

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

Диссертация Виноградовой Светланы Станиславовны посвящена созданию научно-технологических основ прогнозирования повышения коррозионной стойкости изделий медико-инструментальной промышленности путем электрохимического мониторинга, базирующегося на введении понятия макропиттинг, моделировании процесса локальной коррозии и разработки комбинированной технологии модификации поверхности хромоникелевых сталей.

Актуальность исследования

Надежность и долговечность медицинской инструментальной продукции определяется высокой устойчивостью к коррозии. Анализ требований, предъявляемых к материалам, из которых изготавливаются медицинские инструменты, свидетельствует о целесообразности разработки инновационных методик повышения коррозионной стойкости из-за несоответствия существующих технологий необходимым стандартам долговечности и надежности медицинского инструментария.

Актуальность проблемы повышения коррозионной стойкости приобретает особую значимость при изготовлении массово производимых хирургических инструментов, таких как медицинские пинцеты различных модификаций – от универсальных общехирургических до специализированных образцов, используемых в микрохирургической практике и офтальмологии, для которых требуются повышенные значения усталостной и коррозионной стойкости, поскольку указанные инструменты регулярно подвергаются воздействию агрессивных сред.

Научная новизна результатов работы.

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. Предложены 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 хромоникелевых сталей, основанный на разделении по времени процессов наложения поляризации на стали, приводящем к интенсификации 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 одного материала.

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. Они характеризуются появлением низкочастотных флуктуаций на хронопотенциограммах, требующих 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. Определен коэффициент масштабирования 325 [с/сут] в длительных без токовых (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.

6. На основе мониторинга, прогнозирования и моделирования коррозионной стойкости с учетом установленного коэффициента масштабирования, продолжительности развития процесса до момента появления стабильного питтинга в рамках проведенного спектрально-частотного анализа выбраны технологические параметры электрохимической обработки исследуемых сталей ($j = 0,05-0,15$ А/м², $f = 0,04-0,6$ 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.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость работы состоит в разработке научно-технологических основ модификации поверхностей медицинских инструментов. Научно-технологические основы, базирующиеся на результатах моделирования и прогнозирования процесса, позволили точно установить время начала питтинговой коррозии и с учетом установленного коэффициента масштабирования прогнозировать время катастрофических разрушений. Полученные данные послужили обоснованием необходимости повышения коррозионной стойкости медицинских инструментов, изготовленных из нержавеющей стали, с целью обеспечения требуемого эксплуатационного ресурса и установленного нормативного периода гарантированной работоспособности изделий. 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 увеличении стойкости к локальной коррозии нержавеющей стали за счет электрохимической модификации и плазменного азотирования. 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), который может быть использован 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 мониторинг с учетом состояния макропиттинга: 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. Это позволило выявить параметры режима электрохимической обработки, обеспечивающие повышение коррозионной стойкости исследуемых сталей.

Установлены эффективные режимы плазмохимической модификации поверхностного слоя стальных образцов, повышающие коррозионную стойкость 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 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$.

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.

Общая характеристика работы.

Диссертация включает введение, пять глав, заключение по работе и список 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 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, контролирующей 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 при 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 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 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. Показано, что комбинирование плазменного азотирования с электрохимической модификацией поверхности обеспечивает

значительное ускорение диффузии азота в приповерхностный слой материала и формирует высокопрочный защитный слой, обладающий повышенной устойчивостью к механическому износу и коррозионным повреждениям.

Обоснованность и достоверность выводов и результатов диссертации.

Представленные в данной диссертации результаты получены на основе широкого спектра высокотехнологических методов: электрохимических (хроновольтамперометрия, хронопотенциометрия) и физико-химических (микроструктурный анализ, рентгенофазовый, рентгеноструктурный анализы, микроскопический анализ, оже-спектроскопия). Для целей модификации поверхности 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 C# на платформе .Net Framework. Моделирование питтинговой коррозии проведено в пакете COMSOL Multiphysics (модуль Коррозия) и с использованием метода Монте Карло.

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

Основные результаты по теме диссертации изложены в 73 печатных работах, в том числе 31 статье в журналах, рекомендуемых ВАК для публикации материалов диссертации, 27 тезисах докладов, 1 монографии, 2 патентах, 1 свидетельстве на программы ЭВМ.

Это позволяет считать результаты диссертации обоснованными и достоверными.

Замечания и вопросы по работе

1. Не указано соотношение размеров рабочего, вспомогательного платинового и идентичного рабочего электрода сравнения. Если все одинакового размера 5x2x0,1 см (глава 2.2.1, стр. 74), то возникает сомнение, как все электроды могут помещаться в ограниченном пространстве, не экранируя друг друга (рис. 3.6, с.100).

2. Что понимается под воспроизводимостью результатов электрохимических исследований, которые являются случайными? Почему для оценки воспроизводимости случайных процессов использовали критерий Кохрена? (стр.70)

3. Не совсем понятен выбор окислителей (хромат калия и гексацианоферрат калия) при проведении измерений в хлоридной среде. Почему рассматриваются данные вещества и какое отношение они имеют к реальной эксплуатации медицинских инструментов?

4. В главе 4.2 и 4.4 не приведена информация об универсальности предложенных моделей, непонятно как динамика развития питтинговой коррозии влияет на значения матрицы перехода и на результаты

моделирования? Учитывает ли данная модель изменение контроля процесса при зарождении и развитии питтинга?

5. Не указано, насколько общими являются закономерности, описывающие динамику питтингообразования, применима ли полученная имитационная модель для процессов локальной коррозии хромоникелевых сталей другого химического состава.

6. Модель «единичного питтинга» не учитывает начальную стадию растворения оксидной плёнки и предсказывает его развитие в форме «груши», что отдалённо напоминает только один из семи возможных вариантов развития данного коррозионного разрушения. Не исследована зависимость роста питтинга от pH раствора.

7. Для модификации поверхности автор применяет плазмохимическое покрытие на основе азота. Какова толщина данного покрытия и как она соотносится с глубиной питтинга?

8. К сожалению, имеются некоторые недостатки в оформлении работы. Например, имеются неточности в терминологии (стр.104) или неудачные формулировки типа «смещение колебаний потенциала в сторону катода» (стр.115), встречаются несоответствия в описании графиков или подрисуночных надписей приводимым графикам (стр.113, рис.3.21;3.23;3.25, 3.27).

Высказанные замечания имеют в большинстве случаев дискуссионный характер, не затрагивают сути и основных выводов диссертации и не влияют на общую положительную оценку работы в целом.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации, которая является завершённым научным исследованием и в которой получен большой объём 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

Актуальность темы исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, апробация и внедрение результатов позволяют сделать вывод о том, что 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» 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 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.

На основании изложенного считаем, что 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 кафедрой электрохимии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Южный федеральный университет", доктор химических наук (02.00.05 – электрохимия), доцент  Бережная Александра Григорьевна

« 11 » 11 2025 г.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет", г. Ростов-на-Дону 344006, Ростовская обл., г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42.
Контактные телефоны: +7(863)218-40-00 доб.11486
Адрес электронной почты: ber@sfedu.ru




Секретарь Совета
федерального университета
Мирошникенко О.С.