

雷射表面重熔法對敏化之不銹鋼銲件修補研究

Study of Repairing the Sensitized Stainless Steel Weldments by Laser Surface Melting

曾秉鈞, 李驊登*, 吳佳霖, 洪聖凱, 陳冠聿, 許家旗

B. C. Tseng, H. T. Lee*, J. L. Wu, S. K. Hung, K. Y. Chen, C. C. Xu

國立成功大學機械工程學系

Dept. of Mechanical Engineering, National Cheng Kung University

摘要

本文探討核能電廠經敏化不銹鋼在不拆裝機組情況下,利用雷射作表面改質修補之可行性。研究採用2.5kW Nd:YAG雷射對敏化之304不銹鋼進行雷射表面重熔,並探討雷射表面重熔參數(即雷射功率、掃描速度和離焦長度)對材料之表面重熔效果、重熔區/熱影響區大小,以及利用惠氏試驗法(Huey test),評估重熔區/熱影響區對沿晶腐蝕(IGC)抵抗性的影響。

實驗結果顯示,相較於未重熔區,經雷射重熔後之區域可使得原先敏化之微結構達到去敏化作用,進而改善其IGC抵抗性。理由是雷射表面重熔具有相當高的峰值溫度和快速冷卻速率,導致晶界中的碳化鉻析出物被重新溶解和抑制,達到改質之作用,且重熔區之寬度隨著雷射功率或離焦長度的提高而顯著增加。對敏化之304不銹鋼而言,雷射表面重熔法證實為有效可行的修復方法,將大幅節省組件拆裝及換新機件之時間成本,達到有效延壽的目的。

Abstract

The feasibility of using laser surface melting (LSM) for repairing the decayed components such as sensitized 304 stainless steel parts in nuclear power plants was investigated. A 2.5kW Nd:YAG laser was used in this study. The main concerns were the effects and influences of LSM parameters such as laser power, traveling speed, and defocusing length on the melting results, size of the melted zone and heat affected zone, and melting depth as well. Huey test was performed to examine the effectiveness of desensitization and the corresponding intergranular corrosion(IGC) resistance.

The experimental results showed that the sensitized microstructures were effectively desensitized or repaired by performing LSM technique. The improved IGC resistance in the laser melted zone and heat affected zone was significant when the unmelted matrix was compared with. This was due to the high peak temperature and rapid cooling rate caused by LSM process which resulted the dissolving of the precipitated Cr-carbides into the matrix and recovered the IGC resistance. Meanwhile, the zone width of laser melted surface was increased with increasing laser power or defocusing length. For the sensitized 304 SS, LSM is proven to be an effective repairing technique which substantially reduced the repairing cost and time in nuclear power plants.

關鍵詞：沃斯田鐵型不銹鋼、雷射表面重熔、敏化、沿晶腐蝕。

Keywords : 304 stainless steel, Laser surface melting, Sensitization, Intergranular corrosion, repairing.

前言

目前現行之核能電廠中，許多構件均使用沃斯田鐵型不銹鋼為材料，而 SS 304 不銹鋼因具有良好的耐蝕性質而廣泛被採用。使用多年後有許多管路出現劣化的現象，而根據研究指出⁽¹⁻²⁾，此劣化區域多發生在組裝銲接處，特別是銲接熱影響區 (Heat Affected Zone, HAZ) 尤為嚴重，其由於材料於銲接時其冷卻速率過慢，使部分區間於敏化溫度範圍(480°C-760°C)停滯過久，使鉻原子與碳原子有較長時間結合成富鉻的碳化物(Chromium-Rich Carbide)，並在晶界上析出，造成晶界附近鉻含量降低而形成缺鉻區(Chromium-Depleted Zone)。由於鉻的存在有助於形成穩定的鈍化保護膜，而沿著晶界之狹窄的缺鉻區因具有較高活性，造成此局部區域的耐蝕性降低，進而易遭受沿晶腐蝕(Intergranular Corrosion, IGC)侵襲而發生破損，威脅到核能電廠之安全性。

針對上述敏化問題的改善方法，近年來，利用雷射表面重熔(Laser Surface Melting, LSM)方式，直接對敏化區域進行重熔處理，使碳化物再固溶至晶粒內，以達提升抗蝕性之方式，已被各國研究提出⁽³⁻⁴⁾。故本次研究將以 SS 304 沃斯田鐵型不銹鋼為實驗材料，利用敏化處理模擬銲接之衰化區材料狀況，研究不同的 LSM 參數處理，對抗 IGC 能力的影響與效應，並評估表面處理效率，利用參數組合設計出單道次最大有效面積，最終期望能建構出各參數間之相互影響關係，以供未來應用與研究之參考。

