

Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Виноградовой Светланы Станиславовны на тему «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

Актуальность работы Виноградовой С.С. определяется тем, что высокая коррозионная стойкость медицинского инструмента является одним из важнейших условий его надежности и гарантированного срока службы. Для медицинского инструмента характерно разнообразие форм, типоразмеров и условий работы. В настоящее время наиболее широкое применение в производстве медицинского инструмента находят хромоникелевые стали, которые подвержены питтинговой коррозии, процессы которой наиболее трудны для описания закономерностей, оценки коррозионной стойкости, мониторинга коррозионного состояния и прогнозирования результатов процесса. Как указано в автореферате и диссертации (с. 3–5 автореферата, гл. 1 диссертации), проблема актуальна в связи с необходимостью повышения стойкости к локальной коррозии в агрессивных средах, включая хлоридсодержащие растворы, используемые при стерилизации и эксплуатации инструментов.

Исходя из анализа основных технических функциональных требований к медицинским инструментам, особенностей их работы и причин отказа, материалов, применяемых для их производства, сформированы основные требования, которым должны удовлетворять стали: повышенная коррозионная стойкость при эксплуатации, санитарной обработке и хранении в интервале температур от 30 до 50 °С и высокой относительной влажности воздуха; достаточная технологичность на операциях обработки; хорошее сочетание прочности, пластичности и упругости. В связи с этим создание техпроцессов, которые увеличивают коррозионную стойкость мединструментов из этих сталей, является актуальным вопросом, что подтверждается обзором литературы в диссертации (гл. 1, с. 20–68) и автореферате (с. 3–4), где подчеркивается ограниченность существующих методов модификации поверхностей.

Научная новизна результатов работы.

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. Это нововведение детально описано в гл. 3–4 диссертации (с. 87–186) и автореферате (с. 5–7), где вводится понятие макропиттинга как сложной формы питтинга с вторичными отроутками.

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. Данный подход обоснован экспериментальными данными в гл. 3 диссертации (с. 97–102) и автореферате (с. 9–10).

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 $k > 0,5$). Это подтверждается результатами спектрального анализа в гл. 3 диссертации (с. 125–129) и автореферате (с. 10–11).

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. Эти режимы выведены на основе экспериментов в гл. 4 диссертации (с. 135–145) и автореферате (с. 12–13).

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 безтоковых (19 суток) и ускоренных гальваностатических условиях поляризации для стали 12X18H10T в растворе 0,5 М 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. Это отражено в гл. 4 диссертации (с. 153–167) и автореферате (с. 14–15).

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 ($j = 0,05-0,15 \text{ А/м}^2$, $f = 0,04-0,6 \text{ Гц}$) 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. Новизна технологии подтверждена в гл. 5 диссертации и автореферате (с. 16–18).

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 сталей, 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). Это подкреплено моделями в гл. 4–5 диссертации и автореферате (с. 19–20).

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 $W_i = 40-130 \text{ эВ}$ ($W_p = 0,6-3,5 \text{ кВт}$); плотность ионного тока, поступающего на поверхность обрабатываемого тела $j_i = 1,5-2,5 \text{ А/м}^2$; отношение температуры электронного газа (T_e) к температуре тяжелых частиц

(атомов и ионов) и возбужденных частиц (Т) в ВЧИ-разряде пониженного давления - $T_e/T = 60-100$. Эти режимы апробированы в гл. 2 и 5 диссертации.

Впервые создан паспорт макропиттинга, представляющий собой набор его характеристик и процедур (рейтинговые таблицы с учетом плотности, размера и глубины 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. Это описано в гл. 3–4 диссертации (с. 90–158) и автореферате (с. 8–9).

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 макропиттинга: кулонометрический (в активно-пассивном состоянии (АПС) $Q = 50-200$ 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 $k > 0,5$). Критерии верифицированы в гл. 3 диссертации (с. 118–125) и автореферате (с. 10–11).

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. Это подтверждено экспериментами в гл. 5 диссертации и автореферате (с. 16–18).

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.

Обоснованность и достоверность основных положений, результатов и выводов диссертации обеспечена применением современных высокотехнологических электрохимических, физико-химических методов; стандартных методик испытаний, согласованностью данных, полученных при использовании комплекса методов исследования и сопоставлении полученных результатов с известными теоретическими и экспериментальными данными других авторов. Методы описаны в гл. 2 диссертации (с. 71–86) и автореферате (с. 4–5).

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждена апробацией результатов исследований на научно-практических конференциях, полным отражением основных результатов диссертационной работы в опубликованных автором научных трудах. Результаты диссертационного исследования, его основные положения, идеи и выводы нашли отражение в 71 печатной работе, в том числе 40 статей в научных изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Министерства образования и науки РФ; 27 тезисов докладов, 1 монографии, 2 патентах, 1 свидетельстве на программы ЭВМ.

Комплексный подход к проведению эксперимента и обработке результатов, сопоставление полученных данных с имеющимися в литературе, интерпретация экспериментальных результатов определяют достоверность полученных результатов и обоснованность выводов, сделанных на их основе.

Диссертация написана четко, логично, хорошо оформлена, иллюстративный материал в достаточной степени информативен.

Анализ содержания работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав (литературного обзора, экспериментальной части, результатов и обсуждения), заключения, в котором сформулированы основные результаты и выводы, списка использованных источников, включающего 329 работ отечественных и зарубежных авторов, 14 приложений. Диссертация изложена на 329 страницах, содержит 53 таблицы и 79 рисунков.

