



Universitetet
i Stavanger

DET TEKNISK-NATURVITENSKAPELIGE FAKULTET

MASTEROPPGAVE

| | |
|---|--|
| Studieprogram: Offshoreteknologi - materialteknologi | Vårsemesteret 2007 Åpen |
| Forfatter: Håvard Jektnes | (signatur forfatter) |
| Faglig ansvarlig: Torfinn Havn | |
| Veileder: Per Skjerpe | |
| Tittel på masteroppgaven: Zirkonium, et alternativ til titan? | |
| Engelsk tittel: Zirconium, an alternative to titanium? | |
| Studiepoeng: 30 | |
| Emneord: - Zirkonium - styrke - seighet - sveisbarhet - korrosjonsmotsand - kompatibilitet | Sidetall: + vedlegg/annet: Stavanger, 12.06.2007 |

FORORD

Arbeidet med denne masteroppgaven er utført i perioden 24/1 - 12/6 – 2007, ved institutt for konstruksjonsteknikk og materialteknologi som er tilknyttet det teknisk naturvitenskapelige fakultet ved Universitetet i Stavanger. Oppgaven er utført for Aker Kværner Offshore Partner ved Torfinn Havn. Oppgaven har fått tittelen: ”Zirkonium, et alternativ til titan?”

I henhold til temaet for oppgaven har fokuset vært å beskrive egenskaper til zirkonium, samt å undersøke styrke, seighet, sveisbarhet, korrosjonsmotstand og kompatibilitet mot andre materialer for praktisk anvendelse. Det er fokusert på mulighetene for bruk av zirkonium i offshoreindustrien.

Grunnet vanskeligheter med å få tak i materialprøver, har oppgaven blitt utført som et rent litteratursøk.

Jeg vil benytte denne anledningen til å takke faglig ansvarlig for oppgaven, Torfinn Havn, og min veileder Per Skjerpe.

Stavanger 12.06.2007,

Håvard Jektnes

SAMMENDRAG

Zirkonium er et materiale som er polymorft og anisotrop. Faren for at faseformasjoner oppstår under normal drift er minimal, og tiltak kan iverksettes for å redusere risikoen ytterligere. Både titan og zirkonium har HCP struktur ved romtemperatur, og egenskaper som påvirkes av krystallstruktur vil derfor være ganske like for disse metallene.

Titan finnes i dag i et bredere spekter av legeringer enn zirkonium. Årsaken til dette er at titan har vært benyttet i større utstrekning og tidsrom enn zirkonium. Ved sammenligning av egenskapene til disse metallene finner en at titan har lavest tetthet, smeltepunkt og hardhet, mens zirkonium har lavest E-modul, skjærmodul og bruddforlengelse.

Det finnes i dag seks zirkoniumlegeringer for kjemisk prosessindustri, der Zr 702 og Zr 705 er de mest brukte. Disse to legeringene er godkjent av ASME for bruk i trykktanker. For bruk offshore er titan grad 2 er det naturlige sammenligningsgrunnlaget for zirkoniumlegeringer, der Zr 705 og Zr 706 peker seg ut som de beste legeringsalternativene.

Det er små problemer forbundet med sveising zirkonium, men det er viktig med skikkelig beskyttelse for å unngå gassreaksjoner. GTAW og GMAW er de mest aktuelle metodene for sveising av zirkonium.

Korrosjonsegenskapene for titan og zirkonium i både ferskvann og saltvann er gode. Ifølge Pourbaix-diagrammene kan det tyde på at titan er et bedre valg for vandige løsninger. I de aller fleste miljø som er aktuelle offshore har begge metallene gode egenskaper, men zirkonium har bedre egenskaper i svovelsyre og saltsyre. Generelt kan man si at zirkonium er korrosjonsresistent i et bredere spekter av miljø enn titan.

Ingen av de vanligste korrosjonsformene er noen særlig trussel for noen av disse materialene, men titan kan være noe utsatt for spaltkorrosjon.

Zirkonium brukes i dag til produksjon av mange forskjellige komponenter i den kjemiske prosessindustrien. Noe som viser at metallet er et allsidig materiale. Den største ulempen for bruk av zirkonium i dag er prisen, men ved økt bruk er det ikke noe som tilsier at prisene skal holde seg like høye.

INNHOLD

| | |
|------------|----|
| FORORD | 2 |
| SAMMENDRAG | 3 |
| INNLEDNING | 5 |
| TEORI | 6 |
| DISKUSJON | 30 |
| KONKLUSJON | 37 |
| REFERANSER | 38 |
| VEDLEGG | 41 |

INNLEDNING

Zirkonium er i det periodiske system plassert som grunnstoff nummer 40. Metallet er plassert i gruppe 4b sammen med titan og hafnium. Sammen med blant annet niobium og tantal er disse metallene klassifisert som reaktive metall. De reaktive metallene er kjent for å ha høy styrke i forhold til vekt, god utmatningsstyrke, god formbarhet, god korrosjonsmotstand og god evne til å motstå høye spenninger ved høye temperaturer.

Den gode korrosjonsmotstanden til de reaktive metallene skyldes at det dannes en beskyttende oksidfilm på metallets overflate. Oksidfilmen til de ulike metallene har ulike egenskaper, og det er dette som er årsaken til variasjonen i korrosjonsegenskapene til metallene.

I dag er titan det mest brukte reaktive metallet, noe som skyldes god tilgjengelighet og lav pris sammenlignet med andre reaktive metall. I de siste årene har imidlertid bruken av zirkonium økt. God korrosjonsmotstanden, gode mekaniske egenskaper og varmeoverføringsegenskaper sørger for mange mulige bruksområder.

Økt etterspørsel og stigende priser gjør at en på sikt trenger alternativer til titan. Gjennom denne oppgaven skal det undersøkes om zirkonium kan være et slikt alternativ. Gjennom litteratursøk er zirkoniums karakteristiske egenskaper, samt bruksområder og tilgjengelighet, kartlagt for å komme nærmere et svar på dette spørsmålet.

TEORI

ZIRKONIUM

Zirkonium er et såkalt polymorft materiale. /1/ Det betyr at materialet har mer enn én krystallstruktur. /2/

Rent zirkonium har tre faste faser:

- ω -zr som er stabilt under 200 K
- α -zr som er stabilt fra 200 K til 1125 K
- β -zr som er stabilt mellom 1125 K og smeltepunkt

Både ω og α har heksagonal tettpakket krystallstruktur (HCP), mens β har romsentrert kubisk krystallstruktur (BCC). /1/

Den temperaturen som krystallstrukturen endres ved kalles for transformasjonstemperatur. Små mengder med urenheter, spesielt oksygen, vil påvirke transformasjonstemperaturen til zirkonium i sterk grad. Dette vises i tabell 1.

Fasestabiliteten til zirkonium vil være påvirket av lavløselige legeringselementer som danner intermetalliske forbindelser og α - og β -stabilisatorer. En α -stabilisator vil øke temperaturen for transformasjonen fra α til β , mens en β -stabilisator vil redusere den. Det finnes mange elementer som potensielt kan brukes som fasestabilisatorer, men i zirkonium benyttes kun tinn som α -stabilisator og niobium som β -stabilisator. /3/

De ulegerte gradene av zirkonium, samt de som er legeret med tinn har α -struktur ved romtemperatur. Legeringer med niobium har α - β struktur ved romtemperatur. /3/

Transformasjon som skjer under avkjøling vil som oftest føre til Widmannstätten-struktur i α -zirkonium. Jo raskere avkjølingen foregår, jo finere vil Widmannstätten-strukturen bli. β -fasen vil ikke opprettholdes, selv ikke ved rask avkjøling. /3/ En kan oppleve å få ulike mekaniske egenskaper ved ulike avkjølingshastigheter. /4/

I en krystallstruktur vil det være forskjeller i atomarrangementet i plan og retninger. Dette kan medføre at egenskapene varierer med retningen. Dette fenomenet kalles anisotropi. /2/ En del mekaniske egenskaper vil hos anisotrope materialer være veldig avhengig av krystall-strukturen. Materialer som har HCP-struktur vil som regel ha lavere styrke enn de med FCC (flatesentrert kubisk krystallstruktur) og BCC-struktur.

Tabell 1: Faser som opptrer i zirkonium ved ulike temperaturer og oksygeninnhold. /3/

| Temperatur [°C] | Faser ved ulikt oksygeninnhold | | |
|-----------------|--------------------------------|-------------------------|------------------------|
| | 1640 ppm O ₂ | 1370 ppm O ₂ | 970 ppm O ₂ |
| 955 | β | β | β |
| 930 | α+β | β | β |
| 925 | α+β | β | β |
| 920 | α+β | β | β |
| 915 | α | α +β | β |
| 910 | α | α +β | β |
| 905 | α | α +β | β |
| 895 | α | α +β | α+β |
| 890 | α | α | α+β |
| 885 | α | α | α+β |
| 865 | α | α | α |
| 855 | α | α | α |

Motstanden mot sprekkvekst vil også være knyttet opp til krystallstruktur. For BCC-materialer vil denne motstanden være knyttet opp mot temperatur. Dette gjelder ikke for materialer med FCC- og HCP-struktur. Materialer med FCC-struktur er veldig motstandige mot brudd ved alle temperaturer, mens materialer med HCP-struktur har dårlig motstand mot brudd ved alle temperaturer. /5/

Zirkonium har anisotrope egenskaper, og dette påvirker egenskaper som termisk ekspansjon, forlengelse, strekkgrense og strekkfasthet. /6/ For eksempel vil bearbejdede former av zirkonium og dens legeringer ha andre strekkegenskaper i langsgående retning enn i tverrgående retning. /3/

Mengden av forskjellige legeringselementer vil også påvirke de mekaniske egenskapene til zirkonium. Legeeringselementene som har størst innvirkning på egenskapene er oksygen, nitrogen, karbon, hydrogen og jern. /7/ Dess mer av disse elementene, dess høyere blir styrken og korrosjonsmotstanden. /8/ Men dette gjelder kun opp til løselighetsgrensen for legeringselementet. Om denne grensen overskrides vil disse egenskapene reduseres. /7/ Med tanke på korrosjonsmotstanden kan en generelt si at leget zirkonium har dårligere generell korrosjonsmotstand enn uleget zirkonium. /9/

Fabrikasjon av zirkonium er ikke spesielt krevende, og en kan bruke samme utstyr som ved fabrikering av rustfritt

stål, nikkel og titan. /10/ Zirkonium er tilgjengelig i de fleste vanlige produktformer som plater, folie, staver, bånd, smistykker og valseblokker, og metallet kan både ekstruderes og smis. /3/

TITAN

Av de reaktive metallene er det titan som brukes mest i dag. Foruten konkurransedyktig pris, god korrosjonsmotstand og gode fabrikasjonsmuligheter, er god styrke, lav tetthet, relativt høyt smeltepunkt, utmerket korrosjonsmotstand og gode varmeoverføringsegenskaper med på å fremme bruk. Titan er også det reaktive metallet som har størst antall produktformer og legeringer. Det finnes over 100 titanlegeringer, hvor 20 til 30 er kommersielle. De ulegerte legeringene står for 20-30% av den totale bruken. /11/

Titanlegeringene er delt inn i fire grupper. De kommersielt rene, α -titan, β -titan og α - β -titan. I de kommersielt rene legeringene vil oksygen øke styrken, men redusere korrosjons-motstanden. Disse legeringene er de som oftest spesifiseres for korrosjonsbestandige bruksområder. /2/

Når det gjelder de andre gruppene av legeringer, så har disse to eller flere hovedlegeringselementer. I tillegg kan det være andre legeringselementer.

- α -titan er legert med 5 % Al og 2,5 % Sn

- β -titan er legert med 13 % V, 11 % Cr og 3 % Al (disse er de sterkeste titanlegeringene)

- α - β -titan er legert med 6 % Al og 4 % V. /2/

Titan er et polymorft materiale som har HCP-struktur ved romtemperatur og transformeres til BCC ved omtrent 883 °C. /3/ Som for zirkonium får titanet sin korrosjonsbeskyttelse fra oksidfilmen som dannes på overflaten. /12/

Titan er tilgjengelig i de fleste vanlige produktformer. /13/

EGENSKAPER TIL ZIRKONIUM OG TITAN

De viktigste mekaniske egenskapene til rent titan og zirkonium vises i tabell 2.

Tabell 2: Mekaniske egenskaper til rent zirkonium og titan. /14/

| Mekaniske egenskaper | Zirkonium | Titan |
|---|-----------|-------|
| Tetthet [g/cm ³] | 6,53 | 4,5 |
| Smeltepunkt [°C] | 1852 | 1660 |
| Termisk ekspansjonskoeffisient [$\mu\text{m}/\text{m}$ per °C ved 20-100 °C] | 5,8 | 8,9 |
| Termisk konduktivitet [W/m*K] | 16,7 | 17 |
| E-modul [GPa] | 94,5 | 116 |
| Skjærmodul [GPa] | 35,3 | 44 |
| Hardhet, Vickers | 150 | 60 |
| Bruddforlengelse | 32 % | 54 % |

Forklaring til tabell:

Den termiske ekspansjonskoeffisienten sier noe om lengdeendring per grad °C, mens termisk konduktivitet sier noe om evnen metallet har til å lede varme. /2/

Elastisitetsmodulen, E-modulen, sier noe om hvor mye et materiale kan strekkes elastisk når belastning påføres. Et materiale med høy E-modul vil oppleve liten strekking selv når store krefter påføres.

