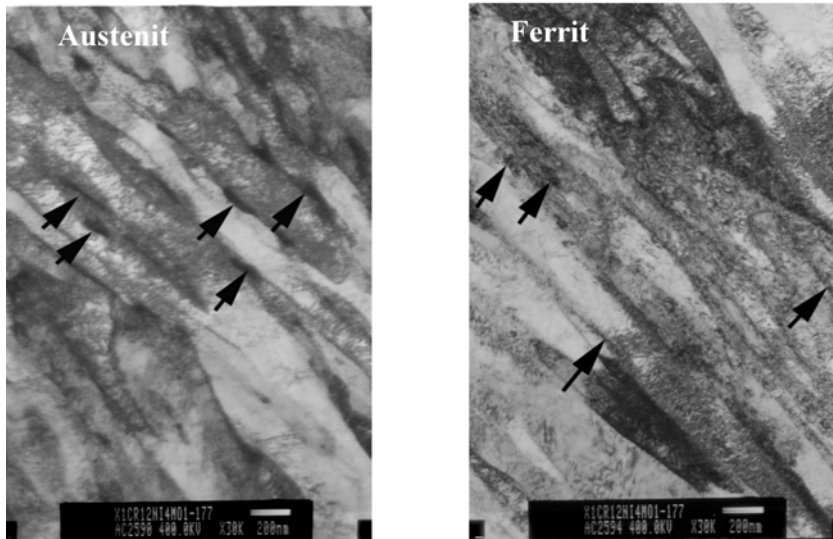


Bild 4.3: TEM-Aufnahmen austenitischer und ferritischer Gefügebestandteile im Stahl I

Röntgenbeugung ein Austenitgehalt von 21 % und mittels der magnetinduktiven Methode ein Wert von 20 % ermittelt. Die Mössbauerspektroskopie lieferte bei der Transmissionsmessung Austenitgehalte zwischen 3 und 8 %, die von der untersuchten Blechdicke abhingen [142]. Da die Bestimmung der austenitischen Bestandteile mittels Röntgenbeugung und magnetinduktiv sehr ähnliche und nachvollziehbare Ergebnisse lieferten, wurden die weiteren Untersuchungen mit der Röntgenbeugung durchgeführt. Die magnetinduktiven Methode besitzt gegenüber der Methode der Röntgenbeugung den Nachteil, dass das Messergebnis durch andere nichtmagnetische Gefügebestandteile z. B. Karbide beeinflusst werden kann.

Die lichtmikroskopischen nicht darstellbaren Austenitanteile konnten durch Aufnahmen mittels Transmissionselektronenspektroskopie (TEM-Aufnahmen) visualisiert werden, wie in *Bild 4.3* für den Lieferzustand des Stahls I beispielhaft dargestellt.

In diesen sogenannten Hellfeldaufnahmen ist Austenit nicht vom Ferrit zu unterscheiden. Die unterschiedliche Orientierung dieser Phasen konnte durch Elektronenbeugung in entsprechenden Dunkelfeldaufnahmen nachgewiesen werden. Die Pfeile in der linken Bildseite im *Bild 4.3* deuten auf Austenit hin, der in Form dünner Filme oder kleiner Partikel an den Martensit-Lattengrenzen vorlag. Außerdem gelang durch diese Aufnahmen der Nachweis von kleinen ferritischen Partikeln, die große Orientierungsunterschiede zur Umgebung aufweisen. Diese Partikel wurden in der rechten Bildseite durch Pfeile markiert.

4.1.2 Höchstharter Baustahl S 1100 QL

Die Gefügestruktur des Stahls III wird in *Bild 4.4* in den gleichen Vergrößerungen wie für die Stähle I und II gezeigt.

Das Gefüge besteht aus hochangelassenem Martensit (M), oberen Zwischenstufengefüge (Zw) und feindispers ausgeschiedenen Karbiden (K). Ähnlich wie die Darstellung von austenitischen Bestandteilen bei den supermartensitischen Stählen gelang eine weitere Unterscheidung der Bestandteile in den martensitischen und den bainitischen Gefügeanteile lichtoptisch nicht. Die feindisperse Verteilung der Karbide kann der höheren Vergrößerung auf der rechten Bildseite

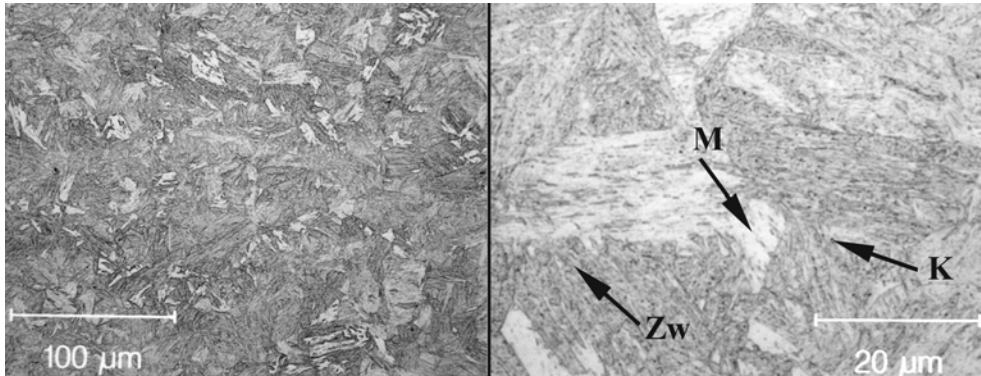


Bild 4.4: Gefügestruktur des Stahls III in unterschiedlichen Vergrößerungen

entnommen werden. Während sich die Karbide im Gefüge der supermartensitischen Stähle häufig auf den ehemaligen Austenitkorgrenzen befinden, liegen bei diesem Stahl die Karbide fast ausschließlich im Korn vor.

4.1.3 Supermartensitische Schweißnahtgefüge

Die Übersichtsaufnahme einer WIG-Engspalt-Schweißnaht am supermartensitischen Stahl I (Bild 4.5) zeigt, dass im Schweißgut an den Raupengrenzlinien hier dunkler abgebildete Gefügebestandteile zu erkennen sind

Eine weitere, vergrößerte Auswertung (Bild 4.6) zeigte, dass die Raupengrenzen durch primär erstarrten Deltaferrit (δ) entlang der Martensitplatten (M) gekennzeichnet ist.

Das grobkörnige, rein martensitische Gefüge der Decklage ist ausscheidungsfrei. Dagegen ist in der Wurzel- (Bild 4.7) und in den Mittellagen neben ausscheidungsfreiem Martensit (M), ein angelassenes Gefüge (AM) zu erkennen, das Karbide (K) enthält. Die Bildung dieser Ausscheidungen kann durch den Wärmeeinfluss beim Überschweißen erklärt werden. Der Wärmeeinfluss ermöglichte es auch, dass ein Großteil des Deltaferrits noch umwandeln konnte und nicht mehr als separate Phase im Gefüge erkennbar ist.

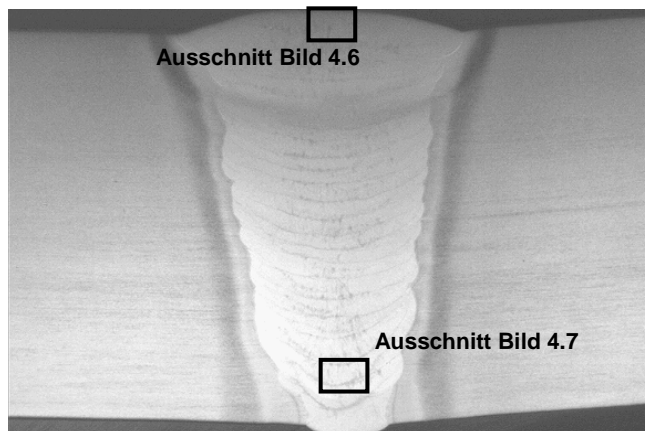


Bild 4.5: 20 mm WIG-Engspalt-Schweißnaht

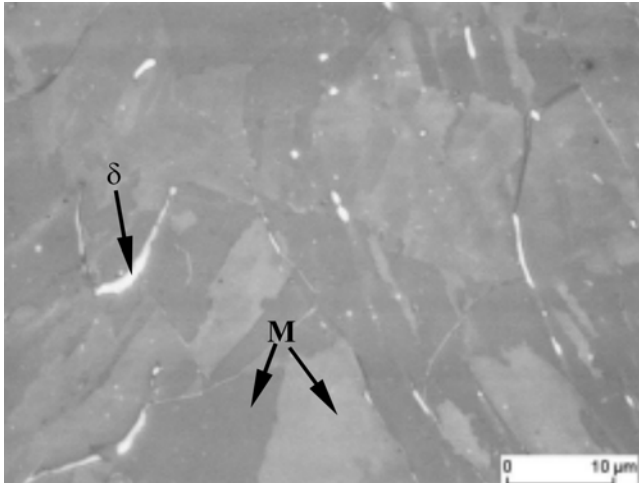


Bild 4.6: Decklage – Martensit (M) und Deltaferrit (δ)

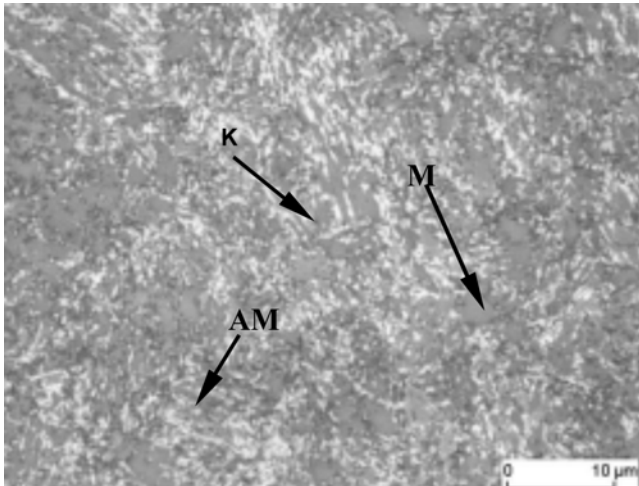


Bild 4.7: Wurzelage – Martensit (M), angelassener Martensit (AM) und Karbide (K)

Zum Nachweis des Erreichens der für die Werkstoffe geforderten, hohen Kerbschlagzähigkeitswerte wurden insgesamt 18 Proben für Kerbschlagbiegeversuche nach DIN EN 10045 Teil 1 gemäß DIN EN 875 entnommen. Für alle Proben wurden in den verschiedenen Probenlagen Kerbschlagarbeiten von $K_V \geq 119$ J erreicht [130]. Damit wurde die zum Beispiel von *van Nassau* und *Hilkes* [111] für supermartensitische Stähle, der Typen „medium“ und „high alloy“ geforderte Mindestkerbschlagarbeit von $K_{V_{\min}} = 70$ J übertroffen.

Außerdem wurde der Härteverlauf über der Schweißnaht aufgenommen. In *Bild 4.8* sind die HV 1 Härtewerte der Mittellage, in der sich in der Permeationsexperimenten das zu untersuchende Gefüge befand, dargestellt.

Die Härte war an keiner Messstelle größer als 350 HV 1. Dieser Wert wird von *Perteneder et al.* [113] als maximal zulässige Härte für diese Werkstoffe angegeben. Mit den hier durchgeführten Schweißungen wurde also ein Gefüge erzeugt, das auch den industriellen, schweißtechnischen

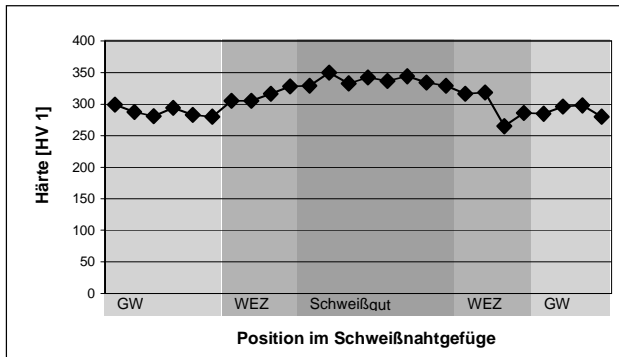


Bild 4.8: Härtereihe über dem Schweißnahtgefüge in der Mittellage

Fertigungsanforderungen genügt und hierfür somit als typisch angesehen werden kann. Durch die Ermittlung der Härte- und Zähigkeitswerte konnte nachgewiesen werden, dass auf eine Wärmenachbehandlung zur Reduzierung unzulässiger Aufhärtungen und zur Erhöhung der Zähigkeit verzichtet werden konnte.

Für die Ermittlung der Zugfestigkeit wurden drei Quer-Rundzugproben gemäß DIN EN 895 entnommen. Der Prüfquerschnitt bestand aus dem Gefüge der Mittellage. Als Zugfestigkeit wurde ein Durchschnittswert von $R_m = 913$ MPa festgestellt. Die Dehngrenze betrug im Durchschnitt $R_{p0,2} = 726$ MPa. Die Bruchlage befand sich in der Wärmeeinflusszone.

Durch den Vergleich der an den geschweißten Blechen ermittelten, mechanisch-technologischen Werten mit denen einer Rohrstumpfnah [114] in *Tabelle 4.1* kann festgestellt werden, dass die hier eingestellten Gefüge durchaus für eine Rohr-Rohr-Verbindung repräsentativ sein können.

Tabelle 4.1: Vergleich einer Rohrstumpf- [114] mit einer Blechschweißnaht

Schweißstoßkonfiguration	R_m [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	HV1	K_V [J]
Blech	913	726	≤350	≥119
Rohr	959	n. b.	≤350	≥88

4.1.4 Schweißnahtgefüge S 1100 QL

Mit den entnommenen Zugproben (Kap 3.2.2) sollte nachgewiesen werden, ob die Mindestdehngrenze von $R_{p0,2} = 1100$ MPa erreicht wurde. Bei den entsprechenden Zugversuchen zeigten die Schweißgutzugproben eine Dehngrenze von $R_{p0,2} = 1050$ MPa bei einer Zugfestigkeit von $R_m = 1120$ MPa. Es lag also sogenanntes Under-Matching vor. Für die Zugproben, die quer zur Schweißnaht entnommen wurden, ergab sich sogar nur eine Dehngrenze von $R_{p0,2} = 960$ MPa bei einer Zugfestigkeit von $R_m = 1000$ MPa. Da über die Härte auf die Gefügeausbildung und damit auch auf die Festigkeit geschlossen werden kann, stellt *Bild 4.9* zur möglichen Verdeutlichung des Under-Matchings den Härteverlauf über dem Schweißnahtgefüge dar.

Ähnlich wie die Festigkeit erreicht somit auch die Härte über dem Schweißnahtgefüge nicht die Werte des Grundwerkstoffs. Schon in den wenig wärmebeeinflussten Bereichen der äußeren WEZ nimmt die Härte kontinuierlich zur Schweißnaht hin ab. Der Zusammenhang zwischen Zugfestigkeit und Härte zeigte sich während der Zugversuche anhand der Querzugproben deutlich

4.2 Auswertung der Permeationsstromdichtekurven

4.2.1 Geeignete Verfahren zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

Die Diffusionskoeffizienten wurden anhand der gemessenen Permeationsstromdichtekurven mit dem „time-lag“- [85] und mit dem Wendepunkt-Verfahren nach *Dresler* und *Frohberg* [86] bestimmt und miteinander verglichen. Ausgehend von der Ermittlung der Diffusionskoeffizienten wurde aus der Verknüpfung von dem ersten Fickschen Gesetz und dem Faradayschen Gesetz die Subsurface-Konzentration (HD_{ss}) und die Wasserstoffkonzentration in der Probe bestimmt. HD_{ss} ist diejenige Konzentration, die sich differentiell dicht unter der Oberfläche ausbildet. Sie wird als Eintrittskonzentration angesehen (Kap. 2.4.1). Die Wasserstoffkonzentration in der Probe errechnet sich aus dem Integral der Konzentrationsabnahme über der Membrandicke, die als linear zwischen Eintrittskonzentration gleich HD_{ss} und Austrittskonzentration gleich null angesehen wird. Sie wird im Gegensatz zur chemischen Einheit hier analog zur schweißtechnischen Normung in Nml/100g Fe (1 Nml/100g \cong 0,9 wt. -ppm) angegeben, was sie auch direkt mit den durch Trägergas-Heißextraktion experimentell bestimmten Werten vergleichbar macht.

In *Bild 4.11* ist exemplarisch anhand von drei Proben des Stahls I die analytisch bestimmte Wasserstoffkonzentration und der mit den beiden Bestimmungsverfahren ermittelte, dazugehörige Diffusionskoeffizient dargestellt. Des Weiteren wird die mittels Trägergas-Heißextraktion experimentell bestimmte Wasserstoffkonzentration gezeigt. Alle Proben wurden unter Exposition im NACE-Standardelektrolyten ohne kathodischen Schutz beladen. Bei der Beladung der Proben 1 und 3 wurde der Elektrolyt mit reinem Schwefelwasserstoff gesättigt, während er bei der Beladung der Probe 2 mit einem 10 %igen Schwefelwasserstoff-Kohlendioxid-Gemisch gesättigt wurde. Die experimentelle Bestimmung der Wasserstoffkonzentration erfolgte durch Trägergas-Heißextraktion bei einer Entgasungstemperatur von 850 °C.

Die experimentell bestimmten Wasserstoffkonzentrationen waren für die Proben 1 und 2 gleich denen, die durch das Wendepunkt-Verfahren ermittelt wurden. Die festgestellte Abweichung der

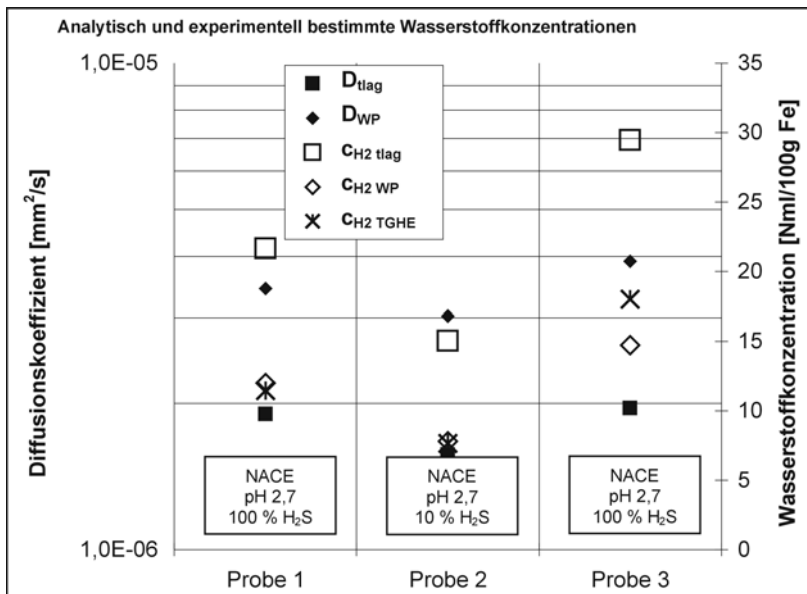


Bild 4.11: Darstellung zur Auswahl des besten Verfahrens zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten

mit diesen beiden Verfahren ermittelten Wasserstoffkonzentrationen bei der Untersuchung der Probe 3 beträgt 3 Nm/100g Fe. Die Differenz zur mithilfe des „time-lag“-Verfahrens ermittelten Wasserstoffkonzentration ist aber wesentlich größer. Zusammenfassend ist festzustellen, dass die mit dem Wendepunkt-Verfahren ermittelten Werte ca. halb so groß sind wie die mit dem „time-lag“-Verfahren ermittelten Werte. Daraus folgt, dass die Diffusionskoeffizienten etwa doppelt so groß sind. Bei der Betrachtung der durch das Wendepunkt-Verfahren bestimmten Diffusionskoeffizienten wird festgestellt, dass diese in einem Streuband zwischen $D = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$ und $D = 3,9 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$ liegen.

Als Grund für reproduzierbare und exakte Messungen mit dem Wendepunkt-Verfahren ist anzumerken, dass das Verfahren exakte Ergebnisse liefert, weil die Tangente der Wasserstofftransienten gemessen wird, was direkt einer Geschwindigkeit entspricht. Die Messwerte werden unabhängig von elektrolytseitigen Reaktionen ermittelt.

Dagegen setzt das „time-lag“-Verfahren voraus, dass die elektrochemischen Vorgänge außerhalb des Werkstoffes nicht geschwindigkeitsbestimmend sind. Die Subsurface-Konzentration müsste also unmittelbar im Gleichgewicht zur Umgebungskonzentration stehen und sofort nach Beginn der Beladung ohne Stoffübergang aufgebaut werden. Bei elektrochemischer Beladung verzögert die Kinetik der Sulfidbildung aber das Erreichen der Gleichgewichtsbedingungen. Die Sulfidschicht konnte als schwarze Schicht auf der Eintrittsseite der Proben beobachtet werden. Höhere Schwefelwasserstoffsättigungen führten in der Regel zu einer intensiveren Schwarzfärbung (Kap. 4.2.2).

In dieser ersten Versuchsreihe erwies sich das sogenannte Wendepunkt-Verfahren als geeignetste Methode zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten mittels elektrochemischer Permeationsexperimente. Alle nachfolgenden Ergebnisse wurden somit mit dem Wendepunkt-Verfahren bestimmt.

4.2.2 Analyse des Permeationsstromdichtekurvenverlaufs

Während experimenteller Messungen von Permeationsstromdichtekurven wurden schon vorher in der Literatur [6], [15], [92], [95], [143], [144] Abweichungen vom idealen Kurvenverlauf (*Bild 2.3*) festgestellt. So nahm in den dokumentierten Untersuchungen und auch während der für diese Arbeit durchgeführten Permeationsexperimente die Permeationsstromdichte nach dem Erreichen des Maximums wieder ab. *Böllinghaus* und *Hoffmeister* [15] sowie *Schmitt* [144] beschrieben die Verringerung der Permeationsrate durch die Deckschichtbildung in Form von Eisensulfiden. Der Kurvenverlauf soll durch die Darstellung einer beispielhaften Stromdichtekurve in *Bild 4.12* verdeutlicht werden.

Die Kurve wurde während der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten und der Subsurface-Konzentration unter Exposition mit dem zu 50 % H_2S -gesättigten Formationswasser III bei einem pH-Wert von $\text{pH} = 2$ aufgenommen. Schematisch angedeutet wurde der ideale Kurvenverlauf und zwei der ausgewerteten Kriterien, die die Stromdichteabnahme beschreiben können. Als Stromdichtedifferenz Δi wurde die Differenz zwischen maximaler Permeationsstromdichte und dem Wert, der 3000 s nach dem Erreichen der maximalen Stromdichte festgestellt wurde, ausgewählt. Die größte Abnahme der Stromdichte wurde durch die Bestimmung der minimalen

Steigung der Kurve $\frac{di}{dt}^{\min}$ berücksichtigt.

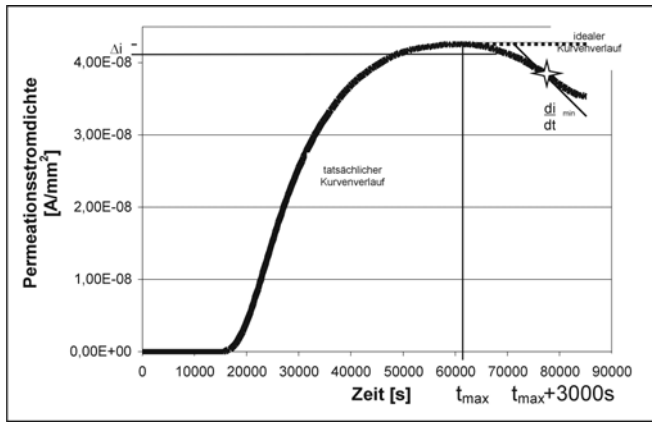


Bild 4.12: Reale Permeationsstromdichtekurve

Um der Vermutung nachzugehen, dass die Verringerung der Permeationsstromdichte von der Dicke der sich bildenden Sulfidschicht abhängt [6], wurde diese Schicht an zwölf Proben des Stahls I eingehender untersucht. Die Proben wurden den laufenden Versuchsreihen unter freier Korrosion entnommen, d. h. die Schichtbildung fand unter dem Einfluss verschiedener Elektrolyten mit unterschiedlichen pH-Werten, Chloridionenkonzentrationen und Schwefelwasserstoffsättigungen statt. Die Abnahme der Stromdichte nach dem Erreichen der maximalen Stromdichte konnte bei allen durchgeführten Permeationsexperimenten festgestellt werden.

Zunächst wurde die Beobachtung, dass die sich bildende Schicht mit sinkendem pH-Wert und höheren Schwefelwasserstoffsättigungen eine intensivere Schwarzfärbung aufweist, durch ein optisches Messverfahren überprüft. Dazu wurden die Eintrittsseiten der Permeationsproben unter Einhaltung definierter Belichtungsstandards fotografiert. Als Beispiel zeigt *Bild 4.13* die Eintrittsoberflächen von zwei Permeationsproben, die sehr deutlich verschiedenen aggressiven Elektrolytlösungen unter freier Korrosion ausgesetzt waren. Die Probe auf der linken Bildseite wurde mithilfe einem der NACE-Lösung ähnlichen Elektrolyten untersucht, der mit 5 % H_2S gesättigt war. Außerdem wurde bei dieser Lösung durch Essigsäurezugaben der pH-Wert auf $pH = 2$ abgesenkt. Auf der rechten Bildseite ist dem eine Probe gegenübergestellt, die in einer entsprechenden Lösung untersucht wurde, wobei hier ein pH-Wert von $pH = 3,5$ eingestellt wurde. Die Darstellung zeigt auch, dass gleiche Belichtungsbedingungen erreicht wurden. Diese gleichen Bedingungen können an der umgebenden Probenoberfläche erkannt werden, wo ein feines Muster die ursprünglich eingeschlifene Oberflächenbeschaffenheit andeutet.

Mithilfe einer Bildbearbeitungssoftware wurde eine Grauwertanalyse durchgeführt, bei der jeder unterschiedlichen Schwarzfärbung der Permeationsprobe ein Zahlenwert zugeordnet wurde.

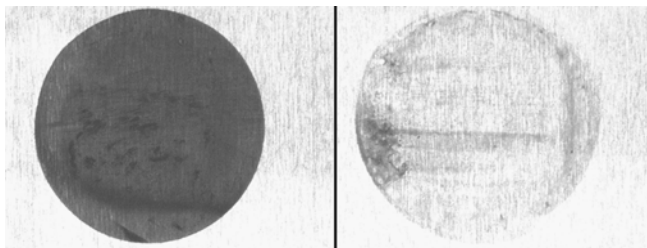


Bild 4.13: Eintrittsoberfläche nach der Exposition unter freier Korrosion

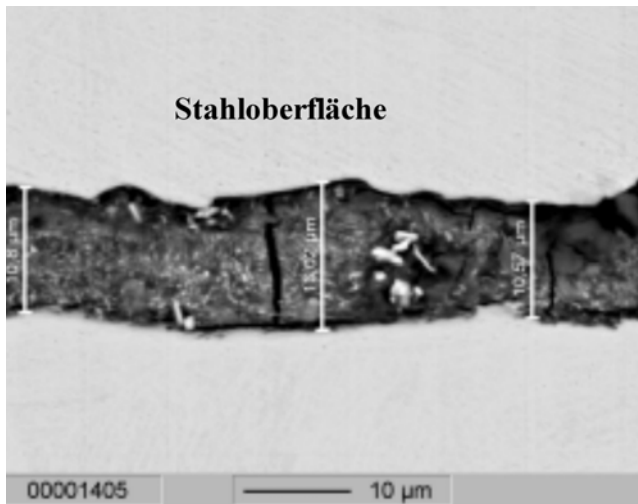


Bild 4.14: REM-Aufnahme einer Korrosionsschicht zur Schichtdickenmessung

Bei einer Grauwertauflösung von 8 bit ergab sich ein Wertebereich zwischen schwarz gleich 0 Skt. und weiß gleich 255 Skt. Anschließend wurden die Proben in der Mitte der Eintrittsfläche quer zur Blechdicke geteilt und metallographisch präpariert. Aufnahmen mithilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM-Aufnahme) wurde zur Bestimmung der Schichtdicke herangezogen. Bild 4.14 zeigt exemplarisch eine derartige Aufnahme. Die Schichtdicke wurde an drei verschiedenen Stellen gemessen, um eine statistische Auswertung zu ermöglichen.

Bild 4.15 zeigt den Zusammenhang zwischen Schichtdicke und dem ermittelten Grauwert als Maß für die Schwarzfärbung.

Obwohl bei den ausgewerteten Proben und hier vor allem an den Proben, die eine Schichtbildung zwischen 10 und 15 µm aufwiesen, eine große Streuung festgestellt werden kann, lässt sich eine Abhängigkeit deutlich erkennen. Eine größere Schichtdicke schwärzt also die Permeationsprobeneintrittsseite stärker. Die Schwarzfärbung der Schicht erklärt sich daraus, dass die zu erwartenden Korrosionsprodukte Eisensulfid aber auch Chrom-, Nickel- und Molybdänsulfid schwarz sind [145].

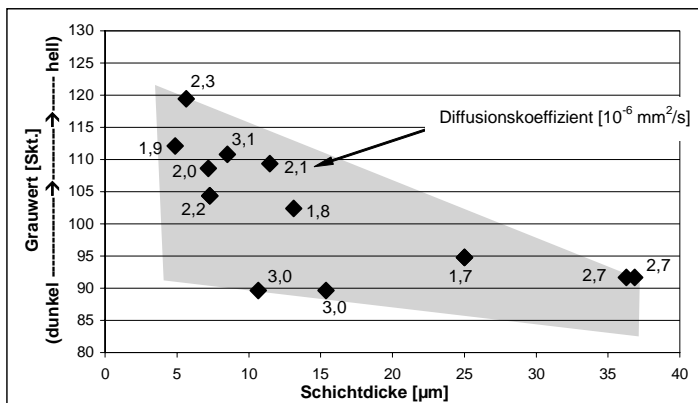


Bild 4.15: Abhängigkeit der Schwarzfärbung der Eintrittsseite von der Schichtdicke mit Diffusionskoeffizienten in $10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$

Tabelle 4.2: Elementverteilung der Korrosionsschicht auf der Eintrittsseite

	Element						
	O	Si	P	S	Cl	Ca	Cr
Gew.-%	23,316	0,519	0,183	10,811	0,229	0,130	12,196
Atom-%	49,4767	0,6274	0,1998	11,4502	0,2185	0,1102	7,9630
	Element						
	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Mo	
Gew.-%	0,826	32,165	12,326	0,701	0,316	6,281	
Atom-%	0,5108	19,5536	7,1284	0,3741	0,1643	2,2227	

Zur weiteren Analyse des Schichtaufbaus wurden zunächst an einer Probe die Elemente, aus denen die Schicht besteht, durch eine Elektronenstrahlmikrobereichsanalyse ermittelt. *Tabelle 4.2* enthält eine Aufstellung der Elemente mit ihrem Anteil am Schichtaufbau in Gewichts- und in Atomprozent.

Der hohe Sauerstoffanteil sowohl in Gewichts- als auch in Atomprozent überrascht, da wie beschrieben nahezu sauerstofffreie Elektrolyten verwendet wurden. Da der korrosive Angriff über die zunächst stattfindende Zerstörung der Passivschicht abläuft (Kap. 2.3.1), dürfte der Sauerstoff also zum Großteil aus der Chromoxidschicht stammen. Ob ein weiterer Anteil des Sauerstoffs durch Hydrolyse des Wassers bereitgestellt worden ist, ließ sich mit der gewählten Elektronenstrahlmikrobereichsanalyse nicht feststellen, da keine kleinen Atommassen bestimmt werden konnten.

Außerdem kann der Aufstellung in *Tabelle 4.2* entnommen werden, dass die Anteile von Nickel und Molybdän in der Schicht größer sind als im Grundwerkstoff (Stahl I). Bildet sich während des Permeationsexperiments Eisensulfid, so kann dieses im Elektrolyten gelöst werden [145], im Gegensatz zur möglicherweise entstehenden, vollständig wasserunlöslichen Verbindung MoS_2 [145]. Nickelsulfid ist geringfügig wasserlöslich, Nickeloxid dagegen nicht [145], so dass der erhöhte Nickelanteil auch auf NiO -Bildung zurückgeführt werden könnte.

Aus der Verteilung der Elemente lässt sich erkennen, dass, selbst wenn Eisen und Schwefel vollständig als FeS vorlägen, noch ca. 42 % des atomaren Eisens (acht Atomprozentpunkte) in anderen Verbindungen vorkommen muss. Eine Untersuchung von *Kvarekval et al.* [146] zum Aufbau der Eisensulfidschicht an unlegiertem Stahl bei erhöhter Temperatur in schwefelsaurer Umgebung zeigte, dass die sich bildende Korrosionsschicht aus drei Phasen bestand. Auf eine Eisenoxidschicht in Oberflächennähe folgte eine schwefelärmere Eisensulfidschicht, woran sich eine schwefelreiche Eisensulfidschicht an der Grenze zum Elektrolyten anschloss. *Kvarekval et al.* [146] vermuteten, dass die Schicht entsprechend aus Magnetit (Fe_3O_4), Mackinawit (Fe_9S_8) und Pyrrhotit ($\text{FeS}_{1,140}$) bzw. Pyrit (FeS_2) besteht. Bei den hochlegierten supermartensitischen Stählen lässt sich hier aufgrund der vielfältigen Verbindungsmöglichkeiten der vier wichtigsten Legierungsmetalle mit Sauerstoff keine Zuordnung aus der atomaren Häufigkeit von Sauerstoff und Eisen, Chrom, Nickel oder Molybdän finden. In mehreren POURBAIX-Diagrammen [56], [57], [147], [148] wurden zwar für herrschende thermodynamische Bedingungen stabile Bindungsformen angegeben. Die Elementverteilung lässt sich in der inhomogenen Korrosionsschicht jedoch nur mit sehr aufwendigen Verfahren ortsabhängig bestimmen. Zum Erscheinungsbild der Schicht sei noch erwähnt, dass auch die meisten hier möglichen Oxide schwarz oder zumindest dunkel wären [145].

Um zu zeigen, welchen Einfluss die in der Schicht vorhandenen Elemente Ni, Cr, O, Fe, Mo und S auf den Wasserstofffluss besitzen, wurden Elementverteilungsbilder an einer JEOL-Mikrosonde JXA 8900 für alle Schichten aufgenommen. *Bild 4.16* zeigt ein Elementverteilungsbilder der Elemente Eisen, Nickel, Sauerstoff und Schwefel als Beispiel.

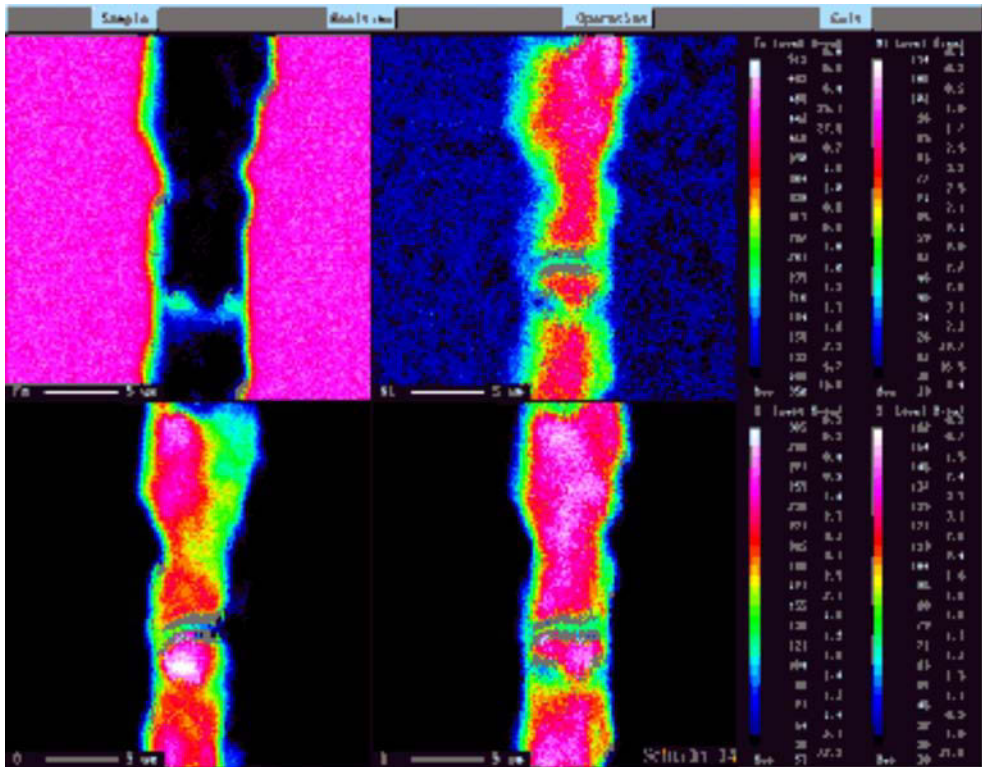


Bild 4.16: Elementverteilungsbilder in einer Korrosionsschicht

Diese qualitativen Elementverteilungsbilder lassen sich für alle Schichten dadurch vergleichen, dass an der Mikrosonde immer die selben Grundeinstellungen vorgewählt wurden. Somit sollte der als Level ermittelte Durchschnittswert für die Schichten eine Aussage über das quantitative Vorkommen der Elemente zulassen. Absolute Werte über die prozentuale Verteilung konnten mit diesem Verfahren nicht bestimmt werden.

Die Auswertung sowohl der Stromdichtedifferenz Δi als auch der minimalen Steigung der Kurve

$\frac{di}{dt}^{\min}$ als Kriterien für die Abnahme der Permeationsstromdichte zeigte keinen Zusammenhang

zwischen Elementhäufigkeit und den gewählten Kriterien. Dieses galt für alle untersuchten Elemente.

Feststellen ließ sich aber eine Abhängigkeit der Elemente Schwefel und Eisen von der Schichtdicke. Diese Ergebnisse wurden im *Bild 4.17* für Eisen und im *Bild 4.18* für Schwefel dargestellt.

Dickere Schichten bestehen aus mehr Eisen und weniger Schwefel. Dies lässt vermuten, dass zunächst bevorzugt schwefelreichere Eisensulfide wie Pyrrhotit ($\text{FeS}_{1,140}$) bzw. Pyrit (FeS_2) gebildet werden, während bei fortschreitender Korrosion in aggressiveren Medien vermehrt schwefelärmere Eisensulfide wie Mackinawit (Fe_9S_8) entstehen. Dieses bedeutet, dass Pyrrhotit bzw. Pyrit eine Zunahme des Wasserstoffstrom durch Korrosionsabtrag fördern, während Mackinawit infolge einer größeren Schutzwirkung den Wasserstoffstrom verringert.

Zur eigentlichen Untersuchung der Abnahme der Permeationsstromdichte nach dem Erreichen des Maximums wurden die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, der Subsurface-Konzentration, der maximalen Stromdichte und der Zeit bis zum Erreichen der maximalen Stromdichte von der Schichtdicke aufgenommen.

