

## **Effects of Nitrogen on Pitting Corrosion of AISI 304 and AISI 316L Austenitic Stainless Steel Weld Metals in NACE and 3.5 Wt% NaCl Solution**

**Kanokwan SAENGIETIYUT<sup>1</sup>, Gobboon LOTHONGKUM<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>**Metallurgy and Materials Science Research Institute, Chulalongkorn University**

<sup>2</sup>**Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering,**

**Chulalongkorn University**

### **Abstract**

Increasing nitrogen contents in argon shielding gas for TIG pulse welding of the AISI 304 and AISI 316L austenitic stainless steel results in increasing nitrogen contents of weld metals. By increasing nitrogen contents of austenitic stainless steel weld metal the polarization curves measured in the standard NACE and 3.5 Wt% NaCl solutions are shifted to positive potentials, pitting potentials increase but passive current densities decrease. The NACE solution has more effects on pitting potentials and passive current density than 3.5 Wt% NaCl solution because the NACE solution has lower pH and higher NaCl contents than 3.5 Wt% NaCl solution. Pitting corrosion of the AISI 304 and AISI 316L austenitic stainless steel weld metals initiated at the austenite and delta ferrite interfaces and propagated to austenite phases.

## **ผลของไนโตรเจนต่อการผุกร่อนแบบรูพรุนของรอยเชื่อมเหล็กกล้าไร้สนิม อสเทนนิติกเกรด AISI 304 และ AISI 316L ในสารละลายมาตรฐาน NACE และสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5%โดยน้ำหนัก**

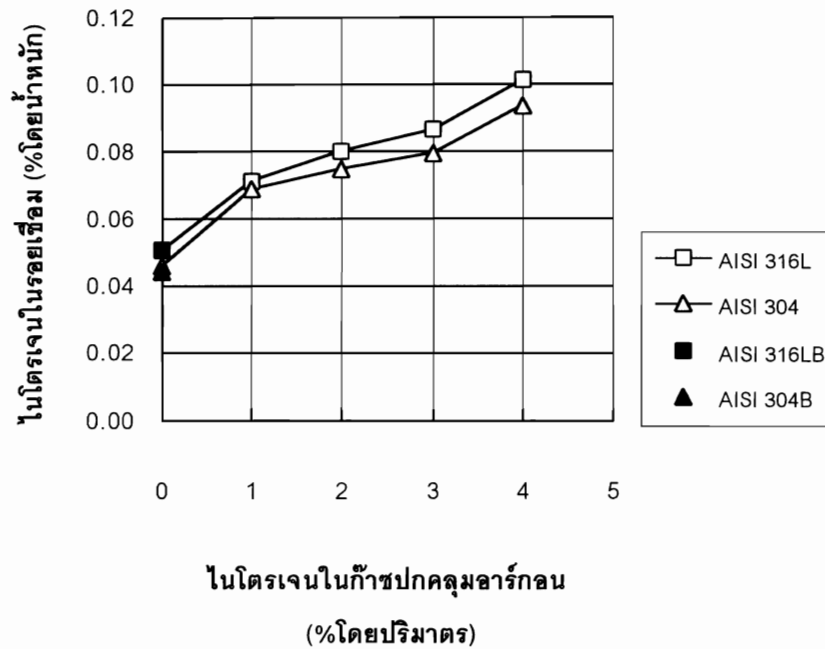
**กนกวรรณ แสงเกียรติยุทธ<sup>1</sup>, กอบบุญ หล่อทองคำ<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>**สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย**

<sup>2</sup>**ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย**

### **บทคัดย่อ**

การเพิ่มปริมาณส่วนผสมของก๊าซไนโตรเจนในก๊าซปกคลุมอาร์กอนในการเชื่อมเหล็กกล้าไร้สนิมอสเทนนิติกเกรด AISI 304 และ AISI 316L ทำให้ปริมาณการละลายของไนโตรเจนในรอยเชื่อมเพิ่มขึ้น ปริมาณไนโตรเจนในรอยเชื่อมเพิ่มขึ้น ทำให้เส้นโพลาไรเซชันของรอยเชื่อมที่วัดในสารละลายมาตรฐาน NACE และสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5%โดยน้ำหนัก