Skjærmodulen sier noe om hvor store krefter som må få til for å få til flyting. Både E-modul og skjærmodul er fundamentale materialkonstanter som er knyttet til krefter og avstander mellom atomene i krystallgitteret. /2/

Hardheten sier noe om evnen et materiale har til å motstå inntrykk og riper i overflaten, og dermed vil hardheten være et mål på motstand mot abrasjon og slitasje. /2/

Bruddforlengelse sier noe om hvor langt du kan strekke et materiale før det går til brudd. /2/

OM LEGERINGENE

ASTM (American Society for Testing Materials) har utviklet to parallelle graderingssystem for zirkonium. Et system for bruk i den kjemiske prosessindustrien og et for bruk i atomkraft-industrien. /1/ Det siste er ikke aktuelt for denne oppgaven og vil ikke bli behandlet her.

For bruk i den kjemiske prosessindustrien er det utviklet seks legeringer. Forkortet er disse nummerert fra Zr 701 til Zr 706. /3/ Sammensetning, egenskaper og sammenligning mellom legeringene vises i tabellene 3 til 7.

Zr 701

Zr 701 er levert med små mengder jern og krom, og er klassifisert som en ulegert grad av zirkonium. Tilstedeværelsen av disse legeringselementene forbedrer korrosjonsmotstanden til sveiser i saltsyre. Denne graden har lav hardhet, noe som gjør legeringen lettere å forme. Kravene til hardhet og renhet er ikke relatert, men er kombinert i samme grad for enkelthets skyld. /9/

Denne legeringen brukes blant annet til laboratorieutstyr og blitspærer. /4/

Zr 702

Zr 702 er en ulegert grad av zirkonium. Av de forskjellige zirkoniumlegeringene har denne legeringen best generell korrosjonsmotstand, men er også legeringen med lavest styrke. /3/ I denne legeringen er det mulig å bruke zirkonium med lavt innhold av Hf, da tilstedeværelsen eller fraværet av Hf verken påvirker styrken eller korrosjonsmotstanden til legeringen. /9/

Zr 702 har HCP-struktur ved romtemperatur. Den transformerer til BCC ved omtrent 865 °C. /15/ For denne legeringen er strekkfasthet og strekkgrense uavhengig av struktur. /16/

Denne legeringen brukes blant annet til utstyr i den kjemiske prosessindustrien /4/ og er godkjent for konstruksjon av trykktanker i henhold til ASME (American Society of Mechanical Engineers) bolier and vessel code section VIII. /3/

Zr 703 /9/

Dette er den minst rene zirkoniumlegeringen, den brukes hovedsaklig til legering av andre metaller som kobber, stål, titan og magnesium.

Zr 704

Zr 704 er basert på de legeringene som brukes i atomkraftindustrien. /9/ Sammenlignet med Zr 702 har den noe dårligere korrosjonsmotstand, men ved høye temperaturer, i dampmiljø og i vann under høyt trykk har den bedre korrosjonsegenskaper. /3/

Zr 704 er en tofaselegering som har en blanding av HCP- og BCC-struktur ved lave temperaturer. Ved omtrent 854 °C transformerer den til en ren BCC-struktur. /15/ Som for Zr 702 er strekkfasthet og strekkgrense uavhengig av struktur. /16/

Denne legeringen brukes blant annet til utstyr i den kjemiske prosessindustrien, spesielt hvor det både er krav til høy styrke og god korrosjonsmotstand. /9/

Zr 705

Sammen med Zr 702 er Zr 705 den mest brukte av zirkoniumlegeringene. /3/ Zr 705 ble utviklet som en konsekvens av at Zr 702 ikke gir god nok korrosjonsbeskyttelse under høyt trykk. /17/ Legeringen blir tilsatt niobium for å få høyere styrke. /7/

Den største problemet med Zr 705 er at legeringen er utsatt for DHC (delayed hydride cracking). DHC er et fenomen som kan oppstå etter vanskelige sveise- eller formingsprosesser. Da kan en få områder med høy spenningskonsentrasjon, og her kan hydrogen tas opp i metallet. Det opptatte hydrogenet kan danne sprø metallhydrider i disse områdene, noe som kan danne sprekker som vokser i hydridfasen. For å unngå DHC i sveiser må en varmebehandle materialet innen 14 dager. /4/ Behovet for varmebehandling bidrar til å begrense bruken av legeringen. /7/

Legeringen brukes blant annet til utstyr i den kjemiske prosessindustrien, og som Zr 702 er Zr 705 godkjent for bruk i konstruksjon av trykktanker i henhold til ASME bolier and vessel code section VIII. /3/ Legeringen har også vært spesifisert for deler til en injeksjonsbrønn. /18/

Zr 706

Zr 706 er en ny og mykere versjon av Zr 705, og ble utviklet for bruksområder som innebærer vanskelige formingsprosesser. Legeringen har lavere oksygeninnhold enn Zr 705, men begge legeringene har relativt like egenskaper. /1/ Denne legeringen brukes blant annet i varmevekslere. /3/

TITAN GRAD 2

Titan grad 2 er en ulegert form av titan og er den mest brukte av de ulegerte titanlegeringene. Legeringen har en god kombinasjon av styrke, formbarhet, sveisbarhet og korrosjons-bestandighet. Flytgrense og strekkfasthet for denne legeringen er mer temperaturavhengig enn for mange andre materialer. /12/

Legeringen er mye brukt offshore og da spesielt i sjøvannssystemer. /11/ Denne legeringen er tatt med i oppgaven da det er den legeringen det vil være mest naturlig for zirkonium å eventuelt erstatte. Av vanlige bruksområder finner vi varmevekslere. /19/

EGENSKAPER TIL LEGERINGENE

Tabell 3: Kjemisk sammensetning av zirkoniumlegeringene. /3/

| | Zr 702 | Zr 704 | Zr 705 | Zr 706 |
|--------------|---------|-----------|---------|---------|
| Zr + Hf, min | 99,2 % | 97,5 % | 95,5 % | 95,5 % |
| Hf, max | 4,5 % | 4,5 % | 4,5 % | 4,5 % |
| Nb | - | - | 2-3 % | 2-3 % |
| Sn | - | 1-2 % | - | - |
| Fe + Cr, max | 0,20 % | 0,2-0,4 % | 0,2 % | 0,2 % |
| O, max | 0,16 % | 0,18 % | 0,18 % | 0,16 % |
| C, max | 0,050 % | 0,050 % | 0,050 % | 0,050 % |
| N, max | 0,025 % | 0,025 % | 0,025 % | 0,025 % |
| H, max | 0,005 % | 0,005 % | 0,005 % | 0,005 % |

Tabell 4: Kjemisk sammensetning av titan grad 2. /3/

| | Ti gr 2 |
|---------|---------|
| Ti, min | 99,2 % |
| Fe, max | 0,30 % |
| O, max | 0,25 % |
| C, max | 0,10 % |
| N, max | 0,03 % |
| H, max | 0,015 % |

Tabell 5: Mekaniske egenskaper for zirkoniumlegeringer og titan grad 2. /14/

| Mekaniske egenskaper | Zr 702 | Zr 704 | Zr 705 | Zr 706 | Ti gr 2 |
|--|--------|--------|--------|--------|---------|
| Tetthet [g/cm ₃] | 6,5 | 6,56 | 6,44 | 6,44 | 4,51 |
| Smeltepunkt [°C] | 1852 | 1850 | 1840 | 1840 | 1665 |
| Termisk ekspansjonskoeffisient [µm/m per °C ved 20 °C] | 5,89 | 6,0 | 6,3 | 6,3 | 8,6 |
| Termisk konduktivitet [W/m*K] | 22 | 21,5 | 17,1 | 17,1 | 16,4 |
| E-modul [GPa] | 99,3 | 99,3 | 97,9 | 97,9 | 105 |
| Skjærmodul [GPa] | 36,2 | 36,2 | 34,5 | 34,5 | 45 |
| Bruddforlengelse | 16 % | 14 % | 16 % | 20 % | 20 % |
| Bruddstyrke, minimum [MPa] | 379 | 413 | 552 | 510 | 344 |
| Flytgrense, minimum [MPa] | 207 | 241 | 379 | 345 | 275-410 |

Tabell 6: Endringer i egenskaper ved ulike temperaturer for zirkoniumlegeringer. /20/

| Egenskaper | Zr 701 | | Zr 702 | | Zr 704 | | Zr 705 | |
|-------------------|--------|------|--------|------|--------|------|--------|------|
| | 20 | 315 | 20 | 315 | 20 | 315 | 20 | 315 |
| Temperatur [°C] | 20 | 315 | 20 | 315 | 20 | 315 | 20 | 315 |
| Bruddstyrke [MPa] | 380 | 105 | 450 | 125 | 485 | 140 | 585 | 330 |
| Flytgrense [MPa] | 205 | 70 | 310 | 85 | 380 | 105 | 450 | 205 |
| Forlengelse | 28 % | 40 % | 25 % | 35 % | 20 % | 32 % | 20 % | 30 % |
| Reduksjon i areal | 55 % | 75 % | 50 % | 65 % | 42 % | 60 % | 45 % | 65 % |

Tabell 7: Endring i E-modul [GPa] for Zr 702 og Zr 705 ved ulike temperaturer. /21/

| Temperatur [°C] | Romtemperatur | 38 | 93 | 149 | 204 | 260 | 316 | 371 |
|-----------------|---------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Zr 702 | 99,2 | 98,6 | 93,1 | 86,9 | 80,7 | 75,2 | 69,6 | 64,1 |
| Zr 705 | 94,7 | 93,8 | 90,5 | 87,3 | 84,3 | 81,0 | 77,8 | 74,6 |

SVEISING AV ZIRKONIUM

Zirkonium er svært reaktivt med gasser under sveising, og en må derfor sørge for skikkelig beskyttelse under denne prosessen. Som beskyttelse bruker man argon, helium eller en blanding av disse som beskyttelsesgass. /7/ Argon er billigere enn helium og gir god stabilitet og kontroll av sveisemetallet. Helium brukes for å trenge lenger ned i metallet. /3/ Zirkonium kan også sveises i vakuum. /7/

Uten skikkelig beskyttelse kan absorpsjon av oksygen, hydrogen og nitrogen forekomme, noe som kan føre til sprø sveiser. /1/ Små mengder med oppløst oksygen og nitrogen øker hardheten til metallet merkbart, mens hydrogen reduserer seighet og øker kjervfølsomheten. /3/ Opptak av hydrogen og oksygen vil også påvirke duktiliteten og korrosjonsegenskapene til den varmepåvirkede sonen (HAZ). /1/

Zirkonium kan sveises sammen med andre reaktive metall som titan, hafnium, niobium og tantal, men det kan ødelegge eller redusere korrosjonsegenskapene. Ved sammenkobling med ikke-reaktive metaller må en bruke metoder som ikke danner flytende faser. Før en dannet flytende faser kan en risikere at det blir dannet sprø intermetalliske faser. Mekanisk låsing, friksjonssveising eller eksplosjonssveising kan brukes for å koble zirkonium med ikke-reaktive metaller. /1/

Noen av zirkoniumlegeringene er levert med tinn. Disse legeringene krever ekstra oppmerksomhet ved sveising. Hvis en sveiser slike legeringer med elektronstråle eller laserstråle i vakuum kan en risikere at tinn fordampes fra smelten på grunn av det høye damptrykket. Tinn blir levert inn for å forbedre korrosjonsegenskapene, derfor er det viktig at resmelting av sveisemetallet i vakuum unngås. /8/

Når en skal velge sveiseprosess er det flere faktorer en må ta hensyn til, der kostnader, design, krav til korrosjonsmotstand og sveiseskjøt er de viktigste. Det er flere mulige metoder for å sveise zirkonium, men de vanligste metodene er GTAW, GMAW, plasmasveising (PAW), elektronstrålesveising (EBW) og motstandssveising. /22/ Det er viktig at den valgte sveiseprosessen og prosedyrer må være i stand til å beskytte sveisen og HAZ fra forurensinger. /3/

GTAW er den sveisemetoden som oftest brukes for zirkonium. Metoden kalles også TIG. Den store fordelen med denne metoden er at den har en bruksprosess som kan brukes for de fleste formål. En ulempe med metoden er at den krever mye tilført varme, noe som kan føre til krymping og deformasjoner knyttet til kornforstørrelse. En annen ulempe er at det må spesifiseres beskyttelsesgass for hvert enkelt formål. /23/

GMAW er en metode som brukes når sveisen skal være 3,18 mm eller mer. Metoden kalles også MIG. Fordelen med denne metoden sammenlignet med GTAW er raskere sveisetid, samt besparelser med tanke på beskyttelsesgass og produksjonstid. På grunn av sveisesprut og ustabilitet i lysbuen vil sveisekvaliteten være vanskeligere å opprettholde. Dette kan føre til sveisedefekter og forurensinger i sveisen. /3/

PAW er en metode som er mye brukt for autogensveising av butte skjøter med en tykkelse på 1,52 til 3,18 mm. /3/ Sveisingen kan utføres både med og uten fyllmetall. Sammenlignet med de andre metodene krever denne metoden mindre tilført varme, dermed vil størrelsen på den varmepåvirkede sonen reduseres. En mindre varmepåvirket sone vil redusere deformasjon og krymping. Ved å bruke PAW kan en sveise med raskere sveisehastighet enn med andre metoder, men metoden krever større krav til sveiseforberedelser. /23/

EBW er sveising som foregår ved å skyte en elektrisk stråle i et vakuumkammer. Høye driftskostnader og begrensinger grunnet sveisekammerets størrelse gjør at metoden er lite brukt for zirkonium. /23/

Motstandssveising er spesielt gunstig for søm eller punktsveising av tynne plater, siden metoden ikke har krav om beskyttelse. /3/

SVEISEDEFEKTER

De sveisedefektene som opptrer i zirkoniumsveiser er de samme som opptrer for andre metaller, og de kan påvirke den mekaniske styrken til sveisen. /8/ For å redusere faren for sveisedefekter er det viktig at metallet er rent og fri for olje, smøremidler og andre urenheter for å unngå opptak av karbon- og oksygenholdige materialer. Slike materialer kan føre til sprøhet og porøsitet i materialet, og på den måten redusere de korrosjonsbestandige egenskapene til metallet. På grunn av den lave E-modulen til zirkonium er restspenningene til metallet stort sett små. /3/

GEOMETRISKE DEFEKTER /8/

Geometriske defekter som kan oppstå er for eksempel innhugg og krymperiller, at sveisen ikke er dyp nok eller at sveisen er ujevn. Slike feil kan elimineres ved å justere sveise-parametre. Inneslutninger er stort sett ikke et problem for zirkonium da metallet har høy løselighet for eget oksid.

