

Krzysztof ROKOSZ, Tadeusz HRYNIEWICZ, Steinar RAAEN

BADANIA XPS POWIERZCHNI STALI MARTENZYTYCZNEJ 4H13 PO MAGNETOELEKTROPOLEROWANIU

Streszczenie

Artykuł jest kontynuacją pracy opisującej wyniki badań XPS stali martenzytycznej 4H13 po standardowym elektrochemicznym polerowaniu bez mieszania [1]. Autorzy prezentują skład chemiczny warstwy wierzchniej po polerowaniu elektrochemicznym w polu magnetycznym. Wykonane badania uwidoczniają różnice warstw wierzchnich otrzymanych standardową metodą elektrochemicznego polerowania oraz metodą magnetoelektropolerowania.

Słowa kluczowe: magnetoelektropolerowanie, stal martenzytyczna, XPS.

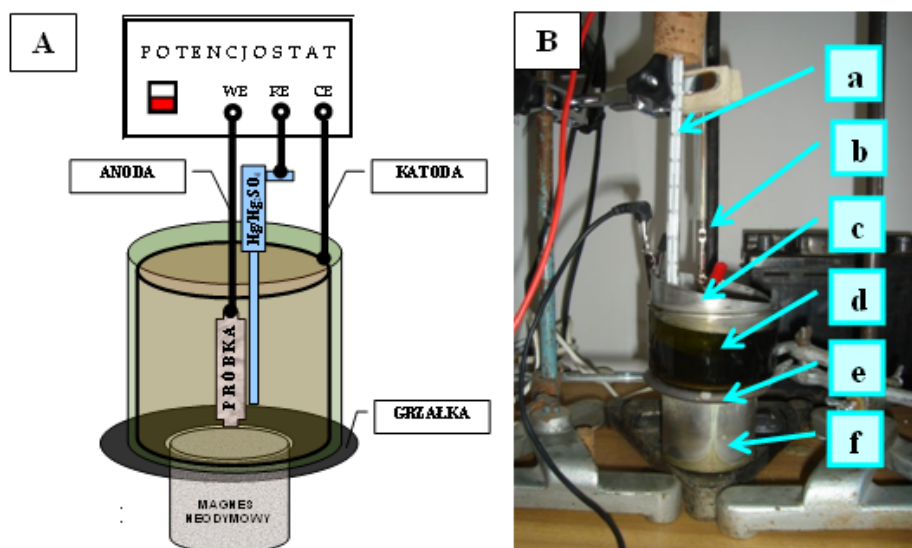
WSTĘP

Mija stulecie od czasu pierwszej wzmianki na temat elektrochemicznego polerowania, które datuje się na rok 1912, kiedy to niemiecki rząd wydał patent odnośnie obróbki wykończeniowej srebra [1-4]. Kolejnym krokiem milowym były prace Jacquet'a nad polerowaniem miedzi w kwasie fosforowym H_3PO_4 [5-8] oraz Elmore'a [9-10], Wagner'a [11], Hoar'a [12-14], Hryniewicza [2, 15, 16] i innych [17-20]. Po roku 2000 coraz większego znaczenia nabierają badania procesu polerowania elektrolitycznego w polu magnetycznym [21-25].

Podczas procesu elektrochemicznego polerowania następuje anodowe roztwarzanie powierzchni metalu w warunkach pseudopasywności [2,16], pod wpływem prądu w kąpeli najczęściej kwasów siarkowego oraz fosforowego o odpowiednio dobranej przewodności i lepkości. Dla stali niestopowych w dużym uproszczeniu można zapisać reakcje roztwarzania żelaza $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2 \cdot e^-$, $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$, natomiast dla stali niklowo-chromowych dodatkowo: $Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3 \cdot e^-$, $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{6+} + 3 \cdot e^-$, $Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2 \cdot e^-$ [20].

1. METODYKA

Do badań użyto stali martenzytycznej 4H13/X46Cr13 o składzie podanym w pracy [1]. Próbkę do badań XPS przygotowano w Zakładzie Elektrochemii i Technologii Powierzchni, Politechniki Koszalińskiej na stanowisku złożonym z potencjostatu ATLAS 98 sprzęgniętego z komputerem (rys. 1), z cylindryczną katodą ze stali austenitycznej o ponad sto razy większym polu powierzchni niż obrabianego detalu i anodą umieszczoną we wnętrzu katody (odległość anoda-katoda wynosiła około 4,5 cm) w elektrolicie o temperaturze $65 \pm 5^\circ C$ i składzie: 300 ml H_3PO_4 , 200 ml H_2SO_4 , 20 g CrO_3 , 10 ml H_2O .



