

Politechnika Wrocławska
Wydział Chemiczny
Katedra Zaawansowanych Technologii Materiałowych

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Morfologia powierzchni stali nierdzewnej 316L polerowanej
elektrochemicznie w cieczach DES jako zielonych
rozpuszczalnikach**

mgr inż. Marek Marczewski

PROMOTOR: dr hab. inż. Włodzimierz Tylus, prof. PWr

PROMOTOR POMOCNICZY: dr hab. inż. Juliusz Winiarski, prof. PWr

Wrocław 2023

Podziękowania

Bardzo chciałbym podziękować następującym osobom, bez których niniejsza praca by nie powstała:

- swoim promotorom dr hab. inż. Włodzimierzowi Tylusowi, prof. PWr oraz dr hab. inż. Juliuszowi Winiarskiemu, prof. PWr za wieloletnią pomoc i cierpliwość, bez której nie byłbym w stanie ukończyć niniejszej pracy.

- byłym i obecnym pracownikom Zespołu Technologii Powierzchni Katedry Zaawansowanych Technologii Materiałowych Politechniki Wrocławskiej, bez których nie zdecydowałbym się na rozpoczęcie nauki na trzecim stopniu studiów: prof. dr hab. inż. Bogdanowi Szczygłowi, dr inż. Jackowi Chęćmanowskiemu, dr inż. Łukaszowi Wilkowi, dr hab. inż. Janowi Masalskiemu, dr hab. inż. Barbarze Kucharczyk, dr inż. Annie Mazur-Nowackiej, mgr inż. Annie Niciejewskiej i Pani mgr Iwonie Winiarskiej.

- swoim Rodzicom, którzy umożliwili mi rozwijanie pasji oraz w trakcie trwania studiów nie odczuli potrzeby by mnie udusić.

- pozostałej rodzinie, przyjaciółom i znajomym, że byli w stanie okazać mi swoje wsparcie i pomoc w trakcie trwania mojej przygody z Politechniką Wrocławską.

Spis treści

Wykaz symboli i skrótów użytych w pracy	5
1. Wstęp	6
2. Przegląd literatury	8
2.1. Stal jako materiał konstrukcyjny	8
2.1.1 Stal nierdzewna	14
2.1.2 Rola dodatków stopowych w stalach nierdzewnych	16
2.1.3 Mechanizm pasywacji stali nierdzewnych	18
2.2 Modyfikacje powierzchni stali	19
2.2.1 Nakładanie powłok ochronnych	20
2.2.3 Polerowanie chemiczne	23
2.2.4 Polerowanie elektrochemiczne	24
2.3 Koncepcja „zielonej chemii”.	29
2.3.1 Deep Eutectic Solvents (DES) jako „zielone” rozpuszczalniki.....	30
3. Cel i teza pracy	32
4. Metodyka badawcza	33
4.1 Materiał podłoża. Przygotowanie rozpuszczalnika eutektycznego i wybór parametrów procesu	33
4.2 Badania morfologii powierzchni	35
4.3 Badania topografii powierzchni	35
4.4 Badania odporności na korozję.....	36
4.5 Badania selektywności procesu polaryzacji anodowej	36
4.6 Badania składu chemicznego powierzchni.....	36
5. Proces polaryzacji anodowej stali 316L w rozpuszczalniku DES	37
5.1 Analiza morfologii próbek	38
5.2 Analiza topografii próbek.....	57
5.3 Badania odporności na korozję.....	68
5.4 Badania składu chemicznego kąpeli galwanicznej.....	90
5.5 Badania składu chemicznego powierzchni podłoża	92
5.5.1 Analiza XPS	92
5.5.2 Analiza EDS	101
5.6 Analiza połysku stalowego podłoża	102
5.7 Podsumowanie	103
6. Wpływ czasu polaryzacji stali 316L w rozpuszczalniku DES na właściwości powierzchni	104
6.1 Analiza morfologii powierzchni	105
6.2 Analiza topografii powierzchni	110

6.3 Badania odporności na korozję.....	113
6.4 Badania składu chemicznego kąpeli galwanicznej.....	117
6.5 Badania składu chemicznego powierzchni podłoża	119
6.6 Podsumowanie	122
7. Wnioski.....	123
Spis rysunków.....	125
Spis tabel	131
Literatura.....	132

Wykaz symboli i skrótów użytych w pracy

2B – typ wykończenia powierzchni stali

α – alotrop żelaza o strukturze A2

A1 – sieć krystaliczna regularna ściennie centrowana

A2 – sieć krystaliczna regularna przestrzennie centrowana

AISI – Amerykański Instytut Żelaza i Stali

AES-ICP – emisyjna spektrometria atomowa z indukcyjnie sprzężoną plazmą

γ – alotrop żelaza o strukturze A1

CHCL:PG – rozpuszczalnik eutektyczny złożony z chlorku choliny i glikolu propylenowego

CVD – chemiczne osadzanie z fazy gazowej

δ – alotrop żelaza o strukturze A2

DES – rozpuszczalnik eutektyczny

EDS – spektroskopia dyspersji energii

E_{kor} – potencjał korozyjny

E_{oc} – potencjał obwodu otwartego

Fe_3C' – cementyt pierwszorzędowy

Fe_3C'' – cementyt drugorzędowy

HBD – donor wiązania wodorowego

i_{kor} – gęstość prądu korozji

ISO – Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna

L – faza ciekła

LSV – woltamperometria liniowa

PVD – fizyczne osadzanie z fazy gazowej

pH - wykładnik jonów wodorowych, skala kwasowości roztworów

R_a - średnie arytmetyczne odchylenie profilu od linii średniej, parametr chropowatości

R_p – rezystancja polaryzacji

SAE - Towarzystwo Inżynierów Samochodowych

SEM – skaningowy mikroskop elektronowy

T top. – temperatura topnienia

UHV – próżnia bardzo wysoka

XPS – rentgenowska spektroskopia fotoelektronów

% at. – procent atomowy udziału substancji

% obj. – procent objętościowy udziału substancji

% wag. – procent wagowy udziału substancji

1. Wstęp

Stal stopowa jest jednym z najpopularniejszych materiałów konstrukcyjnych i inżynierskich, wykorzystywanym we współczesnym przemyśle [1]. Połączenie wysokiej odporności mechanicznej, korozyjnej i podatności na obróbkę plastyczną spowodowało, że surowiec ten jest bardzo chętnie wykorzystywany w branży medycznej, spożywczej, motoryzacyjnej i budowlanej [2]. Stalami stopowymi (zgodnie z normą PN-EN 10020:2003) określa się stal o zawartości chromu wyższej niż 10,5%, w skład której mogą wchodzić inne dodatki stopowe, takie jak nikiel, mangan i molibden. Podczas kontaktu ze środowiskiem tworzy się warstwa pasywna złożona z tlenków i wodorotlenków dodatków stopowych, chroniąc powierzchnię metalu przed utlenieniem [3]. Warstwa ta posiada także zdolność do repasywacji, co jest ich dodatkową zaletą przy wykorzystaniu w środowisku korozyjnym.

Jednym ze sposobów poprawy parametrów inżynierskich stali, jest zmniejszenie jej chropowatości. Modyfikacja ta jest wręcz wskazana w przemyśle spożywczym i medycznym, gdzie niższa chropowatość powierzchni posiada wiele zalet. Niższa chropowatość powierzchni materiału inżynierskiego zapewnia mniejsze przywieranie transportowanych substancji i niższe opory przepływu. W przypadku nierównej powierzchni może to prowadzić do zalegania medium w miejscach krytycznych instalacji, takich jak łączenia elementów lub zagięcia. Oprócz potencjalnego rozwoju bakterii i grzybów w tych miejscach, złogi substancji mogą prowadzić do powstania korozji lokalnej, która prowadziła by do uszkodzenia lub zniszczenia aparatury. Kolejną pożądaną modyfikacją powierzchni stali jest zwiększenie jej odporności korozyjnej. Dzięki temu znacznie wzmacnia się właściwości przeciwkorozyjne materiału, który ma nie ulec zniszczeniu w szkodliwym środowisku [4]. Wytrzymałość korozyjna jest szczególnie ważna w implantologii, gdzie wyroby te muszą przetrwać wiele lat w organizmie żywym. W celu poprawy parametrów powierzchni stosuje się szereg metod obróbki mechanicznej, chemicznej, jak i elektrochemicznej. Najważniejszą z metod obróbki jest polerowanie powierzchni. W odróżnieniu od metod polegających na napyłaniu substancji chemicznych na powierzchni, polerowanie ingeruje bezpośrednio w strukturę stali. W przypadku najpopularniejszej metody, czyli polerowania mechanicznego, na skutek tarcia materiałem ściernym o różnej gradacji doprowadza się do zmniejszenia chropowatości powierzchni, a towarzyszące temu nagrzewanie się powierzchni prowadzi do wytworzenia się warstwy tlenku. Metoda ta ma jednak wady, jak niemożność obróbki materiałów o skomplikowanych kształtach, a także termiczne doprowadzenie do lokalnych zmian struktury stali, osłabiające mechanicznie zmodyfikowaną powierzchnię. Alternatywną metodą jest

polerowanie elektrochemiczne. W metodzie tej wykorzystuje się układ, w którym obrabiany materiał (jako anodę) zanurza się w wodnym elektrolicie w obecności przeciwelektrod (katod). Po przyłączeniu do źródła prądu staje się on anodą, na której zachodzi utlenianie, podczas gdy elektroda o wyższym potencjale staje się katodą. W ten sposób proces polaryzacji anodowej prowadzi do utlenienia się powierzchni stali i pokrycia się szczelną warstwą tlenkową. Proces ten umożliwia zmniejszenie chropowatości powierzchni przy otrzymaniu znacznego wzrostu odporności na korozję nawet dla skomplikowanych kształtów.

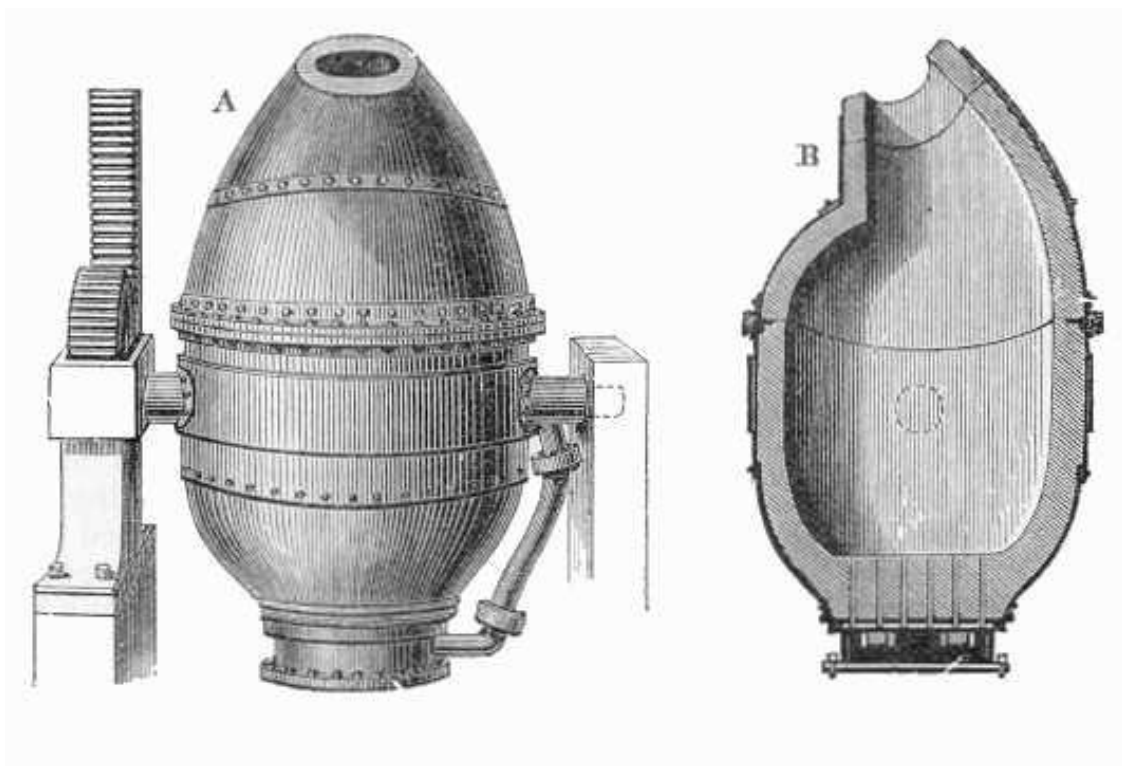
Jedną z niewielu wad tego procesu jest stosowanie kąpeli galwanicznych na bazie stężonych, mocno utleniających kwasów, jak kwas siarkowy i kwas fosforowy. Mimo pożądaných parametrów pracy i niskich kosztów produkcji, generują one szkodliwe opary oraz ścieki które wymagają utylizacji. Oznacza to, że środowisko pracy przy wannach zawierających elektrolit jest wysoce niesprzyjające dla człowieka i wymaga ono specjalnych środków zaradczych, uniemożliwiających kontakt z silnymi kwasami. Kolejnym niekorzystnym aspektem są koszty aparatury, która narażona jest na działanie żrących substancji. Potencjalnym rozwiązaniem tego problemu jest opracowanie alternatywnej kąpeli galwanicznej, zgodnie z zasadami „zielonej chemii”. Jedną z podstaw tej koncepcji jest próba zlikwidowania szkodliwych substancji już w trakcie prowadzenia procesu polerowania elektrochemicznego. Takim działaniem jest wymiana standardowej kąpeli wodnej na niewodny elektrolit oparty na rozpuszczalniku eutektycznym (DES). Rozpuszczalniki te zaliczane są do cieczy jonowych, w skład których wchodzi substancje tworzące w swojej obecności mieszaninę eutektyczną [5]. DES są wysoce modyfikowalne, posiadają bardzo niską korozyjność, wysoką wydajność prądową i generują pomijalną/minimalną ilość gazów na granicy anoda/kąpiel. Ze względu na to znalazły już szereg zastosowań w procesach elektrochemicznych.

W niniejszej pracy wykorzystano rozpuszczalnik eutektyczny, złożony z chlorku choliny i glikolu propylenowego, jako alternatywną kąpiel galwaniczną i omówiono zmiany właściwości powierzchni stali stopowej AISI 316L powstałe w wyniku polaryzacji anodowej. Proces modyfikacji powierzchni prowadzono w zakresie temperatur 35 - 75°C dla gęstości prądu od 10 do 60 mA cm⁻², w czasie od 30 sekund do 20 minut. Zbadano zmiany morfologii, chropowatości powierzchni, właściwości korozyjnych, składu powierzchni i połysku próbek stali. Wybrany rozpuszczalnik przebadano pod względem selektywności wytrawiania pierwiastków stopowych. Oprócz tego określono optymalny czas prowadzenia procesu i zbadano zmiany w selektywności utleniania powierzchni wraz z wydłużeniem czasu polaryzacji.

2. Przegląd literatury

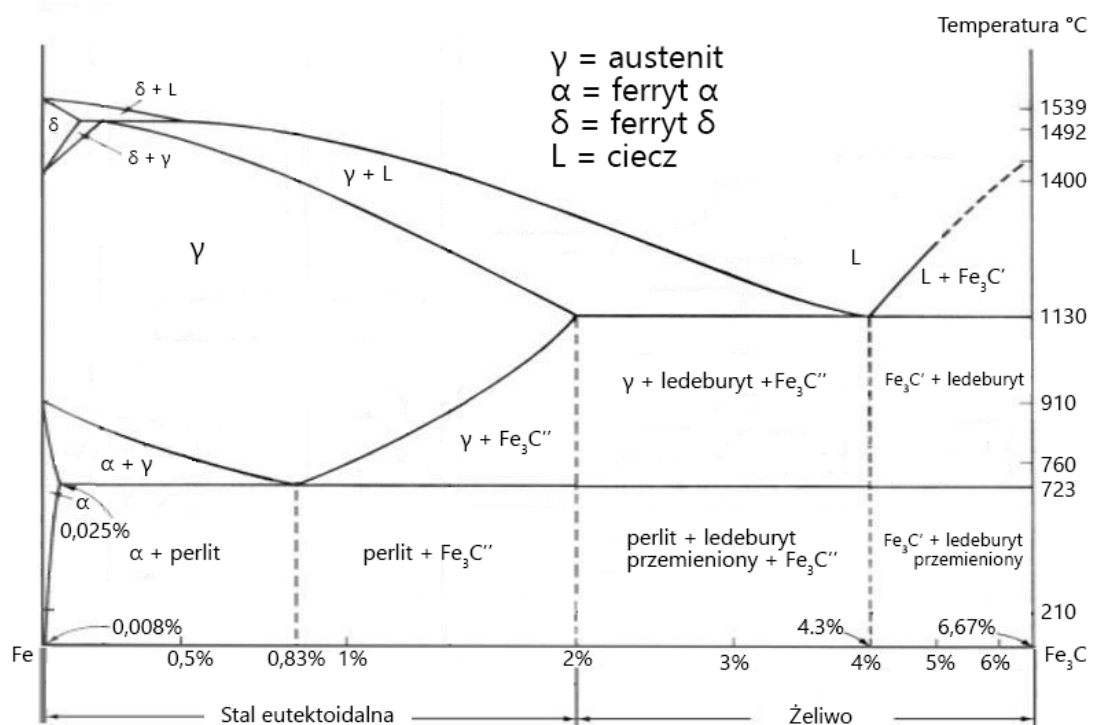
2.1. Stal jako materiał konstrukcyjny

Wytwarzanie stopów metali sięga ludzkiej prehistorii, kiedy w około XXIII wieku przed naszą erą wytworzono pierwszy stop metalu, jakim był brąz [6]. Wraz z rozwojem cywilizacji i metalurgii, ludzkość starała się wytworzyć materiały o jak najlepszych parametrach użytkowych, do których zaliczamy stal. Pierwsze udokumentowane użycie tego stopu, w postaci naczyń odkryto w Turcji, datując znalezisko na XVIII wiek p.n.e. [7]. Stal ta jednak znacznie się różniła od współczesnych wyrobów, posiadając znaczne ilości zanieczyszczeń [8]. Historia współczesnego wytwórstwa stali zaczyna się w 1855 roku, kiedy brytyjski wynalazca Henry Bessemer, aby zaspokoić potrzeby silnie rozwijających się branż kolejowej i zbrojeniowej, wynalazł pierwszy przemysłowy konwertor do produkcji stali [9]. Wynalazek ten (Rys. 1) pozwalał na przedmuchiwanie roztopionej żelaznej surówki strumieniem powietrza, w wyniku którego zawarty w nim tlen reagował z zawartym w surówce węglem, usuwając go w postaci dwutlenku węgla. Rozwiązanie to doprowadziło do znacznego zwiększenia produkcji stali, a także do dalszej jej rafinacji. Obecnie na świecie rocznie produkuje się 140,7 mln ton stali różnych klas [10].



Rys. 1. Schemat konwertera tlenowego Bessemera [11].

Współczesna definicja stali określa, że jest to stop żelaza z węglem którego zawartość nie powinna przekraczać 2,11%, z dopuszczeniem innych pierwiastków stopowych, takich jak mangan, chrom, nikiel i molibden [12-14]. Obecność węgla w stali znacznie poprawia jego twardość oraz wytrzymałość powierzchni, jednak jego nadmiar zwiększa kruchość stali, jak też wpływa negatywnie na proces jej przetwórstwa [15, 16]. Oznacza to, że w zależności od potrzebnych parametrów stali, dąży się do otrzymania stopu o danej zawartości węgla. Podstawą otrzymania stali o wymaganych właściwościach są informacje zawarte w wykresie fazowym żelazo-cementyt (Rys. 2). Pozwala on na określenie w jakiej temperaturze i składzie stopu będziemy w stanie zmienić jego parametry mechaniczne i fizyczne.



Rys. 2. Wykres fazowy żelazo-cementyt [12].

O szerokim zastosowaniu stali decydują jej właściwości mechaniczne oraz łatwość przetwórstwa. W 2019 roku szacowano wielkość eksploatowanych pokładów rudy żelaza na 170 mld ton [17], a wielkość złóż węgla na 1055 mld ton [18]. W połączeniu z bardzo łatwym procesem recyklingu tego stopu [19], zapewnia to stałą dostępność do omawianego materiału konstrukcyjnego. Stal posiada bardzo dobre parametry mechaniczne, takie jak wysoki moduł Younga, odporność na zginanie, twardość i wytrzymałość na ścislenie. Najważniejsze parametry mechaniczne stali przedstawiono w tabeli 1.

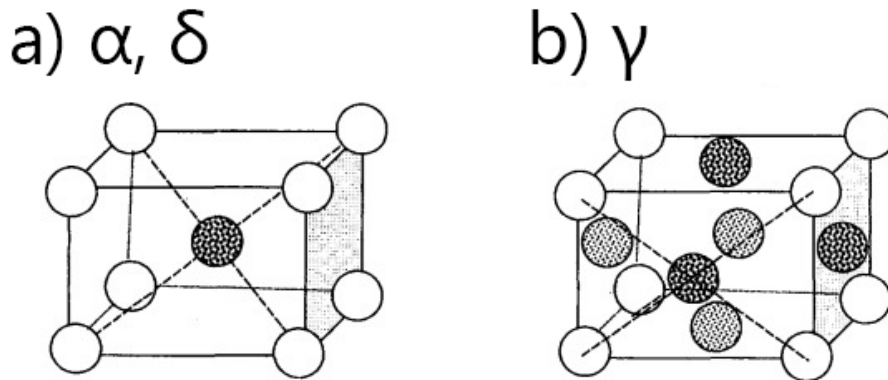
Tabela 1. Najważniejsze parametry mechaniczne stali (AISI 1020) [20].

Parametr	Wartość
Twardość Vickersa	126 HV
Moduł Younga	200 GPa
Moduł Kirchoffa	80 GPa
Wytrzymałość na rozciąganie	395 MPa
Wytrzymałość na zginanie	133 MPa
Współczynnik Poissona	0,29

Kolejną z zalet stali jest możliwość zmiany jej parametrów poprzez obróbkę cieplną. Zgodnie z rys. 2, zmiana zawartości węgla w stali wpływa na występowanie form alotropowych żelaza. Zależnie od struktury sieci krystalicznej alotropu, żelazo posiada różną zdolność rozpuszczalności węgla. Uzyskuje się to na skutek zmian powstałych w strukturze krystalicznej co prowadzi do powstania luk oktaedrycznych (pomiędzy sześcioma atomami) i tetraedrycznych (pomiędzy czterema atomami. Przy ciśnieniu atmosferycznym w przyrodzie wyróżnia się trzy alotropowe formy żelaza [15, 21]:

- Żelazo α i δ są odmianami alotropowymi żelaza o strukturze krystalicznej regularnej przestrzennie centrowanej A2 (Rys. 3a). Forma α jest stabilna poniżej temperatury 912°C, a forma δ jest stabilna w zakresie temperatur 1394 - 1538°C. Ze względu na strukturę krystaliczną A2 ułożenie atomów żelaza jest luźniejsze niż w fazie γ i stopień objętości atomów do objętości jaką one zajmują wynosi 0,68, podczas gdy w żelazie γ współczynnik ten wynosi 0,74 [15]. Oznacza to, że w roztworach stałych zawierających żelazo α i δ szybkość dyfuzji atomów jest wyższa niż w fazie γ . Mimo to, mniejsze luki oktaedryczne (promień luki wynosi $19,2 \cdot 10^{-12}$ m) powodują zmniejszenie rozpuszczalności węgla, który może doprowadzić do zniekształcenia struktury krystalicznej. Roztwory stałe w osinowe tych faz żelaza nazywa się ferrytem.
- Żelazo γ to odmiana alotropowa żelaza o strukturze krystalicznej regularnej ściennie centrowanej A1 (Rys. 3b). Żelazo γ jest stabilne w zakresie temperatur 912 - 1394 °C. W odróżnieniu od faz α i δ , żelazo γ posiada symetryczne luki oktaedryczne (promień luki to $52,6 \cdot 10^{-12}$ m), co oznacza, że rozpuszczone w komórce krystalicznej atomy wpływają tylko na zmianę objętości, nie powodując deformacji [15]. Ze względu na łatwe domieszkowanie

poprzez budowę sieci krystalicznej, stale zawierające żelazo γ (zwane stalami austenitycznymi) są powszechnie stosowanymi tzw. stalami kwasoodpornymi [22].



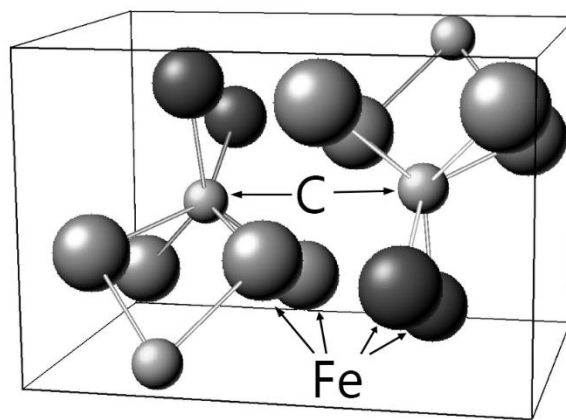
Rys. 3. Sieć krystaliczna faz żelaza α , γ i δ [23].

Stal jest roztworem stałym w którym węgiel i dodatki stopowe rozpuszczone są w jednej z form żelaza [24]. Roztworem stałym nazywamy ciało stałe, która mimo posiadania w swoim składzie większej ilości pierwiastków zachowuje w niezmięnionej postaci fazę krystaliczną. W przypadku stali, poza grafitem, wyróżnia się następujące składniki fazowe układu żelazo-cementyt (Rys. 2) [15, 22, 25-26]:

- Ferryt α i δ to roztwór stały żelaza α lub δ , który staje się osnową dla węgla i innych dodatków stopowych. Ferryt α i δ rozdzielone są obszarem występowania austenitu. Posiada bardzo niską zawartość węgla, co uwarunkowane jest strukturą krystalicznie przestrzennie centrowaną. Ferryt α stabilny jest w temperaturze pokojowej, a jego rozpuszczalność węgla wynosi wtedy 0,008%. Najwyższą rozpuszczalność węgla osiąga się w temperaturze 727°C i wynosi ona 0,025%. Ferryt w stopach stali posiada strukturę ziaren, które mogą także przybrać formę igieł lub płytek [27]. Jest ferromagnetyczny poniżej temperatury 768°C .
- Austenitem nazywamy roztwór stały jednego pierwiastka (w dominującej ilości przypadków w stalach przyjmuje się, że jest to węgiel) w żelazie γ . W porównaniu do ferrytu, austenit posiada znacznie lepszą rozpuszczalność węgla w swojej sieci krystalicznej. W temperaturze 727°C austenit posiada 35 razy większą zdolność do rozpuszczania węgla niż ferryt (0,77%), a w temperaturze 1148°C rozpuszczalność ta wynosi 2,11% i jest graniczną zawartością, powyżej której otrzymuje się już żeliwa. Bez dodatków stopowych austenit jest stabilny w temperaturze powyżej 910°C . Aby został ustabilizowany w temperaturze pokojowej wymaga obecności niklu

i manganu, tworząc wtedy stale austenityczne, zaliczane do stali nierdzewnych [28]. Austenit jest paramagnetykiem.

- Cementyt (Fe_3C) to węglik żelaza zawierający 6,7% węgla i 93,3% żelaza. Posiada on rombową strukturą krystaliczną (Rys. 4) w którym węgiel zajmuje pozycje międzywęzłowe. Wykazuje znaczną odporność chemiczną, a jego dokładny skład chemiczny i twardość (ok. 800 HV przy braku wtrąceń innych pierwiastków) zależą od zawartości dodatków stopowych takich jak mangan, które odpowiadają za powstanie węglików. Cementyt znajdujący się w stali nie jest w stanie stworzyć ziaren, przyjmując postać igieł, płytek lub sferoidalnych wydzielen na granicach ziaren (Rys. 5), w zależności od szybkości chłodzenia stopu [15, 29-30].



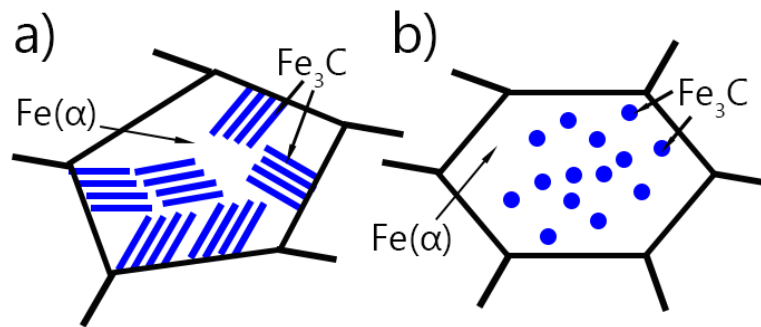
Rys. 4. Struktura krystaliczna cementytu [29].

- Martenzyt to przesycony roztwór węgla w żelazie α . Powstaje w wyniku bardzo szybkiego chłodzenia austenitu [31]. Ulega on wtedy bezdyfuzyjnej przemianie, która uniemożliwia atomom węgla przekształcenie się w cementyt lub perlit. W przypadku powstania struktury martenzytycznej nie ma znaczenia czas chłodzenia, ale temperatura, która powinna wynosić poniżej 200°C [15]. W zależności od stosowanych dodatków stopowych cechuje się morfologią typu płytkowego (gdy zawartość węgla wynosi więcej niż 1%) lub iglastego (gdy zawartość ta będzie mniejsza niż 1%). W przypadku pierwiastków mogących tworzyć z żelazem roztwory międzywęzłowe (jak węgiel), otrzymywana stal martenzytyczna posiada bardzo wysoką twardość. Jeśli pierwiastki tworzą roztwory substytucyjne (np. nikiel), to stal wytworzona w ten sposób będzie posiadała gorsze parametry mechaniczne.

Oprócz wymienionych składników fazowych, w stalach, wyróżnia się jeszcze dwie struktury przejściowe [15, 26, 32]:

- Perlit jest produktem przemiany eutektoidalnej austenitu w 727°C zawierającego 0,77% węgla. Perlit składa się z dwóch elementów fazowych, jakim jest ferryt α i cementyt. W

zależności od temperatury chłodzenia cementyt w perlicie może posiadać strukturę globularną lub blaszkowatą (Rys. 5). Powstawanie struktury perlitycznej zawsze zaczyna się od granic ziaren austenitu i warunkuje ona parametry wytrzymałościowe otrzymanej stali. W przypadku wytworzenia się cienkich płytek perlitycznych, stal będzie posiadała gorsze parametry plastyczne, przy zwiększeniu wytrzymałości mechanicznej materiału. Perlit jest ferromagnetyczny [33-34].



Rys. 5. Rodzaje wydzieleni cementytu: a) struktura płytkowa, b) struktura sferoidalna [34].

- Bainit jest kolejnym produktem przemiany przechłodzonego austenitu, tym razem poniżej temperatury przemiany perlitycznej. Niższa temperatura całkowicie uniemożliwia dyfuzję żelaza, przez co tworzą się charakterystyczne listwy ferrytyczne. Bainit składa się z cementytu w postaci igieł lub płytek oraz z ferrytu α . Wyróżniane są dwa rodzaje bainitu: bainit górny, w którym cementyt wydziela się tylko na granicach listew ferrytycznych oraz bainit dolny w którym gęściej upakowany cementyt znajduje się także we wnętrzu listew ferrytycznych [32, 35].

W zależności od struktury stopu oraz wprowadzonych dodatków stopowych wyróżnia się następujące rodzaje stali [12, 14-15, 33, 36-38]:

- Stal niestopowa, dawniej znana jako stal węglowa, jest stalą nieposiadającą dodatków stopowych w ilościach określonych w normach. Jest to najpopularniejszy typ stali w produkcji ze względu na swoją niską cenę i omówione w tabeli 1 parametry techniczne. Do stali niestopowych zalicza się głównie stale konstrukcyjne. W powszechnie stosowanej nomenklaturze Society of Automotive Engineers (SAE) są to stale serii 1XX [39].
- Stal stopowa to stal, która oprócz węgla i żelaza zawiera znaczne ilości dodatków stopowych (takich jak miedź, nikiel, chrom lub glin), mających na celu zmianę właściwości stali, takich jak odporność korozyjna, wytrzymałość na rozciąganie, plastyczność i uproszczenie technologii wytwarzania. Według SAE są to stale serii 2XX-9XX. Do stali stopowych zalicza

się stale narzędziowe i odporne na korozję, które ze względu na swoje specyficzne przeznaczenie wydzielone są do osobnych grup stali.

- Stal narzędziowa to każda stal o wzmocnionej twardości, odporności na ścieranie, wykazująca odporność na działanie wysokich temperatur [40]. Stale te posiadają dodatki stopowe w postaci wanadu, wolframu, molibdenu lub kobaltu o zawartości minimum 1%. Dawniej do tej grupy zaliczano też stale niestopowe utwardzane powierzchniowo, jednak odchodzi się od tej nomenklatury.

- Stal nierdzewna to stal o wysokiej odporności korozyjnej (do których zalicza się także stale kwasoodporne), zawierająca przynajmniej 10,5% chromu, którego dodatek pozwala wytworzyć na powierzchni szczelną warstwę pasywną, oddzielającą materiał podłoża od środowiska. Według SAE są to głównie stale serii 3XX-4XX. Ze względu na swoje parametry znalazły one wykorzystanie w materiałach mającym kontakt z żywnością i organizmami żywymi. Oprócz tego stale poddaje się procesom modyfikacyjnym, takim jak polerowanie powierzchni. Ten rodzaj stali wybrano w tej pracy do badań nad alternatywną kąpielą galwaniczną, a wybrane parametry tego materiału i ich podział omówiono w rozdziale 2.1.1.

2.1.1 Stal nierdzewna

Podstawową zaletą stali stopowych jest ich wysoka odporność korozyjna, spowodowana dodaniem do stopu chromu [3, 15, 22, 33, 41-43]. To chrom jest głównym elementem tworzącej się na powierzchni warstwy pasywnej. Warstwa ta posiada zdolność do repasywacji, czyli odbudowania warstwy pasywnej w wyniku uszkodzeń mechanicznych. Duże znaczenie stali w przemyśle spożywczym wynika z braku reaktywności z produktami spożywczymi [2, 44]. Przykłady wykorzystania tego materiału można mnożyć, począwszy od instalacji w mleczarstwie, gdzie aparatura musi posiadać odpowiednią odporność korozyjną (mleko jest lekko kwaśne, o pH ok. 6,6) i być bardzo łatwa w konserwacji. Stal nierdzewna jest zalecanym materiałem do produkcji zbiorników na nawozy płynne, a także jest wykorzystywana w budowie elementów zewnętrznych opryskiwaczy rolniczych (Rys. 6), które wystawione są na działanie substancji o wysokiej zawartości związków azotowych. W przypadku medycyny, ze stali wykonuje się implanty oraz śruby łączące kości [4, 45]. W gastronomii stal nierdzewna, poza wspomnianymi parametrami, jest chętnie wykorzystywana ze względu na łatwość formowania, niską podatność na uszkodzenia i niską cenę w porównaniu do innych materiałów konstrukcyjnych. Oprócz wspomnianych dziedzin przemysłu, stal ta jest

chętnie wykorzystywana tam, gdzie nieunikniony jest kontakt z silnymi kwasami, jak i wykorzystywana jest do produkcji reaktorów i fermentorów.



Rys. 6. Rury ze stali nierdzewnej wykorzystywane w opryskiwaczu rolniczym.

Wyróżnia się następujące rodzaje stali nierdzewnych:

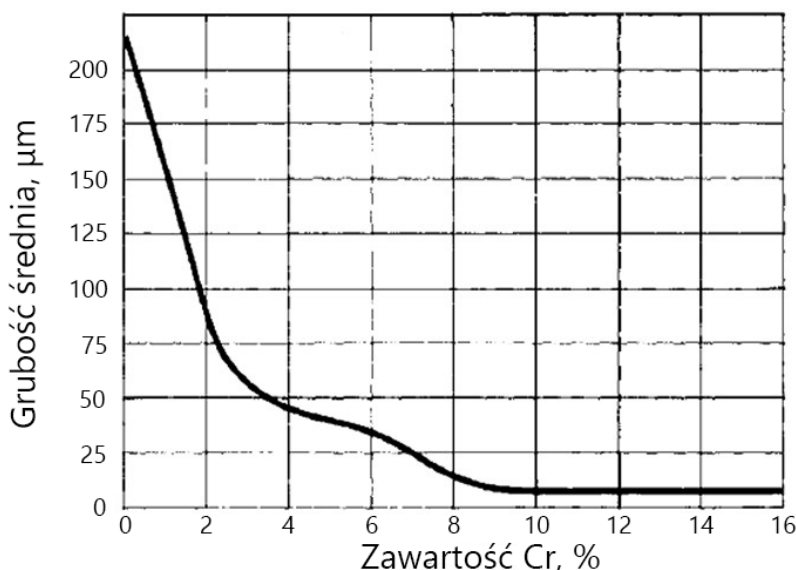
- Stal austenityczna – posiadająca mikrostrukturę austenityczną, stabilną w temperaturze otoczenia na skutek dodatków stopowych. Charakteryzuje się wysoką zawartością chromu i niklu. Jest niemagnetyczna i posiada bardzo niską plastyczność. Stal austenityczna nie może być utwardzana cieplnie. Jest to najczęściej stosowany rodzaj stali nierdzewnej, najchętniej jest stosowany w przemyśle spożywczym.
- Stal ferrytyczna – posiadająca mikrostrukturę ferrytyczną. Wykazuje większą odporność na korozję naprężeniową spowodowaną działaniem chloru, co powoduje, że jest chętnie wykorzystywano w produkcji przedmiotów mających kontakt z wodą morską [46]. Ze względu na niską zawartość niklu stale te są tańsze w produkcji niż stale austenityczne oraz łatwiejsze w produkcji. Stale te są ferromagnetyczne i są wykorzystywane w przemyśle motoryzacyjnym.
- Stal martenzytyczna – posiadająca mikrostrukturę martenzytyczną. Ze względu na wyższą zawartość węgla (wynoszącą od 0,08 do 0,5%) posiada ona wyższą wytrzymałość mechaniczną i odporność na ścieranie od pozostałych rodzajów stali nierdzewnych [47]. Obecność większej

ilości węgla pozwala na ich obróbkę cieplną, jednak stale te są niespawalne. Stale te są ferromagnetyczne i wykorzystuje się je w medycynie.

2.1.2 Rola dodatków stopowych w stalach nierdzewnych

Aby poprawić parametry stali odpornej na korozję, do stopu wprowadza się szereg pierwiastków wspomagających powstawanie warstwy pasywnej oraz jej stabilizację. Do podstawowych dodatków zalicza się [15]:

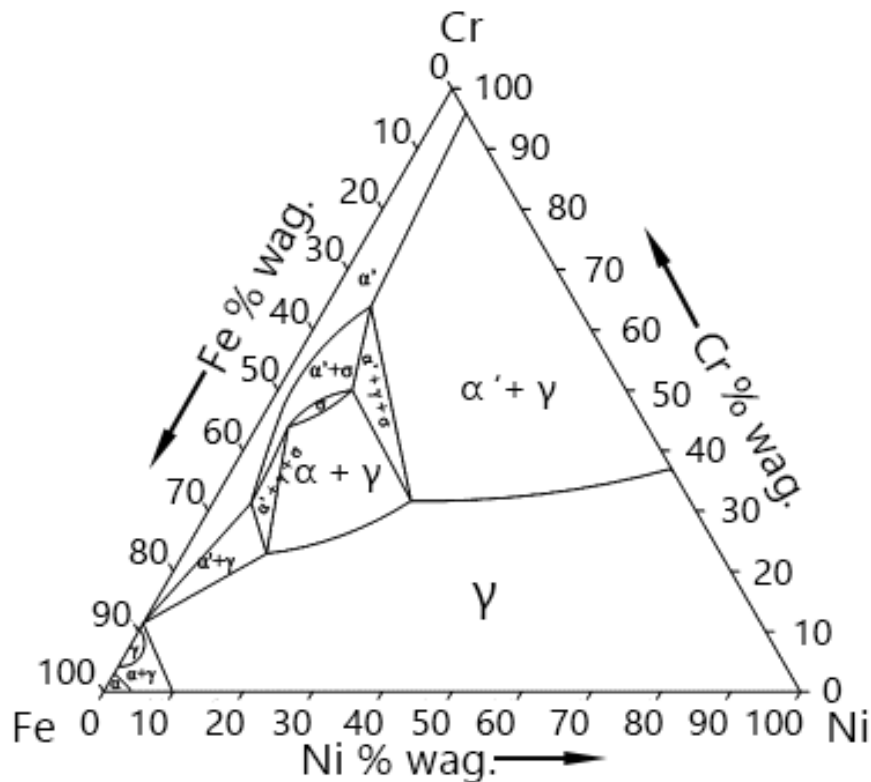
- Chrom (Cr) – zgodnie z przedstawioną w rozdziale 2.1.1 definicją stali stopowej, jest to podstawowy składnik, który zapewnia zwiększenie odporności korozyjnej materiału [48-52]. Chrom w kontakcie z tlenem w atmosferze bardzo łatwo utlenia się, tworząc na powierzchni szczelną warstwę pasywną, złożoną z Cr_2O_3 i $\text{Cr}(\text{OH})_3$. W zależności od rodzaju stali stopowej jego zawartość wynosi od 10,5% do 27% (dla stali ferrytycznych serii 400 [53]). W przypadku stali austenitycznych zawartość chromu sięga do 18,5% dla stali 316L [54]. Dalszy wzrost zawartości chromu w stopie stali prowadzi do pogorszenia parametrów mechanicznych, takich jak kruchość [15]. Na rys. 7 zaprezentowano wpływ zawartości chromu na odporność korozyjną stali.



Rys. 7. Wpływ zawartości chromu na grubość utlenionej warstwy stali [55].

- Nikiel (Ni) – głównym zadaniem tego pierwiastka stopowego jest stabilizowanie mikrostruktury austenitu w temperaturze pokojowej, a jego minimalna zawartość musi wynosić 8% (Rys. 8) [15, 56]. Dodatek niklu zwiększa odporność na pękanie w niskich temperaturach i plastyczność stopu, a także poprawia spawalność stali [57]. Obecność niklu poprawia zdolność do repasywacji stali, zwłaszcza gdy ta przebywa w środowisku silnych kwasów (jak kwas

siarkowy (VI)), zmniejszając szybkość powstawania korozji wżerowej [58]. Obecność niklu zmienia także wygląd stali, nadając jej jaśniejszą barwę. W przypadku stali ferrytycznych obecność niklu jest niewskazana, ponieważ zwiększa on podatność na pękanie naprężeniowe w środowisku chlorkowym.



Rys. 8. Wykres fazowy układu żelazo-chrom-nikiel [56].

- Molibden (Mo) – jego dodatek pozwala ustabilizować warstwę pasywną w obecności chloru, zwiększając odporność stali na korozję szczelinową i wżerową [15, 59]. Obecność molibdenu zwiększa także wytrzymałość stopu w wysokich temperaturach. Obecność molibdenu w stopie wpływa na tworzenie się mikrostruktury ferrytycznej, dlatego jego obecność musi być równoważona zwiększoną ilością dodatków stabilizujących mikrostrukturę austenityczną np. niklem. Obecność molibdenu jest wskazana przy budowie instalacji działających w podwyższonych temperaturach oraz w otoczeniu wody morskiej.
- Mangan (Mn) – w stalach austenitycznych stabilizuje mikrostrukturę poprzez dodanie go w ilości 1 - 2%. Wprowadza się go do stali celem jej odtlenienia, a także zmniejszenia kruchości stali poprzez wiązanie obecnej w niej siarki do MnS, nierozpuszczalnego w roztworze stałym [60]. Mangan zwiększa także twardość stali i ze względu na niższy koszt wytwarzania może być stosowany jako zamiennik niklu [61].

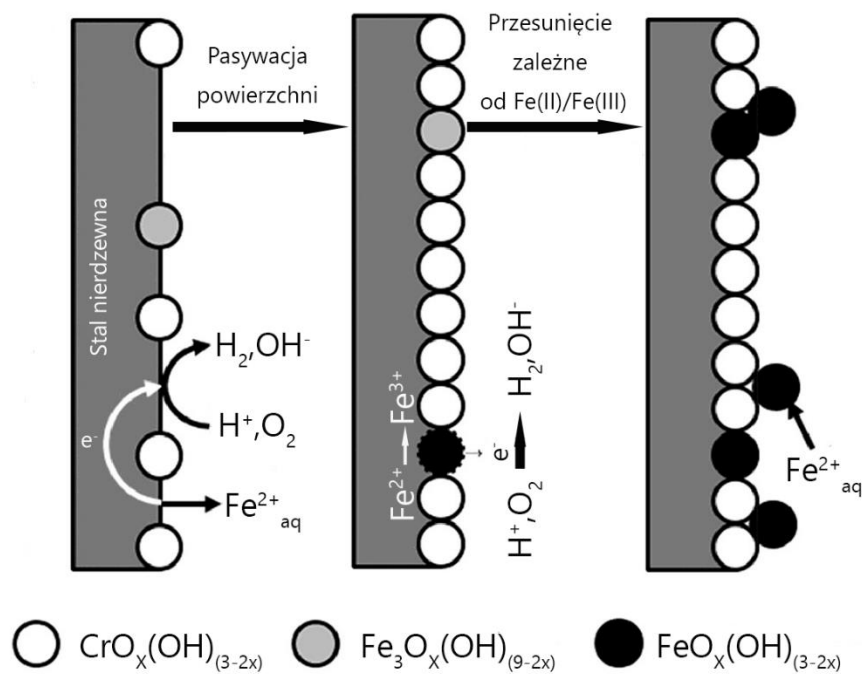
- Krzem (Si) – celem dodania krzemu jest odtlenienie stali w procesie produkcji. Jego zawartość nie przekracza z reguły 0,5%. Wyjątkiem są stale ferrytyczne, ponieważ krzem stabilizuje strukturę ferrytu i wzmacnia jego wytrzymałość. Zawartość krzemu w takich stopach przekracza 1%. Krzem zwiększa także odporność stali w wysokich temperaturach i zwiększa odporność na korozję w obecności silnych kwasów [62].
- Azot (N) – jest to kolejny pierwiastek stabilizujący strukturę austenityczną. Jest on dodawany do stopu razem z manganem, chromem i molibdenem, co powoduje dodatkową poprawę odporności korozyjnej [15]. Azot wykazuje większą rozpuszczalność od węgla przez co utrudnia jego dyfuzję i zmniejsza ryzyko wystąpienia uczulenia stali. Azot rozpuszczony w roztworze stałym austenitu utwardza stal i zwiększa jej granicę plastyczności. Zalecana zawartość azotu w stali nie powinna jednak przekraczać 0,2%, ponieważ większa jego ilość może prowadzić do powstania pęcherzy w stopie, na skutek rozprężania się gazu w wysokich temperaturach [63]. Obecność azotu jest niewskazana w stalach ferrytycznych, ponieważ może prowadzić do powstania korozji międzykrystalicznej, pogorszyć ciągliwość i odporność stopu na pękanie.

Do stali nierdzewnych wprowadza się także tytan (Ti) i niob (Nb), celem obniżenia podatności stali na korozję międzykrystaliczną, a także selen (Se) i siarkę (S). Dwa ostatnie pierwiastki poprawiają skrawalność stopu, pogarszając jednocześnie odporność korozyjną [15].

2.1.3 Mechanizm pasywacji stali nierdzewnych

Jak opisano wcześniej (rozdz. 2.1.1), wzrost odporności na korozję stali nierdzewnych jest spowodowany dodatkiem chromu, który odpowiada za powstanie warstwy pasywnej (Rys. 9). Na skutek kontaktu metalicznego chromu, zawartego w wierzchnich warstwach stali, z tlenem występującym w powietrzu dochodzi do utlenienia metalicznego chromu do tlenku Cr(III), tworząc szczelną warstwę o grubości około 3 nm, na której zaobserwować można powstanie porowatej warstwy wodorotlenku Cr(III) [48]. Przyrost warstwy pasywnej następuje aż do całkowitego pokrycia się powierzchni tlenkiem chromu (III). Aby zapewnić pokrycie powierzchni ciągłą warstwą pasywną, bardzo ważne jest odtłuszczenie powierzchni. Operacja ta ułatwia równomierny dostęp tlenu do powierzchni. W innym przypadku może dojść do wytworzenia nieciągłej warstwy, co sprzyja korozji wżerowej, która jest najgroźniejszym typem korozji dla stali nierdzewnych [15]. W zależności od zawartości chromu w stopie, może dojść do nieciągłości występowania warstwy pasywnej na powierzchni stali i utlenienia się żelaza. Jest to problem występujący podczas spawania, w którym może dojść do powstania punktów zubożałych w chrom. Aby przyspieszyć proces pasywacji, w obróbce końcowej stal

może być poddawana działaniu rozcieńzonego kwasu azotowego(V) lub kwasu cytrynowego. Związki te mają działanie silnie utleniające, Ich wadą jest możliwość doprowadzenia do miejscowych przetrawień w przypadku niedostatecznego usunięcia zanieczyszczeń z powierzchni stali.



Rys. 9. Mechanizm pasywacji stali nierdzewnych [48, 50].

2.2 Modyfikacje powierzchni stali

Stale cenione są ze względu na szerokie spektrum możliwych modyfikacji, które poprawiają odporność korozyjną, wytrzymałość na zarysowanie lub przeciwdziałają rozwojowi drobnoustrojów [12-15, 22]. Wśród możliwych modyfikacji powierzchni wyróżnia się procesy termiczne, chemiczne, mechaniczne i elektrochemiczne. Procesy te mogą być stosowane razem, celem dalszej poprawy parametrów stali. Wśród procesów termicznych do najpopularniejszych należą wyżarzanie, utwardzanie cieplne, utwardzanie wydzieleniowe oraz hartowanie i odpuszczanie. Procesy te mają na celu poprawę wytrzymałości stopów oraz w przypadku stali nierdzewnych ustabilizować strukturę austenityczną. Możliwe jest też nakładanie powłok ogniowych (zanurzeniowych) z pierwiastków takich jak cynk, cyna i glin. W przypadku obróbki mechanicznej powierzchnia może być poddana procesowi redukcji chropowatości (tzw. polerowanie mechaniczne) lub zwiększenia chropowatości (śrutowanie lub kuleczkowanie), w zależności od potrzeb. Wśród metod elektrochemicznych najpopularniejszą metodą modyfikacji powierzchni jest polerowanie elektrochemiczne. Na powierzchnię stali nakładane są również powłoki ochronne [64-66].

Spośród wszystkich wymienionych metod modyfikacji, przedmiotem niniejszej pracy było omówienie metod odpowiedzialnych za zmniejszenie chropowatości powierzchni i poprawę odporności korozyjnej. Wśród tych metod rozróżnia się proces polerowania lub nakładanie powłok ochronnych.

2.2.1 Nakładanie powłok ochronnych

W przypadku nakładania powłok ochronnych mających na celu poprawę odporności korozyjnej lub zmniejszenie chropowatości powierzchni, najłatwiejsze kontrolowanie obu tych parametrów przebiega przy osadzaniu powłok polimerowych i ceramicznych. W obu przypadkach ich właściwości zależą od przygotowania materiału podłoża, bowiem w przypadku stali nierdzewnych, utworzona warstwa pasywna znacznie zmniejsza przyczepność podłoża [67]. Oznacza to, że w niektórych przypadkach przed nałożeniem powłoki wskazane jest zwiększenie chropowatości podłoża, co pozwala na uzyskanie lepszej przyczepności [68].

- Powłoki polimerowe – największą zaletą tych powłok jest możliwość ich sfunkcjonalizowania, co powoduje, że nanoszony polimer, oprócz swoich podstawowych właściwości, może wprowadzić dodatkowe właściwości powierzchni, zależnie od użytych grup chemicznych [69]. Jednym z takich przykładów jest stosowanie w celach medycznych polimerów zawierających w swoim składzie nanocząsteczki srebra [70-71]. Oprócz stworzenia dodatkowej bariery chroniącej powierzchnie przed korozją, dodatek srebra zapewnia silne właściwości bakteriobójcze i grzybobójcze [72]. Cechy te są pożądane w przypadku aparatury szpitalnej, szczególnie tej wykorzystywanej na salach operacyjnych. Zmniejszona chropowatość ułatwia sanityzację powierzchni, utrudniając przyleganie substancji organicznych, a także zmniejsza ryzyko zakażenia pacjenta w wyniku kontaktu ze szkodliwymi mikroorganizmami. Wzrost odporności korozyjnej oznacza też, że aparatura cechuje się dłuższą żywotnością. Omawiane powłoki nie wymagają także skomplikowanego procesu nanoszenia i mogą być osadzone na powierzchni z roztworu wodnego [73]. Innym sposobem funkcjonalizacji powłok do ochrony stali przed korozją jest wykorzystanie polimerów przewodzących prąd [69]. Kopolimer złożony z polipirołu i politiofenu nałożony na stal działa utleniająco na powierzchnie stali, przyspieszając proces pasywacji, zaraz tworząc barierę przed kontaktem z środowiskiem zewnętrznym. Warstwa polimerów przewodzących prąd może też być dodatkowo pokryta grafitem dla znacznego poprawienia odporności na uszkodzenia mechaniczne powłoki [74]. Do wspomaganie wytworzenia warstwy pasywnej stosuje się także polimery z rodziny polianilin, jak poli(o-fenylendiaminę) [75] i poli(o-toluidynę) [76]. Oprócz nowoczesnych polimerów, popularne jest też pokrywanie stali powłokami fluoropolimerowymi [77-78]. Ze względu na obecność fluoru odchodzi się od ich użytkowania, jednak ich

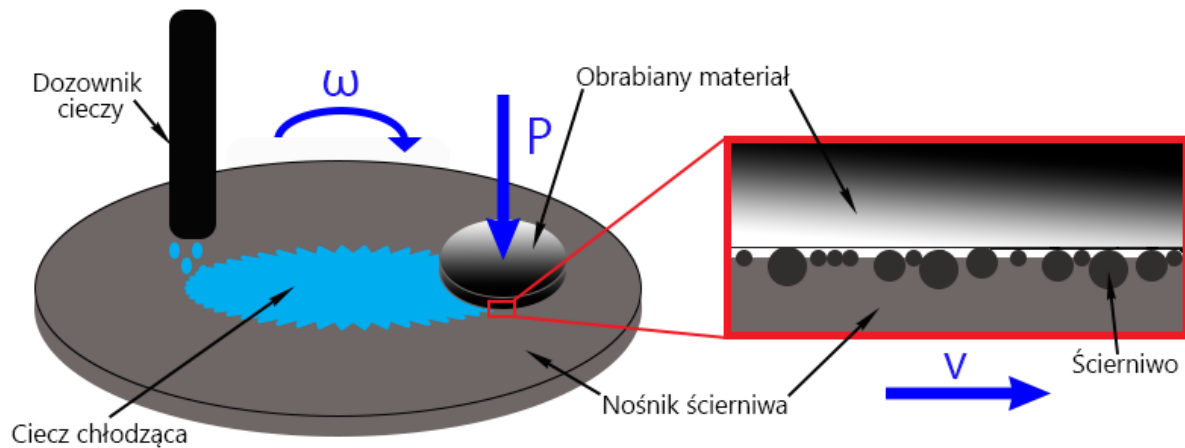
właściwości dalej tworzą z nich ceniony materiał ochronny. Polimery z tej rodziny cechują się bardzo wysoką odpornością korozyjną, są odporne na działanie kwasów i zasad oraz mają bardzo małą energię swobodną powierzchni, co uniemożliwia przywieranie do nich zanieczyszczeń. Innym rodzajem polimerów wykorzystywanych do poprawy odporności korozyjnej są poliamidy, jednak w przypadku ich osadzania trudniej jest kontrolować chropowatość otrzymanej powłoki [79].

- Powłoki ceramiczne –nie są tak wszechstronne jak powłoki polimerowe, jednak posiadają znacznie wyższą odporność mechaniczną i chemiczną. Wybrane materiały ceramiczne, takie jak tlenek krzemu, wykazują wysoką biokompatybilność, co pozwala je zastosować jako powłoki ochronne dla stali stosowanej w implantologii dla lepszej osteointegracji [68]. Po osadzeniu powłoki, odporność korozyjna stali wzrasta prawie 30-krotnie w porównaniu do próbki nie przetworzonej i odnotowano także niewielki spadek chropowatości próbki [68]. Jednym z najpopularniejszych materiałów ceramicznych, wykorzystywanych do modyfikacji stali jest azotek tytanu. Związek ten nie tylko poprawia odporność korozyjną, poprzez stworzenie bariery ochronnej na powierzchni, ale także polepsza parametry mechaniczne, poprawia twardość, a także umożliwia zmianę ich barw. Uzyskane cienkie warstwy zmniejszają także tarcie powierzchni, przez co mogą być wykorzystywane do ochrony elementów tocznych w łożyskach [80]. W podobnym celu na powierzchni stali osadza się powłoki z węglików, takich jak węglík boru [66]. W przypadku stali austenitycznych powłoki te mogą być osadzane zarówno z wykorzystaniem metody zol-żel, chemicznego osadzenia z fazy gazowej (CVD) jak i fizycznego osadzenia z fazy gazowej (PVD). Przykładem powłok osadzanych na stali są materiały ceramiczne oparte na tlenku cyrkonu [81-82], nakładane metodami zol-żel lub PVD, a są które podobnie jak tlenek krzemu wykorzystywane są w medycynie to osteointegracji.

2.2.2 Polerowanie mechaniczne

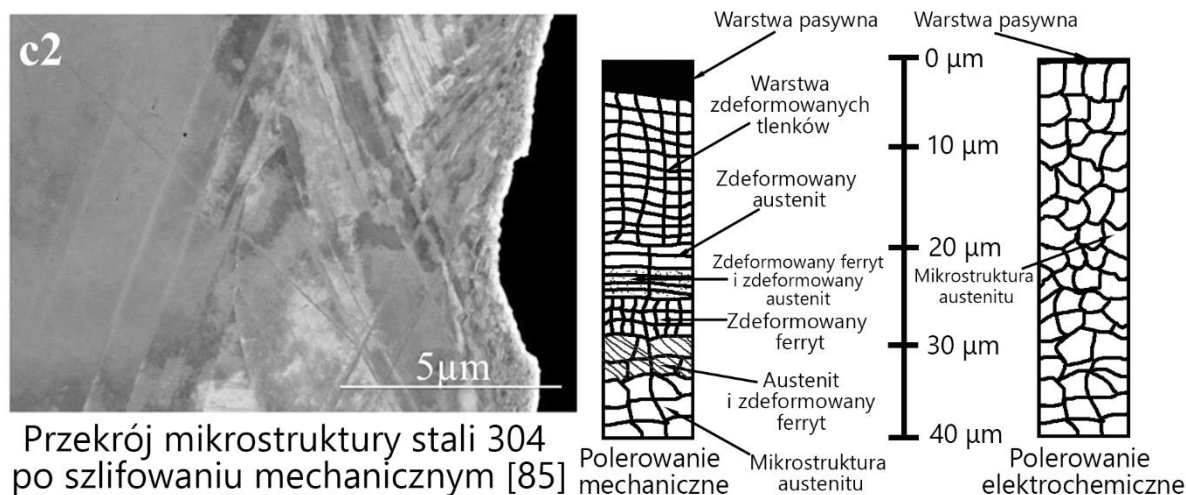
Jest to najpopularniejsza metoda pozwalająca na redukcję chropowatości powierzchni, ze względu na swoją prostotę i wysoką dostępność materiałów [13-14]. W metodzie tej stosuje się ścierniwa pod różną postacią (mogą to być zarówno papiery ścierne z osadzonym ziarnem z SiO₂, jak i pasty zawierające ścierniwo zawieszzone w fazie ciekłej), które wraz zmniejszeniem się rozmiarów ziaren szlifujących prowadzą do zmniejszenia się chropowatości powierzchni. Ponieważ metoda ta nie wymaga skomplikowanej aparatury do przeprowadzenia procesu [Rys. 10]. Mimo swojej prostoty, aby uzyskać zadowalający efekt wypolerowanej powierzchni, metoda ta ma wiele ograniczeń. Ze względu na sposób w jaki prowadzone jest polerowanie, niemożliwe jest równe wypolerowanie obiektów o skomplikowanym kształcie [83]. Dlatego

polerowanie mechaniczne najlepsze rezultaty daje w przypadku polerowania całych arkuszy lub szpuli stali [84].



