

Krzysztof ROKOSZPOLITECHNIKA KOSZALIŃSKA, WYDZIAŁ MECHANICZNY, ZAKŁAD ELEKTROCHEMII I TECHNOLOGII POWIERZCHNI
ul. Raclawicka 15/17, 75-620 Koszalin**Pomiar XPS składu chemicznego warstwy wierzchniej powstałej na stali austenitycznej AISI 316L SS po elektrochemicznym polerowaniu w polu magnetycznym**

Dr inż. Krzysztof ROKOSZ

Ukończył Wydział Elektroniki na Politechnice Koszalińskiej (2001). Następnie pod opieką Prof. Tadeusza Hryniewicza rozpoczął badania nad odpornością korozyjną stali po obróbkach mechanicznych. Badania kontynuował na stypendium Erasmus-Socrates w IST Lisboa (Portugalia). W styczniu 2006 na Wydziale Mechanicznym Politechniki Koszalińskiej obronił pracę doktorską. Odbił liczne staże naukowe. Zainteresowania naukowe: korozja, elektropolowanie, biomateriały metalowe.

e-mail: rokosz@tu.koszalin.pl

**Streszczenie**

W pracy przedstawiono możliwość wykorzystania metody XPS do analizy warstwy wierzchniej powstałej po elektrochemicznym polerowaniu w polu magnetycznym. Pokazano wynik XPS dla energii wiązania w przedziale od 0 do 1100 eV, celem wykrycia pierwiastków w warstwie wierzchniej. Przeprowadzono również badania XPS wysokiej rozdzielczości dla żelaza (Fe2p), chromu (Cr2p), molibdenu (Mo3d), siarki (S2p), fosforu (P2p) celem zaprezentowania możliwości analizy stanu chemicznego, jak i analizy ilościowej. Badania wykazały, że w warstwie wierzchniej powstałej po elektrochemicznym polerowaniu przy gęstości prądu 100 A/dm² w polu magnetycznym o natężeniu 350 mT na powierzchni znajduje się więcej chromu (~10%) niż żelaza (~4%) oraz bardzo duża ilość tlenu (~72%). Widoczne piki w widmie XPS reprezentujące fosfor (~7%) siarkę (~5%) mogą świadczyć o obecności w warstwie wierzchniej zarówno fosforanów jak i siarczanów żelaza i/lub chromu. Wykryte zostały również piki odpowiadające magnezowi (~1%) oraz molibdenu (~1%). Chrom znajdujący się w warstwie wierzchniej najczęściej występuje w związkach chemicznych takich jak tlenki (CrO₂), wodorotlenki (Cr(OH)₃), fosforany (CrPO₄ + n·H₂O) i siarczany (Cr₂(SO₄)₃ + n·H₂O). Natomiast żelazo najczęściej występuje w tlenkach (Fe₃O₄, FeO, Fe₂O₃), wodorotlenkach FeOOH, fosforanach (FePO₄ + n·H₂O, Fe₃(PO₄)₂ + n·H₂O) oraz siarczanach (Fe₂(SO₄)₃ + n·H₂O, FeSO₄ + n·H₂O). Większość manganu znajdującego się w warstwie wierzchniej znajduje się na drugim stopniu utlenienia (Mn²⁺), a molibden na piątym (Mo⁵⁺) i szóstym (Mo⁶⁺) stopniu utlenienia.

Słowa kluczowe: elektrochemiczne polerowanie, stal nierdzewna, pole magnetyczne, XPS.

XPS measurement of chemical composition of surface layer formed on austenitic AISI 316L SS after electrochemical polishing in magnetic field**Abstract**

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is a quantitative spectroscopic technique that measures elemental composition, empirical formula and chemical state of surface. In XPS analysis, a sample is placed in an ultra-high vacuum environment and exposed to a low-energy X-ray source. The X-ray excitation causes emission of photoelectrons from atomic shells of the elements present on the surface. The energy of these electrons is characteristic of the element from which it is emitted. The area under peaks in the spectrum is a measure of the relative amount of each element present, and the shape and position of the peaks reflect the chemical state for each element. XPS experiments were performed in an ultra-high-vacuum system with a base pressure of about 10⁻¹⁰ mbar. XPS measurements were taken using a SES2002 electron energy analyzer in conjunction with a monochromatized Al K α (h ν = 1486.6 eV) X-ray source (Gammadata-Scienta). A total resolution of about 0.6 eV was obtained for the presented spectra. The spectra were recorded in normal emission. The binding energy of the spectrometer is calibrated by the position of the Fermi level on a clean metallic sample. The power supplies must be stable and of high accuracy. The Fermi level is determined by the work function of the

electron energy analyzer and does not vary from sample to sample. In this paper the XPS method was used to find chemical composition of austenitic stainless steel AISI 316L surface electrochemically polished in a magnetic field. The samples for XPS measurements were prepared by mechanical polishing (water abrasive paper 60) and after it by electrochemical polishing in magnetic field ($i=100$ A/dm², $B=350$ mT). Experiments were carried out in an electrolyte of 10% water content and the ratio of H₂SO₄ to H₃PO₄ equal to 4:6. The electrolyte temperature was within the range 65 ± 5 °C and the processing time was about 3 min. The results show that after electrochemical polishing in a magnetic field there is more chromium (~10%) than iron (~4%) and big amount of oxygen (~72%) on the surface. There are visible peaks of phosphorus (~7%) and sulphur (~5%) in the XPS spectrum. There were also detected peaks of manganese (~1%) and molybdenum (~1%). Chromium in the surface layer occurs most frequently in oxides (CrO₂), hydroxides (Cr(OH)₃), chromium phosphates (CrPO₄ + n·H₂O) and chromium sulphates (Cr₂(SO₄)₃ + n·H₂O). Iron occurs most frequently in oxides (Fe₃O₄, FeO, Fe₂O₃), hydroxides CrOOH, iron phosphates (FePO₄ + n·H₂O, Fe₃(PO₄)₂) and iron sulphates (Fe₂(SO₄)₃ + n·H₂O, FeSO₄ + n·H₂O). The main oxidation state of manganese in its compounds is +2 (Mn²⁺) and of molybdenum are +5 (Mo⁵⁺) and +6 sixth (Mo⁶⁺).