實驗方法與步驟

1 素材熱處理

實驗所用的素材 SS 304 沃斯田系不銹鋼板材，尺寸為 85 Wx150 L mm²，厚度 3mm，其材料之合金成分如 Table 1 所示。為求實驗精準，我們先將材料經過固溶化處理 (Solution Annealed, SA) 1050°C 持溫 1hr 後水淬，接著再進行敏化熱處理 (Sensitization Treatment, ST) 650°C 持溫 24hr，使其產生嚴重敏化，Fig. 1 為本次實驗之熱循環流程示意圖。

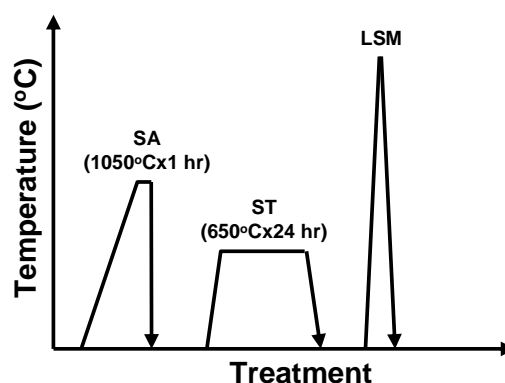


Fig. 1. Thermal flow cycles of repairing procedure.

Table 1. Chemical compositions of SS 304(wt%).

Wt%	Cr	Ni	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cu	Mo
SS 304	18.01	7.98	Bal.	0.056	0.63	1.05	0.028	0.0043	0.37	0.14

Table 2. LSM parameters.

雷射功率(W)	1000、1500
掃描速度(mm/min)	200、400、800、1000、 1200
離焦距離(mm)	0、±5、±10、±15、±20
保護氣體(l/min)	20(罩吹保護)、10(背吹 保護)

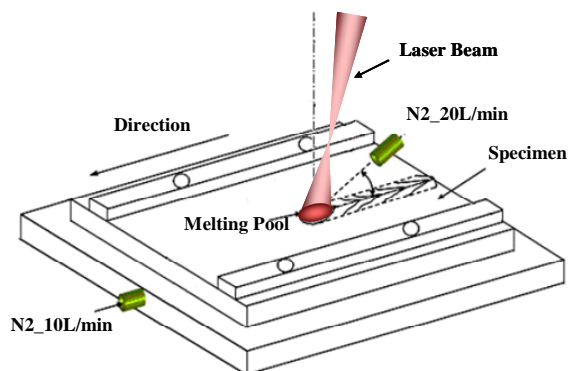


Fig. 2. Schematic illustration of LSM process.

2 雷射表面重熔(LSM)

本研究使用 Nd:YAG 雷射機，波長為 $1.06\mu\text{m}$ ，連續波(CW)最大輸出功率 2500W，並利用程式配合 NC 控制加工平台。保護氣體使用氮氣(N_2)，罩吹流率 20 L/min 及背吹流率 10 L/min；試件於重熔前需先用砂紙進行手工研磨至 #600，並以丙酮清洗表面去除油漬後，利用挾持具固定於 NC 機台上。本實驗測試聚焦之 Keyhole 模式，以及離焦(Defocus)之 Conduction 模式的方式，在不同雷射輸出功率及走速下(Table 2)，對經敏化處理之 SS 304 進行 Bead on Plate (BOP)實驗，Fig. 2 為實驗裝置示意圖。

3 抗腐蝕試驗

抗腐蝕試驗主要是參照 ASTM A262-02a 規範進行測試，先利用電解腐蝕方式(10%草酸溶液於 1 A/cm^2 條件下進行電解腐蝕 90 秒)觀察晶界型貌，再使用 Huey Test 評估試件抗 IGC 能力。實驗方法是將經敏化之試件及 LSM 試件放入腐蝕液(65% HNO_3)煮沸 4 小時，腐蝕液的沸點約為 $117\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。實驗完成後，觀察熔融區及熱影響區的 IGC 情況，並利用掃描式電子顯微鏡(SEM)，對其金相進行拍攝後以量測其熔融深寬比，以判定 LSM 試件經腐蝕試驗後之保護程度。

4 重熔熱循環量測

為了解 LSM 重熔時之溫度分佈情況，利用線徑 0.05 mm 之 K-Type 熱電偶配合溫度蒐集記錄器，進行熱循環(Thermal Cycle)歷程紀錄，每 0.1s 擷取一次訊號，一次循環約為 150s。設定之量測位置如 Fig. 3 所示。根據過去經驗，若將熱電偶貼於試件表面，易受罩吹保護氣體影響量測值，且難於避免近熔融區之測量點發生熔斷現象，若貼於試件背面，則因 LSM 入熱量甚小，難以量測到表面之實際溫度數據。故本次實驗利用鑽孔方式，由試件背面垂直進給 2.5mm 深度，得孔徑約 $1.8\sim 1.9\text{ mm}$ 之圓孔，配合 1.8 mm 之熱電偶陶瓷管填塞固定於試件上。

