レーザ表面溶融処理によるステンレス鋼溶接金属の鋭敏化改善*

—オーステナイト系ステンレス鋼溶接部の低温鋭敏化とレーザ表面溶融処理によるその改善 (第3報)—

西本 和俊**, 森 裕章***, 山村 達也****

Improvement of Sensitization in Weld Metals of Austenitic Stainless Steels by Laser Surface Melting Treatment

—Study on Low Temperature Sensitization in Weldments of Austenitic Stainless Steels
and Its Improvement by Laser Surface Melting Treatment (Report 3)—

by Kazutoshi NISHIMOTO**, Hiroaki MORI***, Tatsuya YAMAMURA****

Laser surface melting treatment was applied to the sensitized Type 308 stainless steel weld metal in order to improve its intergranular corrosion resistance in the sensitized Type 308 stainless steel weld metal. The treatment was performed by a CO₂ laser generator with the maximum power of 2.5 kW. Argon was used for the shielding gas in the laser treatment. The degree of sensitization was examined by the EPR method. Prior to the laser treatment, the specimens were sensitized at 773 K for 30 ks in order to imitate the condition to cause low temperature sensitization in stainless steel weld metals. Experimental results indicated that the sensitized weld metal restored a complete corrosion resistance to intergranular corrosion by the laser treatment at the higher laser traveling velocity, whereas the improving effect was insufficient at the lower laser traveling velocity. Owing to the microstructural analysis by a SEM, serious corroded regions were found at the heat affected region of following pass in the laser treatment with lower laser traveling velocity. The microstructural analysis by a TEM revealed that chromium carbide which caused the deterioration of corrosion resistance precipitated at δ/γ boundary in laser treated weld metal. These results indicated that chromium carbides precipitated in the HAZ of following laser treating pass with the low cooling rate, and resensitization occurred by the precipitation of chromium carbides during the laser treatment. Consequently, when laser treated region was heat-treated again after laser treatment, re-sensitization took place relatively early. These results suggest that, in the case of δ -ferrite existing in the laser treated region, the precipitation of chromium carbides during the thermal cycle of low cooling rate and the heat-treatment after the laser treatment was promoted by δ -ferrite.

Key Words: Laser surface melting treatment, CO₂ laser, EPR method, Type 308 stainless steel, Weld metal, Chromium carbide, δ -ferrite, Re-sensitization

1. 緒 言

オーステナイト系ステンレス鋼の溶接 HAZ 部における低温鋭敏化の発生に起因した耐食性の劣化が、溶接継手部における粒界腐食および粒界応力腐食割れの要因となることは多くの研究者からも指摘されている¹⁻⁹⁾。一方、著者はこれまでの報告において、溶接金属中には δ フェライトを有することから γ 単相の場合に比べて δ/γ 粒界に Cr 炭化物が比較的容易に析出し、これに起因して溶接金属では HAZ に比べてより早期に低温鋭敏化が生じる可能性を指摘している¹⁰⁻¹²⁾。鋭敏化により劣化した耐食性を改善する手段としては Fig. 1 の模式図に示すように、1323~1373 K に加熱後急冷する溶体化処理が有効であるが、熱変形あるいは酸化の問題が生じることから、実際の構造物に適用できる場合は限られる。一方、エネルギー密度が高く急熱・急冷が可能なレーザビームを用いて鋭敏化した材料に対する表面の局部溶体化処理を行うことにより耐粒界腐食性を大幅に改善できることが報告されている¹³⁻¹⁵⁾。例えば、中尾ら¹⁵⁾ は鋭敏化した溶接 HAZ 部に対してレーザを照射することにより、0.2~0.4 mm の深さまでが脱鋭敏化できる

Fig.1 Schematic illustration of solution treatment for desensitization

ことを報告している。しかしながら、レーザを用いて溶体化処理を行う場合、レーザ照射部表面からある程度の深さまでを溶体化温度以上に加熱し、かつ表面温度を融点以下としなければならず、レーザ照射条件を設定する際の制約が厳しい。中尾ら¹⁵⁾ は、ビーム径を 7 mm とした場合、レーザ出力が 1 kW ではレーザ走行速度が 0.01~0.03 m/s の範囲で、1.5 kW では 0.02~0.05 m/s の範囲でのみ脱鋭敏化が可能であると報告しており、表面を溶融せずに有効な溶体化処理を行うことが可能な条件は狭い範囲に限定されるといえる。一方、レーザを用いた場合、Fig. 2 に示すように試料表面を融点以上にまで加熱し溶融させた後急冷凝固させる表面溶融処理も可能であり、この処理によってよ