Rys. 10. Uproszczony schemat polerowania mechanicznego.

Polerowanie mechaniczne, mimo zastosowania substancji chłodzących, może prowadzić do miejscowych deformacji termicznych, osłabienia materiału i powstania naprężeń. Natomiast nieobecność cieczy chłodzącej może prowadzić do zapylenia powietrza zawierającego znaczne ilości żelaza, będącego zagrożeniem dla dróg oddechowych człowieka oraz dla nieosłoniętej aparatury. W przypadku źle dobranej gradacji ścierniwa można także uszkodzić powierzchnie stali, tworząc głębokie rysy, które mogą być trudne do usunięcia w dalszym polerowaniu. Może to także doprowadzić do usunięcia zbyt dużej ilości materiału, co doprowadzi do zmniejszenia wymiarów obrabianego przedmiotu. Wadą jest również możliwość mechanicznego wprowadzenia ziaren ścierniwa i innych zanieczyszczeń (takich jak pył, który powstał w trakcie polerowania) w głąb powierzchni, co może zapoczątkować powstanie ognisk korozji jak i miejsc o osłabionej wytrzymałości. Zaletą tej metody, oprócz prostego mechanizmu działania, jest niska cena oraz wysoka szybkość. Proces szlifowania mechanicznego powierzchni jest wymaganą wstępną obróbką w przypadku polerowania chemicznego i elektrochemicznego.



Rys. 11. Mikrostruktura stali nierdzewnej 304 po szlifowaniu mechanicznym [85]. Schemat zmian w strukturze stali austenitycznej po polerowaniu mechanicznym i elektrochemicznym.

Rysunek własny na podstawie badań autorstwa Johna Wulffa.

W przypadku polerowania mechanicznego stali nierdzewnych, na skutek tarcia powierzchni o ścierniwo, na warstwie zewnętrznej może wytworzyć się niejednorodna warstwa pasywna, złożona z produktów utlenienia chromu, niklu i żelaza (Rys. 11). W wyniku oddziaływania termicznego warstwa pasywna może sięgać do 5 μm, a zmiana struktury stali aż do 34 μm. Prowadzi ona do zwiększenia odporności korozyjnej, przy jednoczesnym pogorszeniu parametrów mechanicznych stali [86-89]. Wytworzona w ten sposób warstwa pasywna nie ma stałego składu na całym obszarze próbki oraz może różnić się grubością w zależności od intensywności z jaką powierzchnia była polerowana. Polerowanie mechaniczne stali niestopowych nie poprawia ich odporności korozyjnej, ze względu na brak chromu w ich składzie.

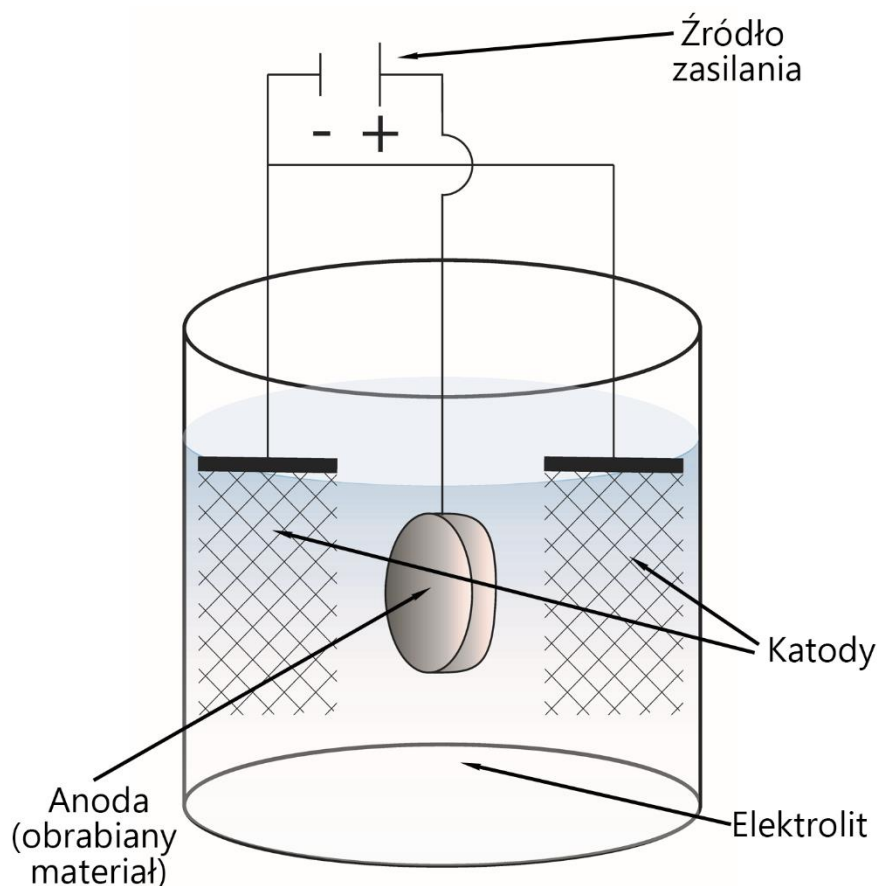
2.2.3 Polerowanie chemiczne

Polerowanie chemiczne jest obecnie rzadko stosowaną metodą zmniejszenia chropowatości powierzchni stali. Jest to spowodowane trudniejszym doбором parametrów procesu niż w przypadku polerowania mechanicznego lub elektrochemicznego. Stal zanurzana jest w roztworze składającym się z rozcieńczonych kwasów, gdzie poddawana jest procesowi trawienia powierzchni [90]. Instalacja, w której znajduje się kąpiel musi być wykonana z materiałów kwasoodpornych oraz musi być wyposażona w grzałki, bowiem proces polerowania elektrochemicznego prowadzi się w zakresie temperatur 25 - 100 °C. W przypadku stali stopowych roztwór do polerowania składa się z mieszaniny kwasów fosforowego, azotowego i solnego, gdzie każdy z nich jest dodawany w ilościach nieprzekraczających 10%

roztworu, a także z dodatków stabilizujących kąpiel. Odpowiednio dobrana mieszanina zapewnia równomierne wytrawienie powierzchni, umożliwiając jej wygładzenie. Natomiast źle dobrana mieszanina w procesie prowadzi do zbytowego wytrawienia jednego z pierwiastków stopowych lub przetrawienia granic ziaren, co pogłębia nierówności oraz może doprowadzić do powstania korozji wżerowej lub międzykrystalicznej. Metoda ta pozwala na wyrównanie tylko niewielkich nierówności. W porównaniu do polerowania elektrochemicznego posiada pewne zalety, jak nieobecność zewnętrznego źródła prądu, wysoka efektywność procesu (brak potrzeby przyłączenia zewnętrznego zasilania powoduje, że proces zachodzi dla każdego elementu w momencie wprowadzenia go do kąpeli). W porównaniu do polerowania mechanicznego, polerowanie chemiczne umożliwia wygładzenie nierówności na skomplikowanych kształtach [91]. Polerowanie chemiczne, ze względu na brak dodatkowej aparatury wymaganej w procesie polerowania elektrochemicznego, umożliwia także wygładzenie wnętrza elementów o budowie, która uniemożliwia wprowadzenie katody o wymaganej wydajności do przedmiotów o skomplikowanym kształcie. Polerowanie chemiczne jest wykorzystywane w przypadku modyfikacji powierzchniowej druku 3D [92]. Polerowanie chemiczne stali nierdzewnych przyczynia się do utworzenia bardziej równomiernej warstwy pasywnej w porównaniu do polerowania mechanicznego. Wadą omawianej metody modyfikacji powierzchni jest to, że wymaga ona specjalnej preparatyki powierzchni, która jest bardzo wrażliwa na zanieczyszczenia, takie jak oleje i smary. Bardzo trudna jest też regeneracja kąpeli, która generuje szkodliwe dla ludzi opary oraz szybko zużywa się. Polerowanie chemiczne może być wykorzystywane jako kolejny etap po polerowaniu elektrochemicznym do uzyskania jak najbardziej wygładzonej powierzchni [93].

2.2.4 Polerowanie elektrochemiczne

Proces ten polega na wymuszeniu polaryzacji anodowej na powierzchni stali stopowej w specjalnie dobranym elektrolicie, w wyniku czego dochodzi do roztwarzania stali i jej pasywacji [94-97]. Metoda ta wymaga przyłączenia zewnętrznego źródła prądu i stworzenia układu, w którym obrabiany metal jest anodą, a katodą metal szlachetniejszy, co prowadzi do utleniania się powierzchni metalu o niższym potencjale. Aby przeprowadzić proces polaryzacji, wymagana jest aparatura, która nie ulegnie roztworzeniu w obecności elektrolitu a także muszą być znane parametry, w których zachodzi proces utleniania. Schemat układu wykorzystywanego do procesu polerowania elektrochemicznego zaprezentowano na rysunku 12.



Rys. 12. Uproszczony schematu układu do polerowania elektrochemicznego (pominięto grzałkę i mieszadło).

Budowa aparatury do polerowania elektrochemicznego jest podobna do wykorzystywanej w polerowaniu chemicznym. Najistotniejszą różnicą jest zewnętrzne źródło prądu, które odpowiada za wymuszenie reakcji anodowych na powierzchni próbki. Elektrolit (lub kąpiel galwaniczna) są mieszaniną silnie utleniających kwasów wraz z dodatkami odpowiadającymi za stabilność kąpeli. Mieszaniny te muszą posiadać odpowiednią przewodność (zapewnia to swobodny przepływ jonów w kąpeli), temperaturę pracy (potrzeba ogrzania kąpeli do wyższych temperatur może generować koszty), selektywność (zbyt wysoka selektywność procesu w danej kąpeli może doprowadzić do wzrostu nierówności powierzchni) i lepkość (zapewnia utworzenie warstwy dyfuzyjnej przy powierzchni obrabianego przedmiotu) [94]. Dobór odpowiedniej kąpeli do materiału podłoża jest bardzo ważna ze względu na selektywność procesu wytrawiania pierwiastków ze stopu stali. Mimo iż pożądanym efektem jest wzbogacenie powierzchni stali w pierwiastki odpowiadające za ochronę korozyjną (chrom, molibden, nikiel), to nadmierne wytrawienie danego pierwiastka (w przypadku stali stopowych największe znaczenie ma tu żelazo) prowadzi do wzrostu chropowatości. Nadmierne wytrawienie żelaza, który jest dominującym pierwiastkiem w stopie może prowadzić do

powstania szeregu defektów powierzchniowych, a także do wzrostu zagrożenia korozyjnego. W tym celu do kąpeli dodaje się stabilizatory takie jak np. gliceryna, które redukują nadmierne utlenianie się żelaza w procesie [98]. Zbyt wysoka lepkość kąpeli natomiast, może doprowadzić do zbytnej koncentracji jonów w wybranych miejscach powierzchni, a także utrudnić wyczyszczenie powierzchni i aparatury po procesie polerowania elektrochemicznego. Przykładowe kąpiele stosowane w przemyśle do polerowania elektrochemicznego stali austenitycznych serii AISI 300 zaprezentowano w tabeli 2. Po przekroczeniu krytycznego stężenia jonów w kąpeli traci ona swoje właściwości i powinna być poddana utylizacji lub recyklingowi.

Tabela 2. Wybrane kąpiele galwaniczne wykorzystywane przy polerowaniu elektrochemicznym i ich parametry pracy [94].

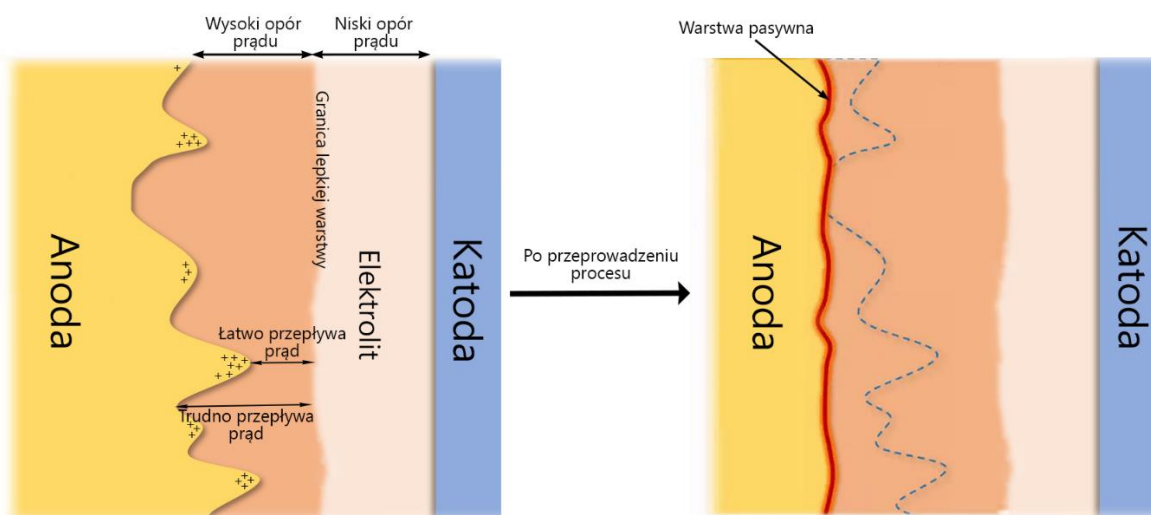
Skład kąpeli	Parametry pracy		
	j (mA cm ⁻²)	t (min)	T (°C)
Kwas siarkowy (VI) (35% wag.), Kwas fosforowy (V) (51% wag.), Trietanolamina 99%. (3% wag.), woda destylowana (11% wag.)	200	12	55
Kwas siarkowy (VI) 96% (40% obj.), Kwas fosforowy (V) 85% (60% obj.), Glikol etylenowy 99% - 200 g dm ⁻³ , Kwas szczawiowy - 200 g dm ⁻³ , Acetanilid - 200 g dm ⁻³	350 - 500	1 - 50	60
Kwas fosforowy (V) 85% (35% obj.), Gliceryna 99% (50% obj.), woda destylowana (15% obj.)	750	1 - 10	60 - 95
Kwas fosforowy (V) 85% i Kwas siarkowy (VI) 97% w stosunku 2:1 lub 3:2; (75% obj.), Gliceryna 99% (25% obj.)	500	1 - 10	30 - 90

Wanna, w której umieszczony jest elektrolit musi być odporna na działanie silnie utleniającego elektrolitu. Obecnie w przemyśle konstruuje się ją ze stali pokrytej ołowiem [94]. Ołów jest związkami trudniej utleniającym się, a także jest bardziej szlachetnym od pierwiastków znajdujących się w stopach stali, co pozwala na dobre zabezpieczenie materiału konstrukcyjnego. Wanna jest wyposażona w grzałki, która pozwala na podgrzanie kąpeli do pożądanej temperatury pracy. Dodatkowym elementem, który nie jest wymagany w procesie, jest mieszadło. Jego zadaniem jest lepsze rozprowadzenie zdyfundowanych w roztworze jonów

metali po całej kąpeli, bowiem ich nadmierna koncentracja może lokalnie zmienić lepkość kąpeli [94]. Bardzo ważne jest dobranie materiału i kształtu mieszadła, aby nie uległo uszkodzeniu, a także parametrów mieszania, aby przy zbyt wysokiej szybkości nie doprowadzić do oderwania się warstwy dyfuzyjnej od obrabianej powierzchni. Katody wykonane są ze stali nierdzewnej lub ołowiu. W produkcji małoseryjnej i na skalę laboratoryjną katody mogą być także wykonane z tytanu pokrytego platyną. Bardzo ważny jest też dobór kształtu i wielkości katody, ponieważ powierzchnia katody musi być przynajmniej równa powierzchni obrabianej powierzchni anody. Aby powierzchnia mogła być polerowana równomiernie, musi znajdować się w równej odległości od katody. Zależnie od stopnia skomplikowania kształtu przedmiotu poddawanego polerowaniu, katod może być więcej lub mogą one mieć kształt walca, wewnątrz którego umieszcza się obrabiany przedmiot.

W przypadku elektrochemicznego polerowania stali nierdzewnych, przed przeprowadzeniem tego procesu powierzchnię należy odpowiednio przygotować. Aby doszło do równomiernego wygładzenia powierzchni musi ona być odtłuszczona i trzeba z niej usunąć, tzw. naturalną warstwę pasywną. Zadanie to realizuje się za pomocą rozpuszczalników organicznych, takich jak metanol lub aceton, a do usunięcia warstwy pasywnej można stosować zarówno mieszaniny rozcieńczonych kwasów, jak i szlifowanie mechaniczne. Ta ostatnia metoda ma duże znaczenie w ostatecznym przygotowaniu próbki przed polerowaniem, w przypadku, gdy powierzchnia naznaczona jest rysami lub innymi uszkodzeniami [94]. Elektrochemiczna modyfikacja powierzchni nie powinna być przeprowadzana dla powierzchni o większych nierównościach (ok. 100 μm głębokości), ponieważ zamiast doprowadzić do zmniejszenia chropowatości może dojść do zbyt długiego przetrwania powierzchni i nie osiągnąć pożądanego rezultatu. Tak wstępnie przygotowane podłoże poddaje się polaryzacji anodowej, która prowadzi do zmniejszenia chropowatości i zwiększenia odporności na korozję. Obrabiany przedmiot jest mocowany na specjalnie przygotowanym wieszaku podłączonym do źródła zasilania. W zależności od rodzaju stosowanej kąpeli i wybranego materiału proces ten przebiega w ciągu 1 – 50 minut, w zakresie temperatur 30 - 95°C. Po zakończeniu procesu powierzchnia jest myta, odtłuszczana i poddana końcowej obróbce, jak polerowanie filcem, by osiągnąć efekt lustrzanego odbicia. W porównaniu do polerowania mechanicznego, proces elektrochemiczny nie generuje naprężeń w obrabianym materiale, ułatwia uzyskanie chropowatości w skali nanometrycznej i pozwala uzyskać równomierną warstwę pasywną. Metoda ta pozwala na wypolerowanie przedmiotów o skomplikowanym kształcie i delikatnej budowie [1, 5-6, 44, 99].

Mechanizm polerowania elektrochemicznego opiera się na wytworzeniu w elektrolicie lepkiej warstwy dyfuzyjnej, w której zachodzi proces wygładzania powierzchni, poprzez redukcję wzniesień (rys. 13). Przed podłączeniem układu do prądu, roztwór elektrolitu posiada równomierny w objętości opór. Po podłączeniu prądu na powierzchni anody tworzy się warstwa o zwiększonym oporze elektrycznym, a jej grubość zależy od najwyższych wzniesień na powierzchni. Ponieważ atomom metalu ze wzniesień jest bliżej do granicy warstwy z elektrolitem, następuje tam gromadzenie się ładunku, co powoduje szybsze trawienie. W miejscach tych elektrolit ma mniejszy opór elektryczny (krótsza droga) i następuje ich wytrawianie. W przypadku zagłębień, elektrolit posiada wyższy opór elektryczny (dłuższa droga). Niższa gęstość ładunku elektrycznego sprawia, że miejsca te są wolniej trawione. Wytrawianie następuje aż do wyrównania powierzchni, kiedy brak różnic w wysokości powierzchni utrudnia swobodny przepływ ładunku elektrycznego i przerywa się proces.



Rys. 13. Proces polerowania elektrochemicznego powierzchni stali nierdzewnej [94, 100].

Proces polerowania elektrochemicznego pozostaje w praktycznie niezmienionej formie od lat 50 XX wieku [95]. W ostatnich latach zintensyfikowano badania nad zmodyfikowaniem tego procesu, zarówno pod względem ergonomii procesu, jak i pod względem ochrony środowiska. Jednym z rozwiązań jest połączenie procesu polerowania mechanicznego i elektrochemicznego w celu uzyskania jak najniższej chropowatości i najwyższej odporności korozyjnej [101]. Trwają także badania nad zastąpieniem stosowanych standardowych kąpielii wodnych kąpieliami bardziej przyjaznymi użytkownikowi i środowisku [102-103]. Procesy te prowadzone są zgodnie z koncepcją „zielonej chemii”, które mają na celu zmodyfikowanie procesu tak, aby miały one jak najmniejszy wpływ na środowisko.

2.3 Koncepcja „zielonej chemii”.

„Zielona chemia” jest stosunkowo nową koncepcją mającą swój początek w latach 90 XX wieku [104]. Jest ona oparta na ekonomii heterodoksyjnej, która w swoim głównym założeniu głosi, że zysk przemysłu nie występuje tylko na podłożu finansowym, ale także społecznym i środowiskowym [105]. Oznacza to, że w długofalowym modelu prowadzenia biznesu można więcej uzyskać dbając o najbliższe otoczenie firmy. Zgodnie z nim, w „zielonej chemii” wyznaczonych jest 12 najważniejszych filarów tej postawy (rys. 14), które stanowią podstawę do zmiany działania procesów wytwórczych.



Rys. 14. 12 filarów koncepcji „zielonej chemii” [104].

Wprowadzenie omówionej koncepcji do obróbki elektrochemicznej metali i ich stopów sprowadza się głównie do czynności związanych z elektrolitami używanymi w procesach galwanotechnicznych. Zgodnie z krytycznym stężeniem jonów w kąpeli, omówionym w rozdziale 2.2.4, po przekroczeniu stężenia 3% jonów metali w kąpeli do elektropolerowania, ta nie nadaje się już do użytku i musi być zutylizowana [94]. Ponieważ kąpiele te są bardzo tanie w produkcji, nie są one opłacalne w przetwarzaniu według standardowej ekonomii. Zgodnie jednak z omówionymi wcześniej zasadami „zielonej chemii”, ich recyking pozwala uniknąć kosztów środowiskowych związanych ze składowaniem silnie utleniających kwasów. Celem recykingu kąpeli galwanicznych jest odnawianie elektrolitu i odzyskiwanie cennych substancji w nich zawartych [106-107]. W procesach tych, metale znajdujące się w kąpielach są wyługowane i poddane dalszej obróbce, a elektrolit jest ponownie wykorzystywany w metodach elektrochemicznych. Innym rodzajem modyfikacji elektrolitu jest wymiana standardowych kąpeli wodnych na niewodne kąpiele oparte na cieczach jonowych. Jednym z

najpopularniejszych rodzajów takich elektrolitów są te wykorzystujące rozpuszczalniki eutektyczne [5].

2.3.1 Deep Eutectic Solvents (DES) jako „zielone” rozpuszczalniki

Rozpuszczalniki eutektyczne (Deep Eutectic Solvents, DES lub rozpuszczalniki głęboko eutektyczne) zaliczane są do specjalnej grupy cieczy jonowych. Te niewodne mieszaniny tworzy się na bazie soli halogenkowych (najpopularniejszymi są czwartorzędowe sole amonowe, jak chlorek choliny) i donorów wiązania wodorowego (Hydrogen Bond Donor, HBD) takich jak kwasów organicznych lub poliole, a ich nazwa bierze się ze sposobu wytwarzania. Związki te dobierane są w takim stosunku molowym, by na skutek wzajemnego ich oddziaływania obniżyć temperaturę topnienia mieszaniny, aby ta przeszła do postaci płynnej przy jak najniższej temperaturze, skąd przyjęto nazwę rozpuszczalników eutektycznych [5, 107-109]. Oznacza to, że mieszaniny ciał stałych, które posiadają temperaturę topnienia powyżej 100°C, w swojej obecności przechodzą do fazy ciekłej w temperaturze pokojowej. Przykłady takich par związków zaprezentowano w tabeli 3. Oznacza to, że do wytworzenia DES wymagane jest rozpuszczenie zaprezentowanych związków w swojej obecności. W przypadku metalurgii stali, eutektykiem takim jest ledeburyt (Rys. 2) wydzielający się z fazy ciekłej przy 4,3% zawartości cementytu.

Tabela 3. Wybrane związki tworzące razem rozpuszczalniki eutektyczne i ich temperatury topnienia [5].

Wybrane rozpuszczalniki eutektyczne					
Sól halogenkowa	$T_{top.}$ (°C)	HBD	$T_{top.}$ (°C)	Stosunek molowy	T (°C)
Chlorek choliny	303	Mocznik	134	1:2	12
Chlorek choliny	303	Kwas szczawiowy	190	1:1	34
Chlorek choliny	303	Kwas cytrynowy	149	1:1	69
Chlorek choliny	303	Acetamid	80	1:2	51

Bardzo prosty proces wytwarzania, nietoksyczność, biodegradowalność i biokompatybilność sprawiły, że badania nad rozpuszczalnikami eutektycznymi wpisują się w

zagadnienia „zielonej chemii” [110]. Jednak bez odpowiednich parametrów pracy, mogących zastąpić standardowe kąpiele galwaniczne, nie zyskałyby takiej popularności. DES cechują się bardzo pożądanymi parametrami pracy w procesach elektrochemicznych, takich jak wysoka wydajność prądowa, duża podatność na modyfikację składu, niska tendencja do generacji tlenu na styku anod z kąpielą, a także mała agresywność kąpeli w stosunku do powierzchni, kiedy przez układ nie płynie prąd [5, 110]. Rozpuszczalniki eutektyczne są szeroko wykorzystywane w procesach galwanotechnicznych, takich jak elektroosadzanie cynku, chromu, niklu, kobaltu, miedzi, srebra i złota [111-118]. Jest to najpopularniejszy sposób wykorzystywania DES, ze względu na wysoką rozpuszczalność soli tych metali w omawianych mieszaninach. Innym procesem elektrochemicznym z udziałem tych rozpuszczalników, jest proces polerowania elektrochemicznego. W DES prowadzone są procesy polerowania elektrochemicznego tytanu, aluminium, miedzi, kobaltu, stopów stali i brązów [112, 119-124]. Rozpuszczalniki eutektyczne wykorzystywane są także jako medium w procesach syntezy nitryli, fenoli, peptydów, a nawet polimerów [5, 125 - 127]. Zgodnie z przedstawionymi zagadnieniami, w przypadku wdrożenia rozpuszczalnika do danego procesu bardzo ważny jest dobór jego składu i parametrów pracy. W przypadku polerowania elektrochemicznego stali, oprócz uzyskania pożądanego efektu wygładzenia powierzchni, bardzo ważnym jest koszt przygotowania rozpuszczalnika, jego stabilność podczas zmian temperatur, żywotność, lepkość pozwalająca na umycie powierzchni i aparatury po procesie. Ważnym jest także, aby parametry pracy, takie jak temperatura, gęstość prądu i czas prowadzenia procesu zbliżone były do standardowych kąpeli wodnych. Dzięki temu wymiana kąpeli galwanicznej na rozpuszczalnik niewodny wprowadzają jak najmniej zmian w obecnie prowadzonym i zoptymalizowanym procesie technologicznym.

3. Cel i teza pracy

Cel pracy

Celem praktycznym pracy jest doświadczalne stwierdzenie czy w niewodnym rozpuszczalniku eutektycznym możliwe jest uzyskanie efektu elektropolerowania stali austenitycznej 316L. Celem naukowym pracy jest wykazanie w jakim stopniu parametry procesu polaryzacji anodowej stali wpływają na topografię powierzchni, jej morfologię, skład chemiczny oraz odporność na korozję materiału.

Teza

Możliwe jest prowadzenie procesu polaryzacji anodowej stali austenitycznej 316L w niewodnych rozpuszczalnikach eutektycznych w celu uzyskania efektu polerowania powierzchni i wzrostu odporności na korozję.

4. Metodyka badawcza

4.1 Materiał podłoża. Przygotowanie rozpuszczalnika eutektycznego i wybór parametrów procesu

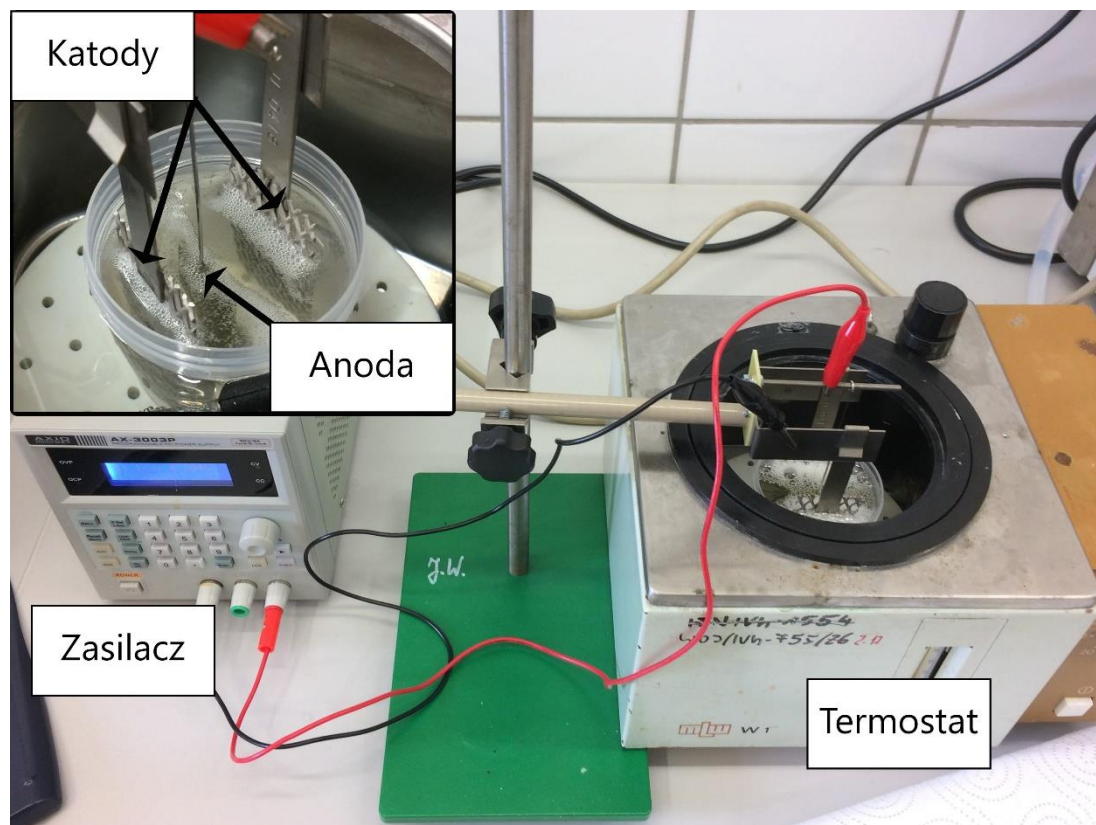
W niniejszych badaniach używano stal stopową serii AISI 316L. Austenityczna stal stopowa AISI 316L (określana wg normy PN-EN 10027-2 jako 1.4404 lub X2CrNiMo17-12-2) jest szeroko wykorzystywanym materiałem konstrukcyjnym, o wysokiej bazowej odporności na korozję, wykorzystywanym także przy produkcji implantów, ze względu na akceptowalną biokompatybilność [128]. Zgodnie z obecnie przyjmowanymi normami, stop ten posiada następujący skład chemiczny: 61,9-72% Fe, 16-18% Cr, 10-14% Ni, 2-2,5% Mo, <2% Mn, <1% Si, <0,01% N, <0,03% C, <0,045% P i 0,03% S [129]. Wykorzystywana stal posiadała wykończenie typu 2B (gładkie i matowe wykończenie uzyskiwane przez walcowanie na zimno, wyżarzanie i trawienie chemiczne). Próbki przygotowywano w postaci krążków o średnicy 1,48 mm i grubości 1,5 mm, wyciętych przy pomocy strumienia wody pod wysokim ciśnieniem (water jet). Tak przygotowane krążki miały powierzchnię całkowitą wynoszącą 4,1 cm². Przed procesem polaryzacji anodowej w rozpuszczalniku złożonym z glikolu propylenowego próbki były poddawane wstępnej obróbce poprzez ich odtłuszczenie w metanolu, przez użycie myjki ultradźwiękowej przez 120 sekund. Następnie próbki szlifowano mechanicznie papierem ściernym o gradacji #1200. Wstępna mechaniczna obróbka powierzchni miała na celu usunięcie makronierówności, takich jak rysy, zanieczyszczeń, itp., które mogłyby doprowadzić do nierównomiernych efektów prowadzonego procesu modyfikacji powierzchni [130]. Po procesie szlifowania mechanicznego próbki czyszczono w metanolu w myjce ultradźwiękowej. Do badań połysku powierzchni przygotowano płytki o długości boków 5 cm i 2 cm, a grubości 1,5 mm, ($S = 22,1 \text{ cm}^2$). Przed procesem polaryzacji anodowej, próbki odtłuszczono w metanolu przez 120 s, przeszlifowano mechanicznie przy pomocy papieru ściernego o gradacji #1200, a następnie przemyto wodą dejonizowaną i metanolem w myjce ultradźwiękowej.

Rozpuszczalnik eutektyczny otrzymano poprzez zmieszanie Chlorku Choliny (chlerek 2-hydroksyetylotrimetyloamoniowy, $\geq 98\%$, Sigma) i Glikolu Propylenowego ($\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich), w stosunku molowym 1:2. Składniki mieszano w temperaturze 85°C, aż do otrzymania jednolitej, przezroczystej i klarownej cieczy. Skład użytej cieczy jest wzorowany na rozpuszczalniku zawierającym glikol etylenowy [120], który jest szeroko użytkowany w procesach elektrochemicznych, takich jak elektroosadzanie cynku i jego stopów [131-136], a także jest wykorzystywany w samym procesie polerowania elektrochemicznego aluminium [122], tytanu [137] niklu i kobaltu [138], a także w stali AISI 316L [102, 120, 139]. Użycie

glikolu propylenowego zamiast etylenowego niesie za sobą szereg zalet. Jednym z nich jest o wiele mniejsza toksyczność wybranej substancji, co lepiej wpisująoby się w omówione wcześniej zasady „Zielonej Chemii” [140]. Badana ciecz miała przewodność w temperaturze 35°C równą 5,8 mS cm⁻².

W celem doboru parametrów procesu polaryzacji anodowej, w których w wybranej cieczy będzie utleniał się metal, przeprowadzono badania techniką woltamperometrii liniowej (Linear Sweep Voltammetry, LSV). Badania przeprowadzono używając potencjostatu Reference 1010E (Gamry), w zakresie temperatur od 35 do 75°C. Wybrany zakres temperatur był zbliżony do temperatur procesu polerowania elektrochemicznego prowadzonego w powszechnie stosowanych kąpielach kwasowych [94]. Prędkość skanowania wynosiła 20 mV s⁻¹, zaczynając od potencjału obwodu otwartego (E_{OC}), a kończąc na +6 V wzgl. E_{OC}. Platynowe elektrody posiadały wymiary 8 mm na 50 mm i były grubości 1 mm (99.99% Pt). Elektrode referencyjną wykonano ze srebrnego drutu (99.9%, Sigma) o średnicy 0,5 mm. Pomiar wykonano w 50 cm³ kąpeli galwanicznej w szklanym naczyniu wyposażonym w płaszcz wodny, które było podłączone do termostatu S.C.-100 S5P (Thermo Scientific), celem zapewnienia stałej temperatury. Wszystkie potencjały przedstawione w tej pracy odnoszą się do pseudo-referencyjnej elektrody Ag.

W procesie polaryzacji anodowej (Rys. 15) wykorzystano prostokątne elektrody, wykonane z platynowanego tytanu PLATINODE® typu N (Umicore), o wymiarach 30 mm x 70 mm, o grubości warstwy platyny wynoszącej 1,5 μm. Proces prowadzono w 100 cm³ objętości rozpuszczalnika w tej samej aparaturze, w której prowadzono badania LSV. Po procesie polaryzacji próbki przemywano kolejno w wodzie dejonizowanej oraz metanolu. Po wysuszeniu, próbki przechowywano w eksykatorze próżniowym do dalszych badań.



Rys. 15. Zdjęcie układu badawczego, wykorzystanego do prowadzenia procesu polaryzacji anodowej.

4.2 Badania morfologii powierzchni

Do analizy makroskopowej powierzchni próbek przed i po elektrochemicznej obróbce wykorzystywano elektroniczny mikroskop INSPECTIS F30s, wraz z dedykowanym oprogramowaniem INSPECTIS Basics.

Morfologię powierzchni próbek badano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego SEM Quanta 250 (FEI) przy napięciu przyspieszającym w zakresie od 10 do 30 kV. Zdjęcia wykonano z próbkami pochylonymi pod kątem 50° do działu elektronowego.

Połysk powierzchni próbek po procesie polaryzacji anodowej badano połyskomierzem ELCO 406L we względnych jednostkach Gloss Unit (GU). Badania te oparte były o normę ASTM D523-14 dotyczącą standardowych pomiarów połysku i wykonano je dla próbek o wymiarach omówionych w rozdziale 4.1.

4.3 Badania topografii powierzchni

Topografię i chropowatość powierzchni próbek analizowano profilometrem stykowym DektakXT (Bruker) z końcówką o promieniu krzywizny $2,5 \mu\text{m}$, obciążeniem 3 mg i szybkością skanowania $1000 \mu\text{m min}^{-1}$. Pomiary prowadzono prostopadle do widocznych linii szlifowania

na powierzchni próbek. Dane analizowano z wykorzystaniem programu Vision64 (Bruker), uwzględniając normy PN-EN ISO 4287:1999 oraz PN-EN ISO 11562:1998.

4.4 Badania odporności na korozję

Badania odporności korozyjnej wykonywano metodą liniowej rezystancji polaryzacyjnej (Linear Polarization Resistance, LPR). Pomiary przeprowadzono w temperaturze 22°C w naczyniu korozyjnym o pojemności 400 ml (Metrohm) z przeciwelektrodą platynową (2 cm²) i elektrodą odniesienia Ag|AgCl (3 mol dm⁻³ KCl, Metrohm) zainstalowaną w kapilarze Luggina. Czas ekspozycji w odpowietrzonym przez barbotaż argonem 0,5 M roztwór NaCl wynosił 24 h. Każdy pomiar LPR wykonywano w zakresie od -10 mV do +10 mV względem E_{OC}. Szybkość skanowania 1 mV s⁻¹. Po 24 godzinach zarejestrowano krzywe polaryzacyjne w zakresie od -0,1 do +0,8 V względem E_{OC}. Szybkość skanowania ustawiono na 0,167 mV s⁻¹. Długoterminowe pomiary korozyjne przeprowadzone po 90 dniach przebywania próbek w roztworze korozyjnym. Badania wykonano w tych samych parametrach pracy, rejestrując wyniki co 24 godziny przez 5 dni. Po 5 dniach zarejestrowano krzywe polaryzacyjne. Powierzchnia geometryczna elektrody roboczej, która była wystawiona na działanie korozyjnego roztworu, wynosiła 1 cm² dla wszystkich pomiarów.

4.5 Badania selektywności procesu polaryzacji anodowej

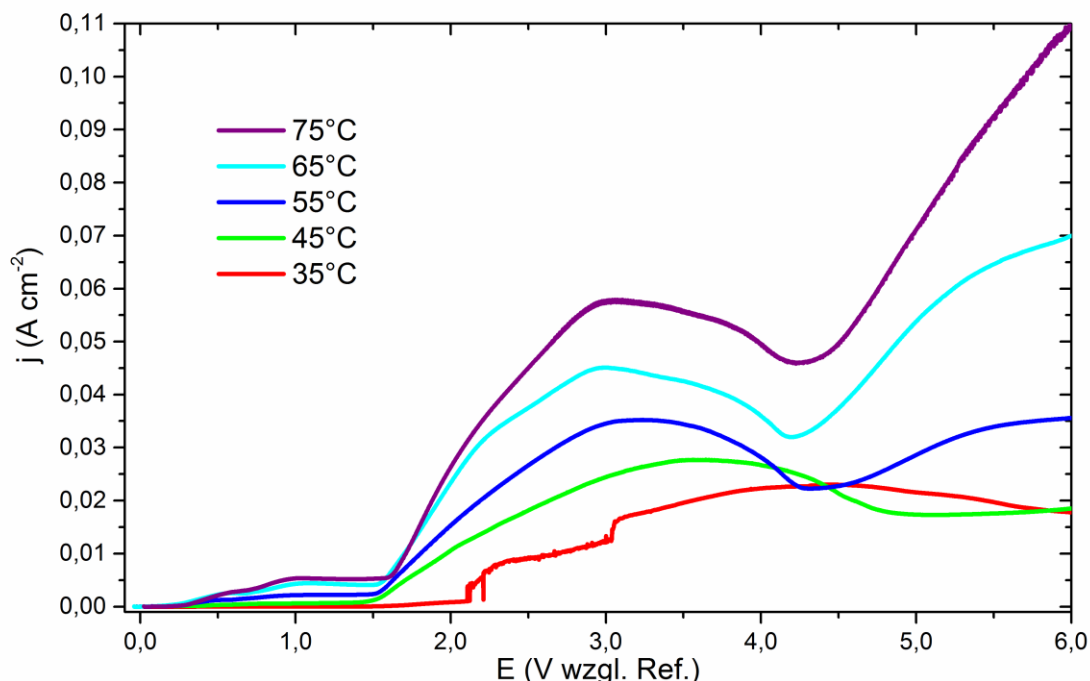
Do analizy zawartości wybranych pierwiastków w kąpielach przed i po procesie polaryzacji anodowej użyto atomowego spektrometru emisyjnego ICP-AES iCAP 7400 (Thermo Scientific). Do wyznaczenia składu kąpeli wykorzystywano naczynia z polipropylenu o pojemności 120 cm³.

4.6 Badania składu chemicznego powierzchni

Skład chemiczny powierzchni próbek stali badano metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (XPS) wykorzystując zestaw aparaturowy XPS/AES/UHV wyposażony w analizator energii SPECS PHOIBOS 100 z podwójną anodą Mg/Al. Widma rejestrowano i interpretowano za pomocą oprogramowania SPECLAB II i CasaXPS ver. 2.19. Linię tła wyznaczano metodą Shirleya. Energią odniesienia dla rejestrowanych widm była energia wiązania C 1s o wartości 284,8 eV, typowa dla wiązań C-C(H). Powierzchnie próbek, analizowano w postaci "jak otrzymano", a także po wyczyszczeniu wiązką jonów Ar⁺. Trawienia jonowe wykorzystywano również do uzyskania profilu głębokości warstwy przypowierzchniowej (depth profiling).

Analizę punktową składu chemicznego próbek przebadano z wykorzystaniem detektora EDS Octane Elect Plus SDD (25 kV, 10^{-4} Pa), współpracującego z mikroskopem skaningowym.

5. Proces polaryzacji anodowej stali 316L w rozpuszczalniku DES

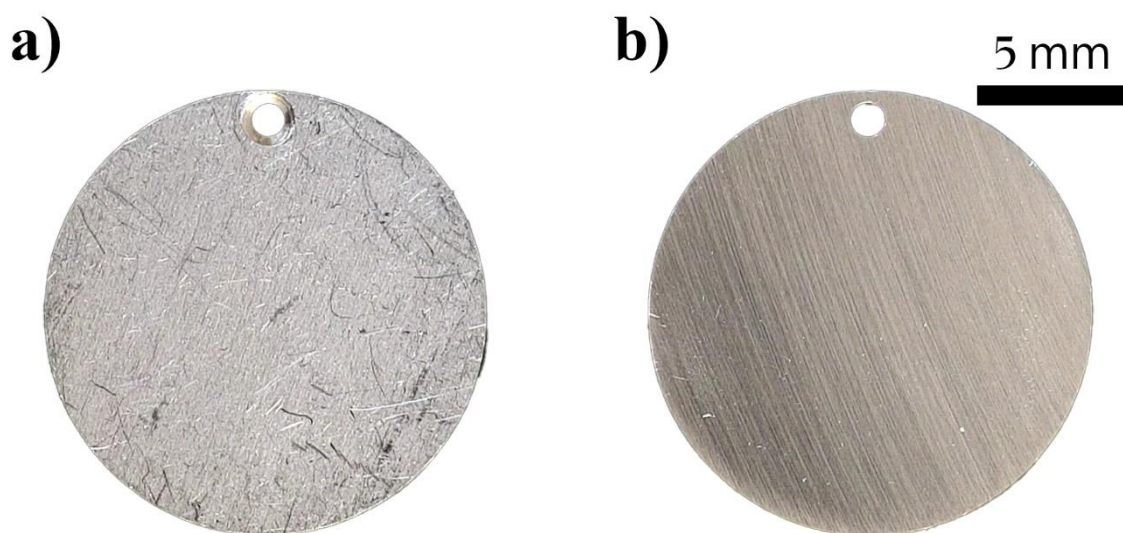


Rys. 16. Krzywe LSV dla stali stopowej AISI 316L, zarejestrowane w mieszaninie chlorek choliny:glikol propylenowy w temperaturach od 35 do 75°C w zakresie potencjałów od E_{oc} do 6 V względem Ag przy szybkości skanowania 20 mV s^{-1} .

Pomiary woltamperometrią liniową pozwoliły na wyznaczenie momentu początku utleniania się stali i przejścia powierzchni próbek do stanu pasywnego w badanej cieczy. Pozwoliło to wyznaczyć parametry, niezbędne do przeprowadzenia procesu polaryzacji anodowej. Przedstawiony na rysunku 16 woltamogram przedstawia przebieg zależności prądowych dla badanych próbek stali 316L w pięciu wybranych temperaturach z zakresu od 35 do 75°C. Na rys. 16 można zaobserwować, że inicjacja procesu utleniania miała miejsce przy potencjale bliskim 0,3 V względem Ag, dla badanych temperatur w zakresie 45 – 75°C. W najniższej badanej temperaturze, wynoszącej 35°C, proces utleniania zaczynał się dopiero przy potencjale ok. 2 V względem Ag. Mogło to wynikać z niższej szybkości zachodzącego procesu w tej temperaturze (aspekt ten omówiono w następnych rozdziałach). W zakresie temperatur 45 – 75°C zaobserwowano znaczny wzrost utlenienia powierzchni stali po przekroczeniu

wartości potencjału 1,5 V wzgl. Ag, kiedy na powierzchni próbek występował stan aktywny. Można zauważyć, że wraz ze wzrostem temperatury, początek występowania stanu aktywnego przesuwał się w kierunku dodatnich wartości potencjału, jednak zmiana ta nie była znaczna (z 1,5 V do 1,7 V wzgl. Ag) dla najwyższej badanej temperatury, czyli 75°C. W zakresie temperatur od 55 do 75°C zaobserwowano występowanie stanu transpasywnego przy wartości potencjału wynoszącej 4,2 V, co świadczy o ponownym utlenianiu się powierzchni. Bazując na otrzymanych danych woltametrycznych zdecydowano się na przeprowadzenie procesu polaryzacji anodowej przy sześciu wybranych gęstościach prądu, od 10 mA cm⁻² do 60 mA cm⁻² dla każdej z temperatur. Proces polaryzacji prowadzono przez 10 minut. Na czas 10 minut, zdecydowano się, ponieważ znajduje się on w środkowym zakresie czasu stosowanego w trakcie procesu polerowania elektrochemicznego dla już użytkowanych w przemyśle kąpielii kwasowych i stanowił on punkt odniesienia do dalszych badań parametrów procesu [94].

5.1 Analiza morfologii próbek



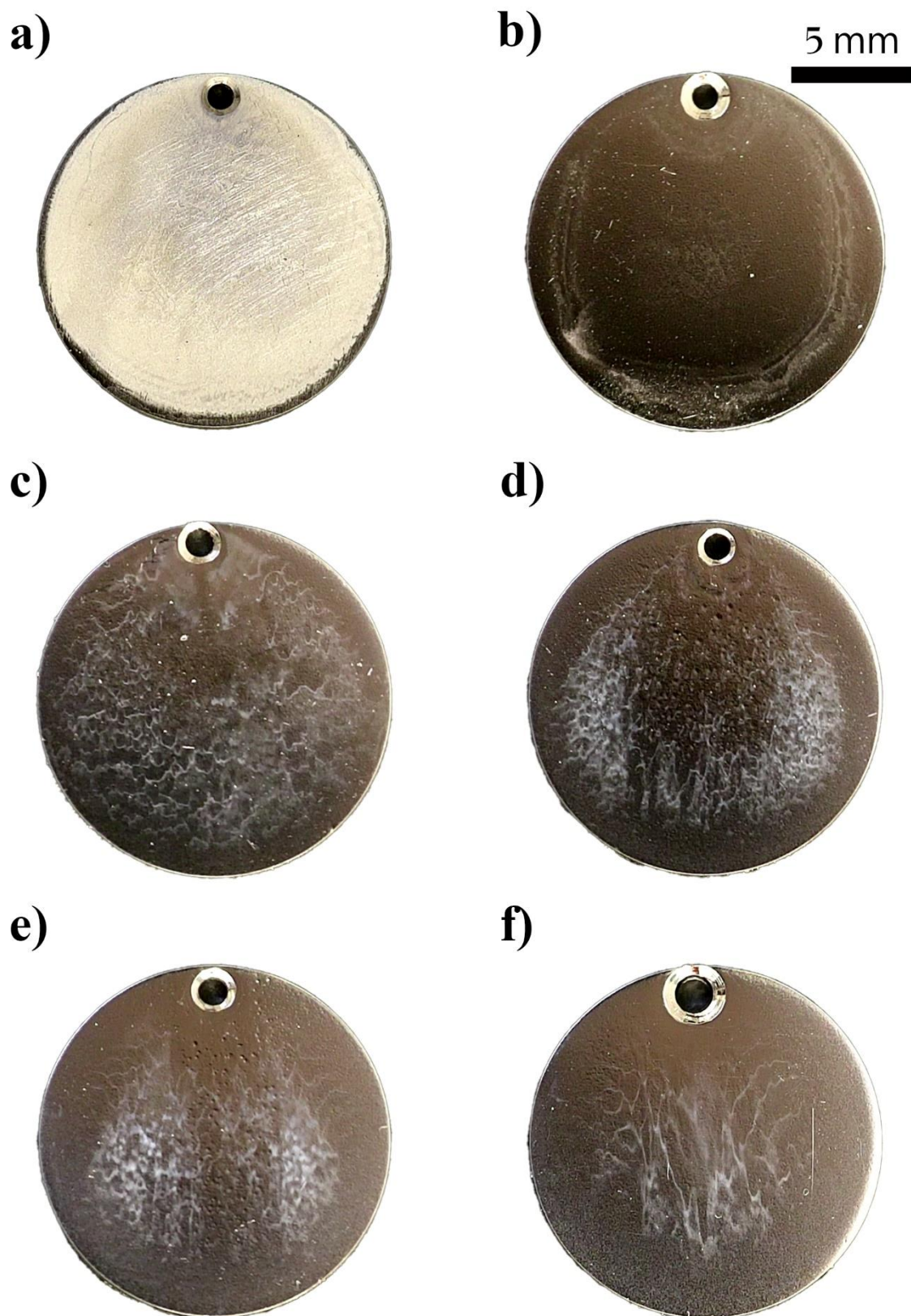
Rys. 17. Fotografie makroskopowe referencyjnych próbek stali AISI 316L: a) próbka w stanie „surowym”, b) próbka po szlifowaniu mechanicznym ścierniwem o gradacji #1200.

Po przeprowadzeniu procesu polaryzacji anodowej przy wybranych parametrach wykonano wstępną analizę makroskopową próbek, której celem była ocena uzyskanych aspektów wizualnych. Wszystkie próbki poddane elektrochemicznej obróbce powierzchni porównano z próbkami w stanie „surowym” oraz po procesie szlifowania mechanicznego (Rys. 17), opisanymi w rozdziale 4.1. W przypadku oceny wizualnej powierzchni stali AISI 316L (Rys. 17a) możemy zauważyć widoczne linie walcowania na matowej powierzchni, powstałe w wyniku obróbki technicznej blachy do finiszu 2B. Próbka nie ma widocznego połysku, a na jej powierzchni widać szereg zadrapań i rys powstałych w wyniku transportu i przechowywania

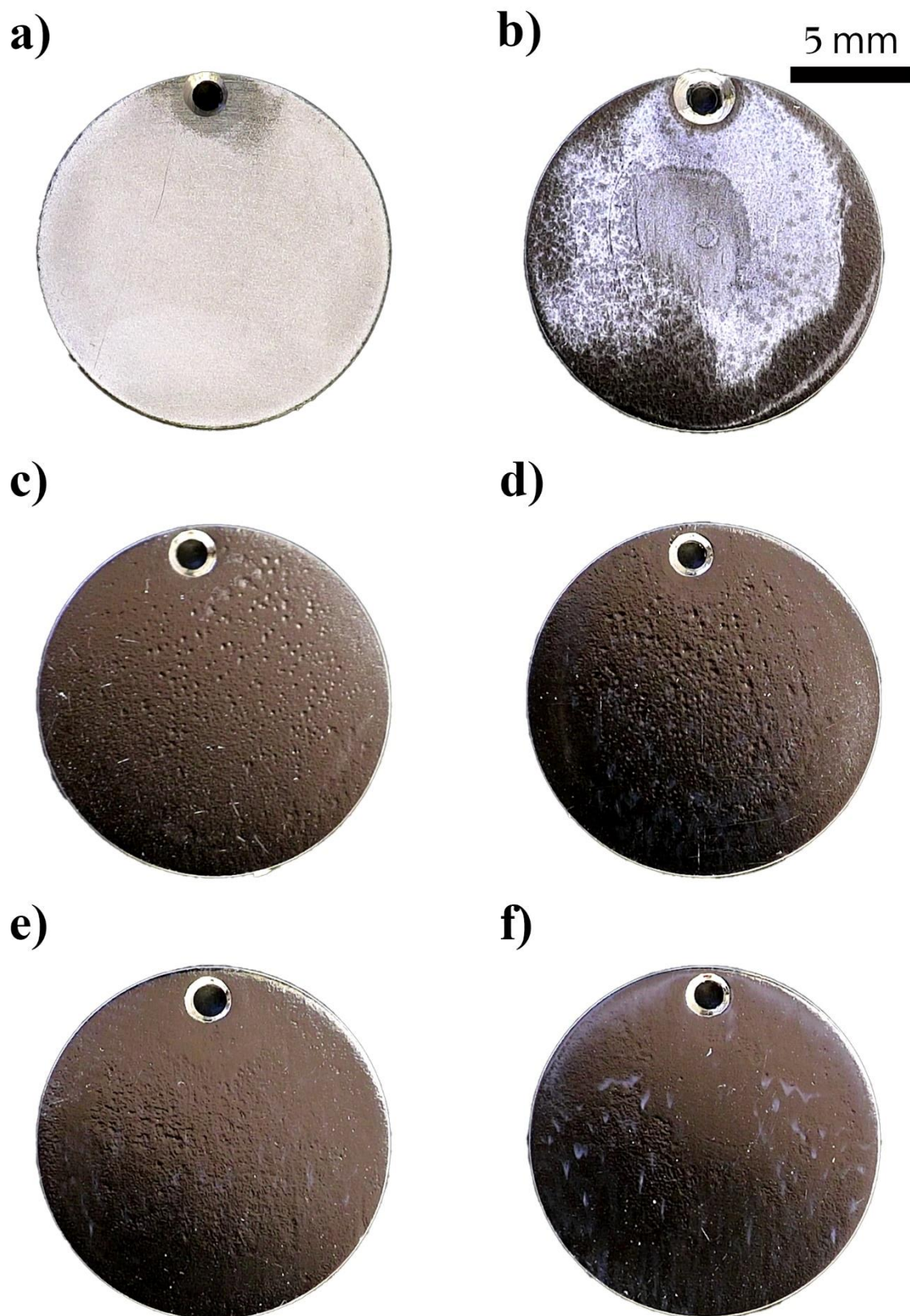
blachy. Uszkodzenia te najprawdopodobniej doprowadziły także do dość wysokiego rozrzutu parametru Ra opisanego w następnym rozdziale. Ostatecznie, próbkę określoną jako stal 316L „w stanie surowym”, wykorzystano do oceny kolejnych próbek, modyfikowanych powierzchniowo.

Jako drugą próbkę referencyjną, wybrano stal po wstępnej obróbce powierzchni (Rys. 17b). Zgodnie z przedstawioną wcześniej metodyką, wstępna obróbka, przed procesem polerowania elektrochemicznego miała na celu usunięcie możliwie jak największej ilości makronierówności (takich jak rysy, wżery i inne uszkodzenia powierzchni), a także zanieczyszczeń powierzchni czy rdzy. Dzięki temu starano się zapewnić jak najbardziej jednolity kontakt kąpieli pracującej z powierzchnią, a zatem zlikwidować możliwość powstania miejscowych wżerów. Ze względu na wybraną gradację ścierniwa, na powierzchni widać wyraźne linie szlifu. Zlikwidowane zostały głębokie uszkodzenia i rysy, powstałe na skutek niewłaściwego przechowywania arkuszy stali. Organoleptycznie, próbka cechowała się nieznacznym wzrostem połysku, a w dalszej części pracy określona jest jako próbka „szlifowana”.

Na rys. 18 przedstawiono próbki polaryzowane w temperaturze 35°C, na powierzchni których można zaobserwować duże zmiany w stosunku do próbek po wstępnej obróbce mechanicznej. Przy najniższej gęstości prądu $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ (Rys. 18a) wciąż widać linie szlifu, a powierzchnia wyraźnie zmatowiała, na co wpływ mogła mieć zmodyfikowana morfologia. Na powierzchni próbki widać też niewielką liczbę wżerów. Wraz ze wzrostem gęstości prądu (Rys. 18b-c), linie szlifu uległy zatarciu, a powierzchnia uległa nieznacznemu wyblyszczeniu. Próbka miejscami dalej jest matowa, a liczba i wielkość wżerów widocznych na powierzchni uległa zwiększeniu, co powinno mieć negatywny wpływ na odporność przed korozją, bowiem w tych miejscach może dochodzić do powstawania ognisk korozji lokalnej. W zakresie gęstości prądu od 40 do 60 mA cm^{-2} (Rys. 18d-f) widać wyraźne zmniejszenie występowania matowych obszarów na powierzchni, co sugeruje równiejsze wytrawienie powierzchni w wybranych parametrach. Na powierzchni zaobserwowano dużą ilość wżerów które mogły powstać na skutek zbyt selektywnego wytrawiania pierwiastków z powierzchni, (omówiono w rozdziale 5.4). Nie stwierdzono wyraźnego wzrostu połysku powierzchni, w stosunku do próbek referencyjnych.