Die zu den Messwerten in den *Bilder 4.15* und *4.19* angetragenen Diffusionskoeffizienten zeigten keine signifikante Abhängigkeit von der Schichtdicke oder von der Stromdichtedifferenz. Außerdem zeigten die für diese Betrachtungen herangezogenen Untersuchungen keine Abhängigkeit der Schichtdicke von der Schwefelwasserstoffsättigung, von der Chloridionenkonzentration oder vom pH-Wert. Der einzige Zusammenhang ergab sich für die in Bild 4.12 definierte Stromdichtedifferenz Δi . Dazu ist in *Bild 4.19* ein Diagramm von Δi über der Schichtdicke aufgestellt worden.

Auch hier zeigt sich zwar eine große Streuung der Werte, dennoch kann eindeutig festgestellt werden, dass mit zunehmender Schichtdicke die Stromdichtedifferenz abnimmt. Die Abnahme der Stromdichte nach dem Erreichen der maximalen Permeationsstromdichte ist also mit zunehmender Schichtdicke geringer. Dieses Verhalten widerspräche der Annahme [15], [144], dass eine zunehmende Schichtdicke eine stärkere Verringerung der Permeationsstromdichte zur Folge hätte. Wird allerdings für die Bedingungen unter freier Korrosion angenommen, dass das Maß für die Schichtdicke auch gleichzeitig den korrosiven Werkstoffabtrag kennzeichnet, so ließe sich der hier aufgezeigte Zusammenhang erklären. Grundsätzlich sind für dieses Resultat zwei gegenläufige Prozesse zu untersuchen:

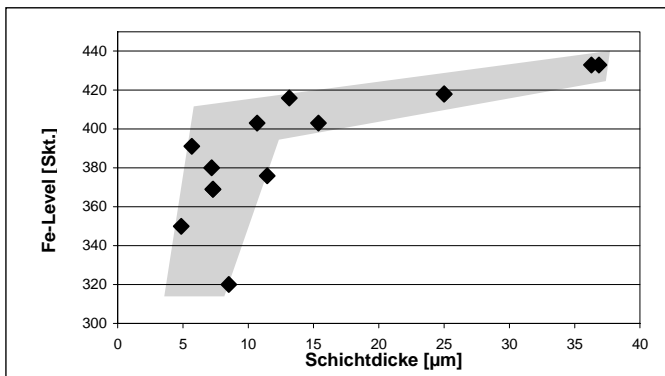


Bild 4.17: Eisenhäufigkeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke

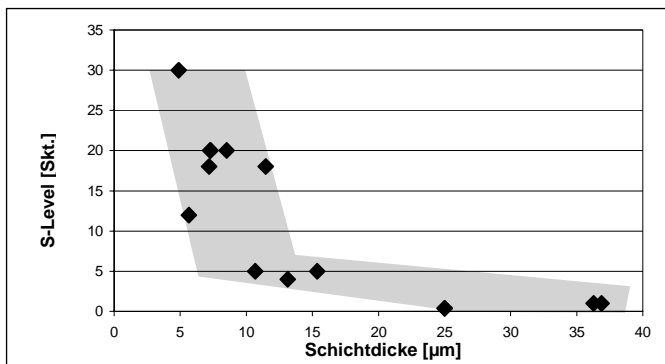


Bild 4.18: Schwefelhäufigkeit in Abhängigkeit von der Schichtdicke

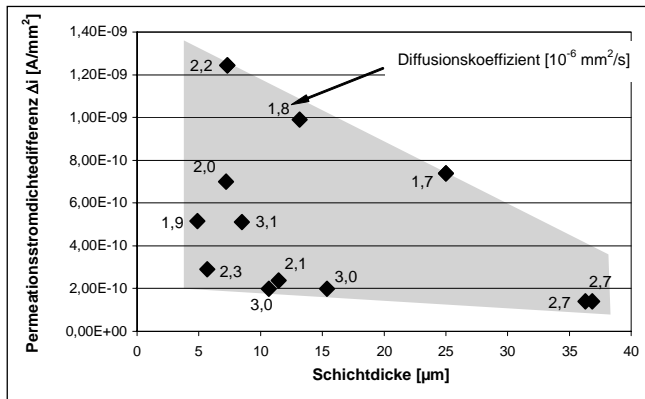


Bild 4.19: Auswertung des Einflusses der Schichtdicke auf die Abnahme der Stromdichte mit Diffusionskoeffizienten in $10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$

1. Verringerung des Wasserstoffstromes durch eine Schutzwirkung
2. Zunahme des Wasserstoffstromes durch einen größeren Korrosionsabtrag und somit abnehmende Blechdicke

Die Schutzwirkung wurde von *Kvarekval et al.* [146] in einer Untersuchung zum Schichtaufbau beschrieben. Die dort bestimmten Korrosionsraten an einem unlegierten Stahl wurden mit längeren Expositionszeiten in schwefelsaurem Wasser geringer. Dass eine sich unter Schwefelwasserstoffexposition bildende Eisensulfidschicht einen Schutz darstellt, wurde ebenso in verschiedenen Untersuchungen zur mikrobiologischen Korrosion (MIC) [149], [150], [151] durch sulfat-(SRB) oder thiosulfatreduzierende Bakterien (TRB) nachgewiesen.

Die Ursache für einen größeren Wasserstofffluss aufgrund des Korrosionsabtrags kann der Vergleich mit Untersuchungen von *Böllinghaus et al.* [4] sowie *Méndez et al.* [143], in denen auch der Einfluss der Membrandicke auf das Permeationsverhalten dokumentiert wurde, zeigen. Die dort durchgeführten Permeationsversuche mit unterschiedlich dicken Proben ergaben, dass die maximale Stromdichte mit einer Halbierung der Probendicke auf mehr als das Dreifache anstieg.

Die Auswertung der minimalen Steigung der Kurve $\frac{di}{dt}^{\min}$ als Kriterium für die Abnahme der

Stromdichte erbrachte keinen Zusammenhang zwischen Steigung und Schichtdicke. Da die minimale Steigung jeweils nach der für die Bestimmung der Stromdichtedifferenz gewählten Zeit von 3000 s auftrat, kann also von einer zeitlichen Verzögerung der zunehmenden Schutzwirkung mit zunehmender Schichtaufbau ausgegangen werden. Die beiden gegenläufigen Prozesse der Probendickenverringerung durch Korrosionsabtrag und der zunehmenden Schutzwirkung mit zunehmender Schichtdicke verlaufen anscheinend zeitlich asynchron, erreichen aber einen Gleichgewichtszustand.

Obwohl der Korrosionsabtrag zumindest nach Erreichen des Maximums einen Einfluss auf die Permeationsstromdichte besitzt, soll hier kurz erläutert werden, warum die Verringerung der Probendicke bei der Bestimmung der Diffusionskoeffizienten und der Subsurface-Konzentrationen dennoch vernachlässigt werden kann. Da der korrosive Angriff als kontinuierlicher Prozess stattfindet, ist davon auszugehen, dass der Korrosionsabtrag zum Zeitpunkt des Erreichens der Stromdichte im Wendepunkt kleiner sein als zum Zeitpunkt des Erreichens der Maximalstrom-

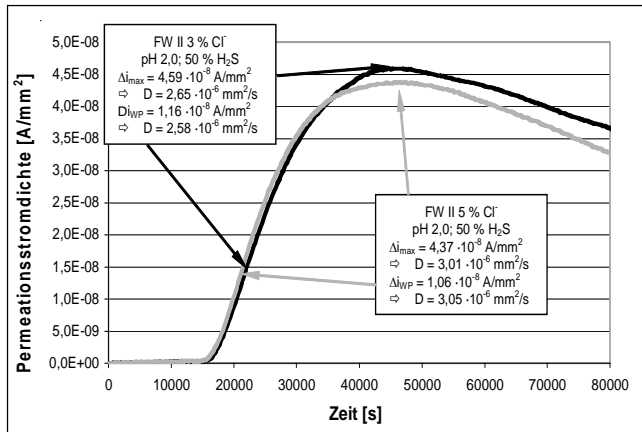


Bild 4.20: Vergleichende Bestimmung des Diffusionskoeffizienten über die Wendepunkt- und die maximale Stromdichte

dichte. Die Diffusionskoeffizienten und auch die Subsurface-Konzentrationen lassen sich sowohl mit der Stromdichte im Wendepunkt als auch mit der maximalen Stromdichte ermitteln [86]. Würde sich die Probendickeabnahme durch korrosiven Abtrag schon während des Anstiegs der Permeationsstromdichtekurven signifikant auf die Stromdichte auswirken, so müssten die Diffusionskoeffizienten bei der Bestimmung über die Wendepunkt- und über die Maximalstromdichte verschieden sein, was aber allenfalls marginal der Fall war.

Beispielhaft dargestellt an zwei Permeationsstromdichtekurven in Bild 4.20 zeigte sich, dass der Diffusionskoeffizient in beiden Fällen für unterschiedliche Beladungsbedingungen mit verschiedenen Chloridionenkonzentrationen bei einer Schwefelwasserstoffsättigung von 50 % sowohl bei der Bestimmung über den Wendepunktstrom als auch über den maximalen Strom nahezu gleich waren. Dieses spricht im übrigen für den Vorzug des Wendepunkt-Verfahrens gegenüber dem t_{lag} -Verfahren, da der Wendepunkt bei 24,42 % der maximalen Stromdichte früher erreicht wird gegenüber der Zeit t_{lag} bei 63 %.

Abschließend ist zu betonen, dass eine Wasserstoffpermeation nur festgestellt werden konnte, nachdem eine Schichtbildung stattfand. Das bedeutet einerseits, dass sich die Kinetik der Schichtbildung auf die Permeationsstromdichtekurve auswirkt und zeigt somit nochmals die Problematik der Diffusionskoeffizientenbestimmung mittels der „time-lag“-Methode auf. Andererseits könnte die Ausbildung der Schicht als Indikator der Wasserstoffaufnahme herangezogen werden, wodurch ein Faktor für das Auftreten wasserstoffunterstützter Spannungsrisskorrosion über die visuell erkennbare Schicht abgeschätzt werden könnte.

4.3 Permeationsverhalten in einer standardisierten Prüflösung

Vergleichsweise wurden beide supermartensitischen Stähle im Lieferzustand bezüglich ihres Wasserstofftransportverhaltens in einem Standardelektrolyten nach NACE TM 0177-96 [67] untersucht. Die Diffusionskoeffizienten und die Wasserstoffkonzentrationen sind für beide Werkstoffe in Bild 4.21 dargestellt.

Der durchschnittliche Diffusionskoeffizient für den Stahl II liegt ca. um den Faktor 5 unter dem des Stahles I. Der Durchschnittswert des Diffusionskoeffizienten für den Stahl I beträgt $1,64 \cdot 10^{-6}$ mm²/s

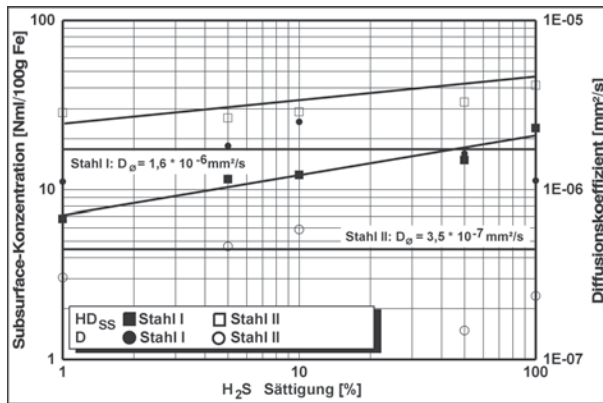


Bild 4.21: Darstellung der Diffusionskoeffizienten und der Subsurface-Konzentrationen für beide Stähle abhängig von der H₂S-Sättigung

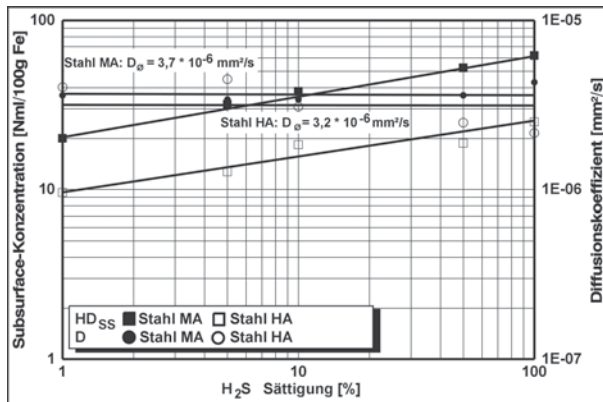


Bild 4.22: Darstellung der Diffusionskoeffizienten und der Subsurface-Konzentrationen für in der Literatur [15] beschriebene Stähle abhängig von der H₂S-Sättigung

der für den Stahl II $3,48 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{s}$. Obwohl die ermittelten Diffusionskoeffizienten von der Schwefelwasserstoffsättigung abhängen, erscheint die Mittelwertbildung unter dem Gesichtspunkt einer Werkstoffkonstante durchaus sinnvoll.

Die Unterschiede im Permeationsverhalten der beiden Stähle können auf die verschiedenen Legierungszusammensetzungen und Mikrostrukturen zurückgeführt werden. Die im WRC 92-Diagramm [123] ablesbare Gefügeausbildung des Stahles II wird durch die höheren Nickel- und Molybdänanteile gegenüber dem Stahl I in Richtung eines stärker martensitisch-austenitischen Gefüges verschoben [152]. Höhere Austenitgehalte verlangsamen die Diffusion und erhöhen die Wasserstofflöslichkeit der Werkstoffs [80].

Der gemittelte Diffusionskoeffizient für den Stahl I liegt im Bereich der Werte, die andere Autoren [4], [14], für einen ähnlich legierten Stahl festgestellt haben.

Zum Vergleich wurden die im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Werte die in einer vorhergehenden Untersuchung von Böllinghaus und Hoffmeister [15] ermittelten Diffusionskoeffizienten und Subsurface-Konzentrationen in Bild 4.22 gegenübergestellt. Diese Daten wurden ebenfalls unter Exposition in NACE-Standardelektrolytlösungen bestimmt.

Die Diffusionskoeffizienten der Werkstoffe MA und HA differieren nicht in dem Maß wie die der Werkstoffe Stahl I und II. Die Diffusionskoeffizienten der mittleren Legierung Stahl MA (medium alloy – MA) und des höherlegierten Werkstoffs Stahl HA (high alloy – HA) waren in der vorhergehenden Untersuchung [15] nahezu gleich groß. Stahl I zeigte einen nur etwa halb so großen Diffusionskoeffizienten wie der Stahl MA. Bei den höherlegierten Werkstoffen lag der Diffusionskoeffizient des aktuell untersuchten Stahls II sogar eine Größenordnung unter dem Diffusionskoeffizienten des Stahles HA. Bezüglich der Wasserstoffaufnahme zeigten die Stähle MA und HA unterdessen ein beinahe gegensätzliches Verhalten zu den Stählen I und II. So war die Subsurface-Konzentration des Stahls HA kleiner als diejenige des Stahls MA für gleiche Schwefelwasserstoffsättigungen, obwohl Stahl HA einen geringfügig kleineren Diffusionskoeffizienten besaß. Begründet wurden die kleineren Subsurface-Konzentrationen durch den höheren Molybdängehalt des höherlegierten Werkstoffs [15]. Die dadurch entstehende, wirksamere Korrosionsschutzschicht erhöhte den Widerstand gegen Wasserstoffaufnahme. Insgesamt verdeutlicht das unterschiedliche Wasserstofftransportverhalten selbst von supermartensitischen Stählen mit sehr ähnlichen Legierungszusammensetzungen, dass die alleinige Betrachtung der chemischen Zusammensetzung eine unterschiedliche Wasserstoffaufnahme und -diffusion nicht erklären können. Vielmehr muss eine detaillierte Analyse des Gefüges, wie unter Kap. 4.1 beschrieben, vorgenommen werden.

Die in den Bildern 4.21 und 4.22 geringfügige, doch durchaus erkennbare Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der H_2S -Sättigung kann sowohl über die Betrachtung der Effekte der Korrosionsschichtbildung (Kap. 4.2.2) als auch über spezifische Vorgänge der Wasserstoffdiffusion (Kap. 2.3.2) erklärt werden. Es sind demnach getrennt zu untersuchen:

1. Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Korrosionsschicht (äußerer Einfluss)
2. Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von reversiblen Fallen (innerer Einfluss)

Zur Erklärung des äußeren Einflusses kann von einer Abhängigkeit vom Aufbau und der Größe der sich auf der Grenzfläche Probe – Elektrolyt bildenden Korrosionsschicht und dem davon abhängigen, oberflächennahen Wasserstoffangebot ausgegangen werden. Der Anstieg des Diffusionskoeffizienten bis zu einer Schwefelwasserstoffsättigung von 10 % wurde schon in vorhergehenden Untersuchungen [4], [15] festgestellt. Dort konnte allerdings nur bei dem auch hier dargestellten Stahl HA eine Verringerung bei weiter steigender H_2S -Sättigung festgestellt werden. Der Anstieg des Diffusionskoeffizienten könnte dadurch erklärt werden, dass eine steigende Schwefelwasserstoffsättigung zunächst zu einem erhöhten Wasserstoffangebot auf der Oberfläche führt und durch die Erhöhung des Konzentrationsgefälles verstärkte Wasserstoffaufnahme auslöst. Denn Kapitel 4.2.2 zufolge, bildet sich bei geringeren H_2S -Sättigungen bevorzugt eine dünnere Mackinawitschicht, die nur eine geringe Schutzwirkung besitzt. Entsprechend entsteht einem bei höherem Schwefelangebot vornehmlich eine Pyrrhotit- und Pyritschicht, die aufgrund der höheren Schutzwirkung zur Verringerung des Diffusionskoeffizienten führt. Anhand der Diffusionskoeffizienten des Stahl I in Abhängigkeit von der Schwefelwasserstoffsättigung lässt sich der Kurvenverlauf prinzipiell mit den beiden oben genannten Gründen erklären (*Bild 4.23*).

Die Betrachtung der inneren Vorgänge kann den Anstieg des Diffusionskoeffizienten bis zu einer bestimmten H_2S -Sättigung des Elektrolyten erklären. Dabei würde der bei geringen Schwefelwasserstoffsättigungen eintretende Wasserstoff zunächst die energetisch bevorzugten Fallen füllen. Erst bei einer entsprechend großen Wasserstoffaufnahme würde genügend Wasserstoff durch die Gitterstruktur transportiert, so dass die Erhöhung des Diffusionskoeffizienten auf die verbesserte Diffusionsmöglichkeit im Gitter neben bereits gesättigten Traps zurück geführt werden könnte. Bis zu einer Schwefelwasserstoffkonzentration von 10 % verstärkt dieser innerer

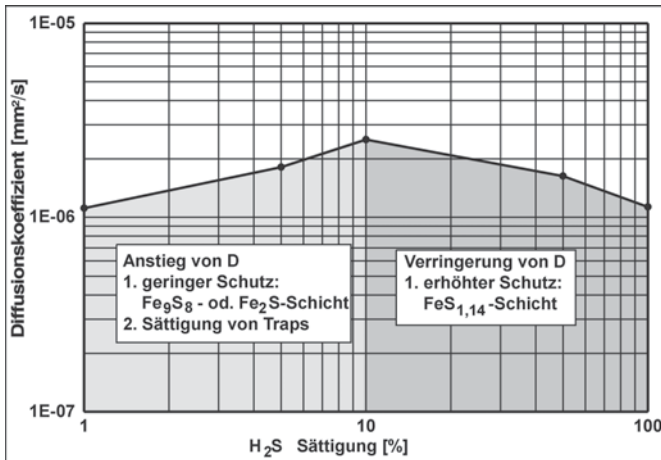


Bild 4.23: Prinzipskizze der Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der H_2S -Sättigung

Einfluss demnach die Einflüsse des unterschiedlichen Schichtaufbaus auf den Diffusionskoeffizienten. Die Verringerung des Diffusionskoeffizienten muss für diese Betrachtung ebenfalls wieder auf die verstärkte Schutzwirkung zurück geführt werden.

Die errechneten Subsurface-Konzentrationen steigen einer Wurzelfunktion folgend mit zunehmender H_2S -Sättigung an. Analytisch lässt sich diese Funktion näherungsweise für den Stahl I mit:

$$HD_{SS} = (H_2S - \text{Sättigung})^{0,25226} \cdot 6,661 \quad \text{in ml/100 g Fe} \quad (20)$$

und für den Stahl II mit:

$$HD_{SS} = (H_2S - \text{Sättigung})^{0,13231} \cdot 21,36992 \quad \text{in ml/100 g Fe} \quad (21)$$

beschreiben. Bei diesen Gleichungen sollte berücksichtigt werden, dass sie nur für diese speziellen Stähle nach Exposition im NACE-Standardelektrolyten gelten.

Derartige Funktionen wurden von Böllinghaus und Hoffmeister [15] auch für die Stähle MA und HA angegeben:

Stahl MA:

$$HD_{SS} = (H_2S - \text{Sättigung})^{0,245} \cdot 20,115 \quad \text{in ml/100 g Fe} \quad (22)$$

Stahl HA:

$$HD_{SS} = (H_2S - \text{Sättigung})^{0,201} \cdot 9,960 \quad \text{in ml/100 g Fe} \quad (23)$$

Der Vergleich der Exponenten für die Legierungen Stahl I mit 0,25226 und Stahl MA mit 0,245 zeigt, dass die Subsurface-Konzentrationen über der H_2S -Sättigung in nahezu gleicher Weise ansteigen, wie es auch in der logarithmischen Darstellung in den Bildern 4.21 und 4.22 erkennbar ist. Die Absolutwerte der Konzentrationen, abzulesen in den Faktoren 6,661 und 20,115, sind aber deutlich unterschiedlich. Da diese Stähle annähernd gleiche chemische Zusammensetzungen aufweisen, geben diese Beobachtungen Anlass zur Vermutung, dass sich der Einfluss der chemischen Zusammensetzung vor allem durch die Aktivierbarkeit der Oberflächen äußert und

damit die Wasserstoffadsorption beeinflusst. Dagegen ist die Wasserstoffabsorption von der Aufnahmekapazität, also der Löslichkeit des Werkstoffes abhängig, und diese wird maßgeblich vom Gefüge bestimmt.

Bei den höher legierten Stählen II und HA zeigt sich neben den ebenfalls sehr verschiedenen, absoluten Subsurface-Konzentrationen, dass der Anstieg der Konzentrationen über der Schwefelwasserstoffsättigung jeweils geringer als bei den Stählen I und MA ist. Da beide Stähle höhere Molybdängehalte besitzen, bestätigt sich daran die Schutzwirkung höherer Molybdängehalte. Der geringere Anstieg würde hier bedeuten, dass die Passivität der Oberflächen größer und somit die Wasserstoffadsorption geringer ist. Dass die Einflüsse der chemischen Zusammensetzung und der Gefüge natürlich nicht vollkommen separat als Maß für die Adsorption bzw. Absorption betrachtet werden dürfen, kann ebenso aus den Funktionen für die Stähle II und HA gesehen werden. Der Anstieg von HD_{ss} des Stahls II über der H_2S -Sättigung ist geringer als der des Stahls HA, obwohl Stahl II einen geringeren Mo-Gehalt aufweist.

Für alle vier Werkstoffe gilt, dass die sich aus den Permeationsstromdichtekurven ermittelten Subsurface-Konzentration nach einer vom Diffusionskoeffizienten abhängigen Permeationsdauer bei den jeweiligen Gleichgewichtsbedingungen zwischen Probenoberfläche und Elektrolytlösung einstellen. Dieses erklärt, dass ein höheres Schwefelwasserstoffangebot zu höheren Wasserstoff-Subsurface-Konzentrationen führt.

4.4 Abhängigkeit des Permeationsverhaltens von der Elektrolytzusammensetzung

4.4.1 Einfluss des pH-Wertes

Die Legierung Stahl I wurde zunächst im Lieferzustand untersucht. Die festgestellten, höheren Diffusionskoeffizienten dieses Stahls (Kap. 4.3) beeinflussten die jeweiligen Versuchsdauern erheblich. Eine Permeationsmessung mit dem Stahl I war ca. fünfmal kürzer als eine mit dem Stahl II. Aus diesem Grund wurde Stahl I unter einer größeren Variation der Elektrolytbestandteile getestet. Es wurde detailliert die Abhängigkeit der Wasserstoffdiffusion vom pH-Wert, der Cl^- -Ionenkonzentration und der Schwefelwasserstoffsättigung ermittelt. Der pH-Wert wurde bei den jeweiligen Permeationsuntersuchungen für alle drei Formationswässer auf die Werte $pH = 2$, $pH = 2,25$, $pH = 2,5$, $pH = 3$ und $pH = 4$ eingestellt. Die Untersuchung des Einflusses der Chloridionenkonzentration wurde durch unterschiedlich hohe NaCl-Beimischungen in den drei Formationswässern bei 10, 30, 50, 100 und $150 \cdot 10^3$ ppm Cl^- durchgeführt. Für den Stahl II wurden die entsprechenden Untersuchungen stichprobenartig durchgeführt.

Die Variation des pH-Wertes wurde durch Zugabe von HCl erreicht. Da bereits geringe Zugaben die pH-Werte signifikant absenkten, konnte die Veränderung der Cl^- -Ionenkonzentration hierbei vernachlässigt werden. In den Untersuchungen wurden ca. 0,8 – 1,8 g 25 %ige Salzsäure hinzugegeben, um den pH-Wert in den Formationswässern auf $pH = 2$ abzusenken. Dieses entsprach einer Chloridionenkonzentration von ca. 200 – 450 ppm. Die Cl^- -Ionenkonzentration, die sich durch die enthaltenen Salze ergab, betrug abhängig vom Formationswasser ca. $19 - 70 \cdot 10^3$ ppm. Die Erhöhung der Cl^- -Ionenkonzentration durch die Zugabe von HCl lag also unter 1 %, so dass die davon ausgegangen werden kann, dass durch die Salzsäure die Cl^- -Ionenkonzentration nicht signifikant erhöht wurde.

In den Bildern 4.24 bis 4.26 sind exemplarisch einige Kurven der Permeationsstromdichte über der Zeit für den untersuchten Stahl I unter Exposition in den verschiedenen Formationswässern dargestellt.

4 Ergebnisse und Diskussion

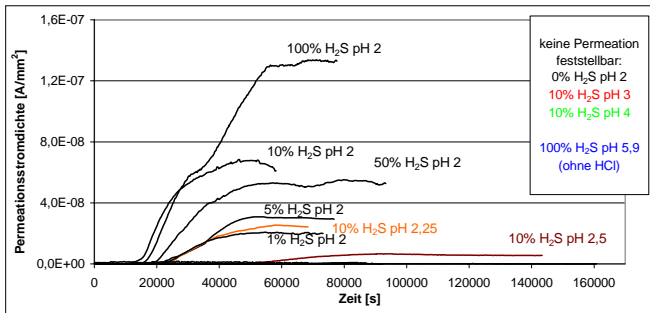


Bild 4.24: Permeationsstromdichtekurven des Formationenwassers I für verschiedene pH-Werte und H₂S-Sättigungen

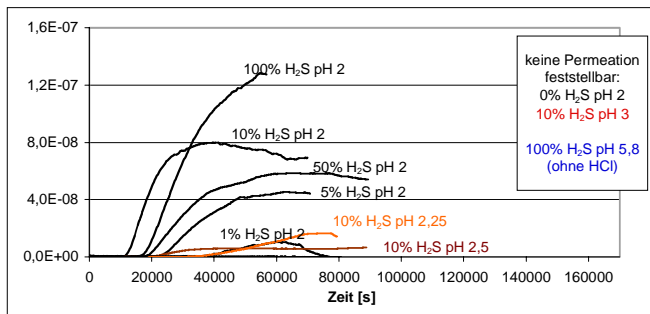


Bild 4.25: Permeationsstromdichtekurven des Formationenwassers II für verschiedene pH-Werte und H₂S-Sättigungen

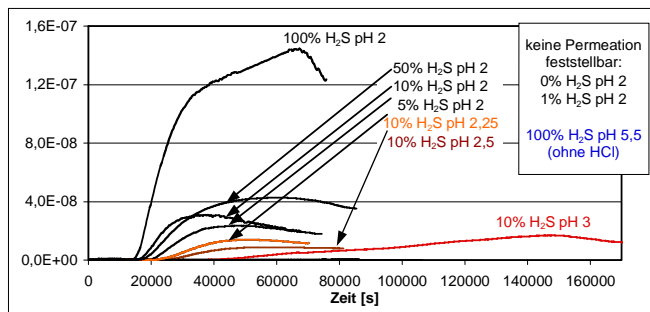


Bild 4.26: Permeationsstromdichtekurven des Formationenwassers III für verschiedene pH-Werte und H₂S-Sättigungen

Die Bilder zeigen, dass der Verlauf der Stromdichtekurven sowohl von der H₂S-Sättigung als auch vom pH-Wert abhängig ist. Sowohl eine höhere H₂S-Sättigung als auch ein niedrigerer pH-Wert verursachen eine größere maximale Permeationsstromdichte. Bei gleichen pH-Werten steigt sie mit der H₂S-Sättigung an.

Für die einzelnen Messreihen konnten in den verschiedenen Formationenwässern pH-Werte ermittelt werden, oberhalb dessen keine Permeation anhand des Anstieges der Stromdichte mehr feststellbar war. Für eine H₂S-Sättigung von 10 % betrug dieser Grenz-pH-Wert für FW I und II pH = 2,5, für FW III pH = 3.

Die Bedeutung von Schwefelwasserstoff als Promotor der Eintrittsreaktion kann ebenfalls abgelesen werden. Alle Untersuchungen, bei denen die Elektrolytlösungen nur mit Kohlendioxid gesättigt wurden, zeigten ebenfalls keine messbare Permeation.

Das bedeutet für den praktischen Einsatz dieser Stähle im Sour Service, dass bei pH-Werten die in realen Geoformationswässern herrschen und z. B. von *Enerhaug et al.* [47] mit $\text{pH} = 4,5$ bis $\text{pH} = 5,5$ festgestellt worden sind, keine Wasserstoffaufnahme stattfindet. Auch die Acidität von Kondenswässern mit pH-Werten von $\text{pH} = 3,5$ bis $\text{pH} = 4$ [47] reicht demnach nicht aus, um Wasserstoffaufnahme zu verursachen. Beachtet werden sollte jedoch, dass an realen Oberflächen Prozesse wie zum Beispiel die Spaltkorrosion (Kap. 2.3.2) stattfinden können, durch welche der pH-Wert absinken kann. In einem solchen Fall wird den hier dargestellten Untersuchungen zufolge bei Existenz von Schwefelwasserstoff im realen Elektrolyten Wasserstoffaufnahme stattfinden.

4.4.2 Einfluss der H_2S -Sättigung auf den Diffusionskoeffizienten

Die Darstellung der Diffusionskoeffizienten in den Bildern 4.27 und 4.28 zeigt noch einmal deutlich, dass der in den Permeationsexperimenten ermittelten, effektive Diffusionskoeffizient von der H_2S -Sättigung abhängt.

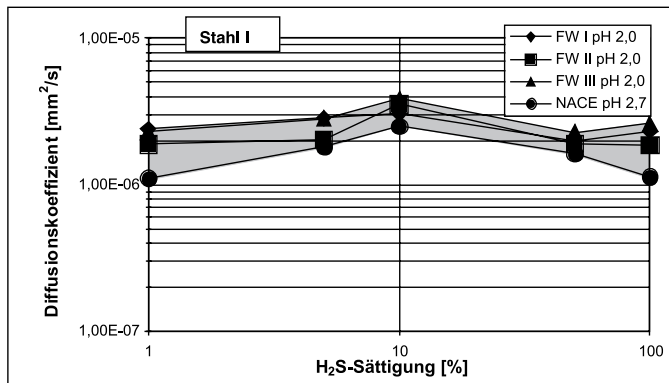


Bild 4.27: Darstellung der mittels der verschiedenen Elektrolytlösungen bestimmten Diffusionskoeffizienten des Stahles I abhängig von der H_2S -Sättigung

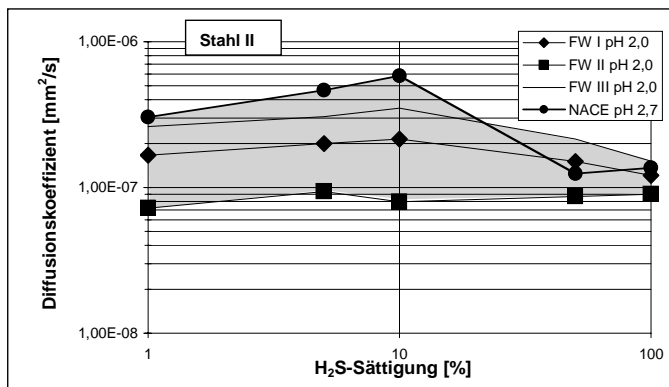


Bild 4.28: Darstellung der mittels der verschiedenen Elektrolytlösungen bestimmten Diffusionskoeffizienten des Stahles II abhängig von der H_2S -Sättigung

Für beide Stähle wird ein ähnlicher Kurvenverlauf über der H_2S -Sättigung festgestellt. Unabhängig von der untersuchten Elektrolytlösung steigt der Diffusionskoeffizient bis zu einer Schwefelwasserstoffsättigung von 10 % an, fällt danach aber sogar auf Werte unter der geringsten Sättigung von 1 % ab. Dass sich der Diffusionskoeffizient sowohl für die mit Salzsäure im pH-Wert abgesenkten Formationswässer als auch für die mit Essigsäure gemischte NACE-Lösung gleich verhält, zeigt, dass die Maximalwertbildung mit der H_2S -Sättigung erklärt werden kann (Kap. 4.3). Eine Ausnahme bildet lediglich der unter Exposition mit FW II für den Stahl II ermittelte Diffusionskoeffizient. Das Maximum wird dort schon bei einer 5 %-igen Schwefelwasserstoffsättigung erreicht. Die höhere Cl-Konzentration könnte hier die Eisenauflösung und damit die Aktivierung der Oberfläche verstärken, wodurch ein höheres Wasserstoffangebot schon bei einer geringeren H_2S -Sättigung zu erhöhter Diffusion führt.

Eine generelle Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der verwendeten Elektrolytlösung lässt sich unabhängig vom pH-Wert und der Schwefelwasserstoffsättigung nicht nachweisen. Beim Stahl I zeigt sich, dass die Diffusionskoeffizienten für alle vier untersuchten Elektrolyte in einem engen Streuband liegen. Für den Stahl II streuen die Werte bei geringen H_2S -Sättigungen weiter, bei höheren Sättigungen aber geringer. Diese Beobachtung kann wiederum über die Betrachtung der Aktivierbarkeit der Oberfläche und der Schichtbildung erklärt werden. Da der hier ermittelte Diffusionskoeffizient nicht nur eine Materialeigenschaft ausdrückt, sondern auch von diesen äußeren Einflüssen abhängt, zeigt die größere Streuung, dass vor allem die Wasserstoffabsorption des höherlegierten Stahles II durch die Exposition in den verschiedenen Elektrolytlösungen durchaus stärker beeinflusst wird als die des Stahles I. Dieses Verhalten bestätigte sich nachfolgend für die Bestimmung der Wasserstoffaufnahme (Kap. 4.4.3). Da der Diffusionskoeffizient bei beiden Stählen aber um den für die NACE-Lösung bestimmten Mittelwert streut, kann dieser Wert als effektiver Diffusionskoeffizient des jeweiligen Werkstoffs angegeben werden.

4.4.3 Wasserstoffaufnahme bei Variation von pH-Wert und H_2S -Sättigung

Als ein Beitrag für den Betrieb supermartensitischer Stähle im Sour Service wurde in den drei Formationswässern die Abhängigkeit der Wasserstoffaufnahme von der Schwefelwasserstoffsättigung und dem pH-Wert ermittelt. Für diese Untersuchungen wurde der pH-Wert durch

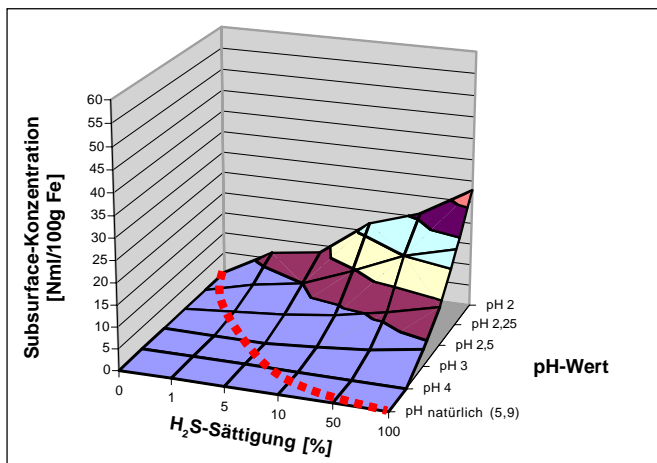


Bild 4.29: Unter Exposition im Formationswasser I bestimmte Subsurface-Konzentration für verschiedene H_2S -Sättigungen und pH-Werte (Stahl I)

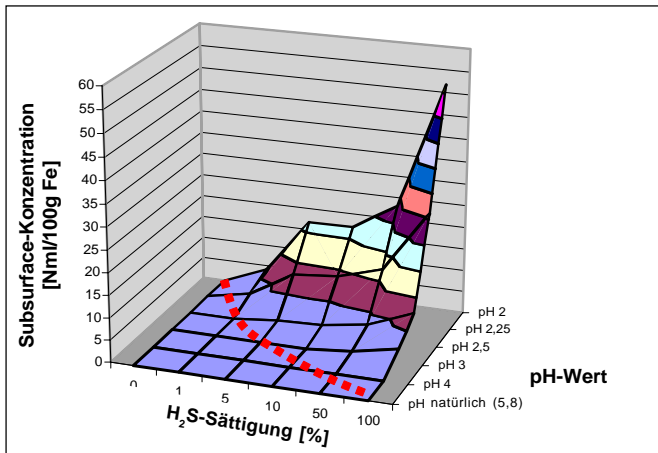


Bild 4.30: Unter Exposition im Formationswasser II bestimmte Subsurface-Konzentration für verschiedene H_2S -Sättigungen und pH-Werte (Stahl I)

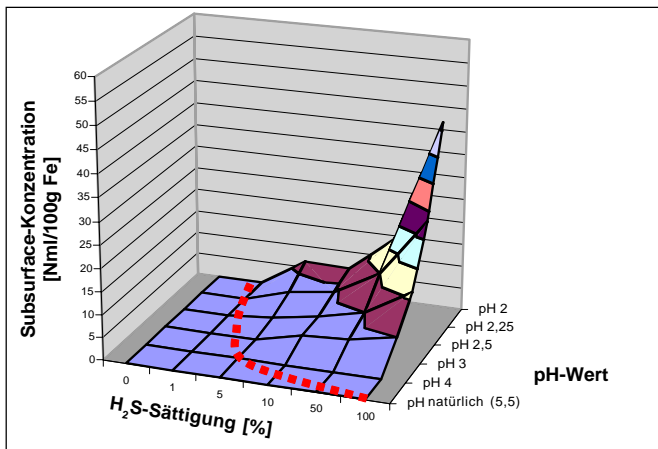


Bild 4.31: Unter Exposition im Formationswasser III bestimmte Subsurface-Konzentration für verschiedene H_2S -Sättigungen und pH-Werte (Stahl I)

HCl-Zugaben und die Schwefelwasserstoffsättigung variiert. In den Bildern 4.29 bis 4.31 sind in den Proben des Stahls I vorliegende Subsurface-Konzentrationen in Abhängigkeit von der H_2S -Sättigung und vom pH-Wert dargestellt.

