

# HIGH-EFFICIENT ANODIC TREATMENT OF STAINLESS STEEL AISI 304 FOR MEDICAL PURPOSE IN DEEP EUTECTIC SOLVENT ETHALINE

Kityk A.A., Bannik N.G., Kyn O.V.

*Ukrainian State University of Chemical Technology,*

*Dnipro, Gagarin ave., 8, 49005*

It is shown that deep eutectic solvent Ethaline can be used for the process of anodic treatment of authentic stainless steel AISI 304. Anodic treatment conditions were selected under which an improvement in surface properties of steel samples is achieved. Steel samples of AISI 304 after electropolishing in Ethaline are characterized by insignificant weight loss and a significant increase in microhardness and surface hydrophobicity.

**Keywords:** electropolishing; eutectic mixture; roughness coefficient; wettability; microhardness.

# ВИСОКОЕФЕКТИВНА АНОДНА ОБРОБКА НЕРЖАВІЮЧОЇ СТАЛІ AISI 304 МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ В НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ЕВТЕКТИЧНОМУ РОЗЧИННИКУ ETHALINE

Кітик А.А., Банник Н.Г., Кун О.В.

*ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»,*

*Дніпро, просп. Гагаріна, 8, 49005*

В даний час AISI 304 є одним з найпопулярніших типів сталі. За своєю сумісністю та властивостями вона є аналогом вітчизняної марки 08X18H10. Особливістю даного матеріалу є знижена концентрація вуглецю, натомість в складі AISI 304 хрому до 10 мас.%, а нікелю – 8÷10 мас.%. Такий компонентний склад і особливості обробки забезпечують високу міцність і хороші технологічні характеристики нержавіючої аустенітної сталі AISI 304 [1,2].

Гігієнічність та екологічність при високих показниках еластичності та міцності дозволяють використовувати AISI 304 в процесі виробництва обладнання і різних виробів хімічної, харчової промисловості та для медицини [2]. До медичних виробів з AISI 304 висуваються достатньо високі вимоги якості та безпеки, саме тому необхідною є ретельна попередня підготовка аустенітної сталі AISI 304. Технологічний процес підготовки поверхні AISI 304 для медичних виробів має бути не лише високоефективним з точки зору максимального покращення фізико-механічних та антикорозійних показників матеріалу, але й відповідати високим вимогам екологічної безпеки та безпеки для здоров'я людей.

Електрохімічне полірування зарекомендувало себе як один з найкращих та найефективніших типів попередньої підготовки поверхні металів і спалів, нержавіючі сталі типу AISI 304 не є винятком. Проте «класична» технологія електрополірування сталевих виробів з AISI 304 і AISI 316 передбачає використання висококонцентрованих водних розчинів сульфатної, хлоридної, флуоридної кислот, іноді з додаванням гліколів та хромового ангідриду [3-7]. Звісно, що така агресивна і токсична композиція реагентів не може бути використана для електрохімічного полірування матеріалів медичного призначення. Саме тому представлена робота спрямована на вирішення важливого питання пошуку екологічнобезпечного та високоефективного середовища для електрополірування біомедичних сталей, зокрема AISI 304.

У якості перспективної альтернативи «класичним» електролітам запропоновано використання низькотемпературної евтектичної суміші Ethaline (суміш холін хлориду з етиленгліколем у молярному співвідношенні 1 до 2 відповідно), що вирізняється цілою низкою привабливих властивостей. Розчинник Ethaline не тільки є представником «зелених» систем, а й характеризується хімічної, термічної стабільністю, легкістю синтезу, доступністю компонентів і до того ж унікальним співвідношенням високої в'язкості і порівняно високої, як для іонних рідин, електропровідності [8-10].

Саме остання комбінація властивостей може стати запорукою ефективності процесу електрополірування в Ethaline.

### 1. Методика експерименту

Низькотемпературну евтектичну суміш Ethaline готували шляхом змішування холін хлориду з етиленгліколем у молярному співвідношенні компонентів 1 до 2 відповідно, суміш витримували за температури 70°C протягом години до повної гомогенізації, після чого охолоджували і використовували для експериментів; зберігали Ethaline у герметичному посуді в ексікаторі з метою позбавити евтектичну суміш тривалого контакту з повітрям.