PORER /8/

Porer kan oppetre i zirkonium med størrelse på opp til flere tidels millimeter. Porene kan være isolert eller samlet i klustere og ofte er de lokalisert i smeltesonen nær basemetallet. Mengden porer er ofte relatert til hvor godt overflaten på kantene har blitt preparert før sveising. For å få best utbytte av prepareringen er det viktig at den skjer rett før sveising. Hvis sveisingen skal utføres med fyllmetall er det viktig at fyllmetallet er rent før sveisingen begynner.

Foruten god preparering er det andre parametre som kan hindre porøsitet:

- Øke sveisestrømmen
- Redusere sveisehastigheten
- Forvarming
- Justere gassbeskyttelsen

MISFARGING /23/

Oksidlaget kan forårsake misfarging av sveisen, men dette påvirker ikke sveisens kvalitet.

Sammenlignet med titan vil zirkonium være mye mer utsatt for misfarging. Zirkonium vil oppleve misfarging fra sine oksider fra det øyeblikket beskyttelsen eventuelt svikter, dette kan skje ved så lave temperaturer som 300 °C.

SPREKKER /8/

Zirkonium er ikke utsatt for varmsprekking, og sveisene i ulegert zirkonium sprekker normalt ikke hvis de ikke er forurenset under sveising.

STRUKTURELLE ENDRINGER OG EFFEKTER PÅ MEKANISKE EGENSKAPER

Sveising kan medføre strukturelle endringer, men dette avhenger av sveisemetode, sveiseparametere og hvilken grad av zirkonium som brukes. For eksempel vil det i Zr 705 oppleves en økning i hardheten i sveisen sammenlignet med basemetallet.

Hardheten til legeringene Zr 702 og Zr 704 vil være nesten konstant, der Zr 704 ligger noe høyere i gjennomsnitt enn Zr 702. /16/

I noen tilfeller må sveisen varmebehandles for å forbedre korrosjonsmotstanden til zirkonium. I de fleste media er sveisens korrosjonsmotstand dårligere enn for de rene metallene. /24/

SVEISING AV TITAN

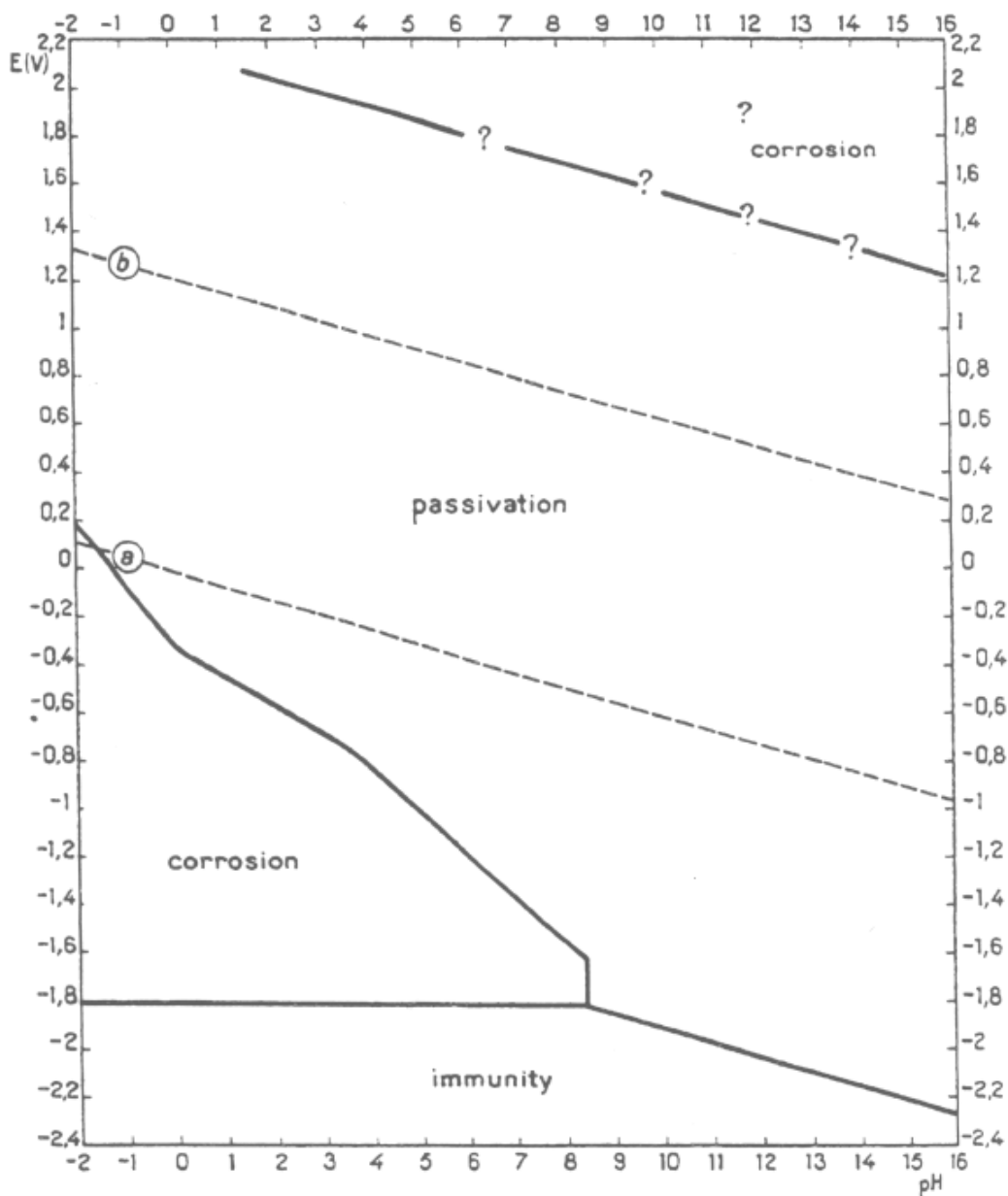
Kommersielt rent titan anses for å være lett å sveise, mens legeringer kan være vanskeligere. Dette avhenger av sammensetningen. Som for zirkonium vil forurensinger som luft eller karbonholdige materialer føre til sprøhet. Materialene som skal sveises må derfor være rene og beskyttet av en beskyttelsesgass. /11/

Hvis en sveiser titan med zirkonium vil dette danne en fast løsning som kan være utsatt for løsningsherding. Dette vil forårsake at områdene som ligger tett opp til sveisen kan ha egenskaper som avviker fra de rene metallene. Mekaniske egenskaper, formbarhet og motstand mot slag og støt er egenskaper som dette kan gjelde. /24/

POURBAIX

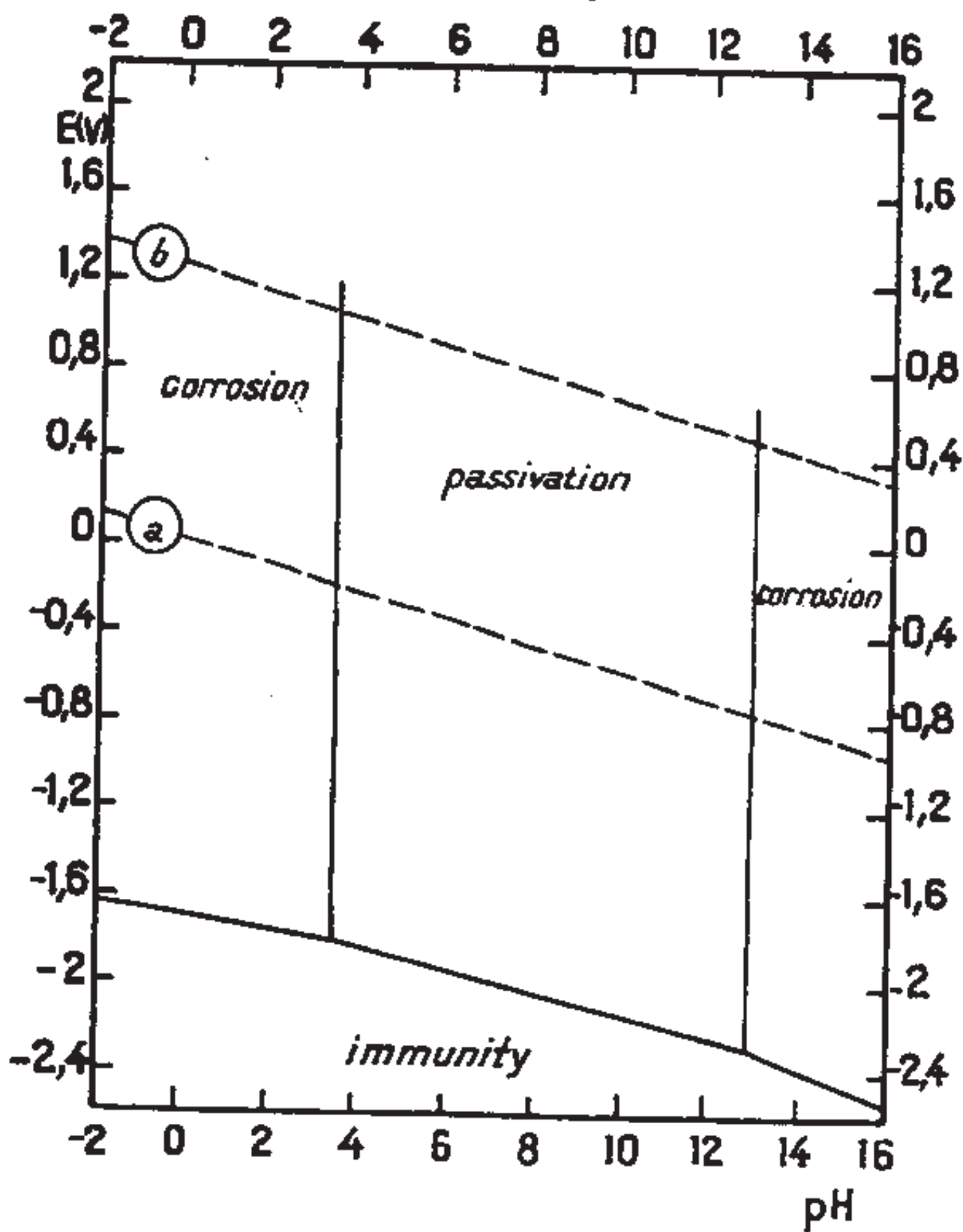
Hovedformålet med et Pourbaix-diagram er:

- Å vise retningen til de ulike reaksjonene ved en bestemt pH-verdi og et bestemt potensial
- Å gi et grunnlag for estimering av korrosjonsproduktenes sammensetning ved gitt pH-verdi og potensial
- Å vise hvilke endringer i miljø (pH-verdi og potensial) som vil redusere eller hindre korrosjon /25/



Figur 1: Pourbaix-diagrammet til titan i vann. /26/

ZIRCONIUM



Figur 2: Pourbaix-diagrammet til zirkonium i vann. /26/

MATERIALVALG OLJE- OG GASSYSTEMER

Zirkonium er et materiale som i dag brukes i liten grad i olje og gass industrien. Før en eventuelt skal begynne å bruke zirkonium er det en del vurderinger som må tas. Dette gjelder alltid når nye materialer skal tas i bruk. På den måten blir materialvalget optimalisert og gir den nødvendige sikkerhet.