Die Untersuchungen zeigen, dass bei den pH-Werten, die sich aufgrund der gewählten Elektrolytzusammensetzung und Gassättigung einstellen (pH-natürlich), keine Wasserstoffkonzentration in der Probe messbar ist. Dieses gilt für alle drei Formationswässer. Nur bei niedrigem pH-Wert findet Wasserstoffaufnahme statt, die bei größeren H_2S -Sättigungen bei höheren pH-Werten beginnt und bei gleichen pH-Werten zu höheren Subsurface-Konzentrationen führt. Die gepunktete Linie kennzeichnet ungefähr die Grenze der Wasserstoffaufnahme.

Der Grenz-pH-Wert, das ist der maximale pH-Wert bei dem unter Exposition in den einzelnen Elektrolytlösungen Wasserstoffaufnahme festgestellt worden ist, wurde in folgendem Diagramm (Bild 4.32) noch einmal dargestellt, da er für den Einsatz der Werkstoffe eine entscheidende Bedeutung hat.

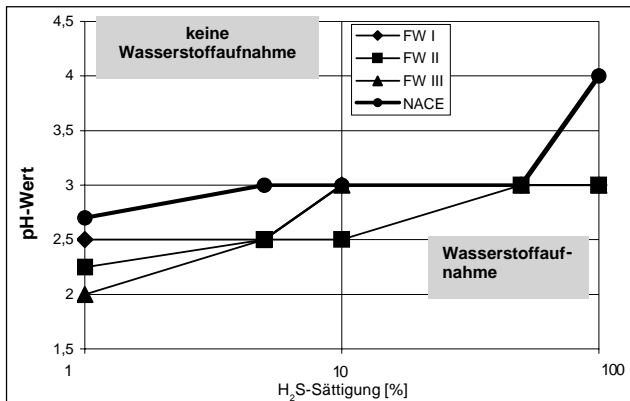


Bild 4.32: Grenz-pH-Wert in Abhängigkeit von der Schwefelwasserstoffsättigung (Stahl I)

Unter einem pH-Wert von $\text{pH} = 2,5$ wurde in Einzelmessungen auch schon bei einer H_2S -Sättigung von 1 % eine Wasserstoffpermeation in den Formationswassern FW I und FW II festgestellt. Generell keine Wasserstoffaufnahme wird dagegen bei pH-Werten über 4 beobachtet. Die Bestimmung von Subsurface-Konzentrationen bei entsprechend niedrigen pH-Werten ist aber dennoch von sehr großer praktischer Bedeutung. So kann zum Beispiel in Spalten oder Rissen der pH-Wert und das Potential durch Hydrolyse absinken (Kap. 2.3.2). Damit können sich die Bedingungen entsprechend verändern und den hier untersuchten Bedingungen angleichen.

Die Darstellung in Bild 4.32 lässt sich mit einer Aufstellung des Auftretens wasserstoffunterstützter Rissbildung vergleichen (Bild 4.33) [118].

Diese Aufstellung erfolgte mittels sogenannter „small-scale-tests“ (Laborproben). Im Vergleich mit der Darstellung in Bild 4.33 zeigt sich, dass Wasserstoffaufnahme nur unter den als „Severe Sour Service“ bezeichneten Bedingungen auftrat. Das im Bild 4.33 ablesbare Auftreten von wasserstoffunterstützter Rissbildung bei höheren pH-Werten kann auf die aufgrund der äußerlich aufgetragenen, mechanischen Last nicht stationären Oberflächenbedingungen, wodurch mögli-

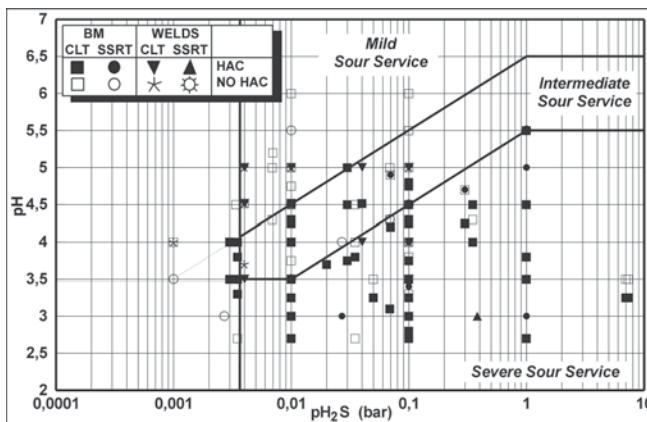


Bild 4.33: Darstellung des Auftretens von wasserstoffunterstützter Rissbildung an supermartensitischen Stählen mit $\text{Ni} \leq 4,5 \%$, $\text{Mo} \leq 1,5 \%$ in Lösungen mit $\text{Cl}^- \leq 150\,000 \text{ ppm}$ und konstanter Last von 80 % und 100 % der Dehngrenze bei Raumtemperatur [118]

cherweise das Entstehen der schützenden Korrosionsschicht verhindert wurde, zurückgeführt werden. Zumindest zeigen diese Ergebnisse, dass in diesen Untersuchungen andere Bedingungen vorherrschten.

In diesem Zusammenhang ist auch die Höhe des freien Korrosionspotentials von Bedeutung. Die während der Permeationsexperimente durchgeführten Messungen ergaben, dass ein Wert unter -500 mV, gemessen gegen eine Ag/AgCl-Elektrode, Wasserstoffpermeation verursachte. Diese Potentialgrenze, unterhalb derer Wasserstoffaufnahme beobachtet werden konnte, zeigt sich sehr deutlich in der Darstellung der Subsurface-Konzentrationen in Abhängigkeit vom freien Korrosionspotential. Es sei angemerkt, dass in diesem Diagramm (Bild 4.34) die Werte aller verfügbaren Messungen herangezogen wurden, also auch diejenigen der Schweißnahtgefügeproben und der Proben aus den verschiedenen Wärmebehandlungszuständen.

Wasserstoffaufnahme erfolgte unter freier Korrosion nur, nachdem sich ein freies Korrosionspotential kleiner -500 mV gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode einstellte. Unterhalb von -500 mV wurde zwar in einigen Fällen keine Wasserstoffaufnahme beobachtet. Bei Potentialen größer -500 mV hingegen wurde in keinem Fall Wasserstoffaufnahme festgestellt. Ein freies Korrosionspotential kleiner -500 mV kann also als „go-or-no-go“-Effekt für die Wasserstoffaufnahme bezeichnet werden.

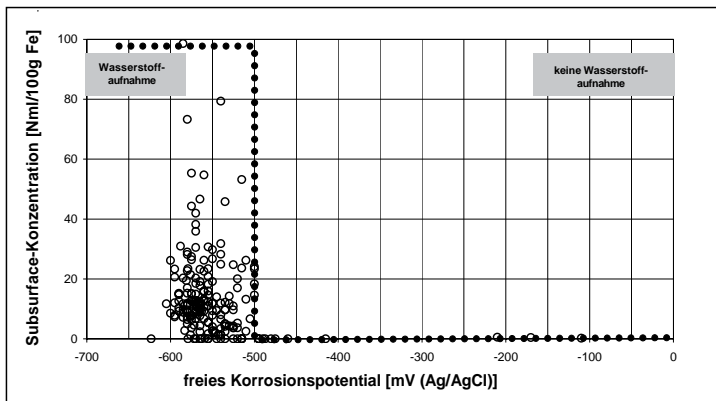


Bild 4.34: Wasserstoffaufnahme in Abhängigkeit des freien Korrosionspotentials (Stahl I und II, Schweißgüter und Wärmeeinflusszonen)

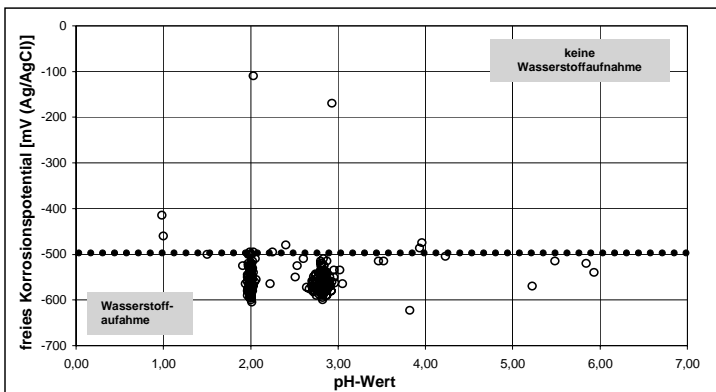


Bild 4.35: pH-Potential-Diagramm

Für den praktischen Einsatz der Werkstoffe im Sour Service bedeutet dieses Ergebnis, dass mit einer Wasserstoffaufnahme und anschließender, wasserstoffunterstützter Rissbildung dieser Stähle in jedem Fall gerechnet werden muss, wenn das freie Korrosionspotential ≤ -500 mV ist. Das Korrosionspotential eignet sich in dieser Weise also bedingt zur Überwachung aus supermartensitischen Stählen gefertigter Komponenten. Im pH-Potential-Diagramm (*Bild 4.35*) wird deutlich, dass die Mehrzahl der Permeationsexperimente bei pH-Werten von $\text{pH} \approx 2$ für die Formationswässer und $\text{pH} \approx 2,7$ für die NACE-Lösung durchgeführt wurden. Die Potentialgrenze von -500 mV wurde in diesem Diagramm ebenfalls eingetragen.

Aus den Diagrammen *Bild 4.29–4.31* wird deutlich, dass die Konzentration, mit der Wasserstoff aus den verschiedenen Formationswässern aufgenommen wurden, erheblich differieren. Als Anhaltswerte können die maximalen Subsurface-Konzentrationen dienen, die sich in vollständig mit Schwefelwasserstoff gesättigter Lösung bei einem pH-Wert von $\text{pH} = 2$ ergeben, reichen von 28 Nml/100 g Fe für FW I über 42 Nml/100 g Fe für FW III bis zu 52 Nml/100 g Fe für FW II.

Als Vergleich zum bisher untersuchten Werkstoff mit mittlerem Legierungsgehalt wurden in *Bild 4.36* die Subsurface-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Schwefelwasserstoffsättigung für den höherlegierten Stahl II nach Exposition in den drei zu untersuchenden Formationswässern dargestellt.

Wie zuvor wurde mittels HCl-Zugabe ein pH-Wert von $\text{pH} = 2$ in den Elektrolytlösungen eingestellt. Analog zur Untersuchung des Stahls I hängt die ermittelte Subsurface-Konzentration von der H_2S -Sättigung und von der chemischen Zusammensetzung des jeweiligen Formationswassers ab. Auch hier zeigt sich, dass der Werkstoff II nach Exposition im FW II mit 83 Nml/100 g Fe die höchste Subsurface-Konzentration enthält. Die aufgenommenen Wasserstoffkonzentrationen nach Exposition der Proben im Formationswasser I und III sind mit 65 und 67 Nml/100 g Fe ungefähr gleich groß. Wie für den Stahl I festgestellt, wurde keine Permeation beobachtet, wenn Schwefelwasserstoff in den Formationswässern fehlte. Wie auch für die NACE-Lösung gezeigt werden konnte, ist die Subsurface-Konzentration im Stahl II unter sonst gleichen Bedingungen höher als im Stahl I.

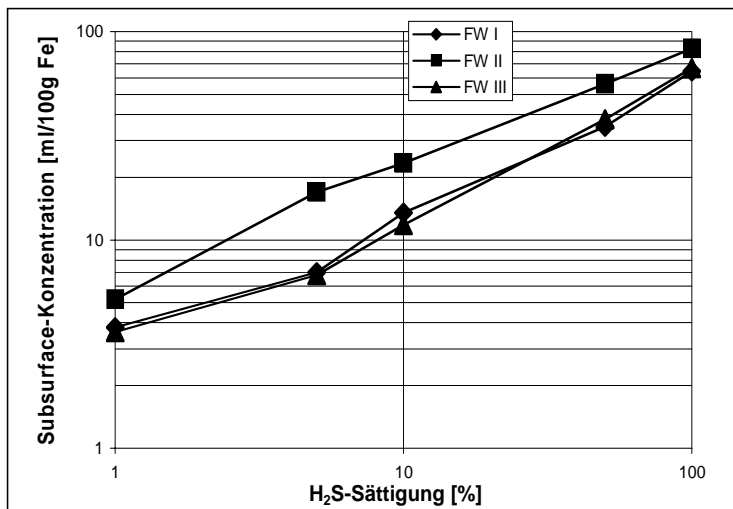


Bild 4.36: Unter Exposition in den drei Formationswässern ermittelte Subsurface-Konzentrationen des Stahls II für verschiedene H_2S -Sättigungen bei pH-Wert 2

Weitere Einzelmessungen ergaben, dass der pH-Wert in den Formationswässern kleiner als $\text{pH} = 3$ sein muss, damit Wasserstoffaufnahme festgestellt werden kann. Der Stahl II zeigt also erst bei geringeren pH-Werten eine messbare Wasserstoffkonzentration, als dieses für den Stahl I der Fall ist.

Für den Vergleich der aus den Formationswässern mit der aus der NACE-Lösung absorbierten Wasserstoffkonzentration wurden ergänzende Versuche durchgeführt, in denen nicht nur wie zuvor (Kap. 4.2) die H_2S -Sättigung, sondern zusätzlich auch der pH-Wert variiert wurde. Der pH-Wert wurde allerdings nicht mittels HCl-Zugaben, sondern durch die Änderung der $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ -Konzentration eingestellt, um auch bei sehr sauren Lösungen eine ausreichende Pufferkapazität zu erreichen. Analog zu den Darstellungen der Subsurface-Konzentration in Abhängigkeit von der H_2S -Sättigung und dem pH-Wert für die Formationswässer zeigt *Bild 4.37* die Ergebnisse für den Stahl I und *Bild 4.38* die Ergebnisse für den Stahl II.

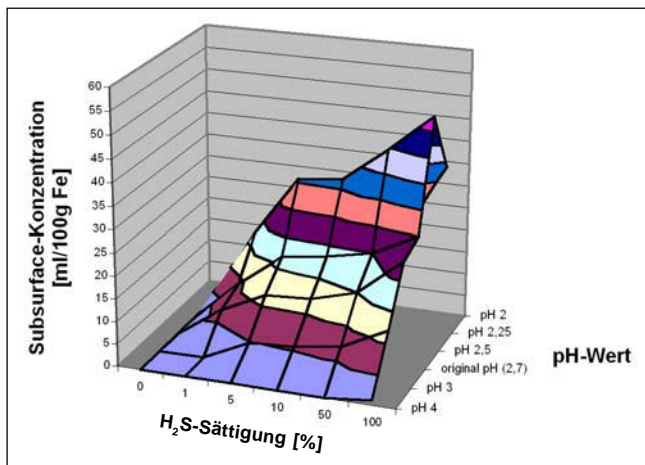


Bild 4.37: Stahl I – unter Exposition in der NACE-Lösung bestimmte Subsurface-Konzentration für verschiedene H_2S -Sättigungen und pH-Werte

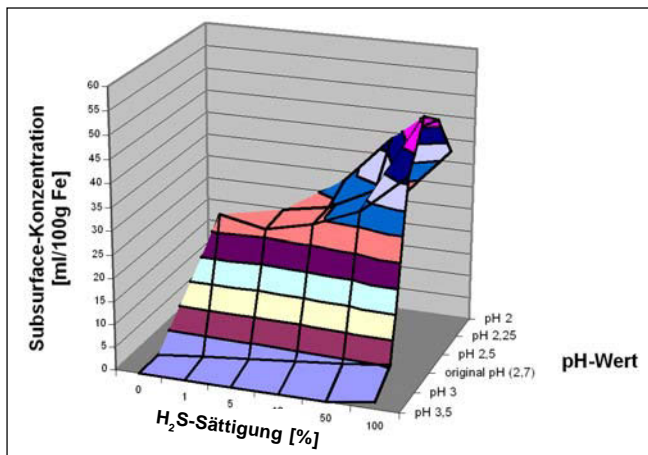


Bild 4.38: Stahl II – unter Exposition in der NACE-Lösung bestimmte Subsurface-Konzentration für verschiedene H_2S -Sättigungen und pH-Werte

Als originaler pH-Wert wurde der sich aus der Mischung der Bestandteile 50 g NaCl und 5 g $C_2H_4O_2$ in deionisiertem Wasser nach NACE TM 0177-96 ergebene pH-Wert von $pH = 2,7$ aufgetragen. Zum Vergleich der Ergebnisse für die Wasserstoffaufnahme in den Formationswässern wurden als größte pH-Werte für den Stahl I $pH = 4$ und für den Stahl II $pH = 3,5$ untersucht.

Die Subsurface-Konzentration steigt nicht wie aus den Ergebnissen für die Formationswässer erwartet monoton mit sinkenden pH-Werten an. Stattdessen besitzt die Subsurface-Konzentration für die Untersuchungen unter Exposition in der NACE-Lösung für beide Stähle ein Maximum bei $pH = 2,25$ für den Stahl I und $pH = 2,5$ für den Stahl II. Da in der Literatur bisher keine Untersuchungen beschrieben wurden, in denen derartig niedrige pH-Werte durch die Erhöhung der Essigsäurekonzentration eingestellt worden sind, gibt es daher keinen Hinweis auf die Ursache der Maximalwertbildung. In der Literatur wurde die Absenkung des pH-Wertes bevorzugt durch geringe Zugaben von Salz- oder Schwefelsäure erreicht. Die hier verwandten Lösungen beinhalteten dagegen ca. 15 % Essigsäure. Die Eisenauflösung und auch die Löslichkeit der Korrosionsprodukte im Elektrolyten sind wichtige Voraussetzungen für die Wasserstoffaufnahme. Es bleibt aber zu vermuten, dass sich das Löslichkeitsverhalten der Legierungselemente unterhalb des pH-Wertes von $pH = 2,5$ in Essigsäure verändert und dass dies die Ursache für die abnehmende Wasserstoffabsorption ist.

Dessen ungeachtet zeigt der Vergleich der Subsurface-Konzentrationen nach Exposition in den Formationswässern und in der NACE-Lösung, dass auch in der NACE-Lösung ein bestimmter pH-Wert unterschritten und Schwefelwasserstoff im Elektrolyten gelöst sein muss, um in den Werkstoffen eine Wasserstoffabsorption stattfinden zu lassen. In der NACE-Lösung führen bei gleichen pH-Werten wie in den Formationswässern aber schon kleine Schwefelwasserstoffsättigungen von 1 % zu wesentlich höheren Subsurface-Konzentrationen. Außerdem nehmen beide Werkstoffe im vollständig H_2S -gesättigten Elektrolyten schon bei höheren pH-Werten mit $pH = 4$ für Stahl I und $pH = 3,5$ für Stahl II Wasserstoff auf.

Weiterhin wird festgestellt, dass mit sinkendem pH-Wert der Anstieg der Subsurface-Konzentration zunächst steiler verläuft. So wird bis zu pH-Werten von $pH = 2,5$ vom Stahl I mehr Wasserstoff aus der NACE-Lösung als aus den Formationswässern aufgenommen. Die maximalen Subsurface-Konzentrationen jedoch, die mit 51 ml/100 g Fe wiederum im Stahl II höher als im Stahl I mit 48 ml/100 g Fe waren, wiesen allerdings geringere Werte als die unter Exposition in den Formationswässern festgestellten Maximalwerte auf. Die gepufferte NACE-Lösung ermöglicht also nur für pH-Werte $pH \geq 2,5$ ein worst-case-assessment der Wasserstoffaufnahme. Bei sehr niedrigen pH-Werten von $pH \leq 2,5$, wie sie beispielsweise in Spalten und Rissen durchaus auftreten können (Kap. 2.3.2), lieferte ein mittels HCl im pH-Wert abgesenkter Elektrolyt die für ein worst-case-assessment relevanten Daten.

Als Ursache für die höhere Wasserstoffaufnahme aus der NACE-Lösung bei höheren pH-Werten kann die unterschiedliche Art der Wasserstoffbereitstellung in Probenoberflächennähe angesehen werden. Demnach würde in den drei Formationswässern die Nachlieferung absorbierten Wasserstoffs durch Diffusionsprozesse innerhalb der Elektrolytlösungen erfolgen. Die NACE-Lösung könnte im Werkstoff absorbierten Wasserstoff durch Dissoziation der Essigsäure direkt in Oberflächennähe ersetzen. Damit wäre hier ein konstanteres Wasserstoffangebot vorhanden, was letztlich zu höheren Wasserstoffkonzentration in den Proben führte. Die Essigsäure der NACE-Lösung wirkt somit bezüglich des oberflächennahen pH-Wertes als stärkere Pufferlösung als die nur mit Kohlensäure und mit Natriumhydrogencarbonat oberflächennah gepufferten Formationswässer. Da der Diffusionskoeffizient nicht von der verwendeten Elektrolytlösung abhängt, könnten also mithilfe der NACE-Lösung „worst-case-assessment“-Untersuchungen bezüglich der Subsurface-Konzentration durchgeführt werden.

Weiterführend ist anzumerken, dass *Amaya* und *Ueda* [69] in einer Untersuchung zum Widerstand eines höherlegierten, supermartensitischen Stahls gegen Spannungsrissskorrosion in schwefelsaurer Umgebung ebenfalls eine Abhängigkeit des Auftretens von Spannungsrissskorrosion zur Konzentration einer Puffersubstanz festgestellt haben. Hierin zeigte der untersuchte Stahl bei gleichen pH-Werten in der höher gepufferten Prüflösung allgemeinen Korrosionsangriff und Lochfraßkorrosion, in der weniger stark gepufferten Lösung hingegen nicht. Daraus sollte allerdings nicht geschlossen werden, die Puffersubstanz beliebig zu minimieren oder zu eliminieren. *Crolet* und *Leyer* [153] beschrieben über die Betrachtung der Gleichgewichtsbedingung der Dissoziation in mit Azetat gepufferten, schwefelsauren Elektrolyten und experimentellen Untersuchungen mit erhöhten pH-Werten sehr detailliert, dass bei pH-Werten über $\text{pH} = 4,6$ keine Pufferwirkung mehr besteht und sich der pH-Wert während der Versuchsdauer ändert. Die Verwendung von Essigsäure als Puffer, um während der Untersuchung konstanten Bedingungen und ein konstantes Wasserstoffangebot zu ermöglichen, ist also nach wie vor sinnvoll.

4.4.4 Wasserstoffaufnahme im Spalt

Es wurden Permeationsexperimente durchgeführt, bei denen die Wasserstoffaufnahme des Stahls I unter Beladungsbedingungen in einem Spalt festgestellt worden ist. Diese Spaltbedingungen wurden von *Hoffmeister* [154] für ein worst-case-assessment bei vollständigem Verlust der Passivität ermittelt. Unter dieser Voraussetzung ergab sich ein pH-Wert von $\text{pH} = 1,3$, bei einer Stromdichte von $0,027 \text{ mA}/11,77 \text{ mm}^2$ in einer entlüfteten 20 %-igen NaCl-Lösung [154]. Das Absenken des pH-Wertes mittels HCl beeinflusste die Chloridionenkonzentration auch bei dieser Untersuchung nur unwesentlich. Vergleichend wurde zusätzlich das Permeationsverhalten des Stahls I in einer 0,5 %-igen Natriumchloridlösung unter ansonsten gleichen Beladungsbedingungen untersucht. In *Bild 4.39* sind je zwei für diese beiden Beladungsbedingungen aufgenommene Permeationsstromdichtekurven über der Zeit dargestellt.

Der nahezu gleiche Verlauf der Kurven bei gleichen Bedingungen bestätigt zunächst wieder die relativ gute Reproduzierbarkeit der durchgeführten Permeationsmessungen. Der in den beiden Messungen in der 0,5 %-igen NaCl-Lösung festgestellte Diffusionskoeffizient war mit $D_{0,5\%} = 2,20 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$ geringfügig größer als der zuvor mit $D_{\text{Stahl I}} = 1,64 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$

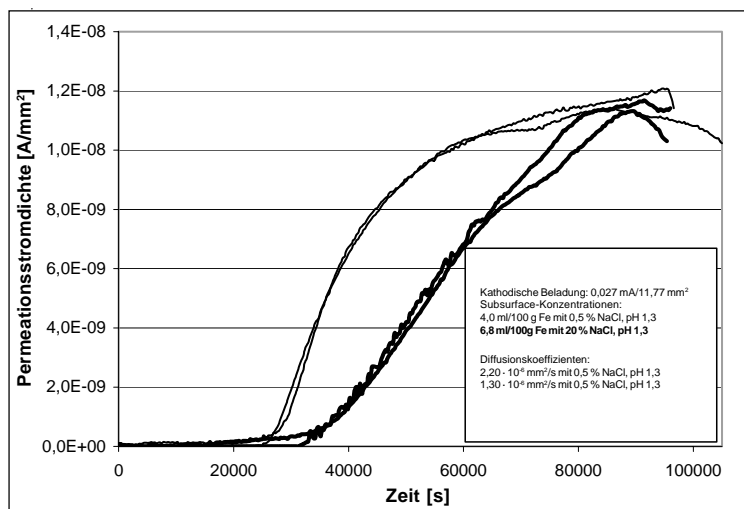


Bild 4.39: Permeationsstromdichte bei Spaltbedingungen am Stahl I

bestimmte Mittelwert. Der für die 20 %-ige NaCl-Lösung festgestellte Diffusionskoeffizient lag mit $D_{20\%} = 1,30 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$ lag etwas unterhalb des Mittelwertes. Die für beide Bedingungen bestimmten Diffusionskoeffizienten liegen aber durchaus innerhalb der Streuung bei unterschiedlichen Elektrolytlösungen (*Bild 4.27*). Dass hier bei kathodischer Beladung verschiedene Diffusionskoeffizienten ermittelt wurden, zeigt noch einmal deutlich, dass der in den Permeationsexperimenten bestimmbare, effektive Diffusionskoeffizient zwar erwartungsgemäß hauptsächlich vom Werkstoff abhängt aber auch durch die Korrosionsschicht beeinflusst wird.

Die Subsurface-Konzentration betrug unter den Spaltbedingungen $HD_{SS} = 6,8 \text{ ml}/100 \text{ g Fe}$. Aus der Formel (5) kann nun bei bekannter Wasserstoffionenkonzentration im Elektrolyten $(HD_{H^+})_0$ die Wasserstoffionenkonzentration an der Oberfläche $(HD_{H^+})_{ad}$ berechnet werden:

$$i_H = F \cdot D_{H^+} \frac{(HD_{H^+})_{ad} - (HD_{H^+})_0}{\delta} \quad (24)$$

Bei einer Stromdichte $i_H = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ A}/\text{mm}^2$ und einem angenommenen Diffusionskoeffizienten $D_{H^+} \approx 0,01 \text{ mm}^2/\text{s}$ ergibt sich:

$$(HD_{H^+})_{ad} = 2,3 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol}}{\text{mm}^4} \cdot \delta [\text{mm}] + 5,0 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{mm}^3} \quad (25)$$

Für die Grenzschichtdicke kann in den Permeationsexperimenten aufgrund der nahezu ungehinderten Eigenkonvektion im Elektrolyten $\delta < 0,1 \text{ mm} - 0,3 \text{ mm}$ angenommen werden [54]. Bei so geringen Grenzschichtdicken wird der erste Term vernachlässigbar klein ($< 2\%$), so dass zunächst die Wasserstoffkonzentration an der Oberfläche gleich der im Elektrolyten gesehen werden kann. Aus dem Verhältnis der Subsurface-Konzentration und der Oberflächenkonzentration kann eine Art „Wirkungsgrad“ (β) der Wasserstoffaufnahme dieses Werkstoffs angegeben werden:

$$\beta = \frac{HD_{SS}}{(HD_{H^+})_{ad}} = \frac{2,4 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{mm}^3}}{5,0 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{mm}^3}} = 47\% \quad (26)$$

Unter realen Spaltbedingungen kann nicht mehr von ungehinderter Konvektion ausgegangen werden, d. h. die Grenzschichtdicke kann wesentlich größer werden. In diesem Falle wäre der erste Term in Gleichung (24) mit zu berücksichtigen, wodurch sich ein höheres Wasserstoffangebot an der Oberfläche ergäbe. Der angegebene Wirkungsgrad β dient dementsprechend der Betrachtung einer „worst-case“-Bedingung und stellt die maximal unter Spaltbedingungen zu erwartende Wasserstoffaufnahme in Abhängigkeit vom Wasserstoffangebot dar.

4.4.5 Variation der Chloridionenkonzentration

Der Einfluss der Chloridionenkonzentration auf die Subsurface-Konzentration wurde bei gleichbleibendem pH-Wert und gleicher Schwefelwasserstoff-Sättigung gezielt untersucht. Die Resultate sind in *Bild 4.40* dargestellt.

Zur Ermittlung dieser Werte wurde der NaCl-Anteil der Geoformationswässer FW I – III variiert. Die übrigen Bestandteile blieben mengenmäßig unverändert. Der pH-Wert wurde mittels HCl immer auf $\text{pH} = 2$ eingestellt. Die geringe Zunahme der Cl^- -Konzentration ist wie zuvor beschrieben (s. Kap. 4.3) vernachlässigbar klein. Die Schwefelwasserstoffsättigung betrug konstant

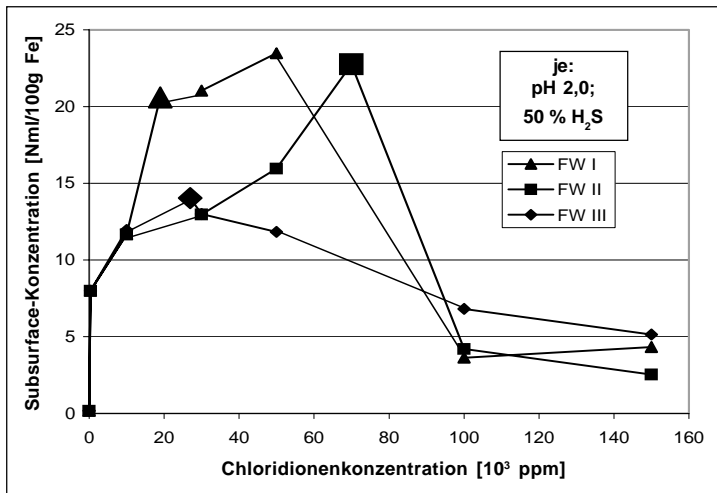


Bild 4.40: Subsurface-Konzentration in Abhängigkeit der Chloridionenkonzentration (Stahl I)

50 %. Der erste Messwert bei 350 ppm Cl⁻-Konzentration ist ohne Salzzugabe bei der Erhöhung der Acidität durch Salzsäure aufgenommen worden. Die durch größere Symbole hervorgehobenen Messwerte stellen die Subsurface-Konzentrationen dar, wie sie sich für diejenigen Chloridionenkonzentrationen ergeben, welche nach der Mischung der Salzbestandteile aus der Analyse der gefundenen natürlichen Formationswässer besteht.

Die Ergebnisse zeigen zunächst, dass allgemein die Anwesenheit von Chloridionen bei gleichzeitigem Vorhandensein von Schwefelwasserstoff und einem entsprechend niedrigem pH-Wert einen „go-or-no-go“-Effekt auf die Wasserstoffpermeation dieses Werkstoffes besitzt. Geringste Mengen führen bereits zu messbaren Wasserstoffkonzentrationen. Die Subsurface-Konzentration besitzt bei allen drei getesteten Formationswässern ein Maximum, welches sich bei ca. 3 % Cl⁻-Ionenkonzentration für FW III, bei ca. 5 % für FW I und bei ca. 7 % für FW II einstellt. Für die Formationswässer II und III ergibt sich das Maximum der Wasserstoffkonzentration bei deren natürlichen Zusammensetzungen. Mit anderen Worten, bei diesen Formationswässern führt die natürliche Menge der Salzbestandteile zur höchsten Subsurface-Konzentration. Nach Durchschreiten der Maxima fallen die Subsurface-Konzentrationen mit weiter zunehmender Cl⁻-Konzentration wieder ab. Die Lage und Höhe des jeweiligen Maximums hängt also nicht nur von der Chloridionenkonzentration ab.

Es ist anzunehmen, dass die Maximalwerte zum Beispiel auch von den beteiligten Kationen und der Natriumhydrogencarbonat-Konzentration abhängen. Zur NaHCO₃-Konzentration konnte hier allerdings keine direkte Korrelation festgestellt werden. In *Tabelle 4.3* wurden die entsprechend Konzentrationen dargestellt.

Tabelle 4.3: Gegenüberstellung der NaHCO₃- und Cl⁻ Konzentrationen bei den maximalen Subsurface-Konzentrationen

	NaHCO ₃ -Konzentration [%]	Maximum HD _{SS} bei Cl ⁻ [%]
FW I	0,1446	5
FW II	0,0453	7
FW III	0,021	3

Die NaHCO_3 -Konzentration wird vom Formationswasser I bis zum Formationswasser III kleiner. Die Chloridionkonzentrationen, bei denen die Maxima der Subsurface-Konzentrationen vorliegen, sind dagegen im FW II am Größten.

Das Phänomen der Maximalwertbildung an sich lässt sich eventuell durch die Betrachtung der Eisenauflösung in Salzsäure erklären. Die anodischen Teilstrom-Spannungskurven besitzen dort ab einer HCl -Konzentration von $0,1 \text{ mol/kg} \approx 3500 \text{ ppm Cl}^-$ eine geringere Steigung als bei kleineren Konzentrationen. Bis zu dieser Salzsäurekonzentration steigt die Geschwindigkeit der Eisenauflösung also an, danach verlangsamt sie sich. Nach *Lorenz et al.* [155] kann die Verringerung der Eisenauflösungsgeschwindigkeit über die Änderung der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionspartner erklärt werden. Da das Wasserstoffangebot im Elektrolyten, gegeben durch den pH-Wert und die H_2S -Sättigung, als konstant angesehen werden kann, verlangsamt sich also die Eisenauflösung. Der Wasserstoffadsorption in schwefelwasserstoffsaurer Lösung geht die Wasserstoffadsorption unter Bildung von FeS voraus, wofür die anodische Eisenauflösung bestimmender Faktor ist. Die Verringerung der Eisenauflösungsgeschwindigkeit kann also hier das Absinken der Subsurface-Konzentration bewirken.

4.4.6 Einfluss verschiedener Kationen auf die Wasserstoffkonzentration

Der zuvor beschriebenen Beobachtung, dass auch die Kationen anscheinend einen Einfluss auf die Permeation und letztlich auf die Subsurface-Konzentration besitzen könnten, wurde in folgender Versuchsreihe nachgegangen. Da in einer Literaturrecherche überhaupt keine Informationen zum Einfluss von Kationen auf das Korrosionsverhalten von rostfreien Stählen gefunden werden konnten [156], wurden im Rahmen dieser Arbeit zumindest zwei Kationen mit unterschiedlichen Wertigkeiten untersucht.

Dazu wurden vier Permeationsexperimente mit Proben des Stahls I durchgeführt. Als Prüfelektrolyte kamen Lösungen aus Chlorsalzen und Wasser zum Einsatz. Der Chloridgehalt betrug $50 \cdot 10^3 \text{ ppm}$. Dieser Wert wurde erreicht, indem für jeweils zwei Experimente verschiedene Mengen Natriumchlorid bzw. Calciumdichlorid in je einem Liter destillierten Wasser gelöst wurden. Die Absenkung des pH-Werts auf $\text{pH} = 2$ erfolgte wie zuvor mittels Salzsäure, deren geringer Anteil die Gesamtchloridionkonzentration nicht signifikant änderte (s. o.). Die Natriumchloridlösungen und diejenigen mit Calciumdichlorid wurden außerdem mit zwei verschiedenen

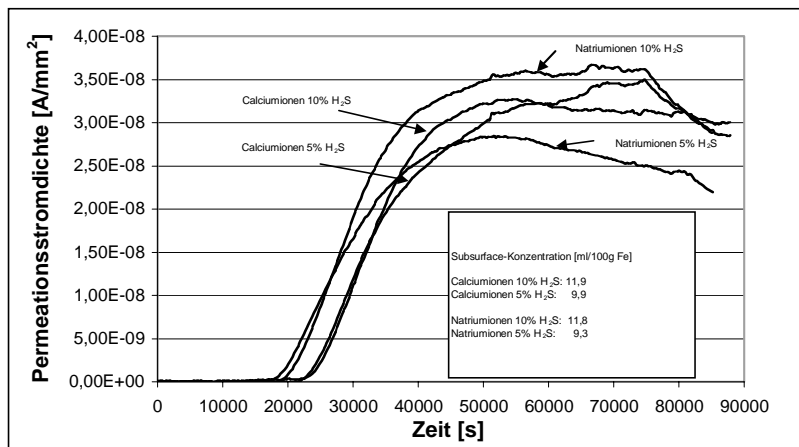


Bild 4.41: Einfluss verschiedener Kationen auf die Permeation ($50 \cdot 10^3 \text{ ppm Cl}^-$, $\text{pH} = 2$)

Schwefelwasserstoff-Kohlendioxid-Gasgemischen von 5 % und 10 % H_2S gespült, so dass angenommen werden konnte, dass die aufgenommenen Permeationsstromdichtekurven nur von den einwertigen Natriumkationen oder den zweiwertigen Calciumkationen abhingen. In *Bild 4.41* sind die Permeationsstromdichtekurven für diese Untersuchungen über der Zeit dargestellt.

Auch wenn hier nur für jeweils eine Bedingung eine Permeationskurve aufgenommen wurde, kann aufgrund der in allen übrigen Untersuchungen festgestellten, generell guten Reproduzierbarkeit der Aufnahme dieser Stromdichtekurven eine Aussage zum Einfluss verschiedener Kationen getroffen werden. Wie zu erwarten, führten höhere Schwefelwasserstoffsättigungen zu höheren maximalen Permeationsstromdichten und höheren Subsurface-Konzentrationen. Obwohl beide Subsurface-Konzentrationen, die in den Untersuchungen unter Verwendung der Natriumchloridlösung bestimmt wurden, geringfügig kleiner sind als diejenigen Subsurface-Konzentrationen aus den Experimenten mithilfe der Calciumdichloridlösung, so lassen diese geringen Unterschiede vermutlich nicht auf einen signifikanten Einfluss der verwandten Kationen schließen.