Для отримання вольтамперограм та анодної обробки використовували зразки нержавіючої сталі марки AISI 304 ( $S=4\text{cm}^2$ ), елементний склад якої наведено у таблиці. Попередня підготовка зразків передбачала протравлення у розчині HCl (1:1) та знежирювання магnezієвою сумішшю.

**Таблиця.** Елементний склад нержавіючої сталі AISI 304

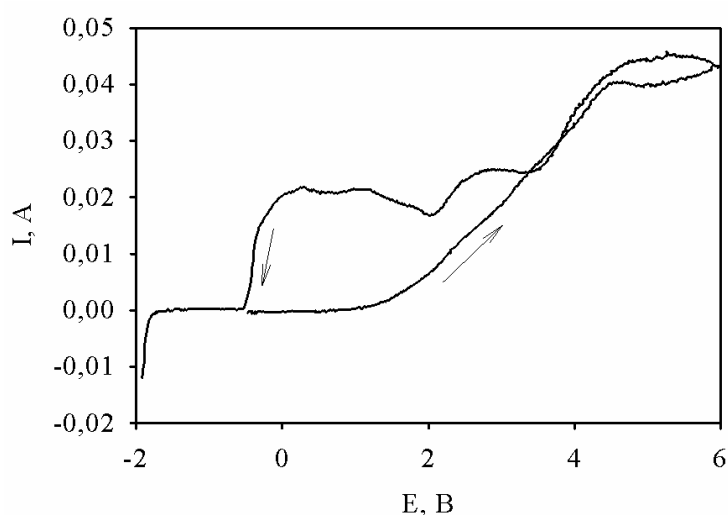
Компонент	C	Cr	Fe	Mn	Ni	P	S	Cu
Мас. %	Max 0,08	18÷20	66,345÷74	Max 2	8÷10,5	Max 0,045	Max 0,03	Max 1

Циклічні вольтамперограми (ЦВА) отримували у термостатованій триелектродній скляній комірці з використанням потенціостату Gamry Potentiostat/Galvanostat Reference 3000 виробництва США. Сталевий електрод AISI 304 використовували як робочий, у якості допоміжного електроду використовували графітовий електрод з високорозвиненою поверхнею, електродом порівняння була срібна проволока, яку зазвичай використовують, як квазі електрод порівняння 2-го роду, у неводних розчинниках типу Ethaline. Швидкість сканування потенціалу дорівнювала 2 мВ/с, що у першому наближенні відповідає стаціонарним умовам. Анодну обробку сталевих зразків проводили у потенціостатичному режимі з використанням тієї самої електрохімічної комірки та потенціостату.

Контроль якості процесу анодної обробки проводили з використанням мікротвердоміру ПМТ-3 та оптичного мікроскопу SuperEyes з відповідним програмним забезпеченням.

## 2. Результати та обговорення

Циклічна вольтамперограма зразка нержавіючої сталі AISI 304 у розчиннику Ethaline наведена на рис. 1. Умови за яких отримано ЦВА ( $v=2$  мВ/с) у першому наближенні відповідають стаціонарним умовам реалізації процесу електрохімічної обробки. Розгортку потенціалу проводили від стаціонарного значення (-0,5 В) в анодну ділянку до потенціалу 6 В, а потім у катодну до потенціалу -2 В.