Som et minimum må følgende elementer vurderes:

- *Materialets motstand mot sprøbrudd*
- *Muligheter for feil og feilmodi, samt konsekvensene disse har for HMS*
- *Korrosivitet - her må en ta hensyn til driftsforhold under oppstart, drift og nedstenging*
- *Designliv og tilgjengelighetskrav til systemet*
- *Muligheter for inspeksjons- og korrosjonsovervåkning*
- *Tilgang for vedlikehold og reparasjon /27/*

STØT OG UTMATTING

To materialegenskaper som er spesielt viktige ved bruk offshore er motstand mot støt og utmatting. /5/ På disse områdene er det gjort lite testing av zirkonium, og de resultatene som foreligger varierer en del. /6/

Charpy V tester som er utført viser at resultatene for støpt Zr 702 ligger mellom 5,4 og 8,1 Joule. Sammenlignes dette med bearbeidet zirkonium ser vi at resultatene her varierer fra 0 til 169,5 Joule. Skal en bruke bearbeidede former av zirkonium må en sveise, og sveisemetall av Zr 705 har vist seg å ha verdier fra 9,5 til 19 Joule. /17/ Den store forskjellen i verdier mellom bearbeidet og støpt materiale skyldes forskjeller i kornstørrelsen. /6/ I tabell 8 vises noen resultater fra en utmattingstest som er utført for ulegert zirkonium og Zr 705. /28/

Tabell 8: Resultater fra utmattingstest for ulegert zirkonium og Zr 705. /28/

| Legering | Utmattingsgrense [MPa] | |
|---|------------------------|-----------|
| | Uten kjerv | Med kjerv |
| Ulegert zirkonium | 145 | 55 |
| Zr 705, varmebehandlet 4 timer ved 556 °C | 290 | 55 |

Zirkonium har en utmattingsgrense som er omtrent den samme som for jernholdige legeringer. Men zirkonium avviker fra de jernholdige legeringene på to punkt. Det ene er at zirkonium har anisotrope egenskaper ved romtemperatur og det andre er at zirkonium ikke har en duktil til sprø overgangstemperatur. /6/

For bruksområder der kjervseighet er en kritisk mekanisk egenskap er det anbefalt å bruke Zr 705 da den har bedre kjervegenskaper enn Zr 702. Men sammenlignet med mange andre materialer har zirkonium så lav kjervseighet at det ikke bør brukes der støtbelastning er en viktig faktor. /6/

HMS /29/

Zirkonium er ikke ansett for å være giftig, men metallstøv kan antennes i luft og må derfor anses som svært brann- og eksplosjonsfarlig. Titan er ikke giftig, selv ikke i store doser.

KORROSIVITET

Olje og gass som pumpes opp fra brønnene inneholder vann i varierende mengde. Dette vannet inneholder også salter og gasser som CO_2 og H_2S . Sammen med en del andre stoffer er det disse som oftest forårsaker korrosjon i olje- og gassystem. De vanligste korrosjonsfremmende væskene i olje- og gassystemer er:

- Vann
- H_2S
- CO_2
- H_2SO_4
- NaCl /25/

Metanol, organiske syrer og halider er også væsker som er korrosjonsfremmende. I tillegg til de korrosjonsfremmende væskene bør en ta hydrogeninnhold, temperatur, pH og strømningshastighet med i betraktning. /27/

ZIRKONIUM OG VANN

Zirkonium har veldig god korrosjonsmotstand mot sjøvann, brakkvann og forurenset vann. En av de store fordelene med zirkonium er at metallet påvirkes lite av variasjoner i klorid-konsentrasjon, pH, temperatur, hastighet, antall sprekker og mengde organismer med svovelinhold. /21/

Mange av metallene som får sin korrosjonsbeskyttelse fra oksidfilm krever et oksiderende miljø for å få dannet oksidfilm. Zirkonium kan ta opp mye oksygen fra vann og på den måten få dannet oksidfilm. Denne evnen reduseres ikke selv i veldig reduserende miljø. /21/

I ferskvann og vanddamp har zirkonium veldig god korrosjonsmotstand ved temperaturer opp til $300\text{ }^\circ\text{C}$. Over $300\text{ }^\circ\text{C}$ kan det forekomme korrosjon av ulegert zirkonium i vann og damp, men denne korrosjonen er irregulær. Hovedårsaken til at denne korrosjonen er irregulær skyldes variasjoner i mengden urenheter i metallet. Det er mengdene av nitrogen og karbon som har størst innvirkning. Oksidasjonsraten til zirkonium øker markert når konsentrasjonen av nitrogen passerer 40 ppm og karbon 300 ppm. /23/

Sjøvann blir ansett for å være en vanskelig korrosiv væske. Mange vanlige metaller og legeringer blir ofte utsatt for korrosjon i sjøvann. Generell korrosjon, punktkorrosjon, SCC, MIC og erosjonskorrosjon er korrosjonsformer som ofte forekommer i sjøvann. /29/ Tester viser at Zr 702 og Zr 704 har motstand mot generell korrosjon, punktkorrosjon og spalt-korrosjon i sjøvann. /3/ Tabell 9 viser testresultater utført på Zr 702, Zr 704 og titan grad 2 i sjøvann.

ZIRKONIUM OG GASSER

I gasser som O_2 , /31/ CO , CO_2 og SO_2 er zirkonium stabilt opp til $300\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$. Det kan dermed ikke forventes at CO_2 skaper store problemer for zirkonium under disse temperaturene. /21/

Zirkonium har lite opptak av svovel, og dermed vil H_2S i liten grad bidra til korrosjons-reaksjoner for zirkonium i svovelholdige løsninger. Zirkonium er fullstendig bestandig mot H_2S opp til $500\text{ }^\circ\text{C}$. /30/ Over $500\text{ }^\circ\text{C}$ kan det dannes zirkonium-svovel forbindelser. /21/

Tabell 9: Korrosjonstestresultater i sjøvann for Zr 702, Zr 704 og titan grad 2. /29/

| Legering | Kunstig sprekk | Temperatur | Eksponeringstid | Korrosjonsrate | Punktkorrosjon/ Spaltkorrosjon |
|------------------|----------------|------------|-----------------|----------------|-----------------------------------|
| Zr 702 | Nei | 101 °C | 275 dager | 0 | Nei |
| Zr 702, sveis | Nei | 101 °C | 275 dager | 0 | Nei |
| Ti grad 2 | Nei | 101 °C | 275 dager | 0 | Nei |
| Ti grad 2, sveis | Nei | 101 °C | 275 dager | 0 | Nei |
| Zr 702 | Ja | 101 °C | 275 dager | 0 | Nei |
| Ti grad 2 | Ja | 101 °C | 275 dager | 0 | Spaltkorrosjon |
| Zr 702 | Ja | 200 °C | 29 dager | 0 | Nei |
| Zr 704 | Ja | 200 °C | 29 dager | 0 | Nei |

ZIRKONIUM OG H₂SO₄

Zirkonium og dens legeringer har utmerket motstand mot svovelsyre ved temperaturer til over kokepunkt og konsentrasjoner opp til 70 %. /32/ I konsentrasjonsområdet 70-80 % vil korrosjonsmotstanden sterkt avhenge av temperaturen. Over 80 % vil korrosjonsraten øke raskt i takt med konsentrasjonen. /21/

Men selv med den gode korrosjonsmotstanden er metallens sveiser og den varmpåvirkede sonen utsatt for korrosjon ved høye konsentrasjoner av syren. Dette skyldes dannelsen av kontinuerlige nettverk av sekundærfase intermetalliske forbindelser. /33/

Zr 702 og Zr 705 er omtrent like resistente mot svovelsyre til høy konsentrasjon og temperatur oppnås, da vil Zr 705 ha noe bedre korrosjonsmotstand. /10/

ZIRKONIUM OG KLORIDER

HCl er en syre med sterke reduserende krefter. Derfor blir det vanskelig for mange metaller å danne beskyttende oksidfilm i dette miljøet. Ofte vil tilstedeværelsen av selv små mengder HCl i et medium føre til generell korrosjon, punktkorrosjon og SCC i en rekke metall og legeringer. Zirkonium kan motstå HCl i alle konsentrasjoner og ved alle temperaturer, selv over kokepunkt. Metallet er heller ikke så utsatt for hydrogensprøhet som andre metaller i klorholdige miljø. /21/

Zirkonium er det beste valget for reduserende kloridløsninger, mens titan er det beste valget for oksiderende kloridløsninger. /29/

ZIRKONIUM OG ORGANISKE SYRER /21/

I de fleste organiske løsninger har zirkonium utmerket korrosjonsmotstand. I de tilfellene det oppstår korrosjon er det kombinasjonen av at det ikke er tilstedeværelse av vann sammen med halogener eller halider som er årsaken.

ZIRKONIUM OG OKSYGEN

Zirkonium vil reagere med oksygen i luft ved temperaturer over 540 °C og danne en ZrO_2 -film som er sprø og porøs. Ved temperaturer over 700 °C vil zirkonium begynne å absorbere oksygen og etter lang tids eksponering vil metallet begynne å bli sprøtt.

Oksidfilmen på zirkonium gir en effektiv barriere mot hydrogenabsorpsjon opp til 760 °C. Den anbefalte maksimale driftstemperaturen i luft for zirkonium er 450 °C. /6/

Oksygenholdige gasser som CO_2 , CO, SO_2 , damp og nitrogenoksider oksiderer zirkonium noe saktere enn luft. /1/

HYDROGENSPRØHET

Både zirkonium og titan har høy tiltrekning til hydrogen. Begge metallene vil dermed kunne danne hydrider og være utsatt for hydrogensprøhet. Hydrogensprøhet opptrer oftest i reduserende miljø. I slike miljø har titan vanskeligere for å danne oksidfilm, og vil av den grunn ta opp mer hydrogen. Men titan kan ta opp inntil 10 ganger mer hydrogen enn zirkonium og kan dermed ta opp mer hydrogen før hydrider dannes. I zirkonium vil hydrogen opptas hurtig over 300 °C, men dette avhenger av tykkelsen på oksidfilmen. /34/

Både titan og zirkonium har en oksidfilm som er effektiv for hindre opptak av hydrogen. Når oksidfilmen ikke lenger er i stand til å stoppe hydrogenet, har hydrogenet en tendens til å bli liggende på overflaten til zirkoniet. Der vil det, spesielt ved lave temperaturer, danne hydrider. Dette vil igjen føre til at matriksen til zirkonium forblir duktil. På grunn av titans høyere løselighet vil hydrogenet trenge lenger inn i matriksen. /34/

Zirkonium er mindre utsatt for hydrogensprøhet enn titan og dette forklares med at oksidfilmen til zirkonium er sterkere. /34/ Titan grad 1 og 2 er mindre utsatt for hydrogensprøhet enn de andre titanlegeringene. /19/

ANDRE MILJØ /21/

På grunn av sine oksiderende krefter blir ikke salpetersyre sett på som en syre som skaper store problemer for passive metaller. Men HNO_3 er en veldig korrosiv syre når temperaturen er høy, når konsentrasjonen er høy eller ikke høy nok og når syrens renhet er dårlig.

Zirkonium kan brukes i kontakt med salpetersyre når syren er varm, uren eller når den varierer i konsentrasjon. Brukes zirkonium i kontakt med konsentrert salpetersyre, risikerer en SCC, men bare når belastningen er større enn flytspenningen.

Zirkonium motstår angrep i de fleste alkalier, inkludert kaustisk soda (natriumhydroksid), kaliumhydroksid, kalsiumhydroksid og ammoniumhydroksid. Dette gjøre zirkonium veldig forskjellig fra andre veldig korrosjonsmotstandige materialer som titan, tantal, grafitt, glass og PTFE.

Fosforsyre er mindre korrosiv enn andre mineralsyrer. Zirkonium motstår angrep fra fosforsyre i alle konsentrasjoner opp til 55 % og temperaturer som overstiger kokepunktet. Over 55 % vil korrosjonsraten øke mye med økende temperatur.

Zirkonium motstår angrep fra alle halogensyrer, med unntak av HF. HF angriper zirkonium i alle konsentrasjoner.

TITAN

Titan og dens legeringer har god korrosjonsmotstand i vann og damp ved temperaturer opp til minst 316 °C. I sjøvann vil titan motstå korrosjonsangrep, uavhengig av kjemi og forurensinger. I varmt sjøvann eller i andre kloridløsninger kan titan utsettes for spalt-korrosjon. I slike miljø kan en også oppleve galvanisk korrosjon, noe som igjen kan føre til hydrogensprøhet. /11/

Titanlegeringer er fullstendig resistente i CO₂, men kan korrodere i H₂S holdige miljø. Rene hydrokarboner, sulfider og klorider virker normalt ikke korroderende på dette materialet. /25/

I luft og oksygen har titan utmerkede korrosjonsegenskaper opp til 370 °C, over 650 °C vil Ti bli sprø grunnet dårlig oksidasjonsmotstand. /11/ I sterke organiske syrer er titan utsatt for korrosjon og må ha tilgang på oksygen for å opprettholde passiviteten.

Titan motstår angrep fra de fleste alkalier, med unntak varme, sterke alkaliske løsninger. /21/

I tabell 10 vises korrosjonsraten til rent titan og zirkonium i utvalgte miljø.

