

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Виноградовой Светланы Станиславовны

«Научно-технологические основы повышения коррозионной стойкости изделий медико-инструментальной промышленности из хромоникелевых сталей с применением комбинированного метода обработки», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

1. Структура диссертации

Диссертационная работа Виноградовой С.С. состоит из введения, литературного обзора, четырех глав экспериментальной части, заключения по работе и списка использованных источников, включающего 329 работ отечественных и зарубежных авторов, 14 приложений. Диссертация изложена на 329 страницах, содержит 53 таблицы и 79 рисунков.

2. Актуальность темы

Поиск и разработка путей повышения коррозионной стойкости конструкционных материалов на основе железа с добавлением легирующих компонентов, таких как хром, никель, титан, молибден, в настоящее время являются актуальной проблемой медико-инструментальной промышленности, так как сфера применения этих материалов ограничена ввиду склонности их к локальной коррозии, приводящей к преждевременному выходу изделий из строя.

К изделиям медицинского назначения относятся медицинские инструменты для осуществления различных манипуляций на тканях живого организма при операционном вмешательстве. Одним из ключевых факторов обеспечения надежности и долговечности медицинской инструментальной продукции выступает ее высокая устойчивость к коррозии при дезинфекции и стерилизации.

Разнообразие факторов, влияющих на стойкость металлов и сплавов к питтинговой коррозии, которые в процессе эксплуатации медицинских инструментов могут изменяться, сохраняет вероятность возникновения этого вида коррозионных разрушений. Это обстоятельство вызывает необходимость использования коррозионного мониторинга, применение которого для медицинских инструментов сдерживается сложностью реализации и необходимостью проведения значительной предварительной работы для

определения областей питтингостойкости металлов в конкретных условиях эксплуатации.

Проблемы модификации поверхности стали приобретают особую значимость ввиду изначально неудовлетворительных характеристик поверхности с точки зрения коррозионной стойкости. Чтобы улучшить свойства металлов и сплавов, необходимо применить стратегию модификации поверхности, основанную на прямом воздействии на металл, которое обеспечит заданные параметры качества поверхности или функционализирует его поверхность в соответствии с повышенными техническими требованиями. Таким образом, актуальным направлением исследований является разработка эффективных технологических решений, предусматривающих комплексное использование методов мониторинга, прогнозирования и моделирования динамики локального растворения с целью повышения коррозионной стойкости нержавеющей стали, применяемых в медицинской промышленности.

3. Научная новизна и достоверность полученных результатов

В результате научных исследований Виноградовой С.С. получены новые научные результаты, достоверность которых не вызывает сомнений:

1. Разработаны научные основы мониторинга, прогнозирования и моделирования коррозионной стойкости хромоникелевых сталей (12X18H10T, 10X17H13M2T, 08X22H6T, 08X21H6M2T), с учетом предложенной интегральной характеристики развития метастабильного состояния – макропиттинга. На этой основе разработаны аналитическая и имитационная модели динамики локального растворения сталей в гальваностатических условиях и имитационная 3D-модель развития макропиттинга.

2. Разработан новый подход к мониторингу пассивного состояния поверхности хромоникелевых сталей, основанный на разделении по времени процессов наложения поляризации на хромоникелевые стали, приводящем к интенсификации их условий эксплуатации, с дальнейшей оценкой состояния коррозионных поражений в период отсутствия поляризации с использованием системы, состоящей из двух электродов – рабочего и электрода сравнения, произведенных из одной марки нержавеющей стали.

3. Разработан и экспериментально определен дополнительный спектрально-частотный критерий опасности возникновения питтинговой коррозии, который позволяет четко разграничить области существования макропиттинга и активного растворения на основе коэффициента k - величины

угла наклона кривой спектральной плотности относительно оси абсцисс (активно-пассивное состояние определяется в диапазоне $0,05 < k < 0,5$; локально-активное состояние – в диапазоне $k > 0,5$).