Keywords: electrochemical polishing, stainless steel, magnetic field, XPS.

1. Wstęp

Spektroskopia fotoelektronów wzbudzonych promieniowaniem rentgenowskim (X-ray Photoelectron Spectroscopy - XPS) znana również pod nazwą ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) jest obecnie jedną z najczęściej używanych metod pomiarowych warstw wierzchnich ciał stałych. XPS jest metodą niedestrukcyjną, mogącą wykryć wszystkie pierwiastki oprócz wodoru i helu, umożliwiającą zarówno analizę stanu chemicznego powierzchni (wiązań, wartościowość), jak i analizę ilościową.

Badanie XPS polega na naświetleniu badanej próbki monoenergetycznym, miękkim promieniowaniem X mniejszym niż 8000 eV o znanej energii oraz analizie elektronów wyrzucanych z badanej powierzchni próbki pod jego wpływem. Energia kinetyczna fotoelektronów pozwala na identyfikację pierwiastków próbki oraz analizę ich wiązań, natomiast natężenie fotoelektronów pozwala na określenie koncentracji pierwiastków i analizę udziału różnych wiązań [24].

Elektrochemiczne polerowanie [12, 22, 27] jest obróbką wykończającą stali nadającą jej dekoracyjny wygląd, żadaną chropowatość powierzchni oraz zwiększającą odporność korozyjną obrobionej powierzchni poprzez zmianę składu chemicznego warstwy wierzchniej [4, 8, 16], co jest istotne ze względu na określenie między innymi ilości pierwiastków rakotwórczych takich jak nikiel w przypadku polerowania stentów chirurgicznych.

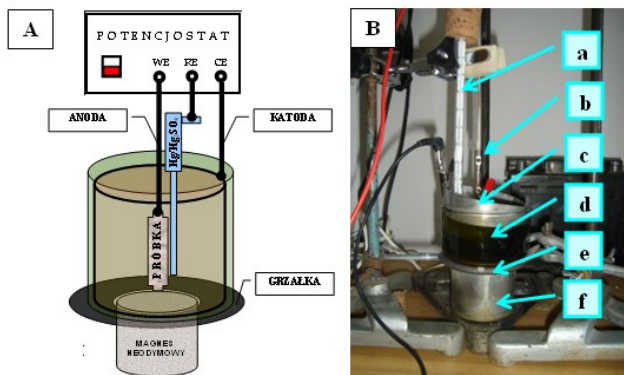
2. Metodyka badań

Do badań użyto próbek o wymiarach 30 mm x 30 mm x 1 mm wyciętych z tego samego arkusza blachy AISI 316L SS o składzie podanym w tabeli 1. Próbki przeszlifowano papierem ściernym o gradacji 60 ($S_a=2,5$ μm). Następnie otrzymane tak detale poddano elektrochemicznemu polerowaniu w roztworze kwasów siarkowego H₂SO₄ i fosforowego H₃PO₄ zmieszanych w stosunku 4:6 w temperaturze 65 ± 5 °C [13] przy gęstości prądu polerowania $i=100$ A/dm² oraz polu magnetycznym o $B=350$ mT [10, 11]. Schemat stanowiska do polerowania elektrochemicznego w polu magnetycznym przedstawiono na rysunku 1. Przygotowanie próbek wykonano w Zakładzie Elektrochemii i Technologii Po-

wierzchni na Wydziale Mechanicznym Politechniki Koszalińskiej, na zasilaczu laboratoryjnym RNG3010 oraz zespole prostownikowym TELZAS PDN24-48(60)/30(25).

Tab. 1. Skład chemiczny stali AISI 316L
Tab. 1. Chemical composition of AISI 316L SS

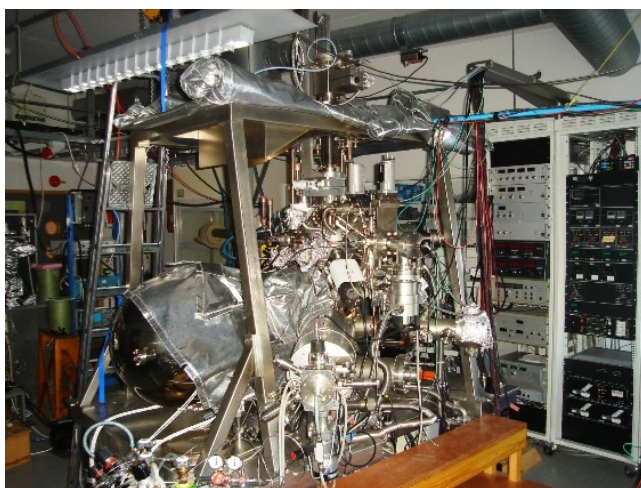
C	Si	Mn	Pmax	S	N	Cr	Mo	Ni
%	%	%	%	%	%	%	%	%
≤0,03	≤1,0	≤2,0	0,045	≤0,015 ¹	≤0,11	16,5 - 18,5	2,0 - 2,5	10,0 - 13,0