Tabell 10: Korrosjonsraten til rent zirkonium og titan i utvalgte miljø. /13/

| Media | Konsentrasjon [%] | Temperatur [°C] | Korrosjonsrate [Mpy] | |
|--------------------------------|-------------------|-----------------|----------------------|-------------------------|
| | | | Zirkonium | Titan |
| HNO ₃ | 70 | Koketemperatur | <1 | 4 |
| H ₂ SO ₄ | 20 | 99 | <1 | >2400 |
| H ₂ SO ₄ | 75 | Koketemperatur | 10-20 | Ikke anbefalt brukt |
| HCl | 1-20 | Romtemperatur | <2 | 5-50 |
| Sjøvann | | Koketemperatur | <5 | <5 |
| NaCl | Mettet | Koketemperatur | <1 | <1 |
| NaOH | 25 | Koketemperatur | <5 | >5, kan ta opp hydrogen |

Titan blir anbefalt brukt i følgende media:

- Våt klorgass
- Klorholdige løsninger
- Underklorsyre
- Sjøvann og ferskvann
- Hypokloritt
- Kalsiumklorid
- Salpetersyre /13/

Zirkonium blir anbefalt brukt i følgende media:

- Svovelsyre
- Kaustiske media
- Saltsyre
- Fosforsyre
- Salpetersyre
- Organiske løsninger og syrer /13/

ZIRKONIUM OG KORROSJONSFORMER

For at oksidfilmen til zirkonium skal gi optimal korrosjonsbeskyttelse må filmen ha god evne til å reparere feil som oppstår i filmen, festes godt til metallet, ha rett tykkelse og ha god motstand mot kjemiske angrep. Når disse kravene ikke oppfylles kan en få korrosjon. Kromater og fosfater vil bidra til å fremme selvreparasjon, mens klorider og sulfationer kan forårsake sammenbrudd i oksidfilmen. /3/

EROSJONSKORROSJON /35/

Erosjonskorrosjon er samtidig virkende erosjon og korrosjon. Denne korrosjonsformen gir et betraktelig høyere metalltap enn om erosjon eller korrosjon virker alene. Det er gjort mange tester på erosjonskorrosjon, og reaktive metaller som titan og zirkonium viser seg ofte å ha et vekttap som neglisjerbart. I tabell 11 vises resultater fra forsøk utført i laboratorium med 10 % HCl løsning med alumina (80g/L) i 168 timer.

Tabell 11: Resultater fra erosjonskorrosjonsforsøk for utvalgte materialer.

| Materiale | Vekt før forsøk [gram] | Vekt etter forsøk [gram] |
|-----------|------------------------|--------------------------|
| AISI 304L | 7,1048 | 6,9112 |
| AISI 316L | 7,4387 | 7,3086 |
| Ti | 4,3309 | 4,3178 |
| Zr | 5,5424 | 5,5453 |

SPALTKORROSJON

Spaltkorrosjon er en lokal form for korrosjon. Denne korrosjonsformen oppstår i spalter der åpningen til spalten er stor nok til at væske kan trenge inn, men samtidig så trang at væsken blir stillestående. Spaltkorrosjon forekommer ofte på passive metaller, eller metaller som har lett for å passiveres. Korrosjonsformen er mest typisk for klorholdige miljø, men kan også oppstå i andre saltløsninger. /25/

Av alle korrosjonsresistente strukturelle metaller er zirkonium og tantal de mest resistente mot spaltkorrosjon. Selv i kloridløsninger med lav pH eller i klogass vil ikke zirkonium være utsatt for spaltkorrosjon. /21/ Zirkonium er mindre utsatt for spaltkorrosjon enn titan. /29/

PUNKTKORROSJON

Punktkorrosjon er en korrosjonsform som oppstår på mer eller mindre passiverte metaller og legeringer i korrosjonsmedier som inneholder klor-, brom-, jod-, eller perklorationer. For at en skal få punktkorrosjon må elektrodepotensialet komme over det såkalte punktkorrosjons-potensialet. /25/

Elektrokjemiske målinger av zirkonium kan vise en tendens for punktkorrosjon i klorid-, bromid- og jodidløsninger. Men korrosjonspotensialet til zirkonium er lavere enn punktkorrosjonspotensialet og dermed vil zirkonium ha god motstand mot denne korrosjonsformen. /21/ I tabell 12 vises punktkorrosjonspotensialet til zirkonium ved ulike konsentrasjoner av HCl. / 36/

Tabell 12: Punktkorrosjonspotensialet til zirkonium i HCl ved 20 °C. /36/

| Konsentrasjon av HCl [mol] | Punktkorrosjonspotensial [mV] SCE |
|----------------------------|-----------------------------------|
| 0,0025 | 385 |
| 0,005 | 315 |
| 0,01 | 285 |
| 0,025 | 270 |
| 0,05 | 250 |
| 0,1 | 220 |
| 0,5 | 140 |
| 1,0 | 105 |
| 2,0 | 85 |

Tester i mange kjente miljø viser at Zr 702 er utsatt for punktkorrosjon i FeCl_3 og CuCl_2 . /37/

GNIDNINGSKORROSJON

Gnidningskorrosjon er en form for skade som oppstår i kontaktflaten mellom to tett sammensatte overflater. For at korrosjon skal oppstå må disse flatene bevege seg i forhold til hverandre slik at oksidbelegget slites bort. Denne korrosjonsformen trenger ikke fuktighet, men må ha tilgang på oksygen. /25/

Hvis en ikke kan fjerne korrosjonen mekanisk, vil den beste metoden for å unngå dette være å legge på et ekstra tykt oksidbelegg. Et tykkere oksidbelegg vil redusere friksjonen drastisk og dermed redusere slitasjen på oksidfilmen. /21/

SPENNINGSKORROSJON

Spenningskorrosjon oppstår som en følge av samtidig virkning av statiske spenninger og korrosjon. /25/ Det finnes to typer spenningskorrosjon; sulfid spenningskorrosjon (SSCC) og klorid spenningskorrosjon (SCC). /38/ I miljø hvor spenningskorrosjon oppstår i mange legeringer, som NaCl, HCl, MgCl_2 , NaOH og H_2S , er zirkonium og dens legeringer motstandige mot dette. Årsaken til dette ligger i den høye repassiveringsraten til zirkonium. Så lenge det er oksygen tilstede vil ethvert brudd i overflatefilmen raskt repareres. /21/

Men det finnes enkelte miljø hvor Zr og dens legeringer er utsatt for spenningskorrosjon. Dette gjelder løsninger av FeCl_3 eller CuCl_2 , blandinger av metanol (CH_3OH) og HCl eller metanol og jodid, konsentrert HNO_3 og flytende kvikksølv eller cesium.

For å hindre spenningskorrosjon i zirkonium kan en:

- Redusere spenningene
- Endre miljøet
- Sørg for at overflatefilmen holdes intakt
- Bruke elektrokjemiske beskyttelsesteknikker /19/

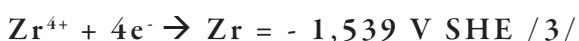
Både Zr 702, Zr 704 og Zr 705 har passert korrosjonstester i kokende sjøvann. /10/

GALVANISK KORROSJON

Galvanisk korrosjon oppstår når et edlere metall kobles metallisk til et uedlere metall. Da vil korrosjonen av det uedle metallet øke, mens korrosjonen vil redusere det edle metallet. For at korrosjon skal oppstå må det være en elektrolytisk forbindelse mellom de to metallene. /25/

For å hindre at galvanisk korrosjon oppstår er det utviklet praktiske spenningsrekker som viser korrosjonspotensialet for ulike metall i et gitt medium. I tabell 13 vises utdrag av galvanisk spenningsrekke i sjøvann. /25/ En slik galvanisk spenningsrekke vil endre seg for forskjellige miljø. For eksempel vil zirkonium være mer edel enn rustfritt stål i svake svovelsyrer, mens rustfritt stål vil være mest edelt i konsentrert svovelsyre. /39/

Zirkonium er et reaktivt materiale, noe som vises ved dens reduksjonspotensiale:



Selv om zirkonium er svært reaktivt, vil materialet opptre svært edelt på grunn av den passive oksidfilmen som dannes. Slike legeringer er vanligvis ikke utsatt for galvanisk korrosjon. /3/

Tabell 13: Utdrag av galvanisk spenningsrekke i sjøvann. /9/

| |
|--------------------------|
| Katodisk (edelt) |
| Platina |
| Grafit |
| Titan |
| Sølv |
| Zirkonium |
| Rustfritt stål, type 316 |
| Cu |
| Sn |
| Støpejern |
| Zn |
| Mg og legeringer |
| Anodisk (aktivt) |

Hvis oksidfilmen til zirkonium er intakt vil metaller som er mindre edle korrodere i kontakt med zirkonium. Ødelegges oksidfilmen vil zirkonium aktiveres og korrodere i kontakt med edlere metaller. /21/

Galvanisk korrosjon er ikke alltid en ulempe. På grunn av sin edelhet er det mulig å katodisk beskytte zirkonium ved å koble det til mer aktive metaller. For eksempel er zirkonium utsatt for SCC i konsentrerte HNO_3 løsninger. Hvis man kobler zirkonium med rustfritt stål, kan korrosjon reduseres eller elimineres i dette miljøet. /39/

KORROSJONSEGENSKAPER TIL TITAN

Ser vi på reduksjonspotensialet til titan, ser vi at også dette er et svært reaktivt materiale:



Men selv om det er et reaktivt materiale, vil det på grunn av stabiliteten til oksidfilmen ha egenskaper som et edelt materiale. Dermed er titan lite utsatt for galvanisk korrosjon. /19/

Titan er praktisk talt immunt mot punktkorrosjon, MIC og SCC selv om enkelte høylegerte legeringer kan bli utsatt for SCC. /11/ De ulegerte gradene av titan er ikke utsatt for spaltkorrosjon under 80 °C. Dette er uavhengig av pH. /19/ Titan har meget gode korrosjonsegenskaper i hydrokarbonmiljø. /5/

ZIRKONIUM OG KORROSJONSBESKYTTELSE

Oksidfilmen til zirkonium er grunnlaget for korrosjonsbeskyttelsen. Denne oksidfilmen er diffusjonsbundet til metallet, har høyt smeltepunkt og er selvreparerende. Dessuten er oksidfilmen til zirkonium mye mer stabil enn de som dannes på for eksempel aluminium og titan. /40/ Dette skyldes at zirkonium danner et mer stabilt oksid. /1/ Oksidfilmen som dannes er veldig hard, en hardhet nær den som for safir. /41/

Sammenlignet med andre passive metaller har zirkonium mye lettere for å danne oksidfilm. I oksygenholdige miljø som O_2 , H_2O , CO_2 eller CO har zirkonium veldig lett for å danne zirkoniumoksider. Zirkonium er et av veldig få metaller som kan ta oksygen fra vann å danne en protektiv oksidfilm. /42/ Evnen zirkonium har til å danne oksidfilm er mindre miljøavhengig enn for andre passive metaller.

For eksempel i vandige løsninger vil zirkonium reagere med H_2O og danne oksider selv når:

- pH til løsningen er veldig sur eller alkalisk
- Løsningen er fri for oksiderende elementer som O_2 og NO_3^-
- Vanlige skadelige ioner som Cl^- , SO_4^{2-} og S^{2-} er tilstede /3/

Men det finnes allikevel enkelte media som zirkonium har problemer med å danne oksidfilm i. Dette gjelder flussyre og konsentrert svovelsyre, samt oksiderende kloridløsninger. I disse miljøene bør zirkonium ikke brukes, og skal det brukes må metallet beskyttes. /21/

Oksidfilmer kan også lages kunstig og eksisterende oksidfilmer kan gjøres tykkere. Det er flere måter dette kan skje på, der anodisering og filmdannelse i luft er de vanligste.

Anodisering vil danne en veldig tynn film med gode egenskaper. Denne filmen blir dannet nær romtemperatur og har ikke adhesjon til det underliggende metallet til termisk dannede belegg. /3/

For kjemisk prosessindustri er filmdannelse i luft den vanligste metoden. Denne oksidfilmen dannes under den siste avspenningen til en komponent. Selve avspenningen foregår ved 550 °C, men selv om avspenningen foregår ved lav temperatur så vil det ikke forekomme særlig inntrengning av oksygen

i metallet. En kan også bruke autoklav filmdannelse, men dette er mest brukt for atomkraftindustrien. /3/
Selv om oksidfilmen til zirkonium er tynn, 0,01 - 1 μm , så blir den allikevel ansett for å være isolerende og lite ledende. Når en gjør filmen tykkere, kan den bli så tykk som 30 μm . Zirkonium som har en så tykk oksidfilm vil være en god isolator, men hvis filmen ikke er dannet skikkelig eller ved for lang tid så kan den bli for porøs. /39/

Et forbedret oksidlag vil ha bedre egenskaper med tanke på erosjon og korrosjon i spesielt aggressive miljø. /21/ Men en må ta i betraktning at oksidlaget blir porøst ved en kritisk tykkelse. Åpen porøsitet øker fra 0,01 % ved 10 μm til 3 % ved 100 μm . /43/

NEDBRYTING AV PASSIVFILMER /25/

Den passive oksidfilmen er ikke immun mot skader. Passivfilmer kan ødelegges mekanisk, kjemisk eller elektrokjemisk. Mekanisk nedbryting kan en få som sprekke dannelse under deformasjon av oksidfilmen. Denne deformasjonen kan skyldes erosjon. For å unngå dette er det viktig at metallet har gode evner til selvreparasjon.

Kjemisk nedbrytning kan forekomme hvis pH, temperatur eller konsentrasjon endres. Da kan løseligheten endres slik at det går utover passiviteten. Elektrokjemisk nedbrytning kan forekomme hvis potensialet endres utover passivområdet.