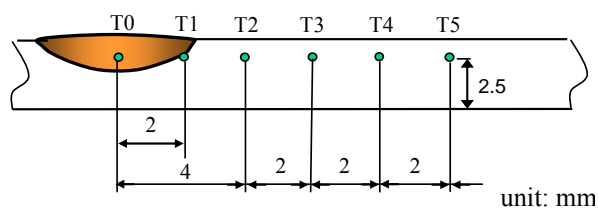


Fig. 3. Schematic illustration showing LSM thermal cycles measurement

結果與討論

1 雷射表面重熔去敏化之效果

根據 Akgun 等人對於 LSM 如何造成敏化回復所提出之說明⁽⁵⁾，沃斯田鐵型不銹鋼經敏化所產生之富鉻碳化物(Cr_{23}C_6)經 LSM 處理時，其瞬間產生之溫度將大於材料的熔融溫度，故在熔融區內的碳化物將會被分解，並透過在熔融態時熔金的對流及擴散，達到鉻含量分佈平衡。除了熔融區域外，研究亦發現在熔融區兩側產生的熱影響區部分亦能有效改善 IGC 現象，其將與雷射重熔時所產生之溫度梯度有關。根據上述，碳化物的固溶溫度亦約在 1000°C ，而熔融時所產生之熱傳導將會造成熔融區附近的晶粒產生變態反應，同時對析出物產生固溶效果，進而也產生去敏化現象。Fig. 4 為敏化不銹鋼經 LSM 表面重熔處理後試件之電解腐蝕金相圖(重熔參數為 1500W、800mm/min、-15mm)，可以明顯從圖中分辨出熔融區、熱影響區及敏化素材區間，並觀察發現熔融區發生晶粒細化，並將析出物固溶分散，進而提昇材料抗 IGC 能力。熱影響區則因碳化物固溶，亦優於原敏化之素材，利用 SEM 對各部區域進行高倍率觀察，於 4000 倍觀察下熔融區(Fig. 5(a))與熱影響區(Fig. 5(b))皆無發現碳化物析出，素材則因經敏化處理而發現非連續之碳化物析出。接著將經 Huey test 硝酸沸煮 4 小時之 LSM 試件置於 SEM 下觀察，如 Fig. 6 所示，在低倍率下(Fig. 6(a))可以發現，相較於素材區，熔融區與熱影響區未發生嚴重之 IGC 現象，但若是放大倍(1600X)觀察，熱影響區仍可觀察到輕微腐蝕裂縫，就實際情況而言，銲接所產生之敏化及其銲件使用環境皆未達到本實驗之嚴苛條件情況，故對於熱影響區之去敏化效果，仍將視為有效之範圍區間，故接下來為方便進行各參數對去敏化能力之討論，將定義雷射重熔之”總保護範圍”，即為包含熔融區及熱影響區其有效達成去敏化之區間。

2 不同參數對 LSM 去敏化範圍之影響

透過腐蝕試驗證實 LSM 之去敏化效果後，接著將分析各參數對於去敏化範圍之影響。根據實驗結果，離焦距離與熔融之關係將如 Fig. 7 所示。圖中藍色曲線為 LSM 實際熔融區寬度與離焦距離關係，紅色曲線為包含熔融區與熱影響區，對抗

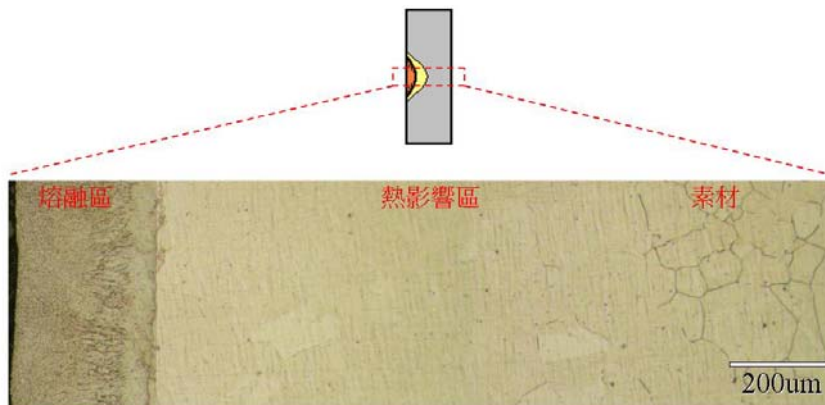


Fig. 4 Optical micrograph of LSM specimen..