Rys. 1. Stanowisko do elektrochemicznego polerowania w polu magnetycznym MEP: A - schemat połączeń, B - zdjęcie stanowiska pomiarowego (a - termometr, b - anoda, c - katoda, d - cela elektrochemiczna, e - podgrzewacz, f - magnes neodymowy) [9, 20]

Fig. 1. Set up used for electrochemical polishing in magnetic field: A - scheme of connections, B - photo (a - thermometer, b - anode, c - cathode, d - electrochemical cell, e - heater, f - neodymium magnet) [9, 20]

Badania składu powierzchni warstwy wierzchniej próbek po obróbce elektrochemicznej wykonano metodą spektroskopii XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) [5, 6]. Eksperymenty XPS przeprowadzono w NTNU Trondheim (Norwegia) w ultra-wysokiej jakości próżni przy ciśnieniu około 10^{-10} mbar. Pomiarów zostały wykonane przy użyciu analizatora energii elektronów SES2002 połączonym z źródłem X-ray: Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV) (GammaData-Scienta). Całkowita rozdzielczość wynosiła około 0,6 eV uzyskano dla przedstawionych widm, które zostały zapisane w normalnej emisji (rys. 2).

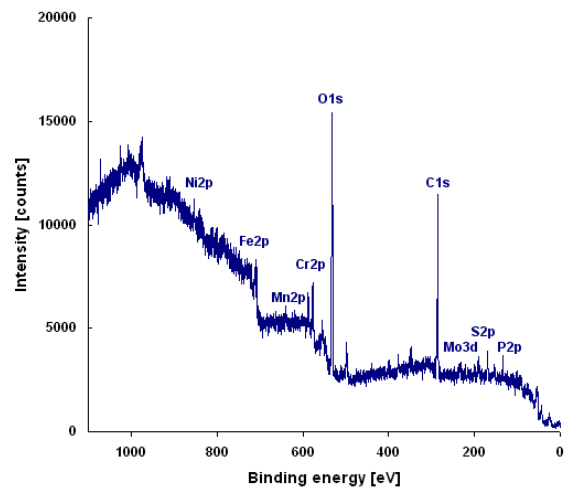


Rys. 2. Stanowisko do pomiarów XPS w NTNU Trondheim (Norwegia)
Fig. 2. XPS set up in Physics Lab in NTNU Trondheim (Norway)

3. Wyniki badań

Po polerowaniu elektrochemicznym w polu magnetycznym w widmie XPS (rys. 3) widoczne są piki dla tlenu (O1s), żelaza (Fe2p), chromu (Cr2p), jak i molibdenu (Mo3d), manganu

(Mn2p), niklu (Ni2p) oraz dla pierwiastków pochodzących z elektrolitu do elektrochemicznego polerowania: siarki (S2p) i fosforu (P2p).

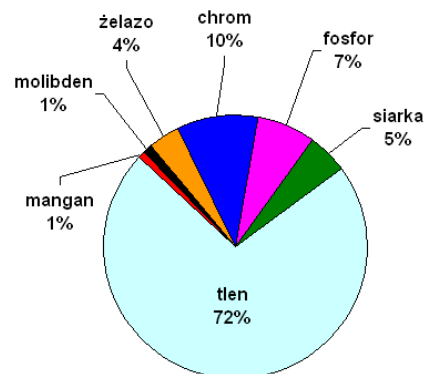


Rys. 3. Wynik pomiaru XPS dla powierzchni stali austenitycznej AISI 316L SS po elektrochemicznym polerowaniu w polu magnetycznym
Fig. 3. XPS measurement results for AISI 316L SS surface after electrochemical polishing in a magnetic field

Pik reprezentujący węgiel (C1s), o energii wiązania BE=285 eV pochodzi najprawdopodobniej od wiązań C-C i/lub C-H [5, 6] co można przypisać zanieczyszczeniom pochodzącym od związków organicznych.

Pik reprezentujący mangan Mn2p o energii wiązania BE=641,2 sugeruje, że występuje on głównie w związkach na drugim stopniu utlenienia Mn²⁺ [14].

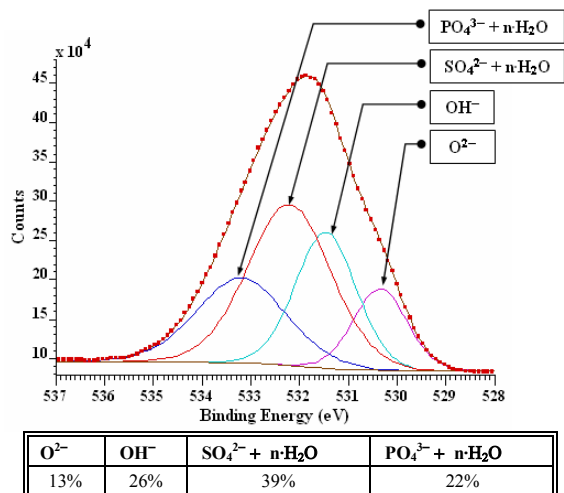
Na rysunku 4 na wykresie kołowym pokazano wyniki z badań XPS wysokiej rozdzielczości warstwy wierzchniej powstałej po elektrochemicznym polerowaniu stali austenitycznej AISI 316L SS dla żelaza, chromu, molibdenu, manganu, fosforu, siarki i tlenu. Z przeprowadzonej analizy wynika, że w warstwie wierzchniej znajduje się w zaokrągleniu do całości: ~10% chromu, ~4% żelaza, ~7% fosforu, ~5% siarki, ~1% molibdenu, ~1% manganu oraz ~72% tlenu. Wynika z tego, że w warstwie wierzchniej przeważają związki chromu nad związkami żelaza.