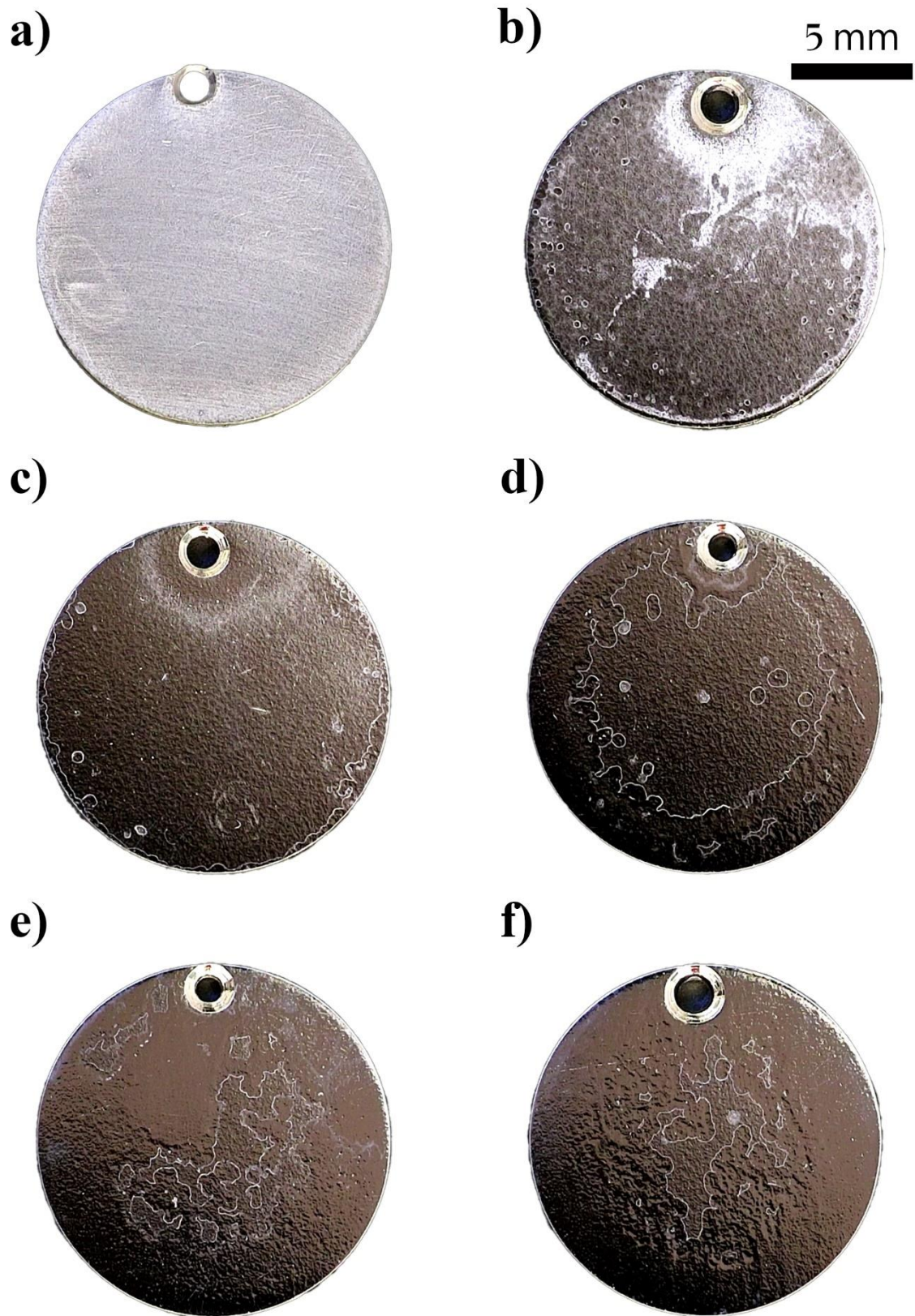
Rys. 18. Fotografie makroskopowe próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 35°C, czasie $t = 10$ min i następujących gęstościach prądu: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50, f) 60 mA cm⁻².



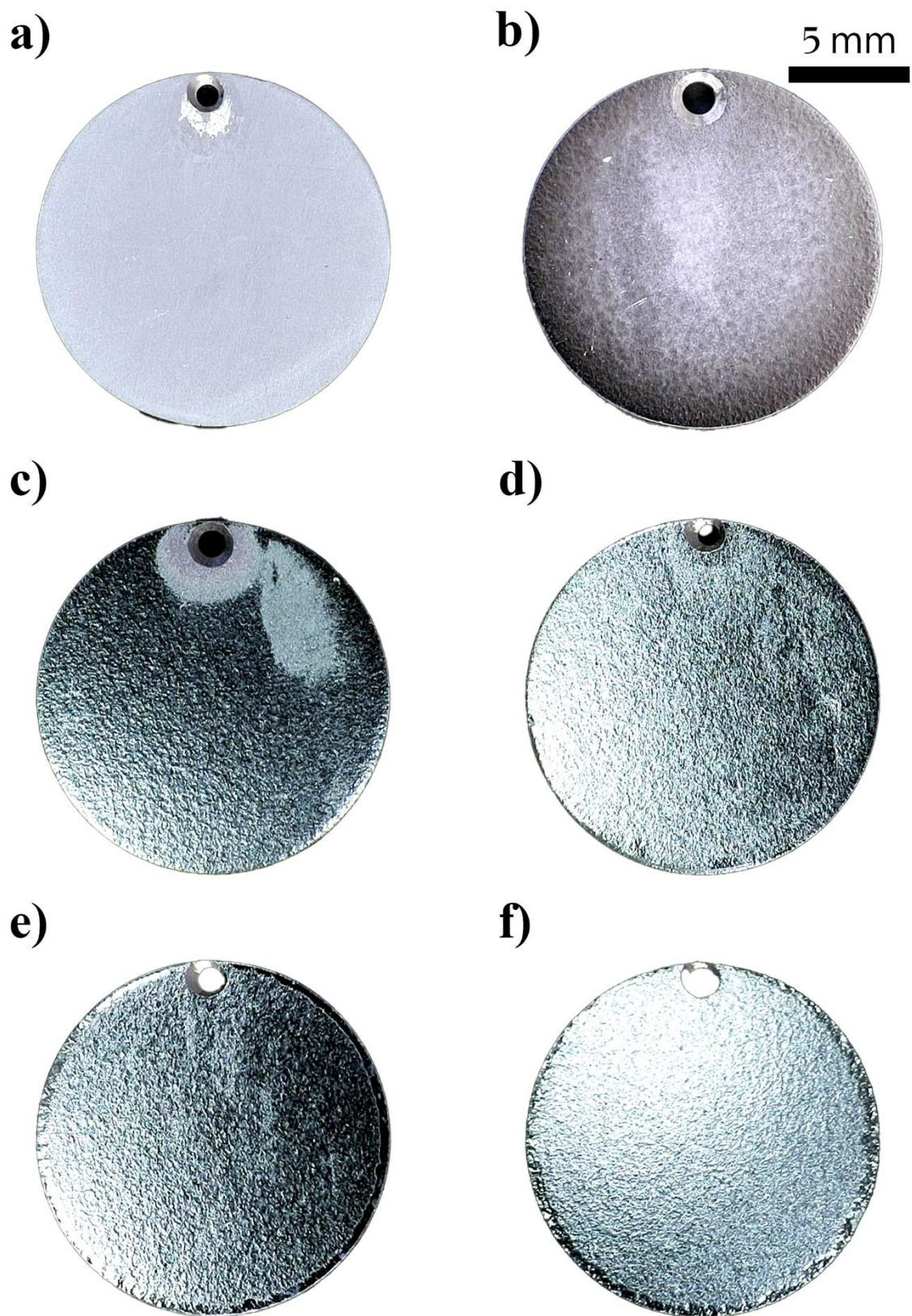
Rys. 19. Fotografie makroskopowe próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 45°C, czasie $t = 10$ min i następujących gęstościach prądu: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50, f) 60 mA cm⁻².

Na powierzchni próbek po procesie polaryzacji prowadzonym w temperaturze 45°C (Rys. 19) zaobserwowano podobne zmiany jak w temperaturze 35°C. Przy gęstości prądu 10 mA cm⁻² (Rys. 19a) zaobserwowano wyraźne zmatowienie, a linie szlif uległy lekkiemu wygładzeniu. Próbka nie posiadała żadnych widocznych wżerów. Wraz ze wzrostem gęstości prądu do 20 mA cm⁻² (Rys. 19b) widoczne zmatowiałe obszary ulegały stopniowemu zmniejszeniu, a na powierzchni zaczęły powstawać wżery. W zakresie od 30 do 50 mA cm⁻² (Rys. 19c-e) na powierzchni próbek zmatowienie powierzchni przestało być widoczne, jednak bardzo widoczne były wżery powstałe w procesie utleniania powierzchni. Świadczyć to może o nadmiernej selektywności wytrawiania poszczególnych pierwiastków do roztworu roboczego. Powierzchnia próbek uległa delikatnemu wyblyszczeniu, co mimo widocznych nierówności na próbce, może świadczyć o wygładzeniu mikronierówności obecnych na powierzchni próbek. Na ostatniej próbce (Rys. 19f) widać ponownie matowe przebarwienia, co może świadczyć o przejściu w stan transpasywny. Mimo widocznych nierówności, na próbce można zauważyć mniejszy udział wżerów, a także dość wysoki połysk powierzchni.

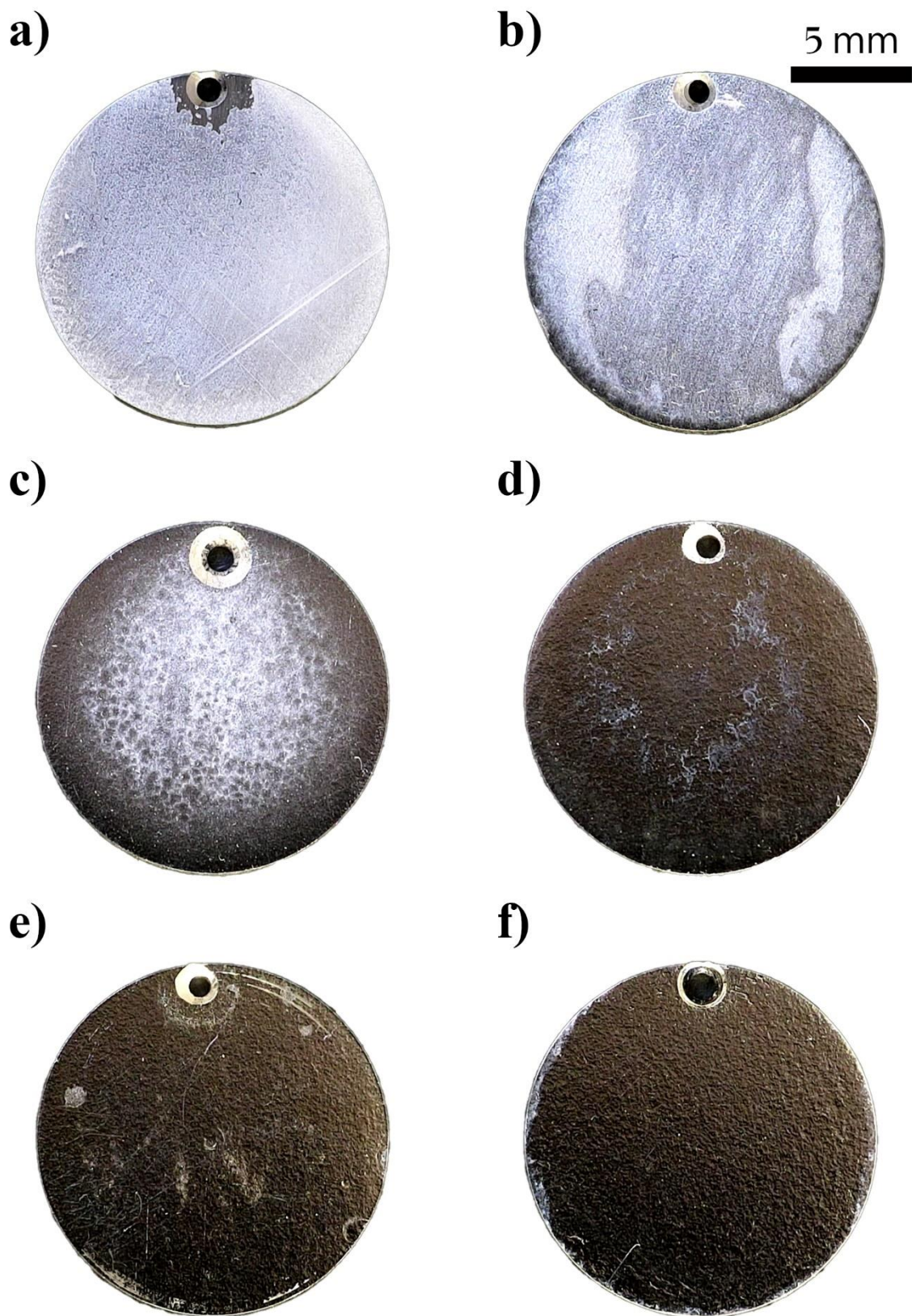
Wraz ze wzrostem temperatury kąpeli do 55°C liczba wżerów na powierzchni próbek uległa widocznemu zanikowi (Rys. 20). Podobnie jak to miało miejsce w niższych temperaturach, przy polaryzacji anodowej w najniższej zadeklarowanej gęstości prądu (Rys. 20a) zaobserwowano zmatowienie całej powierzchni próbki, przy obecnych liniach szlif powstałych podczas wstępnej obróbki. Wraz ze wzrostem gęstości prądu polaryzacji (Rys. 20b) linie szlif stają się niezauważalne, a zmatowiała powierzchnia wyraźnie zmniejszyła swój udział. Przy gęstości prądu równej 30 mA cm⁻² (Rys. 20c) zmatowienie jest już nieobecne. Powierzchnia próbki cechuje się widoczną chropowatością oraz delikatnie zwiększonym połyskiem. Na powierzchni próbki nie stwierdzono obecności wżerów. Dalszy wzrost gęstości prądu, od 40 mA cm⁻² aż do wartości 60 mA cm⁻² (Rys. 20d-f) nie skutkowało już większymi zmianami w obserwowanej morfologii powierzchni. Próbki mają widoczną fakturę „skórki pomarańczy”, przy jednoczesnym wzroście połysku. Defekt ten jest częściej spotykany podczas wytwarzania stali, na co wpływ ma wielkość ziaren w stali w procesie jej wytwarzania oraz na skutek oddziaływań zachodzących pomiędzy poszczególnymi ziarnami po walcowaniu i wyżarzaniu [141-142]. W przypadku polerowania elektrochemicznego defekt ten powstaje gdy dochodzi do nadmiernego selektywnego wytrawiania granic ziaren, a w polerowania mechanicznym, stosowany jest źle dobrany materiał ścierny (zbyt miękkie podłoże ścierniwa, zbyt silny nacisk lub wielkość ziaren) [94, 143].



Rys. 20. Fotografie makroskopowe próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 55°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50, f) 60 mA cm⁻².



Rys. 21. Fotografie makroskopowe próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 65°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50, f) 60 mA cm⁻².



Rys. 22. Fotografie makroskopowe próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 75°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50, f) 60 mA cm⁻².

Próbki po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 65°C wykazywały najbardziej jednolite rezultaty w oględzinach makroskopowych zmodyfikowanych powierzchni (Rys. 21). O ile przy gęstości prądu równej 10 mA cm⁻² (Rys. 21a) próbka posiada już charakterystyczne dla tej gęstości prądu mocno widoczne linie szlif, wraz z obecnym matowym przebarwieniem, o tyle pozostałe próbki mają zbliżone do siebie parametry wizualne. Próbka spolaryzowana przy 20 mA cm⁻² (Rys. 21b) posiada bardzo delikatny matowy nalot, przy jednoczesnym braku wżerów. Powierzchnia jest wyraźnie chropowata, a na krawędziach próbki można zaobserwować zwiększenie się połysku powierzchni. Przy gęstości 30 mA cm⁻² (Rys. 21c) próbka jest wyraźnie połyskliwa i chropowata, co ponownie skłania do stwierdzenia, że na powierzchni występuje omówiony wcześniej matowy defekt, na który mogło mieć wpływ zbyt selektywne trawienie powierzchni. Mimo widocznej chropowatości na zdjęciu makroskopowym, próbka po polaryzacji przy 40 mA cm⁻² (Rys. 21d) charakteryzowała się najlepszymi parametrami wizualnymi przy oględzinach organoleptycznych. Nie stwierdzono na niej obecności wżerów lub zanieczyszczeń, przy jednoczesnym wysokim połysku powierzchni. Przy gęstości prądu 50 mA cm⁻² (Rys. 21e) powierzchnia próbki dalej cechowała się wysokim połyskiem, jednak jej ogólna wysoka chropowatość była bardziej zauważalna przy oględzinach makroskopowych. Na próbce zaczął także powstawać ponownie nalot, co porównując z otrzymanymi woltamogramami (Rys. 16) mogłoby wskazywać na przejście powierzchni próbki w stan transpasywny. Ostatnia z badanych w temperaturze 65°C próbek, polaryzowana przy gęstości prądu 60 mA cm⁻² (Rys. 21f) już w widoczny sposób pokryła się na prawie całej powierzchni nalotem. Dalej jednak miała ona wyraźnie większą połyskliwość przy widocznej wysokiej chropowatości.

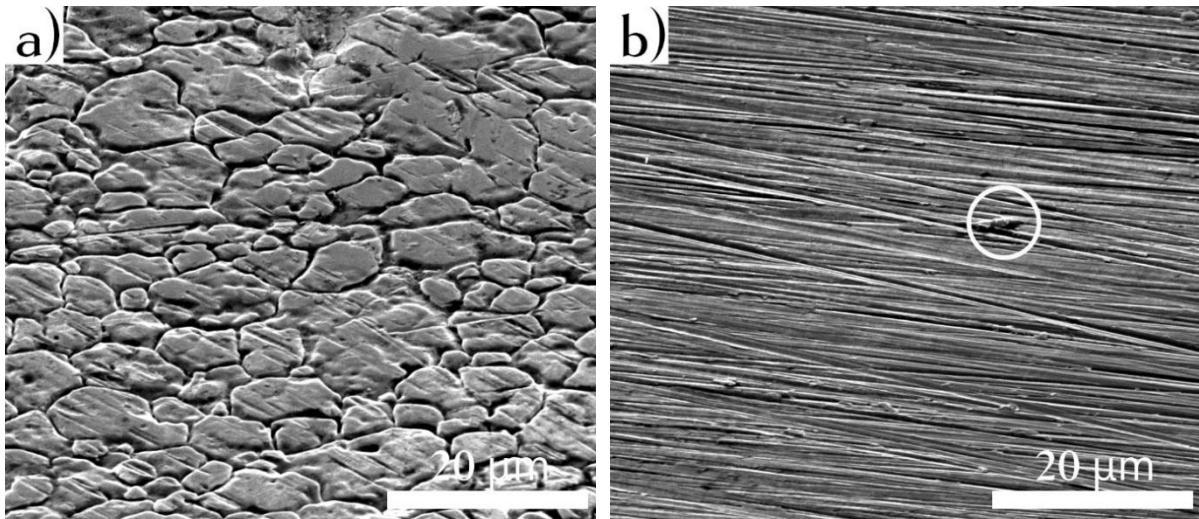
W przypadku modyfikacji powierzchni w ostatniej z badanych temperatur, czyli 75°C (Rys. 22), można zaobserwować większe różnice w ocenie wizualnej powierzchni stali w porównaniu do poprzednio analizowanych serii próbek. W przypadku dwóch wybranych gęstości prądu, 10 i 20 mA cm⁻² (Rys. 22a-b) na próbkach dalej widoczne są linie szlif, a obserwowane powierzchnie próbek pokryte są obserwowanym już wcześniej matowym nalotem. Jest to spowodowane, zgodnie z analizą przedstawionego wcześniej woltamogramu (Rys. 16), przejściem powierzchni próbek w stan aktywny. Przy kolejnej parze badanych próbek, polaryzowanych przy 30 i 40 mA cm⁻² (Rys. 22c-d) widać wyraźny zanik nalotu, a na próbkach zaobserwowano zwiększenie się połysku przy jednoczesnym zwiększeniu chropowatości powierzchni, w stosunku do próbek referencyjnych. Z próbek polaryzowanych w temperaturze 75°C najlepsze walory wizualne prezentowała próbka po modyfikacji powierzchni przy 50 mA cm⁻² (Rys. 22e). Oprócz wspomnianych już wcześniej widocznych

defektów, próbka cechowała się najbardziej wyrównaną powierzchnią spośród zbadanej serii próbek i widocznym połyskiem. Ostatnia z analizowanych próbek, zmodyfikowana przy gęstości 60 mA cm^{-2} (Rys. 22f), cechowała się widoczną chropowatością przy wysokim połysku, bez widocznych defektów powierzchni.

Z przeprowadzonej analizy makroskopowej morfologii badanych próbek można założyć, że proces polaryzacji anodowej prowadzony w badanym rozpuszczalniku eutektycznym może być zbyt selektywny w stosunku do niektórych pierwiastków stopowych. W zakresie temperatur od 35 do 45°C zauważalne na powierzchni są wżery, który mogły powstać na skutek zbyt szybkiego wytrawiania jednego z pierwiastków do roztworu, co z kolei może prowadzić do pogorszenia parametrów korozyjnych badanych próbek. (Zagadnienie to omówiono w rozdziałach 5.4 i 5.5 poświęconych analizie składu powierzchni próbek stali oraz stosowanych cieczy roboczych).

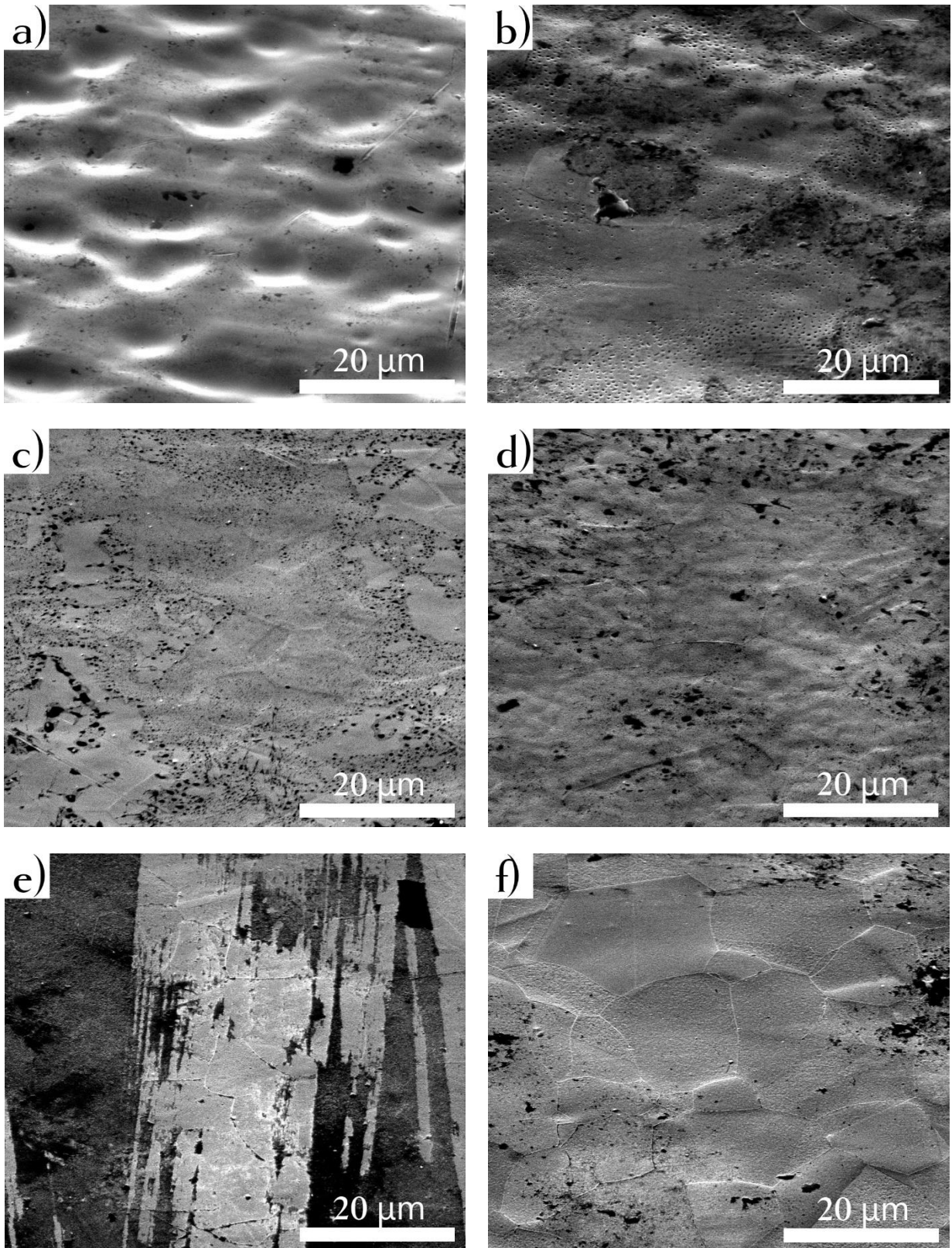
Wraz ze wzrostem temperatury liczba wżerów wyraźnie maleje, jednak nierówna szybkość wytrawiania poszczególnych pierwiastków z powierzchni doprowadziła do powstania nierówności powierzchni. Ze wszystkich zbadanych serii próbek, powierzchnia zmodyfikowana w temperaturze 65°C cechowała się najlepszymi parametrami wizualnymi. Ponieważ przy wybranych parametrach pracy roztworu zauważono wyraźny wzrost połysku powierzchni (np.: w temp. 65°C i $j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$; w temp. 75°C i $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$), to można stwierdzić, że szybkość utleniania poszczególnych pierwiastków jest zmienna i zależna od temperatury i gęstości prądu.

W celu dokładniejszego zobrazowania zmian morfologii próbek stali 316L posłużono się mikroskopią skaningową (Rys. 23). Na zdjęciu próbki w „stanie surowym” (Rys. 23a) zaobserwowano poszczególne ziarna austenitu, a na ich powierzchni delikatne zarysowania, do których mogło dojść w wyniku walcowania blachy lub przechowywania próbek. W przypadku próbki po wstępnym mechanicznym przygotowaniu powierzchni (Rys. 23b) widoczne są linie szlif. Na zdjęciu obecne są także pozostałości po ziarnach ścierniwa, które pochodziło z papieru ściernego.



Rys. 23. Morfologia powierzchni próbek ze stali AISI 316L: a) stan „surowy”, b) „szlifowana”.

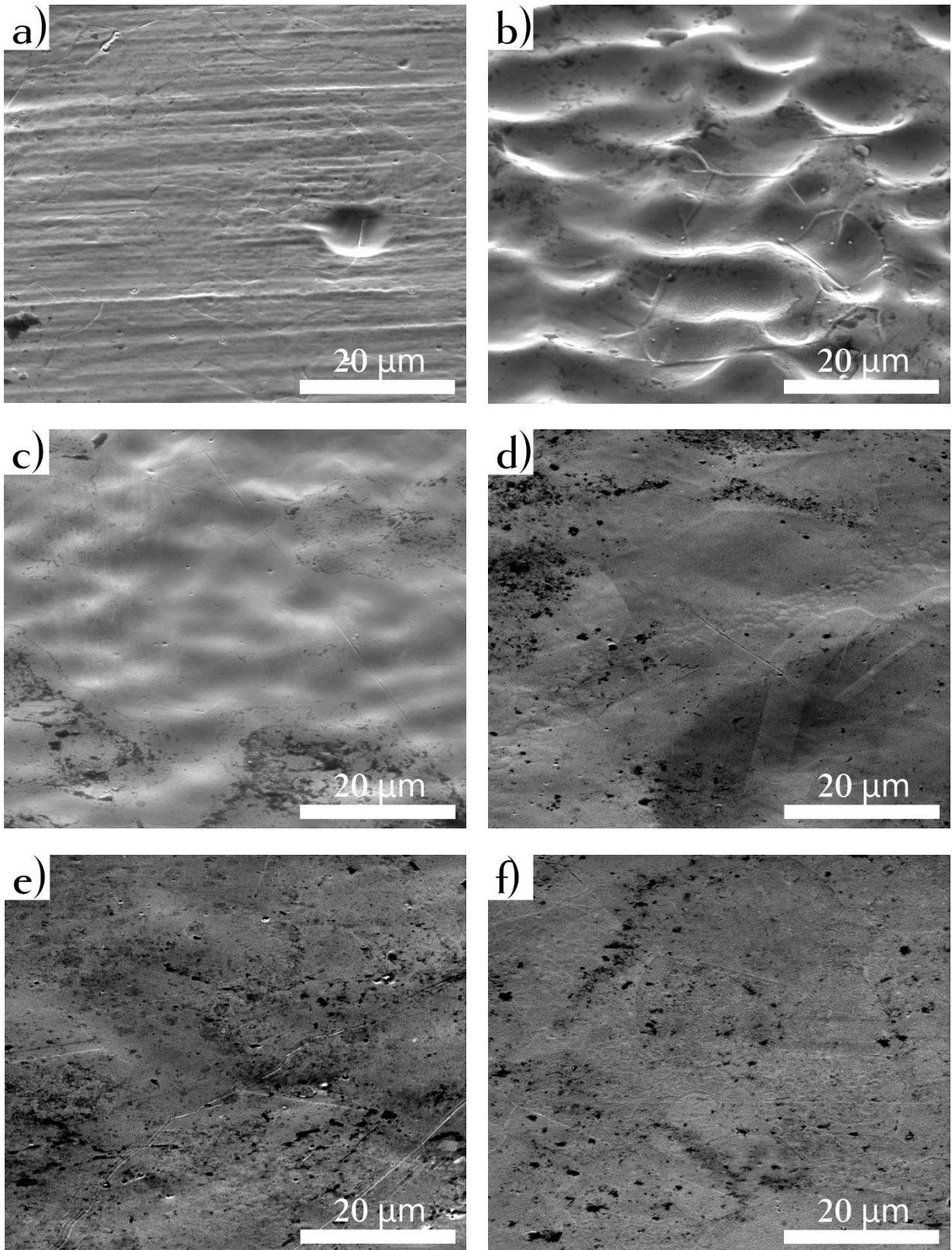
Morfologia próbek zmodyfikowanych powierzchniowo w 35°C jest zróżnicowana zarówno w ujęciu makroskopowym, jak i mikroskopowym (Rys. 24). Na powierzchni próbki polaryzowanej przy 10 mA cm⁻² (Rys. 24a) można dostrzec dużo wżerów powstałych po procesie polaryzacji. Powierzchnia jest bardzo nierówna z dostrzegalnymi rysami powstałymi po wstępnej obróbce mechanicznej. Po zwiększeniu gęstości prądu do 20 mA cm⁻² (Rys. 24b) na powierzchni widać mniejszy udział dużych wżerów, a większy wżerów mniejszych. Na zdjęciu mikroskopowym nie widać linii szlifowania, a powierzchnia próbki jest w dużym stopniu zanieczyszczona związkami organicznymi osadzonymi z kąpeli (analizy EDS omówiono w rozdz. 5.4). W przypadku próbki, polaryzowanej anodowo przy 30 mA cm⁻² (Rys. 24c), na powierzchni nie stwierdzono obecności wżerów, można natomiast rozróżnić poszczególne ziarna austenitu. Ponownie stwierdzono duży udział zanieczyszczeń na powierzchni. Przy 40 mA cm⁻² (Rys. 10d) na powierzchni można zauważyć znaczne przetrwanie powierzchni ziaren austenitu, przy delikatnym zaniku granic ziaren, jednak dalej można rozróżnić poszczególne ziarna. Powyżej 50 mA cm⁻² (Rys. 24e-f) granice ziaren ponownie stają się wyraźniejsze, a powierzchnie ziaren stają się bardziej wygładzone. Zauważalne są zanieczyszczenia powstałe po polaryzacji w kąpeli organicznej. Przy tych parametrach procesu polaryzacji nie można stwierdzić jednoznacznego wygładzenia powierzchni.



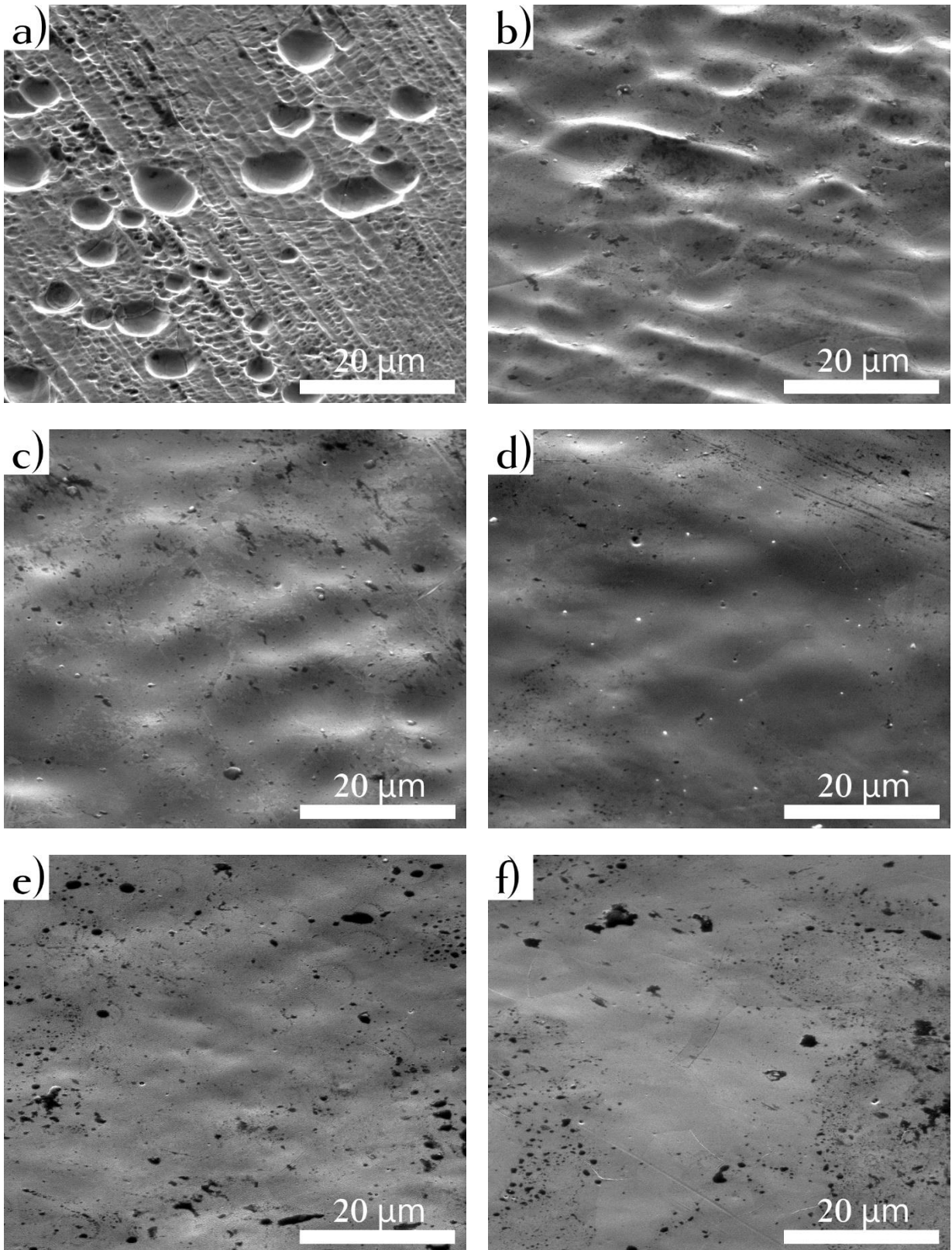
Rys. 24. Morfologia powierzchni próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 35°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50, f) 60 mA cm⁻².

Po podniesieniu temperatury procesu do 45°C zaobserwowano mniejsze zróżnicowanie morfologii powierzchni (Rys. 25). Powierzchnia zmodyfikowana przy 10 mA cm⁻² (Rys. 25a) posiada nieliczne wżery, przy wciąż widocznych rysach powstałych po szlifowaniu mechanicznym próbki. Po zwiększeniu gęstości prądu do 20 mA cm⁻² (Rys. 25b) powierzchnia uległa znacznemu przetrwaniu, na skutek czego powstał szereg wżerów o średnicy do 10 μm. Na zdjęciu widać także, że powierzchnia ziaren austenitu ulega przetrwaniu, a niektóre granice ziaren stają się zauważalne. Powierzchnia stali polaryzowanej przy gęstości prądu 30 mA cm⁻² (Rys. 25c) uległa nieznacznemu wygładzeniu w stosunku do poprzedniej próbki, jednak dalej charakteryzuje się znaczną nierównością. Granice poszczególnych ziaren są mniej widoczne, ale wciąż rozpoznawalne. Na powierzchni widać także więcej zanieczyszczeń organicznych osadzonych z kąpieli. Przy 40 mA cm⁻² (Rys. 25d) powierzchnia próbki staje się bardziej niejednorodna, można na niej zauważyć miejsca bardziej wygładzone po polaryzacji anodowej, a także miejsca z pojedynczymi wżerami lub nierówno przetrwane. Wzrost gęstości prądu do 50 i 60 mA cm⁻² (Rys. 25e-f) spowodował, że polaryzowane próbki, wizualnie, posiadały porównywalne powierzchnie, z bardzo słabo widocznymi ziarnami austenitu. Powierzchnia tych ziaren charakteryzuje się widocznymi mikronierównościami, a próbka jest równomiernie pokryta pozostałościami po niewodnej kąpieli. W przypadku próbki polaryzowanej przy gęstości 50 mA cm⁻² (Rys. 25e) można zauważyć pojedyncze ziarna ścierniwa osadzone na powierzchni.

Proces polaryzacji anodowej w temperaturze 55°C (Rys. 26) w analizie mikroskopowej powierzchni dał podobne rezultaty co proces prowadzony w 45°C, gdzie przy niższych gęstościach prądu próbki ulegały znacznemu przetrwaniu, by wraz ze wzrostem gęstości prądu uzyskać bardziej jednorodną powierzchnię. Ponownie, przy $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ (Rys. 26a) zaobserwowano dużo wżerów, wraz z liniami szlifu. Na fotografii można wyróżnić większe wżery, rozłożone na powierzchni próbki oraz mniejsze wżery, ułożone wzdłuż linii szlifu. Po zwiększeniu gęstości prądu do 20 mA cm⁻² (Rys. 26b) zaobserwowano znaczne wygładzenie powierzchni w porównaniu do poprzedniej próbki. Wżery, chociaż wciąż widoczne, uległy znacznemu rozmyciu i spłyceniu. Zaobserwowano także linie szlifu, które w oględzinach makroskopowych nie były zauważalne na powierzchni. Na powierzchni próbki znajduje się również szereg zanieczyszczeń.



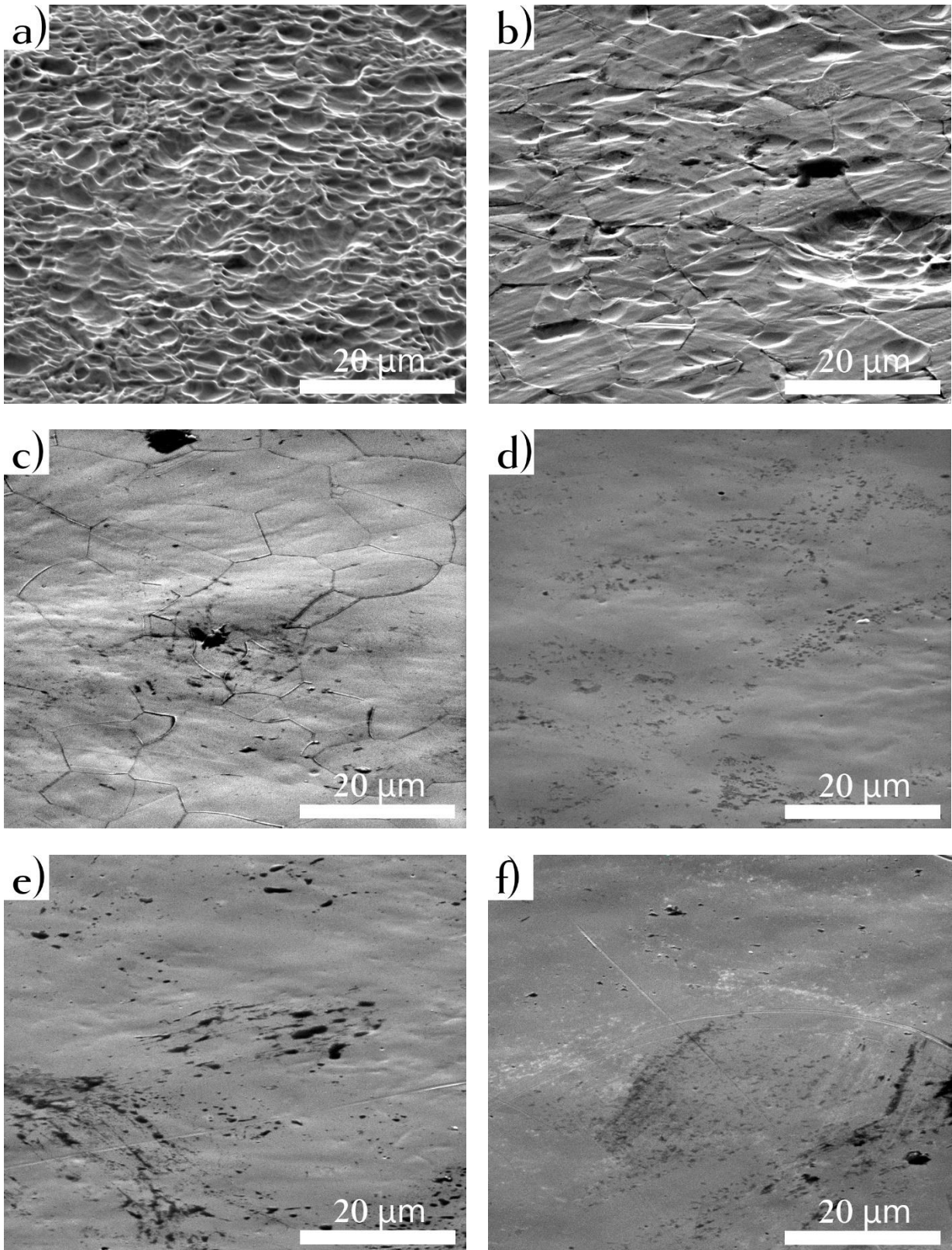
Rys. 25. Morfologia powierzchni próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 45°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50, f) 60 mA cm^{-2} .



Rys. 26. Morfologia powierzchni próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 55°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50, f) 60 mA cm⁻².

Przy gęstości prądu 30 i 40 mA cm⁻² (Rys. 26c-d) powierzchnia próbek wygląda podobnie. Obie próbki cechują się przetrwaniem powierzchni, z nielicznymi wżerami i zanieczyszczeniami. W przypadku próbki polaryzowanej przy 40 mA cm⁻² (Rys. 26d) można rozróżnić granice ziaren austenitu. Na kolejnym zdjęciu, dla próbki polaryzowanej przy 50 mA cm⁻² (Rys. 26e) stwierdzono co raz bardziej postępujące wygładzenie powierzchni, w porównaniu do próbek poprzedzających. Na sfotografowanym obszarze próbki można zauważyć niewielkie nierówności i pojedyncze drobne wżery. Zaobserwowano również zanieczyszczenia powstałe w wyniku modyfikacji powierzchni w kąpeli organicznej. Fotografia mikroskopowa dla próbki polaryzowanej 60 mA cm⁻² (Rys. 26f) przedstawia bardzo wygładzoną powierzchnię stopu, z widocznymi ziarnami austenitu. Na próbce znajduje się dużo zanieczyszczeń, co może sugerować, że w przypadku wybranej kąpeli organicznej, ostateczne oczyszczenie powierzchni przy pomocy kąpeli ultradźwiękowej w metanolu było niewystarczające.

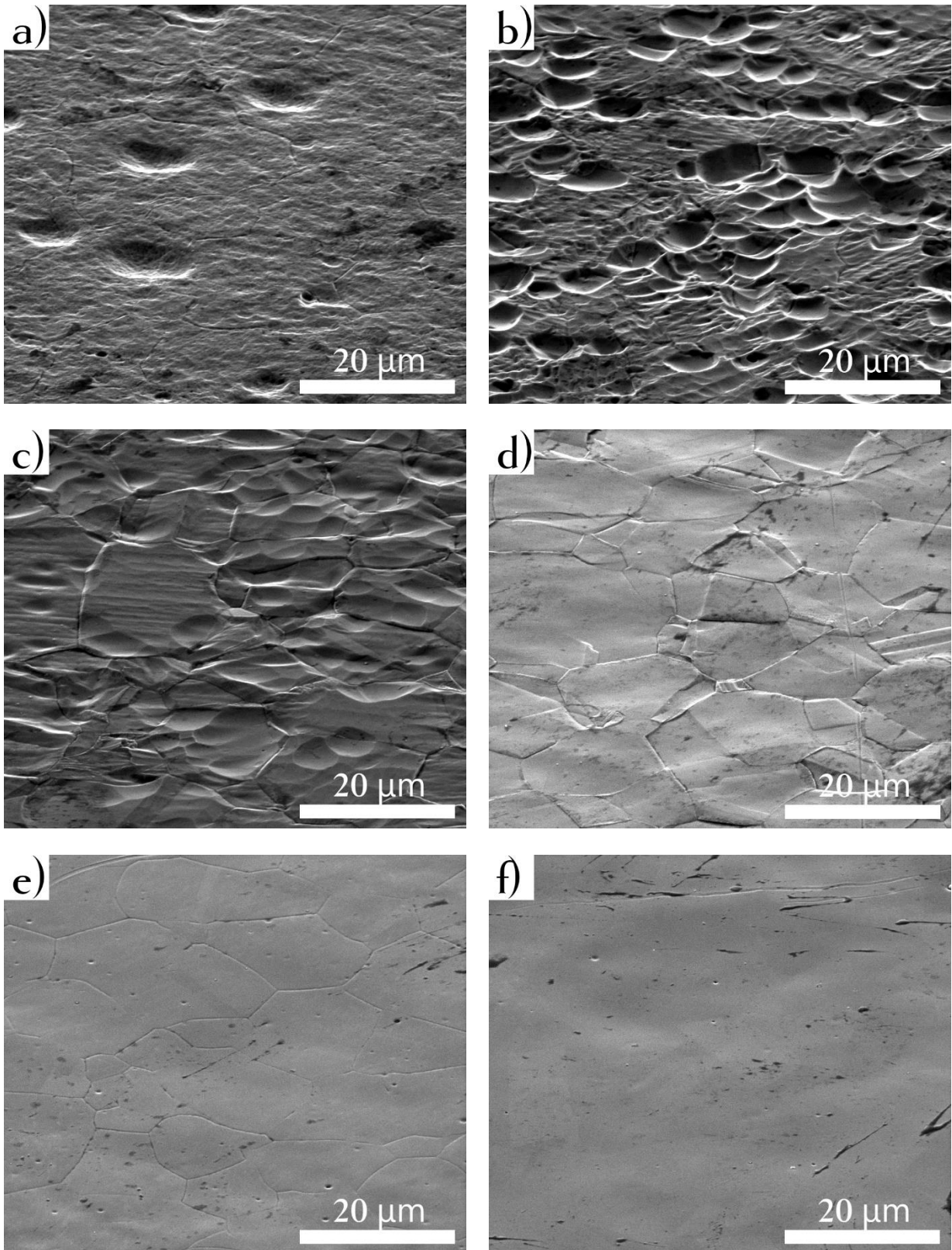
Analiza mikroskopowa powierzchni próbek wykonanych ze stali 316L dla próbek polaryzowanych anodowo w 65°C (Rys. 27) uwidoczniła kolejne zmiany w morfologii powierzchni wraz ze wzrostem temperatury procesu. Przede wszystkim, pierwsza z próbek, polaryzowana przy 10 mA cm⁻² (Rys. 27a) w odróżnieniu od próbek polaryzowanych w niższych temperaturach nie posiada widocznych linii szlif. Cała próbka posiadała bardzo przetrwaną powierzchnię, bez widocznych ziaren lub granic ziaren austenitu. Inaczej wyglądała sytuacja po zwiększeniu gęstości prądu do 20 mA cm⁻² (Rys. 27b). Na powierzchni próbki można rozróżnić ziarna austenitu, a także można stwierdzić, że proces polaryzacji przetrwał głównie granice ziaren, uwidaczniając je. Próbka posiadała także widoczne wżery oraz pozostałości po liniach szlif. Przy 30 mA cm⁻² (Rys. 27c) na powierzchni próbki ujawniły się ziarna austenitu. Z analizy fotografii wynika, że wytrawianie powierzchni w tych parametrach przebiegało głównie na granicach ziaren. Na powierzchni ziaren stwierdzono obecność kilku wżerów, a powierzchnia w porównaniu do poprzednio omówionych, cechuje się znacznym wygładzeniem. Powierzchnia próbki po polaryzacji anodowej przy 40 mA cm⁻² (Rys. 27d) cechuje się wyrównaniem, z widocznymi ziarnami austenitu. Porównując fotografię mikroskopową z fotografią makroskopową (Rys. 21d) można stwierdzić, że proces polaryzacji doprowadził do redukcji mikronierówności przy równoczesnym wzroście falistości próbki.



Rys. 27. Morfologia powierzchni próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 65°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50, f) 60 mA cm⁻².

Wraz z dalszym wzrostem gęstości prądu do 50 mA cm^{-2} (Rys. 27e) morfologia powierzchni nie uległa znacznej zmianie. Ostatnia próbka z serii, polaryzowana przy 60 mA cm^{-2} (Rys. 27f) także posiadała znacznie wygładzoną powierzchnię, na której jednak zaczęły pojawiać się mikroskopijne wżery. Podobnie jak to miało miejsce z oceną makroskopową próbek, próbki polaryzowane w temperaturze 65°C i w gęstościach prądu od 30 do 60 mA cm^{-2} cechują się zadowalającymi aspektami wizualnymi.

Próbki polaryzowane w temperaturze 75°C (Rys. 28) także przedstawiały zróżnicowaną morfologię powierzchni, zależną od wybranej gęstości prądu. Przy 10 mA cm^{-2} (Rys. 28a) powierzchnia próbki była znacznie wytrawiona, bez widocznych ziaren austenitu, przy mocnym przetrawieniu ich powierzchni i widocznymi wżerami. Na powierzchni można zaobserwować niewyraźne linie szlifu. Po zwiększeniu gęstości prądu do 20 mA cm^{-2} (Rys. 28b) na powierzchni pojawiła się znaczna ilość dużych wżerów, przy jednoczesnym mniejszym przetrawieniu powierzchni, o czym świadczą bardziej widoczne linie szlifu niż na uprzednio analizowanej próbce. Na fotografii można także zauważyć uwidocznienie granic poszczególnych ziaren. Jednak dopiero przy $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ (Rys. 28c) poszczególne ziarna stają się widoczne. Ponownie powierzchnia uległa znacznemu przetrawieniu, przy znacznym udziale wżerów. Linie szlifu pozostają dalej lekko widoczne. Dalszy wzrost wartości gęstości prądu do 40 mA cm^{-2} (Rys. 28d) wygładza powierzchnie ziaren, przy mocniejszym przetrawieniu granic między nimi. Powierzchnia uległa znacznemu wygładzeniu, z widocznymi różnicami w wytrawieniu poszczególnych ziaren. Zaobserwowano także niewielkie ilości zanieczyszczeń. Przy $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ (Rys. 28e) powierzchnia próbki uległa dalszemu wygładzeniu, z widocznymi granicami ziaren. Na powierzchni zaobserwowano nieliczne, pojedyncze wżery oraz niewielkie ilości zanieczyszczeń. Ostatecznie, przy $j = 60 \text{ mA cm}^{-2}$ (Rys. 28f) próbki uległy znacznemu wygładzeniu, przy niewidocznych granicach ziaren. Ponownie zaobserwowano pojedyncze wżery oraz niewielkie ilości zanieczyszczeń. Analogicznie jak to miało miejsce w temperaturze 65°C przy gęstościach od 40 do 60 mA cm^{-2} zaobserwowano, że makroskopowy wizualny efekt chropowatej powierzchni (Rys. 21d-f, Rys. 22e-f) kontrastuje z otrzymanym mikroskopowym wygładzeniem powierzchni (Rys. 27d-f, Rys. 28e-f). Potwierdza to hipotezę o nadmiernym wytrawianiu jednego lub kilku pierwiastków z powierzchni stali na danych etapach procesu polaryzacji. Zagadnienie to omówiono w rozdziałach 5.4 i 5.5. Można jednak stwierdzić, że otrzymane próbki, mimo efektu „skórki pomarańczy” są dobrą bazą do dalszych badań nad procesem polaryzacji anodowej w niewodnym rozpuszczalniku CHCL:PG. W tym celu zmierzono chropowatość poszczególnych próbek i stworzono mapy topograficzne powierzchni.

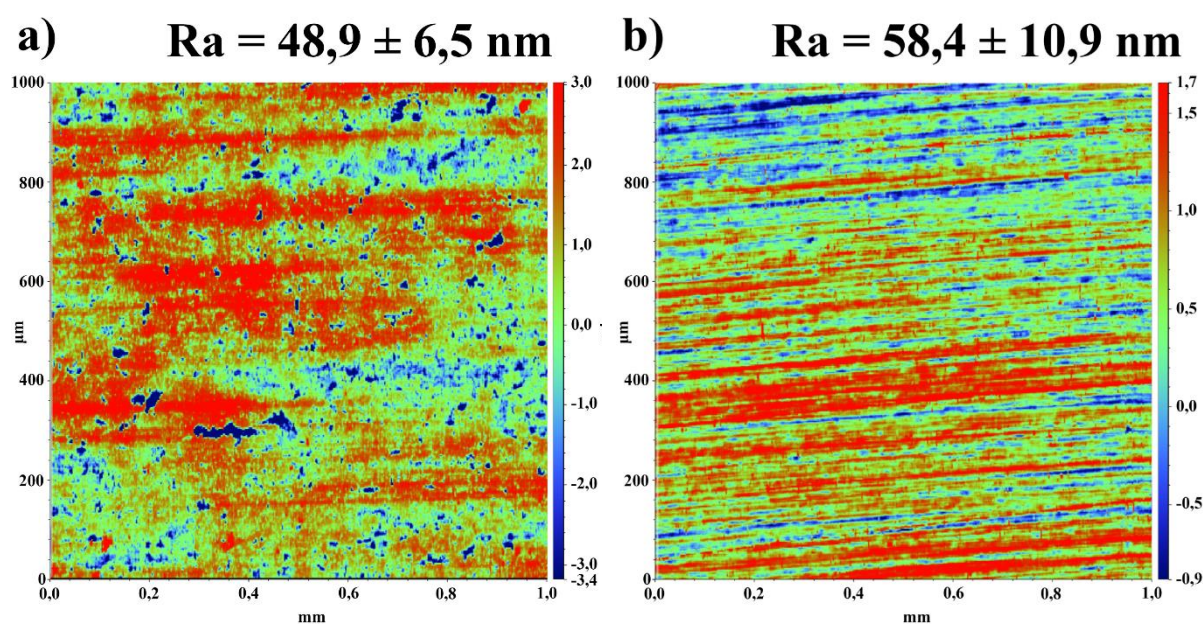


Rys. 28. Morfologia powierzchni próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 75°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50, f) 60 mA cm^{-2} .

5.2 Analiza topografii próbek

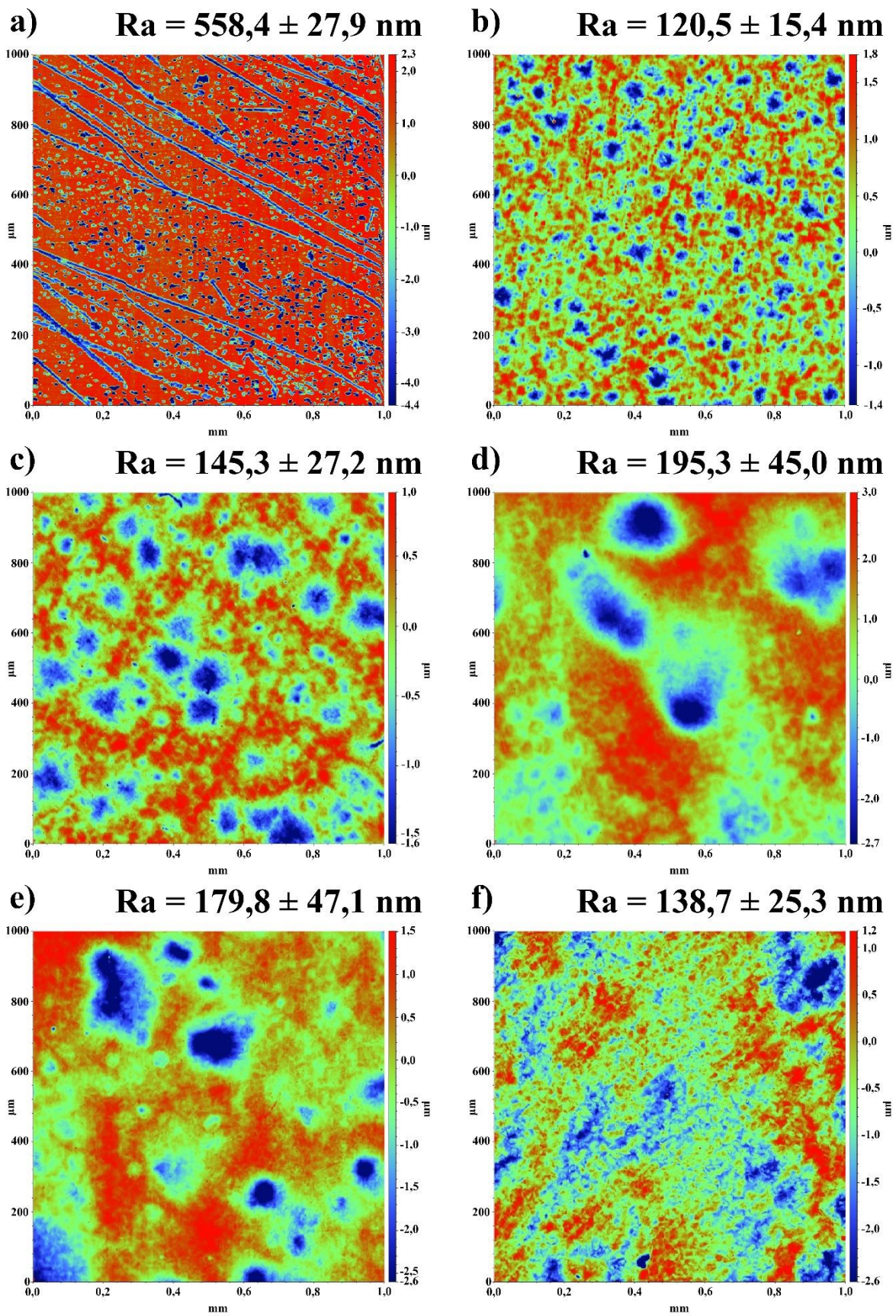
Analiza topograficzna miała na celu określić ukształtowanie badanej powierzchni, wraz ze wzajemnym położeniem i obecnością punktów charakterystycznych dla zmodyfikowanej elektrochemicznie powierzchni stali 316L. Pozwoliło to na wyznaczenie parametru chropowatości R_a , będącym średnim arytmetycznym odchyleniem od linii średniej powierzchni. Parametr ten najpopularniejszym wyznacznikiem chropowatości powierzchni używanym w przemyśle [144]. Wyznaczenie tej wartości pozwala określić czy podczas procesu polaryzacji anodowej doszło do wygładzenia powierzchni. Dzięki temu można stwierdzić, czy w wybranych parametrach pracy kąpielni możemy mówić o przeprowadzeniu faktycznego polerowania elektrochemicznego. Należy mieć jednak na uwadze, że z analizy makroskopowej i mikroskopowej morfologii stali w wielu przypadkach, mimo zmniejszenia widocznych nierówności w skali mikro, co przełożyło się na wyraźne zwiększenie połysku, w skali makro próbki nie wykazały się idealną lustrzaną powierzchnią, jak odbywa się to w przypadku modyfikacji elektrochemicznej powierzchni w standardowych kąpielach wodnych. W przypadku wykorzystanych próbek referencyjnych (Rys. 29), otrzymane parametry powierzchni posłużyły jako punkt odniesienia do oceny jakości przeprowadzonej modyfikacji powierzchni. W przypadku stali w stanie „surowym” (Rys. 29a), powierzchnia cechowała się niską chropowatością, wynoszącą 48,9 nm, o niskim odchyleniu standardowym, wynoszącym 6,5 nm. Świadczy to o dobrym wykończeniu powierzchni, a sama chropowatość próbki jest niższa niż zakres wykończenia tej próbki podany w dostępnych normach (wynoszący $R_a = 0,1 - 0,5 \mu\text{m}$) [145- 147]. Na powierzchni dalej widać skutki jej walcowania, z charakterystycznymi liniami biegnącymi prostopadle do kierunku pomiarów, a także pozostałość po wstępnym trawieniu chemicznym wykorzystanym przy produkcji stali. Nie zaobserwowano większych rys lub uszkodzeń próbki, które może było zaobserwować na zdjęciu makroskopowym (Rys. 17a). Po mechanicznej obróbce powierzchni (Rys. 29b), mającej na celu usunięcie jak największej ilości uszkodzeń powierzchni, które mogłyby doprowadzić do zakłócenia prowadzonego procesu modyfikacji elektrochemicznej i nadmiernego wytrawienia się próbki w miejscu tych nierówności, parametr R_a uległ zwiększeniu do 58,4 nm przy odchyleniu 10,9 nm. Oznacza to, że procesu usuwania uszkodzeń z powierzchni stali zwiększył nieznacznie chropowatość powierzchni, na co wpływ na to miała zastosowana gradacja ścierniwa, wynosząca #1200. Gradacja ta bowiem miała na celu jak najefektywniejsze usunięcie głębokich rys z powierzchni badanej stali, aniżeli wypolerowanie jej. Na obserwowanej mapie topograficznej powierzchni możemy zaobserwować jaki wpływ miało jej szlifowanie,

zostawiając charakterystyczne i powtarzające się rysy. Szlifowanie doprowadziło także do większego uporządkowania powierzchni próbki, bez widocznych wżerów lub głębokich uszkodzeń.