**รูปที่ 1** ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณก๊าซไนโตรเจนในก๊าซปฏิกิริยา (%โดยปริมาตร) กับปริมาณไนโตรเจนในรอยเชื่อม (% โดยน้ำหนัก) ของเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 304 และ AISI 316L ที่ทำการเชื่อมด้วยวิธีทิกพัลส์ (■, ▲ เนื้อโลหะเดิม)

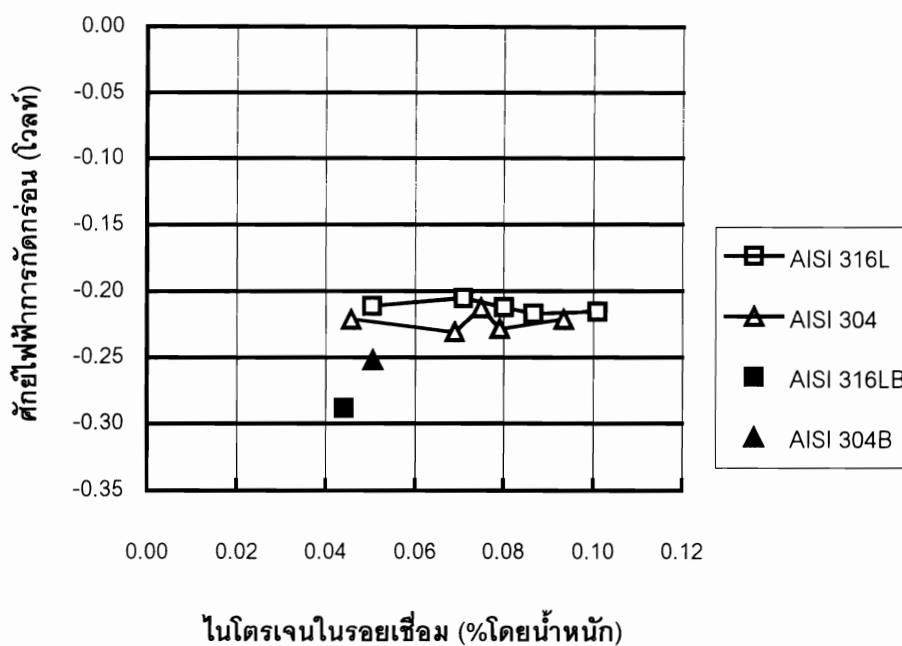
**สารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5%โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 26°C**

เมื่อปริมาณไนโตรเจนในรอยเชื่อมเพิ่มขึ้น ทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนของเนื้อโลหะเดิมมีค่าต่ำกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนของรอยเชื่อมเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 304 และ AISI 316L ดังแสดงในรูปที่ 2 แต่ทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดรูพรุนเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 3 และทำให้ค่าความหนาแน่นของกระแสในช่วงพาสซีฟมีค่าลดลงดังแสดงในรูปที่ 4 ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่า

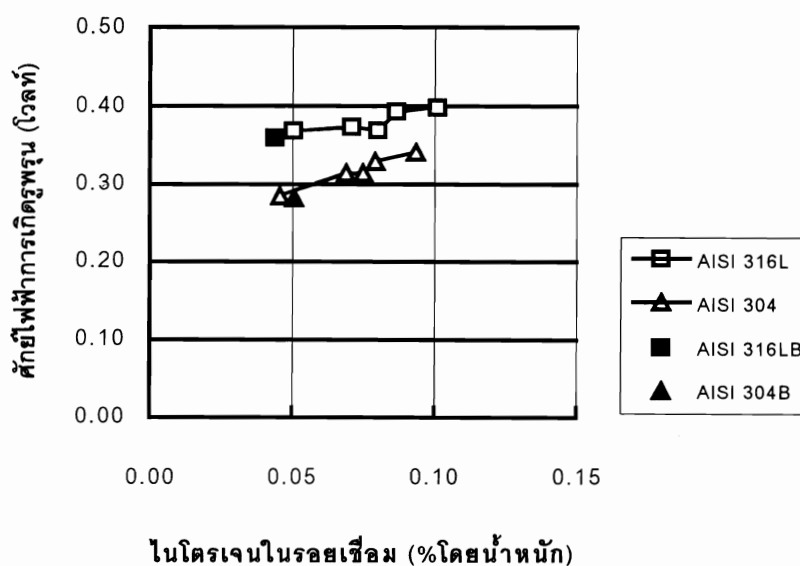
ฟิล์มมีเสถียรภาพมากขึ้นเพราะความหนาแน่นของกระแสในช่วงพาสซีฟลดลง ทั้งนี้อาจเป็นผลของไนโตรเจนที่ผสมในรอยเชื่อม แต่ยังไม่มีความชัดเจนที่อธิบายได้อย่างชัดเจน (Ujiro and Satoh, 1998)

