



Виноградова Светлана Станиславовна

**НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОВЫШЕНИЯ
КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ИЗДЕЛИЙ МЕДИКО-
ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ИЗ
ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ
КОМБИНИРОВАННОГО МЕТОДА ОБРАБОТКИ**

2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора технических наук

Казань - 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Официальные оппоненты:

Бережная Александра Григорьевна, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Южный федеральный университет», кафедра электрохимии, заведующий;

Киреев Сергей Юрьевич, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пензенский государственный университет», факультет промышленных технологий, электроэнергетики и транспорта, декан;

Гайсин Алмаз Фивзатович, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева», кафедра физики, заведующий.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», г. Воронеж

Защита состоится «26» декабря 2025 года в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.04, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», (420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета, А-330).

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте https://www.kstu.ru/event.jsp?id=170953&id_cat=141.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2025 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.2.312.04

Жанна Витальевна Межевич

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы.

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. Современные условия эксплуатации, обусловленные выявлением ранее неизвестных патологий, требуют разработки новых инновационных технологий, обеспечивающих повышение коррозионной стойкости инструментария в условиях жестких методов предстерилизационной и стерилизационной обработки.

Наиболее опасным видом локальной коррозии для пассивирующихся металлов и сплавов является питтинговая коррозия (ПК). Процессы питтинговой коррозии – одни из наиболее трудных процессов для описания их закономерностей, оценки коррозионной стойкости металлов, сплавов, мониторинга коррозионного состояния и прогнозирования результатов процесса.

Для разработки научных основ повышения коррозионной стойкости нержавеющей сталей необходимо комплексное исследование вопросов прогнозирования и моделирования процесса ПК с учетом предложенной в данной работе интегральной характеристики развития питтинговой коррозии – макропиттинга, являющегося ее сложной формой, состоящей из основного питтинга и растущих внутри него вторичных питтингов.

В настоящее время использование коррозионного мониторинга в процессе эксплуатации сдерживается сложностью реализации и необходимостью проведения значительной предварительной работы для определения областей питтингостойкости металлов в конкретных условиях эксплуатации. Также остается нерешенным ряд вопросов, связанных с выбором режима диагностирования и его параметров, что делает исследования в данной области актуальными.

С развитием методов электрохимической и плазмохимической модификации поверхности хромоникелевых сталей, повышающих их стойкость к питтинговой коррозии, открываются новые возможности для дальнейшего совершенствования технологий модификации, электрохимической защиты, ускоренных коррозионных испытаний и мониторинга пассивного состояния поверхности.

Таким образом, актуальным направлением исследований становится разработка эффективных технологических решений, предусматривающих комплексное использование методов мониторинга, прогнозирования и моделирования динамики локального растворения с целью повышения коррозионной стойкости нержавеющей сталей, применяемых в медицинской промышленности.

Тематика диссертации соответствует: Приоритетным направлениям научно-технологического развития России и «большим вызовам» для общества, государства и науки, сформулированным в «Стратегии научно-технологического развития Российской Федерации», утвержденной Указом Президентом РФ №145 от 28.02.24 г.

Степень разработанности темы.

Решением научных и технических задач, связанных с питтинговой коррозией, занимались как зарубежные, так и отечественные научные школы, среди которых Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Академия коммунального хозяйства им. К. Д. Памфилова, Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина, Научно-исследовательский институт по строительству и эксплуатации объектов ТЭК (ООО ВНИИСТ) и др.

Большой вклад в изучение механизма процесса питтинговой коррозии, совершенствование методов моделирования, мониторинга и способов защиты коррозионного состояния оборудования внесли отечественные и зарубежные ученые Я. М. Колотыркин, И. Л. Розенфельд, Ю. А. Попов, Ю. А. Алексеев, Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова, Г. Кеше, Л. И. Фрейман, Г. М. Флорианович, А. М. Сухотин, И. И. Реформатская, И. И. Замалетдинов, К. Р. Таранцева, А. Д. Давыдов, D. E. Williams, N. J. Laycock, Z. Szklarska-Smialowska, B. Baroux, G. T. Burstein, G. S. Frankel, S. M. GalveleSharland, T. Shibata, D. D. Macdonald и др. В развитие теории и практики плазменной химико – термической обработки поверхности стальных деталей существенный вклад внесли работы Н. Н. Коваль, А. И. Максимова, В. А. Титова, В. В. Кудинова, Г. Ю. Даутова и др.

Данное исследование продолжает изыскания в направлении развития теории и практики использования методов мониторинга, прогнозирования и моделирования динамики локального растворения нержавеющей сталей. Повышение коррозионной стойкости медицинских инструментов обеспечивается делокализацией процесса питтинговой коррозии, посредством электрохимической модификации поверхности в комплексе с низкотемпературным плазменным азотированием.