*原稿受付 平成 8 年 7 月 23 日 平成 6 年度秋季全国大会で発表

**正 員 大阪大学工学部 Member, Faculty of Engineering, Osaka University

***学 生 員 大阪大学大学院 Student member, Graduate School of Osaka University

****正 員 三菱重工業(株) Member, Mitsubishi Heavy Industries Ltd.

Fig. 2 Schematic illustration of laser surface melting treatment for improvement of sensitization

り幅広い条件範囲で鋭敏化の改善が達成されることが考えられる。そこで、本研究ではCO₂ レーザを用いて表面溶融処理を鋭敏化された溶接金属に適用した場合の耐粒界腐食性改善効果について検討を行った。

2. 供試材料および実験方法

本研究では、これまでの研究においても使用してきた Table 1 に示す炭素濃度の異なる 3 種類の SUS308 鋼を供試材料として用いた。5'×60'×100' mm のサイズの試験片に対して Table 2 に示す条件で TIG 溶接法を用いてメルトランによるシングルビードを置き溶接金属を作製した。レーザ表面溶融処理前の鋭敏化熱処理としては 573 K で 40 年間保持した場合の鋭敏化状態を再現するため、これに相当する 773 K で 30 ks の条件の鋭敏化熱処理を施した¹⁶⁾。レーザ表面溶融処理は、定格出力 2.5 kW の CO₂ レーザ加工装置を使用しシールドガスにアルゴンを用いて、Table 3 に示す条件で行った。レーザ処理に際して Fig. 3 に示すように試験片の垂直上方よりレーザを照射し、GTA 溶接方向に対して垂直方向に試験片を移動させ、レーザのビードの 1/3 ずつが重なるようにマルチパスの表面溶融処理を行った。レーザ処理後の組織観察は試料表面をバフ仕上げまで行った後、10% 硝酸水溶液および 10% 塩酸アルコールを用いて電解腐食を行い SEM を用いて観察した。レーザ処理部に対するさらに詳細な組織観察には、予め表面からの溶込み深さを確認したうえでレーザ処理部のみを切り出した後 100 μm 以下にまで研磨し、その後電子顕微鏡試料作成装置テヌポールを用いて観察用試料を作製し TEM を用いて観察を行った。耐粒界腐食性は、JIS G 0580 に準じて EPR 試験を行い再活性化率で評価した。再活性化率の測定条件を Table 4 に示す。

3. 実験結果および考察

3.1 レーザ表面溶融処理に関する予備的検討

レーザ照射に際し、レーザ出力を 2.5 kW に固定し、焦点より下方に試料を設置し焦点からの距離（以後、ディフォーカス距離と記す）およびレーザ走行速度を変化させた。この場合の表面の溶融状況を調査した結果を Fig. 4 に示す。この図より、ディフォーカス距離の増加に伴いレーザ処理部を溶融することが可能なレーザ走行速度の限界値が小さくなることがわかる。例えば、ディフォーカス距離が

Table 1 Chemical composition of material used (mass%)

Alloy	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	Mo	Cu
308B	.054	.53	1.71	.019	.002	9.45	19.85	.0212	.01	<.01

Table 2 Welding condition

Current (A)	300
Voltage (V)	15
Welding speed (m/s)	1.67×10^{-3}
Flow gas rate (m ³ /s)	1.7×10^{-4}

Table 3 Condition for laser surface melting treatment

Laser power (kW)	2.5
Focal length of optical lens (mm)	127.0
Distance between focal point and specimens (mm)	5.0, 7.5, 10.0, 15.0
Beam traveling velocity (m/s)	0.0017, 0.0083, 0.0167, 0.0833, 0.1667
Mode	Multi mode
Assist gas	Ar

Fig. 3 Schematic illustration of laser irradiation

Table 4 Condition for EPR method

Solution	0.5mol/l H ₂ SO ₄ - 0.01mol/l KSCN
Temperature (K)	303±0.5
Voltage sweep rate (mV/s)	1.67