หลังจากการทดลองวัดเส้นโพลาไรเซชัน พบว่าสารละลายมีความเป็นด่างมากขึ้น กล่าวคือ ค่าความเป็นกรดค่าเพิ่มขึ้นจาก 6.55 เป็น 7.30 อีออนที่พบในสารละลายเป็นอีออนของนิกเกิล โครเมียมและเหล็ก

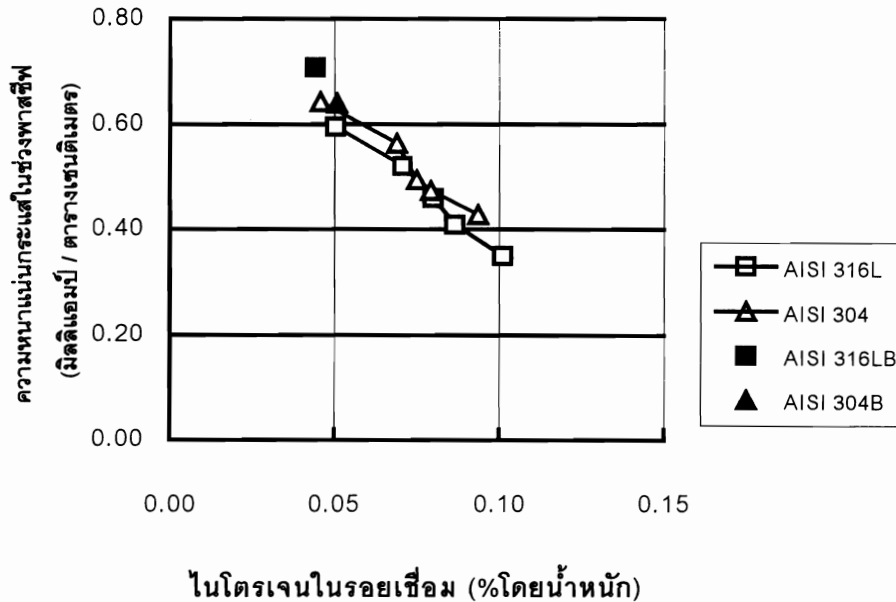
*Effects of Nitrogen on Pitting Corrosion of Austenitic Stainless Steel Weld Metals.*



รูปที่ 2 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณไนโตรเจนในรอยเชื่อม (%โดยน้ำหนัก) กับค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนของรอยเชื่อม เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 304 และ AISI 316L ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5%โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 26°C ความเป็นกรดต่าง 6.55 (■, ▲ เนื้อโลหะเดิม)



รูปที่ 3 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณไนโตรเจนในรอยเชื่อม (%โดยน้ำหนัก) กับค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดรูพรุนของ รอยเชื่อมเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 304 และ AISI 316L ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5%โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 26°C ความเป็นกรดต่าง 6.55 (■, ▲ เนื้อโลหะเดิม)



**รูปที่ 4** ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณไนโตรเจนในรอยเชื่อม (%โดยน้ำหนัก) กับค่าความหนาแน่นของกระแสในช่วงพาสซีฟของรอยเชื่อมเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 304 และ AISI 316L ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 26°C ความเป็นกรดต่าง 6.55 (■, ▲ เนื้อโลหะเดิม)