4. Установлены режимы процессов зарождения развития и пассивации макропиттинга, характеризующиеся в появлении низкочастотных флуктуаций на хронопотенциограммах, которые определили необходимость учета состояния неустойчивой пассивации макропиттинга в рамках, разработанных аналитической и имитационной моделей. В условиях нестационарной гальваностатической поляризации: время импульса и паузы 10–50 с, частота зарождения макропиттинга 0,6–9 мГц. В условиях стационарной гальваностатической поляризации доминирующая частота зарождения макропиттинга – 1–6,5 мГц.

5. Установлена продолжительность развития процесса до момента появления стабильного питтинга с учетом состояния неустойчивой пассивации макропиттинга, которая составила по аналитической модели 1659 – 6271 с, по имитационной модели 807 – 4346 с. Установлен коэффициент масштабирования 325 [с/сут], в длительных без токовых (19 суток) и ускоренных гальваностатических условиях поляризации для стали 12X18H10T в растворе 0,5 M NaCl, позволивший использовать результаты расчетов имитационной модели в качестве начальных условий для построения математической модели роста стабильного питтинга (0,24 мкм/сут) и имитационной 3D-модели развития макропиттинга.

6. На основе мониторинга, прогнозирования и моделирования коррозионной стойкости с учетом установленного коэффициента масштабирования, продолжительность развития процесса до момента появления стабильного питтинга, в рамках проведенного спектрально-частотного анализа выбраны технологические параметры электрохимической обработки исследуемых сталей ($j = 0,05\text{--}0,15 \text{ А/м}^2$, $f = 0,04\text{--}0,6 \text{ Гц}$) и определены длительность (60 мин) и мощность высокочастотного индукционного разряда пониженного давления плазменного азотирования (1,1–2,8 кВт). Разработана технология модификации медицинских инструментов, представляющая собой сочетание электрохимической и плазменной обработки, что позволило повысить износостойкость и коррозионную стойкость поверхности более чем в 2 раза при существенном увеличении микротвердости (до 7,6 ГПа) на глубину до 2 мкм.

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современных высокотехнологических методов: электрохимических (хроновольтамперометрия, хронопотенциометрия), физико-химических (микроструктурный анализ, рентгенофазовый и рентгеноструктурный

анализы, микроскопический анализ, оже-спектроскопия), описанных в научной литературе, апробированных и хорошо зарекомендованных себя при проведении исследований. Для целей модификации поверхности исследуемых материалов применялась ВЧИ-плазменная установка для получения струйного индукционного разряда пониженного давления. Полученные данные сопоставлены с известными теоретическими и экспериментальными данными других авторов.

4. Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы состоит в том, что в ней на основе результатов теоретических исследований, согласующихся с экспериментальными данными, разработаны научно-технологические основы модификации поверхностей медицинских инструментов. Научно-технологические основы, базирующиеся на результатах моделирования и прогнозирования питтинговой коррозии, позволили точно установить значение времени до начала питтинговой коррозии и прогнозировать время катастрофических разрушений из-за питтинговой коррозии с использованием установленного коэффициента масштабирования. Полученные данные послужили основанием для формулирования вывода о необходимости повышения коррозионной стойкости медицинских инструментов, изготовленных из нержавеющей стали, с целью обеспечения требуемого эксплуатационного ресурса и установленного нормативного периода гарантированной работоспособности изделий. Таким образом, результаты теоретических и экспериментальных исследований, проведенных на этапах мониторинга, прогнозирования и моделирования, с учетом введенного понятия макропиттинга обеспечили научно обоснованные условия безопасной эксплуатации медицинских инструментов в течение регламентированного временного интервала (гарантированный срок службы).