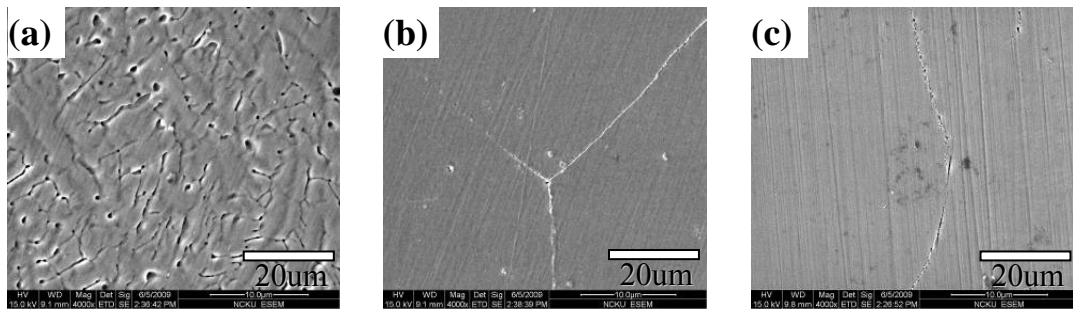


Fig.5 SEM micrographs of LSMspecimen: (a) LMZ, (b) HAZ,and (c) BM.

IGC 能力皆有提升之總保護範圍寬度與離焦距離關係，同樣表示方式，直條圖為深度與離焦距離關係。從圖表中分析發現，離焦距離於 $0\text{ mm}\sim\pm 5\text{ mm}$ 時，從熔融形貌判斷此區因功率密度較大，產生鑰孔效應(keyhole)，故產生一深且窄之熔融外觀，熔融寬度雖有因離焦而擴張，但整體變化幅度不大；反觀離焦距離介於 $\pm 10\text{ mm}\sim\pm 20\text{ mm}$ 區間時，因其功率密度已降至 conduction 模式，但其能量密度仍可達到熔融範圍，故離焦距離越遠光點尺寸越大，熔融寬度與距離成正比，即在此重熔參數條件範圍內，離焦距離越遠可以得到越大保護寬度。而相較於負離焦狀態，正離焦之離焦距離於 $0\text{ mm}\sim+5\text{ mm}$ 時亦產生 keyhole 效應，故其深寬長度與負離焦相差皆不大，但是當離焦距離介於 $+10\text{ mm}\sim+20\text{ mm}$ 區間時，其熔融寬度將趨近一峰值(約 3 mm)，而當離焦超過 $+20\text{ mm}$ 後，其熔融寬度將快速縮減，判斷該現象應為能量密度接近可熔融之邊界，若是再持續離焦將可預估不會再產生熔融區；反觀負離焦部份雖未發現此現象，但應為其能量密度效率高於正離焦，故在實驗值區間內 ($0\sim 20\text{ mm}$) 尚未發生。而對於熔融深度與離焦距離關係亦有類似之趨勢變化，熔融深度將與離焦距離成反比，即離焦越遠深度越淺。但根據實驗結果，當熔融深度小於 1 mm 時，其深度容易受其他外在因子影響(如罩吹氣流或功率波動等)，故無法觀察到一穩定之反比關係，但整體之趨勢仍符合理論結果。綜合此部分結果獲得以下結論：同樣離焦距離下，負離焦比正離焦可獲得較大之熔融區寬度，推測其能量密度效率較高，能量散失較少，故 LSM 重熔離焦參數建議以負離焦為主；離焦距離 -5 mm 以內為 keyhole mode，無法得到較大面積之表面熔融範圍故建議離焦距離應以 $-10\text{ mm}\sim-20\text{ mm}$ 區間為較佳考量。獲得離焦距離與去敏化範圍大略關係後，實驗改變雷射功率及掃描速度為控制參數，最終整理所有參數資料，計算各組據之雷射功率密度(Power density, W mm^{-2})及重熔反應時間(Interaction time, s)。而根據計算結果發現，離焦越遠除功率密度越小外，其不同功率(1000 W 、 1500 W)之功率密度亦愈相近(Fig. 8)，此現象亦可解釋離焦距離愈大，雷射功率對 LSM 之影響愈小。而有效時間與離焦距離之關係，根據結果得知，因離焦距離愈遠其光斑尺寸愈大，故有效影響時間愈長，且掃描速度越慢影響越劇烈。故相同功率及離焦條件下，掃描速度愈慢將獲得愈大之總保護區，若定義總保護區寬度減熔融區寬度為熱影響區寬度，則可發現走速愈慢其熱影響區愈大，此符合反應時間愈長之結果。最後綜合所

有結果，計算出各組參數下之能量密度，並將各參數組合(掃描速度：200~1200mm/min、離焦：0~-20mm)繪於圖表討論，如 Fig. 9 所示。實驗結果顯示，當能量密度小於 20 J/mm^2 時，將不會有熔融區產生(Fig. 9 虛線 B)，而當離焦距離小於-5 mm 時，因產生 keyhole 效應，故熔融寬度不佳(Fig. 9 虛線 A)。故最後實驗建議 LSM 之有效參數能量密度區間為 A-B 區段間之橢圓區域內。