Rys. 4. Skład procentowy warstwy wierzchniej powstałej na stali austenitycznej AISI 316L SS po elektrochemicznym polerowaniu w polu magnetycznym
Fig. 4. Percentage composition of the oxide layer on the austenitic AISI 316L steel after electrochemical polishing in a magnetic field

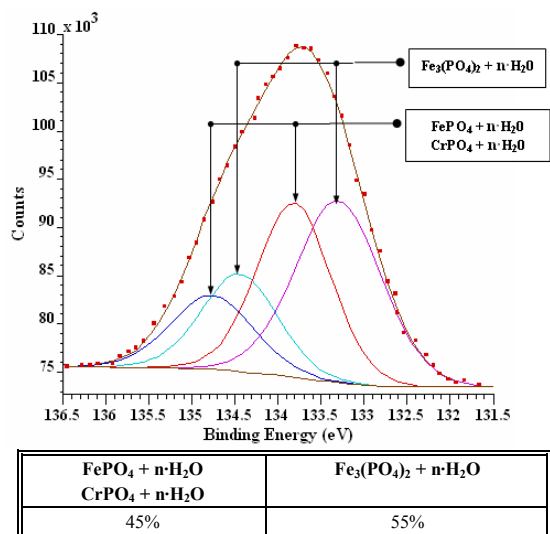
Na rysunku 5 pokazano widmo XPS wysokiej rozdzielczości O1s dla stali austenitycznej AISI 316L SS po elektrochemicznym polerowaniu w polu magnetycznym. Tlen znajdujący się w warstwie wierzchniej powstałej po obróbce elektrochemicznej powierzchni występuje w 13% jako O²⁻ dla 530,3 eV (FWHM=1,3), w 26% jako OH⁻ dla BE=531,5 eV (FWHM=1,5), w 39% jako

$\text{SO}_4^{2-} + n\text{-H}_2\text{O}$ dla $\text{BE}=532,2 \text{ eV}$ ($\text{FWHM}=2$) oraz w 22% jako $\text{PO}_4^{3-} + n\text{-H}_2\text{O}$ dla $\text{BE}=533,2 \text{ eV}$ ($\text{FWHM}=2,2$). Na podstawie otrzymanych wyników wynika, że w warstwie wierzchniej dominują wodorotlenki oraz uwodnione siarczany i fosforany żelaza i/lub chromu.



Rys. 5. Wyniki XPS wysokiej rozdzielczości dla O1s dla powierzchni stali AISI 316L SS po elektrochemicznym polerowaniu w polu magnetycznym

Fig. 5. Results of high-resolution XPS for O1s spectra of AISI 316L SS after electrochemical polishing in a magnetic field



Rys. 6. Wyniki XPS wysokiej rozdzielczości dla P2p dla powierzchni stali AISI 316L SS po elektrochemicznym polerowaniu w polu magnetycznym

Fig. 6. Results of high-resolution XPS for P2p spectra of AISI 316L SS steel surface after electrochemical polishing without stirring (EP)

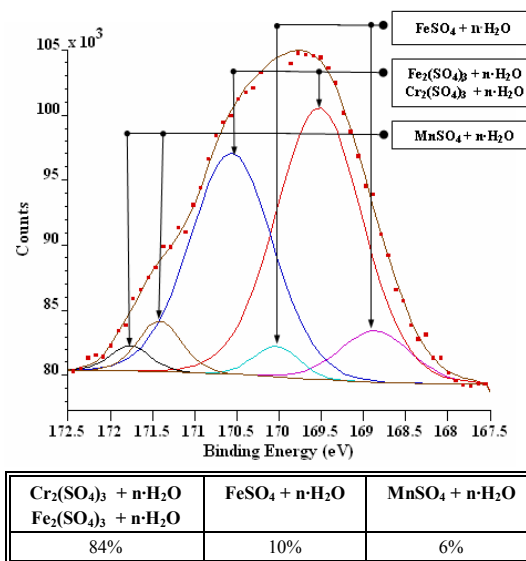
Na rysunku 6 pokazano widmo XPS wysokiej rozdzielczości P2p dla stali AISI 316L SS po elektrochemicznym polerowaniu w polu magnetycznym. Widoczne są dwa dublety pików, o energiach wiązania odpowiadających uwodnionym fosforanowi żelaza III $\text{FePO}_4 + n\text{-H}_2\text{O}$ (Fe^{3+}) i/lub uwodnionemu fosforanowi chromu III $\text{CrPO}_4 + n\text{-H}_2\text{O}$ (Cr^{3+}).

Dublet pików $\text{P}2p_{3/2}$: $\text{BE}=133,8 \text{ eV}$ ($\text{FWHM}=1$) oraz $\text{P}2p_{1/2}$: $\text{BE}=134,8 \text{ eV}$ ($\text{FWHM}=1,1$) można interpretować jako uwodniony fosforan żelaza III $\text{FePO}_4 + n\text{-H}_2\text{O}$ (Fe^{3+}) i/lub uwodniony fosforan chromu III $\text{CrPO}_4 + n\text{-H}_2\text{O}$ (Cr^{3+}).