Rys. 1. Stanowisko do elektrochemicznego polerowania w polu magnetycznym MEP: A – schemat połączeń, B – zdjęcie stanowiska pomiarowego (a – termometr, b – anoda, c – katoda, d – naczynko elektrochemiczne, e – podgrzewacz, f – magnes neodymowy)

Źródło: Opracowanie własne.

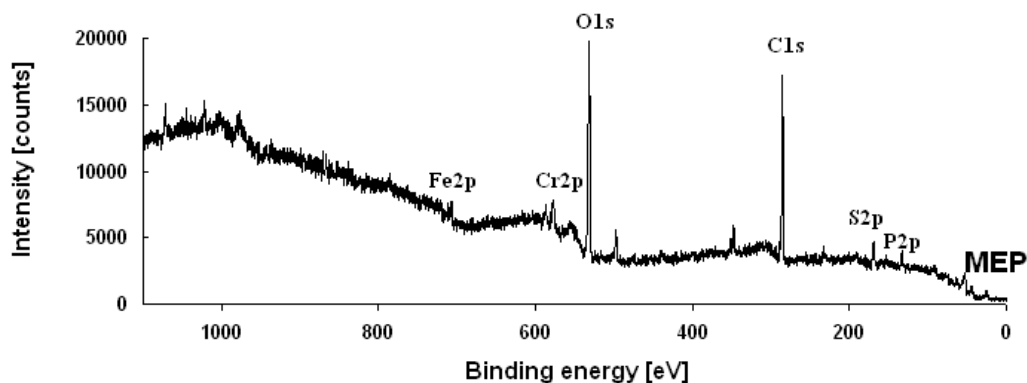
Badania XPS wykonano w NTNU Trondheim (Norwegia) w ultrawysokiej próżni przy ciśnieniu około 10^{-8} Pa przy użyciu analizatora energii elektronów SES2002 połączonego ze źródłem promieniowania X-ray: Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV) (Gammadata-Scienta). Całkowitą rozdzielczość, wynoszącą około 0,6 eV, uzyskano dla wszystkich widm, które zostały zapisane w normalnej emisji [27, 27]. Analizę danych XPS wykonano w programie CasaXPS 2.3.14. Do opisu pików XPS użyto: energii wiązania (BE – Binding Energy) oraz szerokość pików w połowie jego wysokości (FWHM – Full Width at Half Maximum).

2. WYNIKI

Po polerowaniu elektrochemicznym stali martenzytycznej 4H13/X46Cr13 w polu magnetycznym (MEP) w widmie XPS pik reprezentujący żelazo (Fe 2p) miał bardzo małą intensywność oraz intensywność pików reprezentujących chrom (Cr 2p) jest dużo mniejsza niż w przypadku innych obróbek elektrochemicznych (EP), MIX) (rys. 2). Może to być spowodowane szybszym roztrawianiem obrabianej powierzchni, która dodatkowo jest w sposób ciągły obmywana.