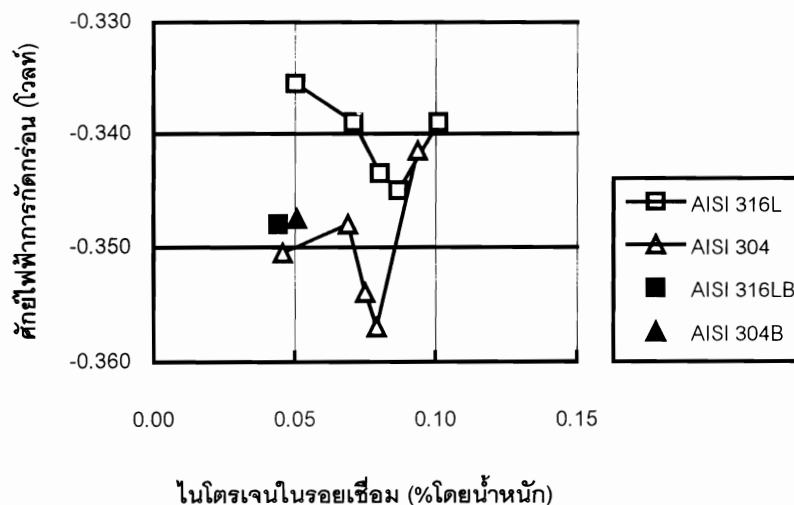
#### สารละลายมาตรฐาน NACE ที่อุณหภูมิ 26°C

เมื่อปริมาณไนโตรเจนในรอยเชื่อมเพิ่มขึ้น ทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนมีแนวโน้มที่อาจกล่าวได้ว่าลดลง ดังแสดงในรูปที่ 5 แต่ทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดรูพรุนเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 6 และยังทำให้ค่าความหนาแน่นกระแสของช่วงพาสซีฟลดลงดังแสดงในรูปที่ 7 ซึ่งผลการทดลองในที่นี้ให้ลักษณะแนวโน้มอิทธิพลของไนโตรเจนทำนองเดียวกับผลการทดลองในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5% โดยน้ำหนัก แต่เนื่องจากสารละลายมาตรฐาน NACE มีส่วนผสมของกรดและเกลือโซเดียมคลอไรด์มากกว่า ทำให้เกิดการกัดกร่อนของรอยเชื่อมที่รุนแรงกว่า รูปที่ 8 แสดงค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดรูพรุนของรอยเชื่อมเหล็กกล้า-

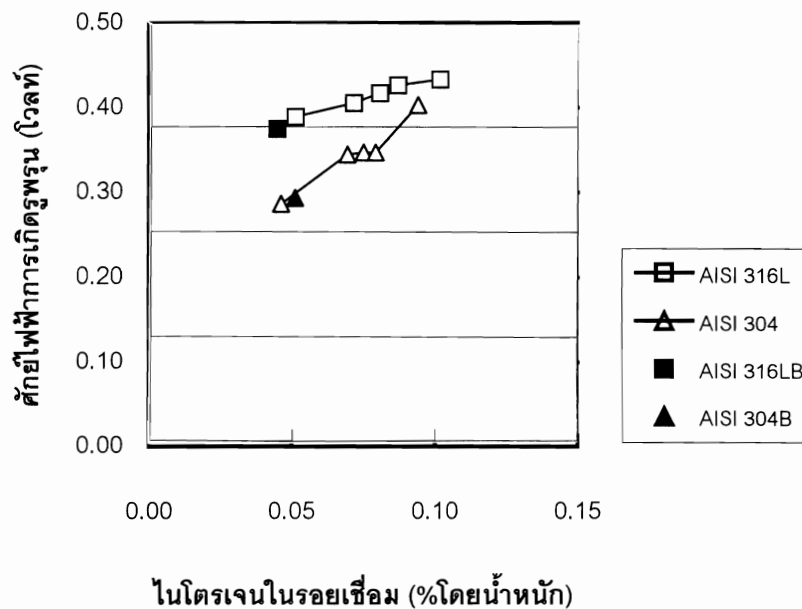
ไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 304 และ AISI 316L ในสารละลายมาตรฐาน NACE มีค่าต่ำกว่าค่าศักย์ไฟฟ้าในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5% โดยน้ำหนัก อย่างไรก็ตามผลที่ได้แสดงว่าไนโตรเจนมีผลในทางบวกต่อการกัดกร่อนของรอยเชื่อมเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 304 และ AISI 316L