5.0 mm の条件ではレーザ走行速度が 0.167 m/s においても処理部が溶融しているのに対して、ディフォーカス距離が 10.0 mm となるとレーザ走行速度 0.083 m/s でもレーザ処理部は溶融しない。ディフォーカス距離を 7.5 mm に固定した場合の溶け込み深さおよび溶融幅の変化を Fig. 5 に示す。この図より、レーザ走行速度が 0.00167 m/s の条件において溶け込み深さおよび溶融幅は、それぞれ約 2 mm および 0.5 mm であり、両者ともにレーザ走行速度の増加に伴って減少する傾向を示すことがわかる。以上の予備検討の結果に基づき、表面溶融処理としての実用性および急

Fig. 4 Condition for melting in laser treatment

Fig. 5 Relationship between width and depth of laser-melted zone and laser traveling velocity
Distance between focal point and specimen: 7.5 mm

冷効果が期待できる溶け込み形状を勘案し、本研究では1~3 mmの溶融幅および0.2~0.4 mmの溶込み深さが得られる条件をレーザー照射条件として設定した。すなわち、以下では主としてディフォーカス距離は5.0および7.5 mmとし、レーザー走行速度は0.00167, 0.00833および0.0167 m/sのレーザー処理条件について検討を行った。

3.2 レーザ照射部の金属組織学的検討

レーザー表面溶融処理部の断面組織を走査型電子顕微鏡(以後SEMと記す)を用いて観察した。その結果をFig. 6に示す。レーザー走行速度を0.00167, 0.00833および0.0167 m/sと変化させたいずれの条件においてもバミキュラー状の δ フェライトが凝固セルのコア部に存在するのが認められる。このことより、レーザー処理部は δ フェライトを初晶として晶出した後、 $\delta+\gamma$ 二相凝固した組織(以後FAモードと記す)となっていることがわかる。また、レーザー走行速度の増加にともない生成量が減少する傾向がみられる。そこで、各条件でレーザー表面溶融処理を行ったレーザー処理部内における δ フェライト量をフェライトスコープを用いて定量的に評価した。その結果をFig. 7に示す。ディフォーカス距離による差異はほとんど認められず、レーザー走行速度が0.00167 m/sのとき約4%の δ フェライトが

Fig. 6 Effect of laser traveling velocity on microstructure under the condition of the distance between focal point and specimen being constant
Distance between focal point and specimen: 7.5 mm Fig. 7 Relationship between δ -ferrite content and laser traveling velocity

レーザー処理部内に存在している。また、いずれのディフォーカス距離条件においてもレーザー走行速度の増加にともなって δ フェライトの生成量は減少していることが確認された。一方、本研究において設定したレーザー照射条件で表面溶融処理されたレーザー処理部の凝固モードを調査しまとめた結果をFig. 8に示す。本実験範囲内の全てのレーザー照射条件においてレーザー処理部ではFAモードのみが観察された。オーステナイト系ステンレス鋼におけるレーザー表面溶融処理部の凝固組織に関しては、冷却速度の増加に伴い δ 初晶凝固から γ 初晶凝固へと変化することが知られて

Fig. 8 Effect of laser surface melting treatment condition on solidification mode

(a) Distance between focal point and specimen : 5.0mm

(b) Distance between focal point and specimen : 7.5mm

Fig. 9 Comparison of reactivation ratio measured by EPR method in laser-treated and not-treated weld metals

いるが、本研究において設定したレーザ照射条件範囲内では、レーザ走行速度の増加に伴いレーザ処理部中に含まれる δ フェライト量は減少するものの、凝固モードが γ 初晶凝固あるいは γ 单相組織(Aモード)には変化せず、レーザ処理部中の δ フェライトの生成を完全に阻止するまでには至らなかった。

3.3 EPR試験による耐粒界腐食特性の評価

鋭敏化熱処理された溶接金属にレーザ表面溶融処理を施した場合の鋭敏化改善効果についてEPR試験を用いて再活性化率を測定し調査した結果をFig. 9に示す。レーザ表面溶融処理を施さなかったものに比べてレーザ表面溶融処理材は全ての条件において再活性化率が低減されている。このことから、レーザを用いて試料表面を溶融させた場合、その後急冷凝固されることにより耐粒界腐食特性を大幅に回復させることができることがわかる。しかしながら、レーザ走行速度が0.00167 m/sの条件では他の条件のものに