Практическая значимость работы заключается в разработке и внедрении в производство комбинированной технологии модификации поверхности медицинских инструментов, в которой газонасыщение, включая азотирование, происходит в следующих режимах: энергия потока низкоэнергетических ионов, поступающих на поверхность, обрабатываемого тела $W_i = 40\text{--}130$ эВ ($W_p = 0,6\text{--}3,5$ кВт); плотность ионного тока, поступающего на поверхность обрабатываемого тела $j_i = 1,5\text{--}2,5$ А/м²; отношение температуры электронного газа (T_e) к температуре тяжелых частиц (атомов и ионов) и возбужденных частиц (T) в ВЧИ-разряде пониженного давления - $T_e/T = 60\text{--}100$.

Впервые создан паспорт макропиттинга, представляющий собой набор его характеристик и процедур (рейтинговые таблицы с учетом плотности, размера и глубина МП, статистическая обработка данных для установления вероятности образования МП, оценка максимальной глубины), которые могут быть использованы при выявлении и обследовании МП, а также при оценке питтинговой коррозии для определения степени ее воздействия. Разработана инженерная методика прогнозирования времени стабильного макропиттинга.

Получены значения параметров режима мониторинга пассивного состояния поверхности: пороговые смещения потенциалов, продолжительность периода длительности поляризации с целью мониторинга поверхности в условиях начала питтинговой коррозии на исследуемых сталях, разработаны и запатентованы способы диагностирования аварийного состояния резервуаров (пат. 2382352, 2549556).

Введены дополнительные критерии оценки потенциальной коррозионной опасности, позволяющие проводить коррозионный мониторинг с учетом состояния макропиттинг: кулонометрический (в активно-пассивном состоянии (АПС) $Q = 50\text{--}200$ мкКл, в локально-активном состоянии (ЛАС) $Q > 1000$ мкКл), вольтамперометрический (для АПС характерно наличие петли на вольтамперных кривых (ВАК), для ЛАС характерен обратный обход контура ВАК) и спектрально-частотный (АПС определяется в диапазоне $0,05 < k < 0,5$; ЛАС – в диапазоне значений $k > 0,5$).

Определены оптимальные условия электрохимической модификации поверхности сталей с применением частоты поляризующего тока в режиме пульсации, которая находится в области частот при пограничном растворении, что позволило выявить параметры режима электрохимической обработки, обеспечивающие повышение коррозионной стойкости исследуемых сталей.

Установлены эффективные режимы плазмохимической модификации поверхностного слоя стальных образцов, способствующие увеличению коррозионной стойкости исследуемых сталей. Показано, что процесс плазменного азотирования поверхности нержавеющей стали обеспечивает одновременное повышение износостойкости и коррозионной стойкости поверхности не менее чем вдвое при максимальной температуре обработки 450 °С.

Разработан комбинированный метод модифицирования поверхности, сочетающий электрохимическую модификацию поверхности и низкотемпературное плазменное азотирование, при котором усиливается диффузия азота и повышается в два раза коррозионная стойкость сталей.

Процессы плазмохимического азотирования в комбинации с электрохимической обработкой для повышения коррозионной стойкости

медицинских инструментов, внедренные в производство на ООО «ПТО “Медтехника”» и ООО «Хелп», дали суммарный экономический эффект в 7,89 млн руб. в год.

5. Краткий анализ содержания работы

Содержание диссертации изложено грамотно и логически правильно.

Во введении обоснована актуальность темы, изложена основная цель, поставлены задачи и представлена структура диссертации, сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость, основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор медицинских инструментов в зависимости от материалов, из которых они изготовлены и требования, предъявляемые к коррозионной стойкости изделий медицинского назначения; дан анализ закономерностей и моделей, методов исследования и мониторинга локальной коррозии и классификация методов модификации поверхностных слоев нержавеющей сталей. На основе проведенного анализа литературных данных сформулированы цель и основные задачи диссертации.