3 重熔熱循環對去敏化之影響

針對前述實驗對於低掃描速度情況下將獲得相當大的去敏化總保護範圍，但針對降低速度亦會提高入熱量之觀點，為了解此是否會造成類似銲接衰化區之影響，故實驗利用線徑 0.05mm 之 K-Type 熱電偶並埋至距重熔表面 0.5mm 處，並以熔融中心為基準每 2mm 設一量測點，量測低掃描速度情況(200 mm/min)、功率 1500W 及離焦-20mm 情況下，LSM 熱循環歷程，以了解其峰值溫度、加熱及冷卻速率分布。根據溫度量測之結果並配合其腐蝕金相(Fig. 10)觀察發現，於低掃描速度下(200 mm/min)因其熔融深度大於 0.5mm，故可直接量測熔融區之溫度，但觀察實際量測值卻較理論值要來得低，這是由於使用 K-Type 之熱電偶，其最高可量測溫度約為 1370°C ，因此位在熔融區之 T_0 及 T_1 峰值溫度最高讀值只能測得 1372°C ，故此溫度數據將可列入有效參數討論範圍內。而根據峰值溫度與量測位置比較發現，敏化不銹鋼利用 LSM 進行去敏化之有效範圍，約為 T_0 至 T_2 區間，其溫度範圍約為 $1372^\circ\text{C} - 939^\circ\text{C}$ ，接近碳化物之固溶溫度 1000°C ，故證明 LSM 除了熔融區能有效使碳化物固溶外，部份熱影響區亦能達到固溶之效果。

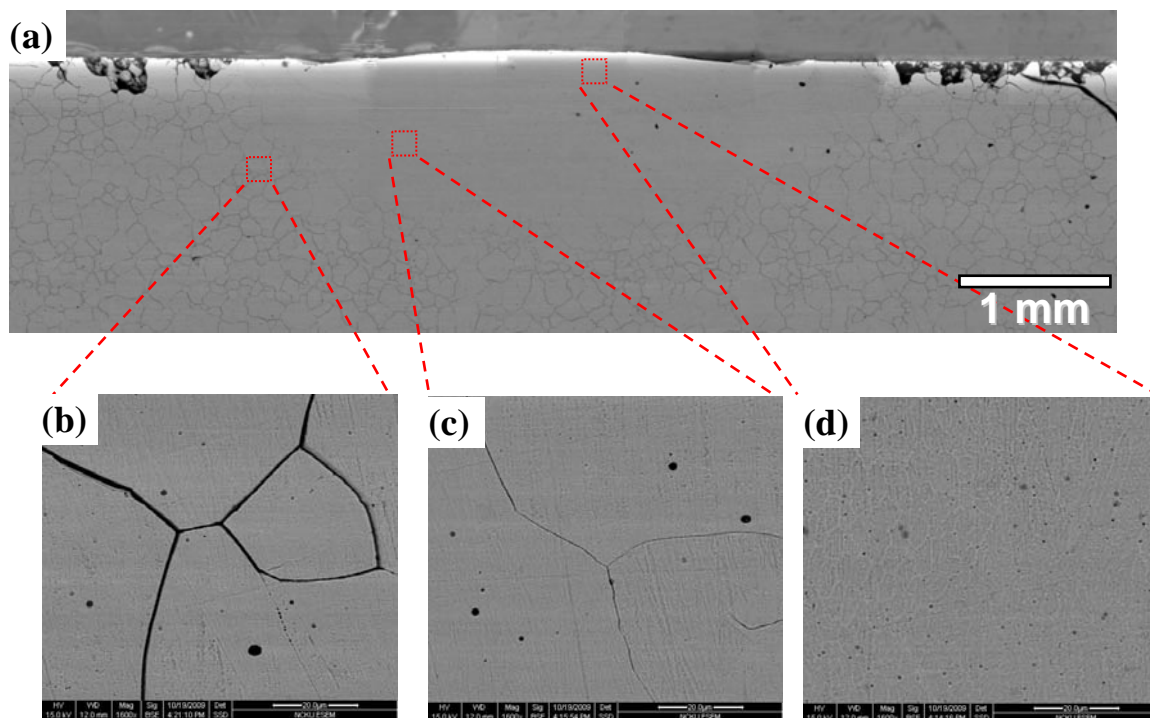


Fig. 6. (a)Cross-sectional, (b)LMZ, (c)HAZ, (d)BM of SEM micrographs showing the microstructure at various locations of LSM specimen after Huey test.