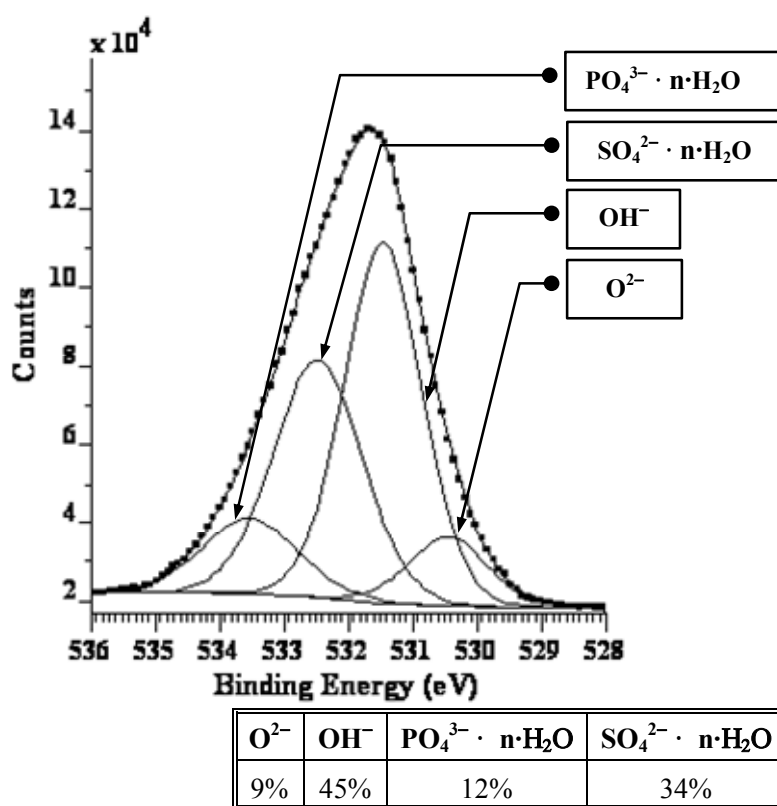
Pik reprezentujący węgiel (C 1s), znajdujący się we wszystkich widmach XPS stali martenzytycznej 4H13, o energii wiązania BE = 285 eV pochodził od wiązań C-C i/lub C-H, co można przypisać związkowi organicznemu.

W przypadku elektrochemicznego polerowania stali martenzytycznej 4H13/X46Cr13 w polu magnetycznym (MEP), mimo zachodzącego procesu mieszania roztworu wywołanego siłą Lorentza, zawartość chromu oraz żelaza w warstwie wierzchniej spadała w odniesieniu do próbek polerowanych standardową metodą, co można przypisać negatywnemu działaniu pola magnetycznego. Stal martenzytyczna jest ferromagnetykiem i umieszczenie jej w silnym polu magnetycznym powoduje jej namagnesowanie, co z kolei utrudnia roztrawianie stali (przejście związków ferromagnetycznych do roztworu).



Rys. 2. Wyniki pomiaru XPS powierzchni stali X46Cr13 po obróbce elektrochemicznego polerowania w polu magnetycznym (MEP)

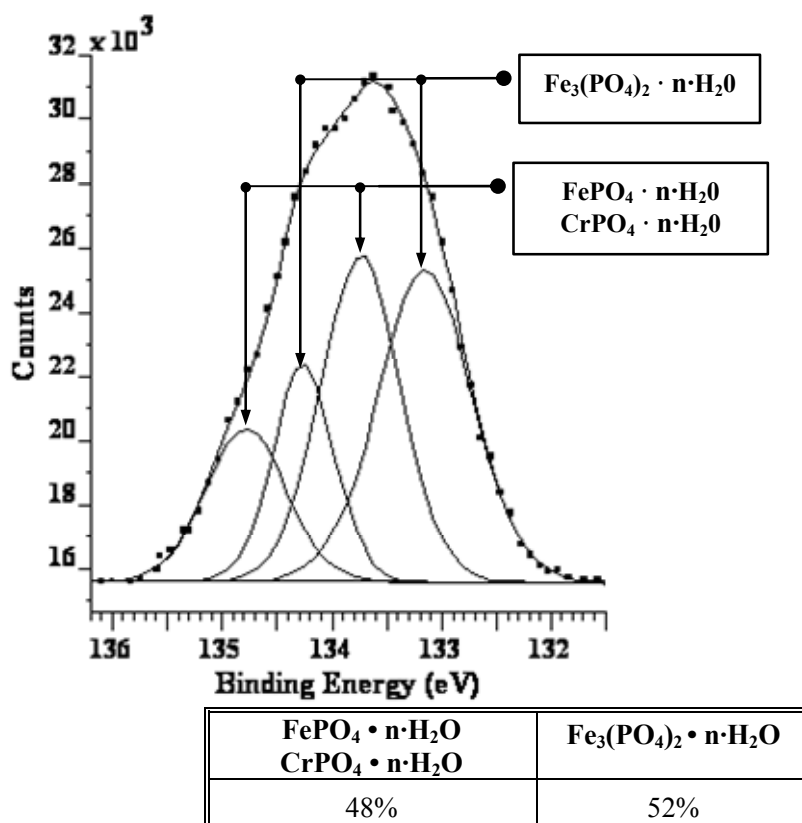
Źródło: Opracowanie własne



Rys. 3. Wyniki XPS wysokiej rozdzielczości dla O 1s dla powierzchni stali 4H13/X46Cr13(AISI420) po elektrochemicznym polerowaniu w polu magnetycznym (MEP)

Źródło: Opracowanie własne.

