SALZGITTER
MANNESMANN
FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

Korrosionsbeständigkeit von Spundwandstählen in Seewasser

Dr. C. Bosch

Hamburg, 23. Oktober 2013

Übersicht

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

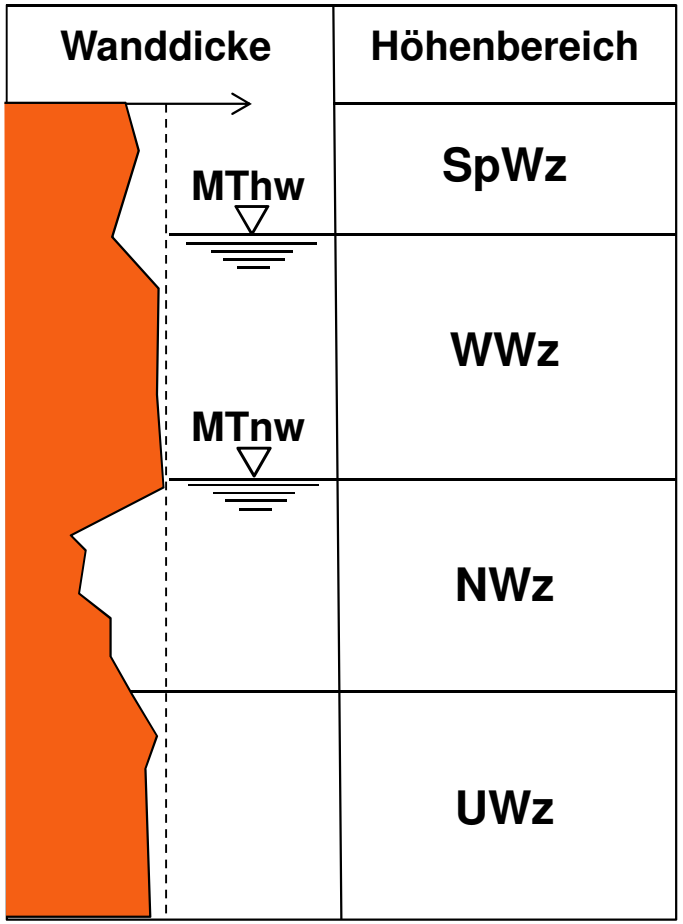
- Einleitung
- Rückblick: Langzeitauslagerung verschieden legierter Stahlproben
- Laborversuche mit dem rotierenden Probenkäfig
- Einfluss von Legierungselementen
- Vergleich Laborversuche und Auslagerungsversuche
- Zusammenfassung

Einleitung

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

- Entwicklung von Seewasserbaustählen mit erhöhter Korrosionsbeständigkeit für Offshore-Bauwerke von besonderer Bedeutung
- Zielvorgabe: niedriglegierte, preisgünstige Stähle
- Un-/niedriglegierte Baustähle besitzen keine Legierungselemente, die dem Stahl in Wässern eine schützende Deckschicht verschaffen können
- Einfluss von „korrosionsvermindernden“ Legierungselementen auf Verminderung von Abtragsraten, Lokalkorrosion?

Einleitung



Qualitative Darstellung der Korrosionszonen bei Stahlspundwänden am Beispiel der Nordsee (nach EAU-E35)

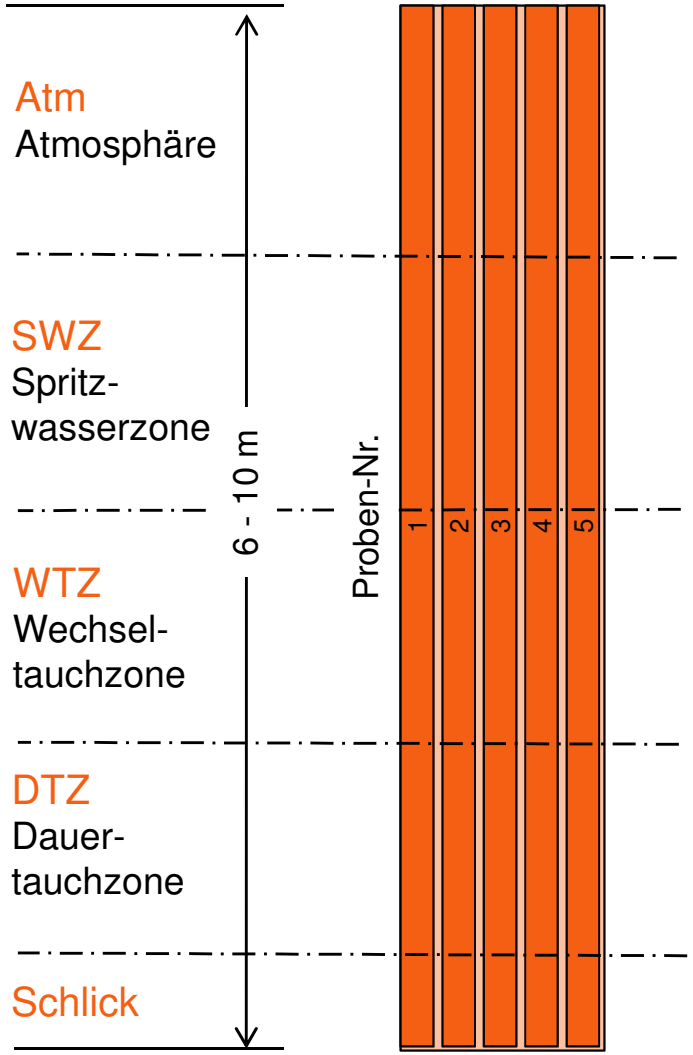
- SpWz: Spritzwasserzone
- WWz: Wasserwechselzone
- NWz: Niedrigwasserzone
- UWz: Unterwasserzone

Auslagerung von Spundwandstählen in Seewasser

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

- Auslagerung von Stahlproben in verschiedenen Nordseehäfen (1980er Jahre)
- Auslagerungszeit bis 6 Jahre
- Ermittlung von Abtragsprofilen und Korrosionsraten
- Einfluss von Einsatzort, Wasserzone und Stahlzusammensetzung