Dublet pików $\text{P}2p_{3/2}$: $\text{BE}=133,3 \text{ eV}$ ($\text{FWHM}=1,2$) oraz $\text{P}2p_{1/2}$: $\text{BE}=134,4 \text{ eV}$ ($\text{FWHM}=1$) można interpretować jako uwodniony fosforan żelaza II $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ (Fe^{2+}).

Fosfor wykryty w warstwie wierzchniej pochodzi najprawdopodobniej 45% od uwodnionego fosforanu żelaza III $\text{FePO}_4 + n\text{-H}_2\text{O}$ (Fe^{3+}) [26] i/lub uwodnionego fosforanu chromu III Cr

$\text{PO}_4 + n\text{-H}_2\text{O}$ (Cr^{3+}), a w 55% od uwodnionego fosforanu żelaza II $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ (Fe^{2+}) [25].

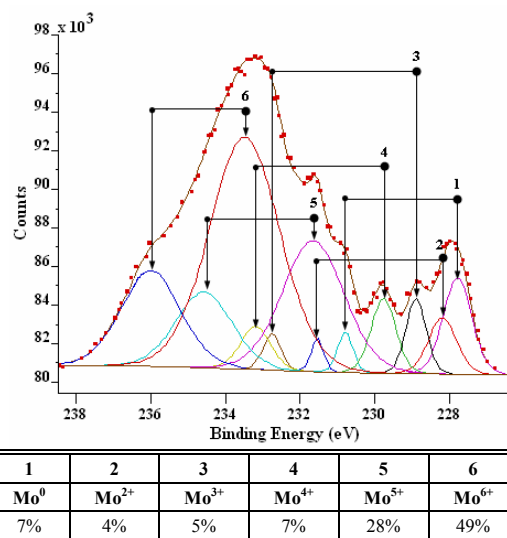


Rys. 7. Wyniki XPS wysokiej rozdzielczości dla S2p dla powierzchni stali AISI 316L SS po elektrochemicznym polerowaniu w polu magnetycznym

Fig. 7. Results of high-resolution XPS for S2p spectra of AISI 316L SS after electrochemical polishing in a magnetic field

Na rysunku 7 pokazano widmo XPS wysokiej rozdzielczości S2p dla stali AISI 316L SS elektrochemicznym w polu magnetycznym.

Siarka wykryta w warstwie wierzchniej pochodzi najprawdopodobniej w 10% od uwodnionego siarczany żelaza II $\text{FeSO}_4 + n\text{-H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}) co odpowiada dubletowi pików $\text{S}2p_{3/2}$: $\text{BE}=168,8 \text{ eV}$ ($\text{FWHM}=1$) oraz $\text{S}2p_{1/2}$: $\text{BE}=170 \text{ eV}$ ($\text{FWHM}=0,6$), w 84% od uwodnionego siarczany chromu III $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + n\text{-H}_2\text{O}$ (Cr^{3+}) i/lub od uwodnionego siarczany żelaza III $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + n\text{-H}_2\text{O}$ (Fe^{3+}) dla dubletu pików $\text{S}2p_{3/2}$: $\text{BE}=169,5 \text{ eV}$ ($\text{FWHM}=1,2$) oraz $\text{S}2p_{1/2}$: $\text{BE}=170,6 \text{ eV}$ ($\text{FWHM}=1,1$) oraz w 6% dla uwodnionego siarczany manganu $\text{MnSO}_4 + n\text{-H}_2\text{O}$ dla dubletu pików $\text{S}2p_{3/2}$: $\text{BE}=171,4 \text{ eV}$ ($\text{FWHM}=0,6$) oraz $\text{S}2p_{1/2}$: $\text{BE}=171,8 \text{ eV}$ ($\text{FWHM}=0,6$).

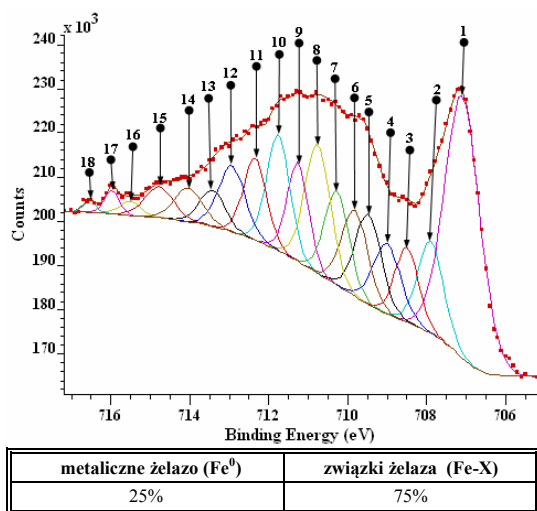


Rys. 8. Wyniki XPS wysokiej rozdzielczości dla Mo2d dla powierzchni stali AISI 316L SS po elektrochemicznym polerowaniu w polu magnetycznym

Fig. 8. Results of high-resolution XPS for Mo2d spectra of AISI 316L SS after electrochemical polishing in a magnetic field

Na rysunku 8 pokazano widmo XPS wysokiej rozdzielczości Mo2d dla stali AISI 316L SS po elektrochemicznym polerowaniu w polu magnetycznym. Widoczne jest sześć dubletów pików, o energiach wiązania odpowiadających Mo3d_{5/2} oraz Mo3d_{3/2} [21].