Rys. 29. Mapy topograficzne próbek ze stali AISI 316L: a) stan „surowy”, b) „szlifowana”.

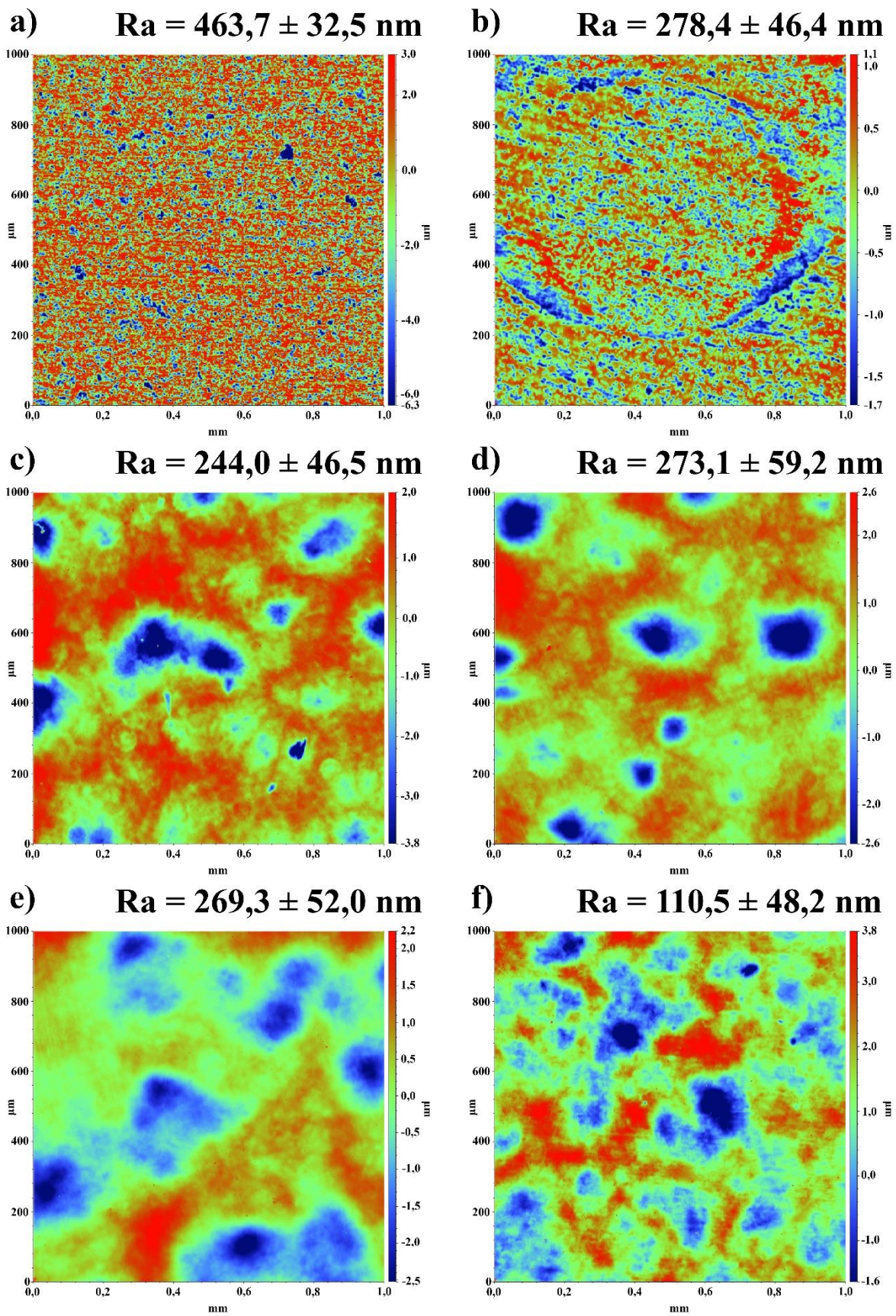
Topografia powierzchni stali po procesie polaryzacji w temperaturze 35°C (Rys. 30) jest bardzo zróżnicowana, jak to miało w analizie morfologicznej. Zauważalnym trendem dla wykonanych pomiarów jest wzrost chropowatości powierzchni wraz ze wzrostem zastosowanej gęstości prądu. Po polaryzacji przy 10 mA cm⁻² (Rys. 30a) chropowatość powierzchni wzrosła prawie dziesięciokrotnie w porównaniu ze stałą po obróbce mechanicznej, co świadczy o bardzo mocnym, selektywnym przetrawieniu powierzchni stali. Świadczy o tym też bardzo duża ilość głębokich wżerów, wnikaających aż do -4,4 μm w głąb powierzchni próbki. Zaobserwowane wżery są równomiernie rozłożone na powierzchni próbki, o czym świadczy niskie odchylenie standardowe Ra, jak na tak wysoką chropowatość próbki. Wzrost gęstości prądu do 20 mA cm⁻² (Rys. 30b) drastycznie zmienił obraz próbki, gdzie chropowatość wprawdzie zmalała w porównaniu do poprzedniej próbki, ale pozostawała prawie dwukrotnie wyższa niż chropowatość próbki jedynie szlifowanej. Powierzchnia próbki uległa przetrawieniu, jednak w mniejszym stopniu niż próbka po polaryzacji przy 10 mA cm⁻², bowiem zaobserwowane wżery charakteryzują się mniejszą głębokością. Próbka została równomiernie wytrawiona na całej powierzchni, na której można również zaobserwować obecność wżerów. Dalszy wzrost wartości gęstości prądu do 30 mA cm⁻² (Rys. 30c) w procesie polaryzacji ponownie doprowadził do zwiększenia chropowatości powierzchni.



Rys. 30. Mapy topograficzne próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 35°C, czasie $t = 10 \text{ min}$ i gęstościach prądu: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50, f) 60 mA cm^{-2} .

Zaobserwowane wżery mają znacznie większą średnicę niż poprzednio (nawet do 0,1 mm), jednak nie są one głębsze, co może świadczyć o początkowym silnym i selektywnym przetrawieniu powierzchni, po którym nastąpił spadek selektywności procesu i co doprowadziło do bardziej równomiernego wytrawienia powierzchni. Wżery są bardziej nierównomiernie rozłożone na badanej powierzchni. Topografia powierzchni próbek po polaryzacji przy 40 i 50 mA cm⁻² (Rys. 30d-e) jest bardzo zbliżona. Mimo bardzo wygładzonej powierzchni, widocznej na fotografiach mikroskopowych (Rys. 9d-e), w przeprowadzonej analizie powierzchni zaobserwowano wzrost chropowatości, z widocznymi wżerami o średnicy do 0,2 mm. Ich rozłożenie na powierzchni i rozmiar są bardzo nierównomierne. Stal polaryzowana przy 60 mA cm⁻² (Rys. 30f) posiadała niższą wartość Ra (138,7 ± 25,3 nm) od próbek polaryzowanych w tej temperaturze, ale z niższą gęstością prądu, z widocznym silnym przetrawieniem granic ziaren austenitu. Na powierzchni próbki nie stwierdzono obecności wżerów, a silne przetrawienie ziaren granic pokrywa się z analizą mikroskopową (Rys. 24f).

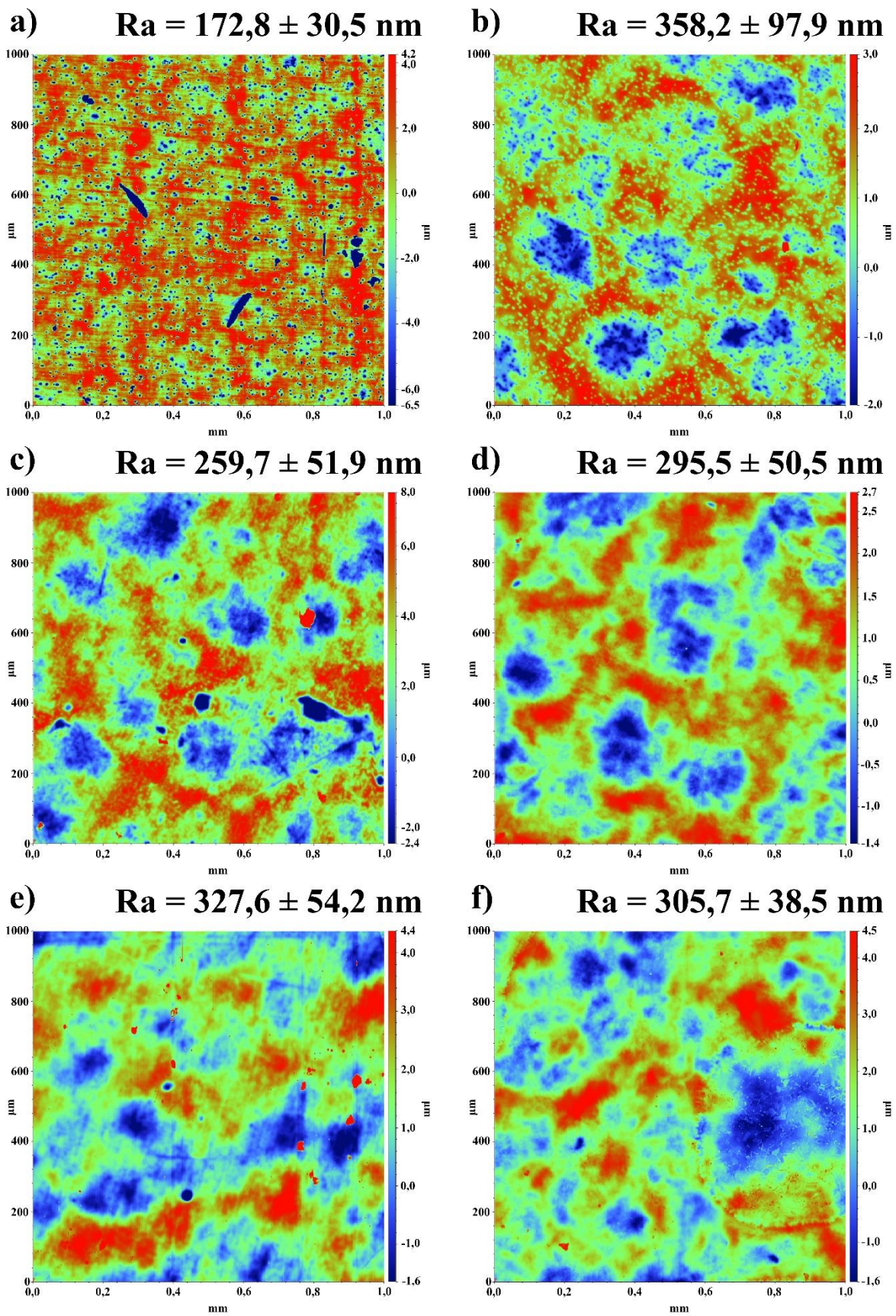
Zgodnie z analizą mikroskopową, analiza topograficzna dla próbek po procesie elektrochemicznej modyfikacji powierzchni w 45°C (Rys. 31) wykazuje mniejsze zróżnicowanie powierzchni niż miało to miejsce przy serii próbek modyfikowanych w 35°C. Mapa topograficzna próbki po polaryzacji w 10 mA cm⁻² (Rys. 31a) ukazuje bardzo silnie przetrawioną powierzchnię, z nierównomiernie położonymi głębszymi wżerami. Próbka posiada prawie ośmiokrotnie wyższy parametr Ra w porównaniu do próbki „szlifowanej”. Topografia próbki polaryzowanej przy 20 mA cm⁻² (Rys. 31b) jest wizualnie bardzo zbliżona do poprzedniej, z widocznymi liniami szlifu, jednak jej chropowatość jest prawie dwukrotnie mniejsza. Próbka uległa mniejszemu przetrawieniu, z mniejszym udziałem głębokich wżerów. Mapy topograficzne trzech kolejnych próbek, polaryzowanych przy 30, 40 i 50 mA cm⁻² (Rys. 31c-e) wykazują zbliżone parametry i profil powierzchni. Porównując zdjęcia mikroskopowe (Rys. 25c-e) z otrzymanymi mapami, ponownie możemy stwierdzić, że przy wybranych parametrach procesu dochodzi do wygładzenia mikrostruktury stali, przy jednoczesnym wzroście parametru Ra dla wszystkich badanych próbek. Obserwowane “doliny”, które ze względu na ich kolisty kształt, dużą głębokość i nierówny rozkład na powierzchni, można nazwać wżerami, dominują wizualnie na powierzchni próbki, znacznie zwiększając jej chropowatość. Zgodnie z wykonanymi mapami, pomiędzy zarejestrowanymi wżerami znajduje się szereg “spłaszczonych wzniesień” o bardzo wyrównanej powierzchni, co zaobserwowano pod mikroskopem skaningowym.



Rys. 31. Mapy topograficzne próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 45°C, czasie $t = 10 \text{ min}$ i gęstościach prądu: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50, f) 60 mA cm^{-2} .

Ostatnia z badanych próbek, modyfikowana powierzchniowo przy 60 mA cm^{-2} (Rys. 31f), wykazuje znaczny spadek chropowatości w porównaniu do poprzednio analizowanych w tej temperaturze pracy kąpeli próbek, co jest zgodne z analizą mikroskopową powierzchni (Rys. 25f). Nie jest to powierzchnia wypolerowana. Wzrost chropowatości w porównaniu do próbki szlifowanej jest prawie dwukrotny, a wysokie odchylenie standardowe R_a w stosunku do tego parametru świadczy o bardzo nierówno rozłożonych na powierzchni wżerach lub przetrawieniach, co jest obserwowane na zaprezentowanej mapie. Zgodnie z zamieszczonymi zdjęciami mikroskopowymi (Rys. 24-25) i opisami niniejszych zdjęć można stwierdzić, że w zakresie $35 - 45^\circ\text{C}$ proces polaryzacji anodowej w badanym rozpuszczalniku jest zbyt selektywny, aby prawidłowo przeprowadzać proces polerowania elektrochemicznego. W omówionych parametrach pracy powierzchnia jest zbyt niejednolita, aby stwierdzić możliwość wykorzystania omawianej kąpeli jako zamiennik tradycyjnych rozwiązań.

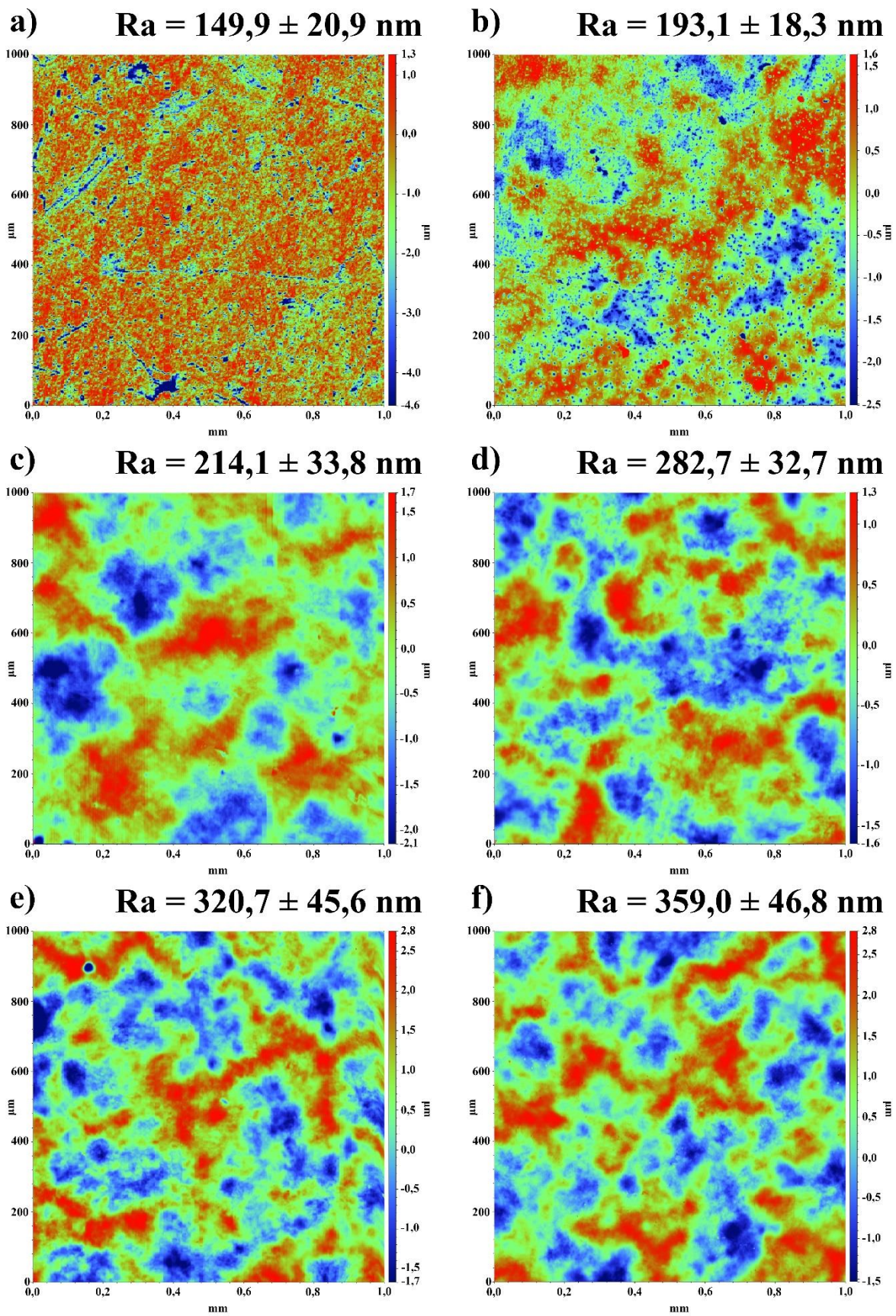
Na Rys. 32 przedstawiono mapy topograficzne stali po polaryzacji anodowej w temperaturze 55°C . Podobnie jak to miało miejsce w poprzednich analizach, pierwsza z próbek, polaryzowana przy najniższej wybranej gęstości prądu $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ (Rys. 32a) na powierzchni posiadała znaczącą ilość wżerów. Zgodnie z analizą mikroskopową (Rys. 26a) wżery te były małego rozmiaru, o średnicy mniejszej niż $10 \mu\text{m}$ i były równomiernie rozłożone na całej powierzchni próbki. W dalszym ciągu widoczne są ślady szlifowania mechanicznego. Mapa topograficzna próbki stali polaryzowanej przy 20 mA cm^{-2} (Rys. 32b) ukazuje etap pośredni, pomiędzy selektywnym trawieniem powierzchni, prowadzącym do powstania wżerów, a bardziej równomiernym wytrawianiem powierzchni. Powierzchnia jest bardzo chropowata i nieregularna ($R_a = 358,2 \pm 97,9 \text{ nm}$) z licznymi wżerami, które jednak zgodnie z analizą mikroskopową (Rys. 26) powinny ulec stopniowemu wygładzeniu w tej temperaturze wraz ze wzrostem gęstości prądu. Wybranych parametrach prowadzi to jednak do powstania silnie przetrawionej powierzchni. Bardzo interesująco wypada porównanie następnych czterech map topograficznych (Rys. 32c-f) z ich zdjęciami mikroskopowymi (Rys. 26c-f). Zgodnie ze zdjęciami można spodziewać się stopniowego wygładzania nierówności wraz ze wzrostem gęstości prądu od 30 do 60 mA cm^{-2} , jednak analiza topograficzna próbek pokazuje znaczny wzrost chropowatości, w granicach R_a od 260 do 328 nm , mimo obserwowanego wygładzenia ich powierzchni w skali mikroskopowej. Efekty widoczne są na zdjęciach makroskopowych (Rys. 20c-f).



Rys. 32. Mapy topograficzne próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 55°C, czasie $t = 10 \text{ min}$ i gęstościach prądu: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50, f) 60 mA cm^{-2} .

Mimo tak dużego wzrostu chropowatości na powierzchni próbki, powstałe zagłębienia nie są głębokie, oscylując od 1,4 do 2,0 μm , w porównaniu do wżerów obserwowanych w próbce w stanie surowym, gdzie pojedyncze wżery miały głębokość do 3,4 μm . Ponownie świadczy to zbyt selektywnym trawieniu niektórych pierwiastków stopu w początkowym etapie utleniania stali 316L w rozpuszczalniku eutektycznym $\text{CHCl}_3:\text{PG}$. Oprócz tego, wraz ze wzrostem gęstości prądu polaryzacji z 50 do 60 mA cm^{-2} zaobserwowano spadek wartości R_a , a także odchylenia standardowego tego parametru co sugeruje, że powierzchnia stali polaryzowana przy 60 mA cm^{-2} jest bardziej jednorodna.

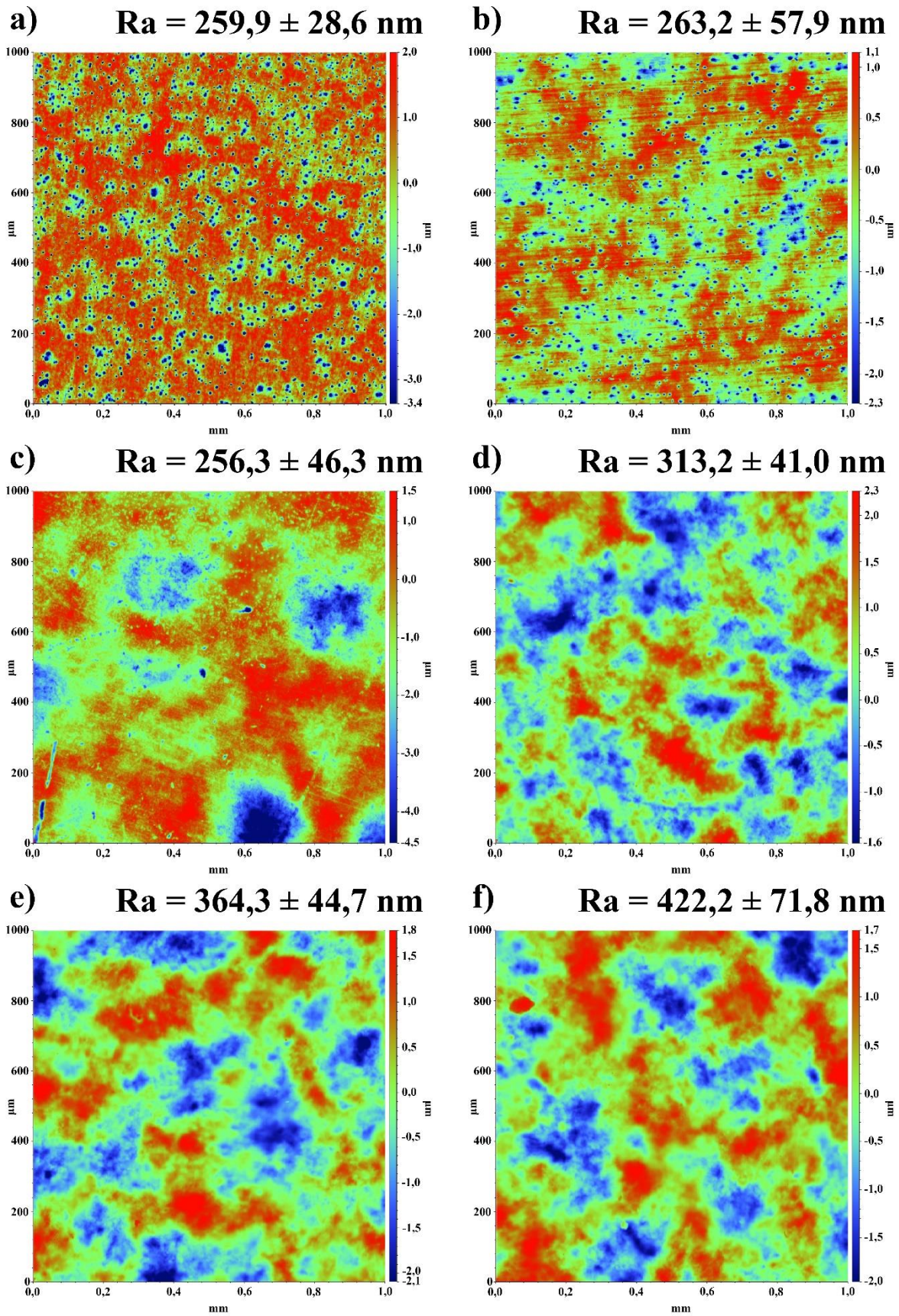
Analiza makro- i mikroskopowa morfologii powierzchni wykazała najbardziej pożądane rezultaty po polaryzacji anodowej w 65°C, więc spodziewano się, że trend ten będzie kontynuowany w analizie topograficznej (Rys. 33). Powierzchnia po polaryzacji przy 10 mA cm^{-2} (Rys. 33a), podobnie jak to miało w wyżej omówionych badanych temperaturach, była mocno przetrawiona. Zaobserwowano na jej powierzchni wżery o głębokości do 4,6 μm , jednak posiadała ona najniższą zmierzoną chropowatość z badanych w 65°C próbek ($R_a = 149,9 \pm 20,9 \text{ nm}$). Może to świadczyć o zmniejszeniu selektywności trawienia powierzchni w tej gęstości prądu, po zwiększeniu temperatury, w której przebiegał proces. Przy wzroście wartości gęstości prądu do 20 mA cm^{-2} (Rys. 32b), na powierzchni zaobserwowano większą ilość równomiernie rozłożonych płytkich wżerów, co zostało także zaobserwowane w analizie mikroskopowej (Rys. 27b). Doprowadziło to do nieznacznego wzrostu chropowatości powierzchni, w porównaniu do próbki modyfikowanej przy 10 mA cm^{-2} . Mimo obecnych na powierzchni wżerów i nadtrawień obie próbki cechowały się równomiernym ich rozłożeniem, co skutkowało niskim odchyleniem wartości parametru R_a w porównaniu do dotychczasowo omówionych próbek. Wraz ze wzrostem gęstości prądu do wartości 30 mA cm^{-2} w analizach mikroskopowych (Rys. 27c) zaobserwowano wygładzenie mikroskopijnych nierówności, jednak zanotowano wzrost chropowatości powierzchni (Rys. 33c). Na mapach topograficznych nie stwierdzono obecności wżerów, jednak powierzchnia na skutek polaryzacji anodowej, posiadała dużą różnorodność rzeźby, z widocznymi wzniesieniami i zagłębieniami. Przy zwiększeniu gęstości prądu do 40 mA cm^{-2} (Rys. 33d) można stwierdzić mniejsze zróżnicowanie topografii próbki po polaryzacji. Mimo wzrostu chropowatości do 282,7 nm, widoczne wzniesienia i zagłębienia cechują się niskim odchyłem od wartości średniej, a odchylenie standardowe chropowatości też jest niższe w porównaniu do poprzednio omawianych próbek polaryzowanych w tej gęstości prądu. Elementy topograficzne, takie jak wzgórza i doliny są równomiernie rozłożone i posiadają niewielkie zróżnicowanie ich wysokości i szerokości.



Rys. 33. Mapy topograficzne próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 65°C, czasie $t = 10 \text{ min}$ i gęstościach prądu: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50, f) 60 mA cm^{-2} .

Ponownie, porównując mapę topograficzną z fotografią morfologii próbki (Rys. 27d) możemy stwierdzić wyrównanie mikroskopijnych nierówności, przy ogólnym wzroście chropowatości powierzchni, obserwowanym we wcześniejszych analizach. W przypadku dalszego wzrostu parametru procesu jakim jest gęstość prądu (Rys. 33e-f), zmodyfikowane powierzchniowo próbki nie wykazują większych zmian w kształcie i rozmiarze widocznych na powierzchni struktur, jednak zwiększenie gęstości prądu doprowadziło do mocniejszego przetrawienia próbki. Próbki te charakteryzowały się widocznym połyskiem.

Ostatnia badana seria map topograficznych zarejestrowana została dla próbek ze stali po polaryzacji w 75°C (Rys. 34). Mimo zbliżonego wyglądu (do próbek wykonanych w temperaturze 65°C), ich powierzchnia cechowała się znaczną chropowatością. Podobnie jak to miało miejsce we wszystkich analizowanych temperaturach, stal modyfikowana elektrochemicznie przy 10 mA cm⁻² (Rys. 34a) posiadała dużą ilość równomiernie rozłożonych głębokich wżerów, zaobserwowanych wcześniej na zdjęciach mikroskopowych (Rys. 28a). Podobnie wygląda analiza topograficzna próbek po procesie przy 20 mA cm⁻² (Rys. 34b), tym razem jednak zaobserwowane wżery rozłożone są mniej regularnie na powierzchni, a także są większe i płytsze. Dopiero wzrost gęstości prądu do 30 mA cm⁻² (Rys. 34c) spowodował znaczny spadek ilości wżerów. Na wybranym fragmencie próbki można zaobserwować trzy bardziej przetrawione regiony, które powiększyły chropowatość. Zgodnie ze zdjęciem mikroskopowym (Rys. 28c) na powierzchni dalej widoczne są linie powstałe po szlifowaniu mechanicznym powierzchni. Mapa topograficzna próbki po polaryzacji przy 40 mA cm⁻² (Rys. 34d) ukazuje powierzchnię mocno przetrawioną z widocznymi ziarnami austenitu, co potwierdzają również zdjęcia mikroskopowe (Rys. 28d). Wraz ze wzrostem gęstości prądu nastąpił kolejny wzrost chropowatości powierzchni, widoczny w analizie parametru Ra. Powierzchnia próbki uległa utlenieniu w większości jednolicie, bez widocznych wżerów i niskim rozrzucie wysokości dolin i wzgórz. Przy $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ (Rys. 34e) powierzchnia stali była znacznie bardziej przetrawiona, a ziarna austenitu stały się trudniejsze do rozróżnienia. Nie stwierdzono obecności wżerów na powierzchni próbki, a widoczne struktury stały się bardziej wygładzone i obszerniejsze. Ostatnia z analizowanych map, ukazująca powierzchnię próbki po polaryzacji przy 60 mA cm⁻² (Rys. 34f), ukazuje znaczne zróżnicowanie topografii. Powierzchnia próbki posiada wysoką chropowatość ($R_a = 422,2 \pm 71,8 \text{ nm}$), co świadczy o selektywnym roztwarzaniu próbki. Znaczny wzrost chropowatości obserwowany jest na mapie, gdzie widać znaczną ilość przetrawionych dolin, przy większym udziale wzgórz.



Rys. 34. Mapy topograficzne próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 75°C , czasie $t = 10 \text{ min}$ i gęstościach prądu: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50, f) 60 mA cm^{-2} .

Do powstania takiej rzeźby powierzchni próbki przyczyniła się zróżnicowana szybkość utleniania pierwiastków z modyfikowanej powierzchni, która w ujęciu mikroskopowym (Rys. 28f) była wygładzona. Zmiany powstałe na powierzchni próbki są dostrzegalne gołym okiem (Rys. 22f), a próbka mimo zwiększonego połysku, jest wyraźnie chropowata na całej powierzchni.

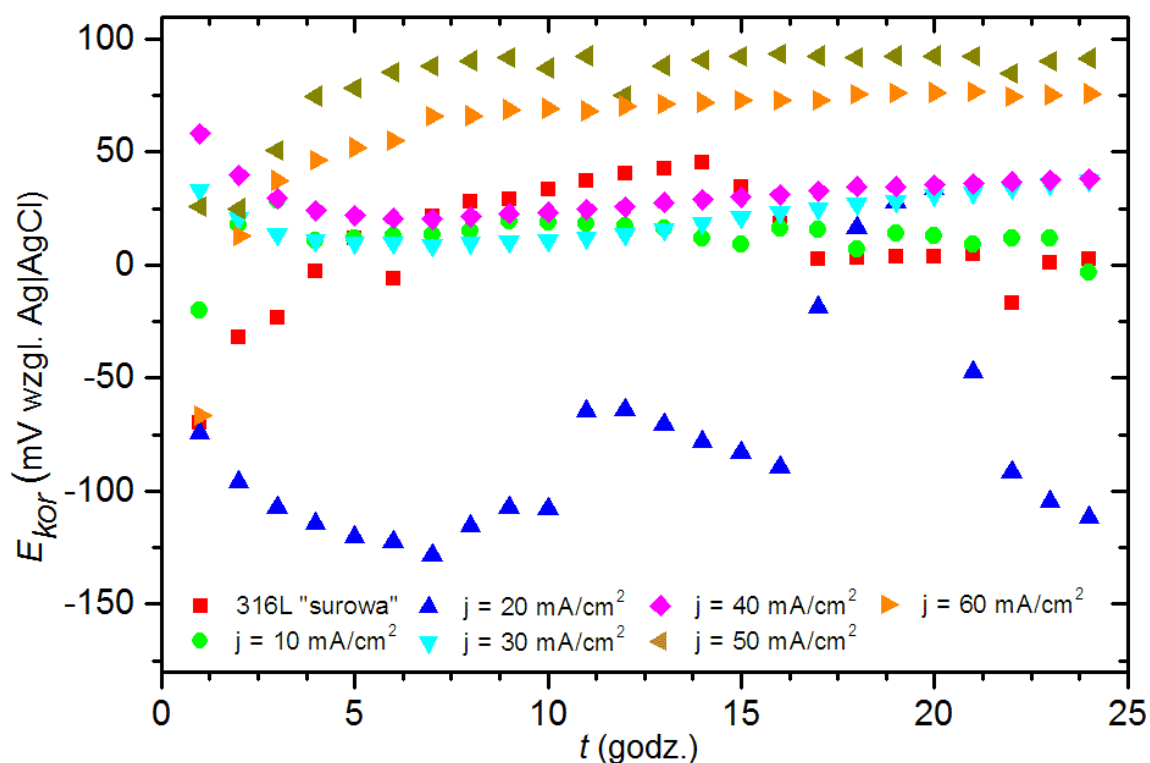
Z przeprowadzonych analiz morfologii i topografii powierzchni stali AISI 316L można wnioskować, że proces polaryzacji anodowej w rozpuszczalniku eutektycznym CHCl:PG nie prowadzi do wypolerowania powierzchni stopu dla badanych parametrów. Mimo obserwowanego usunięcia mikroskopijnych nierówności, widocznych w analizach mikroskopowych, ogólna chropowatość próbek, w porównaniu do próbek odniesienia, ulegała znacznemu wzrostowi. W przypadku próbek polaryzowanych anodowo w zakresie od 55 do 75°C chropowatość wzrosła nawet sześciokrotnie. W rozdziałach 5.4 i 5.5 omówiono wyniki analiz składu chemicznego cieczy roboczej i powierzchni badanej stali, aby wskazać które pierwiastki stopowe są selektywnie wytrawiane z powierzchni. Zaobserwowany wzrost chropowatości przy jednoczesnym wzroście połysku części próbek oraz ich wygładzenie w ujęciu mikroskopowym sugeruje powstanie defektu zwanego „skórką pomarańczy”. Oznacza to, że w początkowym etapie anodowego utleniania stali w wybranych parametrach z powierzchni stali wytrawiany jest nadmiernie jeden z pierwiastków, powodując powstanie nierównej powierzchni. Efekt „skórki pomarańczy” jest zjawiskiem, które występuje w stopach i metalach o strukturze grubokrystalicznej [94, 142]. Jest to spowodowane występowaniem na powierzchni tzw. centr aktywnych. Powstają one w miejscach, gdzie trawienie metalu jest uprzywilejowanie termodynamicznie, a wytworzone w procesie polaryzacji anodowej warstwy tlenkowe, adsorpcyjne i dyfuzyjne nie są w stanie zmienić ich stanu termodynamicznego. Aby ocenić jakość procesu polaryzacji wykonano badania korozyjne, pozwalające na określenie na ile zmodyfikowana przez polaryzację anodową powierzchnia staje się bardziej odporna na korozję. Odporność korozyjna jest bowiem jednym z najważniejszych oczekiwanych efektów polerowania elektrochemicznego stali stopowych.

5.3 Badania odporności na korozję

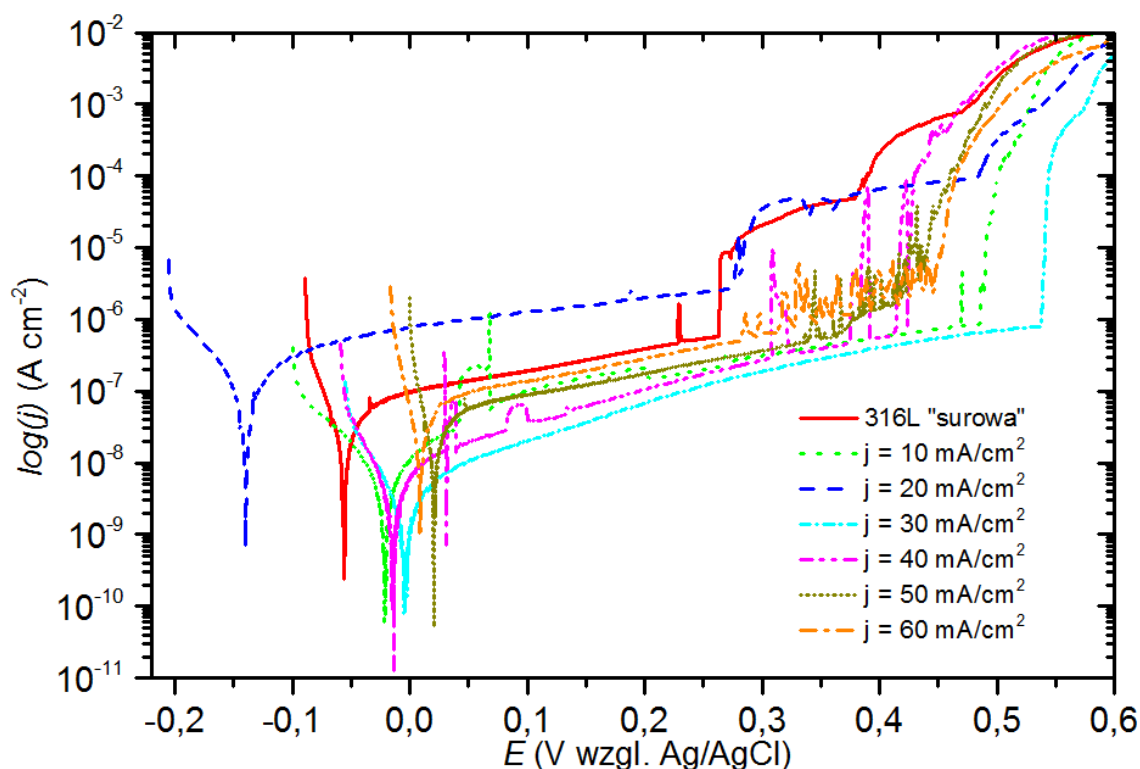
Celem badań korozyjnych było określenie czy proces polaryzacji miał wpływ na poprawę odporności na korozję modyfikowanych próbek stali. Zgodnie z danymi literaturowymi [83, 94], proces polerowania elektrochemicznego stali stopowych w standardowych kąpielach kwasowych, oprócz zmniejszenia chropowatości powierzchni, wzbogaca powierzchnię w chrom i nikiel. Pierwiastki te, tworząc tlenkową warstwę ochronną, przyczyniają się do zwiększenia ochrony korozyjnej. Stal 316L w odróżnieniu od stali 304 jest

wzbogacona w molibden, który przeciwdziała korozji wżerowej, będącej głównym zagrożeniem korozyjnym w stalach stopowych.

Analizując wyniki badań morfologii i topografii powierzchni nie stwierdzono jednak zmniejszenia chropowatości, co mogłoby pozytywnie wpływać na odporność korozyjną zmodyfikowanej stali. Ze względu na szeroki zakres badanych parametrów procesu polaryzacji anodowej zdecydowano się na wykonanie badań przesiewowych, trwających 24 godziny. Ma to na celu wybranie próbek z najlepszą odpornością korozyjną i najbardziej zadowalającymi aspektami wizualnymi. Zakwalifikowane próbki poddano badaniom korozyjnym trwającym 90 dni. Badania korozyjne przeprowadzono w odniesieniu do stali 316L w stanie „surowym”. W trakcie prowadzonych badań wartość odporności na polaryzację (R_p) w ciągu 24 godz. utrzymywała się na poziomie $60 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, a gęstość prądu korozji (i_{kor}) wynosiła $4,5 \cdot 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$. Potencjał korozyjny (E_{kor}) w trakcie badań zmieniał się od wartości ujemnych do dodatnich w zakresie od -70 mV do 45 mV . Świadczy to o wzroście skłonności do korozji na powierzchni próbki, do czego mogły przyczynić się powstałe zadrapania i uszkodzenia, pogarszając odporność korozyjną stali. Zaobserwowany na krzywych polaryzacyjnych obszar pasywny wynosił 295 mV .

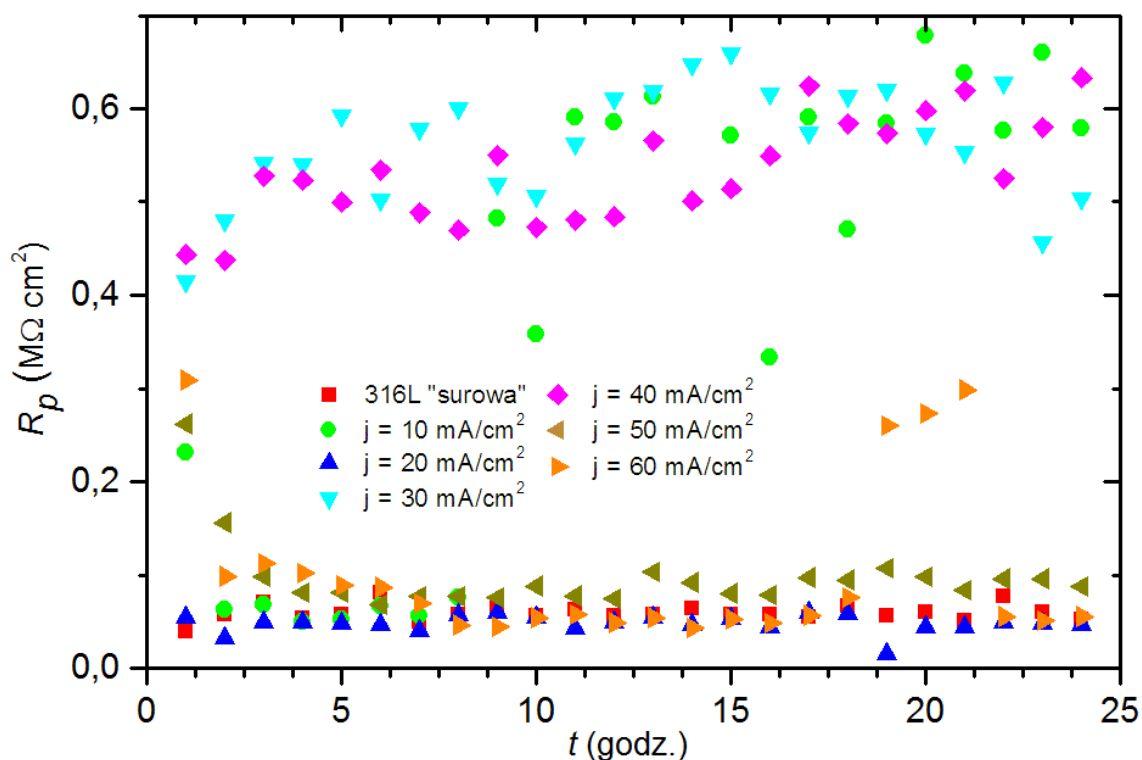


Rys. 35. Zmiana potencjału korozyjnego E_{kor} stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 35°C , czasie $t = 10 \text{ min}$ i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm^{-2} , wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl.



Rys. 36. Krzywe polaryzacyjne dla stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 35°C, czasie $t = 10$ min. i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm⁻², wyznaczone po 24 godzinach ekspozycji na 0,5 mol dm⁻³ roztwór NaCl.

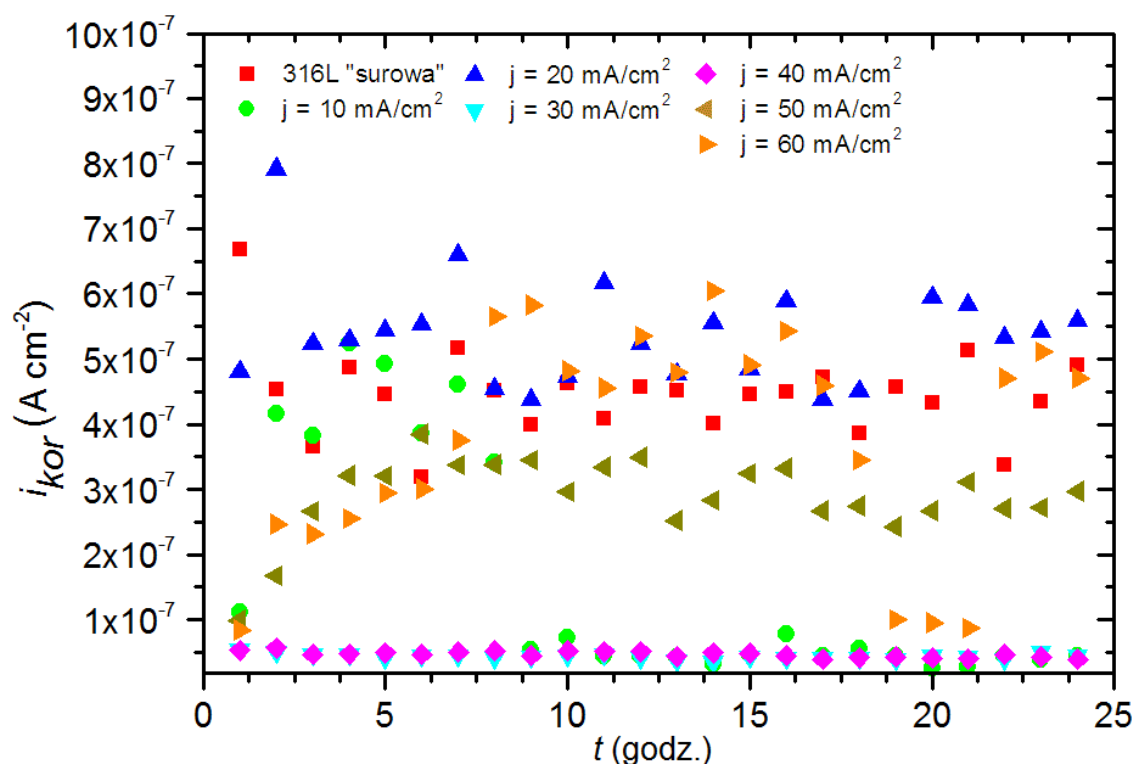
W przypadku otrzymanych wyników dla badań metodą woltamperometrii liniowej dla próbek polaryzowanych w temperaturze 35°C (Rys. 35-38) żadna z badanych próbek nie wykazywała wysokiej stabilności w trakcie pomiarów. Wpływ na to mogło mieć ich znaczne przetrwanie, które doprowadziło do powstania obserwowanych wcześniej wżerów i wytworzenia się niejednorodnej warstwy pasywnej. Obserwowany potencjał korozyjny (Rys. 35) dla większości próbek był dodatni, z wyjątkiem próbki polaryzowanej anodowo przy $j = 20$ mA cm⁻², która przez większość czasu trwania pomiarów posiadała ujemny potencjał. Wyjątkiem był okres pomiędzy 18, a 20 godziną trwania pomiaru, kiedy tendencja do korozji próbki gwałtownie zmalała. Wpływ na to mogło mieć wytworzenie się szczelnej warstwy pasywnej, bowiem analizując uzyskaną krzywą polaryzacyjną dla tej próbki (Rys. 36) obszar pasywny wynosił ok. 350 mV, zanim nastąpiło jej przebicie. Wartość ta jest zbliżona dla próbki polaryzowanej przy $j = 10$ mA cm⁻², gdzie obszar ten wynosił ~420 mV. Z analizy mikroskopowej i topograficznej wynika, że zmodyfikowane elektrochemicznie próbki posiadały szereg niedoskonałości, co sugeruje, że w wybranych parametrach doszło do poprawy odporności korozyjnej, mimo niezadowalającego efektu wizualnego.



Rys. 37. Zmiana rezystancji polaryzacji R_p stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 35°C , czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm^{-2} , wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na $0,5$ mol dm^{-3} roztwór NaCl.

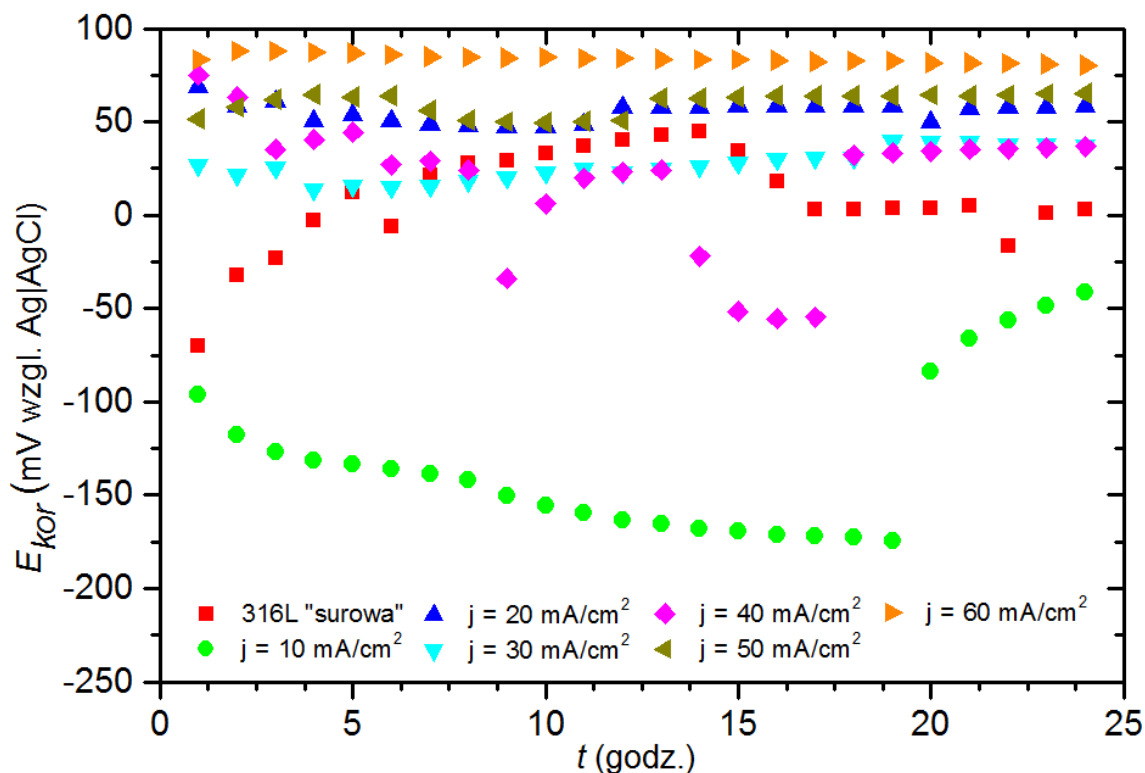
W przypadku kolejnych próbek, szerokość obszaru pasywnego malała od 490 mV do 250 mV dla próbek polaryzowanych przy gęstości prądu 30 oraz 60 mA cm^{-2} . W porównaniu do próbki w stanie surowym, po modyfikacji elektrochemicznej potencjał przejścia anodowo-katodowego (E_{k-a}) przesunął się w kierunku dodatnich wartości. Ponownie, wyjątkiem była tu próbka polaryzowana przy $j = 20$ mA cm^{-2} , której potencjał E_{k-a} znacznie przesunął się w kierunku wartości ujemnych. Analizując rysunek 37 na dwóch próbkach zaobserwowano znaczny wzrost odporności na korozję. Mianowicie przy $j = 30$ mA cm^{-2} i $j = 40$ mA cm^{-2} średnia wartość parametru R_p wynosiła kolejno 563 $\text{k}\Omega \text{cm}^2$ i 532 $\text{k}\Omega \text{cm}^2$. Wzrost wartości R_p pokrywa się z długością obszarów pasywnych zaobserwowanych na krzywych polaryzacyjnych (Rys. 36), co wskazuje poprawę odporności na korozję w porównaniu do próbki w stanie surowym. Dla pozostałych próbek nie zaobserwowano wzrostu wartości parametru R_p , z wyjątkiem próbki polaryzowanej przy $j = 10$ mA cm^{-2} , która po ósmej godzinie pomiarów wykazała wzrost rezystancji polaryzacji, do wartości 835 $\text{k}\Omega \text{cm}^2$. Sugeruje to odtworzenie warstwy pasywnej na powierzchni w trakcie badań na skutek reakcji elektrochemicznych zachodzących w roztworze NaCl. Podobne zjawisko zaobserwowano podczas badań próbki

modyfikowanej przy $j = 60 \text{ mA cm}^{-2}$, gdzie pomiędzy 18, a 20 godziną badań zanotowano wzrost wartości R_p do $298 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$. Po 20-tej godzinie wartość ta jednak spadła do $55 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, co sugeruje utratę właściwości barierowych wytworzonej w trakcie pomiarów warstwy pasywnej. Uzyskane wartości i_{kor} (Rys. 38) dość dobrze korespondują z resztą otrzymanych wyników, gdzie próbki polaryzowane przy $j = 30 \text{ mA cm}^{-2}$ i $j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, charakteryzujące się wysoką wartością R_p , cechowały się średnią wartością i_{kor} na poziomie $4,4 \cdot 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$ i $4,7 \cdot 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$, świadcząc o niskiej szybkości zachodzących procesów korozyjnych.



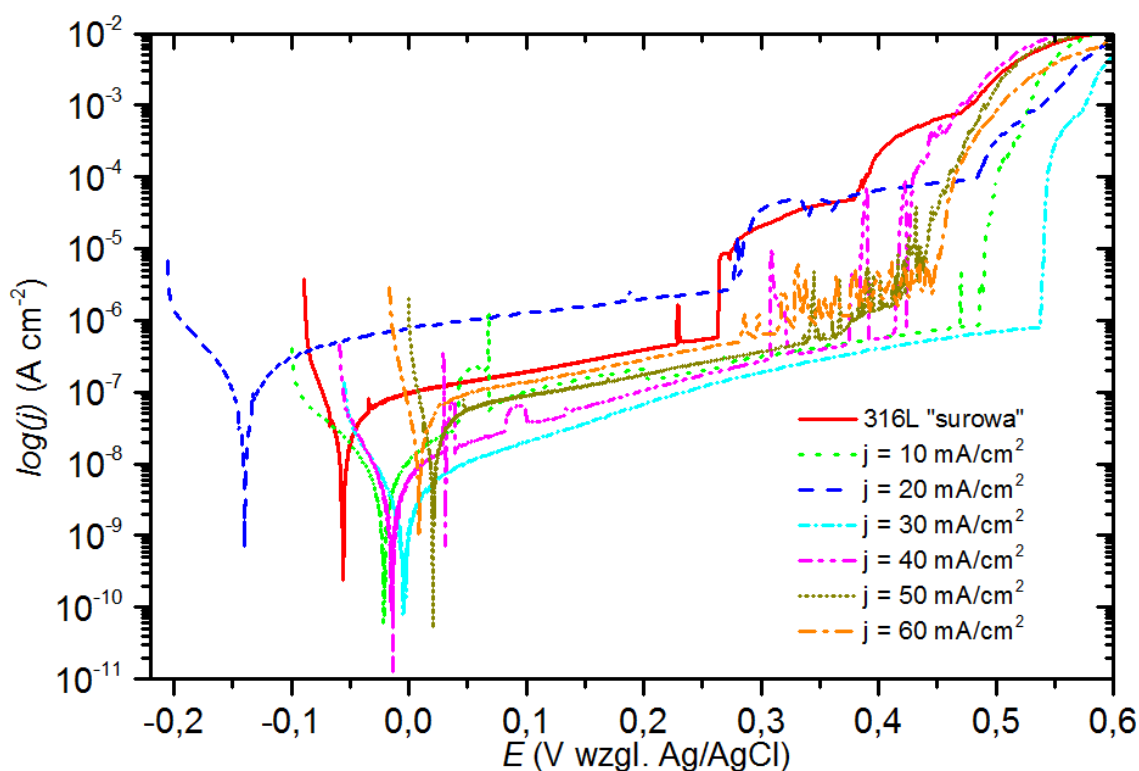
Rys. 38. Zmiana gęstości prądu korozji i_{kor} stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 35°C , czasie $t = 10 \text{ min}$ i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm^{-2} , wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl.