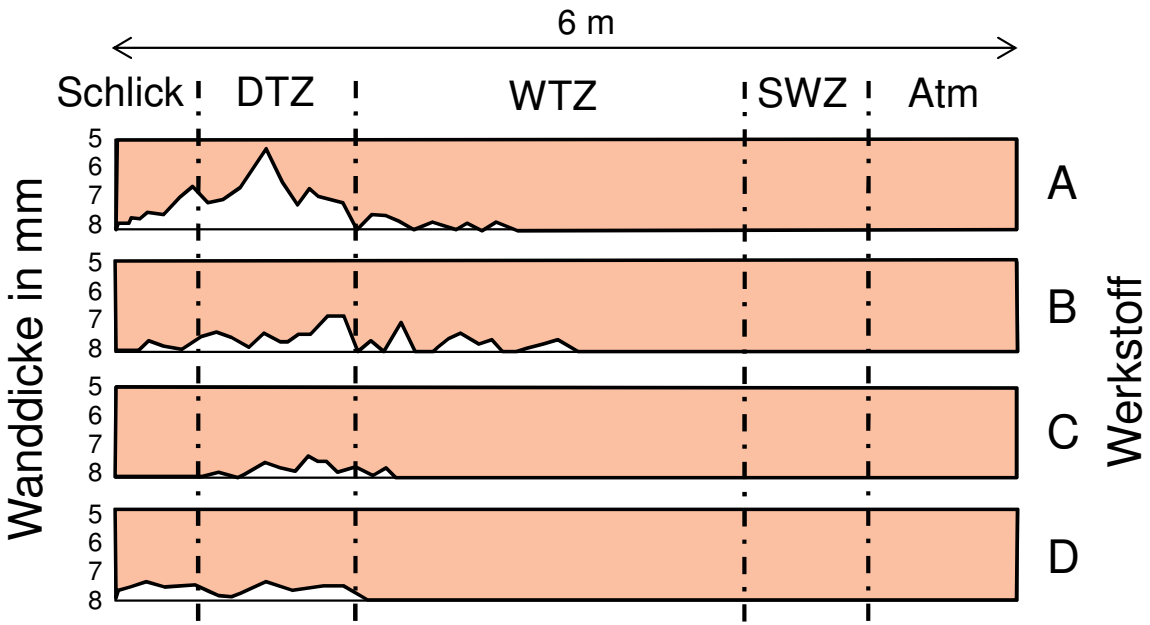
Bez.	C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	Cr	Mo	Ni
A	0,08	0,30	1,15	0,02	0,02	0,05	-	-	-	-
B	0,08	0,30	1,15	0,02	0,02	0,05	-	2,0	-	-
C	0,08	0,30	1,15	0,02	0,02	0,05	-	2,0	0,3	-
D	0,08	0,80	0,80	0,02	0,02	0,05	0,22	3,0	0,3	-



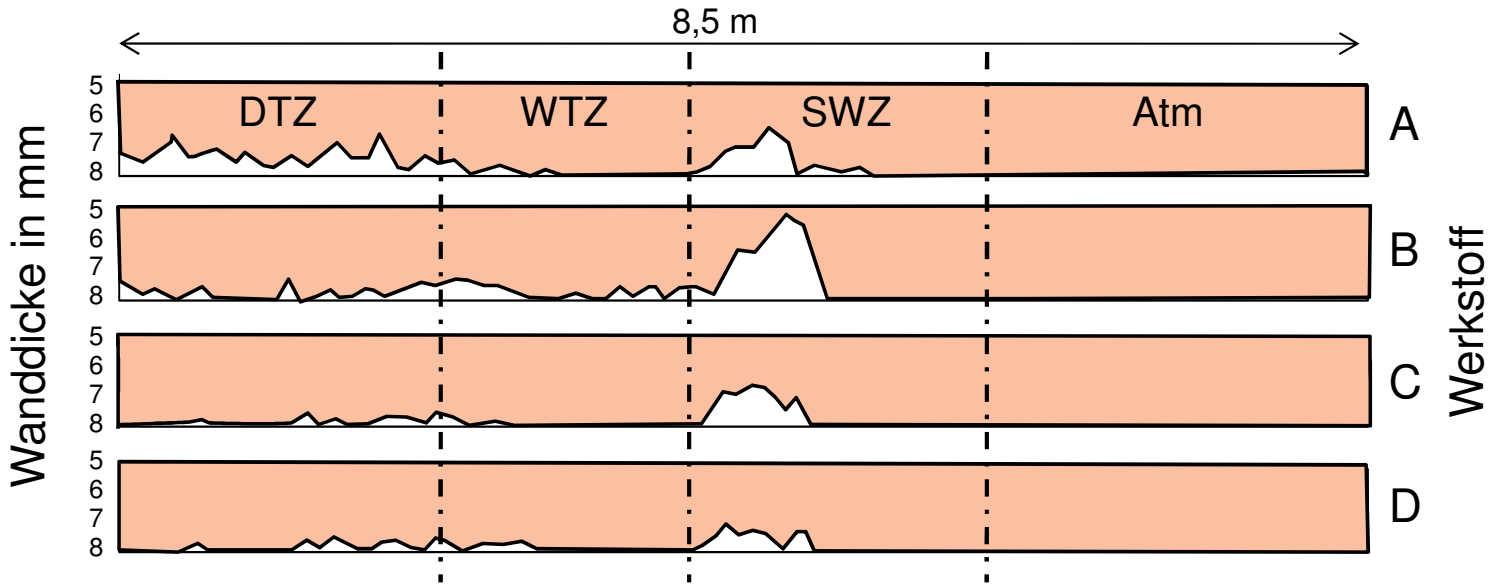
Auslagerung von Spundwandstählen in Seewasser

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

- Ermittelte Abtragsprofile nach 4 Jahren
  - Hafen II:



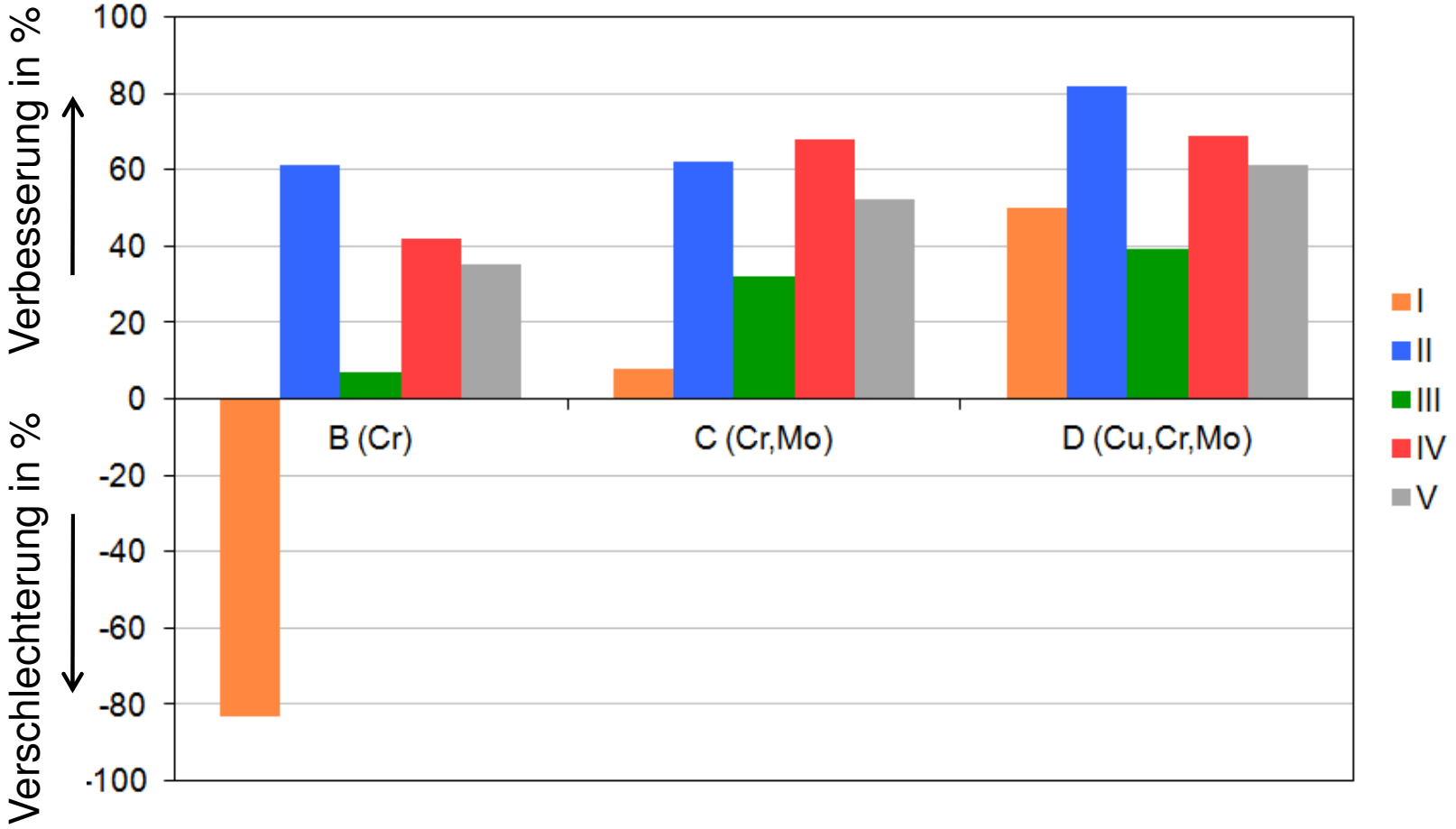
  - Hafen I:



Auslagerung von Spundwandstählen in Seewasser

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

- Relative Änderung der max. Korrosionsgeschwindigkeit (Mittelwert aus 2, 4 und 6 Jahren Auslagerung)
  - Einfluss von Stahlzusammensetzung und Auslagerungsort



Auslagerung von Spundwandstählen in Seewasser

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

- Deutliche Unterschiede im Korrosionsverhalten abhängig von
  - Einsatzhafen
  - Wasserzone
  - Stahlzusammensetzung (Kombination korrosionsvermindernder Legierungs-elemente)
- Stärkste Anfälligkeit von C-Stahl in der DTZ
- Hauptangriffsort von Cr-Stählen in SWZ
- Deutliche Steigerung der Beständigkeit mit Zugabe der Legierungselemente
  - 2 % Cr: ~ 35 % (Mittelwert aus 2, 4 und 6 Jahren Auslagerung, ohne Hafen I)
  - 2 % Cr + 0,3 % Mo: ~ 45 % (Mittelwert aus 2, 4 und 6 Jahren Auslagerung)
  - 3 % Cr + 0,3 % Mo: ~ 60 % (Mittelwert aus 2, 4 und 6 Jahren Auslagerung)

Auslagerung von Spundwandstählen in Seewasser

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

- Beurteilung der Wirksamkeit von Legierungskonzepten durch Auslagerung von Stahlproben in verschiedenen Häfen sinnvoll, aber aufwendig.
  - Unterschiede im Korrosionsabtrag zwischen verschiedenen Auslagerungsorten z.T. größer als zwischen verschieden legierten Stählen
  - Entwicklung von Labormethoden zum schnellen Werkstoffscreening erforderlich
- Welche „korrosionsvermindernden“ Legierungselemente und Kombinationen vermindern Abtragsraten, Lokalkorrosion?
  - Beeinflussung der Abtragsraten durch C, Si und Mn gering
  - Mo verbessert die Korrosionsbeständigkeit stärker als Cu
  - Ni erhöht die Abtragsraten
  - Cr bis ca. 2 % korrosionsvermindernd, aber Lokalkorrosion fördernd

Laborversuche mit dem rotierenden Probenkäfig

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

- Ermittlung der Korrosionsraten von Spundwänden aus laufender Produktion
- Untersuchungen zum Einfluss von Legierungselementen auf die Verminderung der Abtragsraten und Lokalkorrosionsneigung in Seewasser
- Kritische Versuchsbedingungen mit hohem Abtrag in kurzer Zeit

Versuchsaufbau

- Flachcoupons 50 x 10 x 5 mm (4 Proben je Werkstoff)
- Synthetisches Seewasser nach ASTM D-1141
- Temperatur 20 °C
- Probenrotation zur Medienbewegung (Strömungsgeschwindigkeit 1 m/s)
- Einleiten von Pressluft
- Versuchsdauer 30 Tage

Laborversuche mit dem rotierenden Probenkäfig

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

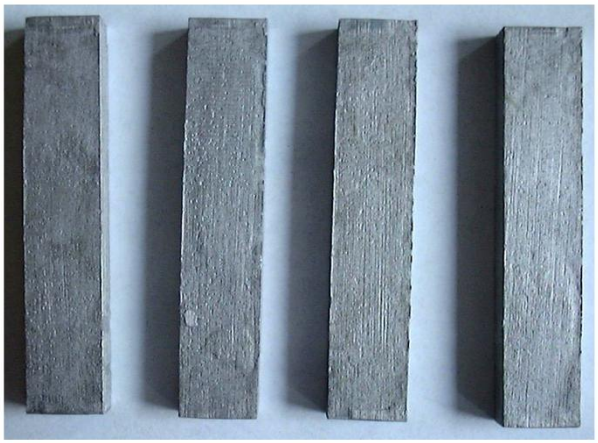
Probenfotos (Beispiel S275) nach Versuchsende

Außen

Innen

nach Ausbau

Außen



Innen

nach Beizen

Laborversuche mit dem rotierenden Probenkäfig

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

- Randbedingung: Legierungsgehalte nach DIN EN 10248-1:1995

Güte		C	Si	Mn	P	S	Al	N	Cu	Cr	Ni	V	Mo
Grenz-werte	Schmelze	0,24	0,55	1,60	0,045	0,045	0,10	0,009	0,40	0,30	0,30	0,10	0,08
	Stück	0,27	0,60	1,70	0,055	0,055							