Dennoch zeigte sich deutlich, dass der Anstieg der Permeationsstromdichte für die zwei verschiedenen Schwefelwasserstoffsättigungen in den Untersuchungen für die Calciumdichloridlösung später beginnt, als unter Exposition in der Natriumchloridlösung. Begründet werden könnte dieses Verhalten dadurch, dass davon ausgegangen wird, dass die Löslichkeit der Korrosionsprodukte und insbesondere des Eisens der Formen Fe^{2+} bzw. Fe^{3+} in Natriumchloridlösung höher ist. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurden Korrosionsuntersuchungen an einem unlegierten Qualitätsstahl St 12 durchgeführt. Je eine Probe dieses Stahls wurde für 190 h einer wässrigen Lösung mit Natriumchloridkonzentrationen von 0,2 M, 0,5 M, 1 M, 2 M und 4 M NaCl ausgesetzt. Die Korrosionsuntersuchungen in den wässrigen Lösungen mit Calciumdichloridkonzentrationen von 0,1 M, 0,25 M, 0,5 M, 1 M und 2 M CaCl_2 erfolgte in der selben Zeit. Diese Zusammensetzungen ergeben Chloridionenkonzentrationen von $7,09 \cdot 10^3$ ppm, $17,73 \cdot 10^3$ ppm, $35,45 \cdot 10^3$ ppm, $70,91 \cdot 10^3$ ppm und $141,81 \cdot 10^3$ ppm. Die Massen der Proben wurden vor und nach der Untersuchung mittels einer Analysenwaage bestimmt, so dass in *Bild 4.42* der prozentuale Masseverlust über der Chloridionenkonzentration dargestellt werden konnte.

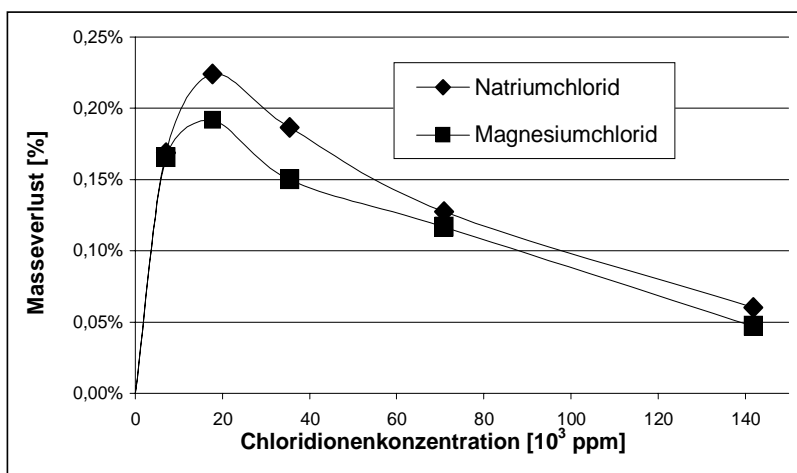


Bild 4.42: Korrosiver Abtrag an St 12 in Abhängigkeit von der Chloridionenkonzentration für verschiedene Chlorsalze

Wie für die Wasserstoffaufnahme festgestellt, wurde auch für den Masseverlust ein Maximum in Abhängigkeit der Chloridionenkonzentration festgestellt. Das Maximum tritt für beide Lösungen bei $20 \cdot 10^3$ ppm Cl^- auf. Diese Maximalwertbildung liefert einen weiteren Hinweis, dass die Eisenauflösung in chloridhaltigen Medien tatsächlich ein bestimmender Faktor für die Wasserstoffaufnahme ist.

Außerdem zeigt *Bild 4.42*, dass der Masseverlust bei gleichen Cl^- -Konzentrationen in Natriumchloridlösungen stets größer als in Calciumdichloridlösungen ist. Eine Erklärung würde die Betrachtung der chemischen Aktivitäten der beteiligten Ionen liefern. Anzunehmen wäre, dass Calciumdichlorid weniger dissoziiert vorliegt als Natriumchlorid, was durch die höhere Ionisierungsenergie [145], die zur Bildung von Ca^{2+} aus Ca nötig ist, gegenüber der Ionisierungsenergie [145] von Natrium zu begründen wäre. Diese Vermutung konnte in einer ersten, stichprobenartigen Untersuchung [157] mittels Leitfähigkeitsmessungen von verschiedenen konzentrierten Natriumchlorid- und Calciumdichloridlösungen bestätigt werden. Die Leitfähigkeit der Lösung steigt schon ab relativ geringen Konzentrationen nicht mehr linear zur Konzentration an. Dieses Verhalten lässt auf die nicht mehr vollständige Dissoziation der beteiligten Ionen schließen. Die Differenz zwischen linearer Abhängigkeit bei vollständiger Dissoziation und dem ermittelten Verlauf war zudem in der Calciumdichloridlösung größer als in der Natriumchloridlösung. Daraus folgt, dass zumindest zu Beginn der Permeationsmessung ein Teil des Chlors nicht als aktives Chloridion vorläge, sondern als CaCl^+ . Da aber die Chloridionenkonzentration maßgeblich die für den Beginn der Wasserstoffaufnahme nötige Aktivierung der Permeationsprobenoberfläche bestimmt, verursachte eine geringere Konzentration die festgestellte, verzögerte Permeation.

Die Untersuchungsreihe zum Einfluss der Kationen auf die aufgenommene Wasserstoffkonzentration zeigte allenfalls einen marginalen Unterschied der Subsurface-Konzentrationen in Abhängigkeit der beteiligten Kationen. Da der Verlauf der Permeationsstromdichtekurven aber von den Kationen beeinflusst wird und auch die weiteren Untersuchungen einen Einfluss der Kationen zeigten, sollten die geringfügigen Unterschiede der Subsurface-Konzentrationen eine systematische Abhängigkeit darstellen. Durch die willkürliche Auswahl der Konzentrationen von Natrium- und Calciumdichlorid könnte hier ein eindeutiger Nachweis der Abhängigkeit der Subsurface-Konzentration von den beteiligten Kationen verschleiert worden sein. Insgesamt deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die Unterschiede der Subsurface-Konzentrationen zwischen den Geoformationswässern (Kap. 4.4.3) von den hohen Anteilen verschiedenster Kationen beeinflusst wurden.

Durch die Untersuchung, dass verschiedene Kationen Auswirkungen auf das Permeationsverhalten besitzen, wird die Notwendigkeit, reale Elektrolytlösungen zur Bestimmung realistischer Wasserstofftransportdaten zu verwenden, nochmals betont.

4.5 Abhängigkeit des Diffusionsverhaltens und der Wasserstoffkonzentration vom Wärmebehandlungszustand

4.5.1 Wärmebehandelte Grundwerkstoffproben

Alle zu untersuchenden Proben der Stähle I und II wurden zunächst 0,5 h bei 1 000 °C gegläht und anschließend in Wasser abgeschreckt. Anhand jeweils eines aus acht Proben bestehenden Satzes konnte das Permeationsverhalten der beiden Stähle im abgeschreckten Zustand untersucht werden. Angelassene Proben wurden erstellt, indem von jedem Stahl ein Probensatz 0,5 h bei einer Temperatur zwischen 300 und 700 °C gegläht wurde, wonach eine Abkühlung an Luft folgte. Die Anlasstemperatur wurde in 50 bzw. 100 °C-Schritten variiert.

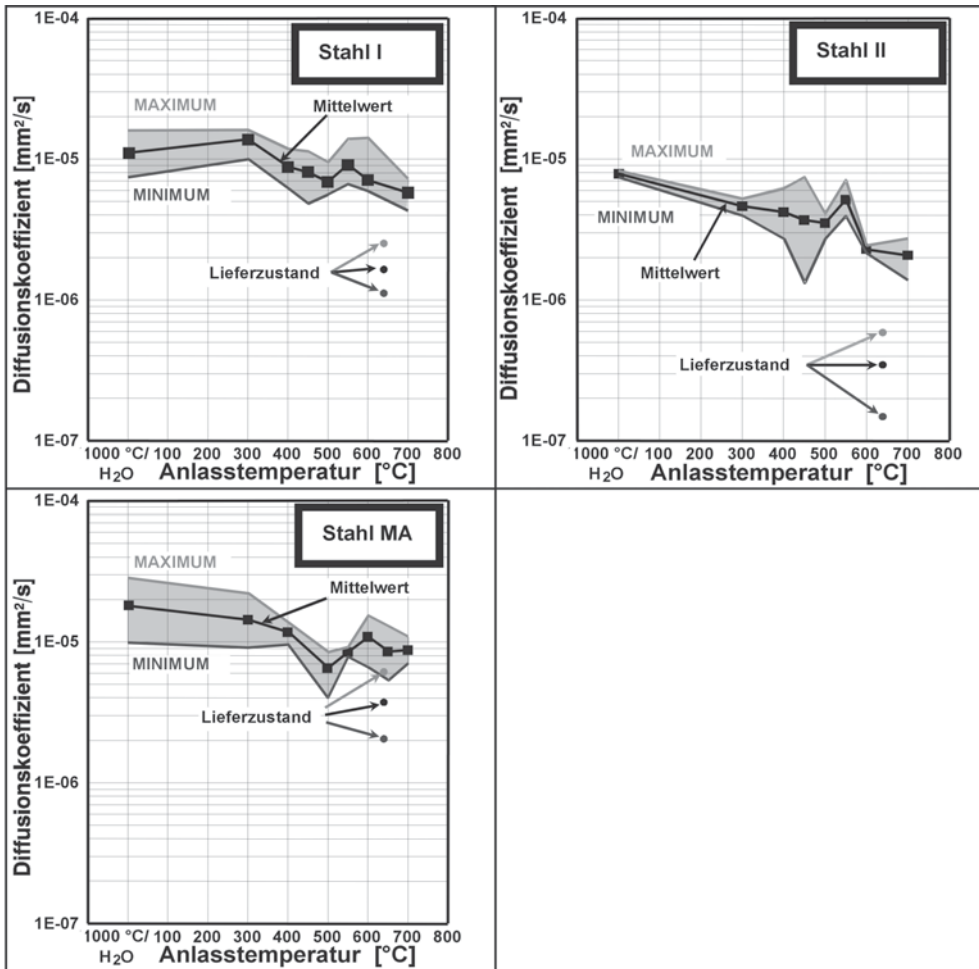


Bild 4.43: Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten der Stähle I und II vom Wärmebehandlungszustand ermittelt in NACE-Lösung (pH 2,7) bei verschiedenen H_2S -Sättigungen

Alle Permeationsexperimente wurden im NACE-Standardelektrolyten und mit verschiedenen Schwefelwasserstoffsättigungen durchgeführt. In *Bild 4.43* sind die durchschnittlichen Diffusionskoeffizienten der Stähle I, II und MA [15] über der Anlasstemperatur dargestellt. Die Proben des Stahls MA wurden allerdings über 2 h angelassen [15].

Wie bereits zuvor für die unbeeinflussten Grundwerkstoffe festgestellt, sind die durchschnittlichen Diffusionskoeffizienten des Stahls II kleiner als die durchschnittlichen Diffusionskoeffizienten des Stahls I. Die Kurven für die Maximal- und Minimalwerte beschreiben den schon festgestellten Einfluss verschieden hoher Schwefelwasserstoffsättigungen für gleiche Wärmebehandlungszustände. Innerhalb dieser Streubreite wird jedoch, insbesondere durch die Mittelwerte, die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Wärmebehandlungszustand deutlich.

Der Kurvenverlauf des durchschnittlichen Diffusionskoeffizienten des Stahls I in Abhängigkeit von der Anlasstemperatur gleicht dem des Stahls MA. Im Gegensatz zu den Diffusionskoeffizienten im Lieferzustand, liegen auch die Absolutwerte auf einem beinahe identischen Niveau. Der einzige

Unterschied kann in der Position des lokalen Maximums bei Anlassstemperaturen über 500 °C gefunden werden. Für Stahl I wurde dieses lokale Maximum bei einer Anlassstemperatur von 550 °C ermittelt, für Stahl MA bei einer Temperatur von 600 °C.

Die Wärmebehandlung zur Erzielung des abgeschreckten Zustandes egalisierte die unterschiedliche Gefügestruktur der Lieferzustände, was sich in den gleichen Diffusionskoeffizienten für beide Werkstoffe mit annähernd gleicher Legierungszusammensetzung (Stahl I und MA) äußerte. Obwohl die Haltezeiten mit den entsprechenden Anlassstemperaturen beim Stahl I mit nur 0,5 h kürzer als die Haltezeiten beim Stahl MA mit 2 h waren, wirkte sich die Wärmebehandlung bis zur Anlassstemperatur von 550 °C gleich auf die Diffusionskoeffizienten aus. Die Vergleichbarkeit der Gefügeveränderungen, die durch die unterschiedlichen Anlassedauern hervorgerufen werden, ist dennoch gegeben, wenn sich der Hollomon-Jaffe-Parameter:

$$P = T (\log t + c) \quad (27)$$

mit: T – absolute Temperatur [K], t – Anlassedauer [s], c – werkstoffabhängige Konstante

zu ähnlichen Werten ergibt [158]. Unter der aufgrund der annähernd gleichen chemischen Zusammensetzung berechtigten Annahme, die werkstoffabhängige Konstante der Stähle I und MA sei gleich, wäre der Hollomon-Jaffe-Parameter aufgrund der kürzeren Wärmebehandlung des Stahls I um ca. 15 % kleiner als der Wert für die Temperaturführung des Stahls MA. Dieser Unterschied ist zwar nicht vernachlässigbar klein, das Verhalten des Diffusionskoeffizienten über der Anlassstemperatur zeigt dennoch, dass offenbar auch während der kürzeren Anlassedauer für die Diffusion entscheidenden Gefügeveränderungen eingetreten sind.

Der stärkere Abfall des Diffusionskoeffizienten beim Stahl I jenseits einer Anlassstemperatur von 550 °C könnte auf den etwas höheren Nickel- und Molybdängehalt dieses Werkstoffs zurückgeführt werden, da beide Legierungselemente die Bildungstemperatur von Anlass-austenit herabsetzen können. Anhand der Werte für die Lieferzustände, die zur Übersicht für eine übliche Anlassstemperatur von 640 °C in die Diagramme eingetragen wurden, wird in diesem Zusammenhang deutlich, dass die Wärmebehandlung, die von den jeweiligen Stahlherstellern durchgeführt wurde, die Gefügestruktur so veränderte, dass das Diffusionsvermögen gegenüber den hier gewählten Anlasedvorgängen stark herabgesetzt ist. Traps wie zum Beispiel der erwähnte Austenitgehalt wurden also durch die herstellerseitige Wärmebehandlung erzeugt.

Eine vergleichbare Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Wärmebehandlungszustand wird auch von *Sakamoto* und *Hanada* [8], [159] an einem martensitischen Stahl AISI 403 der Zusammensetzung 0,12 % C, 11,86 % Cr, 0,31 % Ni, 0,6 % Mn, 0,36 % Si, 0,028 % P, 0,012 % S, Rest Fe sowie von *Sakamoto* und *Matsumoto* [160] an einem ferritischen Chromstahl AISI 430 nominaler chemischer Zusammensetzung beschrieben. Auch in diesen Untersuchungen wurde bei einer Anlassbehandlung mit 500 °C ein Minimalwert des Diffusionskoeffizienten festgestellt. In *Bild 4.44* wurden die entsprechenden Daten dargestellt [8], [159], [160].

Der markanteste Unterschied im Diffusionsverhalten des von *Sakamoto* und *Hanada* [8], [159] untersuchten Stahls AISI 403 zu den supermartensitischen Werkstoffen Stahl I, II und MA besteht darin, dass der Diffusionskoeffizient der Stähle I, II und MA bei Anlassstemperaturen von 550 °C bzw. 600 °C nur ein relatives Maximum erreicht. Außerdem erreicht der Diffusionskoeffizient beim Stahl AISI 403 bei 300 °C ein Maximum, das von *Sakamoto* und *Hanada* [8], [159] darauf zurückgeführt wird, dass das Auflösen von Gefügeeigenspannungen den Diffusionskoeffizienten gegenüber dem abgeschreckten Gefüge erhöht. Dieser Effekt kann bei den supermartensitischen Stählen allenfalls geringfügig beim Stahl I festgestellt werden. Der hohe Diffusionskoeffizient im abgeschreckten Gefüge muss auf das Fehlen von Wasserstofffallen im

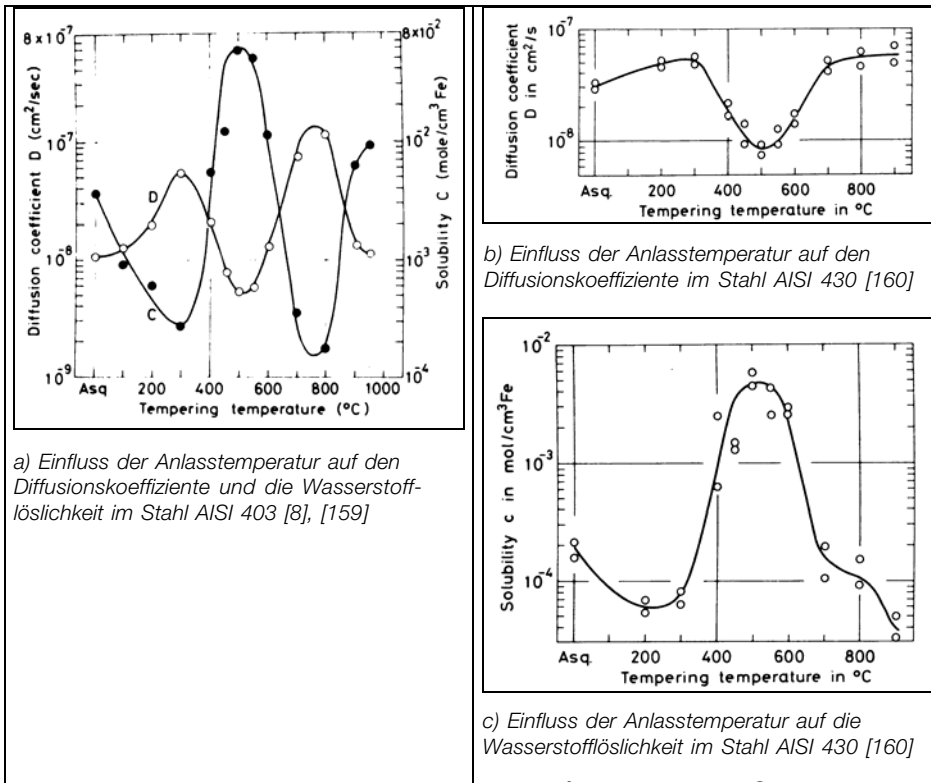


Bild 4.44: Daten für das Wasserstofftransportverhalten der Stähle AISI 403 und AISI 430 in Abhängigkeit vom Wärmebehandlungszustand

abgeschreckten Zustand zurückgeführt werden, da insbesondere Kohlenstoff in vollständiger Lösung vorliegt. Außerdem dürfte aufgrund des geringen Kohlenstoffgehaltes die Gefügeeigenspannung im abgeschreckten Zustand geringer als im Stahl 403 sein.

Die Erklärung der Minimalwertbildung des Diffusionskoeffizienten bei einer Anlasstemperatur von 500 °C [8], [15], [159], [160], dass mit zunehmender Temperatur die Ausscheidung von Chromkarbiden zunimmt und diffusionsbehindernde Fehlstellen entstehen, erscheint nachvollziehbar, ließ sich aber metallografisch nicht nachweisen. Gleiches gilt für die Erklärung, dass bei Anlass-temperaturen über 500 °C durch ein verstärktes Karbidwachstum die Anzahl der inneren Oberflächen und damit der möglichen Traps verkleinert wird.

Die Darstellung der Karbidausscheidungen erfolgte exemplarisch durch Transmissionselektronenspektroskopie (TEM-Aufnahmen). Das Bild 4.45 zeigt das Gefüge nach der Wärmebehandlung bei 450 °C auf der linken Bildseite und nach der Wärmebehandlung bei 550 °C auf der anderen Bildseite. Die globularen Karbidausscheidungen (Pfeile) sind in diesen Aufnahmen deutlich vom Gefüge zu unterscheiden.

Die Unterschiede in Größe und Anzahl der interkristallinen, globularen Karbidausscheidungen sind augenscheinlich. Hierzu ist zu beachten, dass die Aufnahme des Gefüges, welches bei 550 °C angelassen wurde, bei einer mehr als dreifach geringeren Vergrößerung erstellt wurde. Diese TEM-Aufnahmen zeigen also, dass die Karbide, die bei 550 °C entstehen, auf ihrer gesamten Oberfläche, die eine Phasengrenze darstellt, Wasserstoff trappen können. Die TEM-Aufnah-

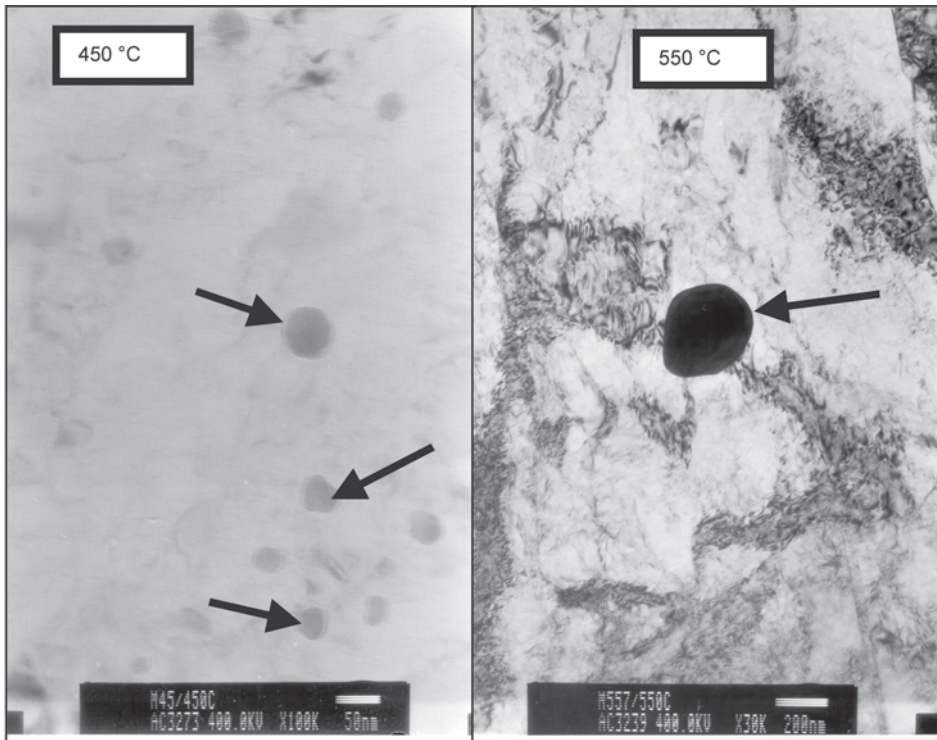


Bild 4.45: Interkristalline, globulare Karbidausscheidungen [161]

men bestätigen also, dass bei 550 °C Karbide entstehen, die die Wasserstoffdiffusion beeinträchtigen. Die große Ausscheidung auf der linken Bildseite wurde als M_6C -Karbid identifiziert. Aufgrund der geringen Größe der Karbide im bei 450 °C angelassenen Gefüge gelang eine eindeutige Klassifizierung der Ausscheidungen nicht. Die Auswertung deutete darauf, dass die Karbide als M_7C_3 oder M_6C vorlagen [161]. Sollten sich die Karbidausscheidungen abhängig von der Anlasstemperatur von M_7C_3 zu M_6C umwandeln, wäre dieses sicherlich ein weiterer Effekt, durch welchen das Diffusionsvermögen beeinflusst würde.

Aufgrund der geringen Größe der Karbidausscheidungen waren diese auch lichtmikroskopisch insbesondere für die mit den geringeren Temperaturen angelassenen Gefüge nicht quantifizierbar darzustellen. Temperaturabhängige Gefügeveränderungen können aber zum Beispiel durch die Bestimmung der Härte in den einzelnen Gefügen aufgezeigt werden. Dazu zeigt *Bild 4.46* die Mikrohärtigkeit der wärmebehandelten Proben des Stahls I über der Anlasstemperatur.

Die Härte zeigt über der Anlasstemperatur einen ähnlichen Verlauf wie der Diffusionskoeffizient. Der zwischen dem abgeschreckten Zustand und dem 300 °C angelassenen Zustand zunächst auftretende Härteverlust, deutet auf die Bildung von Karbiden hin, so dass Kohlenstoff nicht mehr vollständig im Gitter gelöst vorliegt. Die mit steigender Anlasstemperatur bis zu einem lokalen Minimum bei 500 °C geringfügig abnehmende Härte spricht für eine leichte Erhöhung der Anzahl der Karbide. Das lokale Maximum bei 550 °C müsste auch hier mit einer Vergrößerung der Karbide begründet werden, denn diese Karbide bringen dem Eindringkörper bei der Härtemessung gegenüber einen größeren Widerstand auf. Die Verringerung der Härte bei 600 °C und im Minimum bei 650 °C könnte durch die Bildung stabiler Anlassaustenits erklärt werden. Für den

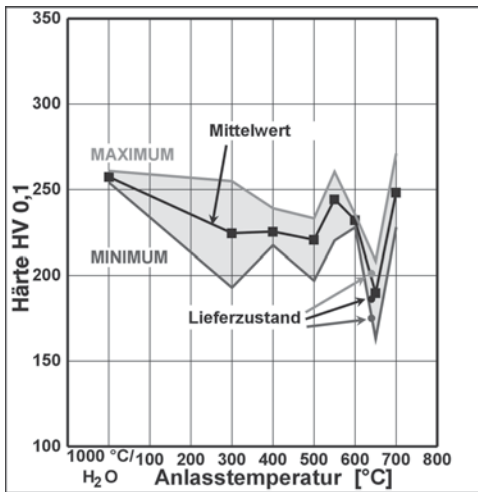


Bild 4.46: Mikrohärtigkeit nach Vickers des Stahls I in Abhängigkeit vom Wärmebehandlungszustand

nachfolgenden Anstieg wäre dann eine erneute Martensitumwandlung des zuvor aufgrund der hohen Anlasstemperatur gebildeten, instabilen Austenits [24] verantwortlich. Aus diesen Gründen wurde eingehend untersucht, welche Einflüsse der Austenitgehalt γ auf den Diffusionskoeffizienten ausübt. Zunächst zeigt die Darstellung des Austenitgehaltes über der Anlasstemperatur in Bild 4.47 die Auswirkungen der Wärmebehandlungen.

Die Betrachtung der Austenitgehalte über der Anlasstemperatur liefert zunächst keinen Hinweis auf einen Einfluss des Austenitgehaltes auf die Wasserstoffdiffusion. Wäre Austenit bestimmender Faktor des Diffusionsverhaltens dieser Werkstoffe, müsste die Kurve einen der Darstellung

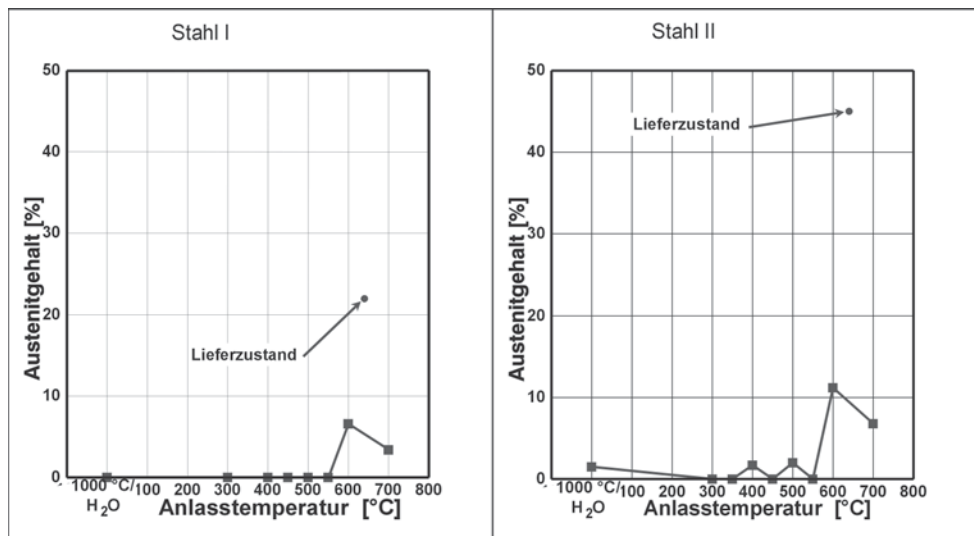


Bild 4.47: Für verschiedene Wärmebehandlungszustände der Stähle I und II mittels Röntgenbeugung bestimmte Austenitgehalte γ

des Diffusionskoeffizienten über der Anlasstemperatur reziproken Verlauf annehmen. Stattdessen wird für die kleinen Diffusionskoeffizienten in den mit 500 °C angelassenen Proben kein bzw. beim Stahl II ein kleiner Austenitgehalt festgestellt, wie er auch bei den niedrigeren Anlasstemperaturen von 300–450 °C gefunden wurde. Nur bei den unbeeinflussten Grundwerkstoffen scheint eine Abhängigkeit von dem mit 45 % sehr hohen Austenitgehalt mit dem dazugehörigen, niedrigen Diffusionskoeffizienten des Stahl II zu bestehen.

In *Bild 4.47* fällt auch auf, dass der Stahl II im abgeschreckten Zustand nicht seinen geringsten Austenitgehalt aufweist, wie es Stahl I zeigt, welcher vollständig martensitisch umwandelt. Die Berechnung der Martensitstarttemperatur M_s nach folgender Formel [24]:

$$M_s = 492 - 125 \cdot \text{wt.}\% \text{ C} - 65,5 \cdot \text{wt.}\% \text{ Mn} - 10 \cdot \text{wt.}\% \text{ Cr} - 29 \cdot \text{wt.}\% \text{ Ni} \text{ [}^\circ\text{C]} \quad (28)$$

zeigt, dass M_s für den Stahl II 61 °C betrüge. Die Martensitstarttemperatur für den Stahl I betrüge hingegen 165 °C. Würde eine ähnlich Differenz von 120 – 130 K zwischen Martensitstart- M_s und -endtemperatur M_f , wie in Kapitel 2.1.1 dargestellt, angenommen, so läge M_f bei Stahl II weit unter der 0 °C-Grenze. Bei der durchgeführten Wasserabschreckung wäre somit eine komplett martensitische Umwandlung des Stahls II nicht möglich. Damit kann der Anteil von Austenit in den bis 550 °C wärmebehandelten Proben als Restaustenit betrachtet werden. Der Anlassaustenit entsteht erst bei den darüber liegenden Temperaturen. Sein Anteil ergibt sich aus der Differenz von Gesamt- und Restaustenit. Einschränkend muss angemerkt werden, dass hier die M_s - und die M_f -Temperaturen für die untersuchten Stähle nicht bestimmt wurden und die Formel (28) für weichmartensitische Werkstoffe gilt, ohne den Einfluss des ferritbildenden Legierungselementes Molybdän zu berücksichtigen. Diese Betrachtung soll zumindest verdeutlichen, dass bei einem höherlegierten, weichmartensitischen Stahl die Martensitumwandlung bei Raumtemperatur noch nicht abgeschlossen sein muss. Stahl I liegt dagegen im abgeschreckten Zustand vollständig martensitisch vor.

In den Proben des Stahls I, die zwischen 300 und 550 °C wärmebehandelt wurden, konnte kein Austenit festgestellt werden. Die in diesem Temperaturbereich angelassenen Proben des Stahls II weisen in zwei Fällen geringe Austenitgehalte auf, die im Bereich des Austenitanteils für den abgeschreckten Zustand liegen. Es kann also davon ausgegangen werden, dass bis 550 °C kein Anlassaustenit gebildet wird. Somit besteht auch kein Einfluss des Anlassaustenits auf das Diffusionsverhalten in diesem Temperaturbereich. Der Austenitgehalt nimmt in den mit 600 °C wärmebehandelten Proben beider Stähle ein Maximum an und fällt bei noch höheren Temperaturen aber wieder ab. Dieses Verhalten kann mit der von *Folkhard* [24] beschriebenen Bildung von stabilem Anlassaustenit erklärt werden. Für weichmartensitische Stähle beginnt die Bildung stabilen Anlassaustenits bei einer Anlasstemperatur von 570 °C [24]. Der Austenitgehalt erreichte bei mit 615 °C wärmebehandelten Proben sein Maximum [24]. Der sich bei höheren Temperaturen bildende Austenit wird als nicht mehr stabil beschrieben [24]. Das dürfte auch zur hier festgestellte Verringerung des Austenitgehaltes führen.

Die Verringerung des Diffusionskoeffizienten in den Stählen I und II bei Anlasstemperaturen von über 550 °C ist also vornehmlich auf die Bildung von Anlassaustenit zurückzuführen. Da Proben, die bei diesen Temperaturen angelassen wurden, kleinere Diffusionskoeffizienten besitzen als im lokalen Minimum bei 500 °C, besitzt der Austenitanteil anscheinend einen größeren Einfluss auf das Diffusionsvermögen des Werkstoffs als die Karbidausscheidungen.

Um allgemein die Wirkung von Anlassaustenit auf das Diffusionsvermögen zu zeigen, sind im *Bild 4.48* der Diffusionskoeffizienten über dem Austenitgehalt γ dargestellt. Hierzu sind neben den Werten der wärmebehandelten Proben auch die Werte für die Schweißnahtgefüge herangezogen worden.

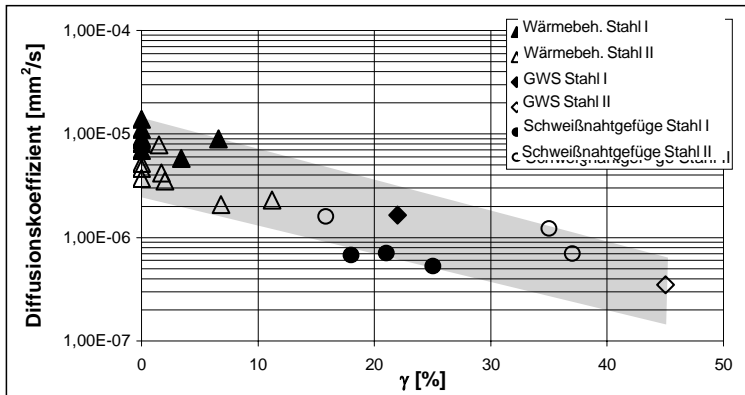


Bild 4.48: Abhängigkeit des unter Variation der Elektrolytlösungen bestimmten Diffusionskoeffizienten vom Austenitgehalt γ

Der Diffusionskoeffizient ist diesem Diagramm zufolge ganz offensichtlich vom Austenitgehalt abhängig. Für höhere Austenitgehalte sinkt der Diffusionskoeffizient. Dieses Resultat widerlegt eindeutig spezifische Aussagen in der Literatur. So wurde zum Beispiel von *Kimura et al.* [14] keine Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten vom Austenitgehalt postuliert. Allerdings sind dort auch wesentlich weniger Messwerte dokumentiert.

Zusammenfassend lässt sich das Diffusionsverhalten mit zunehmender Anlasstemperatur folgendermaßen erklären:

1. Abnahme des Diffusionskoeffizienten bis zu einem lokalen Minimum bei 500 °C infolge von Chromkarbidbildung
2. Leichter Anstieg des Diffusionskoeffizienten bis 550 °C infolge einer Verringerung von inneren Oberflächen aufgrund des Karbidwachstums

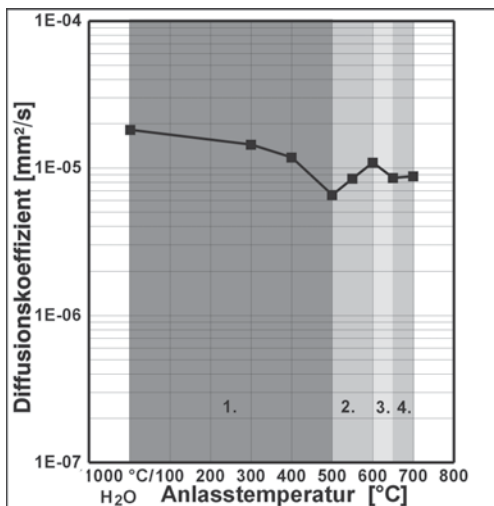


Bild 4.49: Mittelwert des Diffusionskoeffizienten Stahl MA über der Anlasstemperatur im Bereich des Auftretens der vier diffusionsbeeinflussenden Ursachen

3. Über 550 °C deutlicher Abfall des Diffusionskoeffizienten infolge der Bildung stabilen Anlassaustenits
4. Über 650 °C sehr geringer Anstieg des Diffusionskoeffizienten infolge zunehmender Anteile Abschreckaustenits

Der Verlauf der Kurve des Diffusionskoeffizienten über der Anlassstemperatur kann also mit diesen vier Ursachen erklärt werden. *Bild 4.49* zeigt dazu die Einteilung der Kurve in diese vier Bereiche für den mittleren Diffusionskoeffizienten des Stahls MA beispielhaft.

Analog zu den Diffusionskoeffizienten in *Bild 4.43* wurden in den *Bildern 4.50* und *4.51* die Subsurface-Konzentrationen in Abhängigkeit vom Wärmebehandlungszustand für die supermartensitischen Stähle I und II dargestellt.