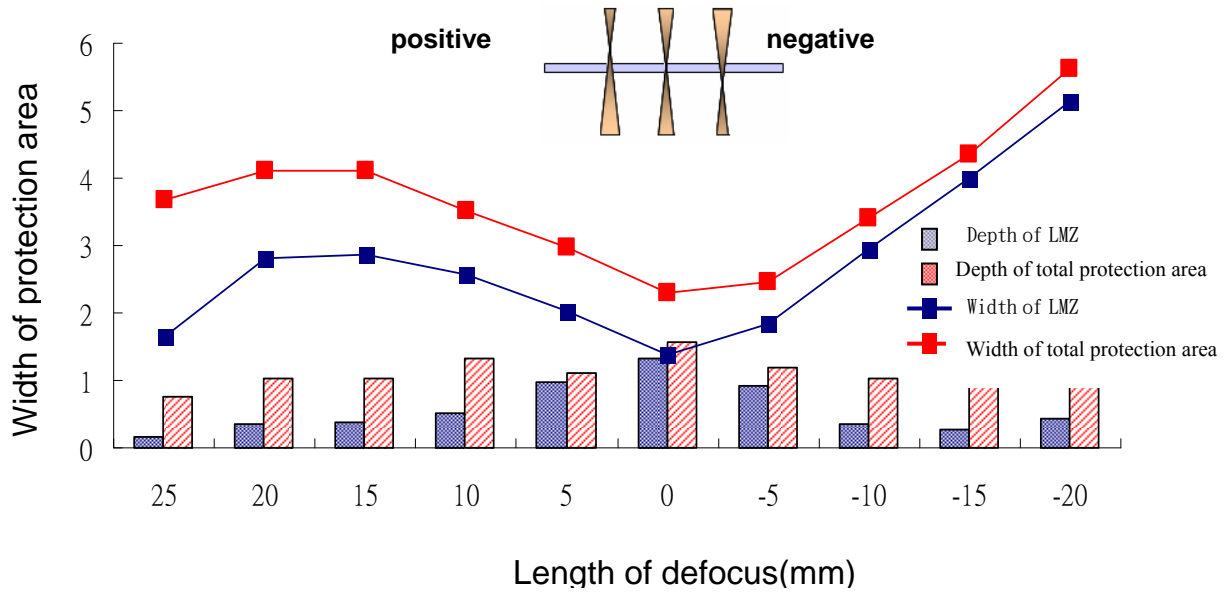


Fig. 7. Relationship between defocused length and remelted depth/width.

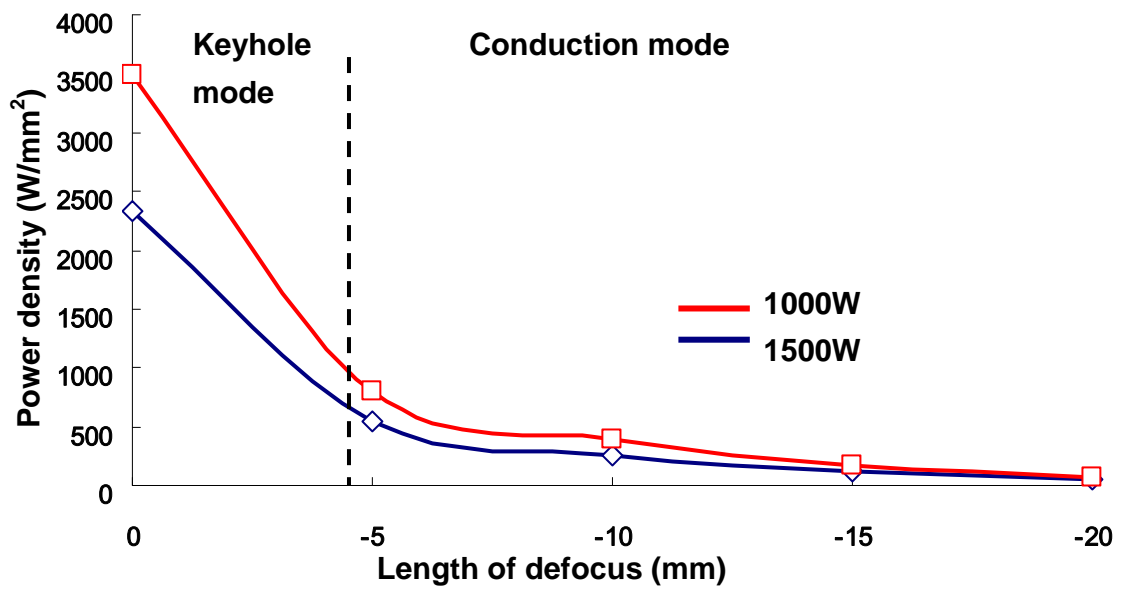


Fig. 8. Relationship between power density and defocused length.

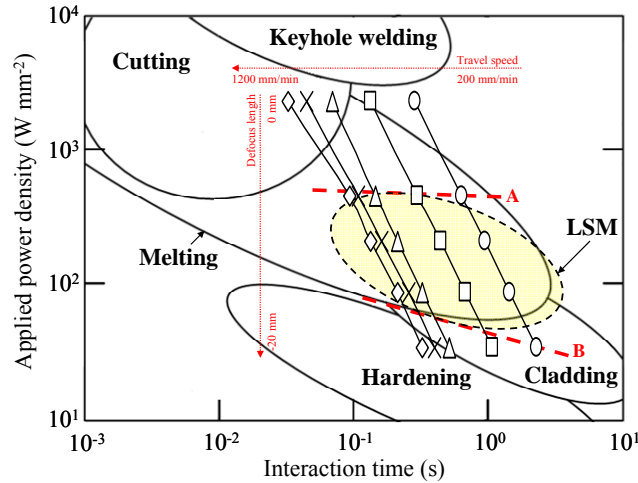


Fig.9 Relationship between power density and interaction time.