- Cr ≤ 0,30 Mass.-%, Cu ≤ 0,40 Mass.-%, Mo ≤ 0,08 Mass.-%, Ni ≤ 0,30 Mass.-%

Laborversuche mit dem rotierenden Probenkäfig

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

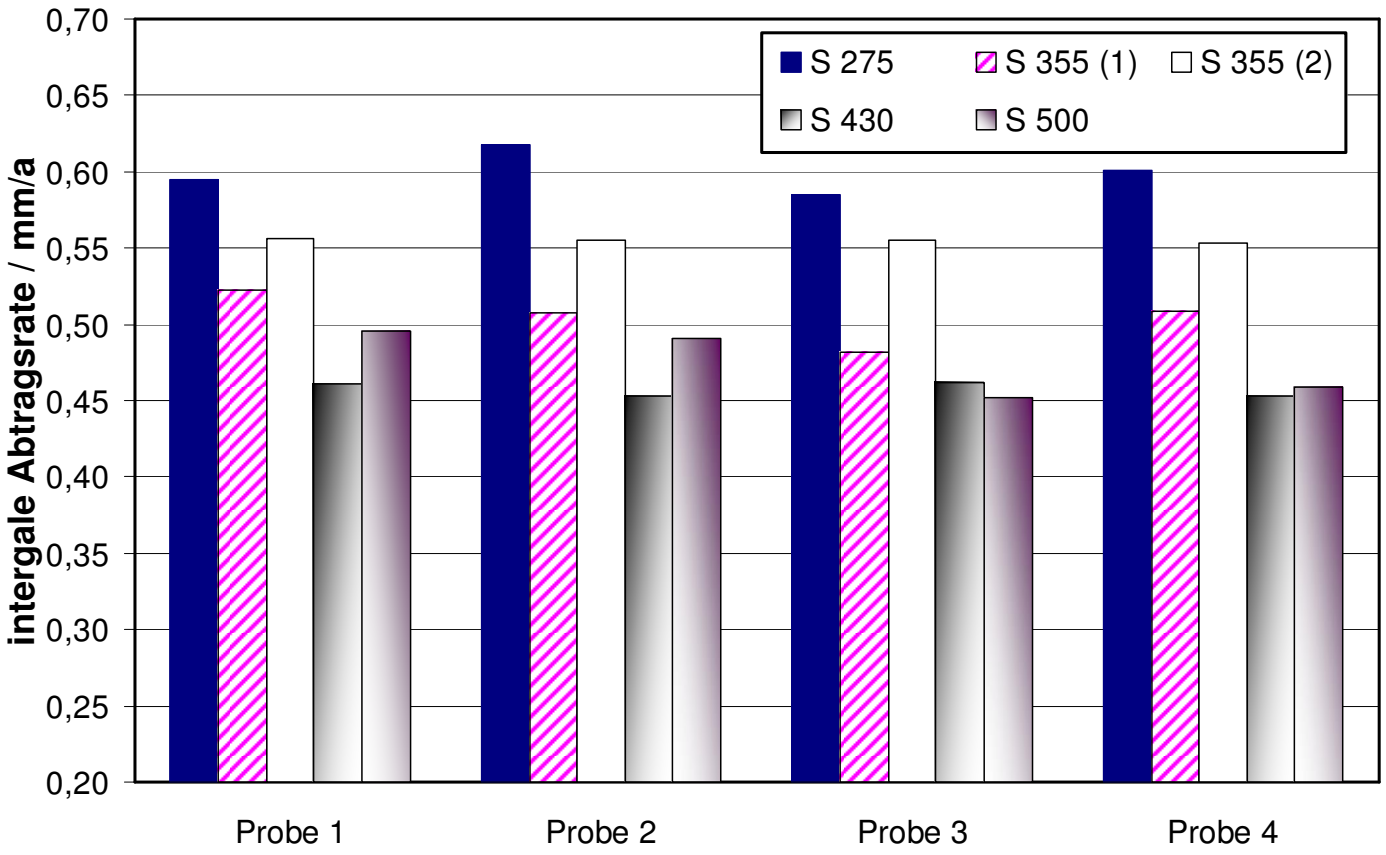
Legierungs-Grenzgehalte nach DIN EN 10248-1 und in Laborversuchen untersuchte Stähle

Bez.	Güte	C	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	Mo	Sonst.
Grenzgehalte		**0.24**	**1.60**	**0.045**	**0.045**	**0.40** [a)]	**0.30** [a)]	**0.30** [a)]	**0.08** [a)]	Si, Al, V
A	S275	0.20	0.71	< 0.02	< 0.015	0.020	0.024	0.025	<0.005	
B	S355	0.19	1.60	< 0.02	< 0.015	0.033	0.056	0.018	<0.005	
C	S355	0.20	1.59	< 0.02	< 0.015	0.048	0.016	0.018	<0.005	
D	S430	0.19	1.54	< 0.02	< 0.015	0.025	0.019	0.018	<0.005	
E	S500	0.15	1.60	< 0.02	< 0.015	0.025	0.039	0.034	<0.005	
F	ASTM A690	0.16	0.82	**0.084**	< 0.015	**0.50**	0.04	**0.43**	<0.005	
G	S355 (Cu, Cr)	0.15	1.11	< 0.02	< 0.015	**0.32**	**0.52**	0.02	<0.005	
H	S270 (Cu)	0.16	0.74	< 0.02	< 0.015	**0.30**	0.01	0.04	0.013	
I	S355 (Cu)	0.16	1.40	< 0.02	< 0.015	**0.24**	0.02	0.01	0.010	
J	7% Cr (Al, Mo)	0.02	0.07	< 0.02	0.01	0.067	**7.38**	0.078	**0.58**	