Im Vergleich mit den Kurvenverläufen der Diffusionskoeffizienten über der Anlassstemperatur weisen die Darstellungen der Subsurface-Konzentrationen über der Anlassstemperatur einen gegensätzlichen Verlauf auf. Entsprechend der geringen Diffusionskoeffizienten bei 500 °C wurden

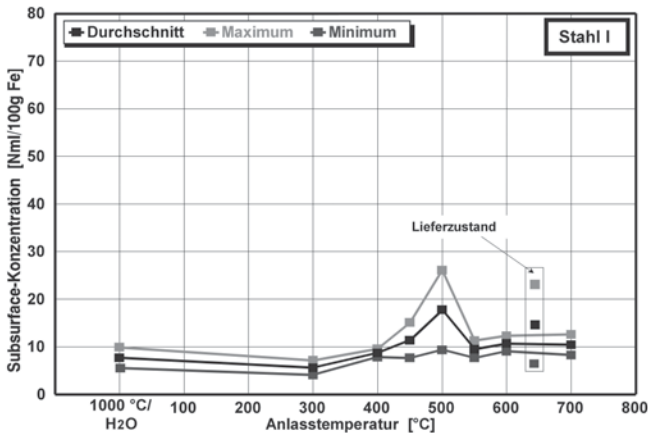


Bild 4.50: Abhängigkeit der Subsurface-Konzentrationen des Stahls I vom Wärmebehandlungszustand ermittelt in NACE-Lösung (pH 2,7) bei verschiedenen H₂S-Sättigungen

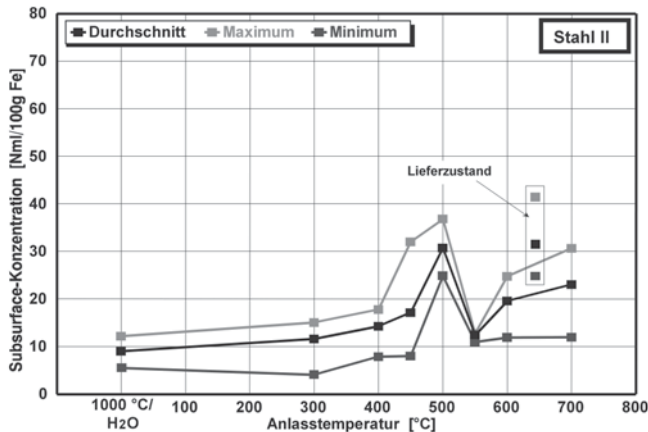


Bild 4.51: Abhängigkeit der Subsurface-Konzentrationen des Stahls II vom Wärmebehandlungszustand ermittelt in NACE-Lösung (pH 2,7) bei verschiedenen H₂S-Sättigungen

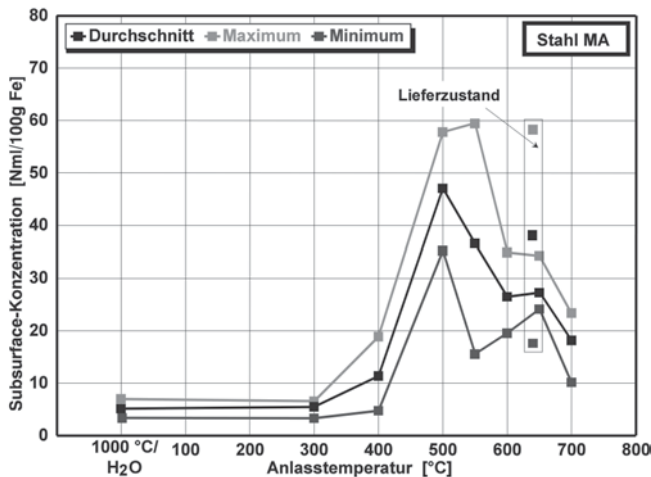


Bild 4.52: Abhängigkeit der Subsurface-Konzentrationen des Stahls MA vom Wärmebehandlungszustand [15] ermittelt in NACE-Lösung (pH 2,7) bei verschiedenen H_2S -Sättigungen

hohe Subsurface-Konzentrationen festgestellt, die bei beiden Stählen die Werte der Lieferzustände erreichte. Die geringen Diffusionskoeffizienten bei 500 °C wurden also durch die Bildung von Karbiden hervorgerufen. Diese können als Wasserstofffallen betrachtet werden, die die Wasserstofflöslichkeit des Gefüges erhöhen. Die Stähle im Lieferzustand besitzen einerseits ebenfalls feinverteilte Karbide zusätzlich aber auch einen hohen Austenitanteil. Diese beiden Diffusion und Löslichkeit bestimmenden Faktoren führen zu den, den 500 °C wärmebehandelten Gefügen gleichen Subsurface-Konzentrationen bei deutlich geringeren Diffusionskoeffizienten. Das Erreichen gleicher Löslichkeiten muss vor diesem Hintergrund allerdings für zufällig betrachtet werden.

Die Betrachtung der Subsurface-Konzentrationen des Stahls I mit dem des Stahls MA kann zusätzlich Aufschluss über den Einfluss der Legierungszusammensetzung und der Gefügestruktur auf die Wasserstofflöslichkeit geben. Bild 4.52 zeigt die Subsurface-Konzentrationen des Stahls MA in Abhängigkeit vom Wärmebehandlungszustand [15].

Beim Stahl MA verhalten sich die Subsurface-Konzentrationen genauso gegensätzlich zu den Diffusionskoeffizienten wie bei den Stählen I und II. Allerdings wurde, analog zu den ermittelten Unterschieden im Wasserstofflösungsvermögen der Stähle I und MA im Lieferzustand, für den Stahl MA als Maximalwert eine wesentlich größere Subsurface-Konzentration festgestellt.

Obwohl der Stahl I kürzer angelassen wurde, dürften Gefügestruktureinflüsse nicht ausschlaggebend für die höheren Subsurface-Konzentrationen sein, da beide Stähle gleiche Diffusionskoeffizienten in den entsprechenden Wärmebehandlungszuständen aufwiesen. Angenommen werden kann deshalb, dass nur die chemische Legierungszusammensetzung, insbesondere der höhere Molybdängehalt des Stahls I, das verschiedenartige Verhalten der Werkstoffe verursacht [162].

Abschließend zeigen die Bilder 4.53 und 4.54 die Subsurface-Konzentrationen für die verschiedenen Wärmebehandlungszustände der Stähle I und II über der Schwefelwasserstoffsättigung.

Es wird allgemein ein Anstieg der Subsurface-Konzentration mit zunehmender Schwefelwasserstoffsättigung wie in den vorigen Kapiteln festgestellt. Außerdem liegen wie zuvor aufgrund der reziproken Beziehung zwischen Wasserstoffkonzentration und Diffusionskoeffizient die höheren

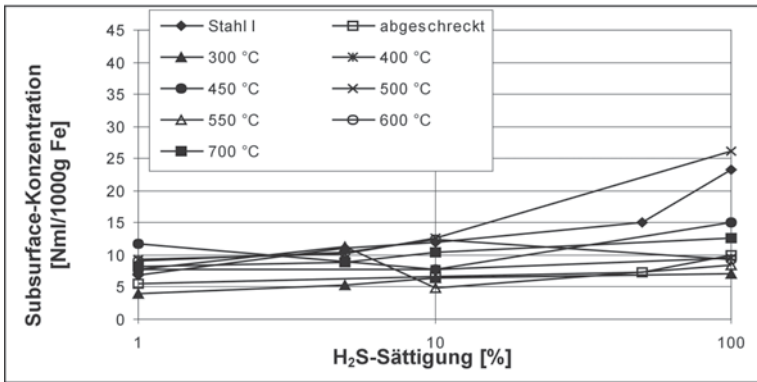


Bild 4.53: Von der Schwefelwasserstoffsättigung abhängige Subsurface-Konzentration des Stahls I für verschiedene Wärmebehandlungszustände (NACE, pH 2,7)

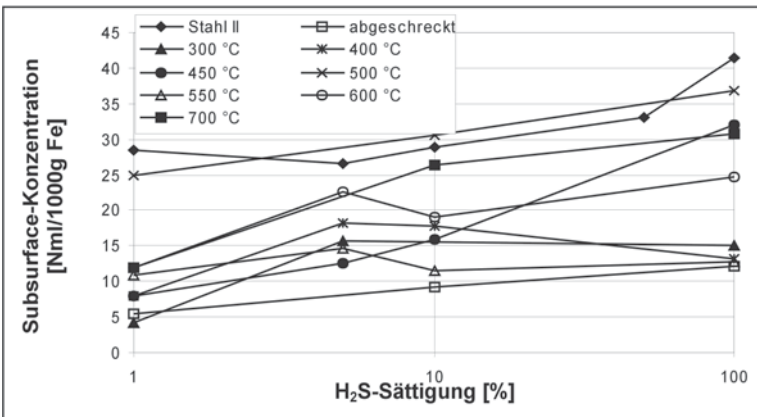
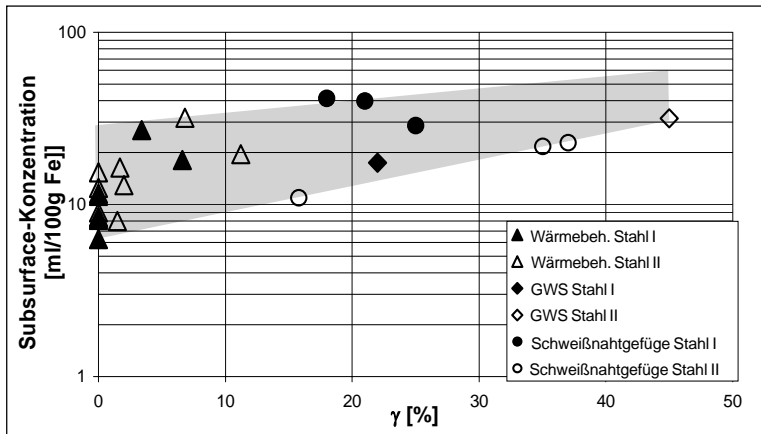


Bild 4.54: Von der Schwefelwasserstoffsättigung abhängige Subsurface-Konzentration des Stahls II für verschiedene Wärmebehandlungszustände (NACE, pH 2,7)

Konzentrationen in den Proben mit den geringeren Diffusionskoeffizienten vor. Auffällig bezüglich des Austenitgehaltes ist indessen, anhand welcher Proben die höchsten Wasserstoffkonzentrationen ermittelt wurden.

Die höchsten Wasserstoffkonzentrationen liegen zum einen in den unbeeinflussten Grundwerkstoffen mit den größten Austenitanteilen vor, zum anderen in den bei 450 bzw. 500 °C wärmebehandelten Proben ohne Austenitgehalt. Der Annahme, Chromkarbide seien aufgrund von Trapping-Effekten bestimmend für Diffusion und Löslichkeit, steht die Beobachtung gegenüber, dass der niedriger chrom- und vor allem kohlenstofflegierte Stahl II auch in den untersuchten Wärmebehandlungszuständen sowohl einen niedrigeren Diffusionskoeffizienten als auch ein höheres Lösungsvermögen als der Stahl I besitzt. Oben in Bild 4.48 wurde gezeigt, dass Austenitgehalte die Diffusion beeinflussen. Dass der Austenitgehalt auch einen Einfluss auf das Wasserlösungsvermögen besitzt, zeigt Bild 4.55. Für die Darstellung der Subsurface-Konzentrationen über dem Austenitgehalt γ wurden die gemittelten Konzentrationen in den jeweiligen Gefügen herangezogen.

Die Subsurface-Konzentration steigt mit zunehmenden Austenitgehalt an und zeigt damit den erwarteten gegensätzlichen Verlauf zum Diffusionskoeffizienten. Wie auch für die Diffusionskoeffi-



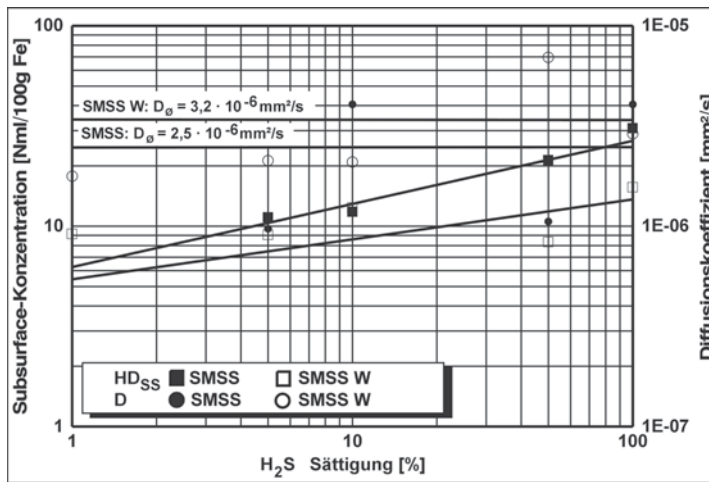


Bild 4.56: Diffusionskoeffizienten und Subsurface-Konzentrationen eines artgleich geschweißten Rohres für verschiedene Wärmebehandlungszustände über der H₂S-Sättigung

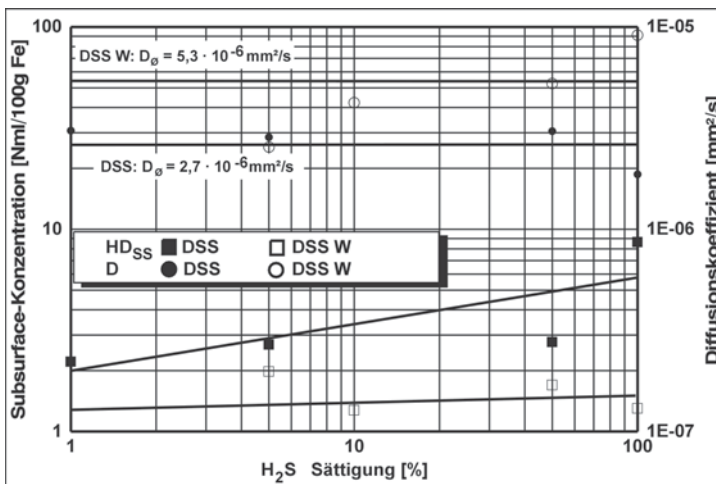


Bild 4.57: Diffusionskoeffizienten und Subsurface-Konzentrationen eines artfremd geschweißten Rohres für verschiedene Wärmebehandlungszustände über der H₂S-Sättigung

gleiche Schweißung steigt der Diffusionskoeffizient von $D_{0, SMSS} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$ auf $D_{0, SMSS W} = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$. Für die Duplex-Schweißung steigt der Diffusionskoeffizient von $D_{0, DSS} = 2,7 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$ auf $D_{0, DSS W} = 5,3 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$ sogar noch erheblich an. Gleichzeitig verringert sich die Subsurface-Konzentration infolge der Wärmenachbehandlung erheblich. Aufgrund der bisherigen Erkenntnisse kann also davon ausgegangen werden, dass sich vor allem in den Duplex-Schweißungen durch die Wärmenachbehandlung erhebliche Gefügeveränderungen eingestellt haben.

Die Wärmebehandlung, die in der Praxis vor allem der Härtereduktion in der Wärmeeinflusszone dient, aber auch die Effusion während des Schweißens aufgenommenen Wasserstoffs fördert, wird von Gough et al. [116] auch für artfremd geschweißte Rohre vorgeschlagen.

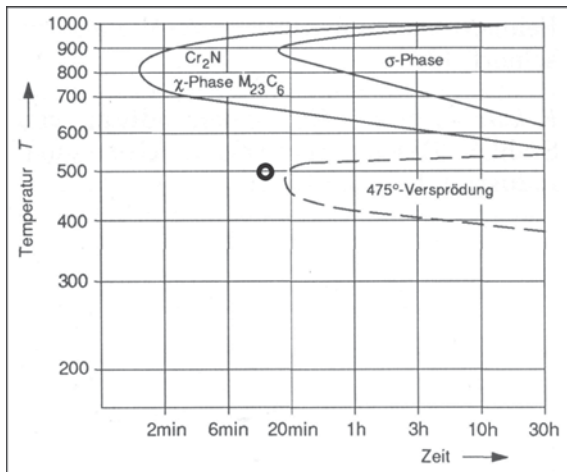


Bild 4.58: Zeit-Temperatur-Ausscheidungsschaubild des wärmebehandelten (o) Duplex-Zusatzwerkstoffs 1.4462

Gough *et al.* [116] konnten durch eine fünf minütige Wärmebehandlung bei 650 °C an einer mit einem 25 % Cr Superduplex-Zusatzwerkstoff geschweißten supermartensitischen Legierung eine wirksame Härtereduktion in der WEZ realisieren, ohne nachteilige Effekte auf die Zähigkeit und die Gefügestruktur des Schweißguts festzustellen. Nachteilig können sich bei der Wärmebehandlung vor allem die Bildung von σ -Phase und χ -Phase auswirken [26]. Die σ -Phase setzt die Zähigkeit stark herab, eine Chromverarmung infolge der χ -Phasen-Bildung kann das Risiko der Lokalkorrosion erhöhen. Das Zeit-Temperatur-Ausscheidungsschaubild des hier verwandten dualphasigen Zusatzwerkstoffs in Bild 4.58 belegt, dass bei der durchgeführten zehnminütigen Wärmebehandlung bei 600 °C eine Bildung dieser Phase nicht zu erwarten ist.

Die Betrachtung der Subsurface-Konzentrationen zeigt zunächst wiederum das gegensätzliche Verhalten von Diffusions- und Lösungsvermögen des Werkstoffs. Die Subsurface-Konzentration in den wärmebehandelten Proben ist geringer als diejenige Konzentration in den unbehandelten Proben.

Darüber hinaus ist die Subsurface-Konzentration sowohl vom Zusatzwerkstoff als auch von der Wärmebehandlung abhängig. Die Wasserstoffaufnahme in den mit dem artgleichen Zusatzwerkstoff geschweißten Proben ist in beiden Wärmebehandlungszuständen höher als bei den artfremd geschweißten Proben.

Unabhängig vom verwendeten Zusatzwerkstoff bewirkt eine kurzzeitige Wärmenachbehandlung neben einer generellen Verringerung der Subsurface-Konzentrationen auch eine geringere Abhängigkeit von der Schwefelwasserstoffsättigung. Dieses wird aus der Betrachtung der Steigungen der Trendlinien deutlich. Aufgrund der Streuung der Werte, die sicherlich auf die Heterogenität des untersuchten Gefüges zurückzuführen ist, wurde aber hier auf die mathematische Beschreibung der Subsurface-Konzentration abhängig von der Schwefelwasserstoffsättigung verzichtet. Interessant für den Betrieb geschweißter Flowlines aus supermartensitischen Stählen ist diese Beobachtung insoweit, als dass sich die Erhöhung der Schwefelwasserstoffkonzentration bei kurzzeitig wärmebehandelten Schweißnähten geringfügiger auf die Erhöhung der aufgenommenen Wasserstoffkonzentration auswirkt. Das ist auch für den Einsatz der supermartensitischen Stähle beachtenswert, da die Schwefelwasserstoffsättigung in den realen Geoformationswässern mit steigender Betriebszeit aufgrund der Meerwasserspülung der Reservoirs ansteigen kann.

4.6 Diffusionsverhalten im Schweißnahtgefüge

Insgesamt haben die bereits dargestellten Untersuchungen gezeigt, dass das Permeationsverhalten der wärmebehandelten Gefüge also deutlich vom Wärmebehandlungszustand abhängt. Da die Werkstoffe während des Schweißens sehr unterschiedliche Wärmebehandlungen erfahren, ergibt sich die Notwendigkeit, die Wasserstoffaufnahme und -diffusion in verschiedenen Gefügen einer Schweißnaht zu verdeutlichen. Die in vorangegangenen Untersuchungen [1], [45], [118] festgestellt Rissgefahr in der Wärmeeinflusszone aufgrund der temperaturbedingten Gefügeveränderungen zeigt auf, dass die Kenntnis der Wasserstofftransportdaten nicht zuletzt in diesen Gefügen für das Einschätzen des Risikos einer wasserstoffverursachten Rissbildung von großer praktischer Bedeutung ist.

4.6.1 Schweißungen supermartensitischer Stähle

Für den mit dem Zusatzwerkstoff Thyssen Thermanit 13/6 Mo geschweißten Stahl I sind in den Bildern 4.59 und 4.60 die Diffusionskoeffizienten und Subsurface-Konzentrationen in Abhängigkeit von der H_2S -Sättigung dargestellt. Sie wurden durch Exposition der Proben in der NACE-Standardlösung ermittelt.

Die Diffusionskoeffizienten sind in beiden Bereichen der WEZ und im Schweißgut deutlich geringer als im Grundwerkstoff. Die Einzelwerte der Diffusionskoeffizienten der inneren und der äußeren WEZ liegen im gleichen Streuband, was auf die geringe Ausdehnung der WEZ-Zonen im Vergleich zur gewählten Probengröße zurückzuführen ist.

Beide WEZ-Zonen waren ca. 1 mm dick, wobei sie durch den Einbrand der einzelnen Lagen entsprechend kurvig ausgeformt (Bild 4.5) vorlagen. Um eine Probendicke von 0,5 mm mit geschliffenen Oberflächen zu erhalten, mussten Bleche von ca. 0,7 mm Dicke herausgetrennt werden. Zuzüglich des Verschnitts von ca. 0,2 mm lag die fertigungstechnisch notwendige Ausdehnung der WEZ-Zonen mit ca. 0,9 mm im Bereich der vorhandenen Ausdehnung. Der Mittelwert des Diffusionskoeffizienten des Schweißgutes beträgt $D_{SG} = 5,27 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{s}$.

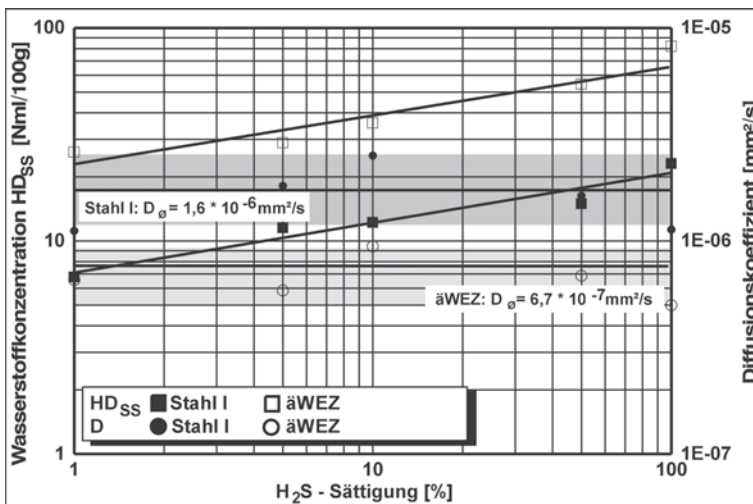


Bild 4.59: Diffusionskoeffizienten und Subsurface-Konzentrationen für den Grundwerkstoff (Stahl I) und die äußere Wärmeeinflusszone (äWEZ) abhängig von der H_2S -Sättigung

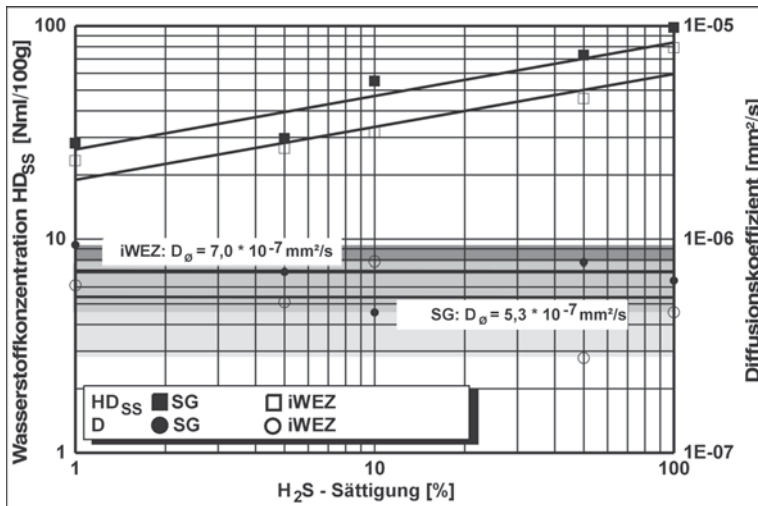


Bild 4.60: Diffusionskoeffizienten und Subsurface-Konzentrationen für die innere Wärmeinflusszone (iWEZ) und das Schweißgut (SG) abhängig von der H₂S-Sättigung

Im Bild 4.61 sind die Mittelwerte der Diffusionskoeffizienten und der Austenitgehalt des Stahls I über dem Schweißnahtgefüge dargestellt. Das Diagramm im Bild 4.62 zeigt dieses für den Stahl II.

Daran zeigt sich, dass die Diffusionskoeffizienten des Stahls I in beiden WEZ-Bereichen und im Schweißgut geringer sind als im Grundwerkstoff. Offenbar wirkt sich der Einfluss der höheren Legierungsbestandteile des Zusatzwerkstoffes auf das Diffusionsverhalten im Schweißgut aus. Das Wärmeerbringen beim Schweißen erzeugte außerdem in den WEZ-Bereichen und im Schweißgut hohe Anteile stabilen Austenits. Der dokumentierte, diffusionshemmende Einfluss (Kap. 4.5.1) von austenitischen Bestandteilen führte zu diesen Resultaten.

Beim Stahl II hingegen, der mit demselben Zusatzwerkstoff geschweißt wurde, ist der Diffusionskoeffizient im Grundwerkstoff am geringsten und im Schweißgut mit $D_{SG} = 1,59 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$ am

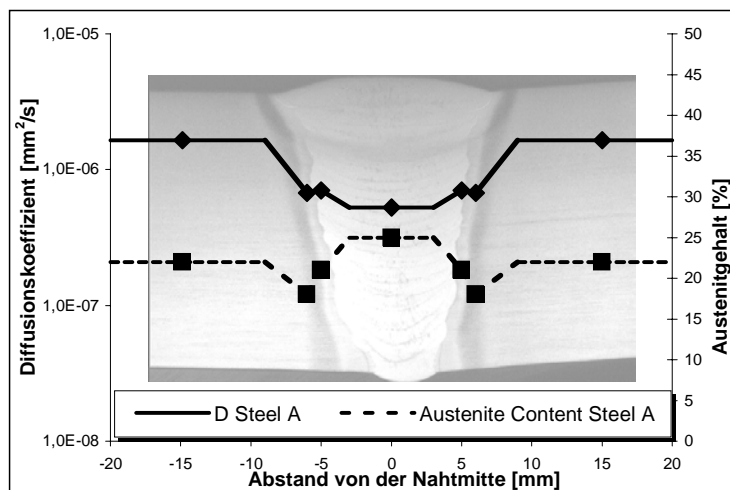


Bild 4.61: Diffusionskoeffizienten und Austenitgehalt des Stahls I im Schweißnahtgefüge

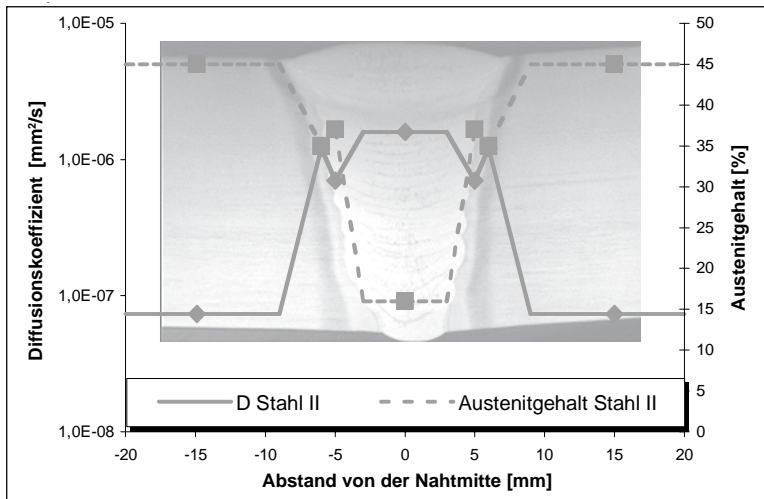


Bild 4.62: Diffusionskoeffizienten und Austenitgehalt des Stahls II im Schweißnahtgefüge

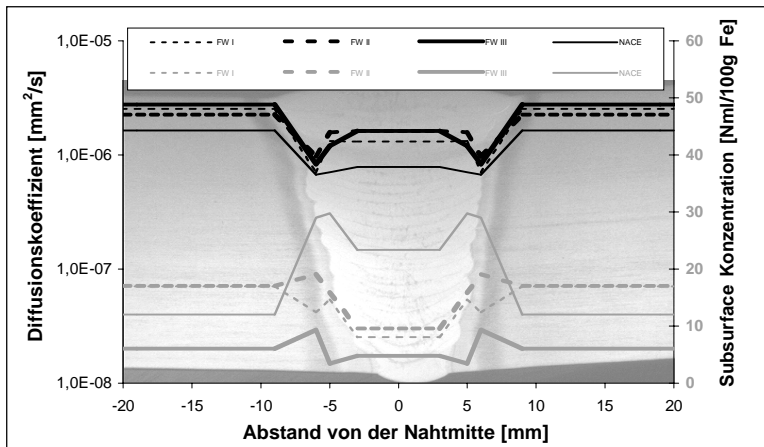


Bild 4.63: Diffusionskoeffizienten und Subsurface-Konzentrationen über dem Schweißnahtgefüge des Stahls I in Abhängigkeit von der Elektrolytzusammensetzung (10 % H₂S, FW I-III pH 2,0; NACE pH 2,7)

größten. Er ist im Schweißgut des Stahls II außerdem größer als in dem des Stahles I. Dieses Verhalten kann mit der verschiedenen Probenauswahl erklärt werden, wobei die beaufschlagte Permeationsfläche beim Stahl II anscheinend weiter im Decklagenbereich der Schweißung lag. Die in Decklagenrichtung geringer werdende Vergütungswirkung durch weiteres Überschweißen wurde anhand der Gefügebilder in Kap. 4.1.4 dargestellt. Dass ein Unterschied zwischen der äußeren und der inneren WEZ existiert, lässt sich anhand der Untersuchungen des Schweißnahtgefüges von Stahl II belegen. In der inneren WEZ wird ein deutlich geringerer Diffusionskoeffizient festgestellt. Dieses korrespondiert auch mit einem festgestellten höheren Austenitgehalt. Ob ein zusätzlicher Effekt wie beispielsweise die Karbidausscheidungen, die die geringen Diffusionskoeffizienten der bei 500 °C wärmebehandelten Proben verursachten, hier außerdem die Diffusionskoeffizienten beeinflussten, konnte nicht geklärt werden, da die genaue Wärmeleitung in diesem kleinen Bereich nicht untersucht wurde.

Außerdem wurde an den Schweißnahtgefügen des Stahls I noch einmal untersucht, ob die Diffusionskoeffizienten von der Elektrolytlösung abhängen. Die Formationswässer wurden mittels HCl auf einen pH-Wert $\text{pH} = 2$ eingestellt. Alle Lösungen sind mit 10 % Schwefelwasserstoff gesättigt worden. *Bild 4.63* zeigt die Ergebnisse für den Diffusionskoeffizienten mit den dazugehörigen Subsurface-Konzentrationen.

Im Grundwerkstoff und in der äußeren Wärmeinflusszone kann erwartungsgemäß keine Abhängigkeit vom Elektrolyten festgestellt werden (s. Kap. 4.4). In der inneren WEZ und im Schweißgut hängen die in verschiedenen Formationswässern ermittelten Diffusionskoeffizienten nicht davon ab, welcher Elektrolyt gewählt wurde. Die unter Exposition in der NACE-Lösung ermittelten Diffusionskoeffizienten sind an den gleichen Orten geringer. Neben den oben genannten Unterschieden bei der Probenentnahme, müssen wahrscheinlich vor allem auch hier die unter Kap. 4.4 diskutierten Effekte der unterschiedlichen Bereitstellung des Wasserstoffangebotes in der mit Essigsäure gepufferten NACE-Lösung für diesen Unterschied verantwortlich gemacht werden, zumal das Schweißgut eine dem Stahl II ähnliche Legierungszusammensetzung besitzt.

Obwohl die Stähle I und II mit einem als artgleich zu bezeichnenden Zusatzwerkstoff geschweißt worden sind, zeigt die Ermittlung der Diffusionskoeffizienten und der Austenitgehalte über dem Schweißnahtgefüge deutliche Unterschiede. Während sich bei der definierten Wärmebehandlung die Unterschiede im Diffusionsverhalten und beim Austenitgehalt nivellieren und damit die Auswirkungen der verschiedenen Legierungszusammensetzungen und Gefügestrukturen verringern, sind vor allem beim Stahl I im Schweißgut die Auswirkungen des höherlegierten Zusatzwerkstoffes nachzuweisen. Zudem weisen die wärmebehandelten Proben durchgängig höhere Diffusionskoeffizienten auf, die teilweise eine Größenordnung über denen des realen Schweißnahtgefüges liegen. Für Vergleiche wären Untersuchungen an schweißsimulierten Gefügen nötig.

Die Darstellung der Subsurface-Konzentrationen für beide Stähle über dem Schweißnahtgefüge in *Bild 4.64* zeigt die Analogie zu den Diffusionskoeffizienten in den *Bildern 4.61* und *4.62*.

Das generell gegensätzliche Verhalten von Diffusion und Löslichkeit wurde auch für die Schweißnahtgefüge festgestellt. Zum Beispiel ist die Subsurface-Konzentration des Stahls I im Schweiß-

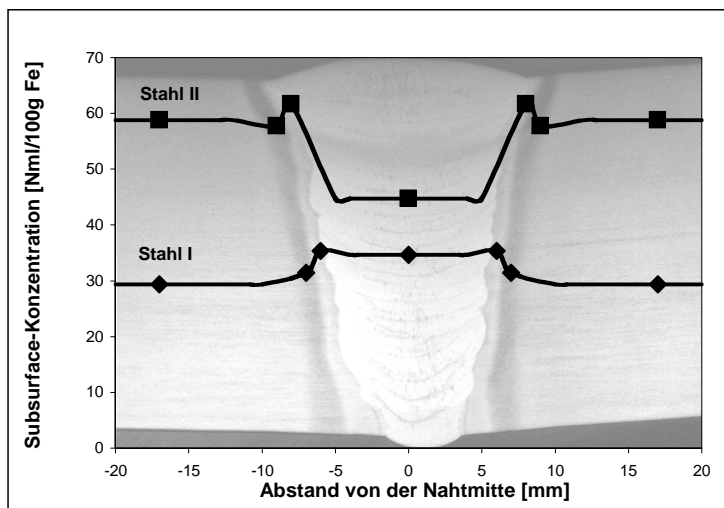


Bild 4.64: Mittelwerte der in NACE-Lösung bei verschiedenen H_2S -Sättigungen bestimmten Subsurface-Konzentrationen beider Stähle im Schweißnahtgefüge

gut höher als im Grundwerkstoff, der Diffusionskoeffizient verhält sich in umgekehrter Weise. Allein beim Übergang von äußerer zu innerer Wärmeeinflusszone steigen sowohl der Diffusionskoeffizient als auch die Subsurface-Konzentration an. Der ebenfalls steigende Austenitgehalt erklärt die erhöhte Konzentration. Für die geringfügige Erhöhung des Diffusionskoeffizienten kann erklärend festgestellt werden, dass auch bei gleichen Austenitgehalten verschiedene Diffusionskoeffizienten beobachtet wurden (Kap. 4.5.1) und auch Karbide die Diffusion beeinflussen.

Beim Stahl II zeigt der Verlauf der Kurve in jedem Gefüge ein gegensätzliches Verhalten zum Diffusionskoeffizienten. Der Verlauf des Austenitgehaltes entspricht dabei dem Verlauf der Subsurface-Konzentration. Da beide Stähle mit dem selben Zusatzwerkstoff verschweißt worden sind, liegen die Werte für das Schweißgut auf ähnlichem Niveau. Aufgrund der Durchmischung der Werkstoffe in der Wärmeeinflusszone bleibt dort der Einfluss der jeweiligen Grundwerkstoffe deutlich erkennbar.

4.6.2 Wasserstoffaufnahme und -diffusion in Schweißnahtgefügen des höchstfesten Baustahles S 1100 QL

Über das Verhalten höchstfester Baustähle wie dem Stahl S 1100 QL (Stahl III) liegen noch keine Erfahrungen vor. Zwar wurden die mechanisch-technologischen Eigenschaften untersucht [127], [128], allerdings fehlen die Daten für die Wasserstoffaufnahme und -diffusion. Die Gefahr einer wasserstoffverursachten Rissbildung besteht bei diesem Stahltyp aber in ähnlicher Form wie bei den supermartensitischen Werkstoffen. Beide Werkstoffklassen sollen im Einsatz hohen mechanischen Beanspruchungen widerstehen, besitzen aber aufgrund der martensitischen Struktur ein geringes Formänderungsvermögen und neigen damit zu Wasserstoffversprödung.

Unter Einsatzbedingungen kommen die hochfesten Baustähle im Gegensatz zu den supermartensitischen Werkstoffen vorwiegend mit Süßwasser in Kontakt. Beim Versagen von schützenden Beschichtungen oder einer Inhibition könnte trotzdem durch das Medium Korrosion ausgelöst werden. Ähnliches wäre auch für den Kontakt mit Regenwasser möglich, wenn dieses verunreinigt ist. Außerdem kann wiederum in Spalten oder Rissen der pH-Wert aufgrund der Hydrolyse absinken und so neben der Erhöhung des Wasserstoffangebots auch Spaltkorrosion verursachen. Unter idealen Einsatzbedingungen stellt die fehlende Passivität dieses Werkstoffs also kein erhöhtes Korrosionsrisiko dar, dennoch ist aus genannten Gründen Wasserstoffaufnahme denkbar. Entsprechend der Einsatzbedingungen wurden die Permeationsexperimente mit verschiedenen, nicht chlorsalzhaltigen Medien an Grundwerkstoffproben durchgeführt. Für die Untersuchungen mussten den Elektrolyten Promotoren zugeführt und der pH-Wert abgesenkt werden, um eine messbare Wasserstoffaufnahme zu gewährleisten. Der Einfluss der Promotoren wurde untersucht, indem neben Schwefelwasserstoffsättigungen von fünf und zehn Prozent auch 0,1 M Natriumarsenit-Lösung verwandt wurde. Der pH-Wert der Lösungen lag dadurch zwischen $\text{pH} = 3$ und $\text{pH} = 4$. Als kathodischer Schutz wurden Werte von -825 mV und -1050 mV gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode ausgewählt.

Die für die verschiedenen Beladungsbedingungen bestimmten Diffusionskoeffizienten und Subsurface-Konzentrationen wurden für sechs Proben des Stahls III in *Bild 4.65* dargestellt.

Der Einfluss der verschiedenen Beladungsbedingungen äußert sich fast ausschließlich durch die unterschiedlichen Subsurface-Konzentrationen. Für die Diffusionskoeffizienten wurde erwartungsgemäß festgestellt, dass die unterschiedlichen Elektrolytlösungen und die beiden Schutzpotentiale von -825 mV und -1050 mV die Diffusionskoeffizienten wenig beeinflussten und sie sich in einem engen Streuband von $D_{\text{Stahl III min}} = 1,21 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^2/\text{s}$ bis $D_{\text{Stahl III max}} = 1,49 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^2/\text{s}$ befanden. Der durchschnittliche Diffusionskoeffizient $D_{\text{Stahl III}} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^2/\text{s}$ stellt somit einen

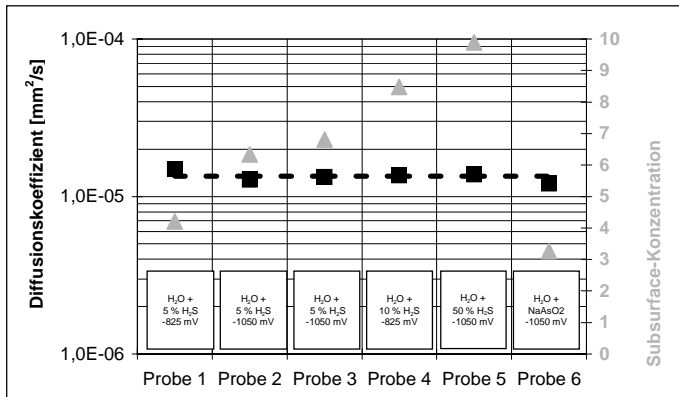


Bild 4.65: Diffusionskoeffizienten des Stahls III in Abhängigkeit der Beladungsbedingungen

realistischen Wert für das Diffusionsvermögen des untersuchten, höchstfesten Feinkornbaustahls S 1100 QL dar. *Böllinghaus et al.* [20] stellten eine Studie vor, in der aus verschiedenen Untersuchungen die Diffusionskoeffizienten für kohlenstoffarme und niedriglegierte Baustähle bei Raumtemperatur zu einem Streubereich zusammengefasst wurden, worin für die Diffusionskoeffizienten ein Wertebereich von ca. $7 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s} < D < 8 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{s}$ beschrieben wurde. Der hier ermittelte Diffusionskoeffizient liegt innerhalb dieses Wertebereichs. Dass der Stahl III einen Diffusionskoeffizienten im unteren Bereich des Streubands besitzt, deutet Trapping an, die durch den, im Vergleich zu anderen Baustählen relativ hohen Anteil von Legierungselementen begründet werden kann.