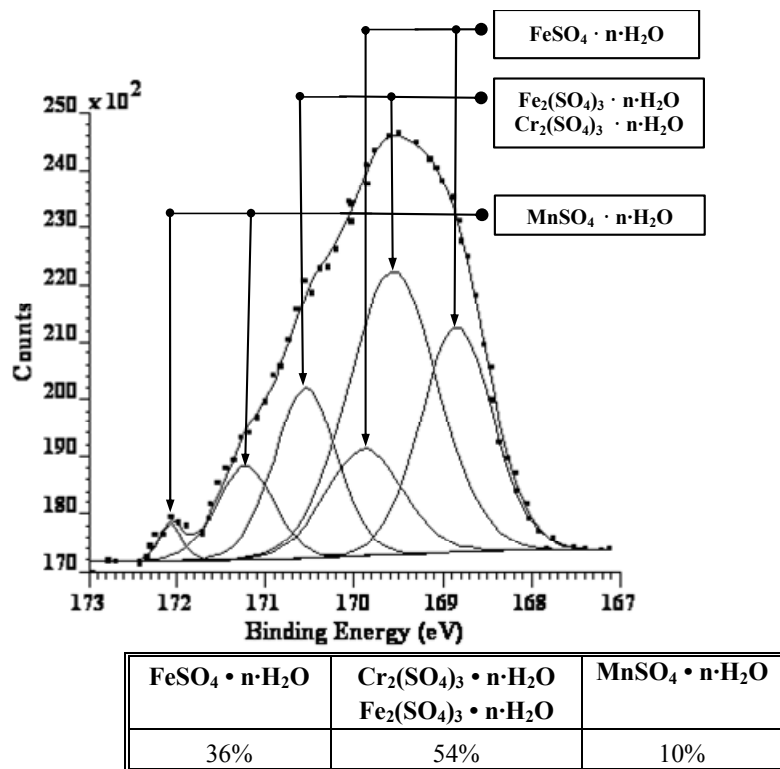
Na rysunku 3 pokazano widmo XPS wysokiej rozdzielczości O 1s dla stali 4H13/X46Cr13 po elektrochemicznym polerowaniu w polu magnetycznym (MEP). Tlen znajdujący się w warstwie wierzchniej stali 4H13 zbadanej po obróbce elektrochemicznej w polu magnetycznym występował w 9% jako O²⁻ dla 530,4 eV (FWHM=1,4), w 45% jako OH⁻ dla BE=531,4 eV (FWHM=1,4), w 12% jako PO₄³⁻ + n·H₂O dla BE=533,5 eV (FWHM=1,7) oraz w 34% jako SO₄²⁻ + n·H₂O dla BE=532,4 eV (FWHM=1,7). Na podstawie otrzymanych wyników można sądzić, że w warstwie wierzchniej przeważały wodorotlenki oraz uwodnione siarczany i w mniejszym stopniu fosforany żelaza i/lub chromu.



Rys. 4. Wyniki XPS wysokiej rozdzielczości dla P 2p dla powierzchni stali 4H13/X46Cr13(AISI420) po elektrochemicznym polerowaniu w polu magnetycznym (MEP)

Źródło: Opracowanie własne.