Fig. 10 SEM microstructure of cross section of laser treated region

比べて鋭敏化の改善の程度が比較的小さい。この現象の原因としては、レーザ走行速度が非常に低いために十分に急峻な冷却速度が得られず、レーザ処理時における溶融後の冷却過程もしくは後続パスの熱履歴をうけたことによりレーザ処理部内において再び鋭敏化が生じた可能性が考えられた。そこで、この原因を解明すべく、まずレーザのビードが重なった部分の断面をSEMを用いて組織観察を行った。その結果、Fig. 10に示すようにビードの重なり合った部分近傍におけるレーザ表面溶融処理時の後続パスの熱影響を受けたと考えられる部分において δ/γ 粒界が厳しい腐食を受けているのが観察された。さらに、この部分に関して詳細に調査すべくTEMを用いた組織観察を行った。その結果をFig. 11およびFig. 12に示す。Fig. 11に示したレーザ走行速度が0.0167 m/sの条件でレーザ処理した試料においては、 δ/γ 粒界に析出物は認められない。これに対して、Fig. 12に示すレーザ走行速度が0.00167 m/sの条件では、 δ/γ 粒界において多数の微細な析出物が粒界上に連続的に析出しているのが認められる。これらの析出物は同定結果より $M_{23}C_6$ であることが確認された。したがって、レーザ表面溶融処理においてレーザ走行速度の低い条件ではCr炭化物の析出を助長する δ フェライトの存在と冷却速度の低い後続パスの熱サイクルをうけることにより δ/γ 粒界においてCr炭化物の再析出が生じることが明らかとなった。このCr炭化物の再析出が低レーザ走行速度

Fig. 11 TEM microstructure of laser treated region
Laser traveling velocity: 0.0167 m/s
(a) Bright image
(b) Bright image
(c) Diffraction pattern
(d) Key diagram

Fig. 12 TEM microstructure of laser treated region
Laser traveling velocity: 0.00167 m/s
(a) Bright image
(b) Bright image
(c) Diffraction pattern
(d) Key diagram

条件において鋭敏化改善効果が十分でなかった原因と考えられる。

3.4 レーザ表面溶融処理部の再鋭敏化挙動

実際の構造物においては、鋭敏化したオーステナイト系ステンレス鋼の溶接継手部はレーザ表面溶融処理により耐食性が改善された場合も、その後は再び元の使用環境下にもどされることが予想される。すなわち、この場合レーザ処理部が再び鋭敏化温度域にさらされることになる。前述の実験結果より、レーザ処理部では鋭敏化が改善されるこ

Fig. 13 Relationship between reactivation ratio of laser-treated and not-treated weld metal and time

とがわかった。しかしながら、再度鋭敏化域の熱処理が加えられた場合、一度固溶されたCr炭化物が粒界上に再析出し、それにともない再鋭敏化が生じることが懸念される。そこで、本研究においてもレーザ処理材に773 Kで熱処理を加えた場合の再鋭敏化挙動をEPR試験により調査した。その結果をFig. 13に示す。この図より、レーザ処理材の再活性化率は溶接金属の溶接したままの試料を同一の条件で鋭敏化した場合と比較すると低い値となっているものの、比較的短時間で再び鋭敏化が生じていることがわかる。また、レーザ走行速度が0.00167 m/sの条件でレーザ処理された試料の方が0.0167 m/sの条件のものに比べてより短時間側で再鋭敏化が生じていることがわかる。これらの結果に示されるように、レーザを用いて表面溶融処理を施したとしても、レーザ処理部に δ フェライトが存在した場合には、冷却速度の低いレーザ処理の熱サイクル過程においてCr炭化物の再析出が生じ、再鋭敏化が引き起こされるだけでなく、再度鋭敏化温度域の熱処理が加えられた場合、再鋭敏化が助長されるといえる。したがって、レーザ処理によって有効な耐食性の改善を行うためには、鋭敏化を加速する δ フェライトの生成を抑制するか、もしくはその量を減少させることが今後の課題であるといえる。

4. 結 論

本研究では、鋭敏化されたオーステナイト系ステンレス鋼の溶接金属の耐粒界腐食特性を回復させる手段としてレーザを用いた表面溶融処理について検討した。以下に得られた結果を要約する。