Für die weiterführende Untersuchung von Permeationsproben aus dem Schweißnahtgefüge wurde aufgrund der von der Prüflösung als unabhängig ermittelten Diffusionskoeffizienten des Grundwerkstoffs nur ein mit 5 % Schwefelwasserstoff gesättigter Elektrolyt verwandt. Diese Lösung besaß einen pH-Wert von $\text{pH} = 3,9$. Als kathodischer Schutz wurden -1050 mV gewählt. Da zur Erhöhung der Kaltrissicherheit Schweißnähte an Bauteilen aus höchstfesten Feinkornbaustählen in der Praxis oftmals wasserstofffrei gegläht werden, sollte der Einfluss einer derartigen Wärmenachbehandlung auf den Diffusionskoeffizienten überprüft werden. Dazu wurden Permeationsproben aus dem Schweißgut, aus der Wärmeeinflusszone und aus dem Grundwerkstoff bei $200 \text{ }^\circ\text{C}$ zwei Stunden unter Schutzgas wärmebehandelt. Dass auch die hier untersuchten, unbehandelten Proben nahezu wasserstofffrei waren, zeigt die mittels Trägergas-Heißextraktion bei $850 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommene Effusionskurve für eine Schweißgutprobe in *Bild 4.66* im Vergleich zu einer beladenen Schweißgutprobe.

An der Effusionskurve für die beladene Probe lässt sich anhand eines zweiten Anstiegs mit einem Maximum bei ca. 150 s die Effusion getrappten Wasserstoffs erkennen.

Bild 4.67 zeigt die Diffusionskoeffizienten, *Bild 4.68* die Subsurface-Konzentrationen in Abhängigkeit vom Schweißnahtgefüge für die geglähten Proben und für die unbehandelten, d. h. direkt nach der Schweißung entnommenen Gefüge.

Für die nicht wärmenachbehandelten Gefüge zeigt sich wie für die Schweißnahtgefüge des Stahles I, dass der Diffusionskoeffizient sowohl in der Wärmeeinflusszone als auch im Schweißgut geringer ist als im Grundwerkstoff. Dagegen variiert der Diffusionskoeffizient in den wärmenachbehandelten Gefügen über die verschiedenen Schweißnahtgefüge kaum. Außerdem ergibt sich für den Diffusionskoeffizienten des unbehandelten Schweißgutes nahezu der gleiche Wert wie für

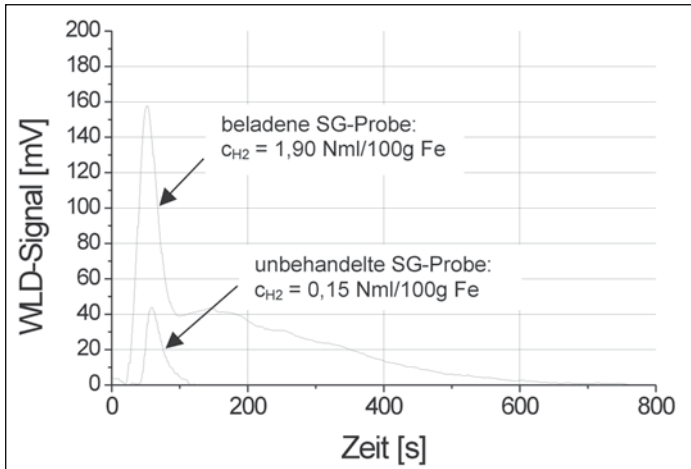


Bild 4.66: Wasserstoffeffusion bei 850 °C für eine beladene und eine unbehandelte Schweißgutprobe

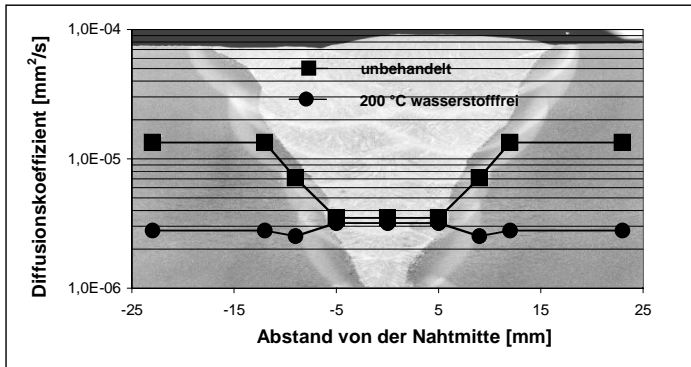


Bild 4.67: Diffusionskoeffizienten über dem unbehandelten Schweißnahtgefüge Stahl III und dem bei 200 °C wasserstofffrei geglühten Gefüge (H₂O + 5 % H₂S, pH 3,9; -1050 mV)

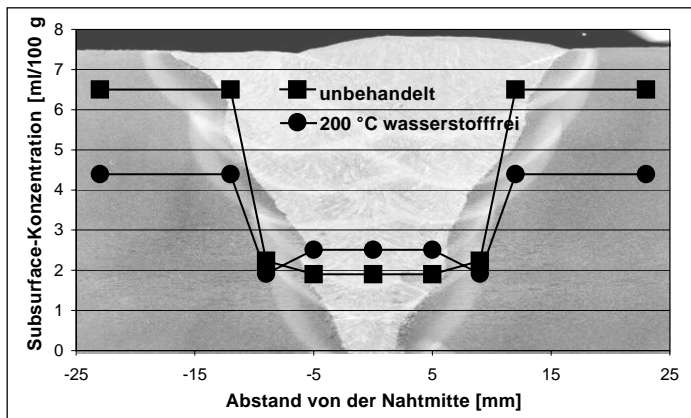


Bild 4.68: Subsurface-Konzentrationen über dem unbehandelten Schweißnahtgefüge Stahl III und dem bei 200 °C wasserstofffrei geglühten Gefüge (H₂O + 5 % H₂S, pH 3,9; -1050 mV)

die zweistündig bei 200 °C geglühten Proben. Es ist daher anzunehmen, dass die nachträgliche Wärmebehandlung Anlasseffekte im Grundwerkstoff erzeugt, die einer Vergütung wie sie im Schweißgut vorliegt, nahe kommt.

Die Subsurface-Konzentrationen im Grundwerkstoff sind für die geglühten Proben kleiner als diejenigen für den unbehandelten Zustand. Sowohl in der Wärmeeinflusszone als auch im Schweißgut wurden für die geglühten und die unbehandelten Gefügestände annähernd gleiche Subsurface-Konzentrationen festgestellt. Sie liegen jeweils deutlich unter den Konzentrationen in den entsprechenden Grundwerkstoffen. Auch diese Nivellierung deutet auf Gefügeveränderungen während der Anlassbehandlung hin.

Die sehr deutliche Verringerung des Diffusionskoeffizienten und der Subsurface-Konzentration im wärmebehandelten Grundwerkstoff Stahl III verursachende Gefügeveränderungen konnten jedoch metallographisch nicht dargestellt werden. *Bild 4.69* zeigt die dazugehörigen lichtmikroskopischen Aufnahmen.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen lassen keine Gefügeveränderung hinsichtlich Korngröße oder der bainitsch-martensitischen Grundstruktur erkennen. Die vergleichende Betrachtung der sichtbaren, globularen Karbidausscheidungen (exemplarisch durch Pfeile markiert) zeigte ebenfalls keine signifikanten Unterschiede. Besäße die Wärmebehandlung einen Einfluss auf die Karbidausscheidungen, wäre ein Wachstum der Karbide zu erwarten, ähnlich dem Karbidwachstum bei Wärmebehandlungen ab 300 °C an herkömmlichen, niedriglegierten Baustählen [163]. Aus den Ergebnissen der wärmebehandelten Proben der Stähle I und II ließe der Anlasseffekt aber eher auf einen höheren Diffusionskoeffizienten schließen, da bei den supermartensitischen Gefügen ein Karbidwachstum infolge der Wärmebehandlung zum Anstieg der Diffusionskoeffizienten führte (Kap. 4.4.1: „lokales Maximum bei 550 °C“).

Obwohl die durchgeführte Wärmenachbehandlung von zwei Stunden bei 200 °C das Diffusionsvermögen über dem Schweißnahtgefüge egalisierte und die Wasserstoffaufnahme im Grundwerkstoff verringerte und damit ein positiver Effekt erreicht wurde, dürfte die gewählte Anlastemperatur dennoch zu hoch gewesen sein, da nicht erwünschte Gefügeveränderungen auftraten. Zudem ist davon auszugehen, dass die festgestellte Härtereduktion (Kap. 4.1.4) eine unzulässige Verringerung der Festigkeit verursacht. Als ein weiterer, praktischer Aspekt ist anzumerken, dass bei großen, geschweißten Komponenten erfolgte das Wasserstofffreiglühen wahrscheinlich nur lokal, so dass sich wiederum ein Gradient des Diffusionskoeffizienten zwischen wärmenachbehandeltem und unbehandeltem Grundwerkstoff einstellte. Grundsätzlich bedeutet dies, dass eine Wärmenachbehandlung zu Gefügeveränderungen führt.

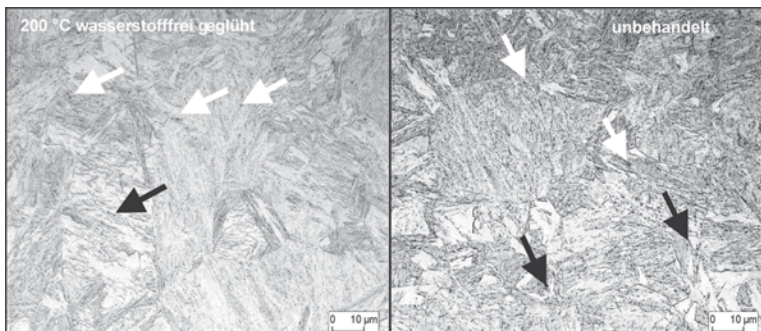


Bild 4.69: Gefügestruktur des bei 200°C wasserstofffrei geglühten und des unbehandelten Grundwerkstoffs Stahl III

4.6.3 Wasserstoffaufnahme und -diffusion in Schweißnahtgefügen des höchstfesten Baustahles S 890

Vergleichend zu den Ergebnissen des Stahles S 1100 QL wurde außerdem der Wasserstofftransport in einem Schweißnahtgefüge eines für ein ähnliches Einsatzspektrum vorgesehenen, höchstfesten Baustahls S 890 quantifiziert. Die chemischen Zusammensetzung dieses Stahls entsprach den genormten Spezifikationen (Tabelle 2.2) [19]. Im Gegensatz zu den bereits durchgeführten Untersuchungen erfolgte diese Studie an bereits erstellten Schweißnähten eines 25 mm dicken Bleches [19]. Wie an der Schweißnaht am Stahl S 1100 QL wurden Proben aus dem Grundwerkstoff (GW), aus der Wärmeeinflusszone (WEZ) und aus dem Schweißgut (SG) entnommen. Da in den vorhergehenden Untersuchungen am Stahl S 1100 QL (Kap. 4.1.4) in einem schweißnahtferneren Bereich mikroskopisch nicht darstellbare Gefügeveränderungen die Härte beeinflussten, wurden zusätzlich Proben aus einer ca. 10 mm von der Schmelzlinie entfernten Zone untersucht, um eventuelle Auswirkungen dieser Gefügeveränderungen auf die Wasserstoffpermeation zu erfassen. Diese Zone wird im folgenden als wärmebeeinflusste Zone (WBZ) bezeichnet. In Bild 4.70 ist die Lage der Permeationsproben WBZ, WEZ und SG schematisch am Gefügebild dargestellt.

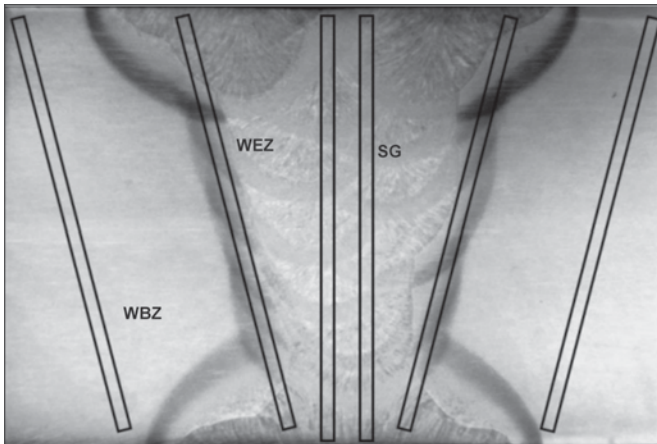


Bild 4.70: Probenlage im Schweißnahtgefüge S 890

Im Gegensatz zu den bereits ausgeführten Steiflanken-Schweißungen enthalten die Proben aus der Wärmeeinflusszone (WEZ) aufgrund der Ausformung der Decklagen an Nahtober- und -unterseite an den Rändern auch Schweißgut. Das untersuchte Gefüge liegt jedoch in den Permeationsexperimenten in der Mitte der Proben. Da nur diese dem Elektrolyten ausgesetzt wurde, konnte bei diesen Proben ebenfalls von einem einheitlichen und für die Wärmeeinflusszone repräsentativen Gefüge ausgegangen werden.

Eingesetzt werden derartige Stähle zum Beispiel in Form geschweißter Rohrleitungen zum Süßwassertransport. Typisch für ein derartiges Medium kann das als Formationswasser IV bezeichnete Wasser, dessen chemische Zusammensetzung [164] Tabelle 4.4 zeigt, angesehen werden. Zusammenfassend kann angemerkt werden, dass die Zusammensetzung des Formationswassers IV bis auf geringe Ausnahmen der handelsüblicher Quellwässer entspricht. Insbesondere aufgrund des geringen Gehaltes an Chloridionen und der Abwesenheit von Promotoren ist bei einem pH-Wert von $\text{pH} = 7,8$ aus diesem Elektrolyten, bei solchen Werkstoffen keine Wasserstoffaufnahme zu erwarten.

Tabelle 4.4: Chemische Zusammensetzung von Formationswasser IV [164]

Ionen	Ca ²⁺ [mg/l]	Mg ²⁺ [mg/l]	Na ⁺ [mg/l]	K ⁺ [mg/l]	NH ⁴⁺ [mg/l]	HCO ₃ ⁻ [mg/l]	CO ₃ ²⁻ [mg/l]	Cl ⁻ [mg/l]	SO ₄ ²⁻ [mg/l]	NO ₃ ²⁻ [mg/l]	SiO ₂ [mg/l]
FW IV	112	36	9,2	1,6	0,12	288	0	5,2	346	<0,1	8,2

Da allerdings in Rissen und Spalten, welche beispielsweise Schweißnahtfehler wie Kaltrisse darstellen können, der pH-Wert stark absinken kann (Kap. 2.3.2) und für die bereits untersuchten Werkstoffe ein bedeutender Einfluss des pH-Wertes auf die Wasserstoffaufnahme festgestellt wurde, kam es darauf an, für diesen Stahl solche Einflüsse detaillierter zu untersuchen. Dabei wurden Elektrolytlösungen ausgewählt, mit Hilfe derer der Einfluss von verschiedenen pH-Werten, der Promotorenzugabe und des kathodischen Schutzes auf den ermittelbaren Diffusionskoeffizienten und die Subsurface-Konzentration ermittelt und somit auf Basis des Formationswassers IV drei Prüfelektrolytlösungen hergestellt werden konnten. Zusammen mit den Untersuchungen mittels des unbehandelten Wassers ergaben sich folgende Versuchsbedingungen für die Permeationsexperimente:

1. 1 ml Essigsäure gelöst im Formationswasser IV pH 4,3
2. 100 ml Essigsäure gelöst im Formationswasser IV pH 2,4
3. Formationswasser IV und kathodischer Schutz (-1050 mV) pH 7,8
4. Formationswasser IV mit einem Gasgemisch von 1 % H₂S/Rest CO₂ gesättigt pH 5,7
5. unbehandeltes Formationswasser IV pH 7,8

Der pH-Wert wurde im Gegensatz zu früheren Experimenten mit Essigsäure abgesenkt, um auf zusätzliche Cl⁻-Ionen zu verzichten und stabile Bedingungen auf der Eintrittsseite zu gewährleisten. Die Sättigung mit H₂S als Promotor diente als reine worst-case-Betrachtung. Es wurde nicht davon ausgegangen, dass in realen Elektrolyten Schwefelwasserstoff vorhanden war, ebenso kein Kohlendioxid.

Eine Wasserstoffaufnahme anhand eines Stromanstieges auf der Austrittsseite wurde nur unter Exposition in den ersten vier Elektrolyten festgestellt. Auch nach Langzeitversuchen von über fünf Tagen wurden in keiner der Proben, die den natürlichen Korrosionsbedingungen ausgesetzt waren, Wasserstoffaufnahme festgestellt. Daher ist davon auszugehen, dass unter freien Korrosionsbedingungen in dem Formationswasser keine Wasserstoffaufnahme des Werkstoffs stattfindet.

Bereits bei einer geringfügigen Absenkung des pH-Wertes auf pH = 4,3 wurde Wasserstoffaufnahme festgestellt. In Spalten kann es entsprechend der einschlägigen Literatur [54] doch sehr wohl zu weitaus niedrigeren pH-Werten kommen, deren untere Grenze dem hier untersuchten pH-Wert von pH = 2,4 entsprechen kann. Bei diesen Proben wurde eine erheblich höhere Wasserstoffaufnahme, die anhand der Permeationstransienten zu erkennen ist (*Bild 4.71*), festgestellt. Diese Permeationsstromdichtekurven wurden an Proben der Wärmeeinflusszone aufgenommen.

Die höheren Permeationsstromdichten bei niedrigeren pH-Werten zeigen, dass auch bei real vorliegenden Spalten eine erhebliche Gefahr des Versagens von geschweißten Bauteilen aus diesem Werkstoff infolge von Wasserstoffaufnahme kommen kann.

Die für die verschiedenen Beladungsbedingungen bestimmten Diffusionskoeffizienten wurden in *Bild 4.72* dargestellt, *Bild 4.73* zeigt die entsprechenden Subsurface-Konzentrationen.

4 Ergebnisse und Diskussion

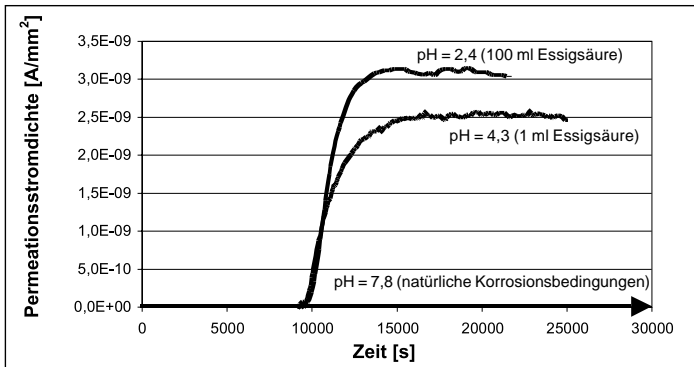


Bild 4.71: Permeationsstromdichtekurven am Stahl S 890 (WEZ) für Elektrolyte mit drei verschiedenen pH-Werten ohne kathodischen Schutz

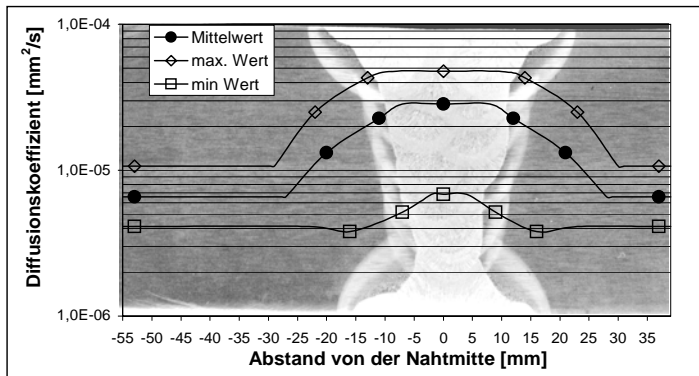


Bild 4.72: Diffusionskoeffizienten abhängig vom Schweißnahtgefüge S 890 für verschiedene Versuchsbedingungen

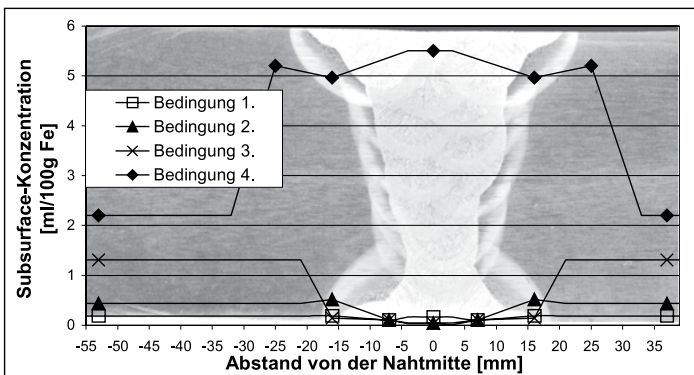


Bild 4.73: Subsurface-Konzentrationen abhängig vom Schweißnahtgefüge S 890 und den Versuchsbedingungen

Der Diffusionskoeffizient stieg bis auf einen Minimalwert in der wärmebeeinflussten Zone vom Grundwerkstoff über die wärmebeeinflusste Zone, die Wärmeeinflusszone und bis zum Schweißgut an. Die Streuung der Werte erklärt sich aus den Eigenschaften der verschiedenen Elektrolyte. Da insbesondere durch die H_2S -gesättigten Elektrolyte eine starke abtragende Korrosion an der Oberfläche verursacht wurde, die sich auf die zu betrachtende Membrandicke auswirkt, liegt der zu berücksichtigende Diffusionskoeffizient wohl eher im oberen Bereich dieses Streubandes. Insgesamt lässt sich aber feststellen, dass der Diffusionskoeffizient in den Schweißnahtgefügen größer als im Grundwerkstoff ist.

Unter den Versuchsbedingungen 1. bis 3. zeigte sich wieder einmal das gegensätzliche Verhalten von Diffusion und Löslichkeit. Die Subsurface-Konzentration war im Schweißgut am geringsten, dort wo der Diffusionskoeffizient am größten war. Bei Verwendung der schwefelwasserstoffgesättigten Elektrolyten (Bedingung 4.) ergaben sich größte Konzentrationswerte. Diese Ergebnisse korrespondieren mit denen, die im Schweißnahtgefüge des Stahls S 1100 QL ebenfalls unter Exposition in einem schwefelwasserstoffhaltigen Elektrolyten bestimmt wurden. Im Vergleich zu Untersuchungen unter realitätsnäheren Beladungsbedingungen ohne Schwefelwasserstoff sollten diese Resultate aber als Sonderfall gesehen werden.

Unter kathodischer Beladung, die ebenfalls nicht realen Expositionsbedingungen entsprach, wurde eine höhere Wasserstoffkonzentration als bei einer Absenkung des pH-Wertes festgestellt. Es kann nur darauf hingewiesen werden, dass ein kathodischer Schutz der Werkstoffe unter diesen Bedingungen äußerst unzuweckmäßig ist.

Unter Exposition im Formationswasser IV, bei dem lediglich der pH-Wert mit Essigsäure abgesenkt wurde, konnten maximale Konzentrationen von 0,51 ml/100 g Fe und 0,19 ml/100 g Fe in der wärmebeeinflussten Zone festgestellt werden. Es muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, um zu klären, ob diese Konzentrationen bereits unter mechanischer Belastung risskritisch sind. Weiterhin muss darauf hingewiesen werden, dass mit den gewählten Untersuchungsbedingungen lediglich durchschnittliche Subsurface-Konzentrationen in einem Gefügestand festgestellt werden können. Es sollte beachtet werden, dass sich lokale, risskritische Akkumulationen ausbilden können.

4.7 Wasserstoffaufnahme der supermartensitischen Stähle unter kathodischem Schutz

Offshore-Konstruktionen werden gegen aggressive Umgebungsmedien kathodisch gegen abtragende und lokale Korrosion geschützt. Gegenwärtig ist eine Diskussion unter Herstellern und Betreibern anhaltend, ob Pipelines und Anlagen aus supermartensitischen Stählen kathodisch geschützt werden sollen oder nicht. Daher wurde die Wasserstoffaufnahme bei kathodischem Schutz ermittelt, um eine mögliche Wasserstoffaufnahme der supermartensitischen Stähle unter solchen Bedingungen einschätzen zu können. Die Normung unterscheidet zwischen galvanischen Anoden und Fremdschutzsystemen (DIN EN 12474). Über Fremdschutzsysteme können konstante Schutzströme oder -spannungen aufgebracht werden. In dieser Untersuchungsreihe wurden daher zur Simulation des kathodischen Schutzes galvanostatisch eine für die Nordsee empfohlene Schutzstromdichte von 100 mA/m² (DIN EN 12474) und potentiostatisch Schutzspannungen von -825 mV bzw. -1050 mV aufgebracht. Die Potentialmessung erfolgte gegen eine ebenfalls in der Normung empfohlene Ag/AgCl-Standardelektrode. Das Schutzpotential von -1050 mV entspricht einer unter anaeroben Bedingungen empfohlenen leichten Überpolarisation, -825 mV entsprechen dem empfohlenen Höchstwert für hochfeste Stähle, die zur Wasserstoffversprödung neigen (DIN EN 12473). Zusätzlich wurden die Werkstoffe bei einem Schutz-

potential von -400 mV untersucht. In Untersuchungen von *Pourbaix* [165] wurde nachgewiesen, dass dieses Potential in schwefelwasserstofffreiem Meerwasser weder zu lokaler Korrosion noch zu Wasserstoffaufnahme führt. Letzteres sollte hier nachvollzogen werden, wobei die Wasserstoffaufnahme außerdem mit einem H_2S -haltigen Elektrolyten untersucht wurde. Die Untersuchungen bei freier Korrosion (Kap. 4.4.3) bestätigten, dass keine Wasserstoffaufnahme bei Potentialen über -500 mV festgestellt werden konnten (*Bild 4.34*). In der natürlichen Außenumgebung von Unterwasser-Pipelines ist die Schwefelwasserstoffkonzentration normalerweise relativ klein (< 50 ppm). Die Untersuchungen mit den dagegen hohen H_2S -Sättigungen von 1 % ($\approx 1 \cdot 10^4$ ppm) bzw. 5 % ($\approx 5 \cdot 10^4$ ppm) dienen dazu, den Einfluss möglicher Schwefelwasserstoffanreicherungen zum Beispiel infolge mikrobiologisch induzierter Korrosion (MIC) an der Außenseite von Pipelines zu simulieren [166]. Als Elektrolytlösung wurde künstliches Meerwasser nach DIN 50904 Teil 4 (vgl. Tab. 4.6) gewählt, welches nach der Mischung der Bestandteile einen pH-Wert von $pH = 7,9$ aufwies. Die Elektrolytlösungen wurden zuerst nicht entlüftet, d. h. mit einer Sauerstoffkonzentration, wie sie unter Normalbedingungen im Meerwasser gelöst ist, eingesetzt. In einer weiteren Untersuchungsreihe wurde der Elektrolyt für eine Testreihe mit Argon entlüftet, für eine mit 1 % und für eine weitere mit 5 % H_2S gesättigt. In den H_2S -gesättigten Elektrolyten lag der pH-Wert bei $pH = 5,4$. Auch hier konnte Stahl I aus oben genannten Gründen unter größerer Variation der Parameter untersucht werden. In *Bild 4.74* ist die in den Proben enthaltene Wasserstoffkonzentration für die jeweiligen Untersuchungsbedingungen dargestellt.

Bei einem kathodischem Schutzpotential von -1050 mV liegen in beiden Stählen schon aus dem nicht entlüfteten Elektrolyten Subsurface-Konzentrationen von ca. 10 ml/100g Fe vor. Es ergeben sich relativ hohe Werte, obwohl hier aufgrund der Oxidationsmöglichkeiten mit dem gelösten Sauerstoff das Wasserstoffangebot als am geringsten angesehen wird. Das Potential von -1050 mV führt bei Exposition der Proben mit Ar-entlüfteten Elektrolyten zu Subsurface-Konzentrationen, die den Werten der vollständig H_2S -gesättigten NACE-Lösung unter freier Korrosion entsprechen (vgl. *Bild 4.21*). Nach Zugabe von Schwefelwasserstoff für die Untersuchung des Stahles I steigt die Subsurface-Konzentration nochmals auf ein Vielfaches. Somit kann ein Schutzpotential von -1050 mV hinsichtlich der Gefahr der generellen Wasserstoffaufnahme und Rissbildung als ungeeignet angesehen werden.

Der galvanostatische, kathodische Schutz verursacht zwar keine Wasserstoffaufnahme aus dem nicht entlüfteten Meerwasser, jedoch werden nach der Entlüftung Subsurface-Konzentrationen von über 10 ml/100 g Fe ermittelt. Da die natürlich gelöste Sauerstoffkonzentration mit der

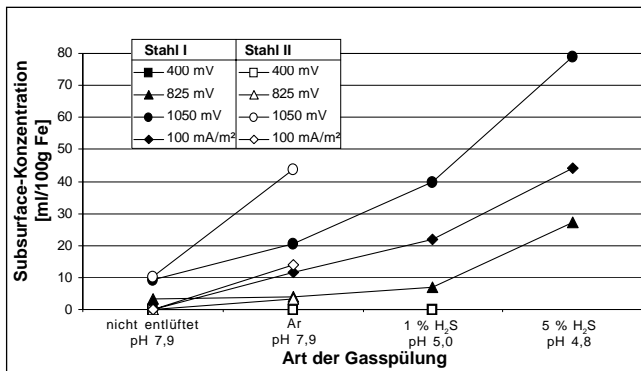


Bild 4.74: Subsurface-Konzentrationen in den verschieden, kathodisch geschützten Stählen unter Exposition in künstlichem Meerwasser (DIN 50904 Teil 4)

Wassertiefe sinkt, können die Ergebnisse der Untersuchungen für die entlüfteten, sauerstoffarmen Elektrolyte durchaus als realistisch betrachtet werden. Der galvanostatische Schutz mit 100 mA/m^2 kann also auch nicht als hinreichend angesehen werden.

Ähnliches gilt für ein kathodisches Schutzpotential von -825 mV . Die unter Exposition mit dem entlüfteten Elektrolyten hervorgerufenen Subsurface-Konzentrationen betragen ca. $4 \text{ ml}/100 \text{ g Fe}$. Bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff ist aber eine deutliche Erhöhung festzustellen. Da das Vorhandensein von H_2S aufgrund der Existenz von sulfatreduzierenden Bakterien unter mit der Wassertiefe zunehmend anaeroben Bedingungen bei den Einsatzbedingungen einer Flowline aber nicht ausgeschlossen werden kann [167], sollte auch von der Anwendung dieses Schutzpotentials abgesehen werden.

Für den kathodischen Schutz mit -400 mV können zunächst die Ergebnisse von *Pourbaix* [165] bezüglich der Wasserstoffaufnahme in Abwesenheit von Schwefelwasserstoff bestätigt werden. Selbst die Exposition der Proben in $1 \text{ \% H}_2\text{S}$ gesättigter Elektrolytlösung führte nach 200 h Versuchsdauer zu keiner messbaren Wasserstoffpermeation. Es kann anhand dieser Ergebnisse davon ausgegangen werden, dass supermartensitische Stähle also mit einem Potential von -400 mV kathodisch geschützt werden können [165], wobei keine Wasserstoffversprödung infolge von Wasserstoffaufnahme zu erwarten ist.

4.8 Diffusionskoeffizienten bei erhöhter Temperatur

4.8.1 Supermartensitische Stähle

Die Diffusionskoeffizienten wurden bei $90, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650$ und $700 \text{ }^\circ\text{C}$ mittels Trägergas-Heißextraktion bestimmt. Schon bei einer Temperatur von $90 \text{ }^\circ\text{C}$ ließen sich keine elektrochemischen Permeationsversuche mehr durchführen. In Vorversuchen erwies sich die Passivierungsstromdichte als zu groß und für den Temperaturbereich $90 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ zu temperaturabhängig. Permeationsmessungen wären nicht zielführend gewesen.

Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten mittels Trägergas-Heißextraktion erfolgte durch die Analyse des Effusionsverhaltens. Für diese Untersuchung wurden aus dem Stahl I, dem Stahl II und dem Schweißgut zylindrische Proben hergestellt. Alle Proben wurden zuerst vollständig mit Wasserstoff gesättigt. Dieses erfolgte durch kathodische Beladung bei -1050 mV im vollständig schwefelwasserstoffgesättigten NACE-Standardelektrolyten bei einem pH-Wert von $2,8$ über eine Dauer von ca. 190 h . Diese Zeit reichte für eine vollständige Sättigung aus. Die Wasserstoffkonzentration in zylindrischen Proben steht im Gleichgewicht zu einer konstanten Konzentration an der Oberfläche, für [168]:

$$\frac{\sqrt{Dt}}{r_0} \geq 1 \quad (29)$$

Unter Annahme eines für die untersuchten Stähle zu geringen Diffusionskoeffizienten von $D = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{s}$ ergäbe sich eine minimale Beladungszeit von $62,5 \text{ h}$. Selbst unter der Berücksichtigung, dass sich bei der elektrochemischen Beladung eine konstante Konzentration an der Oberfläche erst einstellt, sollten 190 h als Beladungszeit für eine vollständige Sättigung ausreichen.

Die Proben wurden anschließend bei den jeweiligen Temperaturen entgast. Der jeweilige Diffusionskoeffizient soll hier zunächst mit einer vereinfachten Halbwertszeitberechnung ermittelt wer-

den, wobei die Zeit bestimmt wird, nach welcher die Hälfte des in den Proben enthaltenen Wasserstoffs effundiert ist. Folgender mathematischer Zusammenhang [43], [168] wurde angesetzt:

$$t_{1/2} = \frac{0,064r_0^2}{D} \quad (30)$$

daus folgt für D bei einem Probenradius von $r_0 = 1,5$ mm:

$$D = \frac{0,144}{t_{1/2}} \quad (31)$$

Die Bestimmung der Halbwertszeit erfolgte anhand der Effusionskurve, die mithilfe der Trägergas-Heißextraktionsanlage aufgenommen wurden. Zunächst wurde die gesamte Fläche unter der Kurve als Integralwert bestimmt, womit sich über eine Kalibrierung (vgl. *Bild 4.11*) die Wasserstoffkonzentration der Probe ergab. Empirisch wurde anschließend die Zeit bestimmt, nach welcher der halbe Integralwert erreicht wurde. *Bild 4.75* zeigt beispielhaft für eine bei 500 °C aufgenommene Effusionskurve die Ermittlung der Halbwertszeit.

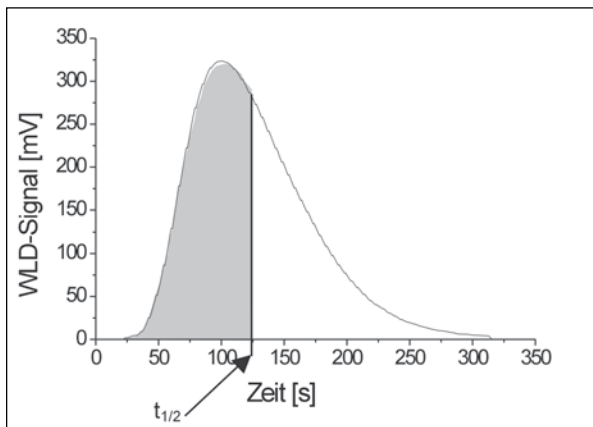


Bild 4.75: Wasserstoffeffusion einer zylindrischen Probe bei 500 °C mit schematisch dargestellter Halbwertszeit

Die ermittelten Diffusionskoeffizienten sind in *Tabelle 4.5* für erhöhte Temperaturen für die Stähle I und II sowie für das Schweißgut zusammengefasst worden. Die Werte wurden aus dem Mittelwert von je zwei Proben gebildet.

Das Diffusionsverhalten der beiden Grundwerkstoffe entspricht auch bei erhöhter Temperatur dem in den vorherigen Kapiteln festgestellten Diffusionsverhalten. So besitzt Stahl II in der Regel bei den untersuchten Temperaturen einen geringeren Diffusionskoeffizienten als Stahl I. Die Differenz der einzelnen Messwerte ist bei erhöhten Temperaturen aber wesentlich kleiner als bei Raumtemperatur. Wie zu erwarten, steigen die für die Stähle I und II ermittelten Diffusionskoeffizienten bis auf eine Ausnahme mit der Temperatur an. Dieser Anstieg kann dagegen für die Diffusionskoeffizienten, die bei höheren Temperaturen für das Schweißgut bestimmt worden sind, ebenfalls festgestellt werden.

Tabelle 4.5: Diffusionskoeffizienten der Stähle I und II sowie des Schweißgutes für höhere Temperaturen

Temperatur	Stahl I	Stahl II	Schweißgut
	D [mm ² /s]	D [mm ² /s]	D [mm ² /s]
RT	$1,64 \cdot 10^{-6}$	$3,54 \cdot 10^{-7}$	$1,03 \cdot 10^{-6}$
90 °C	$2,25 \cdot 10^{-4}$	$1,89 \cdot 10^{-4}$	$6,29 \cdot 10^{-4}$
200 °C	$6,29 \cdot 10^{-4}$	$2,82 \cdot 10^{-4}$	$7,13 \cdot 10^{-4}$
250 °C	$7,27 \cdot 10^{-4}$	$3,85 \cdot 10^{-4}$	$8,37 \cdot 10^{-4}$
300 °C	$8,89 \cdot 10^{-4}$	$5,18 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-3}$
350 °C	$9,35 \cdot 10^{-4}$	$5,65 \cdot 10^{-4}$	$5,74 \cdot 10^{-4}$
400 °C	$9,54 \cdot 10^{-4}$	$6,99 \cdot 10^{-4}$	$1,38 \cdot 10^{-3}$
450 °C	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$7,16 \cdot 10^{-4}$	$1,38 \cdot 10^{-3}$
500 °C	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$9,80 \cdot 10^{-4}$	$1,21 \cdot 10^{-3}$
550 °C	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$
600 °C	$1,43 \cdot 10^{-3}$	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$1,16 \cdot 10^{-3}$
650 °C	$1,44 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$1,32 \cdot 10^{-3}$
700 °C	$1,66 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-3}$

Das Einfügen der hier ermittelten Diffusionskoeffizienten in eine entsprechende Darstellung der Diffusionskoeffizienten für höhere Temperaturen von Stählen mit Austenitzerfallstruktur [4], [20], [21] (Bild 4.76), zeigt, dass das bisher angenommene Streuband [4] für supermartensitische Stähle anscheinend zu schmal gefasst wurde.