[a)] Grenzgehalte Cu, Cr, Ni, Mo nach DIN EN 10020

Laborversuche mit dem rotierenden Probenkäfig

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

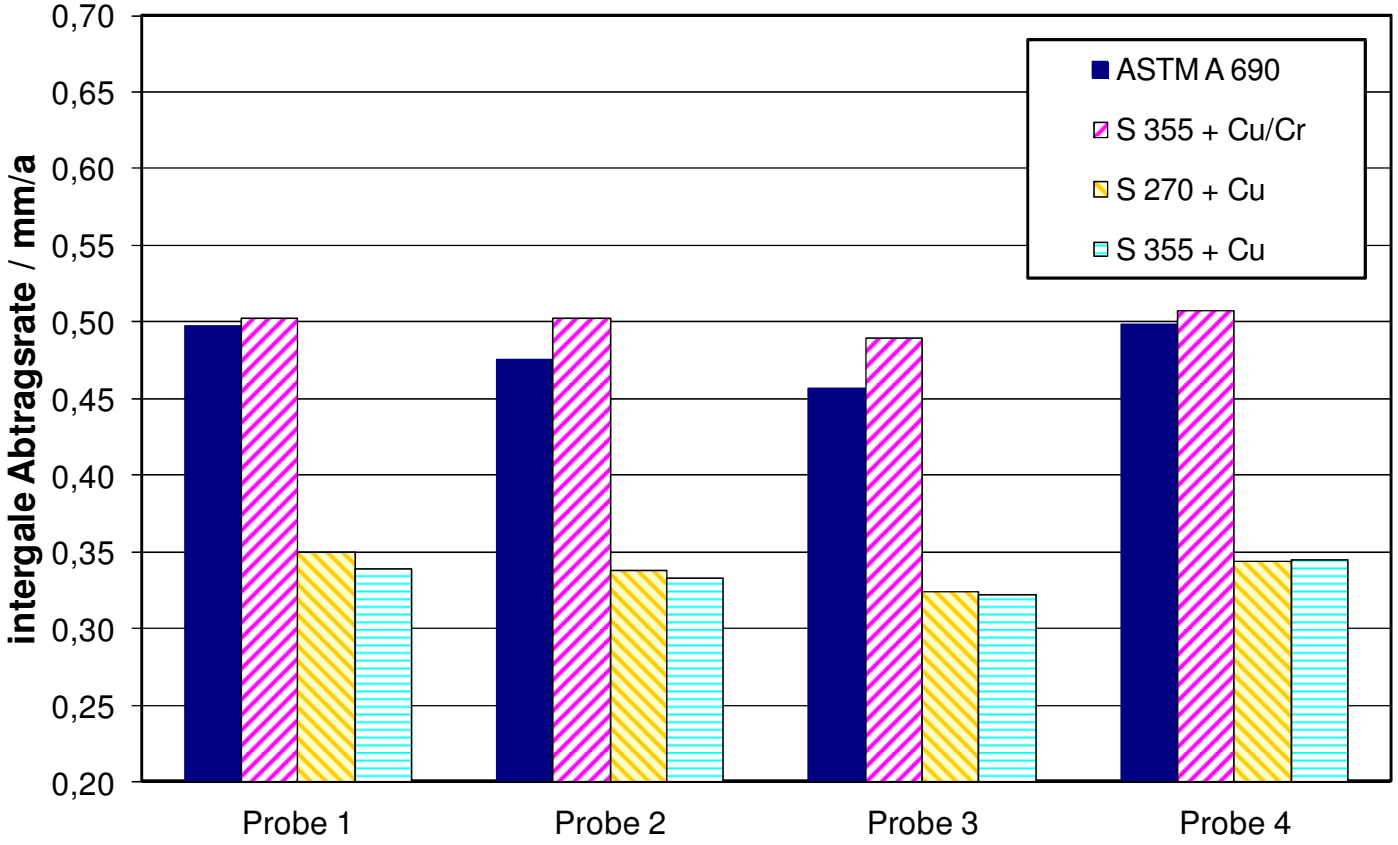


- Flachcoupons 50 x 10 x 5 mm (4 Proben je Werkstoff)
- Synthetisches Seewasser nach ASTM D-1141
- Temperatur 20 °C
- Probenrotation (Strömungsgeschwindigkeit 1 m/s)
- Einleiten von Pressluft
- Versuchsdauer 30 Tage

- Verschiedene Standardgüten als Referenz
- Keine ‚korrosionsvermindernden' Legierungselemente

Laborversuche mit dem rotierenden Probenkäfig

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

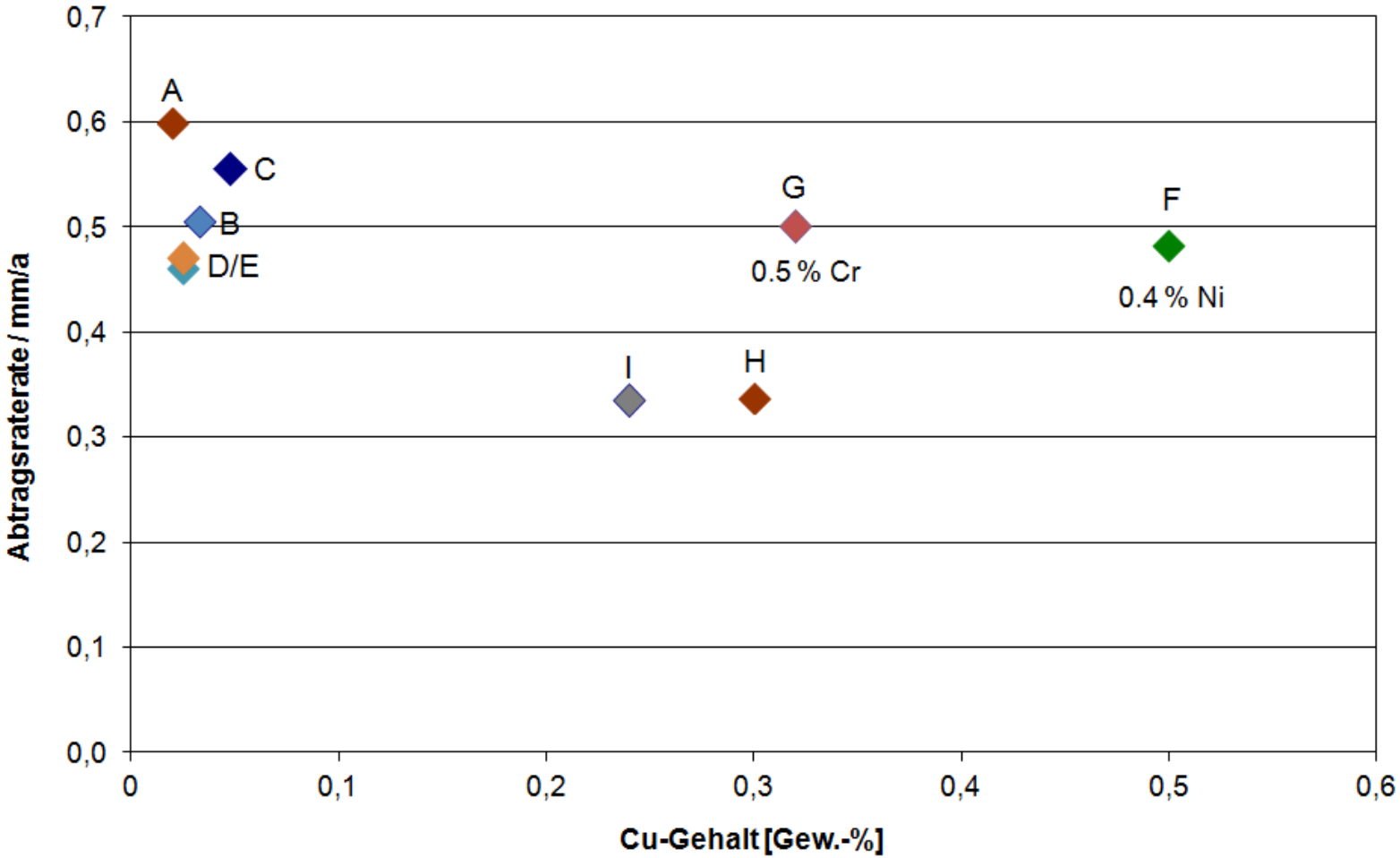


- Flachcoupons 50 x 10 x 5 mm (4 Proben je Werkstoff)
- Synthetisches Seewasser nach ASTM D-1141
- Temperatur 20 °C
- Probenrotation (Strömungsgeschwindigkeit 1 m/s)
- Einleiten von Pressluft
- Versuchsdauer 30 Tage