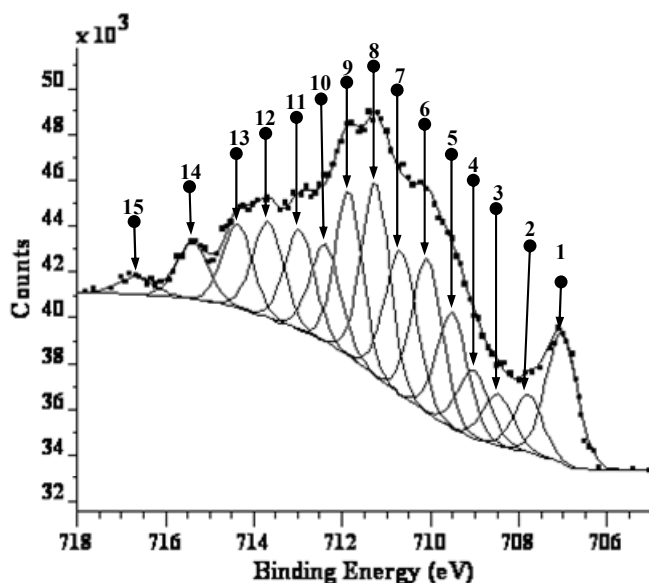
Na rysunku 4 pokazano widmo XPS wysokiej rozdzielczości P 2p stali martenzytycznej 4H13/X46Cr13 po elektrochemicznym polerowaniu w polu magnetycznym (MEP). Fosfor wykryty w warstwie wierzchniej pochodził w 52% od uwodnionego fosforanu żelaza II $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}), co odpowiadało dubletowi pików P $2p_{3/2}$: BE=133,2 eV (FWHM=1) oraz P $2p_{1/2}$: BE=134,3 eV (FWHM=0,7), a w 48% od uwodnionego fosforanu żelaza III $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+}) i/lub uwodnionego fosforanu chromu III $\text{CrPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Cr^{3+}) dla dubletu pików P $2p_{3/2}$: BE=133,8 eV (FWHM=0,9) oraz P $2p_{1/2}$: BE=134,8 eV (FWHM=0,9).



Rys. 5. Wyniki XPS wysokiej rozdzielczości dla S 2p dla powierzchni stali 4H13/X46Cr13(AISI420) po elektrochemicznym polerowaniu w polu magnetycznym (MEP)

Źródło: Opracowanie własne.

Na rysunku 5 pokazano widmo XPS wysokiej rozdzielczości S 2p dla stali 4H13 po elektrochemicznym polerowaniu w polu magnetycznym (MEP). Siarka wykryta w warstwie wierzchniej pochodziła w 36% od uwodnionego siarczanu żelaza II FeSO₄ · n·H₂O (Fe²⁺) co odpowiada dubletowi pików S 2p_{3/2}: BE=168,8 eV (FWHM=1) oraz S 2p_{1/2}: BE=169,9 eV (FWHM=1), a w 54% od uwodnionego siarczanu chromu III Cr₂(SO₄)₃ · n·H₂O (Cr³⁺) i/lub od uwodnionego siarczanu żelaza III Fe₂(SO₄)₃ · n·H₂O (Fe³⁺) dla dubletu pików S 2p_{3/2}: BE=169,5 eV (FWHM=1,2) oraz S 2p_{1/2}: BE=170,6 eV (FWHM=0,8) oraz w 10% od uwodnionego siarczanu manganu MnSO₄ · n·H₂O, co odpowiada dubletowi pików S 2p_{3/2}: BE=171,2 eV (FWHM=0,8) oraz S 2p_{1/2}: BE=172,1 eV (FWHM=0,3).



metaliczne żelazo (Fe^0)	związki żelaza ($Fe-X$)
8%	92%

Rys. 6. Wyniki XPS wysokiej rozdzielczości dla $Fe2p_{3/2}$ dla powierzchni stali 4H13/X46Cr13(AISI420) po elektrochemicznym polerowaniu w polu magnetycznym (MEP)

Źródło: Opracowanie własne.