**Рис. 1.** Циклічна вольтамперограма AISI 304 у розчиннику Ethaline ( $s=4$  см<sup>2</sup>,  $t=20^{\circ}\text{C}$ ,  $v=2$  мВ/с)

Як видно з рис. 1, активне розчинення зразка AISI 304 починається при потенціалах позитивніших за 0,75 В, про що свідчить стрімке збільшення анодного струму. Проте, при потенціалі близькому до 4 В спостерігається дещо невиразний максимум струму після чого струм залишається практично незмінним до  $E = 6$  В. Звертає увагу неспівпадіння струмів прямого та зворотного ходу ЦВА на анодній ділянці. Пояснити це можна спираючись на досвід попередніх робіт з електрополірування хромвмісних сталей. Відомо, що у процесі активного розчинення зразків нержавіючої сталі домінує розчинення саме заліза. Таким чином, поверхня зразка збагачується нікелем і

хромом, що присутні у сплаві. Сконцентровані на поверхні зразків сплаву нікель та хром можуть утворювати захисні оксидні плівки, які здатні покращувати зовнішній вигляд та антикорозійні властивості сплаву.

На катодній ділянці ЦВА при потенціалах електронегативніших за  $-0,5$  В спостерігається струм відновлення іонів  $Fe^{2+}$ , що накопичились у електроліті після розчинення AISI 304.

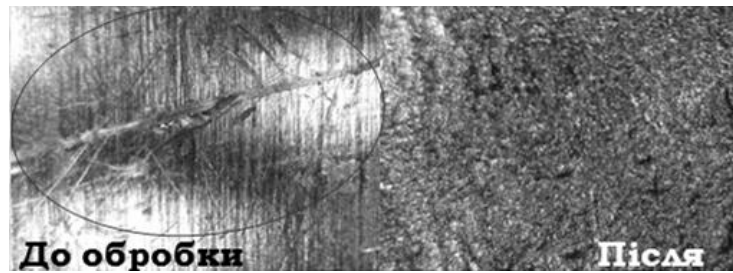
Використовуючи дані ЦВА для процесу електрополірування зразків AISI 304 було обрано потенціали  $1, 1,5, 2, 4$  та  $6$  В. Процес анодної обробки проводили у потенціостатичному режимі при температурі  $20^{\circ}C$  протягом  $20$  хвилин. Фотографії зразків після анодної обробки наведено на рис. 2. Відмітимо, що втрата маси зразків після такої обробки не перевищувала  $1,5$  % за найбільшого потенціалу.



**Рис. 2.** Зразки AISI 304, що пройшли електрохімічне полірування у потенціостатичному режимі за різних значень потенціалу з використанням розчинника Ethaline ( $s = 4 \text{ см}^2$ ,  $t = 20^{\circ}C$ , час обробки  $20$  хв.)

З рис. 2 добре видно, що потенціал електрополірування значною мірою впливає на зовнішній вигляд поверхні AISI 304. Зі збільшенням потенціалу полірування поверхня стає більш блискучою і набуває привабливого голубуватого кольору.

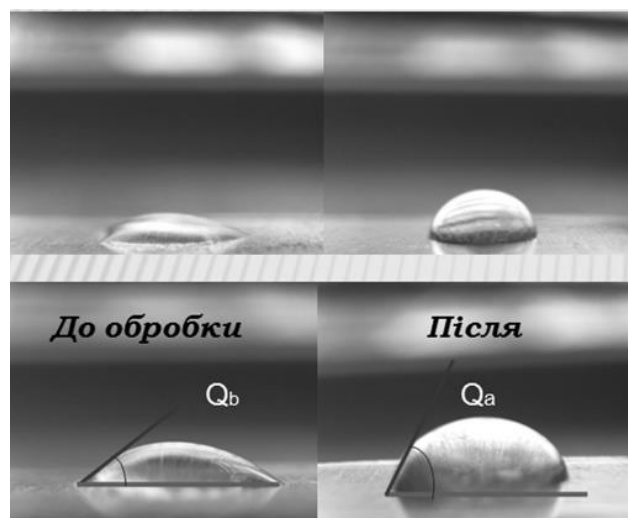
Ретельне дослідження зразків до та після електрополірування продемонструвало, що поверхня набуває не тільки привабливого зовнішнього вигляду, а й стає більш рівномірною, про що свідчить зменшення коефіцієнту шорсткості поверхні. У процесі полірування відбувається вирівнювання мікропрофелю поверхні зразків: зникають глибокі подряпини та сліди прокату сталевого листа (див. рис. 3).