1) 鋭敏化された溶接金属の表面をレーザを用いて溶融処理することにより、未処理材に比べて鋭敏化が大幅に改善され、耐粒界腐食性が母材レベルにまで回復することが明らかとなった。

2) レーザ走行速度が0.00167 m/sの条件において0.00833 m/s以上の条件と比較して鋭敏化改善効果がやや不十分であった。この現象は、Cr炭化物の析出を加速する δ フェライトがレーザ処理部内に存在することに加えて、

冷却速度が十分急峻でないレーザー熱サイクルを受けることにより、 δ/γ 粒界に Cr 炭化物が再析出し、これに伴い再鋭敏化が生じたことに起因したものであることがわかった。

3) レーザ処理材に熱処理を加えた場合の鋭敏化挙動を EPR 試験を用いて調査した結果、再活性化率は同一条件での溶接金属のものと比較すると低減されているものの、 δ フェライトの存在により比較的短時間で Cr 炭化物の再析出が生じ、これに伴う再鋭敏化が生じることが明らかとなった。

参 考 文 献

- 1) M.J. Povich, "Low Temperature Sensitization of Type 304 Stainless Steel", Corrosion-NACE, 34-2 (1987), 60-65.
- 2) M.J. Povich, "Low Temperature Sensitization of Welded Type 304 Stainless Steel", Corrosion-NACE, 34-8 (1987), 269-275.
- 3) 明石正恒, 服部和治, "ステンレス鋼の鋭敏化と BWR 模擬環境中における粒界応力腐食割れ感受性との関係", 防食技術, 30 (1981), 559-564.
- 4) 明石正恒, 吉田和夫, 田中伸治, 川本輝明, "沸騰水型原子炉模擬環境中における304ステンレス鋼管溶接継手の粒界応力腐食割れ挙動に及ぼす溶接入熱および管肉厚の影響", 防食技術, 31 (1982), 467-472.
- 5) 国谷治郎, 服部成雄, 正岡功, 佐々木良一, 伊藤久雄, "高温水中における各種オーステナイトステンレス鋼管溶接継手の応力腐食割れ感受性", 防食技術, 31 (1982), 261-267.
- 6) 柘植宏之, 長野博夫, "ステンレス鋼の低温鋭敏化挙動"鉄と鋼, 70-5 (1984), S573.
- 7) 明石正恒, "ステンレス鋼の「低温鋭敏化」", 防食技術, 34(1985), 528-529.
- 8) 中原正大, 高橋克, "ステンレス鋼の外面応力腐食割れ事例", 防食技術, 35 (1986), 467-470.
- 9) 向井喜彦, 村田雅人, 坂井毅志, "各種溶接継手における LTS 感受性とその評価", 溶接学会論文集, 8-2 (1990), 211-217.
- 10) 中尾嘉邦, 西本和俊, 石崎光範, "オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の鋭敏化挙動に及ぼす δ フェライト量の影響", 溶接学会論文集, 9-3 (1991), 415-422.
- 11) 中尾嘉邦, 西本和俊, 森裕章, "オーステナイトステンレス鋼溶接金属の低温鋭敏化", 第136回溶接冶金研究委員会資料(1994).
- 12) 森裕章, 西本和俊, 中尾嘉邦, "オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属の低温鋭敏化—オーステナイト系ステンレス鋼溶接部の低温鋭敏化とレーザー表面溶融処理によるその改善(第1報)—", 溶接学会論文集, 14-2 (1996), 352-358.
- 13) 高祖正志, "レーザーによるステンレス鋼の表面改質", 配管技術, 8 (1990), 78-81.
- 14) 益本功, 篠田剛, 平手利昌, "304オーステナイトステンレス鋼溶接部のレーザー処理によるウェルドディケイの回復について" 溶接学会論文集, 7-2 (1989), 239-244.
- 15) 中尾嘉邦, 西本和俊, "レーザーによるステンレス鋼の表面脱鋭敏化処理", 溶接学会論文集, 5-4 (1987), 445-451.
- 16) 西本和俊, 森裕章, 中尾嘉邦, "ステンレス鋼溶接金属の低温鋭敏化に関する加速熱処理条件の検討—オーステナイト系ステンレス鋼溶接部の低温鋭敏化とレーザー表面溶融処理によるその改善(第2報)—", 溶接学会論文集, 14-4 (1996), 703-708.