Na rysunku 6 pokazano widmo XPS wysokiej rozdzielczości $Fe 2p_{3/2}$ dla stali 4H13 po elektrochemicznym polerowaniu w polu magnetycznym (MEP). Pik 1 o energii wiązania $BE=707$ eV ($FWHM=0,8$) odpowiadał żelazu metalicznemu Fe^0 , pik 2 o energii wiązania $BE=707,7$ eV ($FWHM=0,8$) można było interpretować jako związek żelaza z siarką $Fe-S$. Piki 3, 4, 5 o energiach wiązania odpowiednio $BE=708,4$ eV ($FWHM=0,9$), $BE=709$ eV ($FWHM=0,8$), $BE=709,5$ eV ($FWHM=0,8$) odpowiadały żelazu na drugim stopniu utlenienia (Fe^{2+}) co można przypisać tlenkom żelaza Fe_3O_4 i/lub FeO . Odpowiadające im satelity dla drugiego stopnia utlenienia żelaza zawierają się w pikach o energiach wiązań w przedziale 714-715,5 eV. Piki 6, 7, 8, 9 o energiach wiązania odpowiednio $BE=710,1$ eV ($FWHM=0,8$), $BE=710,7$ eV ($FWHM=0,8$), $BE=711,2$ eV ($FWHM=0,8$), $BE=711,8$ eV ($FWHM=0,7$) według teorii multipiku GS odpowiadają sumie multipików dla tlenków żelaza Fe_3O_4 i/lub Fe_2O_3 i/lub hydroksytlenku żelaza III $FeOOH$ oraz multipiku dla żelaza na drugim stopniu utlenienia (Fe^{2+}) dla siarczanu żelaza II $FeSO_4 \cdot n \cdot H_2O$ (Fe^{2+}). Pik 11 o energii wiązania $BE=713,1$ eV ($FWHM=0,9$) odpowiadał żelazu na trzecim stopniu utlenienia (Fe^{3+}), co można przypisać siarczanowi żelaza III $Fe_2(SO_4)_3 \cdot n \cdot H_2O$. Piki 10, 12, 13, 14 o energiach wiązania odpowiednio $BE=712,4$ eV ($FWHM=0,8$), $BE=713,7$ eV ($FWHM=0,8$), $BE=714,4$ eV ($FWHM=0,8$), $BE=715,4$ eV ($FWHM=0,8$), można było interpretować jako multipik dla uwodnionego fosforanu żelaza III $FePO_4 \cdot n \cdot H_2O$ i/lub dla uwodnionego fosforanu żelaza II $Fe_3(PO_4)_2 \cdot n \cdot H_2O$ oraz dla siarczanu żelaza III $Fe_2(SO_4)_3 \cdot n \cdot H_2O$. Pik 15 o energii wiązania $BE=716,7$ eV ($FWHM=0,8$) odpowiada satelicie żelaza na drugim stopniu utlenienia (Fe^{2+}) dla uwodnionego siarczanu żelaza II $FeSO_4 \cdot n \cdot H_2O$.

PODSUMOWANIE

Z powyższych rozważań wynika, że warstwa wierzchnia stali martenzytycznej 413H po elektrochemicznym polerowaniu w polu magnetycznym (MEP) składa się w 8% z metalicz-

nego żelaza i w 92% ze związków żelaza. Odnotowano zatem spadek metalicznego żelaza z 24% (EP), przy jednoczesnym wzroście związków żelaza z 76% po EP. Niestety, wzrosła jednocześnie ilość uwodnionych fosforanów oraz siarczanów odpowiednio z 7% (EP) do 12% oraz z 22% (EP) do 34% po MEP, co nie jest korzystne ze względów korozyjnych. Magneto-elektropolerowanie stali martenzytycznej 4H13, jako materiału ferromagnetycznego, nie jest zatem obróbką optymalną, także ze względów bezpieczeństwa pracy.