Dublet pików Mo3d_{5/2}: BE=227,8 eV (FWHM=1) oraz Mo3d_{3/2}: BE=230,8 eV (FWHM=0,5) można interpretować jako metaliczny molibden (Mo⁰). Dublet pików Mo3d_{5/2}: BE=228,1 eV (FWHM=1) oraz Mo3d_{3/2}: BE=231,6 eV (FWHM=0,5) można interpretować jako molibden na drugim stopniu utlenienia (Mo²⁺). Dublet pików Mo3d_{5/2}: BE=229 eV (FWHM=0,6) oraz Mo3d_{3/2}: BE=232,6 eV (FWHM=0,7) można interpretować jako molibden na trzecim stopniu utlenienia (Mo³⁺). Dublet pików Mo3d_{5/2}: BE=229,8 eV (FWHM=0,7) oraz Mo3d_{3/2}: BE=233 eV (FWHM=0,9) można interpretować jako molibden na czwartym stopniu utlenienia (Mo⁴⁺). Dublet pików Mo3d_{5/2}: BE=231,5 eV (FWHM=1,9) oraz Mo3d_{3/2}: BE=234,2 eV (FWHM=1,6) można interpretować jako molibden na piątym stopniu utlenienia (Mo⁵⁺). Dublet pików Mo3d_{5/2}: BE=233,3 eV (FWHM=2,2) oraz Mo3d_{3/2}: BE=235,7 eV (FWHM=2,1) można interpretować jako molibden na szóstym stopniu utlenienia (Mo⁶⁺).



Rys. 9. Wyniki XPS wysokiej rozdzielczości dla Fe2p_{3/2} dla powierzchni stali AISI 316L SS po elektrochemicznym polerowaniu w polu magnetycznym
Fig. 9. Results of high-resolution XPS for Fe2p_{3/2} spectra of AISI 316L SS after electrochemical polishing in a magnetic field

Na rysunku 9 pokazano widmo XPS wysokiej rozdzielczości Fe2p_{3/2} dla stali AISI316L SS, do którego interpretacji użyto metody multipiku GS(Gupta-Sen)[1, 3, 7, 15].

Pik 1 o energii wiązania BE=707 eV (FWHM=1) odpowiada dla żelaza metalicznego Fe⁰, natomiast pik 2 o energii wiązania BE=707,9 eV (FWHM=0,8) można interpretować jako związek żelaza z siarką Fe-S.

Piki 3, 4, 5 o energii wiązania BE=708,5 eV (FWHM=0,7), BE=709 eV (FWHM=0,8), BE=709,5 eV (FWHM=0,8) odpowiadają dla sumy multipików dla związków żelaza na drugim stopniu utlenienia (Fe²⁺) co najprawdopodobniej można przypisać tlenkom żelaza Fe₃O₄ i/lub FeO [18].

Piki 6, 7, 8, 9, 10 o energiach wiązania odpowiednio BE=709,8 eV (FWHM=0,8), BE=710,3 eV (FWHM=0,7), BE=710,8 eV (FWHM=0,8), BE=711,2 eV (FWHM=0,7), BE=711,8 eV (FWHM=0,7) według teorii multipiku GS odpowiadają sumie multipików dla tlenków żelaza Fe₃O₄ i/lub Fe₂O₃ i/lub hydroksytlenku żelaza III FeOOH oraz multipiku dla siarczanu żelaza II FeSO₄ + n·H₂O (Fe²⁺).

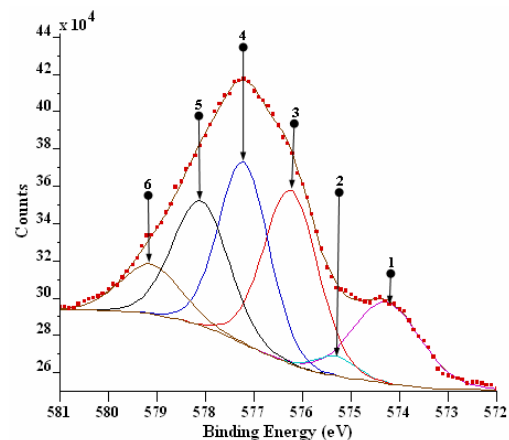
Pik 12 o energii wiązania BE=713,1 eV (FWHM=0,8) odpowiada najprawdopodobniej dla żelaza na trzecim stopniu utlenienia (Fe³⁺) co można przypisać dla siarczanu żelaza III Fe₂(SO₄)₃ + n·H₂O.

Piki 11, 13, 15, 17 o energiach wiązania odpowiednio BE=712,4 eV (FWHM=0,7), BE=713,4 eV (FWHM=0,8),

BE=714,8 eV (FWHM=0,9), BE=715,9 eV (FWHM=0,5) można interpretować najprawdopodobniej jako multipik dla uwodnionego fosforanu żelaza III FePO₄ + n·H₂O [26] i/lub dla uwodnionego fosforanu żelaza II Fe₃(PO₄)₂ + n·H₂O [25].

Piki 14, 16, 18 o energiach wiązania odpowiednio BE=714 eV (FWHM=0,8), BE=715,5 eV (FWHM=0,6), BE=716,6 (FWHM=0,4) można interpretować najprawdopodobniej jako satelity dla drugiego stopnia utlenienia żelaza [28].

Z powyższych rozważań wynika, że warstwa wierzchnia stali austenitycznej AISI 316L SS po elektrochemicznym polerowaniu w polu magnetycznym składa się w 25% metalicznego żelaza oraz w 75% związków żelaza.