- Verschiedene Legierungsvarianten
- Mit ‚korrosionsvermindernden' Legierungselementen

Einfluss von Legierungselementen

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

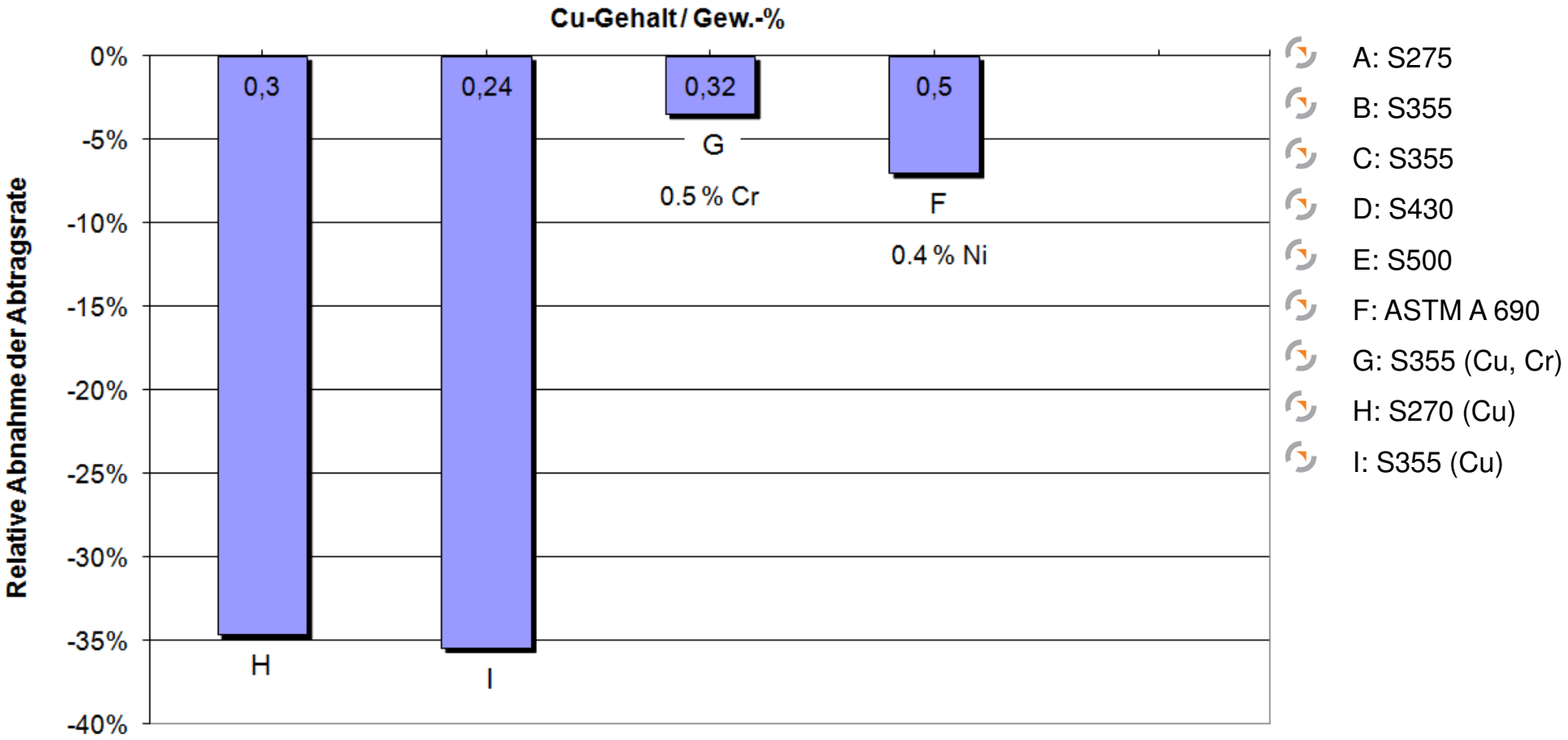


- A: S275
- B: S355
- C: S355
- D: S430
- E: S500
- F: ASTM A 690
- G: S355 (Cu, Cr)
- H: S270 (Cu)
- I: S355 (Cu)

- Einfluss des Cu-Gehaltes auf die absoluten Abtragsraten
- Stahlgüten S 275 und S 355 ohne / mit ca. 0,3 % Cu
- Stahl nach ASTM A 690