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, общих характеристик и факторов, влияющих на стойкость к локальной коррозии; моделей, методов исследования и мониторинга локальной коррозии и классификация методов модификации

поверхностных слоев нержавеющей стали. 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». Предложены набор характеристик МП, рейтинговые характеристики и процедуры, которые используются для исследования макропиттинга. Разработан новый подход к мониторингу нахождения нержавеющей стали в пассивном состоянии. Учет инкубационного периода точечной коррозии и сохранения минимального запаса питтингостойкости на одном уровне позволил создать метод мониторинга циклического потенциостатирования с более высокой точностью и воспроизводимостью. С помощью теории ансамбля случайных процессов для анализа зависимости тока поляризации от времени разработан алгоритм установления характеристик режима потенциостатического мониторинга: максимального порогового отклонения потенциала и времени поляризации. Предложено три дополнительных критерия определения коррозионной опасности возникновения питтинговой коррозии. Разработан алгоритм осуществления мониторинга коррозионного состояния высоколегированных хромоникелевых сталей с учетом варьирования внешних условий эксплуатации.

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 тСП, 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.

Замечания и вопросы по работе:

1. Поясните, пожалуйста, чем введенное Вами понятие "макропиттинг" как интегральной характеристики развития питтинговой коррозии отличается от существующих концепций кластеров питтингов в работах зарубежных авторов (например, Z. Szklarska-Smialowska). Приведите примеры расчетов параметров питтинга (глубина, скорость роста) на основе Ваших экспериментальных данных для стали 12X18H10T.
2. Как Вы оцениваете преимущества циклического потенциостатического метода мониторинга пассивного состояния (ЦПМППС) по сравнению со стандартными методами (например, ASTM G61), особенно в плане чувствительности к ранним стадиям коррозии в хлоридсодержащих средах? Считаю, что для повышения воспроизводимости стоит уточнить доверительные интервалы для пороговых значений потенциала $E_{\min b}$.
3. Поясните, как в Вашей аналитической модели локальной коррозии с учетом "макропиттинга" учитываются нестационарные условия поляризации, и сравните точность прогнозирования времени жизни стабильного питтинга ($t_{сп}$) с экспериментальными данными для сталей 08X22H6T и 10X17H13M2T. Считаю, что эта модель могла бы быть дополнена влиянием механических нагрузок.
4. Как Вы обосновываете выбор спектрально-частотного анализа в имитационной модели для расчета времени до стабильного питтинга? Поясните, как коэффициент масштабирования $k_{ст} = 324,95$ [с/сут] влияет на адаптацию модели к реальным условиям эксплуатации медицинских инструментов.

5. Поясните, как в Вашей двумерной модели роста питтинга в COMSOL Multiphysics учитываются образование осадков и солевой пленки с уточненными начальными условиями на основе "макропиттинга". Для повышения точности стоило расширить модель на трехмерную геометрию криволинейных поверхностей инструментов.
6. Как Вы интерпретируете результаты трехмерной имитационной модели развития макропиттинга методом Монте-Карло, особенно в плане вероятностей боковых отростков? Модель могла бы учитывать влияние температуры стерилизации?
7. Поясните, как наложение частотной составляющей в гальваностатической электрохимической модификации сочетается с низкотемпературным плазменным азотированием для делокализации коррозии. Исследовали ли изменение микротвердости и коррозионной стойкости после обработки. Проводили ли анализ адгезии формируемых слоев?
8. Поясните, насколько предлагаемая комбинированная технология модификации (электрохимическая + плазменное азотирование) применима в изготовлении и обработке медицинского инструментария с точки зрения безопасности (биосовместимость, отсутствие токсичных остатков), долгосрочности эффекта (стойкость после циклов стерилизации) и соответствия существующим нормативным документам (например, ГОСТ Р ИСО 10993).
9. Литературный обзор мог бы быть дополнен анализом более недавних работ (после 2020 г.) в т.ч. по наноструктурированным покрытиям. Поясните, как Вы планируете развивать исследование в направлении тестирования разработанной технологии на мартенситных сталях (20X13, 30X13) для расширения их применимости.

Приведенные замечания не отражаются на общей положительной оценке диссертации, которая обладает всеми необходимыми элементами (актуальностью, достоверностью, новизной, научной и практической значимостью результатов), присущим диссертации на соискание доктора наук.

Текст автореферата полностью соответствует содержанию 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.

Общее заключение по диссертационной работе

Диссертационная работа Виноградовой Светланы Станиславовны на тему «Научно-технологические основы повышения коррозионной стойкости изделий медико-инструментальной промышленности из хромоникелевых

статей с применением комбинированного метода обработки» отвечает требованиям, п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, и по паспорту специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии и является законченной научно-квалификационной работой, имеющей практическую и теоретическую значимость, выполненной по актуальной тематике на адекватном научном уровне. Ее автор, Виноградова Светлана Станиславовна, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

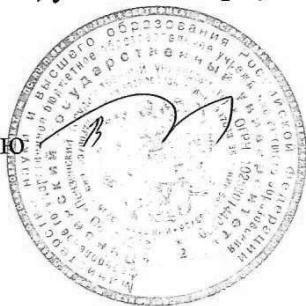
Официальный оппонент:

Декан факультета промышленных технологий, электроэнергетики и транспорта Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Пензенский государственный университет», доктор технических наук (02.00.05 – электрохимия), профессор Киреев Сергей Юрьевич

« 19 » ноября 2025 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пензенский государственный университет»
440026, г. Пенза, ул. Красная, 40, учебный корпус № 3
Тел.: +7 (8412) 64-36-40
E-mail: sergey58_79@mail.ru

Подпись Киреева С.Ю. заверяю:



Вход. № 05-8652
« 27 » 11 20 25 г.
подпись