**Рис. 3.** Фотографії збільшеної поверхні зразка AISI 304 до та після електрополірування у розчиннику Ethaline ( $\times 500$  збільшення, умови обробки:  $E = 4 \text{ В}$ ,  $t = 20^\circ\text{С}$ ,  $\tau = 20 \text{ хв.}$ )

Зміна структури та складу поверхні AISI 304 після процесу електрополірування викликають зміну у фізико-механічних властивостях. По-перше, для електрополірованих зразків спостерігалось підвищення мікротвердості на 20÷40 % в залежності від потенціалу обробки, що узгоджується з теорією збагачення поверхні зразків нікелем та хромом.

По-друге, після електрополірування відмічено гідрофобізацію поверхні AISI 304 (рис. 4).



**Рис. 4.** Фотографії краплини дистильованої води ( $V = 0,1 \text{ мл}$ ), нанесеної на поверхню зразка AISI 304 до та після електрополірування у розчиннику Ethaline (умови обробки:  $E = 4 \text{ В}$ ,  $t = 20^\circ\text{С}$ ,  $\tau = 20 \text{ хв.}$ )

Як видно з рис. 4, крайовий кут змочування сталевий поверхні водою збільшується після електрохімічного полірування, що свідчить про більшу гідрофобність обробленої поверхні. Отримані результати дозволяють припустити, що більш рівномірна гідрофобізована поверхня зразків AISI 304

після електрополірування буде володіти більшим опором процесу корозії аніж поверхня до обробки.

### **3. Висновки**

Екологічнобезпечний розчинник Ethaline є високоефективним середовищем для електрополірування нержавіючої сталі AISI 304. Зразки AISI 304 після анодної обробки у запропонованому розчиннику набувають привабливого зовнішнього вигляду, стають більш рівномірні та характеризуються більшою мікротвердістю та гідрофобністю у порівнянні з необробленими зразками.

### **Література**

[1] Newson T. Stainless Steel for Hygienic Applications // BSSA Conference – Stainless Solutions for a Sustainable Future. Magna Science Adventure Centre. Sheffield. April 2003, 11–13 pp.

[2] D. Peckner, I.M. Bernstein (1977). Handbook of Stainless Steels. McGraw Hill. ISBN 0-07-049147-X.

[3] L. Ponto, M. Datta, D. Landolt, Electropolishing of iron-chromium alloys in phosphoric acid - sulphuric acid electrolytes, Surface and Coatings Technology 30 (1987), 265–276 pp.

[4] V.B. Singh, U. Arvindt, Electrodisolution of AISI 304 stainless steel in concentrated acids leading to electropolishing, Indian Journal of Chemical Technology 2 (1995), 211–216 pp.

[5] L. Chi-Cheng, H. Chi-Chang, Electropolishing of 304 stainless steel: Surface roughness control using experimental design strategies and a summarized electropolishing model, Electrochimica Acta 53,8 (2008), 3356–3363 pp.

[6] L. Chi-Cheng, H. Chi-Chang, L. Tai-Chou, Electropolishing of 304 stainless steel: Interactive effects of glycerol content, bath temperature, and current density on surface roughness and morphology, Surface and Coatings Technology 204, 4 (2009). 448–454 pp.

[7] P. Lochynski, M. Kowalski, B. Szczygiel, K. Kuczewski, Improvement of the stainless steel electropolishing process by organic additives, Polish Journal of Chemical Technology 4 (2018), 76–81 pp.

[8] E.L. Smith, Deep eutectic solvents (DESs) and the metal finishing industry: where are they now?, Transactions of the IMF. The International Journal of Surface Engineering and Coatings 91, 5 (2013), 241–248 pp.

[9] E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder, Deep eutectic solvents (DESs) and their applications, Chemical reviews 114, 21 (2014), 11060–11082 pp.

[10] A. Paiva, R. Craveiro, I. Aroso, M. Martins, R.L. Reis, A.R.C. Duarte, Natural deep eutectic solvents–solvents for the 21st century, ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2, 5 (2014), 1063–1071 pp.