Rys. 10. Wyniki XPS wysokiej rozdzielczości dla Cr2p dla powierzchni stali AISI 316L SS po elektrochemicznym polerowaniu w polu magnetycznym
Fig. 10. Results of high-resolution XPS for Cr2p spectra of AISI 316L SS after electrochemical polishing in a magnetic field

Na rysunku 10 pokazano widmo XPS wysokiej rozdzielczości Cr2p dla stali AISI 316L SS po polerowaniu w polu magnetycznym. Pik 1 o energii wiązania BE=574,3 eV (FWHM=1,6) odpowiada dla chromu metalicznego Cr⁰, natomiast pik 2 o energii wiązania BE=575,2 eV (FWHM=1) odpowiada najprawdopodobniej beztlenowemu związkowi chromu z siarką Cr₂S₃.

Pik 3 o energii wiązania BE=576,3 eV (FWHM=1,3) odpowiada najprawdopodobniej dla tlenku chromu CrO₂, pik 4 o energii wiązania BE=577,2 eV (FWHM=1,2) dla wodorotlenku chromu III Cr(OH)₃ [23].

Pik 5 o energii wiązania BE=578,1 eV (FWHM=1,4) reprezentuje najprawdopodobniej sumę pików dla związków chemicznych takich jak: uwodniony fosforan chromu III CrPO₄ + n·H₂O i/lub uwodniony siarczan chromu III Cr₂(SO₄)₃ + n·H₂O, a pik 6 o energii wiązania BE=579,2 eV (FWHM=1,4) reprezentuje chrom na VI stopniu utlenienia, co można przypisać dla anionu CrO₄²⁻.

Chrom wykryty w warstwie wierzchniej stali austenitycznej AISI 316L SS pochodzi najprawdopodobniej w 16% od metalicznego chromu Cr⁰, w 2% od siarczku chromu Cr₂S₃, w 27% od tlenku chromu CrO₂, w 26% od wodorotlenku chromu Cr(OH)₃, w 20% od sumy związków: uwodnionego fosforanu chromu CrPO₄ + n·H₂O i/lub uwodnionego siarczanu chromu Cr₂(SO₄)₃ + n·H₂O % oraz w 9% od anionu CrO₄²⁻ [2].

4. Dyskusja

Metoda pomiarowa XPS użyta do analizy składu chemicznego warstwy wierzchniej stali austenitycznej AISI 316L SS po elektrochemicznym polerowaniu w polu magnetycznym wykazała, że na powierzchni znajdują się związki chemiczne, zawierające takie

pierwiastki jak tlen, żelazo, chrom, molibden, mangan, siarka, fosfor oraz węgiel pochodzący od zanieczyszczeń pochodzących od związków organicznych. W artykule zaprezentowano jedynie te pierwiastki występujące w warstwie wierzchniej, których ilość po zaokrągleniu do jedności była większa lub równa 1%. Z powyższego powodu w analizie nie uwzględniono niklu, którego ilość w warstwie wierzchniej wynosiła około 0,15%. Analiza wysokiej rozdzielczości XPS dla tlenu O1s pozwoliła ustalić związki, w jakich występuje tlen. Tlen w warstwie wierzchniej występuje w uwodnionych siarczanych (~39%), wodorotlenkach (~26%), uwodnionych fosforanach (~22%) oraz tlenkach (~13%). XPS wysokiej rozdzielczości dla fosforu (P2p) oraz siarki (S2p) umożliwił ustalenie jakie związki zawierające fosfor lub siarkę dominują w warstwie wierzchniej. Przeprowadzone badania pokazują, że w zbadanej powierzchni po obróbce elektrochemicznej w polu magnetycznym znajdują się głównie fosforany żelaza II i III i chromu III oraz siarczany żelaza III i chromu III. Badania wysokiej rozdzielczości XPS dla molibdenu (Mo3d) oraz manganu (Mn2p) wykazały, że molibden będący w warstwie wierzchniej występuje przeważnie w związkach chemicznych na piątym i szóstym stopniu utlenienia, natomiast mangan głównie w związkach na drugim stopniu utlenienia. Żelazo wykryte w warstwie wierzchniej to w ~25% metaliczne żelazo oraz ~75% to związki żelaza na II i III stopniu utlenienia. Wykryte związki żelaza w warstwie wierzchniej to tlenki, wodorotlenki, siarczany oraz fosforany żelaza. Chrom występujący w warstwie wierzchniej to w ~16% chrom metaliczny a w ~84% związki chromu, głównie tlenki, wodorotlenki, siarczany i fosforany chromu.

Reasumując należy uznać metodę pomiarową XPS za bardzo użyteczną w przypadku zarówno badania stanu chemicznego jak i analizy ilościowej warstwy wierzchniej stali austenitycznej AISI 316L po obróbce elektrochemicznej w polu magnetycznym.

Autor chciałby podziękować Prof. Steinar'owi Raaen'owi z Instytutu Fizyki, NTNU Trondheim (Norwegia) za udostępnienie „Laboratorium XPS/UPS” do badań oraz za cenne wskazówki z zakresu interpretacji wyników XPS.