Ponownie wyróżnia się próbka polaryzowana przy $j = 20 \text{ mA cm}^{-2}$, którą cechowała najwyższa wartość i_{kor} jaką uzyskano w trakcie badań, wynoszącą $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$. Zgodnie z otrzymanymi wynikami, próbka ta charakteryzowała się najszybciej zachodzącym procesem korozyjnym, co w połączeniu z szerszym obszarem pasywnym świadczy o wytworzeniu się w trakcie procesu polaryzacji grubej i nietrwałej warstwy pasywnej. W przypadku pozostałych próbek, nawet jeśli obserwowano wzrost właściwości przeciwkorozyjnych w porównaniu do próbki w stanie surowym, nie stwierdzono poprawy aspektów wizualnych.



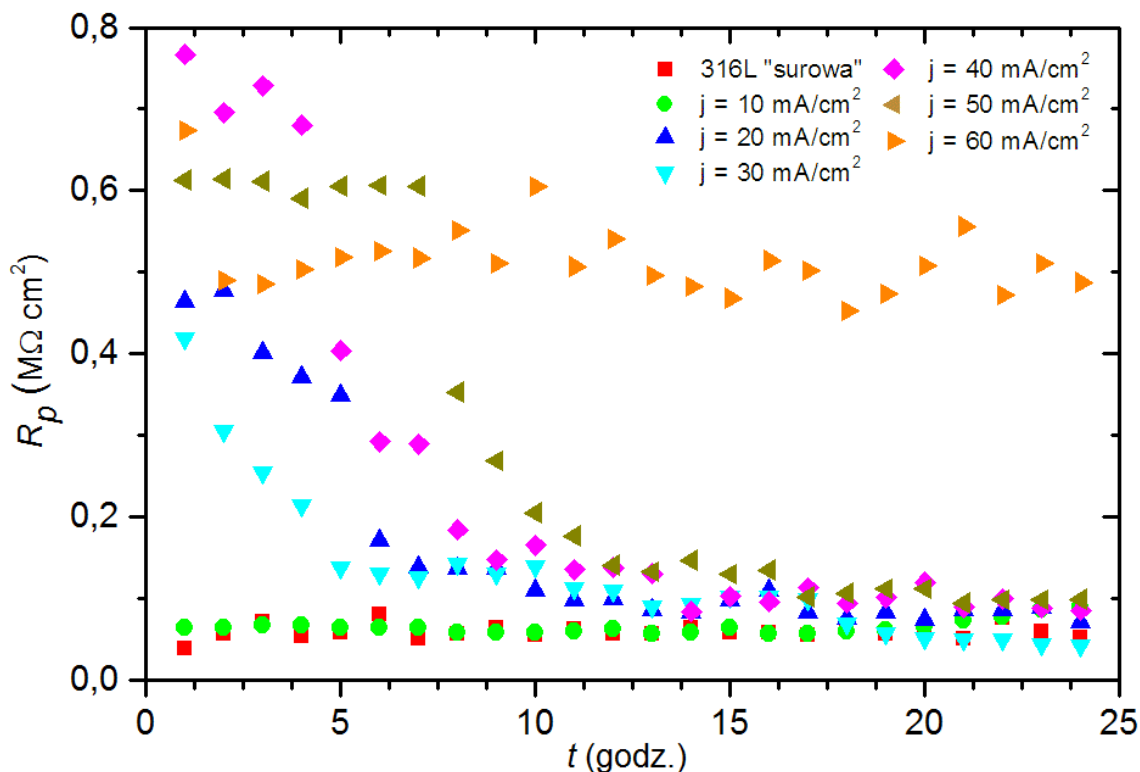
Rys. 39. Zmiana potencjału korozyjnego E_{kor} stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 45°C , czasie $t = 10 \text{ min}$ i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm^{-2} , wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl.

Parametry elektrochemiczne uzyskane z badań woltamperometrycznych wykonanych dla próbek polaryzowanych w 45°C (Rys. 39-42) pokazują ustabilizowanie właściwości antykorozyjnych w porównaniu do poprzednio analizowanych wyników. E_{kor} (Rys. 39) badanych próbek przesuwają się w kierunku dodatnich wartości, co sugeruje wzrost ochrony przeciwkorozyjnej na skutek wytworzenia się warstw pasywnych na próbkach. Wyjątkiem jest tu próbka polaryzowana przy $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$, która przez cały czas trwania pomiarów posiadała ujemny potencjał korozyjny, dążący nawet do -174 mV , co sugeruje wzrost podatności na utlenianie się powierzchni w trakcie badań, a więc obniżenie ochrony przeciwkorozyjnej. Oprócz tego, w przypadku próbki polaryzowanej przy $j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, w 9 godzinie ekspozycji w roztworze, jak i pomiędzy 14 i 17 godziną ekspozycji, zaobserwowano spadek potencjału korozji. Odnosząc to do gwałtownego spadku rezystancji polaryzacji (Rys. 41) i do wzrostu gęstości prądu korozji (Rys. 42) świadczy to o przebiciu warstwy pasywnej w trakcie badań i znacznemu pogorszeniu się odporności korozyjnej.



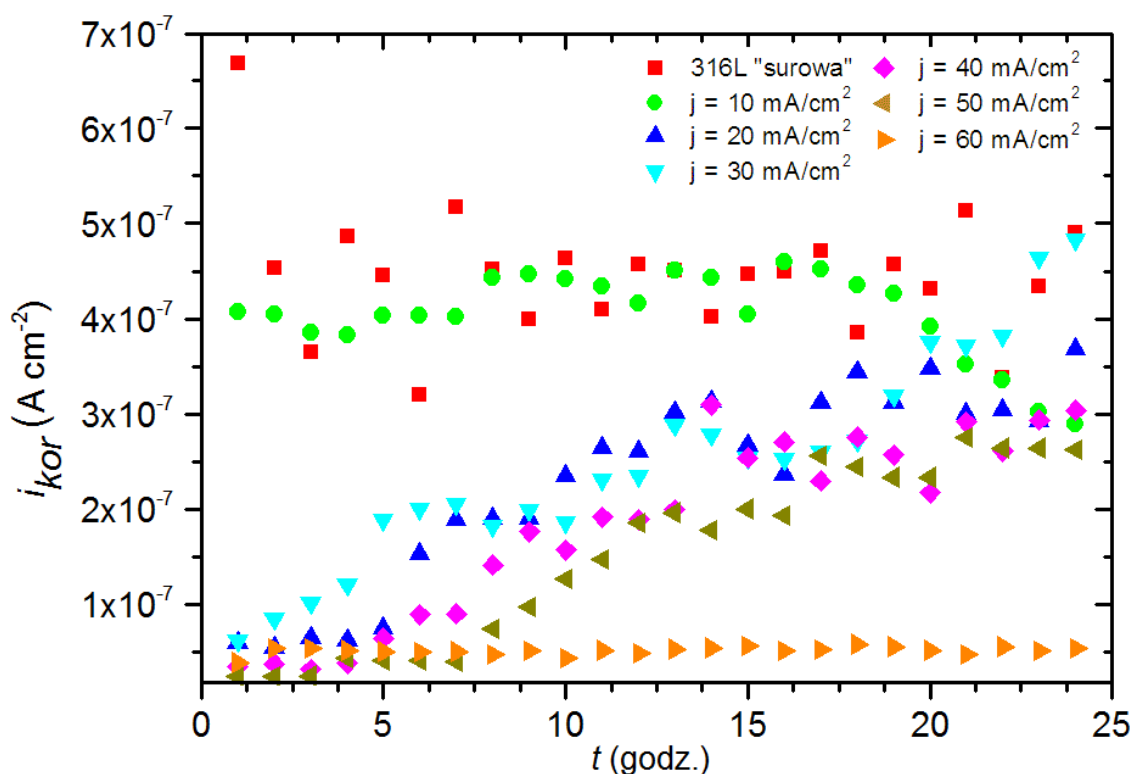
Rys. 40. Krzywe polaryzacyjne dla stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 45°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm⁻², wyznaczone po 24 godzinach ekspozycji na 0,5 mol dm⁻³ roztwór NaCl.

Próbka ta charakteryzowała się najszerszym obszarem pasywnym zaobserwowanym w tej serii parametrów, wynoszącym ~470 mV (Rys. 40), gdzie w okolicach potencjału wynoszącego około 400 mV dochodziło do wielokrotnego powstania wżerów. Może to świadczyć o powstaniu pierwotnie zwartej, ale delikatnej warstwy pasywnej, która ulegała degradacji w trakcie badań. Analizując otrzymane krzywe polaryzacyjne (Rys. 40) i wartości rezystancji polaryzacji (Rys. 41) można ocenić, że tendencja do degradacji warstwy pasywnej wraz z czasem pomiarów nie występowała tylko przy próbce polaryzowanej przy $j = 40$ mA cm⁻². Z wyjątkiem stali polaryzowanej przy $j = 60$ mA cm⁻², odporność na korozję otrzymanych próbek malała z czasem badań. Krzywe polaryzacyjne świadczą o wielokrotnym uszkodzeniu i regeneracji warstw pasywnych na badanych próbkach, zanim doszło do ich zniszczenia. Otrzymane wyniki pokrywają się z przeprowadzonymi badaniami topograficznymi, gdzie dla próbek w zakresie $j = 30 - 50$ mA cm⁻² otrzymano bardzo nierówne i zniekształcone powierzchnie, na których mogły powstać nierówne grubością i jakością warstwy pasywnej, które w agresywnym środowisku NaCl uległy degradacji.



Rys. 41. Zmiana rezystancji polaryzacji R_p stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 45°C , czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm^{-2} , wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl.

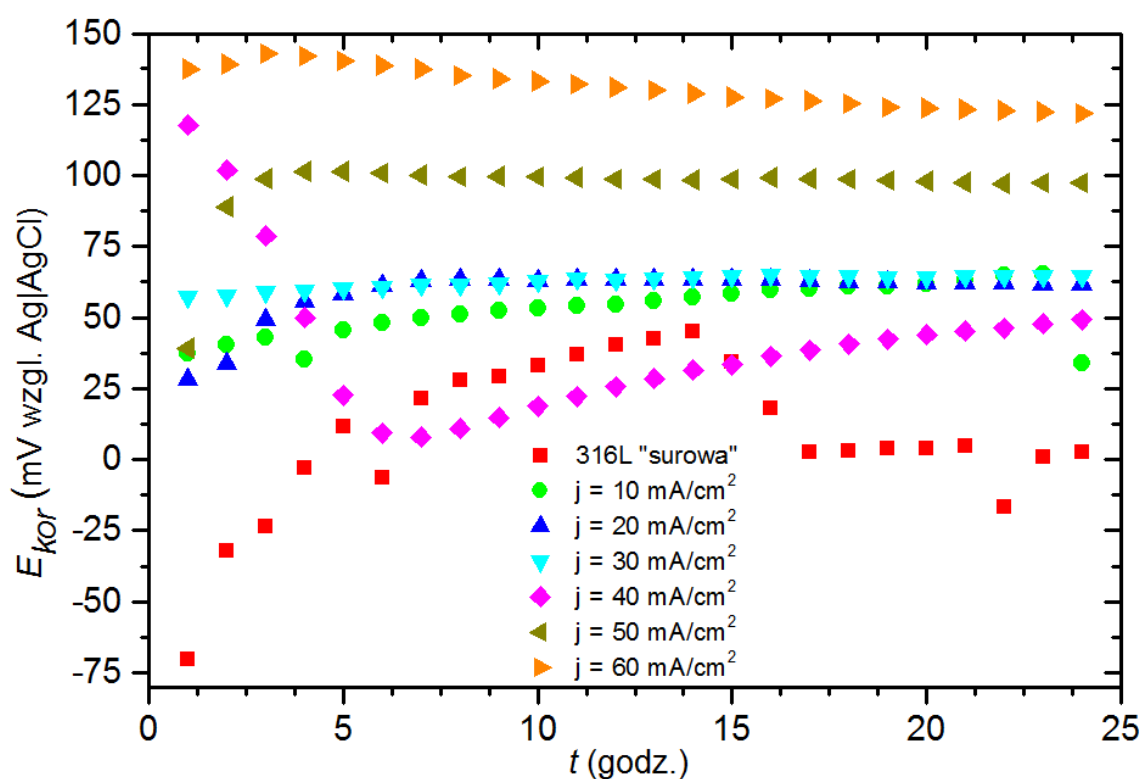
Próbka polaryzowana przy $j = 60 \text{ mA cm}^{-2}$ cechowała się najlepszymi parametrami przeciwkorozyjnymi, z średnią wartością R_p wynoszącą $514 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ i obszarem pasywnym o szerokości 360 mV . Zgodnie z wysokim potencjałem korozyjnym i rezystancją polaryzacji, próbkę cechowała stała, niska wartość gęstości prądu korozji na poziomie $5,1 \cdot 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$ (Rys. 42). W trakcie badań topograficznych i morfologicznych na powierzchni omawianej próbki zaobserwowano największe wygładzenie mikronierówności oraz próbka posiadała najniższą chropowatość spośród badanych, co może świadczyć o wykształceniu się prawidłowej, wzbogaconej w chrom i nikiel powierzchni próbki, zwiększającej odporność korozyjną.



Rys. 42. Zmiana gęstości prądu korozji i_{kor} stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 45°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm⁻², wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na 0,5 mol dm⁻³ roztwór NaCl.

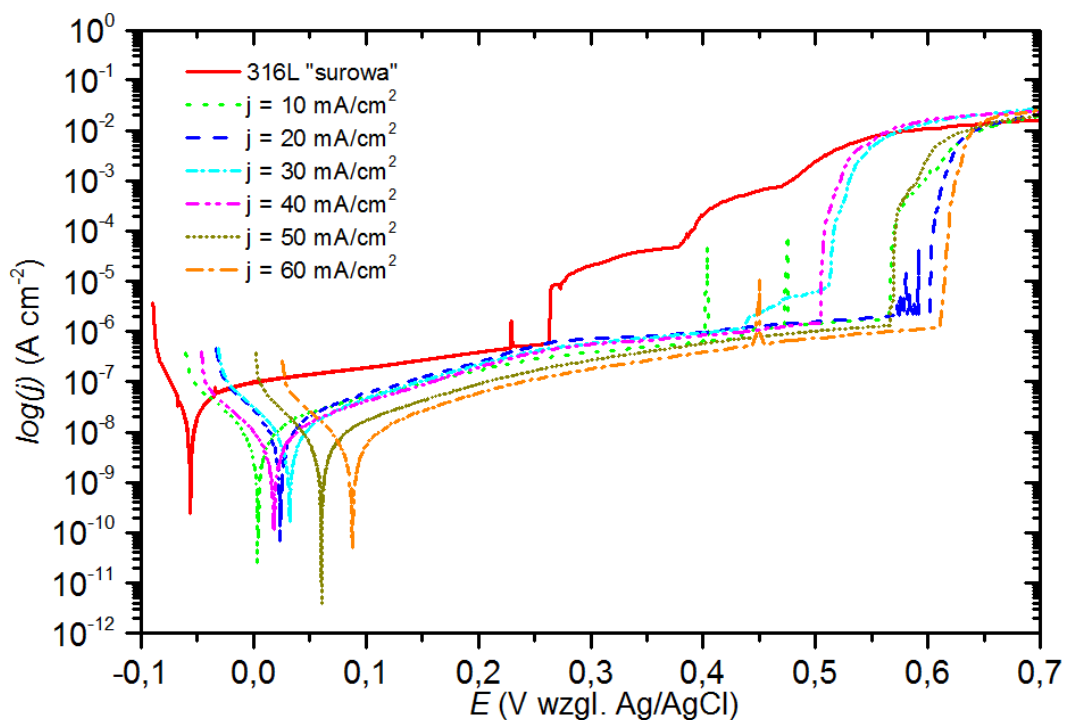
Wraz ze wzrostem temperatury do 55°C (Rys. 43-46) właściwości przeciwkorozyjne stali po polaryzacji anodowej w rozpuszczalniku eutektycznym uległy stabilizacji w porównaniu do niższych temperatur. Wszystkie zbadane próbki wykazywały wyższą odporność korozyjną w porównaniu do próbki referencyjnej, co w połączeniu z analizą topograficzną i mikroskopową sugeruje wzbogacenie powierzchni w pierwiastki przeciwdziałające korozji, a wyrównanie mikronierówności przeciwdziało rozwojowi korozji wżerowej, niwelując obecność potencjalnych ognisk korozji. Kontrastuje to ze wzrostem chropowatości powierzchni stali, co sugeruje, iż w procesie polaryzacji anodowej w początkowej fazie utleniania powierzchni, utleniane w nadmiarze jest żelazo, będące głównym składnikiem stopowym. Potencjał korozyjny (Rys. 43) dla wszystkich polaryzowanych próbek był dodatni, a próbka polaryzowana przy 60 mA cm⁻² cechowała się najwyższą jego wartością, dochodzącą do 143 mV. Analiza krzywych polaryzacyjnych (Rys. 44) wykazała, że obróbka elektrochemiczna powierzchni doprowadziła do przesunięcia punktu E_{k-a} w kierunku wyższych wartości dodatnich, a obszary pasywne w porównaniu do próbki w stanie surowym uległy poszerzeniu. Podobnie jak to miało miejsce w temperaturze 35°C, nastąpił przeskok szerokości obszarów

pasywnych w dwóch zakresach gęstości prądu polaryzacji anodowej, co świadczy o różnej jakości wytworzonych warstw pasywnych. Od 10 do 20 mA cm⁻² obserwowano wzrost szerokości obszaru pasywnego od 500 do 530 mV w porównaniu do próbki referencyjnej, której obszar pasywny posiadał szerokość ok. 300 mV. Próbki spolaryzowane w tych wartościach gęstości prądu posiadają wyższe wartości parametru R_p (kolejno średnio 625 i 462 kΩ cm²) niż próbka referencyjna, ale są to wartości niższe niż dla próbek polaryzowanych w zakresie od 30 do 60 mA cm⁻². W tym przypadku wraz z zanikiem widocznych na zdjęciach mikroskopowych wżerów, szerokości obszaru pasywnego wynosiły od 360 do 490 mV. Mimo spadku długości obszaru pasywnego, badane próbki cechowały się wysoką rezystancją polaryzacji (Rys. 45) i niską gęstością prądu korozji (Rys. 46).

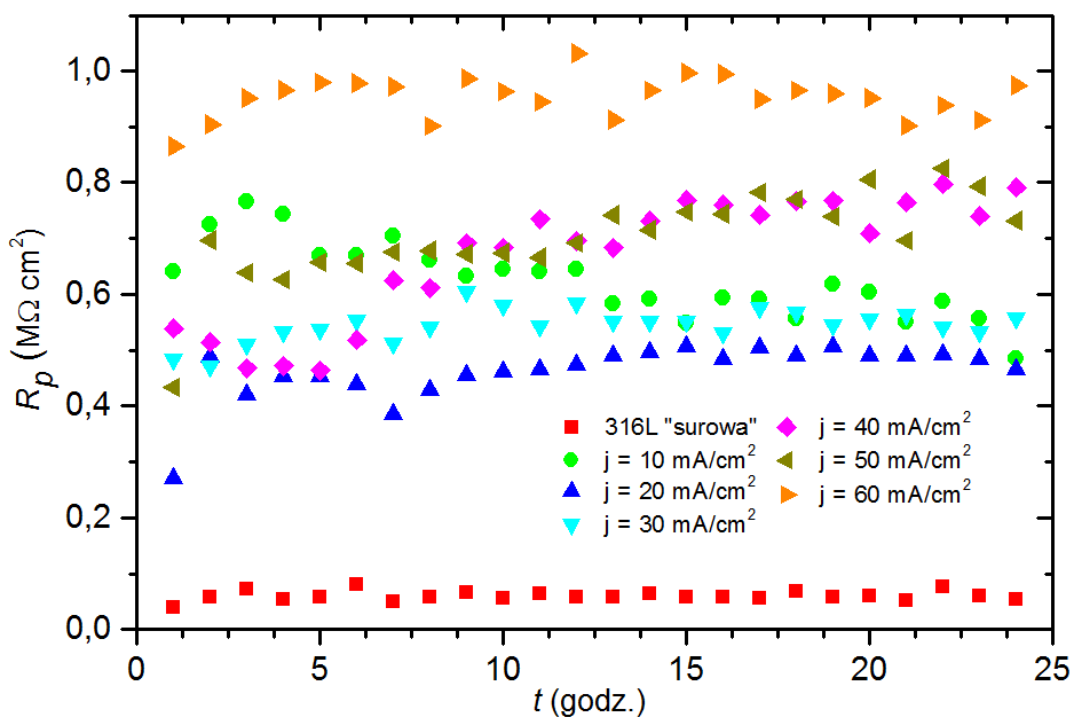


Rys. 43. Zmiana potencjału korozyjnego E_{kor} stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 55°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm⁻², wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na 0,5 mol dm⁻³ roztwór NaCl.

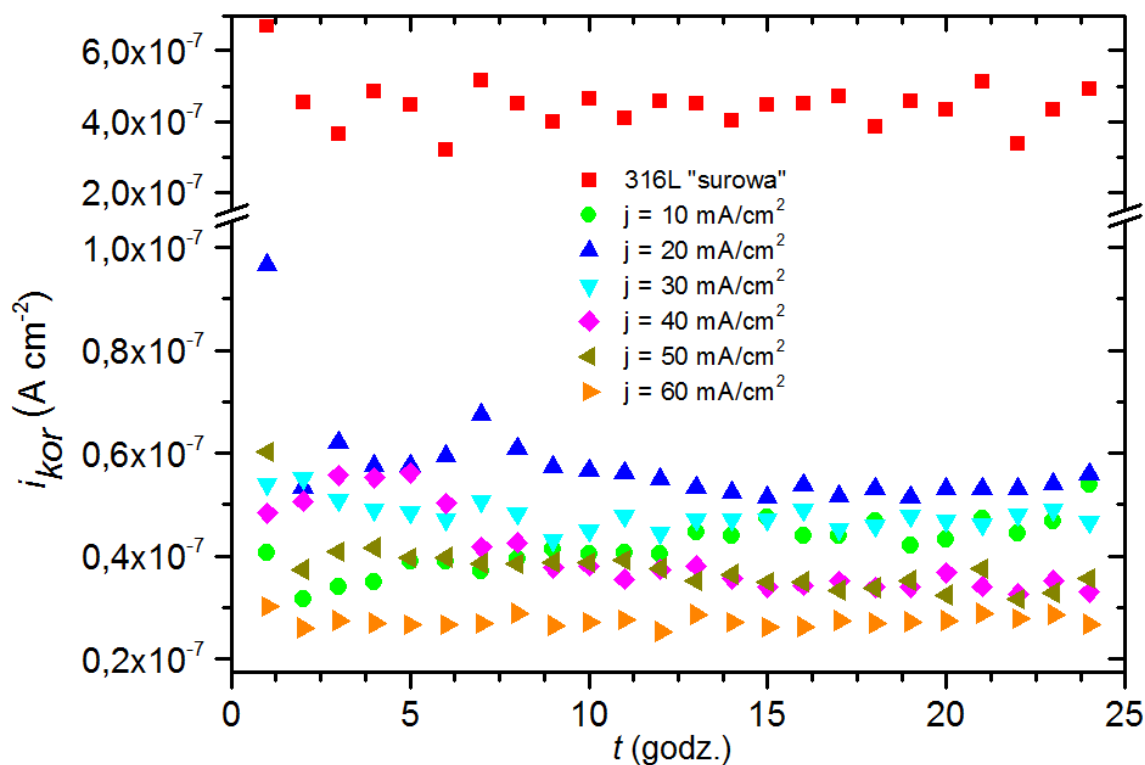
Wyniki przedstawione wyżej są tożsame z zanikiem widocznych na powierzchni mikronierówności, gdzie próbka polaryzowana przy 60 mA cm⁻² osiągnęła w trakcie pomiarów średnią wartość R_p równą 952 kΩ cm². Tożsame z wysoką wartością R_p były niskie wartości $i_{kor} = 2,7 \cdot 10^{-8}$ A cm⁻². W przypadku wartości i_{kor} dla badanych próbek (Rys. 46) otrzymane wartości były o rząd niższe niż w przypadku próbki referencyjnej.



Rys. 44. Krzywe polaryzacyjne dla stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 55°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm⁻², wyznaczone po 24 godzinach ekspozycji na 0,5 mol dm⁻³ roztwór NaCl.



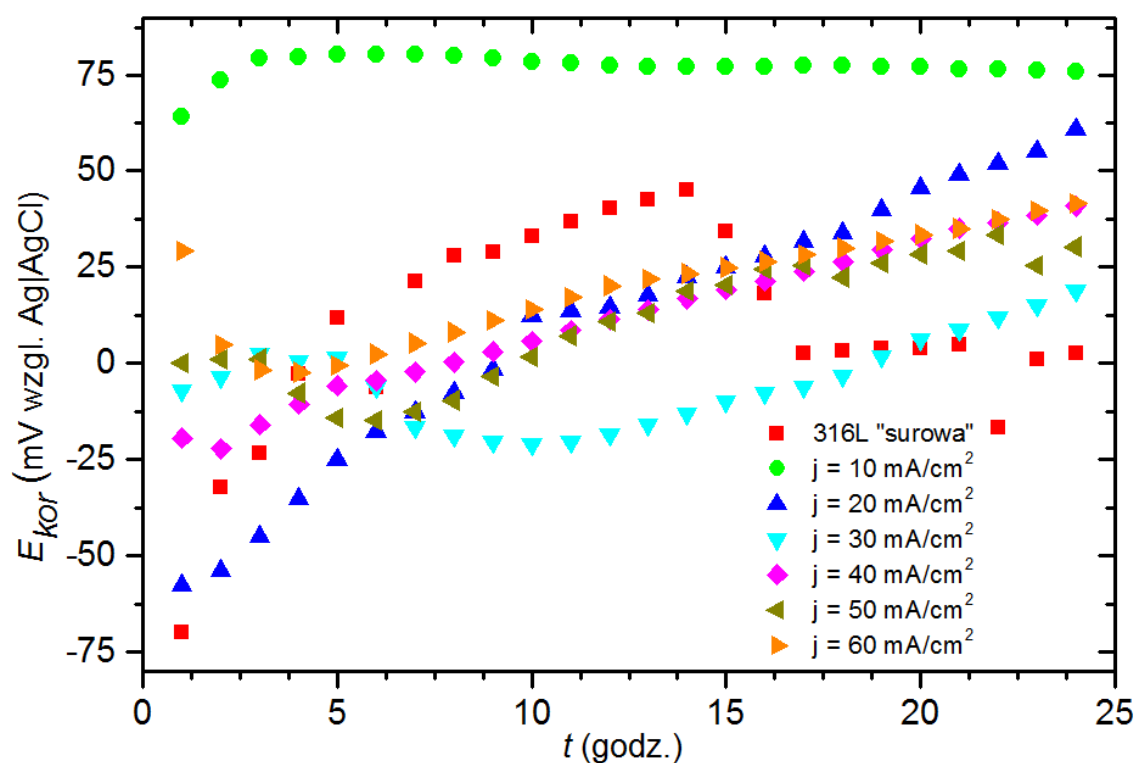
Rys. 45. Zmiana rezystancji polaryzacji R_p stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 55°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm⁻², wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na 0,5 mol dm⁻³ roztwór NaCl.



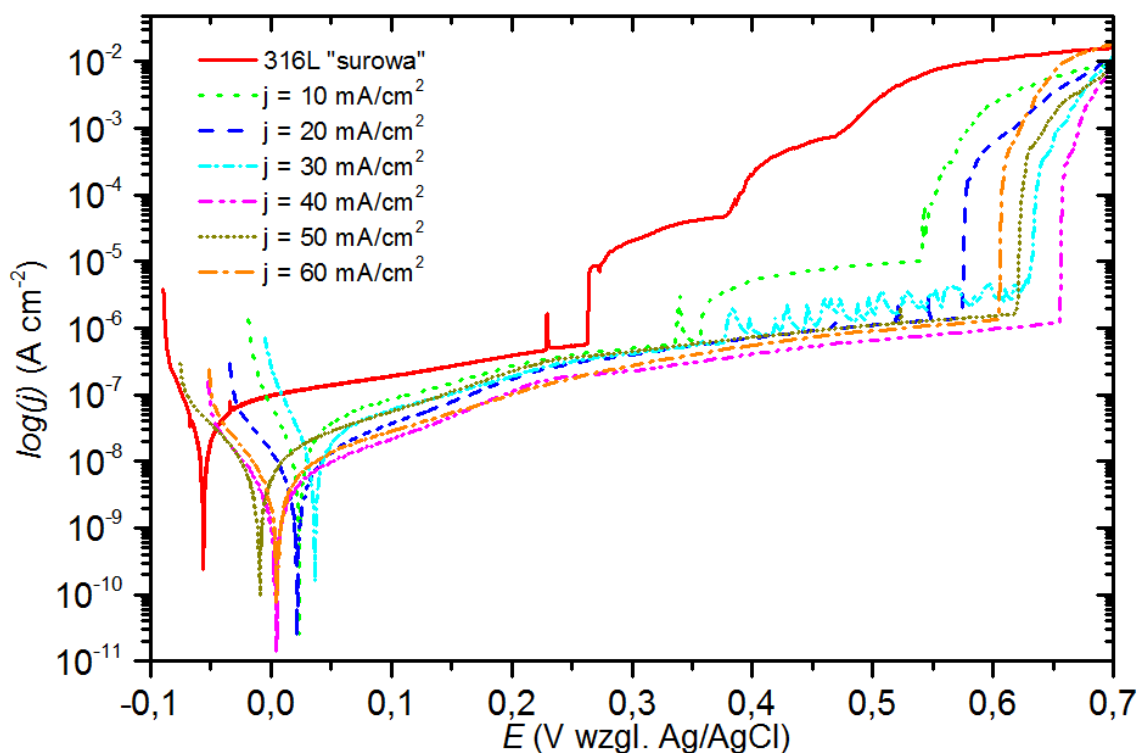
Rys. 46. Zmiana gęstości prądu korozji i_{kor} stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 55°C , czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm^{-2} , wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl.

Parametry korozyjne stali po obróbce elektrochemicznej w 65°C (Rys. 47-50) posiadają podobne wartości jak po obróbce w temperaturze 55°C . Jediną zaobserwowaną różnicą było to, że odporność korozyjna dla większości próbek polaryzowanych w 65°C rosła wraz z czasem badań. Było to szczególnie widoczne w zakresie gęstości prądu od 30 do 60 mA cm^{-2} . Analizując wykres potencjału korozyjnego (Rys. 47) można zauważyć, że początkowo jedynie próbka polaryzowana przy 10 mA cm^{-2} wykazywała stały, dodatni potencjał oscylujący w granicach 77 mV . W przypadku pozostałych próbek, potencjał korozyjny na początku pomiarów był ujemny, a po 10 godzinie ekspozycji w roztworze NaCl przesunął się w kierunku wartości dodatnich, co świadczy o mniejszej tendencji stali do korozji i lepszej ochronie przeciwkorozyjnej. Wyjątkiem była próbka polaryzowana przy 30 mA cm^{-2} , dla której dodatni potencjał uzyskano dopiero po 19 godzinach ekspozycji w roztworze NaCl. Wzrost odporności korozyjnej jest także widoczny w analizach krzywych polaryzacyjnych (Rys. 48), gdzie wraz przesunięciem punktu E_{k-a} w kierunku dodatnich wartości nastąpiło znaczne poszerzenie obszarów pasywnych. Najdłuższy obszar pasywny (ok. 620 mV) zaobserwowano przy analizie próbki polaryzowanej przy 40 mA cm^{-2} . Jest to wynik prawie dwukrotnie większy od wartości

otrzymanej dla próbki w stanie „surowym” i jest najdłuższym otrzymanym obszarem pasywnym w zmodyfikowanych próbkach. Nieznacznie gorsze wyniki otrzymano dla próbek polaryzowanych przy 50 i 60 mA cm⁻², a wynosiły one kolejno ~580 i ~570 mV. W przypadku pozostałych próbek wartości te były zauważalnie większe od wartości uzyskanej dla próbki referencyjnej, jednak na ich krzywych polaryzacyjnych można spostrzec nieliczne skoki gęstości prądu, świadczące o uszkodzeniach warstw pasywnych tuż przed ich całkowitym przebicciem. Szczególnie widoczne jest to na próbce polaryzowanej przy 30 mA cm⁻², gdzie od 379 do 625 mV względem Ag|AgCl warstwa pasywna ulegała ciągłemu naprzemiennemu uszkodzeniu i repasywacji, zanim doszło do jej całkowitego przebiccia. Wraz z poszerzaniem obszarów pasywnych, widoczny jest wzrost rezystancji polaryzacji.

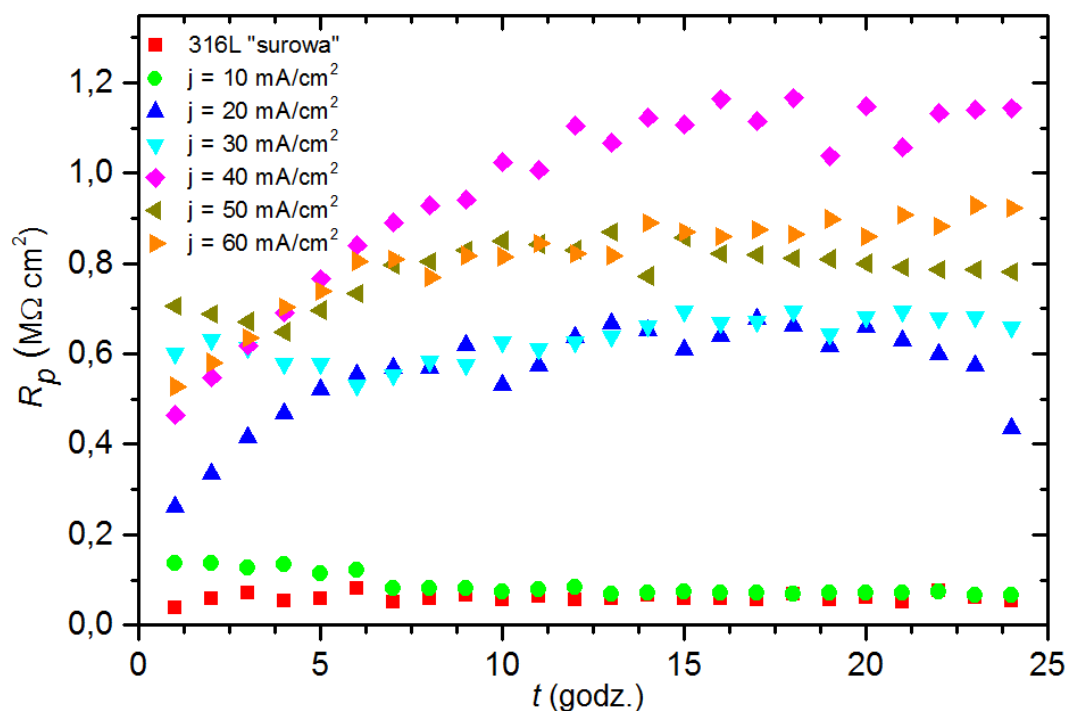


Rys. 47. Zmiana potencjału korozyjnego E_{kor} stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 65°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm⁻², wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na 0,5 mol dm⁻³ roztwór NaCl.

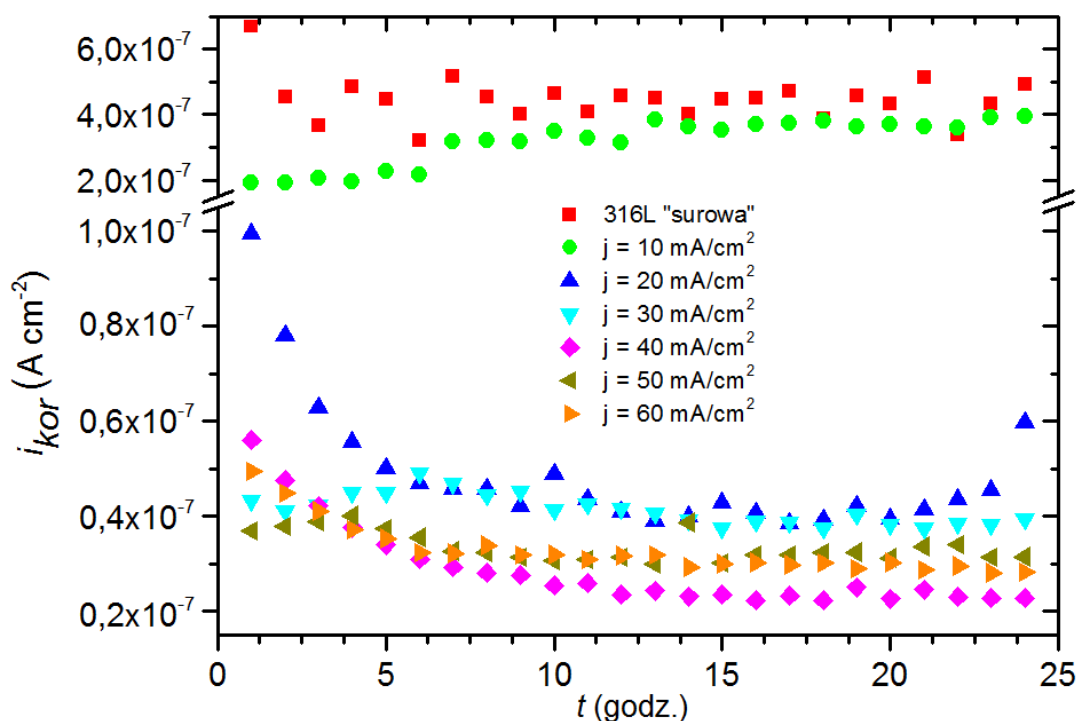


Rys. 48. Krzywe polaryzacyjne dla stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 65°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm⁻², wyznaczone po 24 godzinach ekspozycji na 0,5 mol dm⁻³ roztwór NaCl.

Zgodnie z obserwowanym wcześniej wzrostem potencjału korozyjnego, obserwuje się wzrost wartości R_p dla badanych próbek (Rys. 49) i ich stabilizację po 9 godzinie ekspozycji. Najwyższą wartość rezystancji polaryzacji zaobserwowano dla próbki polaryzowanej przy $j = 40$ mA cm⁻² i wynosiła ona po 24 godzinach ekspozycji 1,1 MΩ cm². Był to więc aż dwudziestokrotny wzrost wartości R_p , a jego średnia wartość wynosiła 967 kΩ cm². Badania topograficzne wykazały, że próbka ta cechowała się równomiernie utlenioną powierzchnią, jednocześnie jednak zwiększyła się ogólna chropowatość próbki. Obserwacja mikroskopowa potwierdziła wygładzanie mikroskopijnych nierówności, co sugerowałoby znaczne wzbogacenie powierzchni w pierwiastki odporne na korozję i likwidację potencjalnych ognisk korozji. Bardzo wysoką średnią wartość R_p , wynoszącą 810 kΩ cm², posiadała także próbka polaryzowana przy $j = 60$ mA cm⁻². Zgodnie z prezentowanymi wynikami (Rys. 50), otrzymane wartości gęstości prądu korozji dla próbek modyfikowanych w 65°C były znacznie niższe od wartości otrzymanych dla próbki surowej.



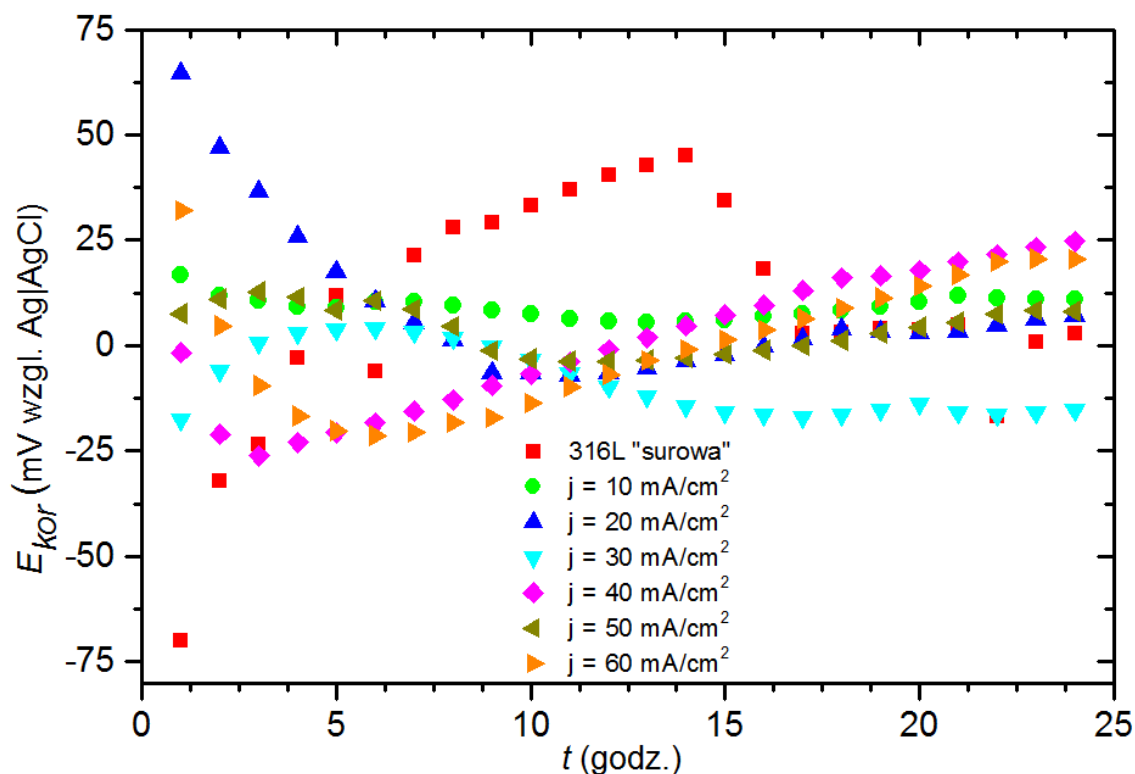
Rys. 49. Zmiana rezystancji polaryzacji R_p stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 65°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm⁻², wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na 0,5 mol dm⁻³ roztwór NaCl.



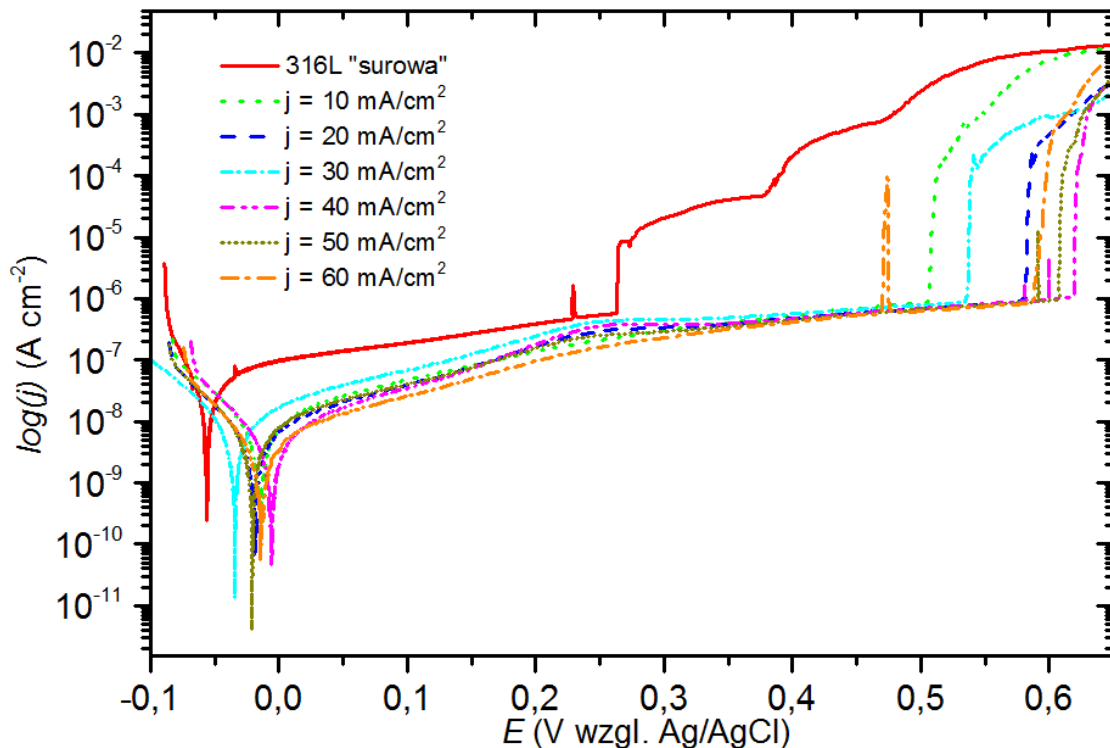
Rys. 50. Zmiana gęstości prądu korozji i_{kor} stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 65°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm⁻², wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na 0,5 mol dm⁻³ roztwór NaCl.

Najniższą średnią wartość i_{kor} odnotowano dla próbki stali polaryzowanej przy 40 mA cm^{-2} ($2,9 \cdot 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$), co jest równoznaczne z jej wysoką wartością R_p . Spadek wartości i_{kor} w czasie ponownie sugerują spadek szybkości korozji dla badanych próbek wraz z czasem, co świadczy o wzroście ochrony przeciwkorozyjnej powierzchni wraz z czasem ekspozycji w roztworze NaCl.

Powierzchnie próbek polaryzowane przy 75°C (Rys. 51-54) także wykazywały znaczny wzrost odporności na korozję. Otrzymane wyniki E_{kor} (Rys. 51) ponownie pokazały, że próbki po polaryzacji wykazywały niską tendencję do korozji, co wynikało ze wzrostu wartości potencjału korozyjnego, gdzie po 17 godzinie ekspozycji większość próbek osiągnęło dodatnią jego wartość. Wyjątkiem była próbka polaryzowana przy 30 mA cm^{-2} która zbliżała się do dodatnich wartości, ale ich nie osiągnęła w trakcie pomiarów. W przypadku krzywych polaryzacyjnych (Rys. 52) zanotowano kolejny silny wzrost szerokości obszarów pasywnych w stosunku do próbki referencyjnej, występujący w zakresie od 480 mV do 580 mV dla próbki polaryzowanej przy 50 mA cm^{-2} .

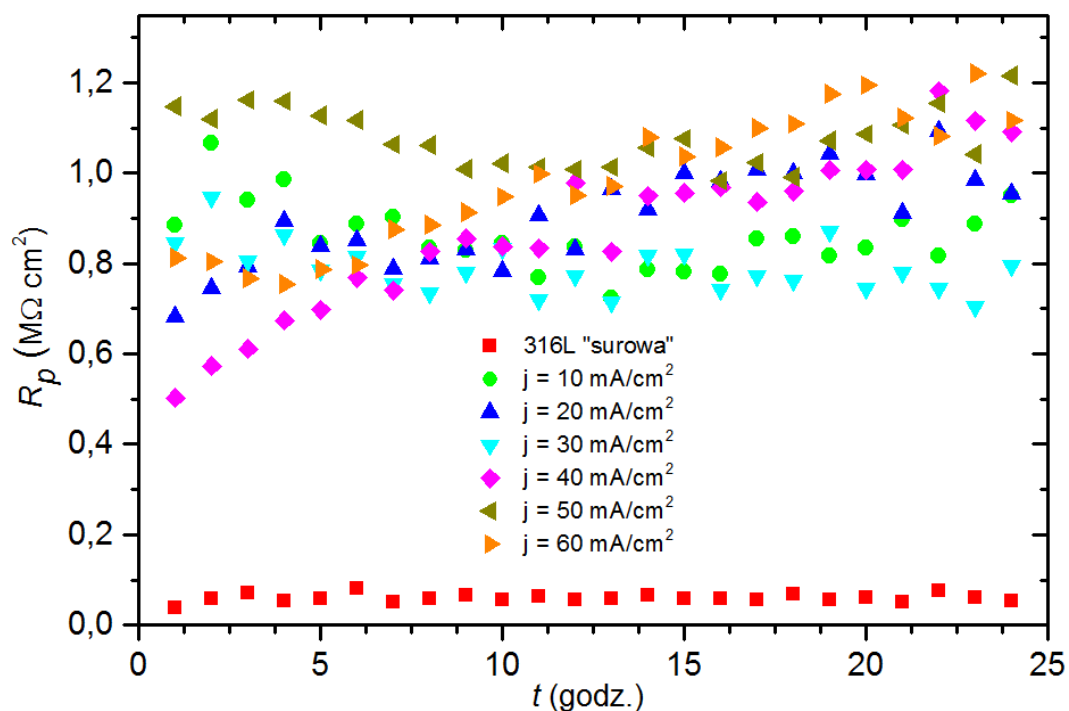


Rys. 51. Zmiana potencjału korozyjnego E_{kor} stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 75°C , czasie $t = 10 \text{ min}$ i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm^{-2} , wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl.

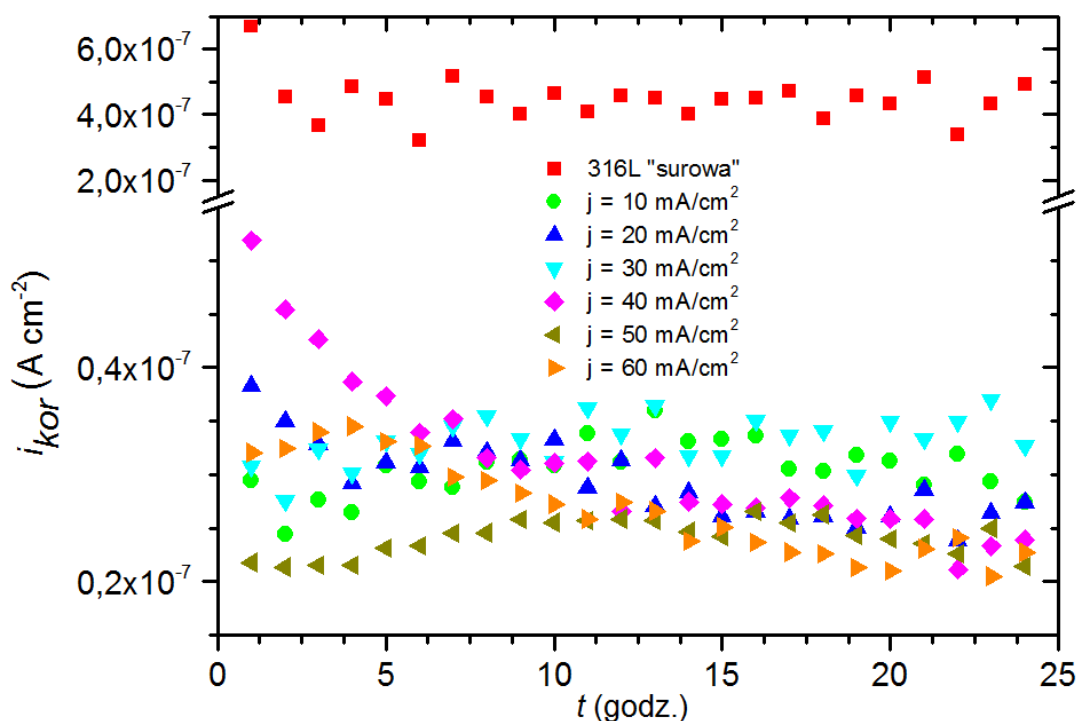


Rys. 52. Krzywe polaryzacyjne dla stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 75°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm⁻², wyznaczone po 24 godzinach ekspozycji na 0,5 mol dm⁻³ roztwór NaCl.

Ponownie proces elektrochemiczny przesunął punkt potencjału przejścia anodowo-katodowego w kierunku wartości dodatnich. W trakcie pomiarów stwierdzono pojedyncze uszkodzenie warstwy pasywnej przy 474 mV względem Ag|AgCl dla próbki polaryzowanej przy 60 mA cm⁻², której powierzchnia następnie uległa repasywacji. W przypadku wartości rezystancji polaryzacji (Rys. 53), wszystkie próbki wykazały przynajmniej dziesięciokrotny jej wzrost. Najwyższą średnią wartość R_p , wynoszącą 981 kΩ cm², odnotowano dla próbki polaryzowanej przy 50 mA cm⁻². Najwyższa wartość R_p zarejestrowana dla pojedynczego pomiaru wynosiła 1,2 MΩ cm² i odnotowano ją w 23 godzinie ekspozycji dla próbki polaryzowanej przy 60 mA cm⁻². Analogicznie jak to miało miejsce przy modyfikacji powierzchni w 65°C, wartość R_p wzrastała wraz z czasem ekspozycji na roztwór NaCl. Zgodnie z otrzymanymi wysokimi wartościami odporności na polaryzację, wraz z czasem ekspozycji zaobserwowano spadek gęstości prądu korozji (Rys. 54) na powierzchni próbek. Najniższą średnią wartość i_{kor} zanotowano dla próbki polaryzowanej przy 50 mA cm⁻² i wynosiła ona $2,4 \cdot 10^{-8}$ A cm⁻².

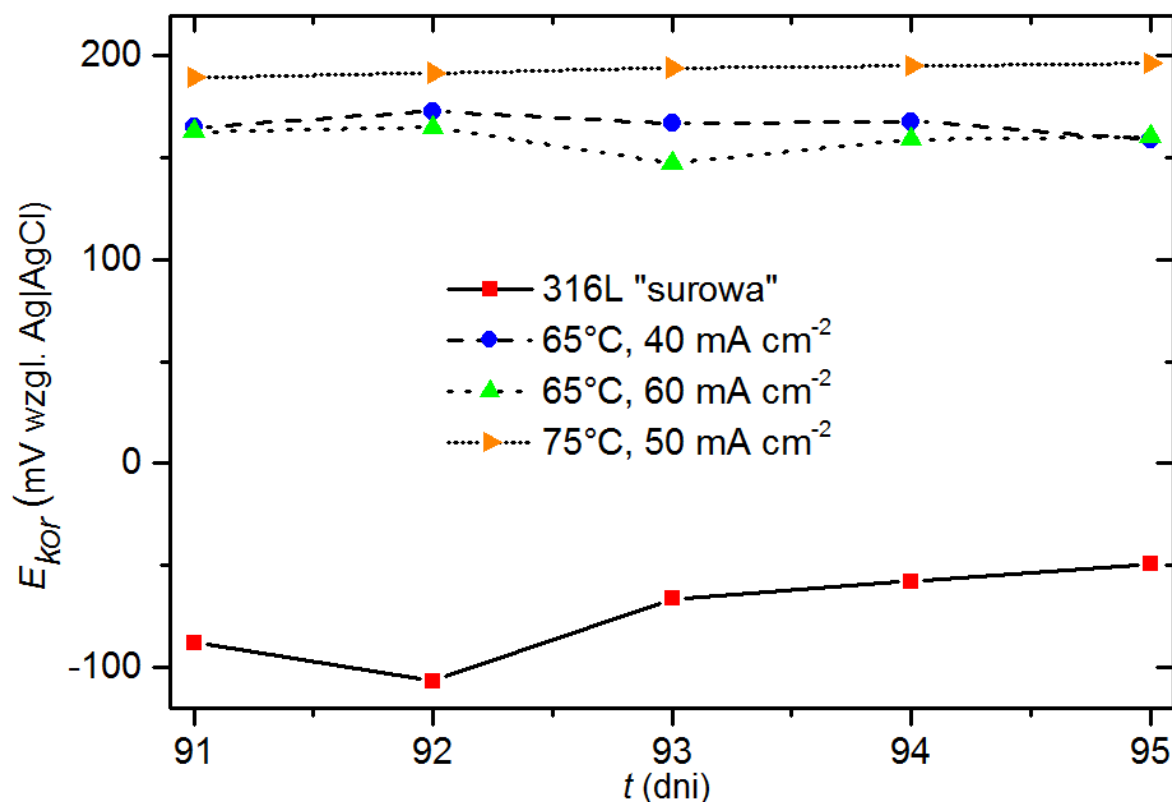


Rys. 53. Zmiana rezystancji polaryzacji R_p stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 75°C , czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do $60\ \text{mA}\ \text{cm}^{-2}$, wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na $0,5\ \text{mol}\ \text{dm}^{-3}$ roztwór NaCl.

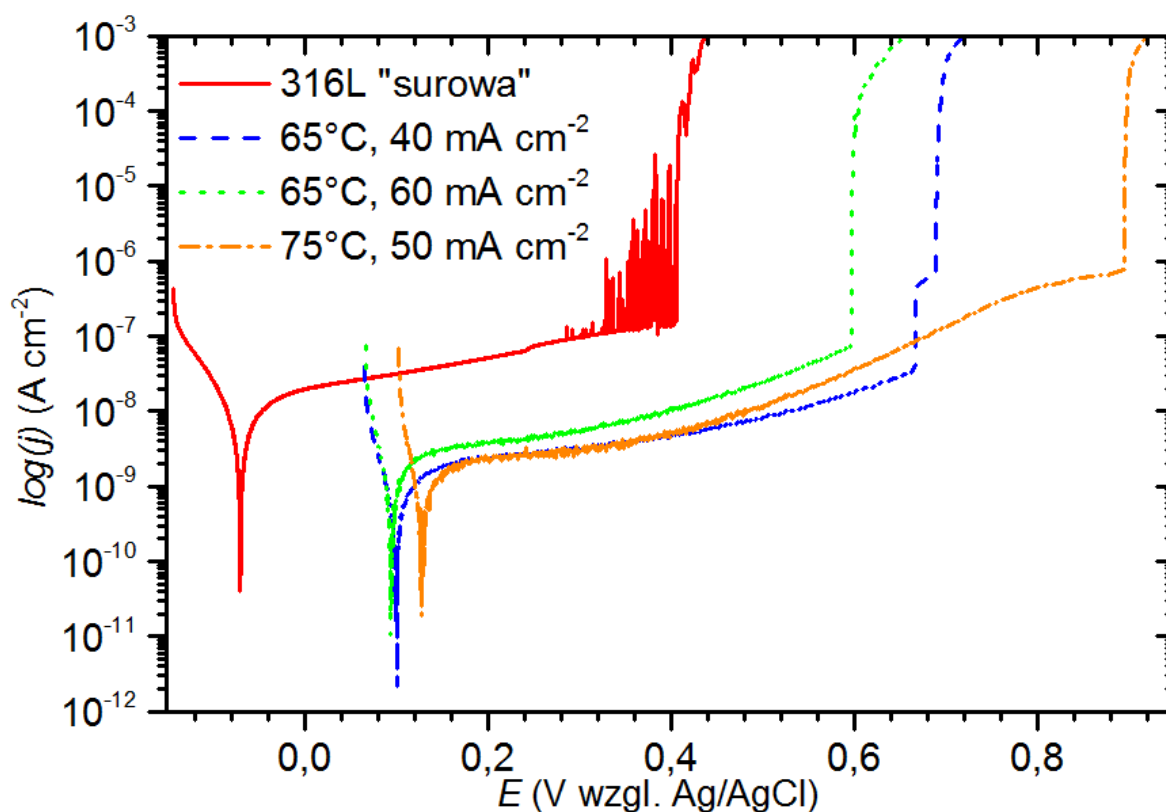


Rys. 54. Zmiana gęstości prądu korozji i_{kor} stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 75°C , czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do $60\ \text{mA}\ \text{cm}^{-2}$, wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na $0,5\ \text{mol}\ \text{dm}^{-3}$ roztwór NaCl.