此外， T_3 點之峰值溫度為 675°C 、 T_4 點為 491°C ，即 T_2 至 T_4 恰落在敏化溫度之區間($480^{\circ}\text{C} \sim 760^{\circ}\text{C}$)，但根據研究⁽⁶⁾，關於銲接等急速加熱及冷卻所導致之敏化現象，其需考慮除了峰值溫度外，加熱及冷卻速率亦影響碳化物之析出，即加熱或冷卻時溫度與時間之變化，是否會與不銹鋼之連續冷卻敏化曲線產生相交。而根據計算結果，LSM 之加熱速率約為 $549.7^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ ，而冷卻速率距熔融區距離由近至遠在 $T_1 \sim T_4$ 點分別為 45.3 、 34.8 、 19.9 及 $4.9^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 。若將實驗結果與銲接製程做比較 (GTAW、LBW) 發現⁽⁶⁾，因高能量的關係，LSM 之加熱速率高於傳統銲接 GTAW，但因其離焦所造成能量密度下降，故加熱速率仍遠低於 LBW，但此三種製程之加熱速率於敏化溫度區間皆快於敏化所需時間，故加熱速率對於敏化現象之影響甚小。反觀冷卻速率之比較，已知 GTAW 在冷卻速率低於 $13.5^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 之區域將產生銲接衰化現象，且 LSM 於 T_3 至 T_4 區間冷卻速率恰好介於 $19.9 \sim 4.9^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ ，理當應出現類似衰化區之敏化現象。為驗證此說法，故利用一未敏化過之 304 不銹鋼，使用相同參數對其施以表面重熔，並經 Huey test 腐蝕試驗後，觀察其是否發現同於上述之結果。

實驗結果發現，在此低走速條件下對未敏化材料進行重熔處理後，利用二次電子影像觀察並未發生明顯沿晶腐蝕現象，但再利用背向電子影像觀察，卻發現確實有部份區域其晶界深度較深，預估其可能產生了極輕微之敏化，但其程度未至產生嚴重沿晶腐蝕。實際測量此段區域位置(Fig. 11)，約為離熔融中心 $5 \sim 6 \text{ mm}$ 之位置，

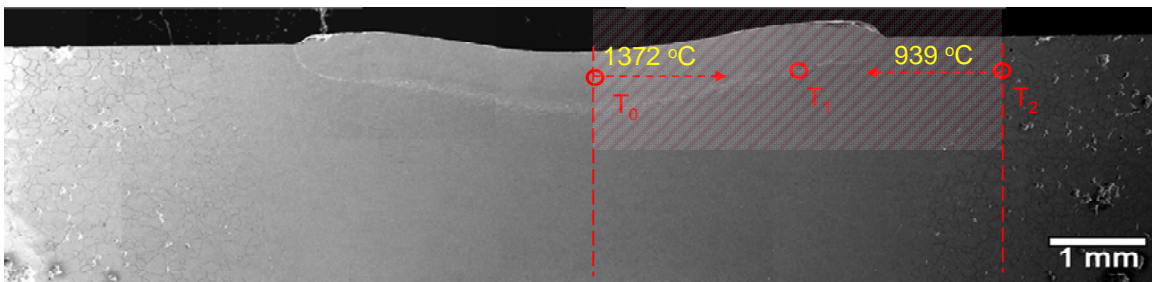


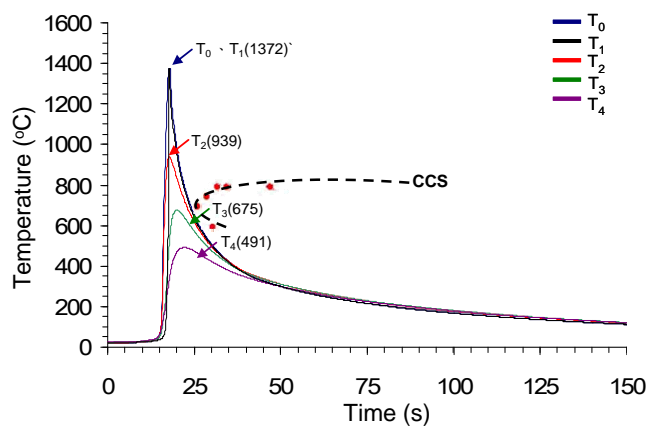
Fig. 10. The effective of temperature range on the desensitized zone.