Во второй главе представлено обоснование выбора и приведено описание исследуемых сталей, методов и средств исследования процессов локальной коррозии. Для решения поставленных задач применен комплекс современных методик исследований, методов статистической обработки и моделирования результатов эксперимента. Описана высокочастотная емкостная плазменная установка, используемая в процессах модификации исследуемых сталей. Приведена методика сравнительных коррозионных испытаний модифицированных медицинских инструментов.

В третьей главе введено понятие «макропиттинг», разработан паспорт, позволяющий исследовать макропиттинги, предложен метод мониторинга пассивного состояния, позволяющий контролировать макропиттинг на поверхности, и разработан алгоритм установления его характеристик. Разработаны критерии обнаружения потенциальной коррозионной опасности методом мониторинга. Показан пример реализации мониторинга состояния поверхности для стали марки 10X17H13M2T.

В четвертой главе на основе мониторинга динамики питтинговой коррозии предложены алгоритмы выбора значений параметров режима с целью прогнозирования процессов образования макропиттинга в режимах импульсной гальваностатической поляризации с наложением частотной составляющей. Создана аналитическая модель определения времени начала стабильной точечной коррозии $t_{сп}$, включая состояние макропиттинга при

неустойчивой пассивации. Разработана имитационная модель, базирующаяся на спектрально-частотном анализе с методикой расчета и программного обеспечения, определяющая время до начала стабильной точечной коррозии для исследуемых сталей. Разработана математическая модель роста питтинга с учетом образования осадков и солевой пленки. Осуществлено моделирование питтинговой коррозии в пакете COMSOL Multiphysics (модуль «Коррозия»). Полученные данные сопоставлены с экспериментальными результатами. Разработана трехмерная модель развития макропиттинга на основе метода Монте–Карло, когда на фоне развития основного питтинга от устья до дна происходит развитие боковых отростков у его стенок.

В пятой главе разработанная инженерная методика прогнозирования процесса ПК позволила выявить механизмы изменения физико-химических свойств металлов и сплавов в условиях длительной поляризации, определяемой характеристиками переменного тока пульсирующей природы. В рамках проведенного спектрально-частотного анализа установлена корреляционная связь между частотой импульсов и плотностью электрического тока, влияющих на кинетику электрохимических реакций в зоне пограничного растворения сталей. На основании выявленных зависимостей предложены оптимальные режимы электрохимической модификации, обеспечивающие повышение коррозионной стойкости конструкционных материалов на основе исследованных легированных сталей и разработан метод управления коррозионными процессами. Экспериментально подтверждено, что применение технологии плазмохимического азотирования поверхностей нержавеющей сталей способствует одновременному улучшению износостойкости и коррозионной стойкости поверхности при максимальной температуре обработки 450 °С. Предложенный комбинированный подход, сочетающий плазменное азотирование с электрохимической модификацией поверхностей, обеспечивает значительное ускорение диффузии азота в приповерхностный слой материала, способствуя формированию высокопрочного защитного слоя, обладающего повышенной устойчивостью к механическому износу и коррозионным повреждениям.

6. Обоснованность и достоверность выводов и результатов диссертации

Результаты, представленные в данной диссертации, получены на основе широкого спектра высокотехнологических методов: электрохимических (хроновольтамперометрия, хронопотенциометрия), физико-химических (микроструктурный анализ, рентгенофазовый и рентгеноструктурный

анализы, микроскопический анализ, оже-спектроскопия). Для целей модификации поверхности исследуемых материалов применялась ВЧИ-плазменная установка для получения струйного индукционного разряда пониженного давления. Данные обрабатывали, используя пакеты прикладных программ «Scilab», «Statistica» и программного обеспечения, разработанного с применением языка программирования С# на платформе .Net Framework. Моделирование питтинговой коррозии в пакете COMSOL Multiphysics (модуль Коррозия) и с использованием метода Монте Карло.

Полученные данные сопоставлены с известными теоретическими и экспериментальными данными других авторов.

Это позволяет констатировать результаты диссертации как обоснованные и достоверные.