BRUKSOMRÅDER FOR ZIRKONIUM I DAG

I dag har zirkonium mange forskjellige bruksområder, der konstruksjonsmateriale i kjemisk prosessindustri, atomkraftindustrien og som legeringselement er de viktigste. /44/ Innenfor den kjemiske prosessindustrien brukes den blant annet i varmevekslere, kolonner, rør og rørdeler, pumper, ventilhus og trykktanker. /20/

Spesielt i varmevekslere brukes zirkonium mye. De gode varmeoverføringsegenskapene er med på å fremme bruk i varmevekslere. I tillegg trenger en ikke korrosjonstillegg og kan dermed bruke tynnere materialer. Bruken av zirkonium er også svært kostnadseffektiv da bruk av zirkonium gir lengre levetid og redusert behov for vedlikehold. Redusert behov for vedlikehold vil igjen føre til mindre nedetid og dermed også større prosesseffektivitet. /44/

TILGJENGELIGHET

Prisene for zirkonium er relativt stabile. Mye av årsaken til dette ligger i at zirkonium ikke blir handlet med på metallbørs, og blir av den grunn ikke gjenstand for spekulasjon. Grunnen til at zirkonium ikke er på metallbørs er den lave mengden som produseres sammenlignet med for eksempel titan og nikkel. I dag ligger prisen for rent zirkonium på omtrent \$ 150 for 1 kg. /45/ Bearbeide former er mye dyrere. Da jeg under arbeidet med denne oppgaven prøvde å få tak i prøvebiter har prisen ligget rundt 20 000 norske kroner for 1 kg av zirkonium i plateform. /46/ Prisen på rent titan ligger i dag på omkring \$15 for 1 kg. /21/

I tabell 14 og 15 vises en prissammenligning mellom zirkonium og andre materialer for ulike produktformer. I tabell 16 vises en prissammenligning mellom Zr 702 og Zr 705 for ulike produktformer.

Tabell 14: Prissammenligning mellom Zr 702 og andre metaller for ulike produktformer. /47/

| Legering | Plate | Rør | Varmeveksler |
|---------------------|-------|-----|--------------|
| Rustfritt stål, 316 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Titan grad 2 | 2,0 | 2,0 | 1,5 |
| Zr 702 | 8,0 | 9,0 | 2,2 |

Tabell 15: Prissammenligning mellom Zr 702 og andre metaller basert på vekt og volum. /48/

| Legering | Pris per vektenhet | Pris per volumenhet |
|-----------------|--------------------|---------------------|
| Zr 702 | 1,0 | 1,0 |
| Titan grad 2 | 0,7 | 0,5 |
| Hastelloy B-2 | 1,1 | 1,4 |
| Hastelloy C-276 | 1,0 | 1,2 |
| Tantal | 20 | 50 |

Tabell 16: Prissammenligning mellom Zr 702 og Zr 705 for ulike produktformer. /49/

| Produkt | Kostnader per kilo [\$US, 1998] | |
|-----------------|---------------------------------|-----------|
| | Zr 702 | Zr 705 |
| Plater/folie | 40 - 46 | 77 - 88 |
| Rør og rørdeler | 55 - 77 | - |
| Wire | 143 - 154 | 174 - 185 |
| Støpestykke | 132 - 176 | 152 - 204 |

Australia og Sør Afrika er de ledende produsentene av zirkonium, men også Ukraina, USA, India, Brasil og Kina er store produsenter. Det produseres omkring 900 000 tonn zirkonium metall årlig. /50/

DISKUSJON

Som med alle polymorfe materialer må heller ikke zirkonium komme i nærheten av transformasjonstemperaturen under drift. Om fasetransformasjoner inntreffer vil egenskapene til materialet endres. Det er derfor viktig at fasetransformasjoner ikke forekommer. Zirkonium har to transformasjonstemperaturer, men begge ligger langt unna det som kan forventes under normal drift for de aktuelle bruksområder. Det er derfor rimelig å anta at fasetransformasjoner under drift ikke vil være et problem for zirkonium.

Hvis en allikevel frykter at fasetransformasjoner skal oppstå, finnes det flere tiltak som kan hindre dette. Legeringer med høyere transformasjonstemperatur kan benyttes, eventuelt kan oksygeninnhold justeres eller β -stabilisator til den valgte legering tilsettes. Men det enkleste tiltaket for å unngå fasetransformasjon er å ha kontroll på temperaturområdet som metallet skal opere i.

Enkelte materialegenskaper påvirkes av krystallstrukturen. Men siden både titan og zirkonium har HCP struktur i det antatte normale driftsområdet, vil det for disse metallene være liten forskjell i de egenskapene som påvirkes av krystallstruktur. Noen av legeringene har blandingsstruktur, og her vil det sannsynligvis oppleves større ulikheter i de krystallstruktur- påvirkede egenskapene. Siden begge metallene har HCP-struktur vil de ha dårlig motstand mot brudd ved alle temperaturer. Titan og zirkonium vil dermed være dårlige valg for bruks-områder som er sprekkutsatt eller som er kritiske konstruksjonselementer.

Zirkonium er et anisotrop materiale, men dette er ikke noe som er unikt for konstruksjons-materialer. Det er heller ikke store problemer forbundet med å bruke anisotrope materialer, men det er viktig at materialet er skikkelig testet før det tas i bruk. Da vil en ha full kontroll med hvordan metallet vil oppføre seg i ulike retninger for det spesifiserte bruksområdet.

Ekspansjon, forlengelse og strekkeegenskaper er de egenskapene som er mest påvirket av anisotropi hos zirkonium. Det bør derfor vises forsiktighet ved bruk i de høyeste temperaturområdene, da det er disse egenskapene som endres mest.

Når en legerer inn legeringselement er det viktig at løselighetsgrensen for legeringselementet ikke overstiges. Om denne grensen overstiges, vil fordelene med legeringselementet forsvinne. En kan også risikere at noen av egenskapene til metallet blir dårligere. Under produksjon av materialer er det viktig å ha kontroll med alle faktorer som kan spille inn på egenskapene til metallet. Dette for at legeringen skal få de egenskapene som forventet. Mengden legeringselement og avkjølingshastighet er eksempler på parametere en må ha kontroll på. Noe som gjelder for alle materialer.

Titan finnes i et mye videre spekter av legeringer enn zirkonium, noe som er et stort fortrinn for titan. Når det finnes så mange forskjellige legeringer vil det være lettere å finne en legering som passer ens spesifikke behov. Dessuten vil det, på bakgrunn av eksisterende legeringer, være lettere å utvikle nye legeringer. Det at det finnes så mange flere legeringskvaliteter for titan sammenlignet med zirkonium, skyldes nok at titan brukes mer. Om bruken av zirkonium øker, vil det sannsynligvis føre med seg at flere legeringer utvikles.

Som forventet, når en ser på egenskapene til de rene metallene, er de krystallstruktur-påvirkede egenskapene relativt like. Men vi ser også at tettheten til titan er lavere enn for zirkonium. At metallet er lettere er en viktig faktor ved materialvalg, spesielt for vekt-sensitive komponenter som for eksempel på en oljeplattform. Siden titan i tillegg er billigere enn zirkonium vil den lavere tettheten få dobbel betydning, da du får mer metall for mindre penger.

Både titan og zirkonium har relativt lave verdier for termisk ekspansjonskoeffisient, men verdien til titan ligger noe høyere enn for zirkonium. Det betyr at titan vil utvide seg mer enn zirkonium når det varmes opp. Det vil alltid være noe bevegelse i et metall, enten utvidelse ved oppvarming eller sammentrekning ved nedkjøling. Derfor er det viktig å legge inn toleranser, slik at metallet kan bevege seg uten at skade oppstår. Spesielt er dette viktig for områder som opplever vekslende mellom varmt og kaldt, og når materialer med ulike ekspansjonskoeffisient kobles sammen. Forskjell er liten mellom metallene her, men om ekspansjonskoeffisienten var eneste kriterium ved materialvalg, vil zirkonium være det beste valget.

For at et materiale skal være en god isolator må den termiske konduktiviteten være lav. Den termiske konduktiviteten er nokså lik for både titan og zirkonium, men verdien til titan ligger noe over den for zirkonium. Dette betyr at zirkonium er en bedre isolator enn titan, mens titan er en bedre varmeleder. Da verdiene er relativt like vil det være små forskjeller og i praksis kan begge materialene brukes som isolator eller varmeleder. De gode varmeledningsevnene gjør begge materialene til spesielt gode valg for varmevekslere.

Det at zirkonium har lavere E-modul og skjærmodul enn titan, betyr at titan vil tåle mer ved samme belastning. Men verdiene for begge disse metallene må regnes for å være lav sammenlignet med andre konstruksjonsmaterialer. Av den grunn bør ikke zirkonium og titan velges for bærende konstruksjoner eller andre bruksområder som stiller strenge krav til styrke. Spesielt ikke offshore hvor kravene er strengere og feil får større konsekvenser.

Zirkonium har betydelig høyere hardhet enn titan, og vil dermed ha mye bedre motstand mot abrasjon og slitasje. Det at titan har lavere hardhet tyder på at titan er et mykere metall enn zirkonium. Når en samtidig vet at titan har høyere bruddforlengelse og termisk ekspansjonskoeffisient bekreftes dette. Disse egenskapene til titan gjør zirkonium til et bedre valg for bruksområder der erosjon er en viktig faktor ved materialvalg.

Zr 701 er en ulegert grad av zirkonium, som dermed vil ha bedre korrosjonsegenskaper enn mange av de legerede gradene. Allikevel er den uaktuell for mange bruksområder siden legeringen har så lav hardhet. En fordel med legeringen er at den har gode egenskaper i sveiser i saltsyre, og en fornuftig bruk av legeringen vil være som sveisemetall for områder som kommer i kontakt med saltsyre. Sannsynligvis er denne legeringen ikke egnet som erstatning for titanlegeringer.

Zr 702 er i dag den mest brukte zirkoniumlegeringen og en legering som er høyaktuell som erstatning for titanlegeringer. De gode korrosjonsegenskapene, i tillegg til at strekkfasthet og strekkgrense er uavhengig av strukturen, teller til legeringens fordel. At ASME har godkjent denne legeringen for konstruksjon av trykktanker, er også med på å gjøre den aktuell. En ulempe med Zr 702 er den lave styrken, men for bruksområder der korrosjonsmotstanden er viktigere enn styrken vil nok denne legeringen være et godt valg.

Zr 703 brukes i dag sjeldent til andre formål enn som legeringselement i andre metaller. Denne legeringen er dermed ikke et særlig aktuelt alternativ til titan.

Zr 704 er basert på legeringene som brukes i atomkraftindustrien, og legeringen har derfor egenskaper som er like disse. Dette forklarer de gode egenskapene legeringen har i vann under høyt trykk og i dampmiljø. Selv om korrosjonsmotstanden til legeringen er god, er den dårligere enn korrosjonsmotstanden til Zr 702. Legeringen har høyere styrke enn Zr 702 og vil dermed være et godt valg for bruksområder hvor det stilles høye krav til styrke, men mindre krav til korrosjonsegenskaper. Dessuten vil legeringen være velegnet for bruksområder hvor den kommer i kontakt med vann under høyt trykk og for dampmiljø.

Den store ulempen med Zr 705 er at den er utsatt for DHC. Dermed må legeringen varmebehandles innen 14 dager etter sveising. Dette er i mange tilfeller vanskelig å få til, og begrenser dermed bruken av legeringen. Den beste løsningen vil være å få utført varmebehandlingen før installering, men dette er ikke alltid praktisk mulig. Om en ikke får varmebehandlet før installering er det viktig at legeringen brukes i områder hvor dette lett kan utføres. Spesielt offshore er sveising og annet varmt arbeid karakterisert som kritiske arbeidsoperasjoner.

Zr 706 er utviklet spesielt for vanskelige formingsprosesser, og vil dermed være et godt valg for bend eller andre formål som for eksempel trenger sterk bøyning. Det at denne legeringen er mykere enn de andre zirkoniumlegeringene er

med på å bidra til denne egenskapen. Under vanskelige formingsprosesser dukker det i mange tilfeller opp kjerver og sprekker. Zr 706 har, på grunn av strukturen, bedre motstand mot sprekkvekst enn mange andre legeringer. Denne egenskapen vil være med på fremme bruk for vanskelige formingsprosesser.

Titan grad 2 er tatt med i oppgaven for sammenligningsformål. Siden det er denne titan-legeringen som er mest bruk offshore, er det denne legeringen det er mest naturlig at zirkonium eventuelt skal erstatte. Den største bekymringen med denne legeringen er at flytgrense og strekkfasthet er mer avhengig av temperatur enn for mange andre legeringer. Dermed bør ikke legeringen brukes i for høy temperatur.

Når det i standarder henvises til minimums- eller maksimumsinnhold av legeringselementer, er dette grenseverdier en legering må ligge innenfor for å få en viss klassifisering. Det vil derfor være variasjoner i legeringsinnhold fra de forskjellige leverandørene. Da mengden legeringselementer spiller inn på egenskaper, er det viktig at en får med nøyaktige materialsertifikat når en bestiller metall.

Innholdet av hafnium er den største variabelen i zirkoniumlegeringene. Legeringene kan inneholde opp til 4,5 % hafnium, men teoretisk kan metallet også være uten hafnium.

Mengden hafnium spiller inn på mengden zirkonium, om mengden av hafnium økes vil mengden zirkonium reduseres tilsvarende. I motsetning til mengden zirkonium, vil mengden av hafnium ha liten innvirkning på egenskapene til legeringen. Dette viser igjen viktigheten av å få nøyaktige materialsertifikat.

Oversikten over egenskapene til legeringene er hentet fra flere forskjellige referanser. Derfor kan en oppleve at verdiene ikke samsvarer helt mellom de forskjellige tabellene. Men alle verdier som står i samme tabell er hentet fra samme referanse for å unngå problemer med diskusjonen.

Egenskapene til legeringene samsvarer godt med egenskapene til de rene metallene. Det er også verdt å merke seg at det for de fleste egenskaper er relativt små variasjoner mellom legeringene. Der en finner størst forskjell er på termisk konduktivitet, samt for bruddstyrke og flytgrense. For termisk konduktivitet har Zr 702 og Zr 704 høyest verdi og vil således være de beste varmelederne, mens de andre legeringene vil være bedre isolatorer.