Das sich ergebene, grauliniert markierte Streuband für Diffusionskoeffizienten supermartensitischer Stähle wird unter Einbeziehung der idealen Gaskonstante R in den Zähler des Arrhenius-Terms durch folgende Gleichungen beschrieben:

$$D_{\min} = 0,058 \cdot e^{\frac{-3250}{T}} \quad (32)$$

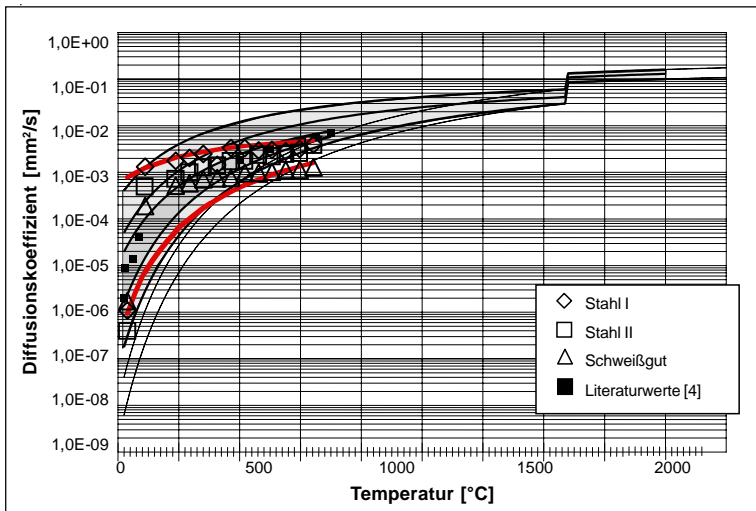


Bild 4.76: Diffusionskoeffizienten der Stähle I und II für erhöhte Temperaturen im Streuband für Stähle mit Austenitzerfallstruktur

und

$$D_{\max} = 0,015 \cdot e^{\frac{-810}{T}} \quad (33)$$

Die Diffusionskoeffizienten für den Grundwerkstoff Stahl II liegen bei 90 und 200 °C drei Größenordnungen, die für den Grundwerkstoff Stahl I und für das Schweißnahtgefüge liegen zwei Größenordnungen über den bei Raumtemperatur ermittelten Diffusionskoeffizienten. Da die Betriebstemperatur für Flowlines 140 °C durchaus erreichen kann [47], müsste also in diesen Fällen mit diesem stark beschleunigten Wasserstofftransport gerechnet werden. Ob allerdings im Betriebszustand bei erhöhter Temperatur von den Werkstoffen auch Wasserstoff aufgenommen wird, der in diesem Falle entsprechend schnell in das Gefüge hinein diffundieren könnte, müssen Folgeuntersuchungen klären.

4.8.2 S 1100 QL

Für den Stahl III wurden die Diffusionskoeffizienten bei Temperaturen von 50, 90, 120, 150 und 200 °C mittels Trägergas-Heißextraktion bestimmt. Aufgrund der schon festgestellten Gefügeveränderungen bei 200 °C erschienen höhere Temperaturen als nicht praxisrelevant, da die hier ermittelten Werte der analytischen Bestimmung von Wärmenachbehandlungszeiten einer Wasserstofffreiglühung dienen sollen. Der experimentelle Ablauf entsprach dem in Kap. 4.8.1 beschriebenen Verfahren. Für die analytische Berechnung der Diffusionskoeffizienten wurden ebenso die Formeln (30) und (31) verwandt (Bild 4.75).

Tabelle 4.6: Diffusionskoeffizienten des Stahls III sowie des Schweißgutes für höhere Temperaturen

Temperatur	Stahl III	Schweißgut
	D [mm ² /s]	D [mm ² /s]
RT	1,34 · 10 ⁻⁵	3,49 · 10 ⁻⁶
50 °C	8,03 · 10 ⁻⁴	6,85 · 10 ⁻⁴
90 °C	7,70 · 10 ⁻⁴	7,47 · 10 ⁻⁴
120 °C	9,65 · 10 ⁻⁴	7,12 · 10 ⁻⁴
150 °C	9,20 · 10 ⁻⁴	9,78 · 10 ⁻⁴
200 °C	1,34 · 10 ⁻³	1,16 · 10 ⁻³

Die ermittelten Diffusionskoeffizienten wurden in Tabelle 4.6 für erhöhte Temperaturen für den Stahl III sowie für das Schweißgut zusammengefasst.

Der Grundwerkstoff besitzt auch bei erhöhter Temperatur gegenüber dem Schweißgut das im Kap. 4.6.2 festgestellte Diffusionsverhalten. So besitzt Stahl III bei beinahe allen untersuchten Temperaturen einen geringeren Diffusionskoeffizienten als das Schweißgut. Wie bei den supermartensitischen Stählen I und II ist die Differenz der einzelnen Messwerte bei erhöhten Temperaturen wesentlich kleiner als bei Raumtemperatur. Auch beim höchstfesten Feinkornbaustahl Stahl III steigen die ermittelten Diffusionskoeffizienten mit der Temperatur an. Dieser Anstieg ist im vergleichbaren Temperaturbereich kleiner als bei den Stählen I und II und weist auch mehrere Unstetigkeiten auf. Vermutlich zeigt sich darin die Messbereichsgrenze der Trägergas-Heißextraktion, wodurch die Streuung erhöht wurde. Die absoluten Werte für den Diffusionskoeffizienten sind beim Stahl III und seinem Schweißgut in diesem Temperaturbereich allerdings immer höher als die Daten der Stähle I und II.

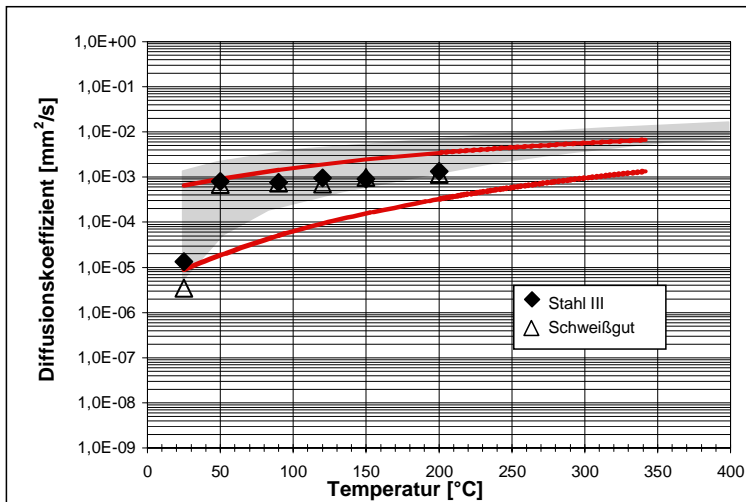


Bild 4.77: Diffusionskoeffizienten des Stahls III für erhöhte Temperaturen im Streuband [20] für niedrig- und mikrolegierte Stähle mit ferritischer oder martensitischer Struktur bei Raumtemperatur

Die für den Stahl III ermittelten Diffusionskoeffizienten wurden wie zuvor in eine entsprechende Darstellung der Diffusionskoeffizienten für höhere Temperaturen von niedrig- und mikrolegierten Stählen mit ferritischer oder martensitischer Gefügestruktur [20] (Bild 4.77) eingefügt.

Wiederum kann das sich ergebene, rot markierte Streuband für die Diffusionskoeffizienten unter Einbeziehung der idealen Gaskonstante R in den Zähler durch entsprechende Arrhenius-Gleichungen beschrieben werden:

$$D_{\min} = 0,15 \cdot e^{\frac{-2900}{T}} \quad (34)$$

und

$$D_{\max} = 0,06 \cdot e^{\frac{-1350}{T}} \quad (35)$$

Das Streuband beginnt für den Stahl III oberhalb des in der Literatur [20] angegebenen Bereiches. Positiver Effekt dabei wäre eine mögliche, verkürzte Entgasungszeit beim Wasserstoffreiglühen schon bei niedrigeren Temperaturen. Aufgrund der insgesamt höheren Diffusionskoeffizienten des Stahles III gegenüber denen der Stähle I und II ließe sich der hochfeste Feinkornbaustahl in kürzerer Zeit Wasserstoffreiglühen als die supermartensitischen Stähle.

5 Schlussfolgerungen

In den durchgeführten Untersuchungen zur Wasserstoffaufnahme und -diffusion konnten erstmalig Wasserstofftransportdaten für reale Schweißnahtgefüge supermartensitischer Stähle bestimmt werden. Durch Permeationsexperimente wurden für einen supermartensitischen Stahl mit mittlerer Legierungszusammensetzung und einen mit hoher Zusammensetzung der vorläufigen Werkstoffnummer 1.4418 m die Diffusionskoeffizienten und Subsurface-Konzentrationen ermittelt. Die Bestimmung der Wasserstofftransportdaten erfolgte unter Variation der Wasserstoffbeladungsbedingungen. Das bedeutet, dass das wasserstoffabgebende Medium variiert wurde. Der Einfluss verschiedener chemischer Zusammensetzungen der Elektrolytlösungen, verschiedener pH-Werte und unterschiedlicher Schwefelwasserstoffsättigungen zur Untersuchung der Promotorenwirkung wurde auf diese Art festgestellt. Außerdem wurde die Wasserstoffaufnahme als Subsurface-Konzentration in Abhängigkeit verschiedener Arten des kathodischen Schutzes untersucht. Der Einfluss der Gefügeausbildung auf das Wasserstofftransportverhalten wurde ermittelt, indem neben den Gefügen einer Schweißnaht auch verschiedene Wärmebehandlungszustände eingestellt und untersucht wurden.

Für den höchstfesten Feinkornbaustahl S 1100 QL mit der Werkstoffnummer 1.8942 wurden ebenfalls in Ergänzung bisher fehlender Werte die Diffusionskoeffizienten bestimmt. Sowohl für den Grundwerkstoff als auch für die Wärmeeinflusszone sowie das Schweißgut werden mit dieser Arbeit Diffusionskoeffizienten bereitgestellt, die das Wasserstofftransportverhalten quantifizieren. Auch am Schweißnahtgefüge dieses Werkstoffs wurde der Einfluss einer praxisrelevanten Wärmenachbehandlung auf das Diffusionsvermögen untersucht.

Für die drei untersuchten Stähle sowie ihre Schweißgüter wurden anschließend die Diffusionskoeffizienten bei erhöhter Temperatur bestimmt. Der Temperaturbereich wurde dabei entsprechend realistischer Temperaturen für mögliche Wärmenachbehandlungen, denen die Werkstoffe ausgesetzt werden können, gewählt.

Neben der deterministischen Bestimmung von Diffusionskoeffizienten und Subsurface-Konzentrationen konnten insbesondere für die supermartensitischen Stähle auch einige Aussagen über das grundsätzliche Werkstoffverhalten in elektrochemischen Permeationsexperimenten getroffen werden.

Zusammenfassend lassen sich aus den Ergebnissen folgende Schlussfolgerungen ziehen:

1. Bei der analytischen Auswertung der Permeationsstromdichtekurven zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten lieferte das Wendepunkt-Verfahren [86] gegenüber dem „time-lag“-Verfahren [85] exaktere Ergebnisse. Diese Aussage ließ sich aus dem Vergleich der analytisch mithilfe beider Verfahren bestimmter Wasserstoffkonzentrationen und experimentell mithilfe der Trägergas-Heißextraktion bestimmter Wasserstoffkonzentrationen treffen. Die Bestimmung der Wasserstofftransportdaten über eine beim Wendepunkt-Verfahren zu ermittelnden Steigung gewährleistete eine Unabhängigkeit von während Permeationsexperimenten auftretenden, vorgelagerten elektrochemischen Vorgängen.
2. Unter freier Korrosion bildete sich auf der Permeationsprobeneintrittsseite eine mehrphasige, schwarzgefärbte Korrosionsschicht, deren Dicke mit dem korrosiven Abtrag zunahm. Zwischen der Schwarzfärbung und der Schichtdicke konnte eine Korrelation hergestellt werden. So konnte der visuelle Eindruck bestätigt werden, dass ein aggressiveres Medium aufgrund der zu erwartenden, schwarzen Korrosionsprodukte ein dunkleres Schichtaussehen bewirkte.

3. Während elektrochemischer Permeationsexperimente wurde wie auch in vorhergehenden Untersuchungen [4], [15], [92], [95], [141] ein Absinken der Permeationsstromdichte nach dem Erreichen des Maximums festgestellt. Zwei stattfindende, gegenläufige Prozesse, die Verringerung des Wasserstoffstromes durch eine Schutzwirkung und die Zunahme des Wasserstoffstromes durch einen größeren Korrosionsabtrag, erklären das Absinken der Stromdichte.
4. Die Bestimmung der Wasserstofftransportdaten für die supermartensitischen Stähle mithilfe der NACE-Standardlösung ergab, dass der Stahl I mit einem mittleren Legierungsgehalt mit $D_{\text{Stahl I}} = 1,64 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{s}$ einen ca. fünfmal höheren Diffusionskoeffizienten als der höherlegierte Stahl II mit $D_{\text{Stahl II}} = 3,48 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{s}$ besaß. Das Wasserstofflösungsvermögen war entsprechend im Stahl II höher. In Abhängigkeit von der Schwefelwasserstoffsättigung kann die Subsurface-Konzentration durch Wurzelfunktionen (19) und (20) bestimmt werden. Im Vergleich der Subsurface-Konzentrationen zur Literatur [4], [15] wird deutlich, dass solche Werte nur für vorliegenden Stähle im entsprechenden Gefügestand für die gewählten Beladungsbedingungen gelten können.
5. Wasserstoffpermeation ist nur in einer bestimmten Parametermatrix aus pH-Wert und Schwefelwasserstoffsättigung feststellbar. Schwefelwasserstoff muss als Promotor der Eintrittsreaktion vorhanden sein. Der pH-Wert muss einen vom Stahl und der Elektrolytlösung bestimmten Wert unterschreiten, wobei pH-Werte unter 2,5 in beiden supermartensitischen Stählen immer zu Wasserstoffaufnahme führen. Praktisch bedeutet dies, dass eine Wasserstoffaufnahme in den entsprechenden Formationswässern bei pH-Werten von $\text{pH} = 5,5$ bis $\text{pH} = 5,9$ stattfinden kann, und auf pH-Wert-absenkende Faktoren zu achten ist. Insbesondere die Hydrolyse in Spalten und Rissen stellt einen solchen Einfluss dar.
6. Der effektive Diffusionskoeffizient hängt prinzipiell nicht von der Zusammensetzung des wasserstoffabgebenden Mediums ab. Diese Aussage gilt sowohl für die supermartensitischen Stähle unter freier Korrosion und verschieden kathodisch geschützt als auch für den höchstfesten Feinkornbaustahl. Allerdings wurden für beide supermartensitische Stähle Einflüsse aufgrund von Trapping und von Korrosionsschichtbildung festgestellt, die eine charakteristische Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Schwefelwasserstoffsättigung begründen.
7. Die Subsurface-Konzentration in den supermartensitischen Stahlproben hängt von der Zusammensetzung der Elektrolytlösung, deren pH-Wert und der Schwefelwasserstoffsättigung ab. Niedrigere pH-Werte und höhere H_2S -Sättigungen führen zu größeren Wasserstoffkonzentrationen. Aus der NACE-Standardlösung, bei der der pH-Wert durch Essigsäure abgesenkt wurde, wird bei gleichem pH-Wert Wasserstoff in höheren Subsurface-Konzentrationen aufgenommen, als aus den drei realen Formationswässern, deren pH-Wert mittels Salzsäure abgesenkt wurde. Permeationsexperimente in der NACE-Lösung können also worst-case-Bedingungen repräsentieren, stellen aber nicht die realen Gegebenheiten dar.
8. Die Chloridionenkonzentration der jeweiligen Prüfelektrolytlösung stellt den Hauptfaktor für das Maß der Wasserstoffaufnahme dar. Da aber auch die beteiligten Kationen einen, wenn auch geringen Einfluss auf die Wasserstoffaufnahme besitzen, müssen zur Ermittlung realistischer Subsurface-Konzentrationen weiterhin Elektrolytlösungen mit realen chemischen Zusammensetzungen untersucht werden.

9. Die bereits in Ansätzen festgestellte Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten eines supermartensitischen Stahls vom Wärmebehandlungszustand konnte für die untersuchten supermartensitischen Werkstoffe nachvollzogen werden. Im direkten Vergleich der beiden Stähle mit mittlerer Legierungszusammensetzung ergab sich, dass bis zu einer Anlasstemperatur von 550 °C annähernd gleiche Diffusionskoeffizienten festgestellt wurden. Die Aufhebung von Unterschieden in der Gefügestruktur führte bei diesen sehr ähnlich legierten Werkstoffen zu gleichen Diffusionskoeffizienten bis sich durch die verstärkte Anlassaustenitbildung des hier untersuchten Stahls bei Temperaturen über 550 °C doch die geringen Unterschiede in der Legierungszusammensetzung auswirkte. Der Vergleich der Subsurface-Konzentrationen zeigte anschließend allerdings deutlich den Einfluss der Legierungszusammensetzungen.
10. Die Simulation einer kurzzeitigen Wärmenachbehandlung führte zu höheren Diffusionskoeffizienten und geringeren Subsurface-Konzentrationen. Eine so bei 600 °C für zehn Minuten durchgeführte Wärmenachbehandlung, die für die Verlegebedingungen einer geschweißten, supermartensitischen Flowline zunächst vor allem zur Härtereduktion empfohlen worden war, besitzt also auch positive Auswirkungen auf die Wasserstoffaufnahme und -diffusion. Positive Effekte wären eine schnellere Effusion von während der Fertigung aufgenommenen Wasserstoff und eine geringere Wasserstoffaufnahme während des Betriebes.
11. Die Diffusionskoeffizienten der wärmebehandelten Proben aus supermartensitischem Stahl sind ca. eine Größenordnung größer als die des Schweißnahtgefüges. Für die Untersuchung einzelner Schweißnahtgefüge wären Experimente mit schweißsimulierten Proben durchzuführen.
12. Der Einfluss der Gefügeausbildung auf das Diffusionsvermögen supermartensitischer Stähle wird beim Vergleich der abgeschreckten Gefüge mit denen der vierlagigen Rohrschweißnaht und der 22-lagigen Blechschweißnaht deutlich. So wurde im nicht nachbehandelten Abschreckgefüge ein wesentlich größerer Diffusionskoeffizient bestimmt als in den infolge der Mehrlagenschweißung vergüteten Schweißnahtgefüge. Hierbei besaß das Gefüge der 22-lagigen Blechschweißnaht wiederum einen geringeren Diffusionskoeffizienten als das Gefüge der Rohrschweißnaht.
13. Der in der martensitischen Gefügestruktur verbliebene Anteil von Rest- und Anlassaustenit hängt von der Legierungszusammensetzung und von der Wärmebehandlung ab. Austenitische Bestandteile verlangsamten die Diffusionsgeschwindigkeit und erhöhen das Wasserstofflösungsvermögen.
14. Die Vergütung infolge der Mehrlagenschweißung des höchstfesten Feinkornbaustahls bewirkte im artgleichen Schweißgut und in der Wärmeeinflusszone einen geringeren Diffusionskoeffizienten als im Grundwerkstoff. Eine simulierte Wasserstofffreiglühbehandlung glich die Diffusionskoeffizienten in den verschiedenen Gefügebestandteilen an. Für ein möglicherweise nur in Schweißnahtnähe wärmenachbehandeltes Bauteil bedeutet dieses dennoch einen Wechsel im Diffusionsvermögen über der gesamten Schweißkonstruktion. Darüber hinaus sind Gefügeveränderungen und Festigkeitsverluste nicht auszuschließen.
15. In Schweißnahtgefügen höchstfester Feinkornbaustähle ist unter freien Korrosionsbedingungen bei entsprechend niedrigen pH-Werten, eine Wasserstoffaufnahme nicht auszuschließen. Der Prozess der Wasserstoffaufnahme ist in den Werkstoffen S 890 und S 1100 annähernd gleich. Auf die Bedeutung dieser Resultate in Hinblick auf mögliche

Spalten an geschweißten Komponenten aus diesen Werkstoffen kann hier nur noch einmal hingewiesen werden.

16. Herkömmlicher, kathodischer Korrosionsschutz verursacht bei beiden untersuchten supermartensitischen Stählen Wasserstoffaufnahme aus dem umgebenden Meerwasser mit der Gefahr der Wasserstoffversprödung. Durch die Wahl eines geringen Schutzpotentials von -400 mV (Ag/AgCl) kann bei diesen Werkstoffen eine Wasserstoffaufnahme und -rissbildung vermieden werden. Dieses Ergebnis ist konsistent mit entsprechenden Veröffentlichungen [165].
17. Bei Temperaturen schon ab 90 °C gleicht sich das bei Raumtemperatur unterschiedliche Wasserstoffdiffusionsverhalten der verschiedenlegierten supermartensitischen Stähle auf Werte von ca. $2 \cdot 10^{-4}$ mm²/s an.
18. Bei den supermartensitischen Werkstoffen und beim höchstfesten Feinkornbaustahl werden die Unterschiede im Diffusionsvermögen zwischen dem entsprechenden Grundwerkstoff und dem Schweißgut bei erhöhten Temperaturen nahezu vollständig egalisiert.

Die in dieser Untersuchung ermittelten Wasserstofftransportdaten können zur analytischen Bestimmung von Wasserstoffeffusionszeiten dienen und damit als Entscheidungshilfe zur Auswahl geeigneter Wärmenachbehandlungsprozeduren herangezogen werden, um beispielsweise während des Schweißens aufgenommenen Wasserstoffkonzentrationen zu verringern oder zu eliminieren. Des weiteren können die Wasserstofftransportdaten zur numerischen Simulation der Wasserstoffverteilung und ggf. der wasserstoffverursachten Schädigungen für reale, geschweißte Konstruktionen genutzt werden. Die nun bereitgestellten Daten dürften insbesondere für die unter Betriebsbedingungen von geschweißten, supermartensitischen Stählen mögliche Wasserstoffaufnahme eine profunde Basis für realistische Lebensdauerabschätzungen bilden.

Literatur

- [1] Th. Böllinghaus, Th. Kannengießer, C. Jochum, I. Stiebe-Springer: Effect of Filler Material Selection and Shrinkage Restraint on Stress Strain Build Up in Component Welds, Corrosion 2002, Paper no. 02061, NACE International, Houston, TX, USA, 2002
- [2] N. N.: The Website for the Oil & Gas Industry, Offshore-Technology, Industry Projects, 2003
- [3] N. N.: EFC 17: Corrosion Resistant Alloys for Oil and Gas Production: Guidance on General Requirements and Test Methods for H₂S Service, EFC Publication Number 17, The Institute of Materials, 1996
- [4] Th. Böllinghaus, H. Hoffmeister, J. Klemme, H. Alzer: Hydrogen Permeation in a Low Carbon Martensitic Stainless Steel Exposed to H₂S Containing Brines at Free Corrosion, Corrosion 99, Paper no. 609, NACE International, Houston, TX, USA, 1999
- [5] A. Turnbull, M. Saenz De Santa Maria, N. D. Thomas: The Effect of H₂S Concentration and pH on Hydrogen Permeation in AISI 410 Stainless Steel in 5 % NaCl, Corrosion Science, 29, Heft 1, 1989, S. 89
- [6] A. Turnbull, M. W. Carroll, D. H. Ferriss: Analysis of Hydrogen Diffusion and Trapping in a 13 % Chromium Martensitic Stainless Steel, Acta Metallurgica, 37, Heft 7, 1989, S. 2039-2046
- [7] M. Lasocka, W. Raczynski: Diffusion, Permeation and Absorption of Cathodic Hydrogen in Ferritic Chromium Steel, Bulletin de L'Academie Polonaise des Sc., Serie des Sc. Chimiques, 15, Heft 1, 1967, S. 31
- [8] Y. Sakamoto, U. Hanada: Diffusion of Hydrogen in Heat Treated Martensitic Type 403 Stainless Steel, Proc. of the 2nd Intern. Congress on Hydrogen in Metals, Paris, 1977, Paper 1A7
- [9] S. Sakamoto, A. Kawakami, H. Asahi, A. Nakamura: Effect of Environmental Factors and Yield Strength on SCC Property of AISI 420 Stainless Steel, Corrosion 95, Paper no. 082, NACE International, Houston, TX, USA, 1995
- [10] Y. Miyata, Y. Yamane, O. Furukimi, H. Niwa, K. Tamaki: Corrosion of New 13 Cr Martensitic Stainless Steel OCTG in Severe CO₂ Environment, Corrosion 95, Paper no. 083, NACE International, Houston, TX, USA, 1995
- [11] T. Kushida, T. Kudo: Hydrogen Diffusion and its Effect of Hydrogen Embrittlement in Martensitic Steels, Diffusion and Defect Forum 95-98, 1993, S. 359
- [12] C. H. Tseng, W. Y. Wei, J. K. Wu: Electrochemical Methods for Studying Hydrogen Diffusivity, Permeability and Solubility in AISI 420 and AISI 430 Stainless Steels, Materials Science and Technology, 5, Heft 12, 1989, S. 1236-1237
- [13] M. Kimura, Y. Miyata, Y. Nakano, T. Toyooka, F. Murase, Y. Yamane: Corrosion Resistance of High Strength Modified 13 Cr Steel, Corrosion 97, Paper no. 22, NACE International, Houston, TX, USA, 1997
- [14] M. Kimura, Y. Miyata, T. Toyooka, Y. Kitahaba: Effect of Retained Austenite on Corrosion Performance for Modified 13% Cr Steel Pipe, Corrosion, 57, Heft 5, 2001, S. 433-439

- [15] Th. Böllinghaus, H. Hoffmeister: Hydrogen Permeation in Supermartensitic Stainless Steels Dependent on Heat Treatment and Chemical Composition, Corrosion 2000, Paper no. 141, NACE International, Houston, TX, USA, 2000
- [16] L. Karlsson, W. Bruins, C. Gillenius, S. Rigdal, M. Goldschmitz: Matching Composition Supermartensitic Stainless Steel Welding Consumables, Konferenz-Einzelbericht: Supermartensitic Stainless Steels '99, Brüssel, 1999, S. 172-179
- [17] J.M. Bonnel, D. J. Butler, S. Blackman: Supermartensitic 13% Cr Stainless Steel Welding Consumables for Grith Welding Linepipe, Konferenz-Einzelbericht: Supermartensitic Stainless Steels '99, Brüssel, 1999, S. 180-187
- [18] H. Heuser, E. Perteneder, J. Tösch: GMAW and SAW Matching Filler Metals for Supermartensitic Stainless Steels, Stainless Steel World, 11, Heft 9, 1999, S. 50-54
- [19] H.-H. Cerjak, persönliche Mitteilung, TU Graz, 2003
- [20] Th. Böllinghaus, H. Hoffmeister, A. Dangeleit: A Scatterband for Hydrogen Diffusion Coefficients in Micro-Alloyed and Low Carbon Structural Steels, Welding in the World, 1995, 35, Heft 2, S. 83-96
- [21] Th. Böllinghaus, H. Hoffmeister, C. Middel: Scatterbands for Hydrogen Diffusion Coefficients in Steels Having a Ferritic or Martensitic Microstructure and Steels Having an Austenitic Microstructure at Room Temperature, Welding in the World, 37, Heft 1, 1996, S. 16-23
- [22] A. W. Marshall, J. C. M. Farrar: Welding of Ferritic and Martensitic 11-14% Cr Steels, IIW-Doc. IX-1975-00 IX-H-494-2000
- [23] J. C. M. Farrar, A. W. Marshall: Super Martensitic Stainless Steels - Overview and Weldability, IIW-Doc. IX-H-423-98
- [24] E. Folkhard: Metallurgie der Schweißung nichtrostender Stähle, Springer-Verlag, Wien, 1984
- [25] J. Enerhaug: A Study of Localized Corrosion in Super Martensitic Stainless Steel Weldments, Dissertation, Trondheim, 2002
- [26] G. Schulze, H. Krafka, P. Neumann: Schweißtechnik: Werkstoffe – Konstruieren – Prüfen, G. Schulze (Hrsg.), VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992
- [27] Y. A. Mazel: 10 % Cr – 10 % Ni Martensitic Welding Wires with a Low Temperature of the $\gamma \rightarrow \alpha$ Transformation, Welding International, 17, Heft 5, 2003, S. 386-389
- [28] G. Gawlas, K. Jäger, C. Jochum, K.-H. Klappert, H. Heuser: Schweißen von weichmartensitischen Stählen am Beispiel von X 4 CrNiMo 16 5 beim Bau von Sonderapparaten, Schweißen & Schneiden, DVS Berichte, Band 170, 1995, S. 73-76
- [29] P. Bilmes, C. Llorente, J. Pérez Ipiña: Toughness and Microstructure of 13Cr4NiMo High-Strength Steel Welds, Journal of Materials Engineering and Performance, 9, Heft 6, 2000, S. 609-615
- [30] W. Heimann: Krupp Thyssen Nirosta GmbH, Krefeld, persönliche Mitteilung
- [31] U. Brückner, H. Walter: BAM Berlin, Fachgruppe V.1 „Struktur und Gefüge von Konstruktionswerkstoffen“, persönliche Mitteilung

- [32] K. Schäfer, I. Stiebe Springer: Work Hardening behaviour of Supermartensitic 13% Chromium Steels, *Stainless Steel World*, 12, Heft 3, 2000, S. 31-33
- [33] H. Kurahashi, Y. Sone, K. Wada, Y. Nakai: Corrosion and Stress Corrosion Behaviour of 13 Cr Martensitic Stainless Steels in CO₂-H₂S-Cl Environment, *Kawasaki Steel Giho*, 17, Heft 3, 1985, S. 299-305
- [34] H. Kurahashi, T. Kurisu, Y. Sone, K. Wada, Y. Nakai: Stress Corrosion Cracking of 13 Cr Steels in CO₂-H₂S-Cl Environment, *Corrosion* 84, Paper no. 212, NACE International, Houston, TX, USA, 1984
- [35] Y. Yoshino, A. Ikegaya: Pitting and Stress Cracking of 12 Cr-Ni-Mo Martensitic Stainless Steels in Chloride and Sulfide Environments, *Corrosion Resistant Alloys in Oil and Gas Production*, J. Kolts, S. W. Ciaraldi (ed.), NACE, Houston, 1996, S. 279-287
- [36] P. S. Jackman, H. Everson: Development of New Martensitic Stainless Steels for OCTG: The Challenges for the Steelmaker and the Tubemaker, *Corrosion* 95, Paper no. 089, NACE International, Houston, TX, USA, 1995
- [37] M. Tvrđy, V. Vodarek, G. Roznovska, A. Korcak, J. Seliga, J. Barta, P. Tkacik: Production Development and Industrial Application of 12Cr-6Ni-2.5Mo Steels, *Konferenz-Einzelbericht: Supermartensitic Stainless Steels 2002*, Brüssel, 2002, S. 29-33
- [38] P. Toussaint, J.-J. Dufrane: Advances in Making and Base Material Properties of Supermartensitic Stainless Steels (SMSS), *Konferenz-Einzelbericht: Supermartensitic Stainless Steels 2002*, Brüssel, 2002, S. 23-27
- [39] W. Heimann, Th. Ladwein: A Systematic Evaluation of the Microstructure of Super 13% Chromium Steels, *Konferenz-Einzelbericht: Supermartensitic Stainless Steels 2002*, Brüssel, 2002, S. 28
- [40] P. D. Bilmes, M. Solari, C. L. Llorente: Characteristics and Effect of Austenite Resulting from Tempering of 13Cr-NiMo Martensitic Steel Weld Metals, *Materials Characterization*, 46, 2001, S. 285-296
- [41] T. G. Gooch: Heat Treatment of Welded 13% Cr - 4% Ni Martensitic Stainless Steels for Sour Service, *Welding Research Supplement to the Welding Journal*, Heft 7, 1995
- [42] C. Jochum, H. Heuser: Properties of Matching Filler Metals for Supermartensitic Pipelines, *Konferenz-Einzelbericht: Supermartensitic Stainless Steels 2002*, Brüssel, 2002, S. 37-43
- [43] G. Rabensteiner, J. Tösch, E. Perteneder: Die Schweißung von Offshore-Rohgasleitungen aus einem neuartigen 13 %-Chrom-Stahl (Supermartensit), *BHM*, 145, Heft 1, 2000, S. 30-34
- [44] N. N.: Werbebroschüre, elpaso corporation, 2001
- [45] Th. Böllinghaus, Th. Kannengießer: Effect of Filler Material Selection and Shrinkage Restraint on Stress Strain Build Up in Component Welds, *6th International Trends in Welding Research Conference Proceedings*, 15-19. 04. 2002, Pine Mountain, GA, USA, ASM International, 2003

- [46] D. A. Baudoin, D. K. Barbin, J. Skogsberg: Experiences with 13 Cr for Mitigating CO₂ Corrosion in the Oilfield – Case Histories: The Gulf of Mexico and Inland Gas Wells, Corrosion 95, Paper no. 639, NACE International, Houston, TX, USA, 1995
- [47] J. Enerhaug, S. L. Eliassen, P. E. Kvaale: Qualification of Welded Super 13 % Cr Martensitic Stainless Steels for Sour Service Applications, Corrosion 97, Paper no. 060, NACE International, Houston, TX, USA, 1997
- [48] M. Mayrhofer, G. Aigmüller, D. Geyer, R. Rauch: Höchstfeste schweißbare Baustähle, Schweißtechnik, 46, Heft 1, 1993, S. 3-11
- [49] N. N.: Webauftritt, G. Lazzarini & Co. KG, 2002
- [50] Ö. Bucak, F. Mang, U. Hamme, W. Gundel: Ermüdungsverhalten von hoch- und höchstfesten Stählen: St E 460 bis St E 960, Schweißen & Schneiden, DVS Berichte, Band 187, S. 44-55
- [51] H. Heinemann, G. Horn, S. Thieme: Metall-Aktivgasschweißen des höchstfesten Feinkornbaustahles S 1100 Q, Schweißen & Schneiden, DVS Berichte, Band 204, 1999, S. 266-271
- [52] P. Stiaszny, A. Pichler, E. Tragl, H. Spindler, J. Szinyur, M. Pimminger: Höher- und höchstfeste Feinbleche: Legierungsdesign, Herstellrouten, Eigenschaften, Konferenz-Einzelbericht: Fügen von Stahlwerkstoffen, München, 2001, S. 21-53
- [53] R. D. K. Misra, G. C. Weatherly, J. E. Hartmann, A. J. Boucek: Role of Structure and Microstructure in the Enhancement of Strength and Fracture Resistance of Ultra-High Strength Hot Rolled Steels, 42nd MWSP Conf. Proc., ISS, Vol. XXXVIII, 2000
- [54] H. Kaesche: Die Korrosion der Metalle, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1990
- [55] M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions, NACE, Cebelcor, Houston, USA, 1974
- [56] A. Pourbaix, M. Amalhay, A. K. Singh: Contribution to the Mechanisms of Localised Corrosion of C-Steel and 13 % Cr Steel in H₂S Environment, Proc. of the Intern. Conf. EuroCorr 97, Trondheim, S. 213-218
- [57] L. X. Yang, X. Z. Yang, A. Pourbaix: Potential-pH Diagrams Relevant to 13 Cr Stainless Steels in Chloride and Sulfide Containing Solutions, Corrosion 2001, Paper no. 01084, NACE International, Houston, TX, USA, 2001
- [58] P. Marcus: Sulfur-Assisted Corrosion Mechanisms and the Role of Alloyed Elements, Corrosion Mechanisms in Theory and Practice, Second Edition, Revised and Expanded, P. Marcus (ed.), Marcel Dekker, New York, 2002, S. 287-310
- [59] J. Enerhaug, S. Olsen, U. Steinsmo, Ø. Grong: A new Approach to the Evaluation of Pitting Corrosion of Supermartensitic Weldments, Corrosion 2002, Paper no. 02039, NACE International, Houston, TX, USA, 2002
- [60] H. Hoffmeister: Modelling the Effects of Chloride Contents, pH and Cathodic Polarization on Crevice Corrosion Rates and Corrosion Start Times of Pure Chromium, Corrosion 2001, Paper no. 01462, NACE International, Houston, TX, USA, 2001

- [61] J. O. M. Bockris, J. McBreen, L. Nanis: The Hydrogen Evolution Kinetics and Hydrogen Entry into α -Iron, *Journal of the Electrochemical Society*, 112, Heft 10, 1965, S. 1025-1031
- [62] C. D. Kim, B. E. Wilde: The Kinetics of Hydrogen Absorption into Iron during Cathodic Hydrogen Evolution, *Journal of the Electrochemical Society*, 118, Heft 2, 1971, S. 202-206
- [63] B. E. Wilde, C. E. Kim: Hydrogen Absorption on Steels Undergoing Corrosion with Hydrogen Evolution, *Corrosion*, 42, Heft 4, 1986, S. 243-245
- [64] R. N. Iyer, H. W. Pickering, M. Zamanzadeh: Analysis of Hydrogen Evolution and Entry into Metals for the Discharge-Recombination Process, *Journal of the Electrochemical Society*, 136, Heft 9, 1989, S. 2463-2470
- [65] R. N. Iyer, H. W. Pickering: Mechanism and Kinetics of Electrochemical Hydrogen Entry and Degradation of Metallic Systems, *Annual Reviews of Materials Science*, 20, 1990, S. 299-338
- [66] N. N.: EFC 16: Guidelines on Materials Requirements for Carbon and Low Alloy Steels for H₂S-Containing Environments in Oil and Gas Production, EFC Publication Number 16, The Institute of Materials, 1995
- [67] N. N.: NACE TM 0177-96: Standard Test Method – Laboratory Testing of Metals for Resistance to Specific Forms of Environmental Cracking in H₂S Environments, NACE International, Houston, TX, USA, 1996
- [68] S. Olsen, P. E. Kvaale, J. Enerhaug: Experience in the Use of EFC-17 for Qualification of Super Martensitic Stainless Steel Girth Welds, *Konferenz-Einzelbericht: Supermartensitic Stainless Steels '99*, Brüssel, 1999, S. 84-87
- [69] H. Amaya, M. Ueda: Effect of Test Solution Composition on Corrosion Resistance of 13Cr Materials in a Little Amount of H₂S Environment, *Corrosion 99*, paper no. 585, NACE International, Houston, TX, USA, 1999
- [70] P. Combrade: Crevice Corrosion of Metallic Materials, *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Second Edition, Revised and Expanded, P. Marcus (ed.), Marcel Dekker, New York, 2002, S. 349-397
- [71] M. D. Fontana: *Corrosion Engineering*, 3. Auflage, McGraw-Hill Education, Berkshire, UK, 1986, S. 53-63
- [72] E. D. Verink, K. K. Starr, J. M. Bowers: Chemistry of Crevice Corrosion as Observed in Certain Cu-Ni and Fe-Cr-Alloys, *Corrosion*, 32, Heft 2, 1976, S. 60-64
- [73] H. Hoffmeister: Modelling of Crevice Corrosion of Pure Nickel by Coupling of Phase and Polarization Behavior at Various pH, Chloride and Oxygen Levels, *Corrosion 2004*, eingereichtes Manuskript
- [74] H. Hoffmeister: Effect of Chloride Contents, pH and Temperature on Crevice Corrosion of Alloy 33 as Determined by Remote Crevice Assembly (RCA)-Testing, *Corrosion 2004*, eingereichtes Manuskript
- [75] F. C. Larché, J. W. Cahn: The Effect of Self-Stress on Diffusion in Solids, *Acta Metallurgica*, 30, 1982, S. 1835-1845