7. Замечания и вопросы по работе

1. Из рис.3.12 (подглава 3.2.2, стр. 114) не понятна размерность оси абсцисс, выраженная в единицах $t^{1/2}$ в интервале от 0,2 до 0. Каким образом найдены значения продолжительности той или иной области питтингообразования в таблице 3.9 (стр. 124).
2. При рассмотрении поверхности стали легированной хромом и никелем в модели образования единичного питтинга, не учитывается сегрегация атомов Cr и Ni.
3. Чем вызван выбор ВЧИ разряда пониженного давления, а не ВЧЕ разряда пониженного давления при той же частоте?
4. Можно ли данный комбинированный метод повышения коррозионной стойкости применять на других марках сталей?
5. В работе не приводятся зависимости энергии ионов от мощности разряда и плотности ионного тока от мощности разряда.
6. Нужно ли разрабатывать новую ВЧ плазменную установку для других видов изделий (габариты, масса и тд.)?
7. Почему нельзя реализовать процесс формирования плазмохимического диффузионного покрытия при атмосферном давлении?

Указанные замечания не меняют положительной оценки работы и не снижают научной значимости проведенного исследования.

8. Подтверждение соответствия содержания публикаций и автореферата основным положениям диссертации

Основные результаты диссертации опубликованы в открытой печати. Анализ публикаций автора позволяет сделать вывод, что результаты, приведенные в работе, представлены в печати впервые. По материалам диссертации опубликовано 73 печатные работы, в том числе 31 статья в изданиях, рекомендуемых ВАК РФ для публикации материалов диссертации, 27 тезисов докладов, 1 монографии, 2 патента, 1 свидетельство на программы ЭВМ.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации, которая является завершенным научным исследованием и в которой получен большой объем новых данных, разработаны научно-технологические основы прогнозирования повышения коррозионной стойкости изделий медико-инструментальной промышленности на основе электрохимического мониторинга, базирующегося на введении понятия макропиттинг, моделировании процесса локальной коррозии и разработана комбинированная технология модификации поверхности хромоникелевых сталей.

Заключение

Диссертационная работа Виноградовой Светланы Станиславовны на тему «Научно-технологические основы повышения коррозионной стойкости изделий медико-инструментальной промышленности из хромоникелевых сталей с применением комбинированного метода обработки» по объему, научной новизне, практической значимости, достоверности полученных результатов является законченным исследованием, направленным на развитие теоретических основ в области электрохимических процессов питтинговой коррозии; электрохимических и комбинированных методов защиты от коррозии и обработки поверхности хромоникелевых сталей.

Тема и содержание диссертационной работы соответствует паспорту научной специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии в части пунктов 1,2 и 3:

На основании вышеизложенного можно сделать заключение, что работа отвечает требованиям, п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842, и является исследованием, которое можно квалифицировать как научное достижение в области электрохимических процессов и защиты от коррозии – создание и внедрение новых

технологических процессов производства медицинских инструментов и разработке новой комбинированной технологии модификации медицинских инструментов, позволяющей существенно повысить износостойкость и коррозионную стойкость. А ее автор Виноградова Светлана Станиславовна заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Официальный оппонент:

Заведующий кафедры технической физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева», доктор технических наук (01.02.05 – Механика жидкости, газа и плазмы), профессор

Алмаз Фивзатович Гайсин



«24» 10 2025 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева»,
420111, Россия, Республика Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса, 10
Тел. 7 (843) 231 - 02 - 29, + 7(843) 231 -02 -03, + 7 (843) 231 – 02 – 06
Адрес электронной почты: alfgaysin@kai.ru

Подпись Гайсина А.Ф.. заверяю

Подпись Гайсина А.Ф.
заверяю. Начальник управления
делопроизводства и контроля
Вер. документов
Р.Э. Герасимова
24.10.2025

Вход. № 05-8595
« 10 » 11 2025 г.
подпись