此處之峰值溫度恰好落在敏化溫度區間內，且比對前述之冷卻速率大約為 30~20°C/sec，反觀 T₄ 區域雖其冷卻速率低至 4.9°C/sec，但其因峰值溫度恰為敏化溫度之下限，故對材料影響甚小，由金相上亦得此結果。最後將實驗之溫度循環曲線與不銹鋼連續冷卻敏化曲線(CCS)重疊比較，發現在該參數走速下，其溫度循環雖然相當接近敏化曲線但仍未與其相交，且此部分參數已是入熱量最大(高功率低走速) 之組合，證明所建議參數範圍情況下，LSM 於使用上將不會再次形成嚴重敏化以造成沿晶腐蝕現象。綜合此系列實驗結果，獲得以下結論：低走速可以獲得大範圍之熔融及熱影響保護區域，但於 HAZ 附近有衰化之疑慮，雖然此區域所生成之析出物目前判定對沿晶腐蝕影響不大，但考慮到材料實際使用之情況，且顧慮低溫敏化(LTS)的產生，未來在運用 LSM 做修補及改質的建議參數範圍，應盡量避免低走速之情況。

結論

本研究主要以雷射對 SS 304 敏化不銹鋼進行表面重熔，探討在不同參數下，其重熔之範圍、效果及微結構變化，並搭配熱循環溫度量測，對 LSM 各影響參數作完整的比較，最後由實驗結果分析歸納可得到以下結論：

1. 觀察 LSM 重熔後之組織，在熔融區與部分熱影響區皆無碳化物於晶界析出，並於腐蝕試驗中未產生沿晶腐蝕現象，證實碳化物於熔融區內的將會被分解，而熔融時所產生之熱傳導將會造成熔融區附近的晶粒產生再結晶，同時對析出物產生固溶效果。但對於此部份晶界仍發現極輕微之腐蝕，懷疑是否產生固溶不完全，雖不至造成嚴重 IGC 腐蝕，但對於實際使用環境下，未來是否造成低溫敏化(LTS)結果仍需防範。



LSM				
Peak Temp. (°C)	T ₀ 、T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
	1372	939	675	491
Heating Rate (°C/sec)	549.7			
Cooling Rate (°C/sec)	T ₀ 、T ₁	T ₂	T ₃	T ₄
	45.3	34.8	19.9	4.9

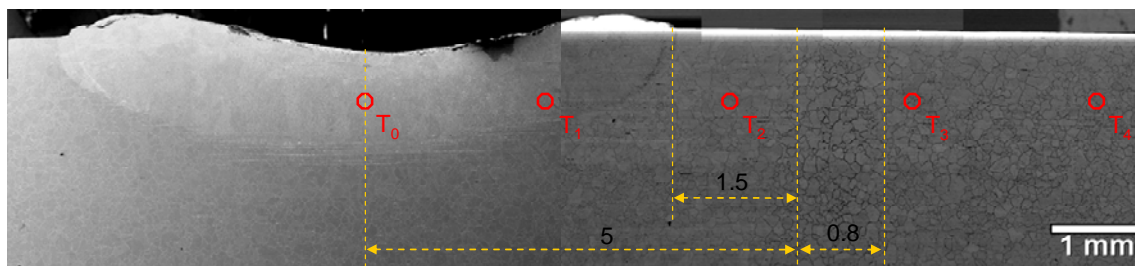


Fig. 11 LSM induced slight decay zone in specimen (BSE image).

2. 由參數變化討論去敏化範圍發現，在 1000~1500W 功率範圍內，離焦距離對於熔融區寬度影響最大；走速則影響入熱量，低走速將獲得較大面積的熱影響區，相對增加去敏化範圍。
3. 低走速(200 mm/min)雖可增加去敏化範圍，但根據溫度量測結果，於距熔融中心 5~6mm 處，測得峰值溫度落在敏化溫度區間，且冷卻速率約為 30~20 °C/sec，接近 304 不銹鋼之敏化曲線，故有再次產生細微敏化之可能出。
4. 根據實驗結果，LSM 實際運用於 304 不銹鋼衰化區修復時，建議應以高走速 (800~1000mm/min) 搭配離焦 (-10~-20mm) 方式，使其能量密度介於於 50~100J/mm²，將可獲得較佳的去敏化效果，並避免再敏化現象發生。

參考文獻

1. T. Ishihara, *Welding International*, (1989) pp.209-216.
2. M.G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd ed., McGraw-Hill, New York, (1986).
3. G. Bao, S. Iguro, M. Inkyo, K. Shinozaki, Y. Mahara, and H. Watanabe, *Welding in the World*, 49 (2005) pp.37-44.
4. J.H. Suh, J.K. Shin, S.J.L. Kang, Y.S. Lim, I.H. Kuk, and J.S. Kim, *Materials Science and Engineering A*, 254 (1998) pp.67-75.
5. O. V. Akgun and O. T. Inal, *Journal of Materials Science*, 27 (1992) pp.2147-2153.
6. H. T. Lee and J. L. Wu, *Corrosion Science*, 51 (2009) pp.439-445.