Om en studerer bruddstyrke og flytgrense er det Zr 705 og Zr 706 som peker seg ut som legeringene med best egenskaper. Disse materialene ligger også høyt når det gjelder brudd-forlengelse. Da disse materialene ikke avviker stort fra de andre på andre egenskaper ser disse legeringene ut til samlet sett å ha de beste egenskapene.

Studier av hva som skjer med egenskapene ved økende temperatur, viser at bruddstyrke og flytgrense blir dårligere, mens forlengelse og reduksjon i areal blir større.

Dette er som forventet. En ser også at Zr 705 er den legeringen som har minst reduksjon i sine egenskaper og således vil være det beste valget ved høye temperaturer.

Det er ikke utført slike tester på Zr 706, men da legeringen er nok så lik Zr 705 er det rimelig å anta at også Zr 706 har like gode egenskaper ved høy temperatur. På bakgrunn av strukturen til Zr 705 og Zr 706 vil disse legeringene ha høyere styrke og bedre motstand mot sprekkvekst sammenlignet med legeringene som har ren HCP-struktur. Dette er med på å bekrefte de gode egenskapene til disse legeringene.

For å unngå at zirkonium reagerer med gasser under sveising er det viktig med god beskyttelse. Om zirkonium skulle reagere med gasser, kan en risikere at egenskapene til zirkonium endres. Egenskapene kan også endres om zirkonium sveises til andre reaktive metall, og dette bør derfor ikke gjøres. Zirkonium blir ofte valgt for sine gode korrosjonsegenskaper, og da er det viktig at disse egenskapene ikke påvirkes så fremt det kan unngås.

En beskyttelsesgass vil ofte være den beste løsningen for å beskytte zirkonium under sveising. Blandingsgass av argon og helium peker seg ut som det beste alternativet, da denne løsningen er et billigere alternativ samtidig som en får god stabilitet og nedtrengning i materialet. Et alternativ til å bruke beskyttelsesgass vil være å sveise i vakuum, men denne prosessen er mer komplisert og dyrere. Vakuumsveising bør derfor bare brukes om det er ytterst nødvendig.

De zirkoniumlegeringene som er leget med tinn er spesielt utsatt under sveising, spesielt om disse sveises med

elektronstråle eller laser i vakuum. Ikke bare er dette en dyrere sveise-metode, men en kan også risikere at tinnnet fordampes. Tinn blir legert inn for å forbedre korrosjonsegenskapene, om tinnnet da fordampes er hele poenget med denne innlegeringen forsvunnet. Det letteste er nok å ikke sveise slike legeringer i vakuum, men det er ikke alltid at det er et alternativ.

GTAW er i dag den mest brukte sveisemetoden for zirkonium og mye av årsaken til dette er at metoden er enkel å bruke - til tross for at en må spesifisere beskyttelsesgass for hvert enkelt formål. For når en har spesifisert beskyttelsesgass til en type formål, så kan denne beskyttelsesgassen brukes til like bruksområder på andre lokasjoner. En risiko med denne metoden er at for mye tilført varme kan føre til deformasjon og krymping. Dette kan påvirke egenskapene til sveisen og det er derfor viktig å ha god styring med den tilførte varmen slik at unødvendig deformasjon og krymping unngås.

GMAW er en sveisemetode som er raskere enn GTAW. I et presset marked hvor leverings-tider og priser er avgjørende kan raskere sveising føre til større inntjening. Dette kan være med på å fremme bruk av denne metoden. På en annen side er faren for sveisedefekter en begrensende faktor ved bruk av denne sveisemetoden. For at eventuell inntjening grunnet raskere sveising ikke skal gå tapt, er det derfor ekstra viktig med god kontroll av sveisene.

Om en vil unngå problemer med for mye tilført varme, kan en bruke PAW. Denne sveise-metoden bruker mindre tilført varme, og en vil dermed få en mindre varmepåvirket sone.

Redusert størrelse på den varmepåvirkede sonen vil gjøre sveisen mindre utsatt for skader.

Ved bruk av denne metoden kan det brukes raskere sveisehastighet enn andre metoder, dermed kan en oppnå tidsbesparelser. En av grunnene til at denne metoden er mindre brukt er de strenge kravene til sveiseforberedelser. Dermed kan fordelen med raskere sveisetid gå tapt som følge av mer tid til sveiseforberedelser.

Sveisedefekter kan påvirke egenskapene til metallet og bør derfor unngås såfremt dette er mulig. Renhet er en viktig faktor for å unngå sveisedefekter. Skikkelig rengjøring før sveising er viktig, spesielt er det viktig å få fjernet smøremidler og andre karbonholdige materialer. Grunnen er at det allerede finnes karbon i legeringen, og løselighetsgrensen for karbon kan dermed lett overstiges. Resultatet av dette kan være at en får sprø sveiser, noe som kan ha uheldige konsekvenser under bruk.

Hardheten til zirkonium kan påvirkes under sveising. Spesielt Zr705 opplever en økning av hardhet i sveis sammenlignet med basemetall. En endring i hardhet i sveisen kan få følger for de fremtidige bruksområdene til legeringen. Det er ikke gunstig med stor forskjell i hardhet hos sveis og basemetall. Andre zirkoniumkvaliteter opplever liten endring i hardheten under sveising. For kritiske komponenter kan det kanskje være fornuftig å velge en legering som ikke risikerer hardhetsendring under sveising.

Både zirkonium og titan anses som enkle metaller å sveise. Titanlegeringer derimot vurderes til å være noe mer krevende. Titan grad 2, som det er mest naturlig å sammenligne zirkonium med, klassifiseres som rent titan. Derfor vil ikke det faktum av titanlegeringer er vanskeligere å sveise ha noen betydning for valg av materiale.

Sammenlignes Pourbaix-diagrammene til zirkonium og titan i vann, ser en at zirkonium har et større område hvor det er korrosjonsutsatt. For å unngå korrosjon er det viktig at metallet holdes i det passive eller immune området. Ved hjelp av Pourbaix-diagram kan en forutse pH og potensial som opptrer i et gitt miljø, og dermed bør det være en relativt enkel jobb å holde materialet i det passive eller immune området. Det faktum at zirkonium er utsatt for korrosjon i et større område enn titan i vann, gjør titan til et bedre valg for vannløsninger. Titan er det av disse to metallene som er anbefalt brukt i vann, som igjen bekrefter at titan er det beste valget i vann.

For å unngå at det velges et materiale som har andre egenskaper enn forventet, er det viktig at å foreta gode forundersøkelser før en tar i bruk et nytt materiale. Dette omfatter både miljøet som legeringen skal operere i og de mekaniske egenskapene til legeringen. Egenskaper knyttet til støt og utmatting er særdeles viktig offshore, men her er det utført lite testing på zirkonium. Noe som etter all sannsynlighet henger sammen med at disse egenskapene ikke er fullt så viktige ved de fleste av dagens bruksområder for zirkonium. Resultatene av de få testene som er utført knyttet til støt og utmatting viser dårlige egenskaper for zirkonium, derfor bør en ikke bruke metallet i sammenhenger der slike egenskaper er viktig.

Hvis en allikevel ønsker å bruke zirkonium, så vil Zr 705 være det beste valget - basert på de få testene som er utført. Spesielt ved tilstedeværelse av kjerver vil Zr 705 være et godt valg, og har mye bedre egenskaper enn materialene det er sammenlignet med.

En fordel med zirkonium er at en ikke har en duktil til sprø overgangstemperatur. Noe som for mange andre materialer skaper problemer ved lave temperaturer. Dermed vil zirkonium være et godt valg for bruksområder der lave temperaturer oppstår, som for eksempel i arktiske strøk. Materialet bør selvfølgelig ikke brukes i så lave temperaturer at det kommer i nærheten av den lave transformasjonstemperaturen.

Zirkonium er ikke ansett for å være giftig, men metallstøv av zirkonium kan antennes i kontakt med luft. Dermed må en være forsiktig når en maskinerer zirkonium, og slikt arbeid bør ikke foregå offshore.

Som tidligere nevnt vil det faktum at det finnes flere ulike produsenter av zirkonium føre til at det er variasjoner i legeringsinnhold. Disse variasjonene i legeringsinnhold fører til at korrosjon av zirkonium i ferskvann er irregulær, men det er sjelden at korrosjonsreaksjoner oppstår før omkring 300 °C. Dette faktum, kombinert med zirkoniums unike evne til å ta opp oksygen fra vann, gjør allikevel zirkonium til et trygt valg for de fleste vandige miljø.

Studerer tester som er utført på zirkonium og titan i sjøvann ser en at begge metallene er svært lite utsatt for korrosjon i sjøvann. Både med og uten sprekker har begge metallene gode egenskaper og dette gjør begge metallene til trygge valg for sjøvannssystem. I dag er titan mye brukt i sjøvannssystem, noe som bekrefter dets gode egenskaper.

CO₂, SO₂ og H₂S er korrosjonsfremmende gasser som materialer ofte kommer i kontakt med offshore. For å unngå problemer er det derfor viktig at materialet ikke påvirkes i kontakt med disse. Zirkonium påvirkes lite i kontakt med disse gassene før omtrent 300-400 °C. Dette temperaturintervallet ligger utenfor det som kan regnes for normalt driftsområde og det er derfor rimelig å anta at zirkonium trygt kan brukes i kontakt med disse gassene. Titan kan korrodere i H₂S, men har gode egenskaper i de fleste andre gasser. Titan kan derfor også regnes som et trygt valg for de fleste gasser.

Det er kun i de høyeste konsentrasjonene at svovelsyre er en stor bekymring for zirkonium, og materialet bør ikke brukes her. Det er forskjeller mellom zirkoniumlegeringene når det gjelder korrosjonsmotstand i svovelsyre. For eksempel vil Zr 705 være et godt valgt ved høy temperatur, høy konsentrasjon eller ved en kombinasjon av disse. Ved lavere konsentrasjoner kan både Zr 702 og Zr 705 brukes. Som sveisemetall vil sannsynligvis Zr 701 være det beste valget.

Zirkonium motstår klor i alle konsentrasjoner og temperaturer opp til koketemperatur. Dette kombinert med at zirkonium er mindre utsatt for hydrogensprøhet i klorholdige miljø enn andre metaller gjør zirkonium til et godt valg for klorholdige løsninger. Titan har også gode egenskaper i klorholdige miljø. Som en regel blir det sagt at zirkonium er det beste valget for reduserende kloridmiljø, mens titan er det beste valget for oksiderende kloridmiljø. Da sjøvann blir regnet som et oksiderende kloridmiljø, forklarer dette hvorfor titan er det anbefalte materialet for sjøvann. I organiske løsninger vil korrosjonsproblemer være knyttet til at det ikke er vann tilstede, kombinert med tilstedeværelsen av halogener. Unngår en dette er en sannsynligvis spart for korrosjonsproblemer for zirkonium i slike miljø. Det letteste for å unngå korrosjonsproblemer i organiske løsninger vil være å tilsette små mengder vann som inhibitor.

Selv om oksygen kan skape problemer for zirkonium over 450 °C, er hydrogen en større bekymring for zirkonium. Spesielt i reduserende miljø kan hydrogen bli et problem. Titan har vanskeligere enn zirkonium for å danne oksidfilm i reduserende miljø. En skulle da automatisk tro at titan er mer utsatt for hydrogensprøhet, men titan har nesten 10 ganger bedre oppløselighet av hydrogen enn zirkonium, og kan dermed absorbere store mengder hydrogen før det blir sprøtt. Zirkonium har en oksidfilm som har bedre egenskaper enn titan, noe som betyr at det tar lengre tid før hydrogen trenger ned i metallet. Dermed vil titan allikevel være mest utsatt for hydrogensprøhet.

I denne oppgaven er det også skrevet kort om korrosjonsegenskapene til zirkonium i syrer som ikke er så vanlige offshore. Dette for å gi en bekreftelse på de gode korrosjonsegenskapene til zirkonium. Sammenlignes korrosjonsegenskapene til zirkonium med titan vil det være mange likheter, men zirkonium er korrosjonsresistent i et videre spekter av miljø.

Spesielt for svovelsyre og saltsyre miljø kommer zirkonium mer positivt ut. Dette bekreftes i oversikten over anbefalte bruksområder. Her er det verdt å merke seg at selv om både titan og zirkonium har relativt like egenskaper, så blir zirkonium stort sett anbefalt for miljø som ikke er så aktuelle offshore. Oversikten er bare en anbefaling, og det vil nok fungere å bruke zirkonium i andre miljø også om tester viser det.

Erosjonskorrosjon er et lite problem både for titan og zirkonium. Tester som er utført viser at disse metallene har et vekttap som er neglisjerbart. Det betyr at disse metallene trygt kan brukes der en er utsatt for erosjon. Zirkonium vil med sin høyere hardhet nok være et enda bedre valg enn titan. Spaltkorrosjon er ikke en stor bekymring når en bruker zirkonium. Selv i miljø som er kjent for å forårsake spaltkorrosjon har zirkonium gode egenskaper. Titan er noe mer utsatt for spaltkorrosjon og zirkonium vil dermed være et bedre valg enn titan i miljø som er kjent for å forårsake spaltkorrosjon.