ค่าความเป็นกรดต่างของสารละลายภายหลังการวัดเส้นโพลาริเซชัน พบว่าสารละลายมีความเป็นกรดมากขึ้น กล่าวคือ ค่าความเป็นกรดต่างลดลงจาก 3.06 เป็น 2.99 อีออนในสารละลายยังคงเป็นอีออนของนิกเกิลโครเมียมและเหล็ก

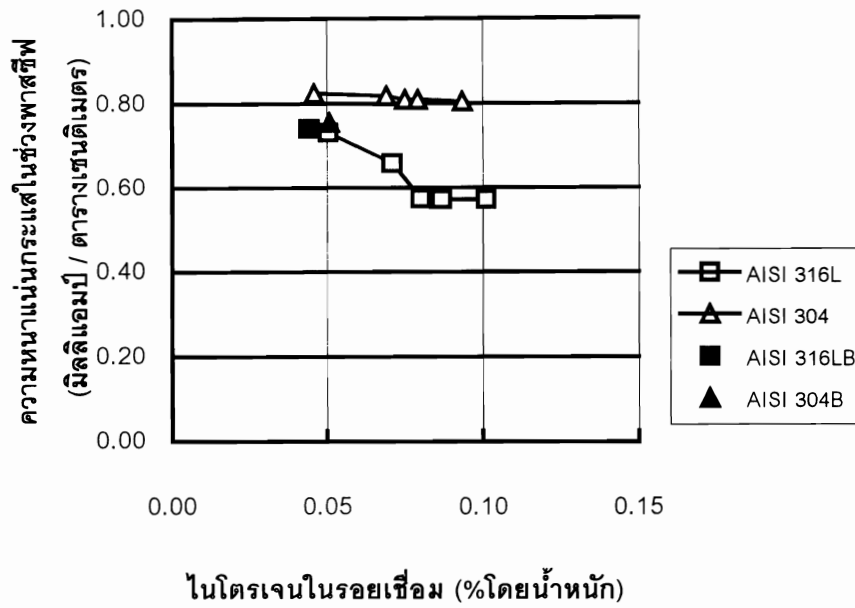
*Effects of Nitrogen on Pitting Corrosion of Austenitic Stainless Steel Weld Metals*



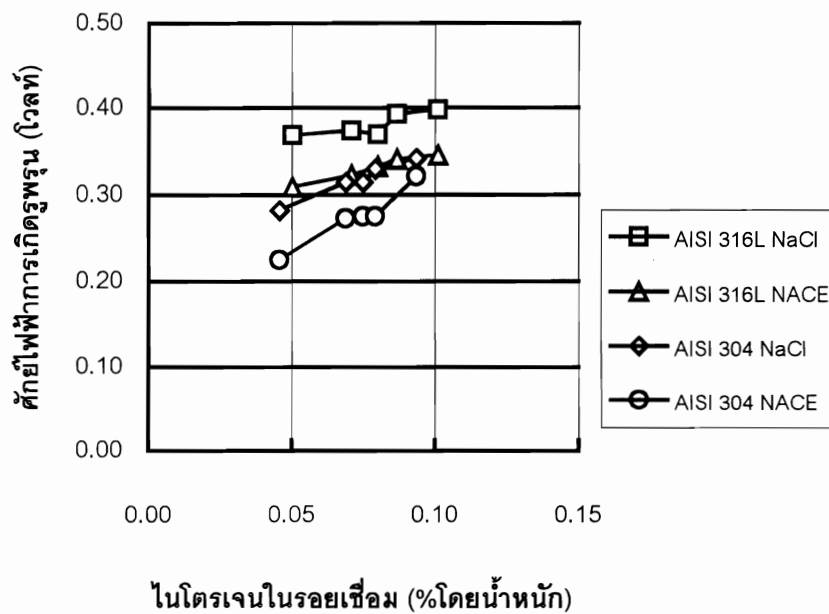
**รูปที่ 5** ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณไนโตรเจนในรอยเชื่อม(%โดยน้ำหนัก)กับค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนของรอยเชื่อมเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 304 และ AISI 316L ในสารละลายมาตรฐาน NACE ที่อุณหภูมิ 26°C ความเป็นกรดค่า 3.06 (■, ▲ เนื้อ โลหะเดิม)