Zgodnie z prezentowanymi wcześniej założeniami, dla próbek o wysokiej odporności i zadowalającymi aspektami wizualnymi, przeprowadzono badania korozyjne po 90 dniach ekspozycji w 0,5 M roztworze soli. Do pomiarów tych wybrano stal zmodyfikowaną powierzchniowo w następujących parametrach polaryzacji: $T = 65^{\circ}\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$, $j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$; $T = 65^{\circ}\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$, $j = 60 \text{ mA cm}^{-2}$; $T = 75^{\circ}\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$, $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$.



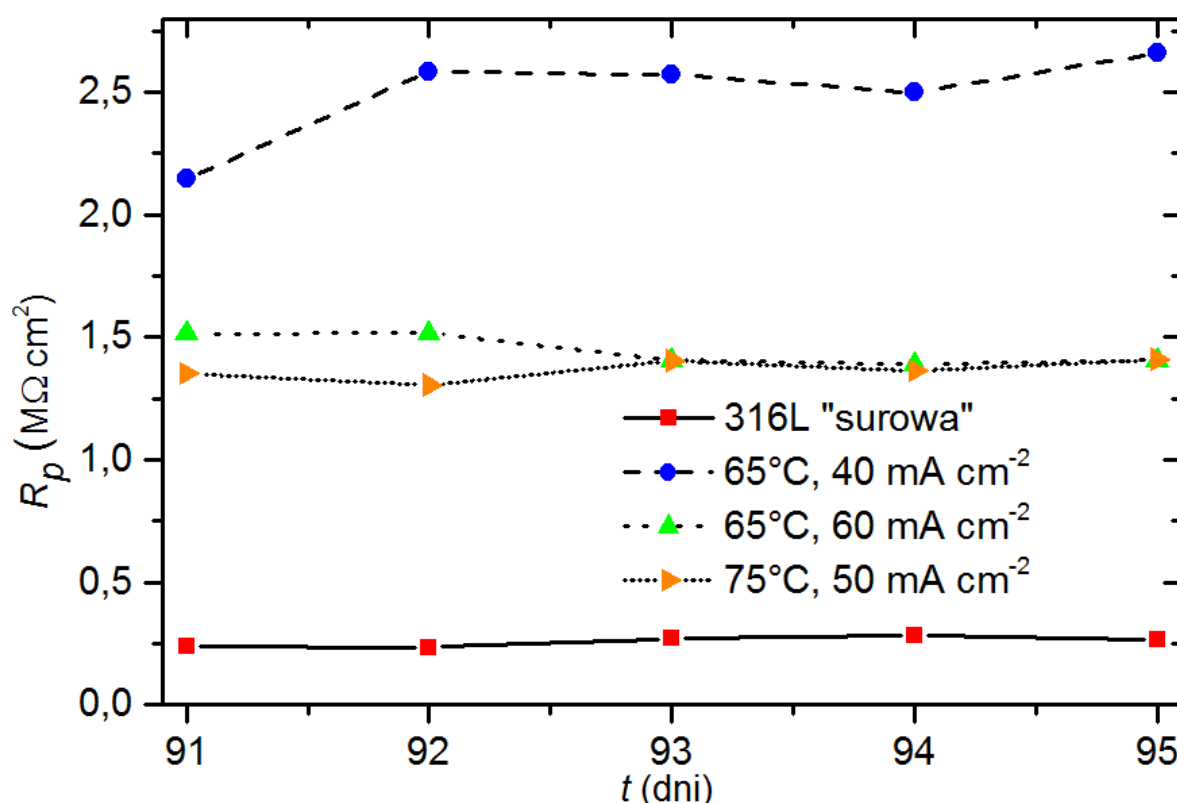
Rys. 55. Zmiana potencjału korozyjnego E_{kor} stali 316L po procesie polaryzacji anodowej, wykonane po 90 dniach ekspozycji na $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl. Próbkę polaryzowano w następujących parametrach: $T = 65^{\circ}\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$, $j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$; $T = 65^{\circ}\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$, $j = 60 \text{ mA cm}^{-2}$; $T = 75^{\circ}\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$, $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$.



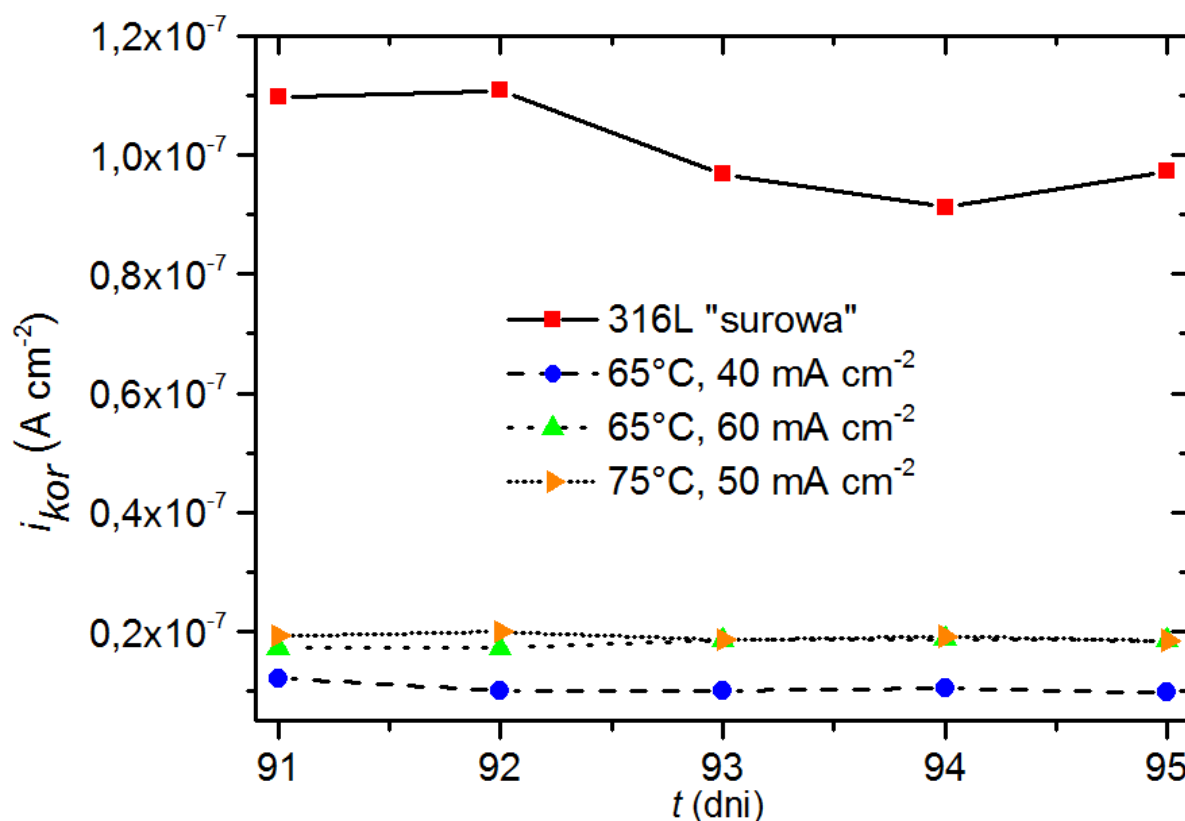
Rys. 56. Krzywe polaryzacyjne dla stali 316L po procesie polaryzacji anodowej, wyznaczone po 95 dniach ekspozycji na $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl. Próbkę polaryzowano w następujących parametrach: $T = 65^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$, $j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$; $T = 65^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$, $j = 60 \text{ mA cm}^{-2}$; $T = 75^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$, $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$.

Jako próbkę odniesienia wybrano stal w stanie „surowym” którą poddano temu samu 90-dniowemu testowi. Po analizie parametrów korozyjnych stwierdzono, że próbka ta posiadała średnią odporność na polaryzację wynoszącą $259 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, potencjał korozyjny -74 mV i średnią gęstość prądu korozji wynoszącą $1,1 \cdot 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$. Po 90 dniach przebywania w roztworze NaCl zaobserwowano widoczny wzrost odporności na korozję badanych próbek zmodyfikowanych elektrochemicznie (Rys. 55-58) oraz widoczny brak defektów na powierzchni. Wszystkie polaryzowane próbki wykazały dodatni potencjał korozyjny (Rys. 55), a najwyższy był dla próbki polaryzowanej w $T = 75^\circ\text{C}$ i $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$. Potencjał ten wynosił aż 193 mV . Stal polaryzowana w $T = 65^\circ\text{C}$ wykazała niewiele niższy potencjał, który wynosił kolejno dla próbek modyfikowanych przy $j = 40$ i 60 mA cm^{-2} 166 i 159 mV . Analiza otrzymanych krzywych polaryzacyjnych (Rys. 56) wykazała nieznaczny spadek szerokości obszarów pasywnych dla próbek po elektrochemicznej modyfikacji powierzchniowej w 65°C , odpowiednio z 620 mV do 510 mV oraz z 570 mV do 460 mV . Próbka zmodyfikowana w 75°C wykazała wzrost szerokości obszaru pasywnego z 580 mV do 720 mV . Ponownie

zaobserwowano przesunięcie punktu E_{k-a} w kierunku dodatnich wartości w wyniku polaryzacji powierzchni. Zgodnie z wykresem odporności na polaryzację (Rys. 57), najwyższą średnią wartość parametru R_p , wynoszącą aż $2,5 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$, miała próbka po polaryzacji w $T = 65^\circ\text{C}$ i przy $j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$. Jest to wartość dziesięciokrotnie wyższa niż dla próbki referencyjnej. Dla pozostałych modyfikowanych próbek wartość R_p wynosiła $1,4 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$. Zgodnie z oczekiwaniami, badane próbki stali 316L wykazywały bardzo niską gęstość prądu korozji (Rys. 58), mieszczącą się w zakresie od $1,1 \cdot 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$ do $1,9 \cdot 10^{-8} \text{ A cm}^{-2}$. co świadczy o bardzo niskiej szybkości korozji zachodzącej na ich powierzchniach.



Rys. 57. Zmiana rezystancji polaryzacji R_p stali 316L po procesie polaryzacji anodowej, wykonane po 90 dniach ekspozycji na $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl. Próbkę polaryzowano w następujących parametrach: $T = 65^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$, $j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$, $T = 65^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$, $j = 60 \text{ mA cm}^{-2}$; $T = 75^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$, $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$.



Rys. 58. Zmiana gęstości prądu korozji i_{kor} stali 316L po procesie polaryzacji anodowej, wykonane po 90 dniach ekspozycji na 0,5 mol dm⁻³ roztwór NaCl. Próbkę polaryzowano w następujących parametrach: $T = 65^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ min, $j = 40$ mA cm⁻², $T = 65^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ min, $j = 60$ mA cm⁻²; $T = 75^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ min, $j = 50$ mA cm⁻².

W otrzymanych wynikach badań korozyjnych zaobserwowano wzrost odporności na korozję stali polaryzowanej anodowo w zastosowanym rozpuszczalniku w zakresie temperatur 55 – 75°C. Wyniki te korelują z wykonaną analizą mikrostruktury stali, gdzie im gładszą powierzchnię stali otrzymano, tym większy zanotowano wzrost odporności korozyjnej. W niższych temperaturach prowadzenia polaryzacji anodowej nie udało się otrzymać zadowalających parametrów odporności korozyjnej. Na pogorszenie parametrów korozyjnych wpływ mogło mieć nadmierne, selektywne utlenienie powierzchni, które doprowadziło do powstania wżerów omówionych w rozdziale 5.1. Zgodnie z uzyskanymi wynikami, najlepszą odpornością korozyjną posiadała próbka po elektrochemicznej obróbce w $T = 65^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ min, $j = 40$ mA cm⁻².

5.4 Badania składu chemicznego kąpeli galwanicznej

Tabela 4. Zawartość pierwiastków stopowych stali 316L w rozpuszczalniku eutektycznym po 10 minutowej polaryzacji anodowej w 45°C i 65°C. Analiza wykonana metodą AES-ICP.

Zawartość pierwiastków [ppm]		Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Fe:Cr	Fe:Ni	Cr:Ni
Polaryzacja w 45 °C	j = 20 mA cm ⁻²	22,55	3,59	2,27	<0,25	<1,58	6,3:1	9,9:1	1,6:1
	j = 40 mA cm ⁻²	68,39	14,09	8,20	1,12	<1,58	4,9:1	8,3:1	1,7:1
	j = 60 mA cm ⁻²	163,84	38,11	20,67	3,01	5,18	4,3:1	7,9:1	1,8:1
Polaryzacja w 65 °C	j = 20 mA cm ⁻²	27,50	5,79	3,34	0,36	<1,58	4,8:1	8,2:1	1,7:1
	j = 40 mA cm ⁻²	136,09	34,89	19,82	2,69	2,03	3,9:1	6,9:1	1,8:1
	j = 60 mA cm ⁻²	277,15	72,84	37,62	3,83	6,85	3,8:1	7,4:1	1,9:1

Przed polaryzacją anodową, rozpuszczalnik eutektyczny zawierał Fe, Cr, Ni, Mn i Mo w ilościach odpowiednio 2,06, <0,3, <0,58, <0,25 i <1,58 ppm.

Wykonano badania składu chemicznego elektrolitu oraz powierzchni stali 316L, zarówno w „stanie surowym”, jak i po polaryzacji. Porównanie uzyskanych wyników pozwoliło określić czy i w jakim stopniu proces utleniania, w wyniku polaryzacji anodowej, przebiegał selektywnie w stosunku do poszczególnych pierwiastków stopowych. Problem selektywnego utleniania powierzchni stali w trakcie polerowania elektrochemicznego był wielokrotnie podkreślany w pracy, ze względu na wpływ tego procesu na właściwości powierzchni, takie jak chropowatość i odporność na korozję. Głównym celem elektrochemicznego polerowania stopów stali, na co wskazano we wstępie teoretycznym pracy, było usunięcie nadmiaru żelaza z powierzchni i utworzenie na niej pasywnej warstwy z utlenionych związków chromu, niklu i molibdenu. Jednak nadmierna selektywność procesu może prowadzić do powstania niepożądanych nierówności na powierzchni próbki, które

pogarszają aspekty wizualne. Nadmierna nierówność powierzchni prowadzi do powstania miejsca gromadzenia się zanieczyszczeń, które są w stanie doprowadzić do uszkodzenia aparatury oraz jej skorodowania.

W tabeli 4 przedstawiono analizę zawartości wybranych pierwiastków w rozpuszczalniku eutektycznym po procesach polaryzacji anodowej, w temperaturach 45°C i 65°C przy gęstościach prądu $j = 20, 40$ i 60 mA cm^{-2} , wykonaną metodą AES-ICP. Selekcja ta miała na celu zbadanie jak najszerszego spektrum zmian zaobserwowanych na powierzchni stali, przy zachowaniu klarowności wyników. Analiza rozpuszczalnika przed procesem polaryzacji miała na celu określenie, ile potencjalnych zanieczyszczeń mogło dostać się do cieczy w trakcie wytwarzania kąpeli.

Na podstawie przedstawionych wyników (Tab. 4), można zauważyć, że przy gęstości prądu 20 mA cm^{-2} , zarówno dla 45°C jak i 65°C z powierzchni stali bardzo silnie wytrawiane było żelazo, które jest głównym składnikiem stopu. Mogłoby to wyjaśniać znaczną chropowatość powierzchni, uzyskiwaną w tych warunkach polerowania, jak i obecność wżerów. Nominalny stosunek Fe:Cr w stali 316L to około 4:1, podczas gdy przy najniższej gęstości prądu wynosił kolejno 6,3:1 i 4,8:1. Wraz ze wzrostem gęstości prądu anodowania do 40 mA cm^{-2} w roztworze zaobserwowano wzrost zawartości chromu. W przypadku kąpeli wykorzystanej do procesu polaryzacji anodowej w 65°C, przy 40 mA cm^{-2} , stosunek zawartości tych pierwiastków w cieczy roboczej był już zbliżony do wartości nominalnej (3,9:1). Przy dalszym wzroście gęstości prądu do 60 mA cm^{-2} wartość ta nie uległa dużej zmianie (3,8:1). Dla temperatury wartości 45°C wartość Fe:Cr była najbardziej zbliżona do nominalnej przy $j = 60 \text{ mA cm}^{-2}$ (4,3:1). Wskazuje to na wysoką selektywność procesu w początkowej fazie polaryzacji. Wzrost zawartości chromu w kąpielach może być skutkiem wzrostu zawartości chromu na powierzchni, która następnie ulega wytrawieniu.

W przypadku niklu, nominalny stosunek Fe:Ni stali 316L, powinien wynosić około 6,5:1, tymczasem w każdej z badanych kąpeli był on znacznie wyższy. Najbliższy nominalnemu stosunek Fe:Ni (6,9:1) wyliczono w przepracowanym roztworze po polaryzacji w temperaturze 65°C przy gęstości 40 mA cm^{-2} . Podobnie jak w przypadku chromu, w miarę dalszego wzrostu gęstości prądu w temperaturze 65°C ponownie obserwowano większy udział wytrawiania żelaza w porównaniu do niklu. Ale co więcej, wraz ze wzrostem temperatury i gęstości prądu stosunek Cr:Ni w cieczy także zmieniał się, wskazując na zubożenie w nikiel (z 1,7:1 do 1,9:1). Tymczasem nominalny stosunek Cr:Ni powinien wynosić ok. 1,6:1. Wartość ta występowała tylko w temperaturze procesu anodowania 45°C przy gęstości 20 mA cm^{-2} .

Zawartość manganu i molibdenu w roztworach była stabilna, przy czym więcej molibdenu wytrawiało się z powierzchni przy gęstości prądu 60 mA cm^{-2} dla obydwu temperatur, 45 i 65°C . Przy gęstości prądu 40 mA cm^{-2} w temperaturze 65°C można zauważyć, że stosunek zawartości Fe:Mo w cieczy wynosił 68:1 przy nominalnym stosunku wynoszącym około 35:1. co oznacza, że molibden, praktycznie nie był wytrawiany z powierzchni stali do kąpeli. W związku z czym, spodziewano się, korzystnego wzbogacenia powierzchni w ten pierwiastek, a jednocześnie zwiększonej odporności na korozję, co zresztą obserwowano w pomiarach korozyjnych. W kąpeli stwierdzono również obecność miedzi w ilościach do 1,90 ppm, której zawartość może przeciwdziałać efektowi powstawania gazowego tlenu na powierzchni próbki [148].

Porównanie składów kąpeli pozwoliło określić, w której z wybranych kąpeli i jej parametrów zawartość pierwiastków była zbliżona do zawartości stopu. Najbliższy skład chemiczny posiadała kąpiel po polaryzacji anodowej w temperaturze 65°C i gęstości prądu równej 40 mA cm^{-2} . Analiza zawartości pierwiastków potwierdza również, że efekt nadmiernej chropowatości powierzchni uzyskuje się poprzez nadmierne wytrawianie żelaza przy mniejszych gęstościach prądu, natomiast wzrost gęstości prądu powoduje wyługowanie większej ilości chromu z analizowanej powierzchni, zwiększając jej chropowatość. Z analizy składu cieczy (Tab. 4) wywnioskowano, że wzrost temperatury wyraźnie przyspieszał proces wytrawiania pierwiastków stopowych. Uzyskane wyniki sugerują, że niska odporność na korozję próbek polaryzowanych w niższych temperaturach jest spowodowana powstaniem dużej liczby wżerów, mimo potencjalnego wzbogacenia powierzchni w chrom. Może to oznaczać powstanie nieszczelnej warstwy pasywnej, która nie będzie skuteczną barierą w środowisku korozyjnym.

5.5 Badania składu chemicznego powierzchni podłoża

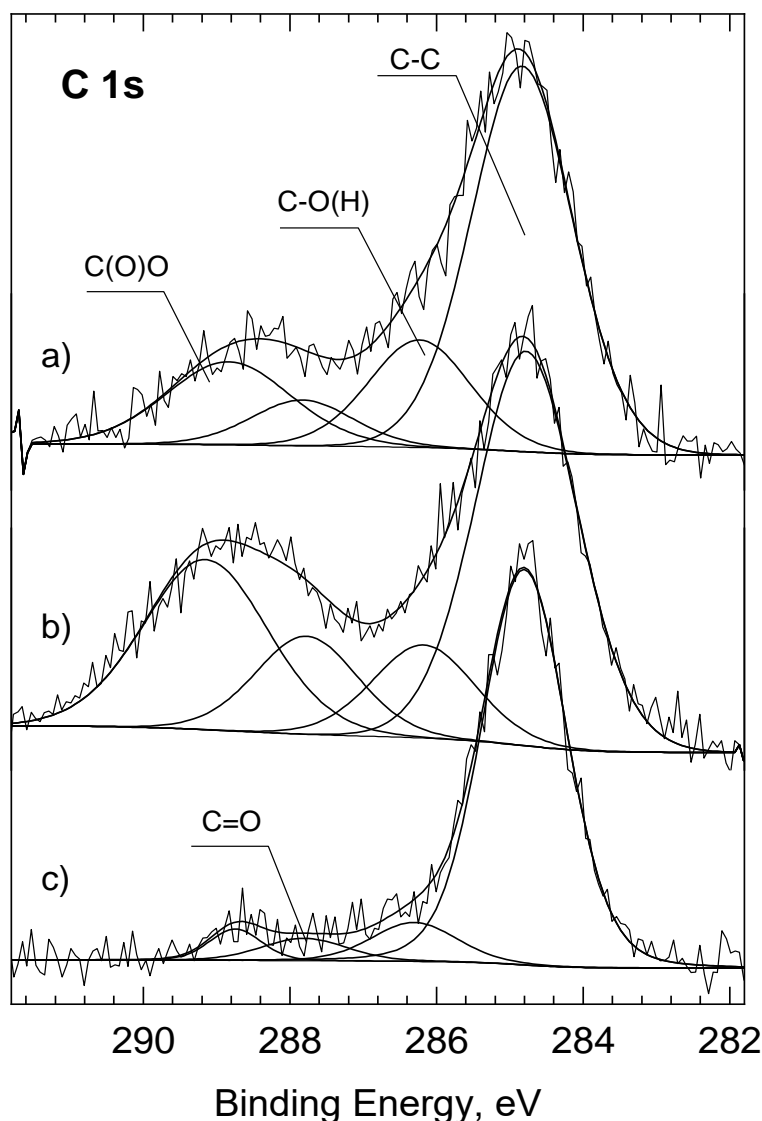
5.5.1 Analiza XPS

Analizę składu powierzchniowego próbek po polaryzacji anodowej wykonano metodą XPS. Zdecydowano się na zbadanie próbek polaryzowanych w temperaturze 65°C , $t = 10 \text{ min}$, przy gęstości prądu 40 mA cm^{-2} (Tab. 5). Próbki poddane obróbce w tych parametrach oprócz zadowalających aspektów wizualnych charakteryzowały się najlepszą odpornością korozyjną spośród wszystkich badanych parametrów (rozd. 5.3).

Tabela 5. Analiza składu powierzchniowego (% at.) wykonana przy pomocy XPS dla próbek „surowej”, „szlifowanej” i polaryzowanej anodowo stali 316L (65°C, 40 mA cm⁻², t = 10 min). Próbki analizowane w stanie „jak otrzymano” i po trawieniu Ar⁺.

	Fe 3p	Cr 3p	Ni 3p	Mo 3d	O 1s	C 1s	Cr:Fe	Cr:Ni	Cr:Mo	Ni:Fe e	Mo:Fe x E-2	O:Me
„surowa” w stanie „jak otrzymano”	17,0	6,1	1,3	0,5	48,7	26,5	0,4	4,8	12,1	0,1	2,9	2,0
„surowa” + trawienie Ar ⁺	51,4	14,4	6,7	1,4	18,0	8,2	0,3	2,2	10,4	0,1	2,7	0,2
„szlifowana” w stanie „jak otrzymano”	10,9	4,2	1,1	0,3	50,0	33,3	0,4	4,0	13,2	0,1	2,9	3,0
„szlifowana” + trawienie Ar ⁺	24,2	10,7	2,5	0,7	52,0	9,9	0,4	4,2	14,6	0,1	3,0	1,4
polaryzowana w stanie „jak otrzymano”	10,5	4,3	1,1	1,3	39,4	43,2	0,4	4,0	3,3	0,1	12,2	2,3
polaryzowana + trawienie Ar ⁺	13,5	7,4	1,4	3,5	60,4	13,9	0,5	5,5	2,1	0,1	26,1	2,3

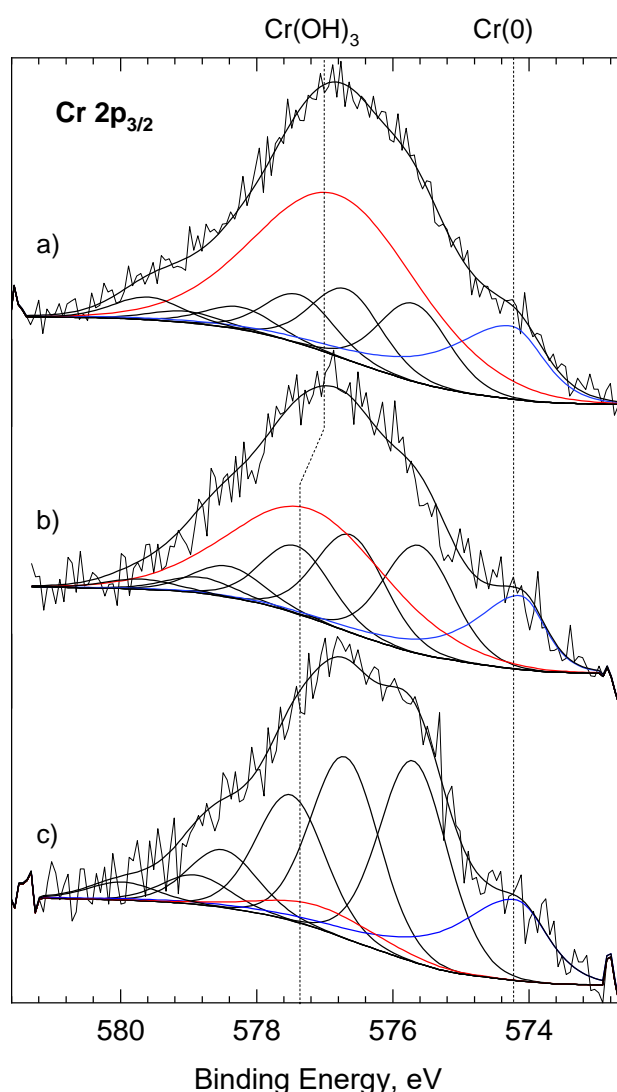
Dla porównania w tabeli 5 podano również skład powierzchniowy próbek w stanie odtłuszczonym „surowym” oraz dodatkowo, po szlifowaniu mechanicznym. Ten ostatni proces obróbki, jest zwykle niezbędnym etapem wstępnego przygotowania powierzchni przed polerowaniem elektrochemicznym. Jak już wcześniej wspomniano w tej pracy, szlifowanie mechaniczne redukuje makrouszkodzenia, które zwykle powstają podczas przechowywania lub/i transportu blach. Analiza powierzchni próbki szlifowanej mechanicznie pozwoliła określić zmiany składu stali 316L powstałe w wyniku tarcia mechanicznego i kontaktu ze ścierniwem. Wszystkie analizowane powierzchnie próbek, przed umieszczeniem w komorze pomiarowej UHV/XPS przemywano metanolem w myjce ultradźwiękowej. Dla pełniejszego obrazu składu chemicznego powierzchni, próbki analizowano zarówno w stanie „jak otrzymano”, jak i po usunięciu najbardziej zewnętrznych warstw, na które składają się typowe zanieczyszczenia zaadsorbowanym węglem i jego związkami (ang. contamination carbon). Udział tzw. naturalnych zanieczyszczeń powierzchniowych minimalizowano poprzez trawienie wiązką jonów Ar⁺ (1 keV, 7,5 μA/cm², 90s).



Rys. 59. Widma XPS C 1s dla próbek: a) „surowej”, b) szlifowanej”, c) polaryzowanej anodowano stali 316L w temperaturze 65°C, t = 10 min, przy $j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$. Próbkę analizowano w stanie „jak otrzymano”.

Wszystkie powierzchnie analizowane w postaci w stanie „jak otrzymano” zawierają znaczące, ale porównywalne ilości węgla. Jest to typowe zanieczyszczenie/składowa warstwy pasywnej. Zaadsorbowany węgiel zawiera przede wszystkim wiązania C-C (C-H), a także w mniejszej ilości C-O (w tym C-OH), C=O oraz CO(O) (i/lub CO₃). Na rys. 59 przedstawiono widma C 1s powierzchni stali 316L polaryzowanej anodowo, szlifowanej mechanicznie i dla porównania powierzchni surowej, wraz z ich dekonwolucją. Jak można zauważyć, proces szlifowania, nie tylko ‘wygładził’ powierzchnię, ale też zmienił nieco jej skład. Przede wszystkim zwiększyła się ilość zaadsorbowanego na powierzchni stali węgla i jego związków. Na przykład stosunki C:Fe oraz C:Cr wzrosły z 1,6 i 4,4 do 3,1 i 7,9, odpowiednio dla stali „surowej” i „szlifowanej”

(Tab. 5). Wzrosła również ilość powierzchniowego tlenu, bowiem sumaryczny stopień utlenienia powierzchni stali po szlifowaniu, mierzony stosunkiem tlenu do sumy metali (O:Me) wzrósł z 2,0 dla powierzchni surowej do 3,0, dla szlifowanej. Wzrost ten wynikał z większej ilości grup RCOOH (26%) oraz C=O (12.4%) po szlifowaniu, w porównaniu z 16% i 7% odpowiednio. Porównując powierzchniowe udziały głównych składowych metalicznych, przed i po szlifowaniu mechanicznym, nie zaobserwowano większych różnic. I tak na przykład stosunki Cr, Ni oraz Mo do głównej składowej Fe pozostawały na niezmiennym poziomie i wynosiły 0.4, 0.1 i 2.9E-2, odpowiednio. Natomiast istotne różnice, dotyczyły postaci chemicznej w jakiej metale te występowały.



Rys. 60. Widma XPS $\text{Cr } 2p_{3/2}$ dla próbek: a) „surowej”, b) szlifowanej”, c) polaryzowanej anodowano stali 316L w temperaturze 65°C , $t = 10 \text{ min}$, przy $j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$. Próbkę analizowano w stanie „jak otrzymano”.

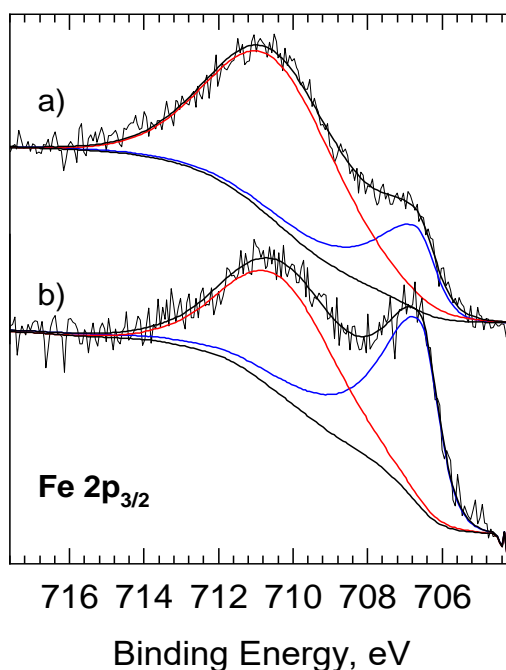
Po polerowaniu elektrochemicznym zaobserwowano istotne zmiany w składzie chemicznym warstwy pasywnej stali. Udział węgla w większości warstw zewnętrznych wzrósł (C:Fe = 4,1, C:Cr = 10), ale jednocześnie udział grup karboksylowych i wiązań C=O spadł odpowiednio do 4,0 i 4,5% (Rys. 59c). W przypadku stosunku Cr:Fe początkowo nie widać zmian w stosunku do pozostałych próbek i wartość ta wynosi 0,4, jednak po trawieniu argonem zawartość chromu w stosunku do żelaza nieznacznie wzrosła do 0,5, co potwierdza niewielkie wzbogacenie powierzchni stali związkami chromu. Jak widać dominującą formą chromu obecną na powierzchni „surowej” stali w stanie „jak otrzymano” jest Cr(OH)₃, którego udział oszacowano na 50,3%. Udział pozostałych składników: Cr₂O₃, CrO₃, Cr(0) wynosił odpowiednio 30,9, 3,0 i 15,8%. Jednak skład chemiczny warstwy pasywnej nie jest jednorodny w jej przekroju poprzecznym.

Tabela 6. Dopasowania widm Cr [%], na podstawie składu procentowego widma Cr2p dla próbek „surowej”, „szlifowanej” i polaryzowanej anodowo, zarówno w stanie „jak otrzymano”, jak i po trawieniu Ar⁺.

	Cr _x O _y	Cr(OH)	Cr(0)	OH/ox
„surowa” w stanie „jak otrzymano”	33,9	50,3	15,8	1,5
„surowa” + trawienie Ar ⁺	29,0	7,1	63,9	0,2
„szlifowana” w stanie „jak otrzymano”	49,7	36,8	13,4	0,7
„szlifowana” + trawienie Ar ⁺	52,4	31,9	15,7	0,6
polaryzowana w stanie „jak otrzymano”	78,4	5,0	16,6	0,1
polaryzowana+ trawienie Ar ⁺	76,6	0,8	22,6	0,0

Widoczne w analizach XPS składniki metaliczne pochodzą z podłoża stalowego, a tlenki z warstwy pasywnej. Na zewnątrz dominuje Cr(OH)₃ (Cr(OH)₃:Cr_xO_y = 1,5), a im bliżej podłoża tym bardziej dominującą formą staje się Cr₂O₃ (Tab. 6). Na rys. 60 przedstawiono wysokorozdzielcze widma Cr 2p_{3/2} wraz z ich dekonwolucją dla „surowej”, „szlifowanej” i polaryzowanej anodowo powierzchni stali 316L. Przy podobnej grubości warstwy pasywnej dla wszystkich próbek (Cr(0) ~16%) zauważalny jest mniejszy udział formy wodorotlenkowej

($\text{Cr(OH)}_3:\text{Cr}_x\text{O}_y = 0,1$) w porównaniu z powierzchnią „surowej” stali (1,5), analizowanej przed trawieniem. Próbka spolaryzowana anodowo ma znacznie większy udział tlenków chromu w warstwie pasywnej w porównaniu z pozostałymi próbkami, gdzie ich udział wynosił 78,4% at., a zawartość Cr(OH) tylko 5,0% at. Po wytrawieniu powierzchni próbki wiązką Ar^+ praktycznie nie stwierdzono już obecności Cr(OH)_3 (0,8% at.), a główną formą związków chromu obecnych w warstwie pasywnej był Cr_2O_3 .

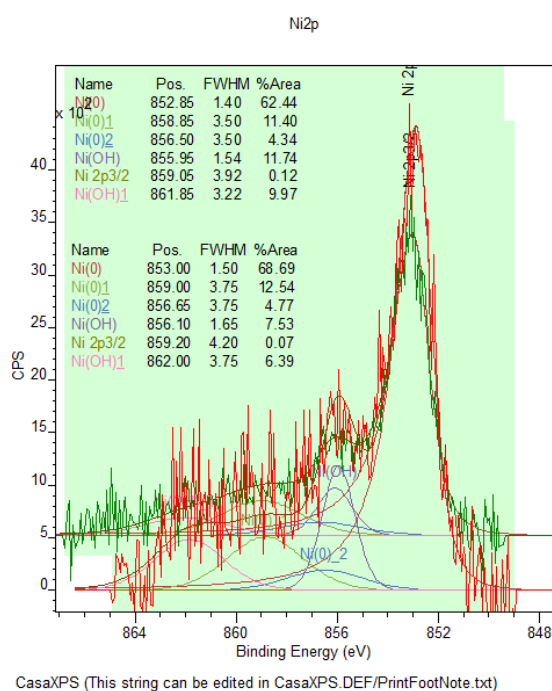


Rys. 61. Widma XPS $\text{Fe } 2p_{3/2}$ dla próbek: a) „surowej”, b) polaryzowanej anodowo stali 316L w temperaturze 65°C , $t = 10 \text{ min}$, przy $j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$. Próbkę analizowano w stanie „jak otrzymano”.

Wzbogacenie powierzchni stali 316L w chrom w wyniku obróbki elektrochemicznej w cieczy jonowej oznaczało jednocześnie ubytek Fe. Na rys. 61 przedstawiono wysokorozdzielcze widma $\text{Fe } 2p_{3/2}$ analizy powierzchni stali surowej i po polaryzacji anodowej. W obu przypadkach analizy przeprowadzono dla powierzchni w stanie „jak otrzymano” (widm po trawieniu nie dołączono, ponieważ tlenki żelaza są łatwo fotoredukowane przez wiązkę Ar^+). Do zarejestrowanych widm dołączono ich uproszczoną dekonwolucję, zakładającą obecność jedynie Fe(0) pochodzącego z podłoża (BE dla $\text{Fe } 2p_{3/2}$ przy ok. 707eV) oraz Fe_xO_y w warstwie pasywnej (BE przy ok. $710,7\text{eV}$). Dekonwolucja tych widm pokazuje wyraźną różnicę w stopniach utlenienia żelaza. W analizowanej warstwie dla powierzchni „surowej” udział Fe(0) stanowił 23% ogólnej ilości żelaza, natomiast formy utlenione stanowiły 77%. Po polaryzacji udział żelaza z podłoża wzrósł do 50%. Biorąc pod uwagę fakt, że bezwzględna

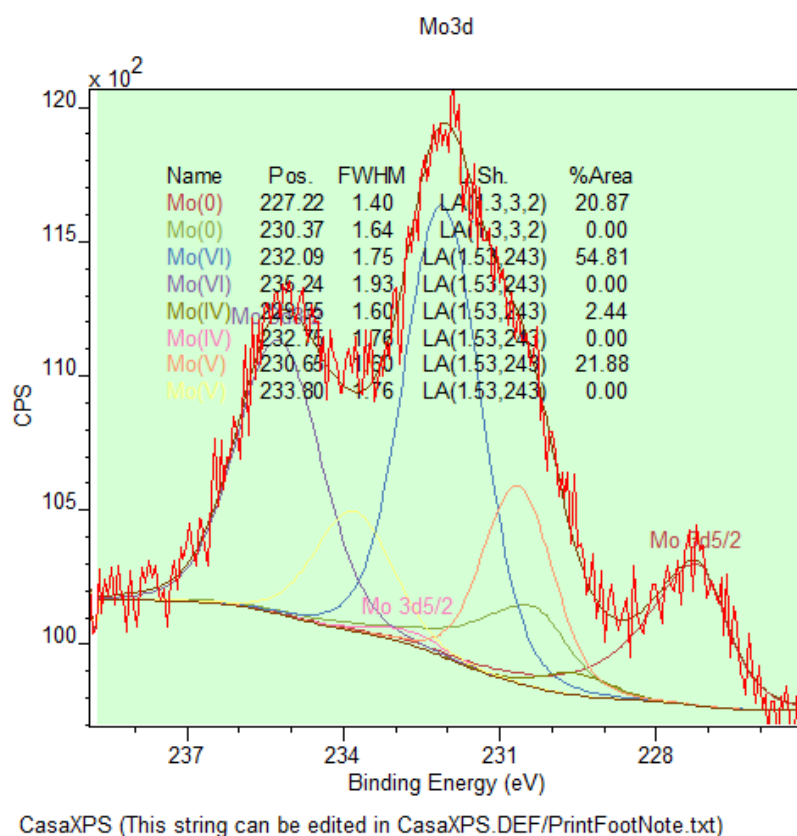
zawartość Fe w analizowanych warstwach obu próbek była niemal identyczna (Tab. 5), można stwierdzić, że udział Fe(III) w warstwie pasywnej po modyfikacji powierzchni zmniejszył się z ok. 13 do 8% at.

Interpretacja składu pierwiastkowego powierzchni stali surowej (a także szlifowanej mechanicznie), wskazuje na jej zubożenie w nikiel, w porównaniu ze składem objętościowym. Na przykład stosunek Ni:Fe, dla powierzchni surowej, analizowanej w stanie „jak otrzymano” oszacowano na 0,07 i wzrastał on stopniowo do 0,13 w profilu głębokości, w miarę trawienia powierzchni Ar^+ (Tab. 4). Analogicznie stosunek Cr:Ni, początkowo, na najbardziej zewnętrznej warstwie stali, wynosił 4,8, a następnie, w profilu głębokości, malał do wartości 2,2. Analiza widma Ni 2p_{3/2} pokazuje, że aż 78% Ni występuje w postaci metalicznej w analizowanej warstwie dla powierzchni w stanie „jak otrzymano” (Rys. 62a) i udział ten rośnie wraz z trawieniem Ar^+ (81%; po łagodnym trawieniu, nie powodującym fotoredukcji). Wyniki te świadczą, że tylko ok 20% całkowitej ilości Ni (1.3% at., Tab. 4)) znajduje się, w formie tlenkowej, w warstwie pasywnej stali 316L. Pełna analiza widma Ni 2p_{3/2} jest trudna w realizacji. W dekonwolucji widm wykorzystano empiryczne dane i procedury opisane w pracach Biesingera i in. [149-152].



Rys. 62. Widma XPS Ni 2p_{3/2} dla próbek: a) „surowej”, b) polaryzowanej anodowano stali 316L w temperaturze 65°C, t = 10 min, przy j = 40 mA cm⁻². Próbki analizowano w stanie „jak otrzymano”.

W dekonwolucji głównej składowej Ni(0), której przypisano energię wiązania 852,8 eV, uwzględniono również dwa piki satelickie (858,6, 856,5 eV). Obok składowej metalicznej z podłoża, w dopasowaniu uwzględniono obecność jedynie Ni(OH)₂, z pikiem głównym o energii wiązania 855,9 eV i jednym satelickim o energii wiązania 861,8 eV. Inne, możliwe składowe (NiO, NiOOH) zostały pominięte ze względu na ich małe udziały i wzajemne nakładanie się. Po polaryzacji anodowej, udział powierzchniowego Ni w stosunku do Fe zwiększył się z 0,07 do 0,11 (Tab. 4), podobnie jak wcześniej omawiany udział Cr. Nie zmieniła się natomiast struktura wiązań Ni (Rys. 62b). Najlepsze dopasowanie uzyskano zakładając obecność jedynie Ni(OH)₂ w warstwie pasywnej. Wzrósł natomiast udział Ni(0) z podłoża, do 86%, co potwierdziło wcześniejsze obliczenia, że powstała w tym procesie warstwa pasywna była cieńsza.



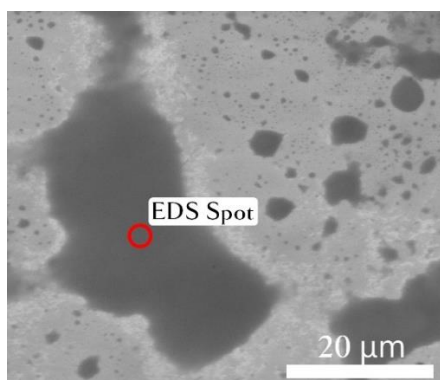
Rys. 63. Widma XPS Mo 3d dla próbki polaryzowanej anodowano stali 316L w temperaturze 65°C, t = 10 min, przy $j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$. Próbkę analizowano w stanie „jak otrzymano”.

Udział molibdenu w analizowanych warstwach powierzchni „surowej” i „szlifowanej”, wyrażony stosunkiem Mo:Fe, był zbliżony i mieścił się w przedziale 2,9-3,1E-2. W wyniku polerowania anodowego stosunek ten wzrósł czterokrotnie do wartości 12,2E-2. Oczywiście było to związane z selektywnym trawieniem Fe i jego przejściem do kąpieli. Ale, co może być

istotne, zwiększyła się również zawartość Mo w stosunku do Cr, z 0,30 do 0,47 po polaryzacji. Tym samym Mo był w omawianych warunkach modyfikacji elektrochemicznej najsłabiej trawionym metalem z powierzchni stali 316L, a w dalszej kolejności, selektywnie roztwarzały się: Cr, Ni i Fe. Tak więc, w tej samej kolejności, powierzchnia stali była odpowiednio wzbogacana w te pierwiastki. Dekonwolucja widma Mo 3d (Rys. 63) dla powierzchni polaryzowanej anodowo pokazuje, że 80% całkowitej ilości Mo, w analizowanej warstwie, w postaci Mo(VI) 55% oraz Mo(V) 22%, znajduje się w warstwie pasywnej a tylko 20% w metalicznym podłożu.

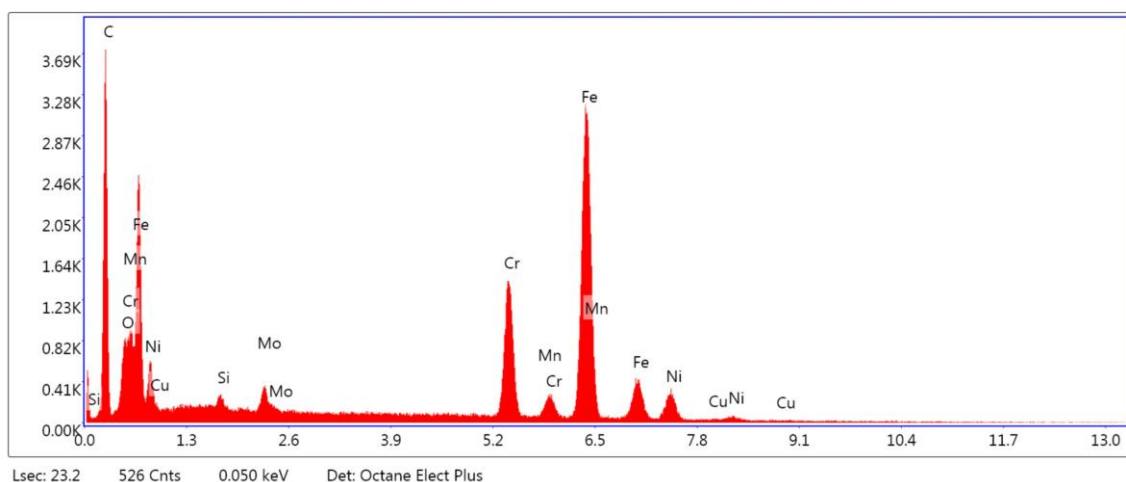
Warto zwrócić uwagę na oszacowany skład warstwy pasywnej po procesie polaryzacji anodowej. Po przeliczeniu zawartości w % at. metali występujących w postaci utlenionej w warstwie pasywnej, tzn. po odjęciu składowych metalicznych obecnych w podłożu/objętości stopu, uzyskano następujące wartości: 43% Fe, 49% Cr, 2% Ni i 6% Mo. Oznacza to, że omawiana warstwa pasywna zawiera znacznie więcej chromu i molibdenu w porównaniu do składu objętościowego stali. Wyniki te, wyjaśniają więc wyższą odporność korozyjną próbek polaryzowanych anodowo w porównaniu z próbką „surową”, którą wykazano w badaniach korozyjnych (rozd. 5.3).

5.5.2 Analiza EDS



Pierwiastek	% wag.	% at.	Zliczenia	Błąd %
Si	0,82	1,62	62,27	13,15
Mo	2,29	1,32	86,04	11,94
Cr	18,66	19,89	810,10	3,40
Mn	1,71	1,73	57,95	15,17
Fe	67,02	66,53	1920,23	2,19
Ni	8,73	8,24	188,07	5,62
Cu	0,77	0,67	13,64	39,80
C	_*	_*	-	-
O	_*	_*	-	-

* Pierwiastek występował w trakcie pomiarów.

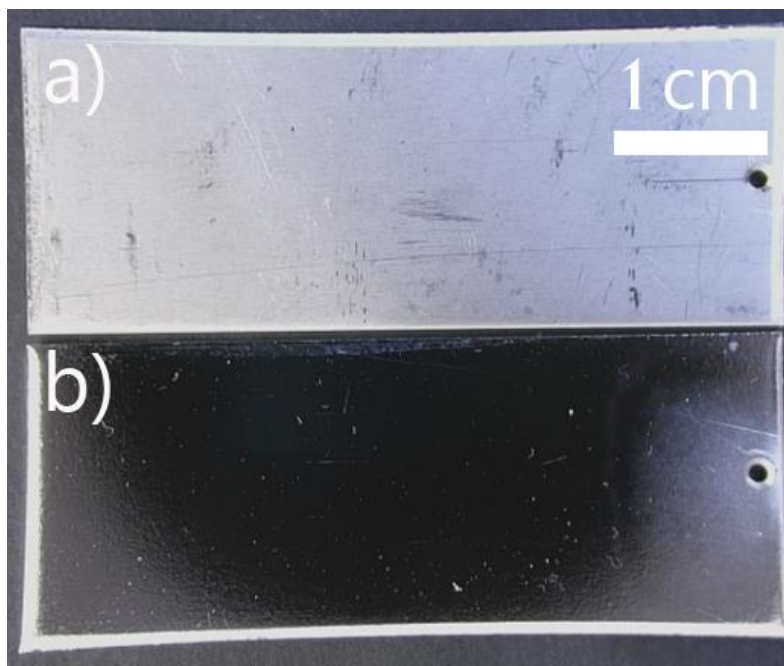


Rys. 64. Analiza EDS wykonana na jednym z zanieczyszczeń widocznych na powierzchni próbek polaryzowanych anodowo w parametrach: $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $j = 40\text{ mA cm}^{-2}$, $t = 10\text{ min}$.

Za pomocą techniki EDS wykonano punktowe analizy składu chemicznego powierzchni. Ich celem była analiza ewentualnych zanieczyszczeń wydzielonych punktowo na powierzchni próbek. Posiadana aparatura XPS, umożliwiała jedynie badanie uśrednionego składu chemicznego z dużej powierzchni (ok. 1 cm^2) Analizy EDS miały na celu przede wszystkim, wykluczenie obecności związków chloru wprowadzonego do roztworu przez rozpuszczalnik eutektyczny, który mógłby doprowadzić do powstania potencjalnych ognisk korozji. W obecnych na powierzchni zanieczyszczeniach (punktowych i skupiskowych) wykryto jedynie: węgiel, tlen, krzem, miedź i azot. Oprócz nich oznaczono również składniki stopowe (Cr, Ni, Mo) i żelazo pochodzące ze stali. Analizę przykładowego zanieczyszczenia ukazano na rys. 64. Przykładowe zanieczyszczenia mogły powstać na skutek niedokładnego umycia próbki w metanolu lub sam metanol może być nieskutecznym środkiem w oczyszczaniu powierzchni po polaryzacji anodowej. Używany w procesie glikol propylenowy jest cieczą o dość wysokiej lepkości, wynoszącej 42 mPa s , co oznacza, że mógł on zostać niedokładnie usunięty po modyfikacji powierzchni. Obecność punktowych zanieczyszczeń zawierających

krzem, stwierdzano już wcześniej (Rys. 23b), gdzie pochodził on ze ścierniwa wykorzystywanego do mechanicznego szlifowania powierzchni (ziarna SiC). Z kolei, azot oznaczony punktowo na powierzchni próbki mógł pochodzić z chlorku choliny. Natomiast losowy „mapping” powierzchni próbek nie wykazywał obecności chloru.

5.6 Analiza połysku stalowego podłoża



Rys. 65. Porównanie powierzchni stali 316L: a) w stanie „surowym”, b) po polaryzacji anodowej w parametrach: $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $j = 40\text{ mA cm}^{-2}$, $t = 10\text{ min}$.

Zmodyfikowana powierzchnia próbek prezentowała makroskopowo lepszą zdolność do odbijania światła niż powierzchnia w stanie „surowym”. Jednak nie stwierdzono lustrzanej powierzchni, typowej dla stali polerowanych elektrochemicznie w kąpielach kwasowych używanych obecnie w przemyśle (Rys. 65). Pomiary połysku wykonano dla próbek polaryzowanych w $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, ponieważ próbki te charakteryzowały się wysoką odpornością na korozję oraz posiadały najlepsze walory wizualne. Wyniki dla tych pomiarów przedstawiono w tabeli 7, a wykonano je zgodnie z normą ISO 2813, dla próbek o zwiększonym połysku.

Tabela 7. Zmierzone wartości połysku dla wybranych próbek stali 316L po procesie polaryzacji anodowej mierzone w GU dla kąta odbicia równym 20°.

Połysk [GU dla 20°]	j = 10 mA cm ⁻²	j = 20 mA cm ⁻²	j = 30 mA cm ⁻²	j = 40 mA cm ⁻²	j = 50 mA cm ⁻²	j = 60 mA cm ⁻²
Po polaryzacji w 65°C	18 ± 1	201 ± 10	322 ± 6	411 ± 15	432 ± 13	436 ± 32
Po polaryzacji w 75°C	61 ± 6	155 ± 12	262 ± 11	308 ± 12	389 ± 7	414 ± 17
Przed polaryzacją anodową stal 316L w stanie „surowym” posiadała mierzalny połysk 167 ± 32 GU dla 20°.						

Zgodnie z otrzymanymi wynikami, dla większości polaryzowanych próbek stwierdzono wzrost połysku. W porównaniu do stali w stanie „surowym” dla próbek polaryzowanych w temperaturze 65°C i przy gęstości prądu od 40 do 60 mA cm⁻² stwierdzono prawie 2,5-krotny wzrost połysku przy kącie 20°. Nie jest to jednak wartość zadowalająca, bowiem zgodnie z wspomnianą normą ISO 2813, powierzchnia wysoce lustrzana przy kącie odbitego światła równym 20° może osiągnąć wartość do 2000 GU. Dlatego należy przyznać, że selektywny proces polaryzacji anodowej w rozpuszczalniku eutektycznym CHCL:PG, jak dotąd, nie pozwolił na osiągnięcie bardzo gładkiej, lustrzanej powierzchni, mimo wygładzenia mikronierówności, które doprowadziły do ograniczonego wzrostu połysku. Dla próbek polaryzowanych przy gęstości prądu 10 mA cm⁻² otrzymywano matowe powierzchnie. Wynikało to z nierównomiernego trawienia próbek, skutkującego pojawieniem się dużej liczby wżerów, a także być może wytworzeniem porowatej warstwy Cr(OH)₃ która ze względu na swoją strukturę także mogła pogorszyć parametry wizualne próbki.

5.7 Podsumowanie

Do badań nad alternatywną kąpielą galwaniczną do procesu polerowania elektrochemicznego stali stopowej AISI 316L, mających na celu wykazać zmiany morfologiczne i chemiczne następujące w tym procesie wybrano rozpuszczalnik eutektyczny - mieszaninę chlorku choliny i glikolu propylenowego w stosunku molowym 1:2. W celu zbadania wpływu zmiany parametrów procesu na powierzchnię stali przeprowadzono proces polaryzacji anodowej w zakresie temperatur od 35°C do 75°C, przy gęstości prądu w zakresie

od 10,0 do 60,0 mA cm⁻². W trakcie tych badań zaobserwowano wzrost chropowatości powierzchni, odporności na korozję oraz ograniczony wzrost połysku dla wybranych próbek. Zaobserwowane zmiany morfologiczne nie potwierdziły możliwości uzyskania wypolerowanej, tzn. błyszczącej powierzchni w zakresie temperatur od 35°C do 55°C. Osiągnięto natomiast wzrost odporności na korozję.

W temperaturze 65 °C wraz ze wzrostem gęstości prądu polaryzacji zmniejszała się mikrochropowatość powierzchni stopu, ale jednocześnie wzrastała średnia chropowatość (Ra) z 149,9 nm do 359,0 nm z powodu zbyt selektywnego procesu wytrawiania powierzchni. Efekt ten znany jako efekt „skórki pomarańczy”, jest związany z nadmiernym wytrawianiem żelaza z powierzchni, co potwierdzono w badaniach. Próbkę polaryzowaną w temperaturze 65 °C przy gęstości prądu 40,0 mA cm⁻² charakteryzowała się najwyższą odpornością korozyjną spośród badanych próbek, a także dość wysokim połyskiem równym 411 GU. Pozostałe próbki, polaryzowane w innych warunkach temperaturowych i prądowych się gorszą odpornością korozyjną, ale nadal lepszą niż stal w stanie „surowym”.

Analiza składu powierzchni techniką XPS wykazała, że polaryzacja anodowa zwiększyła zawartość utlenionych form chromu i molibdenu na powierzchni w stosunku do nominalnej zawartości tych metali w stali 316L. Badania XPS wykazały również, że zewnętrzna warstwa warstwy pasywnej była bogatsza w Cr(OH)₃, podczas gdy warstwa bliższa podłoża była bogatsza w Cr₂O₃. Jest to potwierdzenie wytworzenia się na powierzchni stali prawidłowej, dwupoziomowej warstwy pasywnej [48].

Analiza składu kąpielii po procesie polaryzacji anodowej pozwoliła stwierdzić, że w początkowej fazie procesu z powierzchni stali wytrawia się zbyt dużo żelaza w stosunku do pozostałych składników stopu, co powoduje tzw. efekt „skórki pomarańczy”. Wraz ze wzrostem gęstości prądu, a tym samym szybkości procesu polaryzacji, zawartość pierwiastków wyługowanych do cieczy zbliżała się do wartości występujących w stopie AISI 316L.

6. Wpływ czasu polaryzacji stali 316L w rozpuszczalniku DES na właściwości powierzchni

Zgodnie z wynikami prezentowanymi w rozdziale 5, przebadano zależność zmian morfologii, topografii, odporności na korozję i składu chemicznego powierzchni stali 316L w zależności od temperatury i stosowanej w procesie gęstości prądu. Czas polaryzacji anodowej, wybrano arbitralnie na 10 min, co opierało się na własnym doświadczeniu. Ponadto czas ten mieścił się w zakresie stosowanym w innych podobnych procesach polerowania elektrochemicznego [94]. Wobec powyższego, w dalszej części pracy zdecydowano się na zbadanie zmian parametrów powierzchniowych stali 316L w zależności od czasu polaryzacji.

Charakterystyka czasowa procesu polaryzacji, była próbą jego głębszego poznania, zwłaszcza w początkowej jego fazie. Jak wykazano wcześniej, to na tym etapie zachodziły gwałtowne procesy, zbyt selektywnego wytrawiania z powierzchni stopu żelaza, co zwiększało chropowatość powierzchni i pogarszało efekty uzyskiwanego połysku. Wytypowano 9 czasów prowadzenia polaryzacji: 30 s, 1 min, 2 min, 3 min, 5 min, 7,5 min, 10 min, 15 min i 20 min. Wszystkie pomiary realizowano w stałej temperaturze 65°C i przy stałej gęstości prądu polaryzacji 40 mA cm⁻². Obydwa te parametry, temperaturowo-czasowe, uznano wcześniej jako optymalne, zapewniające kompromisowe wartości chropowatości, połysku oraz odporności na korozję. Pozostałe etapy wstępnej obróbki powierzchni przed procesem modyfikacji powierzchni pozostawiono bez zmian.