- [76] K. Kiuchi, R. B. McLellan: Overview No. 27 – The Solubility and Diffusivity of Hydrogen in Well-Annealed and Deformed Iron, *Acta Metallurgica*, 31, Heft 7, 1983, S. 961-984
- [77] P. G. Shewmon: *Diffusion in Solids*, McGraw-Hill Company, New York, 1963
- [78] R. A. Oriani, in: *Berichte der Bunsengesellschaft*, 76, 1972, S. 848-857
- [79] H. G. Lee, Jai-Young Lee: Hydrogen Trapping by TIC Particles in Iron, *Acta Metallurgica*, 32, 1984, S. 131-136
- [80] D. Park, I. S. Maroef, A. Landau, D. L. Olson: Retained Austenite as a Hydrogen Trap in Steel Welds, *Welding Research*, Februar 2002, S. 27-s-35-s
- [81] A. Turnbull, M. W. Carroll, D. H. Ferriss: Analysis of Hydrogen Diffusion and Trapping in a 13% Chromium Martensitic Stainless Steel, *Acta Metallurgica*, 37, Heft 7, 1989, S. 2039-2046
- [82] A. Perujo, S. Alberici, J. Camposilvan, F. Reiter: Hydrogen in the Martensitic Steel Manet: Diffusivity and Solubility Measurements, *Fusion Technology*, 21, Heft 3, 1992, S. 800-805
- [83] V. M. Bystritskii, V. B. Granovskii, V. P. Dzhelepov, A. P. Zakharov, A. I. Kanaev, V. A. Kuts, Y. P. Mel'nik, V. A. Stolupin, V. M. Sharapov: Hydrogen-Isotope Diffusion in Kh18N10T Kh13M2BFR Stainless Steels, *Soviet Atomic Energy*, 66, 1989, S. 413-415
- [84] Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) (Hrsg.): *Referenzverfahren – Prüftechnik und chemische Analytik*, Berlin, 2001
- [85] M. A. V. Devanathan, Z. Stachurski: A Technique for the Evaluation of Hydrogen Embrittlement Characteristics of Electroplating Baths, *Journal of the Electrochemical Society*, 110, Heft 8, 1963, S. 886-890
- [86] W. Dresler, M. G. Froberg: Über ein vereinfachtes Verfahren zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in festen Metallen, *Zeitschrift für Metallkunde*, 63, Heft 4, 1972, S. 204-209
- [87] A. Turnbull: Standardisation of Hydrogen Permeation Measurement by the Electrochemical Technique, *Proc. on the Conf. on Hydrogen Transport and Cracking in Metals* (ed. A. Turnbull), The Institute of Materials, London, 1995, S. 129-141
- [88] Th. Böllinghaus, H. Hoffmeister, K. Feuerstake, H. Alzer, J. Krewinkel: Finite Element Calculation of Hydrogen Uptake and Diffusion in Martensitic Stainless Steel Welds, *Mathematical Modelling of Weld Phenomena 4*, H. Cerjak, H. K. H. D. Bhadeshia (ed.), The Institute of Materials, London, 1998, S. 355-378
- [89] J.-L. Crolet, M. R. Bonis: Revisiting Hydrogen in Steel, Part I: Theoretical Aspects of Charging, Stress Cracking and Permeation, *Corrosion 2001*, Paper No. 01067, NACE International, Houston, TX, USA, 2001
- [90] P. Manalatos, M. Jerome, J. Galland: Palladium as a Catalyst of Hydrogen Oxidation, *Proc. on the Conf. on Hydrogen Transport and Cracking in Metals* (ed. A. Turnbull), The Institute of Materials, London, 1995, S. 155-160
- [91] M. Heiden: Studienarbeit: Bestimmung der Diffusionskoeffizienten von einem kohlenstoff-armen martensitischen Cr-Stahl, Studienarbeit am Laboratorium für Werkstoffkunde und Schweißtechnik, Fachbereich Maschinenbau, Hamburg, 1998

- [92] P. Manalatos, M. Jerome, C. Duret-Thual, J. Le Coze: The Electrochemical Permeation of Hydrogen in Steels without Palladium Coating. Part I: Interpretation Difficulties, Corrosion Science, 37, Heft 11, 1995, S. 1773-1783
- [93] A. M. Brass: CRNS-Univ. Paris-Sud, persönliche Mitteilung
- [94] E. W. Shin, S.-I. Cho, J. H. Kang, W. J. Kim, J. D. Park, S. H. Moon: Palladium-Hydrogen Interaction on Supported Palladium Catalysts of Different Metal Dispersions, Korean J. Chem. Eng., 17, Heft 4, 2000, S. 468-472
- [95] M. R. Bonis, J.-J. Crolet: Permeation Measurements on Thin Steel Membranes, Corrosion 2002, Paper no. 02036, NACE International, Houston, TX, USA, 2002
- [96] N. N.: Das Gasbuch – Ein Leitfaden für die industrielle Gasdetektion, Hrsg.: Zellweger Analytics, Zellweger Luwa AG, Zürich, CH, 1993
- [97] N. N.: Webauftritt, JUWE GmbH, 2003
- [98] W. Jessel: Gase-Dämpfe-Gasmesstechnik – Handbuch für die Anwendung und Auslegung sicherheitsgerichteter Gaswarnanlagen, Hrsg.: Dräger Safety AG & Co. KGaA, Lübeck, 2001
- [99] A. E. Varfolomeev, S. D. Lazarev, V. I. Filippov, S. S. Yakimov: Rapid Analyzer of Hydrogen Content in Materials, Based on the Use of Gas Sensors and Laser Sampling, Kurchatov Institut, Moskau, 2003
- [100] R. D. Smith II, D. K. Benson, J. R. Pitts, D. L. Olson, Th. R. Wildeman: Diffusible Weld Hydrogen – Measurement by Fiber Optic Sensors, MP Materialprüfung, 43, Heft 1-2, 2001, S. 26-29
- [101] N. N.: Webauftritt, Leco GmbH, 2003
- [102] D. J. Widgey, R. Tongue: Variability of Diffusible Hydrogen Measurement: a Round Robin, IIW Doc. II-1493-03
- [103] C. Ström, J. Elvander: Calibration and verification of the Hot Extraction method including a comparison with the Mercury method, IIW Doc. II-A-129-03
- [104] V. van der Mee: Round Robin on Effect of Atmospheric Storage Condition on Weld Metal Diffusible Hydrogen Content of Gas Shielded Cored Wires, IIW Doc. II-A-086-01
- [105] P. K. Khabibullaev ; B. G. Skorodumov: Determination of hydrogen in materials : nuclear physics methods, Springer-Verlag, Berlin, 1989
- [106] W. A. Lanford, H. P. Trautvetter, J. F. Ziegler, J. Keller: New Precision Technique for Measuring the Concentration versus Depth of Hydrogen in Solids, Applied Physics Letters, 28, Heft 9, 1976, S. 566-568
- [107] F. Ajzenberg-Selove: Energy Levels of Light Nuclei A = 16 – 17, Nuclear Physics, A281, 1977, 1
- [108] M. Jeske: Aufbau und Erprobung einer Apparatur zur Tiefenprofilmessung von Wasserstoff mit der Kernreaktion $^1\text{H}(^{15}\text{N},\text{ag})^{12}\text{C}$, Diplomarbeit, Institut für Kernphysik, Westfälische Wilhelms Universität, Münster, 1998
- [109] N. N.: ERDA (Elastische Rückstreuung mit hochenergetischen Schwerionen), Hahn-Meitner-Institut, Ionenstrahllabor ISL Berlin, Webauftritt, 2003

- [110] V.-D. Hodoroaba: Wasserstoffeffekt und -analyse in der GDS – Anwendung in der Werkstoffforschung (Hydrogen Effect and Analysis in GDS – Applications in Material Science), Dissertation, Fakultät Maschinenwesen, Technische Universität, Dresden, 2002
- [111] L. van Nassau, J. Hilkes: Efficient Procedures for Welding 11-13% Cr Supermartensitic Stainless Steel with Duplex & Superduplex Stainless Steel Welding Consumables, Konferenz-Einzelbericht: Supermartensitic Stainless Steels '99, Brüssel, 1999, S. 222-231
- [112] K. Ogawa, K. Hondo, H. Amaya, M. Ueda, H. Takabe, Y. Miyazaki, Y. Komizo: Weldability of Super 13Cr Martensitic Stainless Steel – Development of Super 13Cr Martensitic Stainless Steel for Line Pipe (2), Konferenz-Einzelbericht: Supermartensitic Stainless Steels '99, Brüssel, 1999, S. 214-221
- [113] E. Perteneder, J. Tösch, H. Heuser: Important Metallurgical Aspects in the Manual Welding of Soft Martensitic 13 % Chrome Steels, Konferenz-Einzelbericht: Supermartensitic Stainless Steels '99, Brüssel, 1999, S. 204-213
- [114] W. Florian, H. Schobbert: Dokumentation der Herstellung und Prüfung einer Rohrstumpfnah geschweißt mit dem WIG-Orbitalverfahren, BAM-Dokumentation 2000, FG V.5
- [115] Th. Kannengießer: Untersuchungen zur Entstehung schweißbedingter Spannungen und Verformungen bei variablen Einspannbedingungen im Bauteilschweißversuch, Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität, Magdeburg, 2000
- [116] P. C. Gough, J. C. M. Farrar, Z. Zhang: Welding Consumables for Supermartensitic Stainless Steels, Konferenz-Einzelbericht: Supermartensitic Stainless Steels '99, Brüssel, 1999, S. 160-171
- [117] P. A. Klein, R. A. Hays, P. J. Moran, J. R. Scully: Hydrogen Cracking Initiation of a High-Strength Steel Weldment, Slow Strain Testing for the Evaluation of Environmentally Induced Cracking: Research and Engineering Applications, ASTM STP 1210, R. D. Kane (Hrsg.), American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1993, S. 202-222
- [118] Th. Böllinghaus, Th. Kannengießer: Steps to More Conclusive Testing of Welded Supermartensitic Stainless Steel Pipes, Konferenz-Einzelbericht: Supermartensitic Stainless Steels 2002, Brüssel, 2002, S. 71-76
- [119] H. Hoffmeister, S. Dietrich: Orbital Plasma Keyhole Welding of 12-13 % Cr Low Carbon Martensitic Line Pipe Steels and Weld Joint Corrosion Properties, Corrosion 95, Paper no. 098, NACE International, Houston, TX, USA, 1998
- [120] L. Coudreuse, M. Verneau, J. J. Dufrane: Sulfide Stress Cracking Resistance of Weldable Super-Martensitic Stainless Steels, Konferenz-Einzelbericht: Supermartensitic Stainless Steels '99, Brüssel, 1999, S. 299-306
- [121] M. Swidzinski, G. Hutt, C. Fowler: Mechanical and Corrosion Assessment of Advanced 13% Cr Steel Welds Produced by Radial Friction Welding (RFW), Konferenz-Einzelbericht: Supermartensitic Stainless Steels '99, Brüssel, 1999, S. 246-254
- [122] M. Suga et. al.: 13 % Cr stainless steel for pipes, Tube International, 10, Heft 45, 1991, S. 285-289
- [123] M. C. Balmforth, J. C. Lippold: A New Ferritic-Martensitic Stainless Steel Constitution Diagram, IIW-Doc. II-1439-01 (II-C-205-01)

- [124] E. Deleu, A. Dhooge, J. J. Dufrane: Weldability and Hot Deformability of Different Supermartensitic Stainless Steel Grades by Weld Simulation Testing, Konferenz-Einzelbericht: Supermartensitic Stainless Steels '99, Brüssel, 1999, S. 232-240
- [125] T. G. Gooch, P. Woolin, A. G. Haynes: Welding Metallurgy of Low Carbon 13 % Chromium Martensitic Steels, Konferenz-Einzelbericht: Supermartensitic Stainless Steels '99, Brüssel, 1999, S. 188-195
- [126] N. N.: SEW 088: Schweißgeeignete Feinkornbaustähle, Richtlinien für die Verarbeitung, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1993
- [127] P. Nolde, B. Meyer, Y. Sarhil: Kaltrissicherheit des hochfesten Feinkornstahles S 1100 QL, Schweißen & Schneiden, Große Schweißtechnische Tagung, Essen, 11.-13. 9. 2001
- [128] H. Heinemann, G. Horn, S. Thieme: Metall-Aktivgasschweißen des höchstfesten Feinkornbaustahles S 1100 Q, Schweißen & Schneiden, DVS Berichte, Band 204, 1999, S. 266-271
- [129] D. J. Widgery: Welding High Strength Pipelines: from Laboratory to Field, Svetsaren, Heft 2, 2002, S. 22-25
- [130] W. Baer, P. Wossidlo: Prüfbericht – Kerbschlagbiegeversuche, TA V.3/225, BAM-Prüfbericht 2001, FG V.3
- [131] J. Brozda: A Comparison between the Levels of Preheat Temperature Necessary to Prevent Cold Cracking during Welding of Low-Alloy High- and Higher-Strength Steels, Welding International, 11, Heft 2, 1997, S. 95-102
- [132] H. Heinemann: Metall-Aktivgasschweißen hochfester, vergüteter Feinkornbaustähle, Jahrbuch Schweißtechnik 2001, 2000, DVS-Verlag, Düsseldorf, S. 50-51
- [133] V. I. Kirian, L. M. Mikhoduj: Problems in Application of new Steels of Increased and High Strength in Welded Structures, The Paton Welding Journal, Heft 3, 2002, S. 7-13
- [134] S. Göklü, H. Wegmann: Fügen hochfester Stähle - Fügetechnische Verarbeitung moderner Stahlbleche für den Fahrzeugbau, MP Materialprüfung, 44, Heft 10, 2002, S. 385-394
- [135] S. Noack: Ergebnis der Spektralanalyse am Funkenemissionsspektrometer OBLF QSL 1500, BAM-interne Analyse, FG I.13, 2000
- [136] A. Meckelburg: Plasmaspektrometrische Analyse, BAM-interne Analyse, FG I.11, 2000
- [137] H. Kipphardt: Messung von Schwefel und Kohlenstoff in Material 1.4462 und Thermanit, private Mitteilung, BAM FG I.11, 2000
- [138] J. Enerhaug, S. L. Eliassen, P. E. Kvaale: Corrosion Testing of a Welded and Weld Simulated 13 % Cr Steel, STATOIL-Report F&U GFT 95088
- [139] R. B. Hutchings, D. H. Ferris, A. Turnbull: Ration of Specimens Thickness to Charching Area for Reliable Hydrogen Permeation Measurement, British Corrosion Journal, 28, Heft 4, 1993, S. 309-312
- [140] M. Gaber, D. M. Seeger: Analyse von Wasserstoff in Glas und Metall, Postervortrag zur Einweihung des neuen Wasserstofflabors der BAM, BAM, 2001

- [141] D. Barb: Grundlagen und Anwendungen der Mössbauerspektroskopie, Akademie-Verlag, Berlin 1980
- [142] M. Menzel: Mössbauerspektroskopische Messungen, BAM – Interner Prüfbericht, 21. 10. 2001
- [143] C. Méndez, I. Martínez, L. Melián, J. Vera: Application of Hydrogen Permeation for Monitoring Sulfide Stress Cracking Susceptibility, Corrosion 2002, Paper no. 02342, NACE International, Houston, TX, USA, 2002
- [144] G. Schmitt: Inhibition der Wasserstoff-induzierten Korrosion, Wasserstoff und Korrosion, 2. Auflage, D. Kuron (Hrsg.), Verlag Irene Kuron, Bonn, 2000
- [145] R. C. Weast, ed.: CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 1987
- [146] J. Kvarekval, R. Nyborg, H. Choi: Formation of Multilayer Iron Sulfide Films during High Temperature CO₂/H₂S Corrosion of Carbon Steel, Corrosion 2003, Paper no. 03339, NACE International, Houston, TX, USA, 2003
- [147] M. Pourbaix: Bestimmung und Anwendung von Gleichgewichtspotentialen, Werkstoffe und Korrosion, 20, Heft 9, 1969, S. 772-784
- [148] M. Pourbaix, H. Zhang: Equilibrium Diagrams of Systems O-S, O-Al, O-Cr, O-Fe, O-S-Al, O-S-Cr and O-S-Fe. Towards a Thermodynamic Predetermination of the Circumstances of Dry Corrosion of Metals, Werkstoffe und Korrosion, 39, 1988, S. 504-511
- [149] H. Kawai, Y. Tanji, K. Miyanaga, K. Hori, H. Unno: Microbiologically Influenced Corrosion of Carbon Steel in Model Soil, Corrosion 2003, Paper no. 03558, NACE International, Houston, TX, USA, 2003
- [150] M. Magot, C. Tardy-Jacquenod, J.-L. Crolet: An Update Portrait of the Sulfidogenic Bacteria Potentially Involved in the Microbial Corrosion of Steel, Aspects of Microbially Induced Corrosion, Institute of Materials Book, Band 686, IOM Communications, London, 1997, S. 3-9
- [151] L. V. Nielsen, L. R. Hilbert: Microbial Corrosion of Carbon Steel by Sulfate-Reducing Bacteria: Electrochemical and Mechanistic Approach, Aspects of Microbially Induced Corrosion, Institute of Materials Book, Band 686, IOM Communications, London, 1997, S. 11-24
- [152] P. Toussaint: Industeel – Arcelor Group, Charleroi, B, persönliche Mitteilung
- [153] J.-J. Crolet, J. Leyer: Use and Abuse of Artificial Acetate Buffering in Standardized and Application Specific Testing, zur Veröffentlichung: Corrosion 2004, Paper no. N. N., NACE International, Houston, TX, USA, 2004
- [154] H. Hoffmeister, ISSV Hamburg, persönliche Mitteilung
- [155] W. J. Lorenz, H. Yamaoka, H. Fischer: Zum elektrochemischen Verhalten des Eisens in salzsauren Lösungen, Berichte der Bunsengesellschaft, 67, Heft 9/10, 1963, S. 932-943
- [156] B. Isecke, BAM Berlin, persönliche Mitteilung
- [157] J. Schlichka, BAM Berlin, persönliche Mitteilung

- [158] E. Houdremont: Handbuch der Sonderstahlkunde, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1956
- [159] Y. Sakamoto, U. Hanada: Effect of Heat Treated Structure on Diffusion of Hydrogen in Martensitic Type 403 Stainless Steel, Transactions of the Japan Institute of Metals, 18, 1977, S. 466-475
- [160] Y. Sakamoto, T. Matsumoto, 'Effect of Heat Treatment on Diffusion of Hydrogen in Type 430 Stainless Steel', Zeitschrift für Metallkunde, 68, Heft 4, 1977, S. 285-293
- [161] W. Österle: HRDI-Seminar, 13-17. 01.2003, Cheonan, Korea
- [162] D. M. Seeger, Th. Böllinghaus, H. Hoffmeister: Hydrogen Permeation in Supermartensitic Stainless Steels, Konferenz-Einzelbericht: EDEM 2003, 29. 06.-02. 07. 2003, Bordeaux, F
- [163] Th. Kannengießer, BAM Berlin, persönliche Mitteilung
- [164] N. Enzinger, TU Graz, persönliche Mitteilung
- [165] A. Pourbaix: Cathodic Protection of Supermartensitic 13 Cr Stainless Steels without Hydrogen Damage, Konferenz-Einzelbericht: Supermartensitic Stainless Steels '99, Brüssel, 1999, S. 283-290
- [166] T. Rogne, J. M. Drugli, M. Bjordal: EAC Testing of Welded 13% Cr Grades Martensitic Stainless Steels for Sour Service Applications, Konferenz-Einzelbericht: Supermartensitic Stainless Steels '99, Brüssel, 1999, S. 323-330
- [167] P. Tardent: Meeresbiologie - Eine Einführung, 2. neubearbeitete und erweiterte Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1993
- [168] E. Fromm, E. Gebhardt (Hrsg.): Gase und Kohlenstoff in Metallen, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1976

Formelzeichen und Abkürzungen

Symbol	Einheit	Bezeichnung
α		Durchtrittsfaktor
a		Steigung
A_{c1}	°C	Austenitisierungstemperatur
c	ppm	Konzentration
D	mm ² /s	Diffusionskoeffizient
d	mm	Probendicke
D_0	mm ² /s	Ausgangsdiffusionskoeffizient
Δi	A/mm ²	Stromdichtendifferenz
D_{SG}	mm ² /s	Diffusionskoeffizient des Schweißgutes
E	J	Aktivierungsenergie
E_H	V	Potential
FW		Formationswasser
HD_{eff}	ml/100g Fe	wirksame Konzentration der Lösung
HD_{SS}	ml/100g Fe	Subsurface-Konzentration
i	A/mm ²	Stromdichte
i_{WP}	A/mm ²	Stromdichte im Wendepunkt
J	mol/s	Stofffluss
J_H	mol/s	Wasserstofffluss
J_{in}	mol/s	eintretender Wasserstofffluss
J_x	mol/s	Stofffluss in x-Richtung
k_{ab}		Absorptionskonstante
k_{des}		Desorptionskonstante
M_f	°C	Martensitendtemperatur
M_s	°C	Martensitstarttemperatur
Θ_H		Bedeckungsgrad
R_a		Rauhtiefe
sat.		gesättigt (saturiert)
T	K	Temperatur
t	s	Zeit
$t_{1/2}$	s	Halbwertszeit
t_{lag}	s	Verzögerungszeit
wt.-%		Gewichtsprozent

Bildverzeichnis

- Bild 1.1: Skizze einer Öl- und Gasfördereinrichtung mit verbindenden Flowlines [2]
- Bild 1.2: Verlegung einer Offshore-Pipeline von einem Verlegeship (Lay Barge) [2]
- Bild 2.1: Gefüge eines supermartensitischen Stahls mit Karbidausscheidungen (K)
- Bild 2.2: Offshore Verlegung einer Pipeline [44]
- Bild 2.3: Querschliff einer artgleich geschweißten Orbitalnaht an Rohren aus supermartensitischem Stahl
- Bild 2.4: Einsatzbeispiel für höchstfeste Feinkornbaustähle im Automobilkranbau
- Bild 2.5: Schematische Darstellung der Wasserstoffaufnahme in wässrigen, schwefelwasserstoffhaltigen Elektrolyten
- Bild 2.6: POURBAIX-Diagramm für das System Fe-S-H₂O bei einer H₂S-Sättigung von 1 bar
- Bild 2.7: POURBAIX-Diagramm für das System Fe-S-H₂O bei einer H₂S-Sättigung von 1 %
- Bild 2.8: POURBAIX-Diagramm für das System Fe-Cr-Cl-H₂O
- Bild 2.9: POURBAIX-Diagramm für das System Fe-Cr-S-H₂O
- Bild 2.10: Effekt von adsorbierten Schwefel auf die Passivierungskinetik von Nickel
- Bild 2.11: Schematische Darstellung der Prozesse der Spaltkorrosion
- Bild 2.12: Idealierte Wasserstoffkonzentration und Permeationskurve
- Bild 2.13: Darstellung der Permeationsstromdichtekurven-Analyse nach der „time-lag“- und der Wendepunkt-Methode
- Bild 2.14: Diffusionsprofil im stationären Zustand unter Berücksichtigung von Trapping
- Bild 2.15: Kommerziell angebotene Anlage zur Wasserstoffbestimmung in Stählen [97]
- Bild 2.16: Wasserstoffbestimmung mittels Quecksilber-Methode in der BAM
- Bild 2.17: WRC 92-Diagramm ferritisch-martensitische Zusammensetzung hochlegierter Stähle
- Bild 3.1: Schematische Darstellung der Schweißnahtvorbereitung
- Bild 3.2: Schweißvorrichtung zum Schweißen der 20-mm-Bleche
- Bild 3.3: 20 mm WIG-Engspalt-Schweißnaht mit schematisch angedeuteter Probenlage
- Bild 3.4: Schematische Darstellung der X-Naht-Vorbereitung
- Bild 3.5: MAGM-geschweißte X-Naht am Stahl III
- Bild 3.6: MAGM-X-Naht am 40 mm Blech des Stahls III
- Bild 3.7: Schematische Probenlage im Schweißnahtgefüge der Orbitalnaht
- Bild 3.8: Schematischer Versuchsaufbau
- Bild 3.9: Schematischer Aufbau der Trägergas-Heißextraktions-Anlage

- Bild 3.10: Wasserstoffbestimmung an einer Schweißprobe: Vergleich der Messsignale zwischen Massenspektrometer (MS) und Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)
- Bild 3.11: Messwerte einer Kalibrierung der Trägergas-Heißextraktions-Anlage mit verschiedenen, eingespritzten Wasserstoffvolumina und die sich ergebenden Kalibrierungsgeraden
- Bild 3.12: Trägergas-Heißextraktions-Anlage
- Bild 4.1: Gefüge des Stahls I in unterschiedlichen Vergrößerungen
- Bild 4.2: Gefügestruktur des Stahls II in unterschiedlichen Vergrößerungen
- Bild 4.3: TEM-Aufnahmen austenitischer und ferritischer Gefügebestandteile im Stahl I
- Bild 4.4: Gefügestruktur des Stahls III in unterschiedlichen Vergrößerungen
- Bild 4.5: 20 mm WIG-Engspalt-Schweißnaht
- Bild 4.6: Decklage – Martensit (M) und Deltaferrit (δ)
- Bild 4.7: Wurzellage – Martensit (M), angelassener Martensit (Zw) und Karbide (K)
- Bild 4.8: Härtereihe über dem Schweißnahtgefüge in der Mittellage
- Bild 4.9: Härtereihe über dem Schweißnahtgefüge in der Mittellage
- Bild 4.10: Querzugprobe mit Bruchlage am Übergang zwischen innerer und äußerer WEZ und Einschnürung am Ort der geringsten Härte
- Bild 4.11: Darstellung zur Auswahl des besten Verfahrens zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten
- Bild 4.12: Reale Permeationsstromdichtekurve
- Bild 4.13: Eintrittsoberfläche nach der Exposition unter freier Korrosion
- Bild 4.14: REM-Aufnahme einer Korrosionsschicht zur Schichtdickenmessung
- Bild 4.15: Abhängigkeit der Schwarzfärbung der Eintrittsseite von der Schichtdicke
- Bild 4.16: Elementverteilungsbilder in einer Korrosionsschicht
- Bild 4.17: Einfluss der Eisenhäufigkeit auf die Schichtdicke
- Bild 4.18: Einfluss der Schwefelhäufigkeit auf die Schichtdicke
- Bild 4.19: Auswertung des Einflusses der Schichtdicke auf die Abnahme der Stromdichte
- Bild 4.20: Vergleichende Bestimmung des Diffusionskoeffizienten über die Wendepunkt- und die maximale Stromdichte
- Bild 4.21: Darstellung der Diffusionskoeffizienten und der Subsurface-Konzentrationen für beide Stähle abhängig von der H_2S -Sättigung
- Bild 4.22: Darstellung der Diffusionskoeffizienten und der Subsurface-Konzentrationen für in der Literatur [15] beschriebene Stähle abhängig von der H_2S -Sättigung
- Bild 4.23: Prinzipskizze der Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der H_2S -Sättigung

- Bild 4.24: Permeationsstromdichtekurven des Formationswassers I für verschiedene pH-Werte und H₂S-Sättigungen
- Bild 4.25: Permeationsstromdichtekurven des Formationswassers II für verschiedene pH-Werte und H₂S-Sättigungen
- Bild 4.26: Permeationsstromdichtekurven des Formationswassers III für verschiedene pH-Werte und H₂S-Sättigungen
- Bild 4.27: Darstellung der mittels der verschiedenen Elektrolytlösungen bestimmten Diffusionskoeffizienten des Stahles I abhängig von der H₂S-Sättigung
- Bild 4.28: Darstellung der mittels der verschiedenen Elektrolytlösungen bestimmten Diffusionskoeffizienten des Stahles II abhängig von der H₂S-Sättigung
- Bild 4.29: Unter Exposition im Formationswasser I bestimmte Subsurface-Konzentration für verschiedene H₂S-Sättigungen und pH-Werte (Stahl I)
- Bild 4.30: Unter Exposition im Formationswasser II bestimmte Subsurface-Konzentration für verschiedene H₂S-Sättigungen und pH-Werte (Stahl I)
- Bild 4.31: Unter Exposition im Formationswasser III bestimmte Subsurface-Konzentration für verschiedene H₂S-Sättigungen und pH-Werte (Stahl I)
- Bild 4.32: Grenz-pH-Wert in Abhängigkeit von der Schwefelwasserstoffsättigung (Stahl I)
- Bild 4.33: Darstellung des Auftretens von wasserstoffunterstützter Rissbildung an supermartensitischen Stählen mit Ni ≤ 4,5 %, Mo ≤ 1,5 % in Lösungen mit Cl⁻ ≤ 150000 ppm und konstanter Last von 80 % und 100 % der Dehngrenze bei Raumtemperatur [118]
- Bild 4.34: Wasserstoffaufnahme in Abhängigkeit des freien Korrosionspotentials (Stahl I und II, Schweißgüter und Wärmeeinflusszonen)
- Bild 4.35: pH-Potential-Diagramm
- Bild 4.36: Unter Exposition in den drei Formationswässern ermittelte Subsurface-Konzentrationen des Stahls II für verschiedene H₂S-Sättigungen bei pH-Wert 2
- Bild 4.37: Stahl I – unter Exposition in der NACE-Lösung bestimmte Subsurface-Konzentration für verschiedene H₂S-Sättigungen und pH-Werte
- Bild 4.38: Stahl II – unter Exposition in der NACE-Lösung bestimmte Subsurface-Konzentration für verschiedene H₂S-Sättigungen und pH-Werte
- Bild 4.39: Permeationsstromdichte bei Spaltbedingungen am Stahl I
- Bild 4.40: Subsurface-Konzentration in Abhängigkeit der Chloridionenkonzentration (Stahl I)
- Bild 4.41: Einfluss verschiedener Kationen auf die Permeation (50 · 10³ ppm Cl⁻, pH = 2)
- Bild 4.42: Korrosiver Abtrag an St 12 in Abhängigkeit von der Chloridionenkonzentration für verschiedene Chlorsalze
- Bild 4.43: Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten der Stähle I und II vom Wärmebehandlungszustand ermittelt in NACE-Lösung (pH 2,7) bei verschiedenen H₂S-Sättigungen

- Bild 4.44: Daten für das Wasserstofftransportverhalten der Stähle AISI 403 und AISI 430 in Abhängigkeit vom Wärmebehandlungszustand
- Bild 4.45: Interkristalline, globulare Karbidausscheidungen [161]
- Bild 4.46: Mikrohärtigkeit nach Vickers des Stahls I in Abhängigkeit vom Wärmebehandlungszustand
- Bild 4.47: Für verschiedene Wärmebehandlungszustände der Stähle I und II mittels Röntgenbeugung bestimmte Austenitgehalte γ
- Bild 4.48: Abhängigkeit des unter Variation der Elektrolytlösungen bestimmten Diffusionskoeffizienten vom Austenitgehalt γ
- Bild 4.49: Mittelwert des Diffusionskoeffizienten Stahl MA über der Anlasstemperatur im Bereich des Auftretens der vier diffusionsbeeinflussenden Ursachen
- Bild 4.50: Abhängigkeit der Subsurface-Konzentrationen des Stahls I vom Wärmebehandlungszustand ermittelt in NACE-Lösung (pH 2,7) bei verschiedenen H_2S -Sättigungen
- Bild 4.51: Abhängigkeit der Subsurface-Konzentrationen des Stahls II vom Wärmebehandlungszustand ermittelt in NACE-Lösung (pH 2,7) bei verschiedenen H_2S -Sättigungen
- Bild 4.52: Abhängigkeit der Subsurface-Konzentrationen des Stahls MA vom Wärmebehandlungszustand [15] ermittelt in NACE-Lösung (pH 2,7) bei verschiedenen H_2S -Sättigungen
- Bild 4.53: Von der Schwefelwasserstoffsättigung abhängige Subsurface-Konzentration des Stahls I für verschiedene Wärmebehandlungszustände (NACE, pH 2,7)
- Bild 4.54: Von der Schwefelwasserstoffsättigung abhängige Subsurface-Konzentration des Stahls II für verschiedene Wärmebehandlungszustände (NACE, pH 2,7)
- Bild 4.55: Abhängigkeit der unter Variation der Elektrolytlösungen bestimmten Subsurface-Konzentration vom Austenitgehalt γ
- Bild 4.56: Diffusionskoeffizienten und Subsurface-Konzentrationen eines artgleich geschweißten Rohres für verschiedene Wärmebehandlungszustände über der H_2S -Sättigung
- Bild 4.57: Diffusionskoeffizienten und Subsurface-Konzentrationen eines artfremd geschweißten Rohres für verschiedene Wärmebehandlungszustände über der H_2S -Sättigung
- Bild 4.58: Zeit-Temperatur-Ausscheidungsschaubild des wärmebehandelten (o), Duplex-Zusatzwerkstoffs 1.4462
- Bild 4.59: Diffusionskoeffizienten und Subsurface-Konzentrationen für den Grundwerkstoff (Stahl I) und die äußere Wärmeeinflusszone (äWEZ) abhängig von der H_2S -Sättigung
- Bild 4.60: Diffusionskoeffizienten und Subsurface-Konzentrationen für die innere Wärmeeinflusszone (iWEZ) und das Schweißgut (SG) abhängig von der H_2S -Sättigung
- Bild 4.61: Diffusionskoeffizienten und Austenitgehalt des Stahls I im Schweißnahtgefüge
- Bild 4.62: Diffusionskoeffizienten und Austenitgehalt des Stahls II im Schweißnahtgefüge

- Bild 4.63: Diffusionskoeffizienten und Subsurface-Konzentrationen über dem Schweißnahtgefüge des Stahls I in Abhängigkeit von der Elektrolytzusammensetzung (10 % H₂S, FW I-III pH 2,0; NACE pH 2,7)
- Bild 4.64: Mittelwerte der in NACE-Lösung bei verschiedenen H₂S-Sättigungen bestimmten Subsurface-Konzentrationen beider Stähle im Schweißnahtgefüge
- Bild 4.65: Diffusionskoeffizienten des Stahls III in Abhängigkeit der Beladungsbedingungen
- Bild 4.66: Wasserstoffeffusion bei 850 °C für eine beladene und eine unbehandelte Schweißgutprobe
- Bild 4.67: Diffusionskoeffizienten über dem unbehandelten Schweißnahtgefüge Stahl III und dem bei 200 °C wasserstofffrei geglühten Gefüge (H₂O + 5 % H₂S, pH 3,9; -1050 mV)
- Bild 4.68: Subsurface-Konzentrationen über dem unbehandelten Schweißnahtgefüge Stahl III und dem bei 200 °C wasserstofffrei geglühten Gefüge (H₂O + 5 % H₂S, pH 3,9; -1050 mV)
- Bild 4.69: Gefügestruktur des bei 200°C wasserstofffrei geglühten und des unbehandelten Grundwerkstoffs Stahl III
- Bild 4.70: Probenlage im Schweißnahtgefüge S 890
- Bild 4.71: Permeationsstromdichtekurven am Stahl S 890 (WEZ) für Elektrolyte mit drei verschiedenen pH-Werten ohne kathodischen Schutz
- Bild 4.72: Diffusionskoeffizienten abhängig vom Schweißnahtgefüge S 890 für verschiedene Versuchsbedingungen
- Bild 4.73: Subsurface-Konzentrationen abhängig vom Schweißnahtgefüge S 890 und den Versuchsbedingungen
- Bild 4.74: Subsurface-Konzentrationen in den verschiedenen, kathodisch geschützten Stählen unter Exposition in künstlichem Meerwasser (DIN 50904 Teil 4)
- Bild 4.75: Wasserstoffeffusion einer zylindrischen Probe bei 500 °C mit schematisch dargestellter Halbwertszeit
- Bild 4.76: Diffusionskoeffizienten der Stähle I und II für erhöhte Temperaturen im Streuband für Stähle mit Austenitfallstruktur
- Bild 4.77: Diffusionskoeffizienten des Stahls III für erhöhte Temperaturen im Streuband [20] für niedrig- und mikrolegierte Stähle mit ferritischer oder martensitischer Struktur bei Raumtemperatur

Tabellenverzeichnis

- Tabelle 2.1: Umwandlungstemperaturen supermartensitischer Stahlsorten
- Tabelle 2.2: Chemische Zusammensetzung ausgewählter Feinkornbaustähle
- Tabelle 2.3: Diffusionskoeffizienten weich- und supermartensitischer Stähle
- Tabelle 2.4: Verfahren zum Schweißen supermartensitischer Werkstoffe
- Tabelle 3.1: Legierungsbestandteile der Stähle I und II und des verwendeten Zusatzwerkstoffs
- Tabelle 3.2: Legierungsbestandteile des Stahls III (S 1100 QL) und des verwendeten Zusatzwerkstoffs (Union X96)
- Tabelle 3.3: Schweißparameter des gepulsten WIG-Kaltdraht-Schweißens
- Tabelle 3.4: Schweißparameter MAGM-Schweißen S 1100 QL
- Tabelle 3.5: Legierungsbestandteile des supermartensitischen Rohrgrundwerkstoffs und des artfremden Zusatzwerkstoffs
- Tabelle 3.6: Zusammensetzung von künstlichem Meerwasser und der Formationswässer
- Tabelle 4.1: Vergleich einer Rohrstumpf- mit einer Blechschweißnaht
- Tabelle 4.2: Elementverteilung der Korrosionsschicht auf der Eintrittsseite
- Tabelle 4.3: Gegenüberstellung der NaHCO_3 - und Cl^- -Konzentrationen bei den maximalen Subsurface-Konzentrationen
- Tabelle 4.4: Chemische Zusammensetzung von Formationswasser IV [164]
- Tabelle 4.5: Diffusionskoeffizienten der Stähle I und II sowie des Schweißgutes für höhere Temperaturen
- Tabelle 4.6: Diffusionskoeffizienten des Stahls III sowie des Schweißgutes für höhere Temperaturen

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: **Dirk Martin Seeger**
Wohnort: Osianderweg 49a, 13509 Berlin
Geburtsdatum, -ort: 11. Januar 1971 in Berlin
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulische Ausbildung

07/1977 – 06/1983 Zeppelin-Grundschule, Berlin-Staaken
07/1983 – 06/1990 Kant-Gymnasium, Berlin-Spandau; Allgemeine Hochschulreife

Hochschulausbildung

10/1990 – 10/1999 Studium am Fachbereich Maschinenbau und Produktionstechnik, Technische Universität, Berlin
Hauptstudium in der Studienrichtung Füge-technik/Schweißtechnik
07/1998 – 09/1998 Diplomarbeit zum Thema „Untersuchung zum MAGM-Hochleistungs-Engspaltschweißen mit Elektrodenpendelung“ bei Siemens AG Zentralabteilung Technik, München

Berufliche Tätigkeit

ab 07/2004 Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Dr. Dietzel im GKSS Forschungszentrum GmbH, Institut für Werkstoffforschung, Abteilung Korrosion WZK
04/2000 – 10/2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Fachgruppe V.5 „Sicherheit in der Füge-technik“, Laboratorium V.53 „Fügeeinfluss auf Bauteile; Prüftechnik“

Spezielle Qualifikationen

ab 09/1997 DGQ-Qualitätsbeauftragter und interner Auditor

Berlin, 30.08.04

Dirk M. Seeger