5. Literatura

- [1] Aronniemi M., Lahtinen J., Hautajärvi P.: Characterization of iron oxide thin films, *Surface and Interface Analysis*, Vol. 36, 2004, 1004-1006.
- [2] Biesinger M.C., Brown C., Mycroft J. R., Dawidson R.D., McIntyre N.S.: X-ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds, *Surface and Interface Analysis*, Vol. 36, 2004, 1550-1563.
- [3] Bonet F., Ropital F., Lecour P., Espinat D., Huiban Y., Gengembre L., Berthier Y., Marcus P.: Study of the oxide/carbide transition on iron surfaces during catalytic coke formation, *Surface and Interface Analysis*, Vol. 34 (1), 2002, 418-422.
- [4] Chen S.C., Tu G.C., Huang C.A.: The electrochemical polishing behavior of porous austenitic stainless steel (AISI 316L) in phosphoric-sulfuric mixed acids, *Surface & Coatings Technology*, Vol. 200 (7), 2005, 2065-2071.
- [5] Crist V.: PDF Handbook of The Elements and Native Oxides - The Elements and Native Oxides, Vol. 1, 1999.
- [6] Crist V.: PDF Handbook of The Elements and Native Oxides - V. Crist: PDF Handbook of The Elements and Native Oxides - The Elements and Native Oxides, Vol. 2, 2005.
- [7] Grosvenor A., Kobe B. A., Biesinger M. C., McIntyre N. S.: Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds, *Surface and Interface Analysis*, Vol. 36 (12), 2004, 1564-1574.
- [8] Hocheng H., Kao P.S., Chen Y.F.: Electropolishing of 316L Stainless Steel for anticorrosion Passivation. *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 10 (4), 2001.
- [9] Hryniewicz T., Rokicki R., Rokosz K.: Corrosion Characteristics of Medical-Grade AISI Type 316L Stainless Steel Surface After Electropolishing In z Magnetic Field, *Corrosion*, Vol. 64 (8), 2008, 660-665.
- [10] Hryniewicz T.: Fizykochemiczne i technologiczne podstawy procesu elektropolowania stali, Wydawnictwo Uczelniane WSI, Koszalin 1989.
- [11] Hryniewicz T.: Technologia powierzchni i powłok, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2004.
- [12] Hryniewicz T.: Wstęp do obróbki biomateriałów, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin 2007.
- [13] Kao P.S., Hocheng H.: Optimization of electrochemical polishing of stainless steel by grey relational analysis, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 140 (1-3), 2003, 255-259.
- [14] Nesbitt H.W., Banerjee D.: Interpretation of XPS Mn(2p) spectra of Mn oxhydroxides and constraints on the mechanism of MnO2 precipitation, *American Mineralogist*, Vol. 83, 1998, 305-315.
- [15] Fantauzzi M., Pacella A., Atzei D., Gianfagna A., Andreozzi G.B., Rossi A.: Combined use of X-ray photoelectron and Mössbauer spectroscopic techniques in the analytical characterization of iron oxide state in amphibole asbestos, *Anal. Bioanal. Chem.*, Vol. 396 (8), 2010, 2889-2898.
- [16] Keller P., Strehblow H.H.: XPS investigations of electrochemically forms passive layers on Fe/Cr-alloys in 0.5 M H2SO4, *Corrosion Science*, Vol. 46, 2004, 1939-1952.
- [17] Suzuki S.: Preferential sputtering and surface segregation of Mn in Fe-Mn alloys, *Materials Transaction*, Vol. 35 (3), 1994, 192-195.
- [18] Rahner D.: Fe3O4 as part of the passive layer on iron, *Solid State Ionics*, Vol. 86-88, 1996, 865-871.
- [19] Rokosz K., Hryniewicz T.: Pitting Corrosion Resistance of AISI 316L Stainless Steel in Ringer's Solution After Magnetochemical Polishing, Vol. 66 (3), 2010, 035004-1-035004-11.
- [20] Rokosz K.: Kontrola chropowatości powierzchni stali AISI 316L SS po polerowaniu elektrochemicznym w polu magnetycznym w zakresie transpasywnym krzywej polaryzacji, *PAK*, Vol. 56 (4), 2010, 322-325.
- [21] Smudde G.H., Stair P.C.: The oxidation of Mo(100) studied by XPS and surface Raman spectroscopy: the onset of Mo2, formation and the formation of surface polymolybdate, *Surface Science*, Vol. 317 (1-2), 1994, 65-72.
- [22] Stypuła B., Banaś J., Starowicz M.: Anodowe zachowanie się stali chromowo-niklowej 2205 w stężonym kwasie siarkowym w obszarze transpasywnym, XXXIII Konferencja Naukowa, Kraków 2009.
- [23] Sridhar T.M., Suresh Kumar Danadurai K., Rajeswari S.: Electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) of passive films formed on type 316LN SS in pulp and paper industry, Vol. 57 (3), 2004, 241-252.
- [24] Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Mouelr J.E., Mullenberg G.E. (Eds.): Handbook of X-Ray Photoelectron, Spectroscopy, Perkin-Elmer, Minnesota, 1979.
- [25] Wang Y., Asunskis D.J., Sherwood P.M.A.: Iron .II. Phosphate Fe3(PO4)2 by XPS, *Surface Science Spectra*, Vol. 9 (1), 2002, 91-98.
- [26] Wang Y., Sherwood P.M.A.: Iron .III. Phosphate FePO4. by XPS, *Surface Science Spectra*, Vol. 9 (1), 2002, 99-105.
- [27] Tomassi P., et al.: Polerowanie chemiczne i elektrochemiczne w Poradnik Galwanotechnika, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2002, 125-134.
- [28] Zhu J., Liu W., Liang Y.: Friction-reducing and antiwear behavior of metal halide-stabilized linear phosphazene derivatives as lubricants for a steel-on-steel contact, *Science in China Ser. E Engineering & Materials Science*, Vol.48 (3), 2005, 282—291.