**รูปที่ 6** ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณไนโตรเจนในรอยเชื่อม (%โดยน้ำหนัก) กับค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดรูพรุนของรอยเชื่อมเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 304 และ AISI 316L ในสารละลายมาตรฐาน NACE ที่อุณหภูมิ 26°C ความเป็นกรดค่า 3.06 (■, ▲ เนื้อ โลหะเดิม)



รูปที่ 7 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณไนโตรเจนในรอยเชื่อม (%โดยน้ำหนัก) กับค่าความหนาแน่นของกระแสในช่วงพาสซีฟของรอยเชื่อมเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 304 และ AISI 316L ในสารละลายมาตรฐาน NACE ที่อุณหภูมิ 26°C ความเป็นกรดต่าง 3.06 (■, ▲ เนื้อโลหะเดิม)



รูปที่ 8 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณไนโตรเจนในรอยเชื่อม (%โดยน้ำหนัก) กับค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดรูพรุนของรอยเชื่อมเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 304 และ AISI 316L ในสารละลายมาตรฐาน NACE และสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5%โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 26°C

### โครงสร้างจุลภาค

โครงสร้างจุลภาคของรอยเชื่อมเหล็กกล้าไร้สนิม ออสเทนนิติกเกรด AISI 304 และ AISI 316L ประกอบด้วย โครงสร้างออสเทนไนต์ ( $\gamma$ ) และเคลต้าเฟอร์ไรท์ ( $\delta$ -ferrite) โดยการเพิ่มปริมาณก๊าซไนโตรเจนในก๊าซปกคลุมอาร์กอน จะทำให้ปริมาณของเคลต้าเฟอร์ไรท์ในรอยเชื่อมลดลง ลักษณะของรูพรุนที่เกิดขึ้นในรอยเชื่อมเหล็กกล้าไร้สนิม ออสเทนนิติกเกรด AISI 304 และ AISI 316L ภายหลังจากการวัด เส้นโพลาริเซชันในสารละลายมาตรฐาน NACE และสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5% โดยน้ำหนัก จะเหมือนกัน รูปที่ 9 แสดงตัวอย่างของรูพรุนที่เกิดขึ้นภายหลังการวัดเส้น โพลาริเซชันคือ รูพรุนจะเกิดขึ้นที่ขอบเกรนของเคลต้า

เฟอร์ไรท์กับออสเทนไนต์ และขยายตัวเข้าสู่ โครงสร้าง ออสเทนไนต์ เหตุที่ขอบเกรนเป็นจุดเริ่มต้นของการเกิด รูพรุนอาจเป็นเพราะว่าบริเวณขอบเกรนมีการตกผลึก (precipitate) ของสารประกอบโครเมียมไนไตรด์ ทำให้เกิด บริเวณโครเมียมน้อยกว่า 13% (Lancaster, 1993) ซึ่งเป็น ส่วนผสมที่จำเป็นต่อการสร้างฟิล์มที่คงทนทำให้เหล็กไม่ เกิดการกัดกร่อนในบรรยากาศปกติ การตรวจวัดหา โครเมียมไนไตรด์นี้ต้องมีการศึกษาต่อไป เหตุที่การกัดกร่อนขยายตัวเข้าสู่โครงสร้างออสเทนไนต์อาจเป็นเพราะว่า โครงสร้างออสเทนไนต์มีส่วนผสมโครเมียมและโมลิบดีนัม น้อยกว่าโครงสร้างเฟอร์ไรท์จึงมีความต้านทานการกัดกร่อน น้อยกว่า



ก) เกรด AISI 304 (N = 0.06894 Wt%)



ข) เกรด AISI 316L (N = 0.08672 Wt%)

รูปที่ 9 ภาพตัวอย่างรูพรุนที่เกิดขึ้นบริเวณขอบเกรนออสเทนไนต์กับเคลต้าเฟอร์ไรท์ของรอยเชื่อมเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทน- นิติกเกรด AISI 304 และ AISI 316L และขยายตัวเข้าสู่โครงสร้างออสเทนไนต์