6.1 Analiza morfologii powierzchni

Analizę morfologii poprzedziły obserwacje mikroskopowe (Rys. 66). Po polaryzacji anodowej w 65°C, $j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$ wykonanej w sekwencji czasów od 30s do 20 min zaobserwowano zmiany morfologii powierzchni podobne do tych obserwowanych i opisanych w rozdz. 5.1. Próbkę polaryzowaną przez krótki czas (do 2 minut) (Rys. 66a-c) posiadały wciąż widoczne linie szlifu na powierzchni i cechowały się matowym wykończeniem, co wynikało z nadmiernego trawienia żelaza z powierzchni stali, zaobserwowanego w analizach morfologicznych (Rozdz. 5.1) i opisanego w badaniach składu chemicznego kąpielii i podłoża (Rozdz. 5.4 i 5.5). Po procesie trwającym 3 minuty (Rys. 66d) linie szlifu stały się niewidoczne, próbka nabrała bardziej chropowatego wykończenia, ale przy jednoczesnym zwiększeniu połysku. Dla czasów polaryzacji dłuższych niż 5 minut (Rys. 66e) powierzchnia próbki nie posiadała już matowych miejsc, wzrastała chropowatość, a także coraz bardziej widoczny był efekt „skórki pomarańczy”. W zakresie od 7,5 do 20 minut (Rys. 66f-i) na powierzchni próbek nie zauważono dalszych istotnych zmian w morfologii, poza wzrastającą chropowatością. Zgodnie z tymi obserwacjami można przyjąć, że w wybranej temperaturze (65°C) wydłużenie czasu polaryzacji wpływało na morfologię podobnie jak wzrost gęstości prądu, zaobserwowany i opisany w rozdz. 5.1. Oznaczałoby to, że selektywne i intensywne trawienie żelaza występuje w początkowej fazie polaryzacji, aż do wysycenia żelazem warstwy dyfuzyjnej cieczy będącej w kontakcie z powierzchnią stali [94]. Następnie, po dalszych 2 minutach polaryzacji również i pozostałe metale wytrawiane są w większym udziale z powierzchni stali. Z prowadzonych obserwacji makroskopowych można orzec, że optymalny czas prowadzenia procesu polaryzacji anodowej w rozpuszczalniku eutektycznym mieści się pomiędzy 3 - 20 minut, mimo zauważalnych zmian wzrostu chropowatości powierzchni.

a)



b)



c)



d)

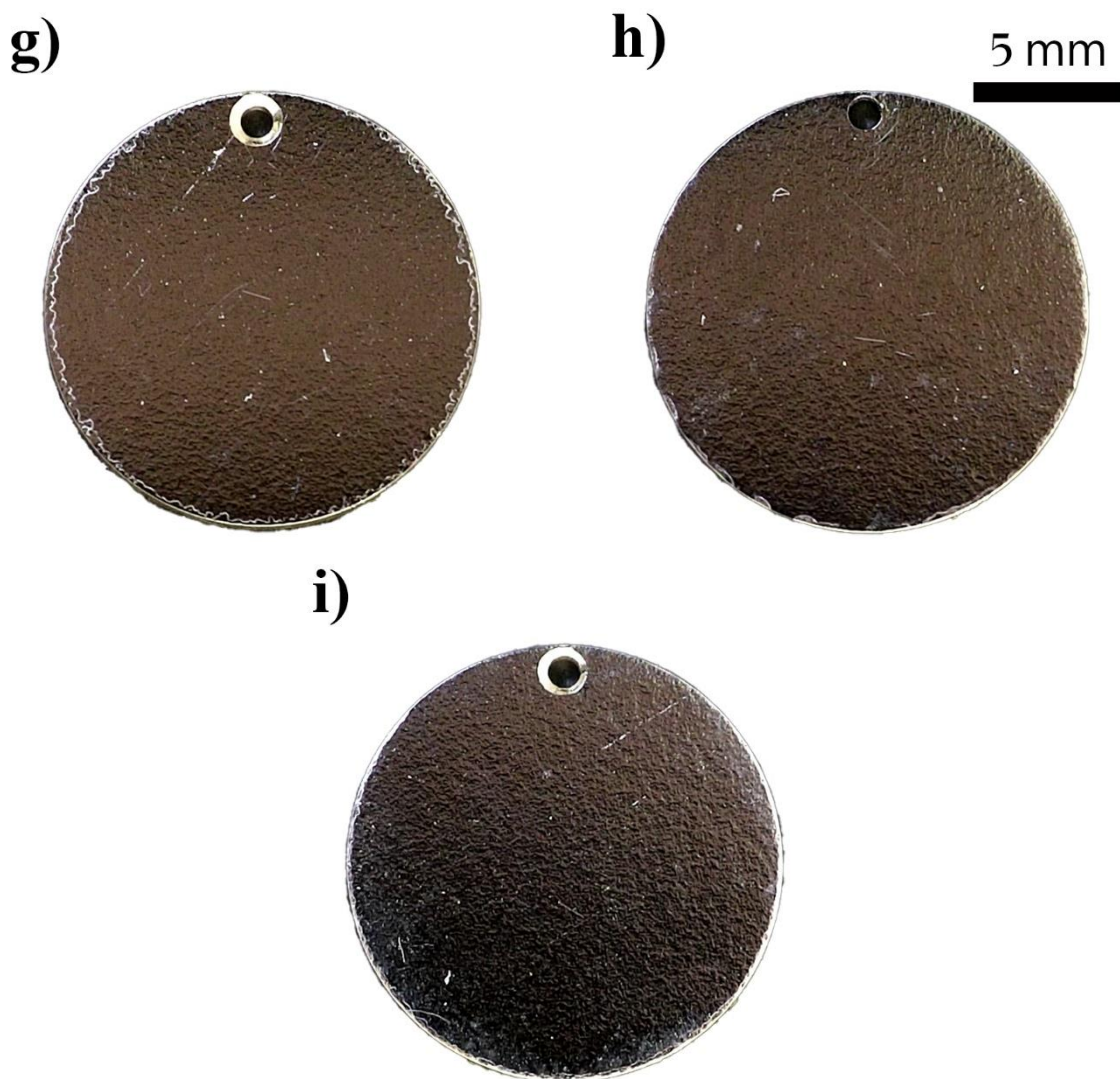


e)



f)

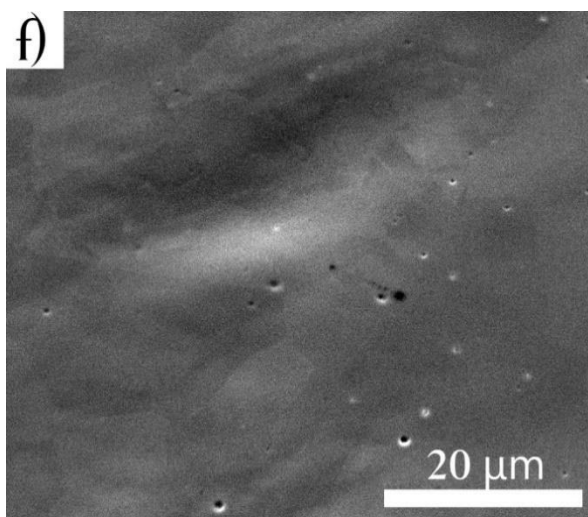
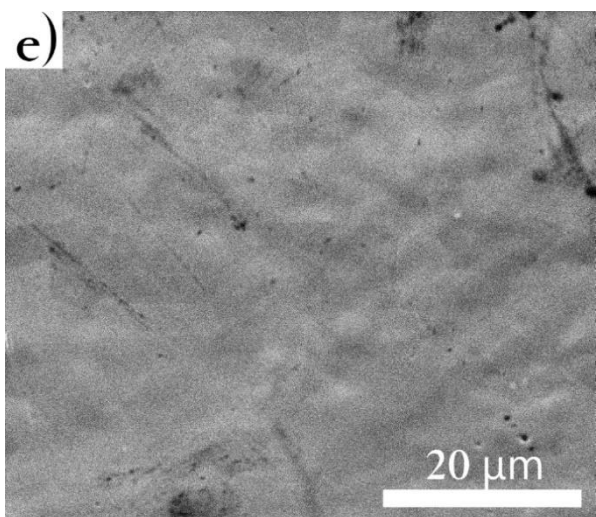
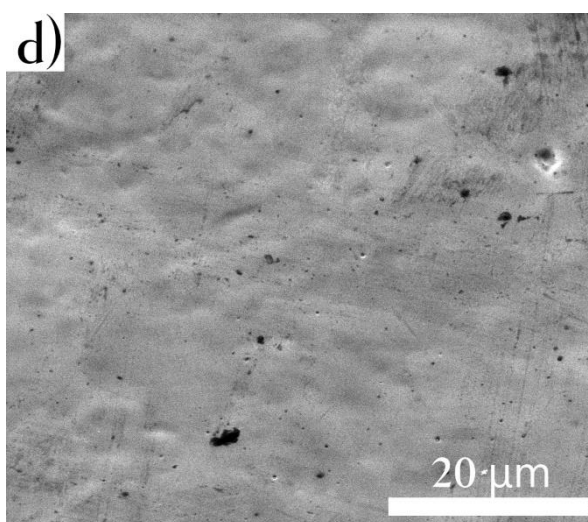
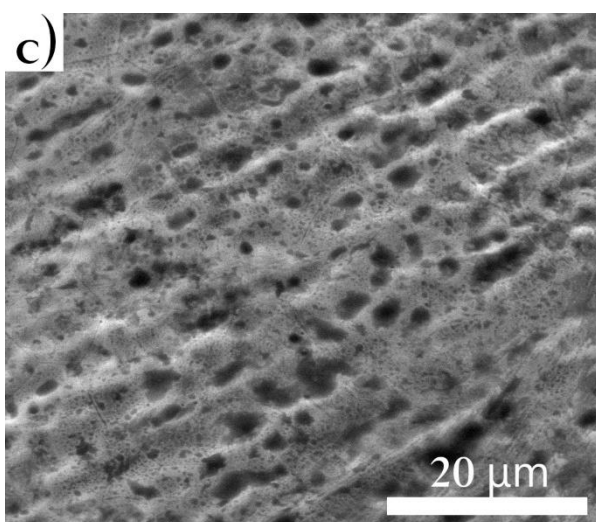
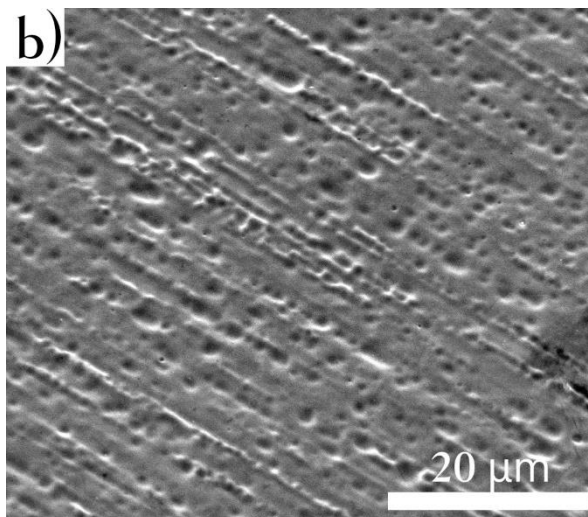
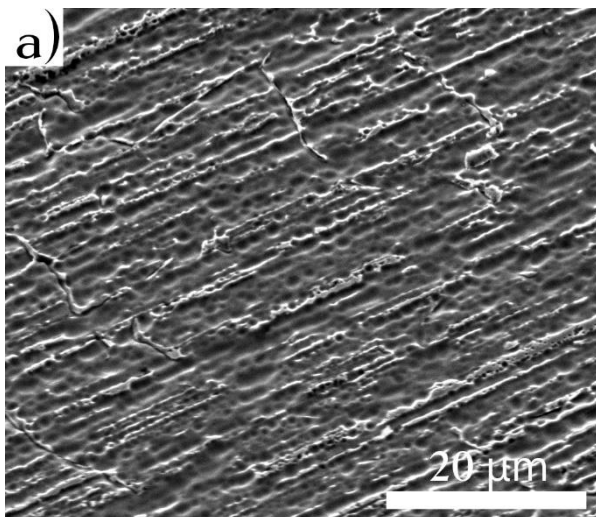


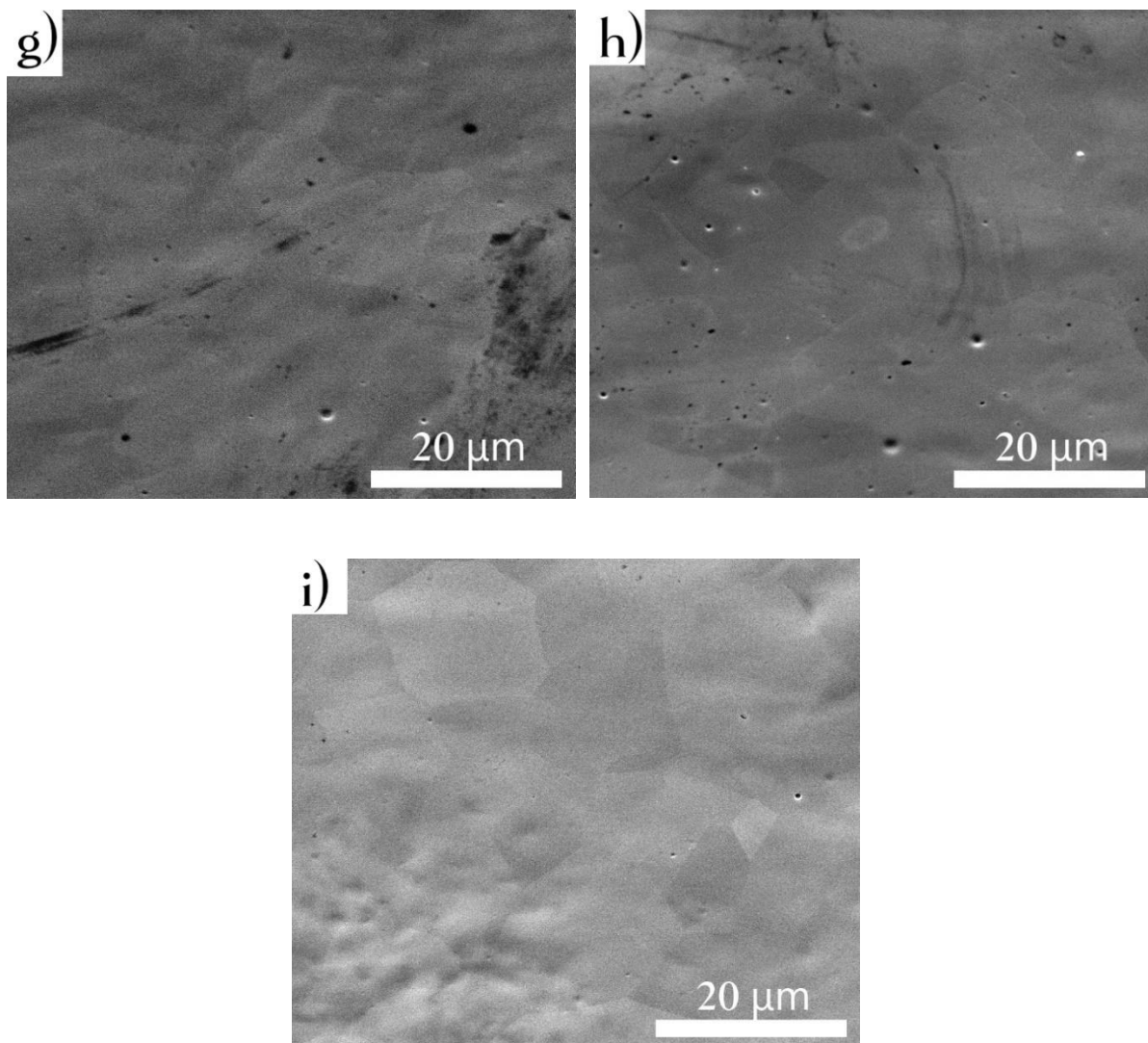


Rys. 66. Fotografie makroskopowe próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 65°C , $j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$ i czasie: a) $t = 30 \text{ s}$, b) $t = 1 \text{ min}$, c) $t = 2 \text{ min}$, d) $t = 3 \text{ min}$, e) $t = 5 \text{ min}$, f) $t = 7,5 \text{ min}$, g) $t = 10 \text{ min}$, h) $t = 15 \text{ min}$, i) $t = 20 \text{ min}$.

Niezależnie od obserwacji makroskopowych, w analizie morfologii wykorzystano mikroskopię skaningową (SEM) (Rys. 67). Przy czasie polaryzacji równym 30 sekund (Rys. 67a) na powierzchni stwierdzono obecność dużej liczby równo rozłożonych wżerów, podobnie jak przy analizie mikroskopowej opisanej w rozdz. 5.1. Linie szlifu pozostają widoczne, zaobserwowano także silne przetrawienia na granicach ziaren austenitu, wyraźnie je uwidaczniając. W przypadku 1 minuty polaryzacji (Rys. 67b) granice ziaren ponownie stają się niewidoczne, a obserwowane na powierzchni wżery, wydają się być położone wzdłuż linii obróbki mechanicznej. Miejscami można zaobserwować bardziej intensywne roztwarzanie się „wzgórz” powstałych na skutek tego procesu, a powstałe wżery są nieregularnej wielkości, przy czym największe wżery nie przekraczają $4 \mu\text{m}$ średnicy. Po wydłużeniu czasu obróbki

elektrochemicznej do 2 minut (Rys. 67c) linie szlifu uległy znacznemu wygładzeniu, chociaż dalej są widoczne. Obserwowane wżery, rozłożone nieregularnie na powierzchni i są większe (do 7 μm). Powierzchnia, natomiast wydaje się być bardziej wygładzona. Przypuszcza się, że po tym czasie wyrównują się szybkości trawienia poszczególnych pierwiastków. Przy czasie polaryzacji równym 3 minuty (Rys. 67d) nie obserwuje się już linii szlifu, a powierzchnia jest wyraźnie gładsza, z nielicznymi płytkimi nierównościami. Czas polaryzacji równy 5 minut (Rys. 67e) pozwala na wyszczególnienie nielicznych ziaren austenitu. Ponownie na powierzchni obserwowane są nieliczne drobne wżery i zanieczyszczenia powstałe z kąpieli. Przy czasie polaryzacji wynoszącym 7,5 minuty (Rys. 67f) powierzchnia uległa dalszemu wygładzeniu, z charakterystycznym pofałdowaniem. Ziarna austenitu stają się łatwiejsze do obserwacji. Na przedstawionym zdjęciu widnieje szereg drobnych wżerów, które mogą pogarszać właściwości przeciwkorozyjne powierzchni. Powierzchnia próbki po 10 minutach polaryzacji (Rys. 67g), opisana wcześniej (Rozdz. 5.1), to dalsze wygładzenie powierzchni, a jednocześnie, wyraźnie widoczne stają się ziarna. Przy czasie polaryzacji wynoszącym 15 minut (Rys. 67h) powierzchnia podobna jest do 10 minutowej. Ponownie widoczne są ziarna austenitu, a wybrany fragment próbki posiada szereg drobnych wżerów. Dla ostatniej z analizowanych powierzchni, modyfikowanych elektrochemicznie w czasie 20 minut (Rys. 67i) zaobserwowano szereg graniczących ze sobą ziaren austenitu, a powierzchnia jest miejscami bardziej chropowata, prawdopodobnie w wyniku mocnego przetrawienia powierzchni. Ogólnie, można stwierdzić wraz ze wzrostem czasu polaryzacji anodowej, wygładzenie mikrostruktury stali zwiększa się. Aby określić liczbowo parametry geometryczne powierzchni stali 316L po polaryzacji anodowej wykonano pomiary topograficzne.





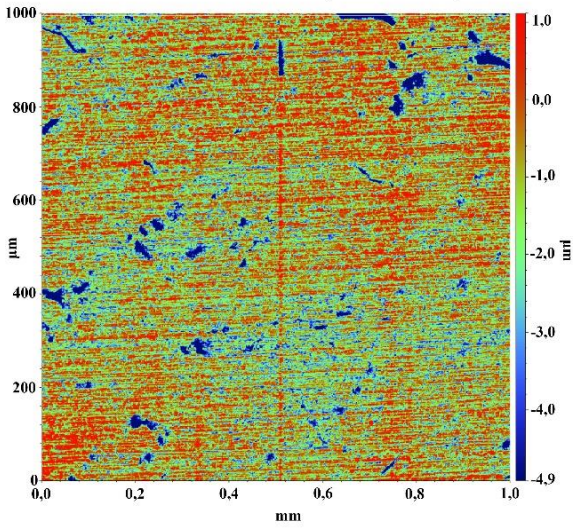
Rys. 67. Morfologia powierzchni próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 65°C, $j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$ i czasie: a) $t = 30 \text{ s}$, b) $t = 1 \text{ min}$, c) $t = 2 \text{ min}$, d) $t = 3 \text{ min}$, e) $t = 5 \text{ min}$, f) $t = 7,5 \text{ min}$, g) $t = 10 \text{ min}$, h) $t = 15 \text{ min}$, i) $t = 20 \text{ min}$.

6.2 Analiza topografii powierzchni

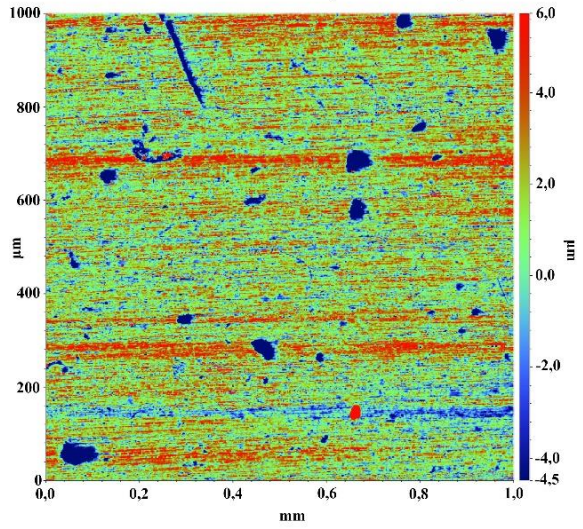
Analiza topograficzna jest koniecznym procesem wyznaczenia parametrów zmodyfikowanej powierzchni i pozwala to zaobserwować jak zmiana czasu obróbki elektrochemicznej wpływa na chropowatość powierzchni oraz jak prowadzi do wytworzenia widocznych zmian na powierzchni (Rys. 68). Zgodnie z przeprowadzonymi wcześniej badaniami, bardzo krótki czas polaryzacji wynoszący 30 sekund (Rys. 68a) nie prowadzi do gwałtownej zmiany widocznej morfologii, jednak następuje znaczny wzrost mierzonej chropowatości, której podstawowy parametr R_a wynosi $122,8 \pm 35,4 \text{ nm}$. Porównując to ze stalą po wstępnej obróbce mechanicznej (Rys. 68b) oznacza to, że po pół minuty procesu

polaryzacji chropowatość wzrosła prawie dwukrotnie, co świadczy o tym, jak gwałtownie żelazo jest wytrawiane z podłoża. Do zwiększenia tego parametru prowadzi zapewne także postawienie wżerów. Wżery są głębokie i wnikają aż do $4,9 \mu\text{m}$ w głąb powierzchni. Zgodnie z obserwacjami morfologii, w trakcie polaryzacji trwającej 1 minutę (Rys. 68b) doszło do dalszego trawienia próbki, w wyniku czego doszło do kolejnego wzrostu chropowatości, do $157,7 \pm 32,8 \text{ nm}$. Niewidoczne na zdjęciach mikroskopowych, obecne na powierzchni są duże w średnicy (ok. $0,08 \text{ mm}$) wżery o głębokości do $4,5 \mu\text{m}$, świadczące o poważnym uszkodzeniu powierzchni w procesie trawienia. Wżery te nie były wcześniej obserwowane i stanowią dowód jak nadmierna selektywność procesu może prowadzić do utworzenia niedoskonałości powierzchni. Powierzchnia po polaryzacji w czasie 2 minut (Rys. 68c) posiada o wiele mniejszą chropowatość, zgodnie z obserwacjami makroskopowymi. Na powierzchni można dostrzec zjawisko, w którym po pierwotnym nadmiernym trawieniu żelaza dochodzi do bardziej wyrównanego utleniania powierzchni, przez co powstałe wcześniej wżery i zagłębienia ulegają wypłaceniu i wyrównaniu. Mimo to uszkodzenia powstałe na powierzchni próbki są zbyt głębokie by doszło do całkowitego wygładzenia powierzchni, co w dalszym procesie polaryzacji anodowej prowadzi do widocznej ziarnistości powierzchni i zwiększenia chropowatości. W zakresie do 3 do 20 minut (Rys. 68d-i) obserwowany jest stopniowy wzrost chropowatości od $193,4$ do $403,9 \text{ nm}$, przy jednoczesnym braku charakterystycznych zmian powierzchni. Już od 3 minut polaryzacji widać charakterystyczny dla tego procesu rozkład wzniesień i zagłębień powstałych na skutek pierwotnego selektywnego trawienia powierzchni, a zmianie ulega tylko ich rozmiar i rozłożenie. Zauważalny jest wzrost odchylenia wyników pomiarów chropowatości wraz ze wzrostem czasu trwania procesu, bowiem mimo bardziej równomiernego wmywania pierwiastków ze stali, zgodnie z przeprowadzoną analizą składu roztworu, proces ten dalej postępuje, potęgując powstałe na początkowym etapie nierówności. Obserwowane wzniesienia i zagłębienia nie ulegają znacznemu wzrostowi w płaszczyźnie pionowej, ale rozlegają rozrostowi na płaszczyźnie poziomej, co prowadzi do widocznego efektu ziarnistości powierzchni. Z map topograficznych można stwierdzić bardzo małe różnice wysokości na obszarze samego wybranego ukształtowania powierzchni, co potwierdza obserwowane w skali mikroskopowej wygładzenie powierzchni. W kolejnych rozdziałach omówiony zostanie wpływ czasu polaryzacji na odporność korozyjną oraz na skład chemiczny powierzchni i cieczy DES, co powinno pomóc w określeniu optymalnego czasu polaryzacji.

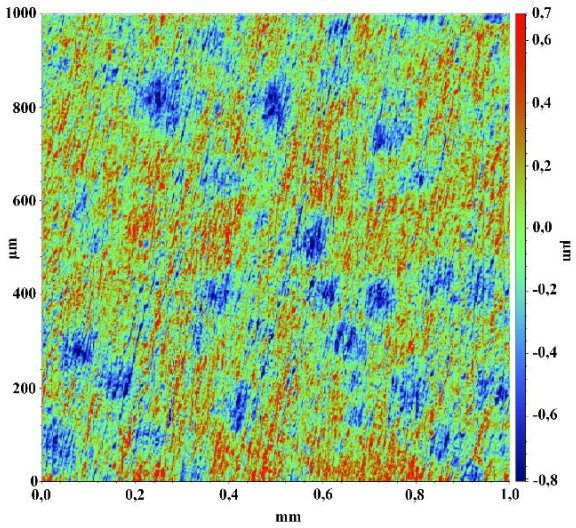
a) $Ra = 122,8 \pm 35,4 \text{ nm}$



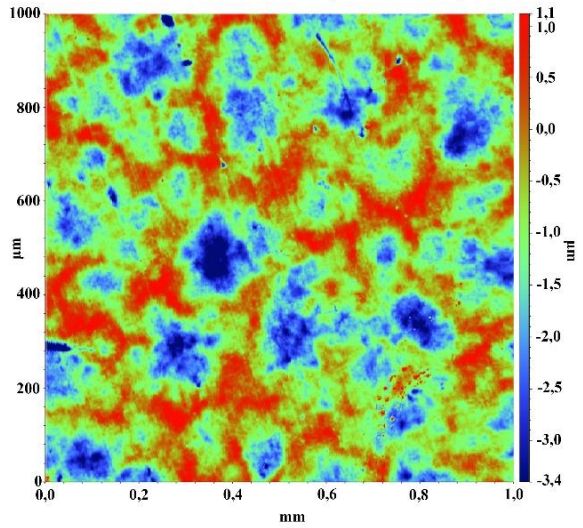
b) $Ra = 157,7 \pm 32,8 \text{ nm}$



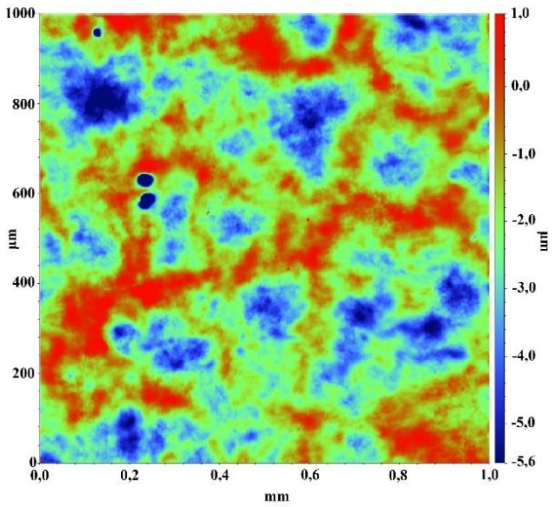
c) $Ra = 116,3 \pm 7,9 \text{ nm}$



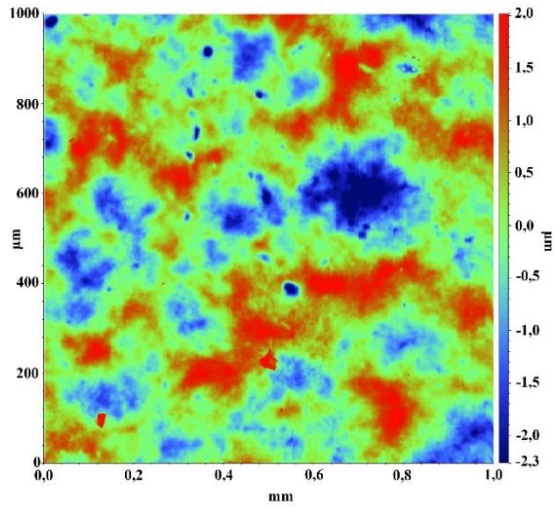
d) $Ra = 193,4 \pm 24,2 \text{ nm}$

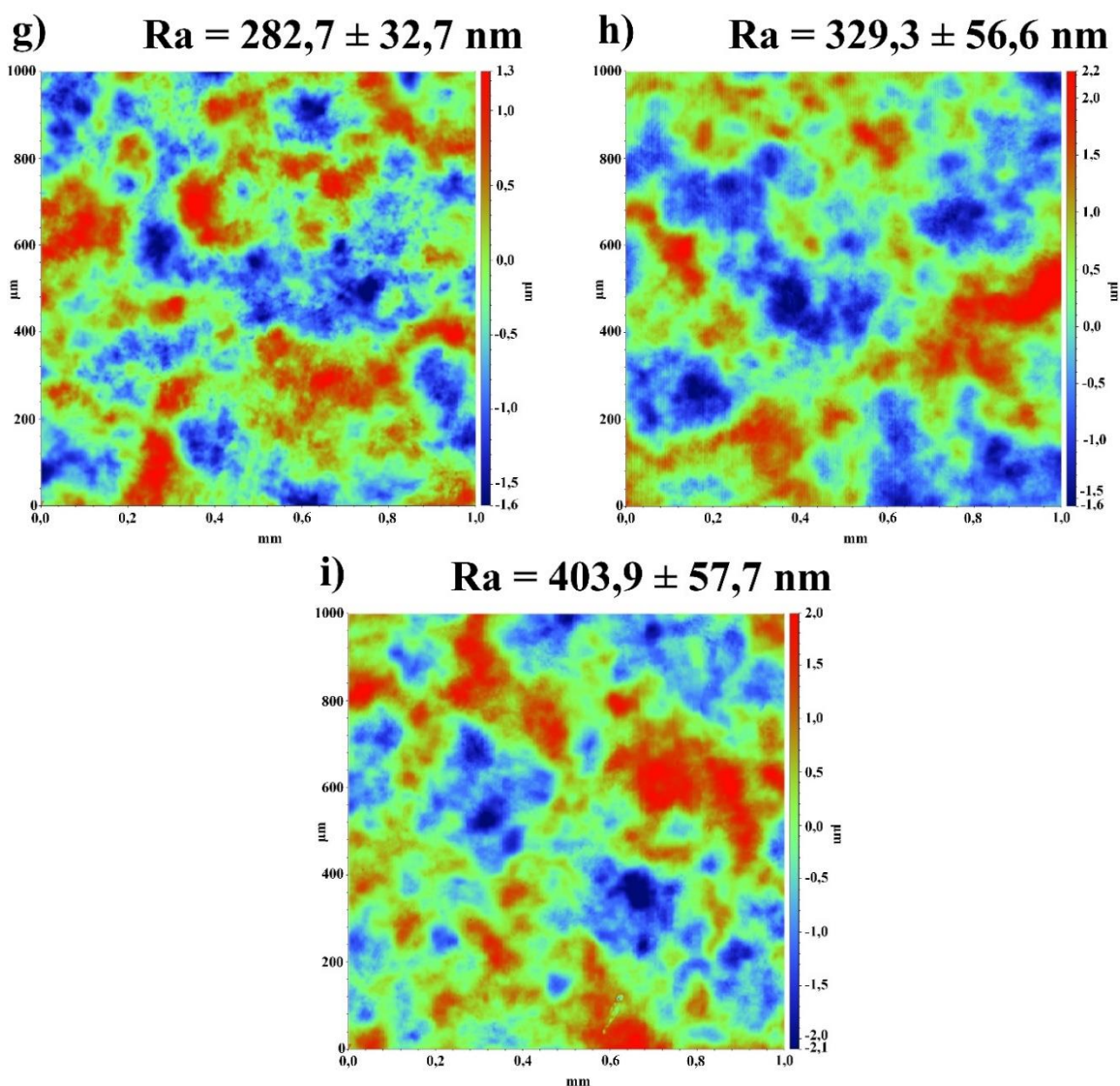


e) $Ra = 220,1 \pm 27,9 \text{ nm}$



f) $Ra = 254,7 \pm 32,0 \text{ nm}$

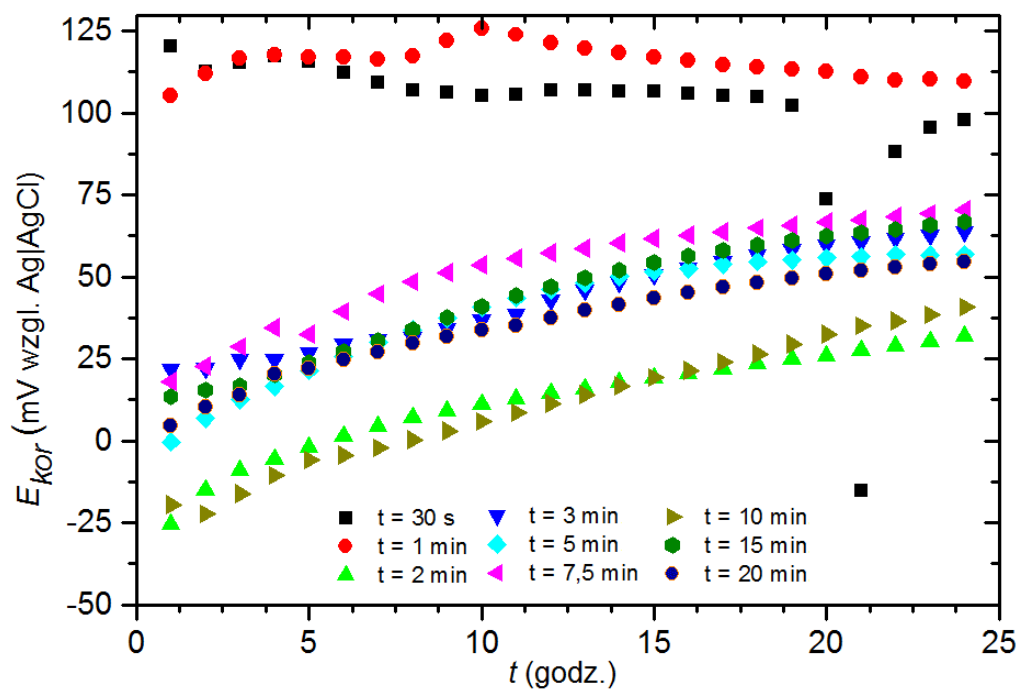




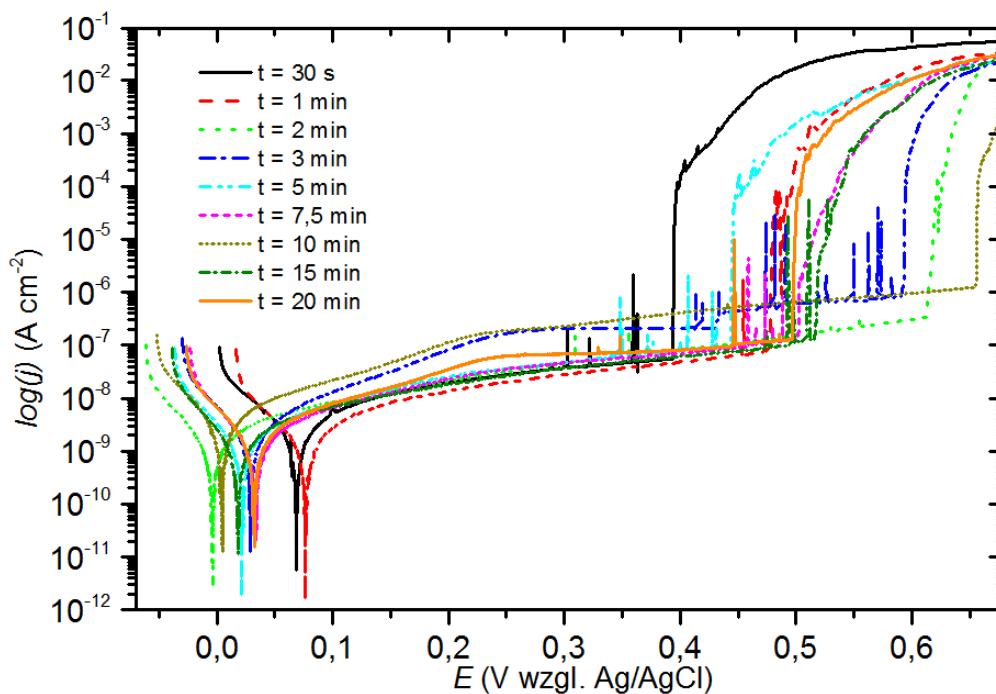
Rys. 68. Mapy topograficzne próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 65°C , $j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$ i czasie: a) $t = 30 \text{ s}$, b) $t = 1 \text{ min}$, c) $t = 2 \text{ min}$, d) $t = 3 \text{ min}$, e) $t = 5 \text{ min}$, f) $t = 7,5 \text{ min}$, g) $t = 10 \text{ min}$, h) $t = 15 \text{ min}$, i) $t = 20 \text{ min}$.

6.3 Badania odporności na korozję

Zgodnie z przeprowadzonymi wcześniej analizami korozyjnymi, spodziewano się wyższej odporności na korozję niż próbki w stanie „jak otrzymano”, przy czym istotną kwestią jest wpływ czasu procesu na jakość i grubość wytworzonej powłoki. Na rys. 69-72 zaprezentowano otrzymane rezultaty pomiarów procesów korozyjnych zachodzących na powierzchni stali zmodyfikowanej powierzchniowo. Jako próbkę odniesienia wybrano stal po polaryzacji w temperaturze 65°C , gęstości prądu $j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$ i czasie $t = 10 \text{ min}$. Miało to na celu zbadanie zależności występujących tylko od zmiennego czasu, co może doprowadzić do określenia optymalnego czasu prowadzenia polaryzacji.

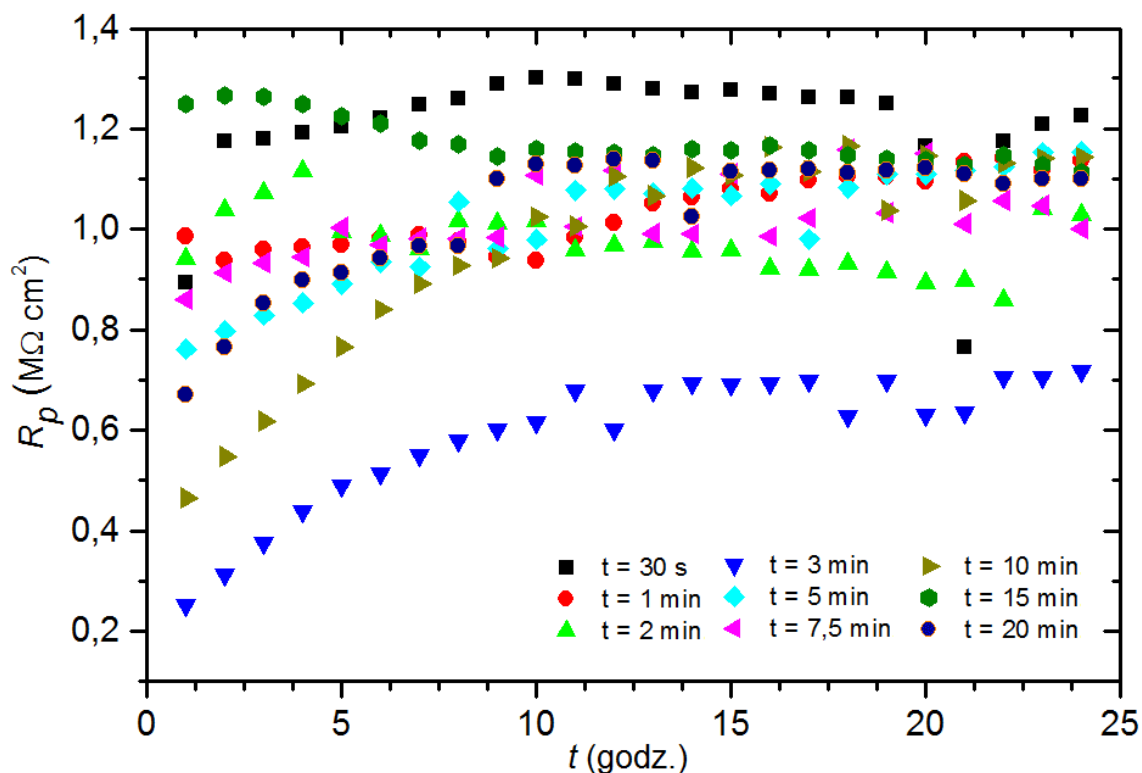


Rys. 69. Zmiana potencjału korozyjnego E_{kor} stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 65°C , gęstości prądu $j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$ i czasie $t = 30 \text{ s} - 20 \text{ min}$. Pomiary wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl.



Rys. 70. Krzywe polaryzacyjne dla stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 65°C , gęstości prądu $j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$ i czasie $t = 30 \text{ s} - 20 \text{ min}$. Krzywe wyznaczone po 24 godzinach ekspozycji na $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl.

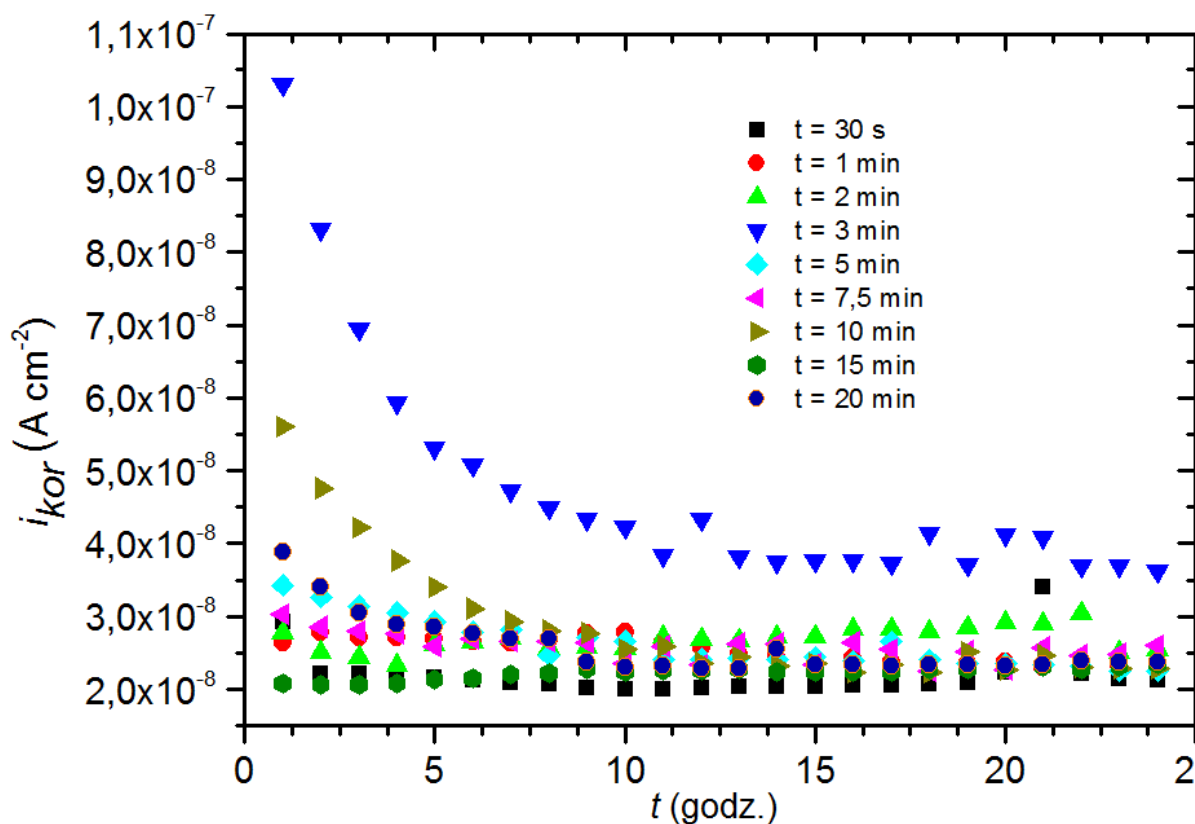
Wyniki zaprezentowane na rys. 69-72 pokazują zmianę otrzymanych parametrów korozyjnych w funkcji czasu. Zgodnie z otrzymanymi wynikami potencjału korozji E_{kor} (Rys. 69), podobnie jak to miało w analizie korozyjnej próbek dla temperatury 65°C (Rys. 47-50) wszystkie próbki wraz z czasem trwania pomiarów dążyły do dodatniej wartości E_{kor} . Najwyższy potencjał korozyjny stwierdzono dla próbki polaryzowanej w czasie 1 minuty i wynosił on 115 mV. Świadczy to o co raz mniejszej skłonności do korozji powierzchni, co było obserwowane w otrzymanych wartościach rezystancji polaryzacji (Rys. 70). Zgodnie z otrzymanymi wartościami R_p proces polaryzacji anodowej w temperaturze 65°C i gęstości prądu 40 mA cm⁻² powoduje znaczny wzrost odporności na korozję niezależnie od czasu prowadzonego procesu. Na zaobserwowanym wykresie wyróżnia się próbka polaryzowana w czasie 3 minut, która posiadała wyraźnie gorszą odporność korozyjną od reszty zbadanych próbek. Próbka ta posiadała średnią wartość 591 kΩ cm². Najlepszą odpornością cechowała się próbka polaryzowana w czasie 30 sekund i średnia wartość R_p wynosiła 1,2 MΩ cm². Oznacza to, że mimo znacznego początkowego przetrawienia powierzchni, uległa ona znacznemu utlenieniu i wytworzyła się na niej dość szczelna i trwała warstwa pasywna. Niewiele gorszą odporność na korozję wykazała próbka polaryzowana w czasie 15 minut (1,1 MΩ cm²). Analizując wartości R_p można zauważyć dwa czasy, w których obserwowano wzrost odporności na korozję – 30 sekund i 15 minut, gdzie wraz z rozejściem się czasów od tych punktów odporność ta malała. Porównując to z otrzymanymi krzywymi polaryzacyjnymi (Rys. 70), można stwierdzić, że wytworzone warstwy pasywne musiały różnić się właściwościami. Próbka polaryzowana w 30 sekundach posiadała znacznie węższy obszar pasywny, wynoszący 260 mV, podczas gdy próbka polaryzowana przez 15 minut posiadała znacznie szerszy obszar pasywny wynoszący 430 mV. Porównując to z próbką polaryzowaną przez 10 minut, gdzie obszar ten wynosił 620 mV i znany był skład warstwy pasywnej, można określić, że w przypadku krótszego czasu polaryzacji odporność korozyjna oparta jest na warstwie złożonej z wodorotlenków chromu, tworzących grubszą porowatą warstwę, a w przypadku próbek skupionych wokół 10 - 15 minut, na próbce wykształciła się cieńsza, ale bardziej szczelna warstwa tlenków chromu.



Rys. 71. Zmiana rezystancji polaryzacji R_p stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 65°C , gęstości prądu $j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$ i czasie $t = 30 \text{ s} - 20 \text{ min}$. Pomiar wykonany w ciągu 24 godzin ekspozycji na $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl.

Oparcie tej tezy wnioskowane jest także z widocznej morfologii próbek, która ulega gwałtownej zmianie po dwuminutowej polaryzacji. O ile w wykonanych dwudziestoczerogodzinnych przesiewowych badaniach korozyjnych może to nie prezentować dużych zmian, już po pomiarach dziewięćdziesięciodniowych widać, że w przypadku materiałów konstrukcyjnych preferowane są warstwy pasywne oparte na tlenku Cr(III). Wyjątkiem tutaj jest próbka polaryzowana w czasie 3 minut, która posiadając bardzo niską odporność na polaryzację, posiadała obszar pasywny o szerokości ok. 510 mV, co wybija się z omówionych wcześniej trendów. Oznaczać to może, że na próbce nie wytworzyła się jeszcze prawidłowa warstwa tlenku chromu, przy jednoczesnym zmniejszeniu się udziału wodorotlenków lub podczas pomiarów próbki doszło do błędu. Mimo to, próbka ta posiadała znacznie wyższą odporność korozyjną ($591 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$) w porównaniu do próbki w „stanie surowym” ($60 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$). Analizując zmianę gęstości prądu korozji i_{kor} (Rys. 72), wszystkie próbki wykazywały spadek wartości i_{kor} , wraz ze czasem trwania pomiarów. Przeprowadzone badanie korozyjne wykazały, że w zakresie czasu

przewodzenia procesu od 30 sekund do 20 minut, próbka polaryzowana przez 10 minutach wykazywała najlepszą odporność na korozję.



Rys. 72. Zmiana gęstości prądu korozji i_{kor} stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 65°C, gęstości prądu $j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$ i czasie $t = 30 \text{ s} - 20 \text{ min}$. Pomiarzy wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl.

6.4 Badania składu chemicznego kąpeli galwanicznej

Spodziewając się, że czas, może mieć duży wpływ na końcowy efekt polaryzacji anodowej, zbadano selektywność procesu polaryzacji w zależności od czasu. W tabeli 8, przedstawiono skład pierwiastkowy, wyznaczony metodą AES-ICP, przepracowanej cieczy DES, dla wybranych czasów polaryzacji. Analogiczne badania wykonano już wcześniej dla kąpeli po polaryzacji w temperaturach 45 i 65°C dla gęstości prądu 20, 40 i 60 mA cm^{-2} (Rozdz. 5.4, Tab. 4). Selektywność procesu polaryzacji anodowej w stosunku do składników stali, badano poprzez analizę składu pierwiastkowego cieczy DES w zależności od czasu polaryzacji. Wyniki zaprezentowano w tabeli 8.

Tabela 8. Zawartość pierwiastków stopowych stali 316L w rozpuszczalniku eutektycznym po polaryzacji anodowej w 65°C, przy gęstości prądu 40 mA cm⁻² i czasie od 30 sekund do 20 minut. Analiza wykonana metodą AES-ICP.

Zawartość pierwiastków [ppm]	Fe	Cr	Ni	Mn	Mo	Fe:Cr	Fe:Ni	Cr:Ni
t = 30 s	6,89	1,53	0,75	0,13	0,06	4,5:1	9,1:1	2,0:1
t = 1 min	7,00	1,41	0,85	0,09	0,19	5,0:1	8,2:1	1,6:1
t = 2 min	15,36	3,58	2,04	0,22	0,42	4,3:1	7,5:1	1,8:1
t = 3 min	38,97	9,55	5,41	0,53	1,00	4,1:1	7,2:1	1,8:1
t = 5 min	86,34	21,76	12,22	1,16	2,24	4,0:1	7,1:1	1,8:1
t = 7,5 min	139,14	35,31	19,77	1,90	3,54	3,9:1	7,0:1	1,8:1
t = 10 min	136,09	34,89	19,82	2,69	2,03	3,9:1	6,9:1	1,8:1
t = 15 min	285,02	73,00	40,71	3,97	7,40	3,9:1	7,0:1	1,8:1
t = 20 min	398,08	102,95	57,53	5,53	10,58	3,9:1	6,9:1	1,8:1

Przed polaryzacją anodową, rozpuszczalnik eutektyczny zawierał kolejno 1,56, 0,23, 0,14, 0,04 i 0,10 ppm Fe, Cr, Ni, Mn i Mo (zgodnie z Tab.4).

Analizując przedstawione wyniki, ponownie zaobserwowano nadmierne wytrawianie żelaza z powierzchni stali, co prowadzi do zwiększenia chropowatości powierzchni (Rozdz. 5.4). Dla przypomnienia, stosunek zawartości Fe:Cr w stali 316L powinien wynosić około 4:1, podczas gdy w czasie do 3 minut prowadzenia procesu polaryzacji anodowej był on wyższy (od 5,0:1 do 4,1:1). W przypadku czasów powyżej 5 minut polaryzacji, niższy stosunek Fe:Cr (3,9:1) nie musi oznaczać większej selektywności trawienia chromu, ale może oznaczać, że zewnętrzna warstwa stali, mając styk z kąpielą galwaniczną jest bardziej wzbogacona chromem, przez co jest w większym stopniu wytrawiany do roztworu. Świadczyć o tym może stosunek Cr:Ni, który przy polerowaniu dłuższym niż 2 min nie ulegał zmianie. Może to

świadczyć o równomiernym wytrawianiu chromu i niklu w czasie. Nikiel, który także wchodzi w skład warstwy pasywnej, wraz ze wzrostem czasu prowadzenia polaryzacji, jest obserwowany w większych ilościach w rozpuszczalniku (Fe:Ni nieznacznie maleje wraz z czasem polaryzacji). Problem nadmiernego trawienia żelaza prowadzi do obserwowanej degradacji powierzchni i pogorszenia jej parametrów wizualnych i zwiększenia chropowatości. W czasie 3 minut stosunek pierwiastków w kąpeli jest bardziej zbliżony do stosunku pierwiastków wchodzących w skład stopu. Przedłużenie czasu polaryzacji anodowej nie zmienia w widoczny sposób szybkości wytrawiania pierwiastków ze stopu, tylko dłuższa obecność metalu w kąpeli roboczej doprowadza do utlenienia co raz większej ilości pierwiastków ze stopu. Zgodnie z otrzymanymi wynikami, trawienie manganu i molibdenu przebiegało z ze zbliżoną szybkością w miarę trwania procesu.

6.5 Badania składu chemicznego powierzchni podłoża

O ile analizy składu mieszaniny eutektycznej DES, metodą AES-ICP, pozwoliły pośrednio oszacować selektywność wytrawiania analiza składu powierzchni metodą XPS pozwoliła „bezpośrednio” określić zmiany składu chemicznego zachodzące na powierzchni stali. Ponieważ najważniejsze zmiany morfologii i odporności na korozję zanotowano w czasie pierwszych 3 minut prowadzenia procesu, to ten przedział czasu zagęszczono, wykonując analizy XPS po 30 s oraz po 1, 2 i 3 minutach polaryzacji, a także po dłuższym czasie, odpowiednio 10 i 20 minut. Z podobną argumentacją, jaką przedstawiono w rozdz. 5.5.1, wykonano dodatkowe analizy powierzchni próbek po trawieniu jonowym Ar (1 keV, 7,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 90s).

Zgodnie z zaprezentowanymi wynikami składu powierzchni w tabeli 9, analogicznie z uzyskanymi wcześniej wynikami składu cieczy, wraz z nadmiernym wytrawianiem żelaza z powierzchni stali była ona znacznie wzbogacona w chrom. W przypadku próbki polaryzowanej w czasie 30 sekund, stosunek Cr:Fe na powierzchni wynosił aż 0,7, w porównaniu do omówionej w tabeli 5 stali w „stanie surowym”, gdzie wynosił on 0,4. Tak znaczne wytrawienie żelaza z powierzchni stali musiało doprowadzić do poważnych ubytków na powierzchni stali, co też obserwowano w analizie mikroskopowej. Dodatkowo stosunki Cr:Ni i Cr:Mo dla tej próbki są wartościami zbliżone do tych w stali w „stanie surowym”, co może oznaczać, że wzrost odporności korozyjnej stali wynikał ze wzrostu zawartości chromu w zewnętrznej warstwie pasywnej. Tendencja ta spada po upływie 1 minuty polaryzacji, kiedy zgodnie z tabelą 9, obserwujemy stopniowe zmniejszenie selektywności kąpeli, co prowadzi do bardziej stabilnego składu powierzchni. Analizując wyniki przedstawione w tabeli 9, zauważono,

znaczące wzbogacenie wierzchnich warstw stali w molibden (wzrost stosunku Mo:Fe xE-2 z 4,1 do 26,1 po trawieniu powierzchni Ar⁺), co tłumaczyłoby obserwowany i omówiony wcześniej wzrost odporności na korozję tej próbki.

Tabela 9. Analiza składu powierzchniowego (% at.) wykonana techniką XPS dla próbek stali 316L polaryzowanych anodowo w $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $j = 40\text{ mA cm}^{-2}$ i czasie polaryzacji od 30 s do 20 min. Próbki analizowane w stanie „jak otrzymano” i po trawieniu Ar⁺.