Einfluss von Legierungselementen

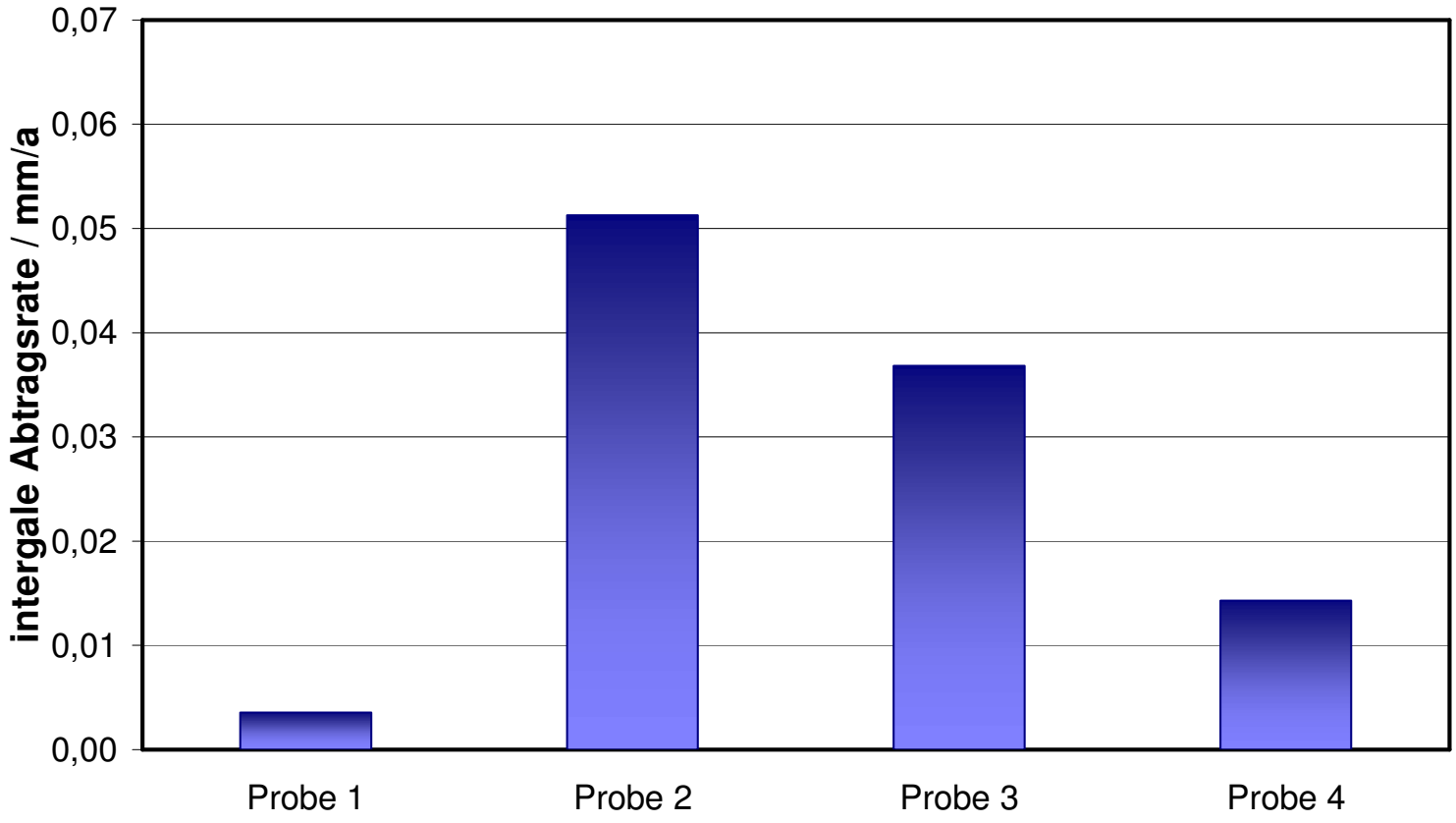
SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe



- Relative Änderung der Abtragsrate in Abhängigkeit vom Cu-Gehalt
- Bezug: Mittelwert der unlegierten Legierungsvarianten A, B, C, D und E

Einfluss von Legierungselementen

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

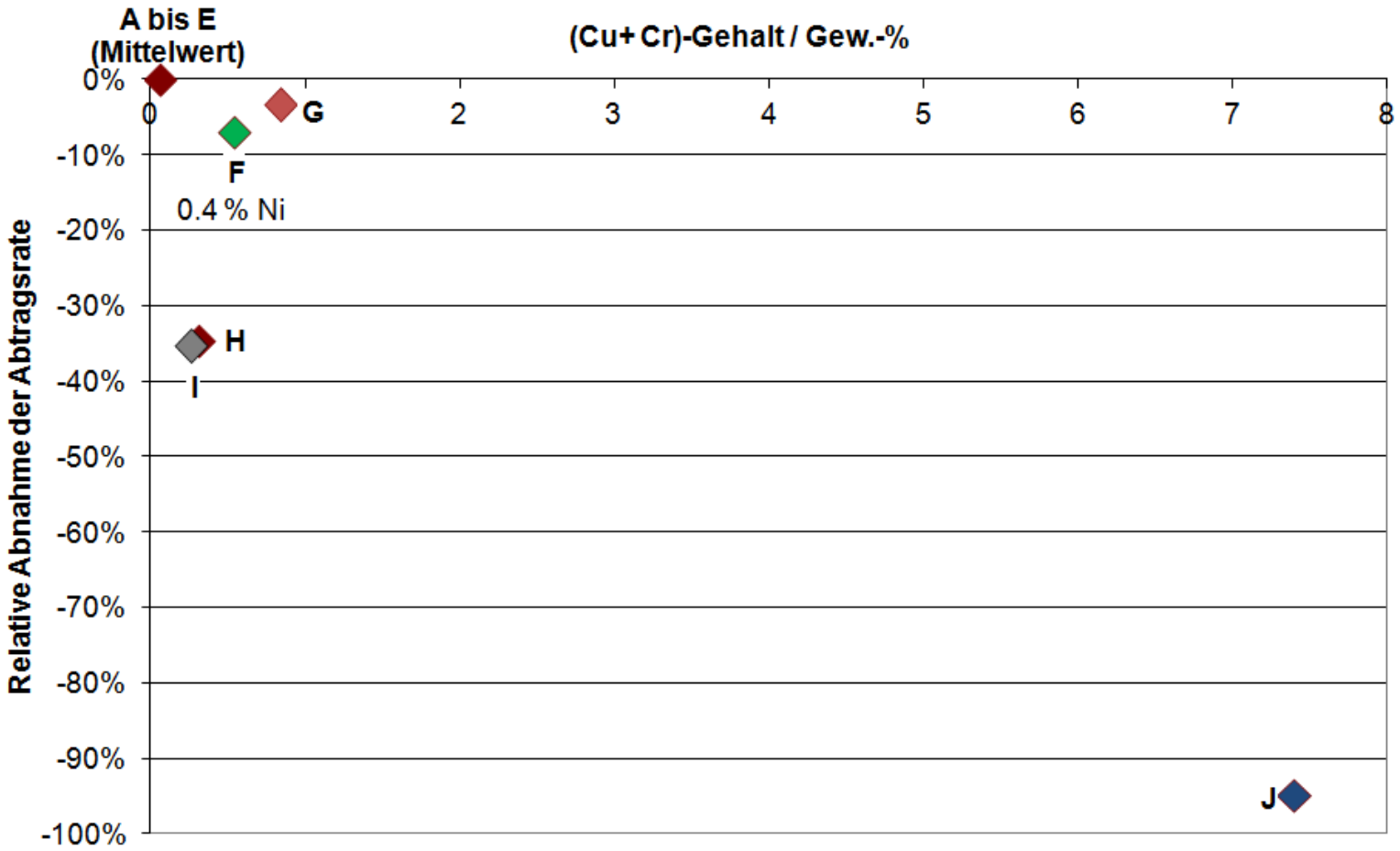


- Flachcoupons 50 x 10 x 5 mm (4 Proben je Werkstoff)
- Synthetisches Seewasser nach ASTM D-1141
- Temperatur 20 °C
- Probenrotation (Strömungsgeschwindigkeit 1 m/s)
- Einleiten von Pressluft
- Versuchsdauer 30 Tage