BIBLIOGRAFIA

1. Rokosz K., Raaen S., *Badania XPS stali martenzytycznej 4H13 po elektrochemicznym polerowaniu*. Autobusy, Technika, Eksploatacja, Systemy transportowe 2011, nr 5.
2. Hryniewicz T., *Fizykochemiczne i technologiczne podstawy procesu elektropolerowania stali*. Wydawnictwo Uczelniane WSI, Koszalin 1989.
3. Lee E-S., Park J-W., Moon Y-H., *Development of Ultra Clean Machining Technology with Electrolytic Polishing Process*. International Journal of the Korean Society of Precision Engineering 2000, vol. 1(1).
4. Heibrich H., Feller H.-G., *Zum Mechanismus des elektrochemischen Polierens, Teil 1. Untersuchungen zur festen Deckschicht*. Metal Oberfläche, 1984, vol. 38(6).
5. Jaquet P.A., *Electrolytic Method for obtaining Bright Copper Surfaces*. Nature 1935, vol. 135(1076).
6. Jaquet P.A., *Le Polissage Electrolytique Des Surfaces Métalliques Et Ses Applications*. Métaux 1948.
7. Jaquet P. A., *The safe use of perchloric-acetic electropolishing baths*. Metal Finishing 1949, vol. 47 (5).
8. Jaquet P.A., *Le Polissage Electrolytique*. Dunod, Paris 1968.
9. Elmore W. C., *Electrolytic Polishing*. Journal of Applied Physics, 1939, vol. 10(10).
10. Elmore W. C., *Electrolytic Polishing II*. Journal of Applied Physics, 1940, vol. 11(12).
11. Wagner C., *Contribution to the theory of electropolishing*. Journal of the electrochemical society, 1954, vol. 101(5).
12. Hoar T.P., Mowat J.A., *Mechanism of Electropolishing*. Nature, 1951, vol. 150(4185).
13. Hoar T.P., Farthing T.W., *Solid Films on Electropolishing Anodes*. Nature, Vol. 1952, 151(4295).
14. Hoar T.P., Rothwell G.P., *The Influence of Solution Flow on Anodic Polishing: Copper in Aqueous O-Phosphoric Acid*. Electrochimica Acta, 1964, Vol. 9(2).
15. Hryniewicz T., Muller R.H., Tobias C.W., *A Study of Electropolishing of Ferrous Alloys Using Rotating Disk Electrodes*. Work prep. for the US Dept. of Energy under Contract no. W-7405 ENG-48, Materials And Molecular Research Division, Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, Berkeley CA, June 1981, 122 pp. (LBL-12879 and UC-25).
16. Hryniewicz T., *Concept of microsmoothing in the electropolishing process*. Surf. Coat. Technol. 1994.
17. Hensel, K.B., *Surface treatments – Electropolishing*. Metal Finishing 1940, vol. 38(6).
18. Wójcik Z., *Elektrochemiczne i chemiczne polerowanie metali*, Katowice, Wydawnictwo Śląsk 1957.
19. Zaremski D., *Electropolishing metal*. US 2871175 A, 1959.
20. Irving C.C., *Electropolishing Stainless Steel Implants, Corrosion and degradation of implant materials*. Copyright © American Society for Testing and Materials, Philadelphia 1985.
21. Rokicki R., *Apparatus and method for enhancing electropolishing utilizing magnetic field*. 2009, US Patent No 7632390.

22. Hryniewicz T., Rokicki R., Rokosz K., *Magneto-electropolishing Process Improves Characteristics of Finished Metal Surfaces*. Metal Finishing 2006, vol. 104(12).
23. Hryniewicz T., Rokosz K., Filippi M., *Biomaterial Studies on AISI 316L Stainless Steel after Magneto-electropolishing*. Materials 2009, 2(1), 129-145, doi:10.3390/ma2010129 (Basil, Switzerland).
24. Hryniewicz T., Rokosz K., *Investigation of selected surface properties of AISI 316L SS after magneto-electropolishing*. Materials Chemistry and Physics, 2010, 123, 47-55 doi:10.1016/j.matchemphys.2010.03.060
25. Hryniewicz T., Konarski P., Rokosz K., Rokicki R., *SIMS analysis of hydrogen content in near surface layers of AISI 316L SS after electrolytic polishing under different conditions*. Surface & Coatings Technology 2011, No. 205, doi:10.1016/j.surfcoat.2011.03.024
26. Crist V., *The Elements and Native Oxides*. PDF Handbook of The Elements and Native Oxides 1999, vol. 1.
27. Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moueler J.E., Mullenberg G.E. (eds.), *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer 1979.

XPS MEASUREMENTS OF MARTENSITIC STAINLESS STEEL 4H13 AFTER MAGNETOELECTROPOLISHING

Abstract

The article is a continuation of the work covering the XPS results of 4H13 martensitic steel after electrochemical polishing without mixing [1]. The authors present the chemical composition of the surface layer after electrochemical polishing in a magnetic field. The results show comparison of surface layers obtained by standard electrochemical polishing and magneto-electropolishing.

Key words: magneto-electropolishing, martensitic steel, XPS.

Autorzy:

dr inż. **Krzysztof Rokosz** – Politechnika Koszalińska
prof. dr hab. inż. **Tadeusz Hryniewicz** – Politechnika Koszalińska
prof. **Steinar Raaen** – NTNU Trondheim (Norwegia)