### สรุปผลการทดลอง

1. การเพิ่มปริมาณส่วนผสมของก๊าซไนโตรเจนในก๊าซปกคลุมอาร์กอน ในการเชื่อมเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 304 และ AISI 316L ด้วยวิธีการทิกพลัส ทำให้ปริมาณการละลายของไนโตรเจนในรอยเชื่อมเพิ่มขึ้น

2. เมื่อปริมาณไนโตรเจนในรอยเชื่อมเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 304 และ AISI 316L เพิ่มขึ้น เส้นโพลาริเซชันเคลื่อนไปในทิศทางเพิ่มค่าศักย์ไฟฟ้าการกัดกร่อนและค่าศักย์ไฟฟ้าของการเกิดรูพรุน แต่ค่าความหนาแน่นของกระแสช่วงพาสซีฟลดลงแสดงว่าฟิล์มมีเสถียรภาพมากขึ้น ความต้านทานการกัดกร่อนของรอยเชื่อมจึงเพิ่มขึ้น

3. ในสารละลายมาตรฐาน NACE การกัดกร่อนแบบรูพรุนของรอยเชื่อมเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 304 และ AISI 316L รุนแรงกว่าในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 3.5% โดยน้ำหนัก

4. การกัดกร่อนแบบรูพรุนของรอยเชื่อมเหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 304 และ AISI 316L จะเริ่มต้น (initiate) เกิดที่บริเวณรอยต่อเกรนออสเทนไนท์กับเคลตต้าเฟอร์ไรท์และขยายตัวเข้าสู่โครงสร้างออสเทนไนท์

### กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบคุณบริษัท พัฒน์กล จำกัด (มหาชน) ที่ให้ความอนุเคราะห์เหล็กกล้าไร้สนิมออสเทนนิติกเกรด AISI 304 และ AISI 316L สำหรับงานวิจัยในครั้งนี้ และขอขอบคุณสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) ที่ให้ทุนสนับสนุนโครงการผลิตบัณฑิตโทและเอก สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ

### เอกสารอ้างอิง

Kamachi, Mudali U., Dayal, R.K., Gnanamoorthy, J.B. and Rodriguez, P. 1997. Role of Nitrogen in Improving the Passive Film

Stability and Pitting Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steels. *Trans Indian Inst Met.* **50** : 39-47.

Lancaster, J.F. 1993. Metallurgical effects of the weld thermal cycle. *Metallurgy of Welding*, London, Chapman & Hall : 123-163.

Levey, P.R. and Van, Bennekom A. 1995. A Mechanistic Study of the Effects of Nitrogen on the Corrosion Properties of Stainless Steels. *Corrosion.* **51**: 911-921.

Lothongkum, G., 1994. *Investigation of Pitting Corrosion Behaviours of Welded Duplex Stainless Steels.* Dr.-Ing Thesis, University of the Federal Armed Froce Hamburg, Germany.

Lothongkum, G., Chaumbai, P. and Bhandhubanyong, P. 1999. Effects of TIG Pulse Parameters and Shielding Gas Compositions on Weld Bead Formation and Microstructure of 304L Stainless Steel for Various Welding Positions. *Journal of Materials Processing Technology.* **88-90**: 410-414.

Ogawa, T., Aoki, S., Sakamoto, T. and Zaizen, T. 1982. The Weldability of Nitrogen-Containing Austenitic Stainless Steel : Part I - Chloride Pitting Corrosion Resistance. *Welding Journal.* **61**: 139-s - 148-s.

Ogawa, T., Suzuki, K. and Zaizen, T. 1984. The Weldability of Nitrogen-Containing



*Effects of Nitrogen on Pitting Corrosion of Austenitic Stainless Steel Weld Metals.*

Austenitic Stainless Steel. *Welding Journal*. **64** : 213-s - 223-s.

Okagawa, R.K., Dixon, R.D. and Olson, D.L. 1983.

The Influence of Nitrogen from Welding on Stainless Steel Weld Metal Microstructures. *Welding Journal*. **62** : 204-s -209-s.

Ujiro,T. and Satoh,S. 1998. Effect of nitrogen of the Corrosion Behavior of Stainless Steel Solution with Low pH and a High Concentration of Chloride. *Technical Research Labs at Kawasaki Steel Corp, Japan.*