- Integrale Abtragsraten von 7 % Cr (Al, Mo)-Stahl

Einfluss von Legierungselementen

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

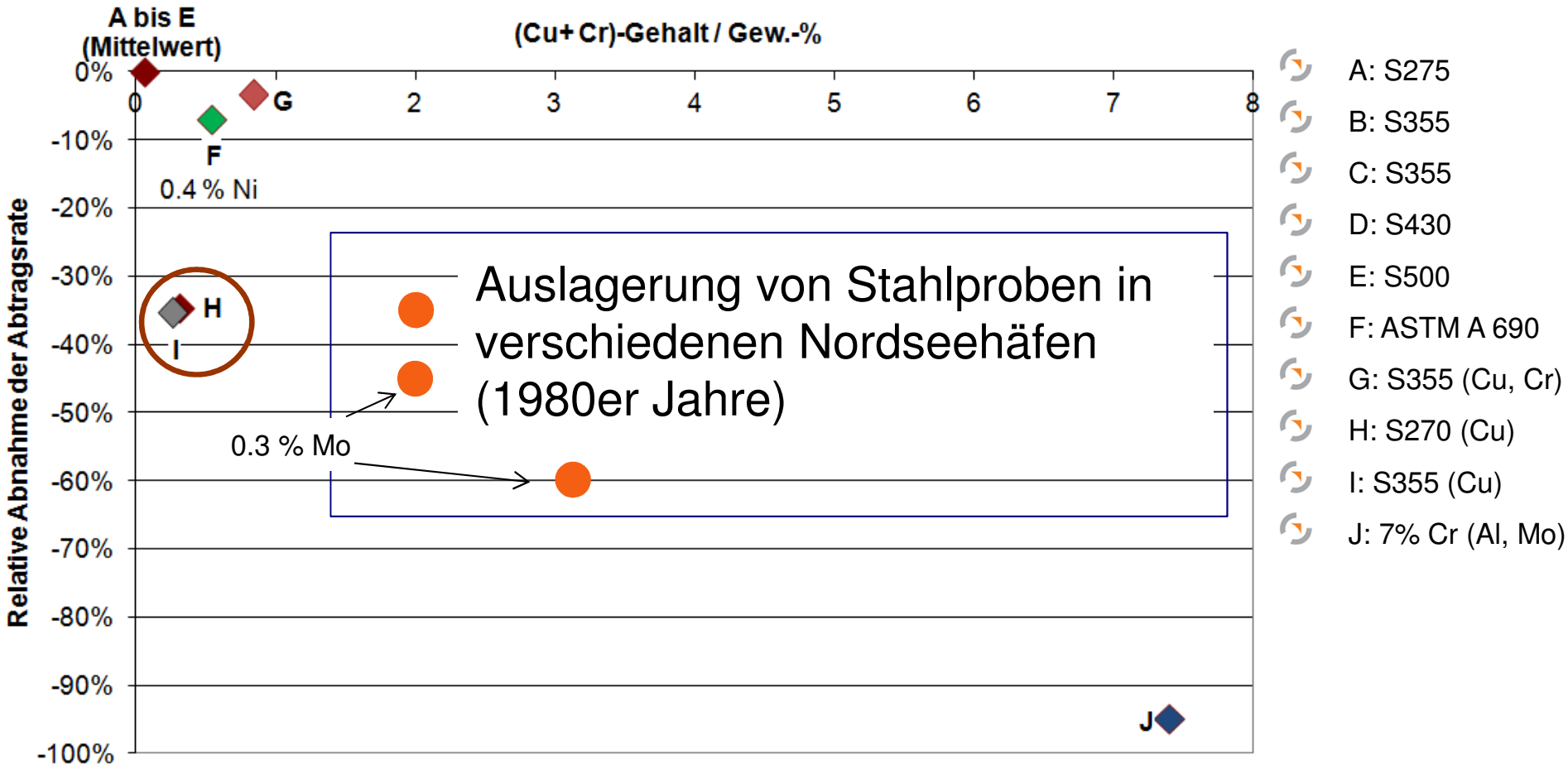


- A: S275
- B: S355
- C: S355
- D: S430
- E: S500
- F: ASTM A 690
- G: S355 (Cu, Cr)
- H: S270 (Cu)
- I: S355 (Cu)
- J: 7% Cr (Al, Mo)

- Relative Änderung der Abtragsrate in Abhängigkeit vom (Cu + Cr)-Gehalt
- Bezug: Mittelwert der unlegierten Legierungsvarianten

Vergleich Laborversuche und Auslagerungsversuche

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe



- Relative Änderung der Abtragsrate in Abhängigkeit vom (Cu + Cr)-Gehalt
- Bezug: Mittelwert der unlegierten Legierungsvarianten
- **Vergleich Kurzzeit-Laborversuche und Langzeit-Auslagerungsversuche**

Zusammenfassung (1)

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

- Korrosion von Stahl in Meerwasser abhängig von verschiedenen Einflussgrößen (Einsatzhafen, Wasser- bzw. Korrosionszone, Stahlzusammensetzung)
- Unterschiede im Korrosionsabtrag zwischen verschiedenen Auslagerungsorten z.T. größer als zwischen verschieden legierten Stählen
- Cr-Zusätze bis 3 %, vor allem in Kombination mit Mo, erhöhen die Beständigkeit in NWz und UWz
  - Hauptangriff im Bereich MThw
- Cu-Zusätze von ca. 0,3 % vermindern den Korrosionsabtrag im Laborversuch bis zu 40 %
  - Getauchte Proben unter Sauerstoffsättigung und starker Medienbewegung
- Kombination von Cu mit anderen Legierungselementen wie Cr oder Ni kann die Korrosionsverminderung ungünstig beeinflussen
  - Stahl nach ASTM A 690 (Cu-Ni-P) ohne merkliche Korrosionsverminderung
  - Positiver Cu-Einfluss bei gleichzeitiger Zugabe von 0,5 % Cr nahezu aufgehoben

Zusammenfassung (2)

SALZGITTER MANNESMANN FORSCHUNG
Ein Unternehmen der Salzgitter Gruppe

- Korrelation von Kurzzeit-Laborversuchen (rotierender Probenkäfig) und Langzeit-Auslagerungsversuchen
  - Abtragsraten (Absolutwerte) zeigen keine Übereinstimmung
  - Relative Änderung der Abtragsraten bei verschiedenen Legierungskonzepten lässt gute Vergleichbarkeit erwarten
  - Cu-Zusätze von ca. 0,3 % könnten ähnliche Korrosionsverminderung ergeben wie Cr-Zusätze von ca. 2 %
  - Vergleichende Untersuchungen gleicher Legierungsvarianten erforderlich
- Einfluss des Legierungskonzeptes auf die Schutzwirkung gebildeter Korrosionsproduktschichten zu klären
  - Dicke
  - Morphologie
  - Porosität
  - Haftfestigkeit

Was auch immer Sie vorhaben.
www.salzgitter-ag.de
SALZGITTER
STAHL UND TECHNOLOGIE