	Fe 3p	Cr 3p	Ni 3p	Mo 3d	O 1s	C 1s	Cr:Fe	Cr:Ni	Cr:Mo	Ni:Fe	Mo:Fe xE-2	O:Me
30 s	10,9	7,4	0,8	0,7	45,9	34,4	0,7	9,2	11,3	0,1	6,1	2,3
30 s + trawienie Ar ⁺	17,7	11,7	1,3	0,7	56,8	11,8	0,7	9,3	16,1	0,1	4,1	1,8
1 min	11,5	6,1	1,2	1,4	41,8	38,1	0,5	5,3	4,2	0,1	12,6	2,1
1 min + trawienie Ar ⁺	22,4	10,4	2,1	1,7	55,9	7,7	0,5	5,0	6,2	0,1	7,5	1,5
2 min	14,7	7,1	1,6	1,7	36,6	38,3	0,5	4,5	4,2	0,1	11,5	1,5
2 min + trawienie Ar ⁺	25,1	12,6	3,0	2,2	50,6	6,6	0,5	4,2	5,7	0,1	8,9	1,2
3 min	13,3	5,4	1,2	0,7	39,3	40,0	0,4	4,6	7,6	0,1	5,3	1,9
3 min + trawienie Ar ⁺	24,1	10,2	2,3	1,5	54,6	7,4	0,4	4,4	6,9	0,1	6,1	1,4
10 min	10,5	4,3	1,1	1,3	39,4	43,2	0,4	4,0	3,4	0,1	12,2	2,3
10 min + trawienie Ar ⁺	13,5	7,4	1,4	3,5	60,4	13,9	0,5	5,5	2,1	0,1	26,1	2,3
20 min	11,3	3,8	1,1	0,9	30,2	52,7	0,3	3,6	4,4	0,1	7,7	1,8
20 min + trawienie Ar ⁺	23,3	10,4	2,3	2,2	52,1	9,7	0,4	4,4	4,7	0,1	9,5	1,4

Analiza składu powierzchni próbki po obróbce powierzchniowej w czasie 3 minut pokazuje mniejszą zawartość chromu i molibdenu (najniższy stosunek z badanych próbek Cr:Fe, równy 0,4, oraz Mo:FexE-2, równy 5,3) w porównaniu do pozostałych próbek co uzasadnia jej pogorszone parametry korozyjne. Próbka polaryzowana w czasie 20 minut zawiera mniej chromu w wierzchniej warstwie pasywnej, jednak po trawieniu Ar^+ zawartość tego pierwiastka się zwiększa, co może sugerować postępujące przetrwanie powierzchni. W tym celu dokonano dekonwolucji widm Cr2p mając na celu zbadania zmiany składu wytworzonych warstw pasywnych i ich wpływu na omówione wcześniej parametry. W tabeli 10 przedstawiono oszacowane, na podstawie dekonwolucji widm Cr 2p_{3/2}, udziały zidentyfikowanych form chromu na powierzchni stali polaryzowanej w kąpielu CHCL:PG, w zależności od czasu polaryzacji anodowej.

Tabela 10. Udział [%] zidentyfikowanych form chromu na powierzchni stali 316L polaryzowanej anodowo w $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $j = 40\text{ mA cm}^{-2}$ i $t = 30\text{ s} - 20\text{ min}$. Próbki analizowane w stanie dostarczenia i po trawieniu Ar^+ . Na podstawie dekonwolucji widm Cr 2p_{3/2}

	Cr _x O _y	Cr(OH)	Cr(0)	OH/ox
30 s	45,8	49,0	5,2	1,1
30 s + trawienie Ar^+	42,7	49,4	7,9	1,2
1 min	53,6	33,7	12,7	0,6
1 min + trawienie Ar^+	53,6	31,7	14,7	0,6
2 min	58,5	27,8	13,8	0,5
2 min + trawienie Ar^+	60,3	25,1	14,6	0,4
3 min	67,7	15,1	17,2	0,2
3 min + trawienie Ar^+	66,6	14,3	19,1	0,2
10 min	78,4	5,0	16,6	0,1
10 min + trawienie Ar^+	76,6	0,8	22,6	0,0
20 min	80,6	4,3	15,1	0,1
20 min + trawienie Ar^+	78,5	1,9	19,7	0,0

6.6 Podsumowanie

Zgodnie z przeprowadzoną analizą wpływu czasu polaryzacji anodowej prowadzonej w temperaturze 65°C i gęstości prądu $j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$ na morfologię i parametry korozyjne próbki, można stwierdzić, że czas 10 minut był najbardziej zbliżonym do optymalnego. Po tym czasie polaryzacji anodowej, zmodyfikowana stal posiadała najlepszą odporność korozyjną i zadowalające aspekty wizualne. Niestety, bliższe poznanie aspektów kinetycznych procesu polaryzacji, na tym etapie badań, nie pozwala uznać procesu polaryzacji anodowej prowadzonego w czystym rozpuszczalniku eutektycznym złożonym z chlorku choliny i glikolu propylenowego, jako zadowalającego. Proces gwałtownego wytrawiania żelaza z powierzchni stali, obserwowany na początku procesu polaryzacji prowadził do powstania zbyt zróżnicowanej topografii stali, co w dalszych etapach procesu względnie równego wytrawiania powierzchni prowadziło tylko do pogłębiania nierówności powierzchni. Powierzchnia stali po 20 minutach polaryzacji anodowej posiadała już chropowatość osiem razy większą niż w stanie surowym, widoczną gołym okiem jako ziarnistość powierzchni. Jest to wynik daleki od zakwalifikowania powierzchni jako „wypolerowanej”, mimo uzyskania zadowalającej poprawy właściwości korozyjnych. W przypadku próbek o niższej chropowatości, jak po polaryzacji w czasie 2 minut, ich powierzchnia była zbyt matowa i niezadowalająca estetycznie. Mimo niskiej wartości Ra, sama powierzchnia była wyraźnie nierówna w obserwacjach mikroskopowych oraz posiadała widoczne pozostałości po wżerach, spowodowanych nadmiernym wytrawieniem żelaza. Analiza składu powierzchni i badania korozyjne sugerują, że po polaryzacji w czasie 2 minut warstwa pasywna zawierała zbyt duży udział porowatego Cr(OH)_3 , który mimo właściwości chroniących przed korozją, nie jest tak skuteczny jak Cr_2O_3 , co wykazano poprzez szybsze przebicie warstwy pasywnej w testach korozyjnych. Nietypowe parametry wykazała próbka polaryzowana przez 3 minuty, która przy akceptowalnych walorach wizualnych, posiadała najgorsze właściwości przeciwkorozyjne. Analiza składu wskazała na zubożenie powierzchni próbki w chrom i molibden, co uznano za przyczynę pogorszenia ochrony przeciwkorozyjnej. Najlepsze rezultaty modyfikacji powierzchniowej uzyskano dla próbek polaryzowanych w czasie od 7,5 do 10 minut. W tym przedziale czasu polaryzacji ich powierzchnia, a więc warstwa pasywna była wyraźnie wzbogacona w tlenek chromu(III) i tlenki molibdenu, które stanowią znakomitą barierę dla stali przed agresywnym środowiskiem zewnętrznym. Jednak nadmierna chropowatość powierzchni nie upoważnia do określenia ich stanu jako „wypolerowanych”.

7. Wnioski

W pracy skupiono się zastosowaniu nowej, niewodnej kąpeli galwanicznej wykorzystującej rozpuszczalnik eutektyczny, tzw. Deep Eutectic Solvent (DES), w procesie polerowania elektrochemicznego stali austenitycznej 316L. Do najważniejszych osiągnięć zaliczyć należy:

1. Wykazano, że w mieszaninie eutektycznej chlorku choliny i glikolu propylenowego (w stosunku molowym 1:2) można prowadzić proces obróbki anodowej stali austenitycznej.
2. Kluczowymi parametrami procesu, które decydują o jakości zmodyfikowanej elektrochemicznie powierzchni są: temperatura kąpeli (35 do 75°C), anodowa gęstość prądu (10 - 60 mA cm⁻²) oraz czas polaryzacji (30 s – 20 min).
3. Niezależnie od zastosowanych parametrów procesu polerowania, kąpiel galwaniczna jest stabilna, zarówno w trakcie eksploatacji, jak i przechowywania. Nie ulega rozkładowi, tzn. nie wytrącają się w niej trudno rozpuszczalne związki metali ani ewentualne produkty reakcji ubocznych. Kąpiel pozostaje klarowna, a zmiana jej barwy wynika z obciążenia kąpeli jonami metali wytrawionymi ze stali. Należy jednak zaznaczyć, że w niniejszej rozprawie nie badano zmian jakościowych zachodzących w samym rozpuszczalniku eutektycznym, ani innych reakcji ubocznych.
4. Niezależnie od przyjętych parametrów procesu, w trakcie pomiarów obserwowano zjawisko nadmiernego wytrawiania żelaza z powierzchni stali już od samego początku procesu polaryzacji. Prowadziło to do powstania zbyt dużych nierówności, których potem nie dało się wygładzić w miarę postępu prowadzenia procesu.
5. Próbkę stali, po procesie modyfikacji elektrochemicznej powierzchni posiadała fakturę znaną w literaturze jako „skórka pomarańczy”, a stopień jej „pofałdowania” zależał od parametrów prowadzonego procesu jak temperatura, gęstość prądu polaryzacji i czas polaryzacji. Mimo zwiększenia chropowatości stali zaobserwowano też, bardzo korzystny, wzrost odporności na korozję oraz zmniejszenie widocznych mikronierówności, które zwiększyły mierzalny połysk powierzchni. W tym przypadku najlepsze rezultaty, w odniesieniu do próbki w stanie surowym, zaobserwowano po polaryzacji anodowej w 65°C, przy gęstości prądu $j = 40 \text{ mA cm}^{-2}$ i czasie $t = 10 \text{ min}$. Mimo prawie sześciokrotnego wzrostu parametru R_a , na próbce zaobserwowano prawie osiemnastokrotny wzrost rezystancji polaryzacji (z 0,05 do 1,10 MΩ cm²) oraz ponad dwukrotny wzrost połysku mierzonego w GU. Oznacza to, że w cieczy złożonej z chlorku choliny i glikolu propylenowego można uzyskać poprawę parametrów stali, jednak nie jest to różnoznaczące z możliwością prowadzenia polerowania elektrochemicznego.

6. Analizy powierzchni stali wykonane techniką XPS pozwoliły opisać jakościowo oraz ilościowo skład chemiczny warstw pasywnych (o grubościach nanometrycznych), wytworzonych poprzez polaryzację anodową. Wykazano, że próbki polaryzowane w czasie do 2 minut zawdzięczały swoją dość dobrą odporność na korozję, wysokiej zawartości wodorotlenku chromu(III) w warstwie, która pomimo grubości w zakresie 2-3 nm nie była jednak zbyt trwała podczas ekspozycji stali w roztworze NaCl. Wraz ze wzrostem czasu polaryzacji anodowej do 5 minut zaobserwowano pojawienie się w widmach chromu, składowej Cr(0), obecnej z założenia, w podłożu stopu, co sugeruje spadek grubości warstw pasywnych oraz wzrost zawartości Cr_xO_y , który tworzył cienki, ale i bardziej szczelny, niż $Cr(OH)_3$, film na powierzchni stali. Dominujący udział tlenków chromu(III) w warstwie pasywnej, wraz z malejącym udziałem porowatych wodorotlenków chromu wydawał się być główną przyczyną wzrostu odporności na korozję stali 316L poddanej obróbce anodowej w użytej cieczy DES.

Spis rysunków

Rys. 1. Schemat konwertera tlenowego Bessemera [11].....	8
Rys. 2. Wykres fazowy żelazo-cementyt [12].....	9
Rys. 3. Sieć krystaliczna faz żelaza α , γ i δ [23].....	11
Rys. 4. Struktura krystaliczna cementytu [29].....	12
Rys. 5. Rodzaje wydzieleni cementytu: a) struktura płytkowa, b) struktura sferoidalna [34].....	13
Rys. 6. Rury ze stali nierdzewnej wykorzystywane w opryskiwaczu rolniczym.....	15
Rys. 7. Wpływ zawartości chromu na grubość utlenionej warstwy stali [55].....	16
Rys. 8. Wykres fazowy układu żelazo-chrom-nikiel [56].....	17
Rys. 9. Mechanizm pasywacji stali nierdzewnych [48, 50].....	19
Rys. 10. Uproszczony schemat polerowania mechanicznego.....	22
Rys. 11. Mikrostruktura stali nierdzewnej 304 po szlifowaniu mechanicznym [85]. Schemat zmian w strukturze stali austenitycznej po polerowaniu mechanicznym i elektrochemicznym. Rysunek własny na podstawie badań autorstwa Johna Wulffa.....	23
Rys. 12. Uproszczony schematu układu do polerowania elektrochemicznego (pominięto grzałkę i mieszadło).....	25
Rys. 13. Proces polerowania elektrochemicznego powierzchni stali nierdzewnej [94, 100]....	28
Rys. 14. 12 filarów koncepcji „zielonej chemii” [104].....	29
Rys. 15. Zdjęcie układu badawczego, wykorzystanego do prowadzenia procesu polaryzacji anodowej	35
Rys. 16. Krzywe LSV dla stali stopowej AISI 316L, zarejestrowane w mieszaninie chlorek choliny:glikol propylenowy w temperaturach od 35 do 75°C w zakresie potencjałów od E_{OC} do 6 V wzgl. Ag przy szybkości skanowania 20 mV s ⁻¹	37
Rys. 17. Fotografie makroskopowe referencyjnych próbek stali AISI 316L: a) próbka w stanie „surowym”, b) próbka po szlifowaniu mechanicznym ścierniwem o gradacji #1200...38	
Rys. 18. Fotografie makroskopowe próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 35°C, czasie $t = 10$ min i następujących gęstościach prądu: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50, f) 60 mA cm ⁻²	40
Rys. 19. Fotografie makroskopowe próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 45°C, czasie $t = 10$ min i następujących gęstościach prądu: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50, f) 60 mA cm ⁻²	41

Rys. 20. Fotografie makroskopowe próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 55°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50, f) 60 mA cm ⁻²	43
Rys. 21. Fotografie makroskopowe próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 65°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50, f) 60 mA cm ⁻²	44
Rys. 22. Fotografie makroskopowe próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 75°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50, f) 60 mA cm ⁻²	45
Rys. 23. Morfologia powierzchni próbek ze stali AISI 316L: a) stan „surowy”, b) „szlifowana”	48
Rys. 24. Morfologia powierzchni próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 35°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50, f) 60 mA cm ⁻²	49
Rys. 25. Morfologia powierzchni próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 45°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50, f) 60 mA cm ⁻²	51
Rys. 26. Morfologia powierzchni próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 55°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50, f) 60 mA cm ⁻²	52
Rys. 27. Morfologia powierzchni próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 65°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50, f) 60 mA cm ⁻²	54
Rys. 28. Morfologia powierzchni próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 75°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50, f) 60 mA cm ⁻²	56
Rys. 29. Mapy topograficzne próbek ze stali AISI 316L: a) stan „surowy”, b) „szlifowana”	58
Rys. 30. Mapy topograficzne próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 35°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50, f) 60 mA cm ⁻²	59
Rys. 31. Mapy topograficzne próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 45°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50, f) 60 mA cm ⁻²	61

- Rys. 32. Mapy topograficzne próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 55°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50, f) 60 mA cm⁻².....63
- Rys. 33. Mapy topograficzne próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 65°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50, f) 60 mA cm⁻².....65
- Rys. 34. Mapy topograficzne próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 75°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu: a) 10, b) 20, c) 30, d) 40, e) 50, f) 60 mA cm⁻².....67
- Rys. 35. Zmiana potencjału korozyjnego E_{kor} stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 35°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm⁻², wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na 0,5 mol dm⁻³ roztwór NaCl.....69
- Rys. 36. Krzywe polaryzacyjne dla stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 35°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm⁻², wyznaczone po 24 godzinach ekspozycji na 0,5 mol dm⁻³ roztwór NaCl.....70
- Rys. 37. Zmiana rezystancji polaryzacji R_p stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 35°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm⁻², wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na 0,5 mol dm⁻³ roztwór NaCl.....71
- Rys. 38. Zmiana gęstości prądu korozji i_{kor} stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 35°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm⁻², wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na 0,5 mol dm⁻³ roztwór NaCl.....72
- Rys. 39. Zmiana potencjału korozyjnego E_{kor} stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 45°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm⁻², wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na 0,5 mol dm⁻³ roztwór NaCl.....73
- Rys. 40. Krzywe polaryzacyjne dla stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 45°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm⁻², wyznaczone po 24 godzinach ekspozycji na 0,5 mol dm⁻³ roztwór NaCl.....74
- Rys. 41. Zmiana rezystancji polaryzacji R_p stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 45°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm⁻², wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na 0,5 mol dm⁻³ roztwór NaCl.....75
- Rys. 42. Zmiana gęstości prądu korozji i_{kor} stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 45°C, czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm⁻², wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na 0,5 mol dm⁻³ roztwór NaCl.....76

- Rys. 43. Zmiana potencjału korozyjnego E_{kor} stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 55°C , czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm^{-2} , wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl.....77
- Rys. 44. Krzywe polaryzacyjne dla stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 55°C , czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm^{-2} , wyznaczone po 24 godzinach ekspozycji na $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl.....78
- Rys. 45. Zmiana rezystancji polaryzacji R_p stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 55°C , czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm^{-2} , wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl.....78
- Rys. 46. Zmiana gęstości prądu korozji i_{kor} stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 55°C , czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm^{-2} , wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl.....79
- Rys. 47. Zmiana potencjału korozyjnego E_{kor} stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 65°C , czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm^{-2} , wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl.....80
- Rys. 48. Krzywe polaryzacyjne dla stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 65°C , czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm^{-2} , wyznaczone po 24 godzinach ekspozycji na $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl.....81
- Rys. 49. Zmiana rezystancji polaryzacji R_p stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 65°C , czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm^{-2} , wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl.....82
- Rys. 50. Zmiana gęstości prądu korozji i_{kor} stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 65°C , czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm^{-2} , wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl.....82
- Rys. 51. Zmiana potencjału korozyjnego E_{kor} stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 75°C , czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm^{-2} , wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl.....83
- Rys. 52. Krzywe polaryzacyjne dla stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 75°C , czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm^{-2} , wyznaczone po 24 godzinach ekspozycji na $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl.....84
- Rys. 53. Zmiana rezystancji polaryzacji R_p stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 75°C , czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm^{-2} , wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl.....85

- Rys. 54. Zmiana gęstości prądu korozji i_{kor} stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze 75°C , czasie $t = 10$ min i gęstościach prądu od 10 do 60 mA cm^{-2} , wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na $0,5\text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl.....85
- Rys. 55. Zmiana potencjału korozyjnego E_{kor} stali 316L po procesie polaryzacji anodowej, wykonane po 90 dniach ekspozycji na $0,5\text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl. Próbkę polaryzowano w następujących parametrach: $T = 65^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ min, $j = 40\text{ mA cm}^{-2}$, $T = 65^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ min, $j = 60\text{ mA cm}^{-2}$; $T = 75^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ min, $j = 50\text{ mA cm}^{-2}$86
- Rys. 56. Krzywe polaryzacyjne dla stali 316L po procesie polaryzacji anodowej, wyznaczone po 95 dniach ekspozycji na $0,5\text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl. Próbkę polaryzowano w następujących parametrach: $T = 65^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ min, $j = 40\text{ mA cm}^{-2}$, $T = 65^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ min, $j = 60\text{ mA cm}^{-2}$; $T = 75^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ min, $j = 50\text{ mA cm}^{-2}$87
- Rys. 57. Zmiana rezystancji polaryzacji R_p stali 316L po procesie polaryzacji anodowej, wykonane po 90 dniach ekspozycji na $0,5\text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl. Próbkę polaryzowano w następujących parametrach: $T = 65^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ min, $j = 40\text{ mA cm}^{-2}$, $T = 65^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ min, $j = 60\text{ mA cm}^{-2}$; $T = 75^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ min, $j = 50\text{ mA cm}^{-2}$88
- Rys. 58. Zmiana gęstości prądu korozji i_{kor} stali 316L po procesie polaryzacji anodowej, wykonane po 90 dniach ekspozycji na $0,5\text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl. Próbkę polaryzowano w następujących parametrach: $T = 65^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ min, $j = 40\text{ mA cm}^{-2}$, $T = 65^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ min, $j = 60\text{ mA cm}^{-2}$; $T = 75^{\circ}\text{C}$, $t = 10$ min, $j = 50\text{ mA cm}^{-2}$89
- Rys. 59. Widma XPS C 1s dla próbek: a) „surowej”, b) szlifowanej”, c) polaryzowanej anodowano stali 316L w temperaturze 65°C , $t = 10$ min, przy $j = 40\text{ mA cm}^{-2}$. Próbkę analizowano w stanie „jak otrzymano”.....94
- Rys. 60. Widma XPS Cr $2p_{3/2}$ dla próbek: a) „surowej”, b) szlifowanej”, c) polaryzowanej anodowano stali 316L w temperaturze 65°C , $t = 10$ min, przy $j = 40\text{ mA cm}^{-2}$. Próbkę analizowano w stanie „jak otrzymano”.....95
- Rys. 61. Widma XPS Fe $2p_{3/2}$ dla próbek: a) „surowej”, b) polaryzowanej anodowano stali 316L w temperaturze 65°C , $t = 10$ min, przy $j = 40\text{ mA cm}^{-2}$. Próbkę analizowano w stanie „jak otrzymano”.....97
- Rys. 62. Widma XPS Ni $2p_{3/2}$ dla próbek: a) „surowej”, b) polaryzowanej anodowano stali 316L w temperaturze 65°C , $t = 10$ min, przy $j = 40\text{ mA cm}^{-2}$. Próbkę analizowano w stanie „jak otrzymano”.....98
- Rys. 63. Widma XPS Mo 3d dla próbki polaryzowanej anodowano stali 316L w temperaturze 65°C , $t = 10$ min, przy $j = 40\text{ mA cm}^{-2}$. Próbkę analizowano w stanie „jak otrzymano”.....99

- Rys. 64. Analiza EDS wykonana na jednym z zanieczyszczeń widocznych na powierzchni próbek polaryzowanych anodowo w parametrach: $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $j = 40\text{ mA cm}^{-2}$, $t = 10\text{ min}$101
- Rys. 65. Porównanie powierzchni stali 316L: a) w stanie „surowym”, b) po polaryzacji anodowej w parametrach: $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $j = 40\text{ mA cm}^{-2}$, $t = 10\text{ min}$102
- Rys. 66. Fotografie makroskopowe próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $j = 40\text{ mA cm}^{-2}$ i czasie: a) $t = 30\text{ s}$, b) $t = 1\text{ min}$, c) $t = 2\text{ min}$, d) $t = 3\text{ min}$, e) $t = 5\text{ min}$, f) $t = 7,5\text{ min}$, g) $t = 10\text{ min}$, h) $t = 15\text{ min}$, i) $t = 20\text{ min}$ 106-107
- Rys. 67. Morfologia powierzchni próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $j = 40\text{ mA cm}^{-2}$ i czasie: a) $t = 30\text{ s}$, b) $t = 1\text{ min}$, c) $t = 2\text{ min}$, d) $t = 3\text{ min}$, e) $t = 5\text{ min}$, f) $t = 7,5\text{ min}$, g) $t = 10\text{ min}$, h) $t = 15\text{ min}$, i) $t = 20\text{ min}$ 109-110
- Rys. 68. Mapy topograficzne próbek ze stali AISI 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, $j = 40\text{ mA cm}^{-2}$ i czasie: a) $t = 30\text{ s}$, b) $t = 1\text{ min}$, c) $t = 2\text{ min}$, d) $t = 3\text{ min}$, e) $t = 5\text{ min}$, f) $t = 7,5\text{ min}$, g) $t = 10\text{ min}$, h) $t = 15\text{ min}$, i) $t = 20\text{ min}$112-113
- Rys. 69. Zmiana potencjału korozyjnego E_{kor} stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, gęstości prądu $j = 40\text{ mA cm}^{-2}$ i czasie $t = 30\text{ s} - 20\text{ min}$. Pomiary wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na $0,5\text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl.....114
- Rys. 70. Krzywe polaryzacyjne dla stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, gęstości prądu $j = 40\text{ mA cm}^{-2}$ i czasie $t = 30\text{ s} - 20\text{ min}$. Krzywe wyznaczone po 24 godzinach ekspozycji na $0,5\text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl.....114
- Rys. 71. Zmiana rezystancji polaryzacji R_p stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, gęstości prądu $j = 40\text{ mA cm}^{-2}$ i czasie $t = 30\text{ s} - 20\text{ min}$. Pomiary wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na $0,5\text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl.....116
- Rys. 72. Zmiana gęstości prądu korozji i_{kor} stali 316L po procesie polaryzacji anodowej w temperaturze $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, gęstości prądu $j = 40\text{ mA cm}^{-2}$ i czasie $t = 30\text{ s} - 20\text{ min}$. Pomiary wykonane w ciągu 24 godzin ekspozycji na $0,5\text{ mol dm}^{-3}$ roztwór NaCl.....117

Spis tabel

Tabela 1. Najważniejsze parametry mechaniczne stali (AISI 1020) [20].....	10
Tabela 2. Wybrane kąpiele galwaniczne wykorzystywane przy polerowaniu elektrochemicznym i ich parametry pracy [94].....	26
Tabela 3. Wybrane związki tworzące razem rozpuszczalniki eutektyczne i ich temperatury topnienia [5]	30
Tabela 4. Zawartość pierwiastków stopowych stali 316L w rozpuszczalniku eutektycznym po 10 minutowej polaryzacji anodowej w 45°C i 65°C. Analiza wykonana metodą AES-ICP	90
Tabela 5. Analiza składu powierzchniowego (% at.) wykonana przy pomocy XPS dla próbek „surowej”, „szlifowanej” i polaryzowanej anodowo stali 316L (65°C, 40 mA cm ⁻² , t = 10 min). Próbki analizowane w stanie „jak otrzymano” i po trawieniu Ar ⁺	93
Tabela 6. Dopasowania widm Cr [%], na podstawie składu procentowego widma Cr2p dla próbek „surowej”, „szlifowanej” i polaryzowanej anodowo, zarówno w stanie „jak otrzymano”, jak i po trawieniu Ar ⁺	96
Tabela 7. Zmierzone wartości połysku dla wybranych próbek stali 316L po procesie polaryzacji anodowej mierzone w GU dla kąta odbicia równym 20°	103
Tabela 8. Zawartość pierwiastków stopowych stali 316L w rozpuszczalniku eutektycznym po polaryzacji anodowej w 65°C, przy gęstości prądu 40 mA cm ⁻² i czasie od 30 sekund do 20 minut. Analiza wykonana metodą AES-ICP.....	118
Tabela 9. Analiza składu powierzchniowego (% at.) wykonana techniką XPS dla próbek stali 316L polaryzowanych anodowo w T = 65 °C, j = 40 mA cm ⁻² i czasie polaryzacji od 30 s do 20 min. Próbki analizowane w stanie „jak otrzymano” i po trawieniu Ar ⁺	120
Tabela 10. Dopasowania widm Cr [%], na podstawie składu procentowego widma Cr2p dla próbek polaryzowanych anodowo stali 316L w T = 65 °C, j = 40 mA cm ⁻² i t = 30 s – 20 min. Próbki analizowane w stanie „jak otrzymano” i po trawieniu Ar ⁺	121

Literatura

- [1]. K. He, L. Wang, X. Li. 2020. „Review of the Energy Consumption and Production Structure of China’s Steel Industry: Current Situation and Future Development”. *Metals* 10, 3, 302.
- [2]. N.R. Baddoo. 2008. „Stainless steel in construction: A review of research, applications, challenges and opportunities”. *Journal of Constructional Steel Research* 64, 11, 1199-1206.
- [3]. E.M. Mahla, N.A. Nielsen. 1946. „Passivation of Stainless Steel”. *Transactions of The Electrochemical Society* 89, 1, 167.
- [4]. C.C. Barber, M. Burnham, O. Ojameruaye, M. McKee. 2021. „A systematic review of the use of titanium versus stainless steel implants for fracture fixation”. *OTA International* 4, 3, 138.
- [5]. E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder. 2014. „Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications”. *Chemical Reviews* 114, 21, 11060-11082.
- [6]. J. Chochorowski. „Via Archaeologica Od Epoki Brązu do Czasów Nowożytnych wybrane odkrycia i znaleziska”. *Krakowski Zespół do Badań Autostrad*, Kraków, 2015.
- [7]. H. Akanuma. 2008. „The significance of the composition of excavated iron fragments taken from Stratum III at the site of Kaman-Kalehöyük, Turkey”. *Anatolian Archaeological Studies* 17, 313-320.
- [8]. J. Percy. „Metallurgy; The Art Of Extracting Metals From Their Ores, And Adapting Them To Various Purposes Of Manufacture”. *Nash Press*, Chicago, 2007.
- [9]. A.K. Huntington. 1881. „Progress in the Manufacture of Steel”. *Popular Science Monthly* 19.
- [10]. December 2022 crude steel production - <https://worldsteel.org/media-centre/press-releases/2023/december-2022-crude-steel-production-and-2022-global-totals/> [01.02.2023r]
- [11]. R. Routledge. „Discoveries & Inventions of the Nineteenth Century”. *George Routledge and Sons Ltd*, Nowy Jork, 2019.
- [12]. W.D. Forgeng, W.D. Forgeng Jr.. „Metals Handbook, Volume 8: Metallography, Structures and Phase Diagrams”. *American Society for Metals*, Novelty, 1973.
- [13]. J. Adamczyk. „Metaloznawstwo teoretyczne. Część 1-3”. *Wydawnictwo Politechniki Śląskiej*, Gliwice, 1999.
- [14]. J. Adamczyk. „Inżynieria wyrobów stalowych”. *Wydawnictwo Politechniki Śląskiej*, Gliwice, 2000.

- [15]. M. Blicharski. „Inżynieria materiałowa. Stal”. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2010.
- [16]. S. Butnicki. „Spawalność i kruchość stali”. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1975.
- [17]. L. Lu. „Iron Ore. Mineralogy, Processing and Environmental Sustainability”. Woodhead Publishing, Sawston, 2021.
- [18]. „BP Statistical Review of World Energy 2019. 68th edition”. British Petroleum. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf> [09.01.2023r]
- [19]. B. Björkman, C. Samuelsson. „Handbook of Recycling State-of-the-art for Practitioners, Analysts, and Scientists. Chapter 6 - Recycling of Steel”. Elsevier, Amsterdam, 2014.
- [20]. PN-EN ISO 683-1:2018-09 Stale do obróbki cieplnej, stale stopowe i stale automatowe - Część 1: Stale niestopowe do hartowania i odpuszczania. 2018
- [21]. R. Singh. „Applied Welding Engineering: Processes, Codes and Standards”. Butterworth-Heinemann, Kidlington, 2012.
- [22]. W.F. Hosford. „Iron and Steel”. Cambridge University Press, Cambridge, 2012.
- [23]. J. Hicks. „Welded Design - Theory and Practice”. Abington Publishing, Abington, 2000.
- [24]. G. Bruni. 1925. „Solid Solutions”. Chemical Reviews 1, 4, 345-375.
- [25]. H. Bhadeshia, R. Honeycombe. „Steels: Microstructure and Properties”. Butterworth-Heinemann, Kidlington, 2017.
- [26]. L. Dobrzański. „Metale i ich stopy. Podręcznik akademicki do nauki metaloznawstwa”. International OCSCO World Press, Gliwice, 2017.
- [27]. H. Bhadeshia. 1985. „Diffusional formation of ferrite in iron and its alloys”. Progress in Materials Science 29, 1, 321-386.
- [28]. A.D. Schino, M. Barteri, J.M. Kenny. 2003. „Effects of grain size on the properties of a low nickel austenitic stainless steel”. Journal of Materials Science 38, 4725–4733.
- [29]. M.H.F. Sluiter. „Phase Transformations in Steels”. Woodhead Publishing Limited, Sawstone, 2020.
- [30]. W. Smith, J. Hashemi. „Foundations of Materials Science and Engineering”. McGraw Hill, Nowy Jork, 2009.
- [31]. E. Avallone, T. Baumeister, A.M. Sadegh. „Marks' Standard Handbook for Mechanical Engineers”. McGraw Hill, Nowy Jork, 2006.

- [32]. W. Steven, A.G. Haynes. 1956. „The Temperature of Formation of Martensite and Bainite in Low-Alloy Steels”. *Journal of the Iron and Steel Institute* 183, 8, 349-359.
- [33]. G. Krauss. „Steels: Processing, Structure, and Performance”. ASM International, Almere, 2015.
- [34]. G.F. Vander Voort, „Analytical Characterization of Aluminum, Steel, and Superalloys. Microstructure of Ferrous Alloys”. Taylor & Francis Inc, Londyn, 2005.
- [35]. R. Kuziak, M. Pietrzyk. 2011. „Możliwości zastosowania nowoczesnych stali bainitycznych do produkcji elementów złącznych z pominięciem zabiegów obróbki cieplnej”. *Prace Instytutu Metalurgii Żelaza* 2, 1-6.
- [36]. R. Daniel, T. Paulus. „Lock Gates and Other Closures in Hydraulic Projects”. Butterworth-Heinemann, Kidlington, 2019.
- [37]. S. Jabłoński, „Stal podstawowe wiadomości dla metalowców”. Państwowe Wydawnictwa Techniczne, Warszawa, 1956.
- [38]. PN-EN 10020:2003 Definicja i klasyfikacja gatunków stali
- [39]. J1086_201210 Numbering Metals and Alloys
- [40]. R.A. Mesquita. „Tool Steels: Properties and Performance”. CRC Press, Boca Raton, 2021.
- [41]. J. Beddoes, J.G. Parr. „Introduction to Stainless Steels”. ASM International, Almere, 1999.
- [42]. R.A. Covert, A.H. Tuthill. 2000. „Stainless steels: an introduction to their metallurgy and corrosion resistance”. *Dairy, Food and Environmental Sanitation* 20, 7, 506-517.
- [43]. A.K. Dewangan, A.D. Patel, A.G. Bhadania. 2015. „Stainless steel for dairy and food industry: a review”. *Journal of Material Sciences & Engineering* 4, 5, 1-4.
- [44]. C. Jullien, T. Bénézech, B. Carpentier, V. Lebre, C. Faille. 2003. „Identification of surface characteristics relevant to the hygienic status of stainless steel for the food industry”. *Journal of Food Engineering* 56, 1, 77-87.
- [45]. V. Geanta, I. Voiculescu, R. Ștefănoiu, E.R. Rusu. 2013. „Stainless Steels with Biocompatible Properties for Medical Devices”. *Key Engineering Materials* 583, 9-15.
- [46]. H. Lou, H. Su, C. Dong, K. Xiao, X. Li. 2015. „Electrochemical and passivation behavior investigation of ferritic stainless steel in alkaline environment”. *Construction and Building Materials* 96, 502-507.
- [47]. R.L. Klueh, K. Ehrlich, F. Abe. 1992. „Ferritic/martensitic steels: promises and problems”. *Journal of Nuclear Materials* 191–194, A, 116-124.

- [48]. R.H. Jung, H. Tsuchiya, S. Fujimoto 2012. „XPS characterization of passive films formed on Type 304 stainless steel in humid atmosphere”. *Corrosion Science* 58, 62-68.
- [49]. E. Rahimi, A. Kosari, S. Hosseinpour, A. Davoodi, H. Zandbergen, J.M.C. Mol. 2019. „Characterization of the passive layer on ferrite and austenite phases of super duplex stainless steel”. *Applied Surface Science* 496, 143634.
- [50]. M. Oyaidzu, K. Isobe, T. Hayashi. 2016. „Comparison of passivation behavior of SS316L with that of SS304 in tritiated water solution”. *Nuclear Materials and Energy* 9, 508-511.
- [51]. L. Wang, A. Seyeux, P. Marcus. 2019. „Thermal stability of the passive film formed on 316L stainless steel surface studied by ToF-SIMS”. *Corrosion Science* 165, 108395.
- [52]. T. Terachi, T. Yamada, T. Miyamoto, K. Ariok, K. Fukuya. 2012. „Corrosion Behavior of Stainless Steels in Simulated PWR Primary Water—Effect of Chromium Content in Alloys and Dissolved Hydrogen”. *Journal of Nuclear Science and Technology* 45, 10, 975-984.
- [53]. M. Cortie. „Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Ferritic Stainless Steels”. Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [54]. PN-EN 10088-3:2015-01 Stale odporne na korozję -- Część 3: Warunki techniczne dostawy półwyrobów, prętów, walcówki, drutu, kształtowników i wyrobów o powierzchni jasnej ze stali nierdzewnych ogólnego przeznaczenia
- [55]. Nickel Development Institute. „Design Guidelines For The Selection And Use Of Stainless Steel”. Committee of Stainless Steel Producers, Filadelfia, 1993.
- [56]. Y. Yen, J. Su, D. Huang. 2008. „Phase equilibria of the Fe–Cr–Ni ternary systems and interfacial reactions in Fe–Cr alloys with Ni substrate”. *Journal of Alloys and Compounds* 457, 1–2, 270-278.
- [57]. G. Coates, P. Cutler. 2009. „Nickel-containing stainless steels: this article is the Introduction to The Nickel Advantage, a-50-page publication replete with useful information about the physical and mechanical properties, weldability, and corrosion resistance of nickel-containing stainless steels”. *Advanced Materials & Processes* 167, 4, 1-29.
- [58]. U. Huebner. „Nickel alloys and high-alloy special stainless steels - materials summary and metallurgical principles”. CRC Press, Boca Raton, 1993.
- [59]. A. Szewczyk-Nykiel. 2015. „The influence of molybdenum on corrosion resistance of sintered austenitic stainless steels”. *Technical Transactions* 112, 4, 131-142.

- [60]. M.V. Pridantsev, F.L. Levin. 1966. „Effect of manganese on the structure and properties of nonmagnetic stainless steels”. *Metal Science and Heat Treatment* 7, 786–789.
- [61]. R. Klueh, P.J. Maziasz. „Reduced Activation Materials for Fusion Reactors. Reduced-activation austenitic stainless steels: The Fe–Mn–Cr–C system”. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1990.
- [62]. W.T. Tsai, Y.N. Wen, J.T. Lee, H.Y. Liou, W.F. Wang. 1988. „Effect of silicon addition on the microstructure and corrosion behavior of sintered stainless steel”. *Surface and Coatings Technology* 34, 3, 209-217.
- [63]. J.W. Simmons. 1996. „Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels”. *Materials Science and Engineering: A* 207, 2, 159-169.
- [64]. A. Awan, R.A. Pasha, M.S. Butt, R.A. Malik, I.M. Alarifi, M. Alzaid, M. Latif, A. Naseer, M. Saleem, H. Alrobei. 2020. „Corrosion and wear behavior of TiN PVD coated 304 stainless-steel”. *Journal of Mechanical Science and Technology* 34, 3227–3232.
- [65]. A.I. Fernández-Abia, J. Barreiro, J. Fernández-Larrinoa, L.N. López de Lacalle, A. Fernández-Valdivielso, O.M. Pereira. 2013. „Behaviour of PVD Coatings in the Turning of Austenitic Stainless Steels”. *Procedia Engineering* 63, 133-141.
- [66]. S.J. Harris, G.G. Krauss, S.J. Simko, R.J. Baird, S.A. Gebremariam, G. Doll. 2002. „Abrasion and chemical–mechanical polishing between steel and a sputtered boron carbide coating”. *Wear* 252, 1–2, 161-169.
- [67]. M. Niedzielska, T. Chmielewski. 2017. „Warunki natryskiwania HVOF powłoki Cr₃C₂-NiCr na stal 316L”. *Przegląd Spawalnictwa* 89, 3, 46-50.
- [68]. A. Mazur-Nowacka Anna, M. Marczewski, W. Tylus, B. Szczygieł, J. Chęćmanowski. 2022. „Effect of electrochemical treatment in eutectic solvent and deposition of SiO₂ sol-gel coating on corrosion resistance of 316L steel in Ringer’s solution”. *Ochrona przed Korozją* 5, 152-156.
- [69]. T. Ohtsuka. 2012. „Corrosion Protection of Steels by Conducting Polymer Coating”. *Understanding of Corrosion Phenomena: Process, Mechanism, and Method* 2012, 915090.
- [70]. R. Bryaskova, N. Philipova, N. Georgiev, D. Ganchev, I. Lalov, C. Detrembleur. 2023. „Bio-inspired antibacterial polymer coatings with included silver nanoparticles and porphyrin-based photosensitizer”. *Journal of Polymer Research* 30, 199.
- [71]. S. Zanna, C. Saulou, M. Mercier-Bonin, B. Despax, P. Raynaud, A. Seyeux, P. Marcus. 2010. „Ageing of plasma-mediated coatings with embedded silver

- nanoparticles on stainless steel: An XPS and ToF-SIMS investigation". *Applied Surface Science* 256, 22, 6499-6505.
- [72]. X.F. Zhang, Z.G. Liu, W. Shen, S. Gurunathan. 2016. „Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches". *International Journal of Molecular Sciences* 17, 9, 1534.
- [73]. J.R. Smith, D.A. Lamprou, 2014. „Polymer coatings for biomedical applications: a review". *Transactions of the IMF* 92, 1, 9-19.
- [74]. T. Tüken, B. Yazici, M. Erbil. 2007. „Graphite intercalated polymer coatings on stainless steel". *Surface and Coatings Technology* 202, 3, 425-432.
- [75]. A.A. Hermas, Z.X. Wu, M. Nakayama, K. Ogura. 2006. „Passivation of Stainless Steel by Coating with Poly(o-phenylenediamine) Conductive Polymer". *Journal of The Electrochemical Society* 153, 6, B199.
- [76]. P. Herrasti, P. Ocón, A. Ibáñez, E. Fatás. 2003. „Electroactive polymer films for stainless steel corrosion protection". *Journal of Applied Electrochemistry* 33, 533–540.
- [77]. W. Akram, A.F. Rafique, N. Maqsood, A. Khan, S. Badshah, R.U. Khan. 2020. „Characterization of PTFE Film on 316L Stainless Steel Deposited through Spin Coating and Its Anticorrosion Performance in Multi Acidic Mediums". *Materials* 13, 2, 388.
- [78]. N. Maqsood, A. Khan, M.K. Alamgir, S.A. Shah. 2017. „PTFE thin film coating on 316L Stainless Steel for corrosion protection in Acidic Environment". *Journal of Engineering and Applied Science* 36, 1, 183-190.
- [79]. A. Wittmann, O. Hentschel, A. Sommereyns, M. Schmidt. 2022. „Generation of Polyamide 12 Coatings on Stainless Steel Substrates by Directed Energy Deposition with a Thulium-Doped Fiber Laser (DED-LB/P)". *Polymers* 14, 18, 3729.
- [80]. I.A. Polonsky, T.P. Chang, L.M. Keer, W.D. Sproul. 1998. „A study of rolling-contact fatigue of bearing steel coated with physical vapor deposition TiN films: Coating response to cyclic contact stress and physical mechanisms underlying coating effect on the fatigue life". *Wear* 215, 1–2, 191-204.
- [81]. M. Atik, M.A. Aegerter. 1992. „Corrosion resistant sol-gel ZrO₂ coatings on stainless steel". *Journal of Non-Crystalline Solids* 147–148, 813-819.
- [82]. A. Chabanon, A. Michau, M.L. Schlegel, D.C. Gündüz, B. Puga, F. Miserque, F. Schuster, H. Maskrot, C. Pareige, E. Cadel, G. Beainy, V. Cloute-Cazalaa, S. Narasimalu, B. Yao, Z. Dong, F. Balbaud-Célérier. 2022. „Surface Modification of

- 304L Stainless Steel and Interface Engineering by HiPIMS Pre-Treatment". *Coatings* 12, 6, 727.
- [83]. K. Rokosz, G. Solecki, G. Mori, R. Fluch, M. Kapp, J. Lahtinen. 2020. „Effect of Polishing on Electrochemical Behavior and Passive Layer Composition of Different Stainless Steels". *Materials* 13, 15, 3402.
- [84]. J. E. Frantsen, T. Mathiesen. 2009. „Specifying Stainless Steel Surfaces for the Brewery, Dairy and Pharmaceutical Sectors". *NACE Corrosion* 2009, 09573.
- [85]. N. Zhou, R.L. Peng, R. Pettersson. 2017. „Surface characterization of austenitic stainless steel 304L after different grinding operations". *International Journal of Mechanical and Materials Engineering* 12, 6.
- [86]. A. Carolina de Oliveira, M.C. Lopes de Oliveira, C.T. Ríos, R.A. Antunes. 2016. „The effect of mechanical polishing and finishing on the corrosion resistance of AISI 304 stainless steel". *The International Journal of Corrosion Processes and Corrosion Control* 51, 6, 416-428.
- [87]. F. Goossens, M. Cherif, O. Cahuc. 2015. „Characterisation of Polishing 316L Stainless Steel with Structured Abrasive Belts". *Design and Modeling of Mechanical Systems – II, Proceedings of the Sixth Conference on Design and Modeling of Mechanical Systems*, 339-348.
- [88]. P.E. Klages, Z. Bai, M. Lobban, M.K. Rotermund, H.H. Rotermund. 2012. „Enhancing resistance to pitting corrosion in mechanically polished stainless steel 316 LVM by water treatment". *Electrochemistry Communications* 15, 1, 54-58.
- [89]. K. Jaffré, B. Ter-Ovanesian, H. Abe, N. Mary, B. Normand, Y. Watanabe. 2021. „Effect of Mechanical Surface Treatments on the Surface State and Passive Behavior of 304L Stainless Steel". *Metals* 11, 1, 135.
- [90]. H. Keping, F. Jingli. 1998. „Study on Chemical Polishing for Stainless Steel". *Transactions of the IMF* 76, 1, 24-25.
- [91]. S.S. Inayoshi, Y. Sato, K. Saito, S. Tsukahara, Y. Hara, S. Amano, K. Ishizawa, T. Nomura, A. Shimada, M. Kanazawa. 1999. „Chemical polishing of stainless steel for ultrahigh vacuum wall material". *Vacuum* 53, 1–2, 325-328.
- [92]. P. Tyagi, T. Goulet, C. Riso, F. Garcia-Moreno. 2018. „Reducing surface roughness by chemical polishing of additively manufactured 3D printed 316 stainless steel components". *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 100, 2895–2900.

- [93]. Tyagi, T. Goulet, C. Riso, R. Stephenson, N. Chuenprateep, J. Schlitzer, C. Benton, F. Garcia-Moreno. 2019. „Reducing the roughness of internal surface of an additive manufacturing produced 316 steel component by chempolishing and electropolishing”. *Additive Manufacturing* 25, 32-38.
- [94]. E. Łyczkowska-Widłak, P. Lochyński, G. Nawrat. 2020. „Electrochemical Polishing of Austenitic Stainless Steels”. *Materials* 13, 2557.
- [95]. K. Rokosz, M. Kułakowski. 2018. „Polerowanie elektrochemiczne wybranych stali”. *Autobusy* 220, 6, 682-685.
- [96]. O. Lebedeva, D. Kultin, A. Zakharov, L. Kustov. 2021. „Advantages of Electrochemical Polishing of Metals and Alloys in Ionic Liquids”. *Metals* 11, 6, 959.
- [97]. E. Łyczkowska-Widłak, P. Lochyński, E. Chlebus. 2013. „Electropolishing of a stainless steel”. *Przemysł chemiczny* 92, 7, 1364-1366.
- [98]. P. Lochyński, M. Kowalski, B. Szczygieł, K. Kuczewski. 2016. „Improvement of the stainless steel electropolishing process by organic additives”. *Polish Journal of Chemical Technology* 18, 4, 76-81.
- [99]. H. Zhao, J. Van Humbeeck, J. Sohier, I. De Scheerder. 2002. „Electrochemical polishing of 316L stainless steel slotted tube coronary stents”. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 13, 10, 911-916.
- [100]. Electro polishing - Electrolytic polishing effective for high hygiene control and your product composition stability https://nissho-astec.com/business_top/manufacturing-process/electro_polishing/ [09.02.2023r.]
- [101]. A.E.K. Mohammad, D. Wang. 2016. „Electrochemical mechanical polishing technology: recent developments and future research and industrial needs”. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 86, 1909–1924.
- [102]. J. Winiarski, M. Marczewski, M. Urbaniak. 2021. „On the anodic polarization of 316 steel in a choline chloride : ethylene glycol deep eutectic solvent and its impact on the surface topography and corrosion resistance”. *Ochrona przed korozją* 1, 3-7.
- [103]. M. Marczewski, S. Frąckowiak, J. Winiarski. 2022. „Initial comparative studies of the anodic polarization of 304 austenitic steel in eutectic solvents containing propylene or ethylene glycol”. *Ochrona przed korozją* 4, 103-6.
- [104]. P.T. Anastas, J.C. Warner. „Green Chemistry: Theory and Practice”. Oxford University Press, Oksford, 2000.
- [105]. T. Lawson. 2006. „The nature of heterodox economics”. *Cambridge Journal of Economics* 30, 4, 483-505.

- [106]. H.A. Petersen, T.H.T. Myren, S.J. O'Sullivan, O. R. Luca. 2021. „Electrochemical methods for materials recycling”. *Materials Advances* 2, 4, 1113-1138.
- [107]. H.J. Konietzki. 2007. „Process for regenerating electrolytes in electrochemical polishing applications”. Patent US20080041731A1.
- [108]. B.B. Hansen, S. Spittle, B. Chen, D. Poe, Y. Zhang, J.M. Klein, A. Horton, L. Adhikari, T. Zelovich, B.W. Doherty, B. Gurkan, E.J. Maginn, A. Ragauskas, M. Dadmun, T.A. Zawodzinski, G.A. Baker, M.E. Tuckerman, R.F. Savinell, J.R. Sangoro. 2021. „Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications”. *Chemical Reviews* 121, 3, 1232–1285.
- [109]. T.E. Achkar, H. Greige-Gerges, S. Fourmentin. 2021. „Basics and properties of deep eutectic solvents: a review”. *Environmental Chemistry Letters* 19, 4, 3397-3408.
- [110]. Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royera, F. Jérôme. 2012. „Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications”. *Chemical Society Reviews* 41, 7108-7146.
- [111]. M. Manjum, N.Serizawa, A. Ispas, A. Bund, Y. Katayama. 2020. „Electrochemical Preparation of Cobalt-Samarium Nanoparticles in an Aprotic Ionic Liquid”. *Journal of The Electrochemical Society* 167, 4, 042505.
- [112]. A.P. Abbott, K.S. Ryder, U. König. 2008. „Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids”. *Transactions of the IMF* 86, 4, 196-204.
- [113]. A.P. Abbott, J. Griffith, S. Nandhra, C. O'Connor, S. Postlethwaite, K.S. Ryder, E.L. Smith. 2008. „Sustained electroless deposition of metallic silver from a choline chloride-based ionic liquid”. *Surface and Coatings Technology* 202, 10, 2033-2039.
- [114]. A.P. Abbott, J.C. Barron, K.S. Ryder. 2009. „Electrolytic deposition of Zn coatings from ionic liquids based on choline chloride”. *Transactions of the IMF* 87, 4, 201-207.
- [115]. A.M. Popescu, A. Cojocaru, C. Donath, V. Constantin. 2013. „Electrochemical Study and Electrodeposition of Copper(I) in Ionic Liquid-reline”. *Chemical Research in Chinese Universities* 29, 5, 991-997.
- [116]. F.I. Danilov, V. Protsenko, A. Kityk, D.A. Shaiderov, E.A. Vasil'eva, P.K. Uppalapati, C.J. Kennady. 2017. „Electrodeposition of Nanocrystalline Nickel Coatings from a Deep Eutectic Solvent with Water Addition”. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 53, 6, 1131-1138.
- [117]. A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed. 2004. „Ionic Liquid Analogues Formed from Hydrated Metal Salts”. *Chemistry: A European Journal* 10, 15, 3769-3774.

- [118]. H.M.A. Abood, A.P. Abbott, A.D. Ballantyne, K.S. Ryder. 2011. „Do all ionic liquids need organic cations? Characterisation of $[\text{AlCl}_2 \cdot n\text{Amide}]^+ \text{AlCl}_4^-$ and comparison with imidazolium based systems”. *Chemical Communications* 47, 12, 3523-3525.
- [119]. A.P. Abbott, G. Frisch, J. Hartley, W.O. Karim, K.S. Ryder. 2015. „Anodic dissolution of metals in ionic liquids”. *Progress in Natural Science: Materials International* 25, 6, 595-602.
- [120]. A.P. Abbott, G. Capper, K.J. McKenzie, K.S. Ryder. 2006. „Voltammetric and impedance studies of the electropolishing of type 316 stainless steel in a choline chloride based ionic liquid”. *Electrochimica Acta* 51, 21, 4420-4425.
- [121]. A.A. Kityk, F.I. Danilov, V.S. Protsenko, V. Pavlik, M. Boča, Y. Halahovets. 2020. „Electropolishing of two kinds of bronze in a deep eutectic solvent (Ethaline)”. *Surface and Coatings Technology* 397, 6, 126060.
- [122]. A.A. Kityk, V.S. Protsenko, F.I. Danilov, O.V. Kun, S.A. Korniy. 2019. „Electropolishing of aluminium in a deep eutectic solvent”. *Surface and Coatings Technology* 375, 143-149.
- [123]. T.M. Abdel-Fattah, J.D. Loftis. 2022. „Comparison of Electrochemical Polishing Treatments between Phosphoric Acid and a Deep Eutectic Solvent for High-Purity Copper”. *Sustainable Chemistry* 3, 2, 238-247.
- [124]. A.A. Kityk, V. Protsenko, F.I. Danilov, V. Pavlik, M. Hnatko. 2020. „The effect of electropolishing in a deep eutectic solvent (ethaline) on the surface properties and corrosion resistance of aluminium–magnesium alloy”. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii* 131, 4, 66-71.
- [125]. U.B. Patil, S.S. Shendage, J.M. Nagarkar. 2013. „One-Pot Synthesis of Nitriles from Aldehydes Catalyzed by Deep Eutectic Solvent”. *Synthesis* 45, 23, 3295-3299.
- [126]. Z. Maugeri, W. Leitner, P. Domínguez de María. 2013. „Chymotrypsin-Catalyzed Peptide Synthesis in Deep Eutectic Solvents”. *European Journal of Organic Chemistry* 2013, 20, 4223-4228
- [127]. J.D. Mota-Morales, M.C. Gutiérrez, I.C. Sanchez, G. Luna-Bárcenas, F. del Monte. 2011. „Frontal polymerizations carried out in deep-eutectic mixtures providing both the monomers and the polymerization medium”. *Chemical Communications* 47, 18, 5328-5330.

- [128]. K. Bordjih, J.Y. Jouzeau, D. Mainard, E. Payan, J.P. Delagoutte, P. Netter. 1996. „Evaluation of the effect of three surface treatments on the biocompatibility of 316L stainless steel using human differentiated cells”. *Biomaterials* 17, 5, 491-500.
- [129]. PN-EN 10088-1:2014-12 Stale odporne na korozję, Część 1: Wykaz stali odpornych na korozję
- [130]. G. Yang, B. Wang, K. Tawfiq, H. Wei, S. Zhou, G. Chen. 2017. „Electropolishing of surfaces: theory and applications”. *Surface Engineering* 33, 2, 149-166.
- [131]. N.M. Pereira, P.M.V. Fernandes, C.M. Pereira, A.F Silva. 2012. „Electrodeposition of Zinc from Choline Chloride-Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent: Effect of the Tartrate Ion”. *Journal of The Electrochemical Society* 159, 9, D501.
- [132]. J.C. Pereira, L.P.M. dos Santos, A.A.C. Alcanfor, H.B. de Sant'Ana, F.X. Feitosa, O.S. Campos, A.N. Correia, P.N.S. Casciano, P. de Lima-Neto. 2021. „Effects of electrodeposition parameters on corrosion resistance of ZnSn coatings on carbon steel obtained from eutectic mixture based on choline chloride and ethylene glycol”. *Journal of Alloys and Compounds* 886, 161159.
- [133]. G. Saravanan, S. Mohan. 2011. „Electrodeposition of Fe-Ni-Cr alloy from Deep Eutectic System containing Choline chloride and Ethylene Glycol”. *International Journal of Electrochemical Science* 6, 1468 – 1478.
- [134]. H.K. Ismail. 2020. „Electrodeposition of a mirror zinc coating from a choline chloride-ethylene glycol-based deep eutectic solvent modified with methyl nicotinate”. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 876, 114737.
- [135]. H.F. Alesary, H.K. Ismail, N.M. Shiltagh, R.A. Alattar, L.M. Ahmed, M.J. Watkins, K.S. Ryder. 2020. „Effects of additives on the electrodeposition of Zn-Sn alloys from choline chloride/ethylene glycol-based deep eutectic solvent”. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 874, 114517.
- [136]. A.P. Abbott, G. Capper, K.J. McKenzie, K.S. Ryder. 2007. „Electrodeposition of zinc-tin alloys from deep eutectic solvents based on choline chloride”. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 599, 2, 288-294.
- [137]. W.O. Karim, J.A. Juma, K.M. Omer, Y. Salih, K.H.H. Aziz, S.B. Aziz. 2020. „Electropolishing and Mirror-like Preparation of Titanium in Choline Chloride-Ethylene Glycol Mixture Liquid”. *Electrochemistry* 88, 5, 447-450.
- [138]. W.O. Karim, A.P. Abbott, S. Chiangir, K.S. Ryder. 2018. „Electropolishing of nickel and cobalt in deep eutectic solvents”. *Transactions of The Electrochemical Society* 96, 4, 200-205.

- [139]. A.P. Abbott, G. Capper, K.J. McKenzie, A. Glidle, K.S. Ryder. 2006. „Electropolishing of stainless steels in a choline chloride based ionic liquid: an electrochemical study with surface characterisation using SEM and atomic force microscopy”. *Physical Chemistry Chemical Physics* 36, 8, 4214-4221.
- [140]. J.S. LaKind, E.A. McKenna, R.P. Hubner, R.G. Tardiff. 1999. „A review of the comparative mammalian toxicity of ethylene glycol and propylene glycol”. *Critical Reviews in Toxicology* 29, 4, 331-365.
- [141]. M.L. Miranda-Medina, P. Somkuti, B. Steiger. 2013. „Detection and classification of orange peel on polished steel surfaces by interferometric microscopy”. *Journal of Physics: Conference Series* 450, 012009.
- [142]. M.L. Miranda-Medina, P. Somkuti, D. Bianchi, U. Cihak-Bayr, D. Bader, M. Jech, A. Vernes. 2015. „Characterisation of orange peel on highly polished steel surfaces”. *Surface Engineering* 31, 7, 519-525.
- [143]. F. Klocke, O. Dambon, B. Behrens. 2011. „Analysis of defect mechanisms in polishing of tool steels”. *Production Engineering* 5, 5, 475-483.
- [144]. S. Adamczak. „Pomiary geometryczne powierzchni”. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2008.
- [145]. ASTM A480/A480M-22 Standard Specification for General Requirements for Flat-Rolled Stainless and Heat-Resisting Steel Plate, Sheet, and Strip
- [146]. EN 10088-2 Stale odporne na korozję, Część 2: Warunki techniczne dostawy blach i taśm ze stali nierdzewnych ogólnego przeznaczenia.
- [147]. EN 10088 / 10028-7 Wyroby płaskie ze stali na urządzenia ciśnieniowe -- Część 7: Stale odporne na korozję
- [148]. D.J. Arrowsmith, A.W. Clifford. 1980. „The Influence of Copper on the Electropolishing of Stainless Steel”. *Transactions of the IMF* 58, 1, 63-66.
- [149]. M.C. Biesinger, B.P. Payne, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart. 2009. „X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems”. *Surface and Interface Analysis* 41, 4, 324-332.
- [150]. A.P. Grosvenor, M.C. Biesinger, R.S.C. Smart, N.S. McIntyre. 2006. „New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides”. *Surface Science* 600, 1771–1779.
- [151]. M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart. 2011. „Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition

metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni". *Applied Surface Science* 257, 7, 2717-2730.

[152]. <http://www.xpsfitting.com/search/label/Nickel> [31.01.2023r.]