Elektrokjemiske målinger viser at zirkonium har en tendens for punktkorrosjon i enkelte miljø, men zirkonium har et korrosjonspotensiale som er lavere enn punktkorrosjons-potensialet. Dermed vil zirkonium være lite utsatt for punktkorrosjon. Titan er praktisk talt immunt mot punktkorrosjon. Zirkonium er nok noe mer utsatt for punktkorrosjon enn titan, men forskjellene er sannsynligvis så små at det har liten praktisk betydning.

Zirkonium er lite utsatt for spenningskorrosjon, og dette kan forklares med den høye repassiveringshastigheten til zirkonium. Det finnes allikevel enkelte miljø som kan forårsake spenningskorrosjon for zirkonium. Zirkonium ikke brukes i disse. Skjønt det finnes tiltak som kan gjøres for å hindre spenningskorrosjon. Både miljø og spenninger kan sannsynligvis endres noe, dessuten kan tykkelsen på oksidfilmen endres. Flere av de vanligste produktformene av zirkonium har dessuten passert tester for spenningskorrosjon i kokende sjøvann, noe som bekrefter at legeringene også er egnet for bruk i sjøvann. Titan er immunt for spenningskorrosjon, og kan nok i mange tilfeller være et bedre valg om en frykter for at dette skal forekomme.

Det er utviklet galvaniske spenningsrekker for mange forskjellige miljø. For å unngå galvanisk korrosjon er det derfor viktig at en har tilgjengelig spenningsrekke for det aktuelle miljø. Så lenge zirkonium har oksidfilmen intakt vil ikke galvanisk korrosjon være et stort problem for metallet. Vær allikevel forsiktig med å koble zirkonium med edlere metaller, for om oksidfilmen skulle ødelegges vil zirkonium være utsatt for korrosjon. Titan har omtrent samme edelhet som zirkonium og vil være omtrent like utsatt for galvanisk korrosjon. Men da galvanisk korrosjon kan forårsake hydrogensprøhet, og titan er mer utsatt for hydrogensprøhet enn zirkonium, teller dette til zirkoniums fordel. Skjønt dette avhenger litt av hvilke titanlegeringer det snakkes om; titan grad 1 og 2 er mindre utsatt for hydrogen-sprøhet enn andre titanlegeringer.

Til tross for sin reaktive natur er ikke zirkonium eller titan spesielt korrosjonsutsatt. Som igjen kan forklares med den protektive oksidfilmen som dannes. Spesielt oksidfilmen til zirkonium har fordelaktige egenskaper. Den største fordel er at oksidfilmen til zirkonium er selvreparerende - om filmen blir skadet så vil den gode korrosjonsbeskyttelsen fremdeles være opprettholdt.

En annen fordel er at zirkonium er mindre avhengig av miljøet for å danne oksidfilm. Zirkonium kan danne oksidfilm i mange miljø hvor andre metaller har problemer med det.

Hvis miljøet legeringen skal operere i er spesielt krevende, kan en gjøre oksidfilmen tykkere for å bedre beskyttelsen av grunnmetallet. Det er da viktig at filmen ikke blir for tykk, fordi en da kan risikere at filmen blir porøs. En porøs film vil sannsynligvis gjøre større skade enn om filmen ikke var behandlet i det hele tatt. En må også huske på at disse filmene ikke er immune mot skader. Filmen kan ødelegges både kjemisk og mekanisk. Full kontroll på miljø og belastning er der for viktig slik at en unngår dette.

Zirkonium kan brukes til de fleste forskjellige komponentene som brukes offshore i dag. Dette på grunnlag av dagens bruksområder for zirkonium. Bruksområdet som peker seg ut som mest gunstig er varmevekslere da zirkonium har god varmeledningsevne, noe som gjør at en kan bruke mindre veggtykkelse. Ved bruk av zirkonium i varmevekslere kan en sannsynligvis også ta bort korrosjonsmonnet og på den måten få enda tynnere vegger.

Offshore er vekt en kritisk faktor derfor vil tynnere vegger være spesielt gunstig der. Titan har de samme gode egenskaper

i varmevekslere som zirkonium.

Et stort minus med zirkonium i dag er prisen. For de aller fleste bruksområder er prisen til zirkonium mye høyere enn titan. Da begge metallene har veldig gode, og like, egenskaper er det klart at titan fremdeles vil være det beste valget. Zr 705 har pekt seg ut som den beste zirkoniumlegeringen, og denne ligger også høyere i pris enn for eksempel Zr 702. Nok et argument for å vente med å ta i bruk zirkonium i stor grad. Om en velger å bruke zirkonium så kan nok den høye innkjøpsprisen forsvares med at LCC-kostnadene blir lave, men dette gjelder nok også for titan. Prisene på zirkonium vil sannsynligvis ikke synke før produksjons- volumet øker betraktelig.

KONKLUSJON

Zirkonium er et polymorft og anisotropt materiale som ikke er utsatt for fasetransformasjoner under drift. Det finnes i dag seks forskjellige legeringskvaliteter av zirkonium for bruk i den kjemiske prosessindustrien. For bruk offshore vil legeringene Zr 705 og Zr 706 være de mest aktuelle som erstatning for titan grad 2.

Det er ikke forbundet særlige problemer med å sveise zirkonium, men en må unngå å sveise zirkonium sammen med andre reaktive metall. Sveisemetodene GTAW og GMAW er de som bør brukes for å sveise zirkonium.

Begge metallene har veldig god korrosjonsmotstand i mange miljø og mot de fleste vanlige korrosjonsformer. Zirkonium er korrosjonsresistent i et videre spekter av miljø enn titan, men de miljøene zirkonium utmerker seg i er ikke de mest brukte i offshoreindustrien.

Teoretisk, på bakgrunn av metallenes mekaniske og fysiske egenskaper i tillegg til korrosjons-motstand, vil zirkonium være et alternativ til titan. Til tross for dette blir ikke zirkonium et reelt alternativ til titan. Begrunnelsen for dette ligger i den høye prisen på zirkonium. Zirkonium vil ikke være et reelt alternativ for titan før prisnivået på disse to metallene er likt.

REFERANSER

- /1/ Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry (fifth edition), volume A 28, Weinheim, Germany, VCH Verlagsgesellschaft, 1996
- /2/ Askeland D. R.: The science and engineering of materials (third edition), Cheltenham, England, Nelson Thornes LTD, 1998
- /3/ ASMEs digitale håndbøker på <http://www.asminternational.org>
- /4/ Northwood D. O.: The development and applications of zirconium alloys, Materials and design, nr 2, 1985, pp 58-70
- /5/ Craig B. D.: Practical oilfield metallurgy and corrosion (second edition), Tulsa, USA, Penn Well publishing company, 1993
- /6/ Duke L. & Ellis T.: Design and fabrication details for zirconium pressure vessels equipment, lokalisert på <http://www.wachang.com> 26.02.2007
- /7/ Sutherlin R.: Welding zirconium and zirconium alloys, lokalisert på <http://www.thefabricator.com> 09.02.2007
- /8/ Welding Handbook (seventh edition), volume 4: Metals and their weldability, Miami, USA, American Welding Society, 1976
- /9/ ASTM manual on zirconium and hafnium, Philadelphia, USA, ASTM, 1977
- /10/ Terrence Webster R.: The applications of zirconium and niobium, ASM materials technology series, 1982, pp 51-67
- /11/ Leyens C. & Peters M.: Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications, Köln, Germany, Wiley-VCH, 2003
- /12/ Grøndalen Ø.: Materiallære, Bergen, Fagbokforlaget, 2001
- /13/ Outlook nr 2, 1998, ATI Wah Chang, Albany, USA
- /14/ <http://www.matweb.com>
- /15/ Outlook, nr 3/4, 2005, ATI Wah Chang, Albany, USA
- /16/ Industrial applications of titanium and zirconium: fourth volume, ASTM, 1984

- /17/ Corrosion 2000 paper 00505: Corrosion resistant zirconium castings, NACE, lokalisert på <http://www.nace.org> 21.03.2007
- /18/ Outlook, nr 3, 1987, ATI Wah Chang, Albany, USA
- /19/ <http://www.allegHENyludlum.com>
- /20/ Northwood D.O. & Lim D.T: Phase transformations in zirconium and its alloys, Canadian metallurgical quarterly, nr 2, 1979, pp 441-467
- /21/ Jones R.H.: Environmental effects in engineered materials, Marcel Dekker Inc, Basel, Switzerland, 2001
- /22/ Basics of design engineering - zirconium, lokalisert på <http://www.machinedesign.com> 16.12.2007
- /23/ Etienne S.: Welding and heat treatment in zirconium alloys: practical aspects and recent examples of realization, lokalisert på <http://www.wachang.com> 26.02.2007
- /24/ Outlook, nr 3, 2003, ATI Wah Chang, Albany, USA
- /25/ Bardal E.: Korrosjon og korrosjonsvern (2 utgave), Trondheim, Tapir akademisk forlag, 2001
- /26/ Pourbaix M.: Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions (second edition), Houston, Texas, USA, NACE, 1974
- /27/ NORSOK M-001
- /28/ Technical data sheet on zirconium products lokalisert på <http://www.wachang.com> 26.02.2007
- /29/ Outlook, nr 3, 1982, ATI Wah Chang, Albany, USA
- /30/ Outlook, nr 1, 1982, ATI Wah Chang, Albany, USA
- /31/ Vett og vitens database på <http://www.el-petroleum.com>
- /32/ Sutherlin R.: Zirconium, Anyone? Corrosion control, September 2003, pp 41-45
- /33/ Industrial applications of titanium and zirconium: third conference, ASTM, 1982
- /34/ Yau T.L.: Corrosion comparisons between zirconium and titanium, Werkstoffe und korrosion 43, 1992, pp 358-363,
- /35/ Bermúdez M.D, Carrión F.J, Martínez-Nicolás G. & López R.: Erosion-corrosion of stainless steels, titanium, tantalum and zirconium, publisert på <http://www.sciencedirect.com>, 02.11.2004.
- /36/ Knittel D. & Bronson A.: Pitting corrosion on zirconium - a review, Corrosion, nr 2, 1984, pp 9-13
- /37/ Outlook, nr 4, 1981, ATI Wah Chang, Albany, USA
- /38/ Kurs i offshorekorrosjon, Force technology, Trondheim, 28/10 - 25/11 - 2004
- /39/ Outlook, nr 3, 1995, ATI Wah Chang, Albany, USA
- /40/ Outlook, nr 2, 1991, ATI Wah Chang, Albany, USA,
- /41/ Outlook, nr 2, 1996, ATI Wah Chang, Albany, USA

/42/ Gurzarolli F.: Zirconium in the nuclear industry: ninth international symposium: Oxide growth mechanism on zirconium alloys, 1991, pp 395-415

/43/ <http://www.wahchang.com>

/44/ Kirk-Othmer: Encyclopedia of chemical technology (fourth edition): volume 25, New York, USA, 1998

/45/ <http://www.wikipedia.com>

/46/ E-post fra Rolf Erik Heftye, Prosesmetall AS, 15.05.2007

/47/ Outlook, nr 2, 1987, ATI Wah Chang, Albany, USA

/48/ Knittel D.: Zirconium: a corrosion-resistant material for industrial applications, Chemical engineering, June, 1980, pp 95-98

/49/ Lentz G.J. & Sanders B.J.: Managing a zirconium project, lokalisert på <http://www.wachang.com> 26.02.2007

/50/ Human health fact sheet: Zirconium, August 2005, Argonne National Laboratory

VEDLEGG

LITTERATURSØKERAPPORT

Søkene er foretatt i perioden 15. desember 2006 til 15. mai 2007. Søkeordene er brukt hver for seg og i kombinasjon med andre. Før jeg begynte å søke etter litteratur, deltok jeg på universitetsbibliotekets litteratursøkekurs. Det er foretatt søk på både norsk og engelsk.

Brukte søkeord:

| | |
|------------------|---|
| Zirconium | Welding problems, properties, defects, surface phenomena, grain size and shape |
| Zr 701 | Metallurgy, design |
| Zr 702 | Corrosion potential, pitting potential, normal potential |
| Zr 703 | Mechanical and physical properties |
| Zr 704 | Products |
| Zr 705 | Comparison |
| Zr 706 | Application |
| Titanium | Temperature, pH, oxygen, velocity, effect |
| Titanium grade 2 | H ₂ S, CO ₂ , HCl, H ₂ SO ₄ , methanol, water, seawater, salt, oil, gas |
| Availability | Phase, anisotropy, polymorph, transition, transformation, HCP, BCC, composition effects |
| Composition | Crevice corrosion, pitting, SCC, SSCC, MIC, fretting, corrosion protection |

Under litteratursøket er følgende databaser brukt:

| | |
|-------------|--------------------|
| Bibsys ASK | Compendex |
| Bibsys MIME | ISI web of science |

Det er også foretatt søk i de elektroniske bøker og tidsskrifter som UiS abonnerer på. Søkemotorene <http://www.google.com> og <http://www.ask.com> er også brukt.

Den største utfordringen med denne oppgaven har vært å finne relevant litteratur. Det finnes ikke mye litteratur om zirkonium, og mye av den som finnes går på bruksområder som ikke er relevant for denne oppgaven. En annen utfordring har vært at det står mye av det samme i referansene. Det er blitt brukt noen eldre referanser i denne oppgaven, men jeg ser ikke på det som et problem. Det foretas relativt lite forskning på zirkonium og innenfor enkelte vitenskaper er det skjedd lite de siste årene. Ved at det står det samme i mange referanser, gir det meg en fin anledning til å kontrollere opplysninger.