Исследование по теме поддержано Министерством образования и науки РФ: проект № 2196 базовой части государственного задания «Создание научных основ и разработка новых высокоэффективных технологий модификации материалов различной физической природы, включая формирование наноструктур, электрофизическими и электрохимическими методами» (2013–2016) в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (НИР № 3.1447.2011) «Оценка, прогнозирование и мониторинг локальной коррозии пассивирующихся сплавов и многослойных систем» (2012).

Цель работы и задачи исследования.

Цель работы состоит в создании научно-технологических основ прогнозирования повышения коррозионной стойкости изделий медико-инструментальной промышленности на основе электрохимического мониторинга, базирующегося на введении понятия макропиттинг, моделировании процесса

локальной коррозии и разработки комбинированной технологии модификации поверхности хромоникелевых сталей.

Поставленная цель достигается решением следующих основных задач:

- Проанализировать существующие методы мониторинга, прогнозирования и модификации поверхностей нержавеющей сталей и обосновать возможности совершенствования электрохимических методов мониторинга за счет использования нестационарного электрического режима и введения понятия макропиттинг, а также использования электрохимической и плазмохимической модификации поверхностных слоев для улучшения коррозионной стойкости сталей.
- Обосновать выбор объектов, методов и методик исследования.
- Разработать циклический потенциостатический метод мониторинга питтинговой коррозии и алгоритм определения его параметров. Ввести дополнительные критерии оценки и разработать алгоритм реализации метода мониторинга состояния поверхности сталей с учетом понятия макропиттинг.
- Разработать алгоритм выбора значений параметров режима для целей прогнозирования процессов образования макропиттинга в режимах импульсной гальваностатической и гальваностатической поляризации с наложением частотной составляющей. Разработать аналитическую модель расчета времени до формирования стабильного питтинга с учетом состояния «неустойчивая пассивация макропиттинга». Разработать имитационную модель с использованием спектрально-частотного анализа и программное обеспечение для расчета значения продолжительности процесса до формирования стабильного питтинга для исследуемых сталей.
- Разработать двумерную математическую модель роста питтинга с учетом образования осадков и солевой пленки при питтинговой коррозии нержавеющей сталей в условиях, что начальные условия заданы на основе экспериментальных данных, полученных при исследовании макропиттингов. Разработать трехмерную модель развития макропиттинга на основе метода Монте–Карло.
- Разработать технологический процесс повышения износостойкости и коррозионной стойкости медицинских инструментов с использованием режимов электрохимической модификации поверхности в сочетании с плазмохимическим методом - низкотемпературным плазменным азотированием.

Научная новизна.

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, приводящий 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 (10–50 с) и паузы (10–100 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 на сталях 08X22H6T, 12X18H10T, 10X17H13M2T 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 бестоковых (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.

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 поляризации с целью мониторинга поверхности в условиях начала питтинговой коррозии на исследуемых сталях, 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) $Q = 50\text{--}200$ 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 “НПФ «Хелп»», дали суммарный экономический эффект в 7,89 млн руб. в год.

Методология и методы исследования.

В диссертации применялись высокотехнологические методы исследования: электрохимические (хроновольтамперометрия, хронопотенциометрия), физико-химические (микроструктурный анализ, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, микроскопический анализ, оже-спектроскопия). Показатели питтингостойкости нержавеющей сталей определялись с применением стандартных методик. Алгоритм программы для прогнозирования питтинговой коррозии реализован на языке программирования C# на платформе .Net Framework. Математическое моделирование проведено в пакете COMSOL Multiphysics и с использованием метода Монте-Карло. Проведена статистическая обработка результатов. Результаты работы сопоставлялись с имеющимися результатами других авторов как экспериментальными, так и теоретическими

Положения, выносимые на защиту.

- Введённый интегральный параметр развития метастабильного состояния – макропиттинг, его паспорт, включающий набор характеристик МП и инженерную методику прогнозирования времени стабильного макропиттинга.
- Периодический потенциостатический метод коррозионного мониторинга, алгоритм выбора параметров мониторинга (пороговое значение потенциала, продолжительность импульса), базирующийся на теории случайных процессов; дополнительные критерии оценки потенциальной опасности питтинговой коррозии: кулонометрический, вольтамперометрический и спектрально-частотный, позволяющие проводить мониторинг пассивного состояния с учетом процессов образования МП.
- Комплекс программ для обработки экспериментальных данных и

расчета времени формирования стабильного питтинга в гальваностатических условиях поляризации.

- Аналитическая и имитационная модели для прогнозирования с высокой точностью времени процесса до начала стабильного процесса питтинговой коррозии за счет учета состояния повторной активации и пассивации поверхности. Коэффициент масштабирования, позволивший использовать результаты расчетов имитационной модели в качестве начальных условий для построения математической модели роста стабильного питтинга.

- Математическая модель роста стабильного питтинга с учетом образования осадков и солевой пленки и начальных уточненных условий, определенных с учетом введенного понятия макропиттинг. Результаты моделирования питтинговой коррозии в пакете COMSOL Multiphysics и сопоставление их с экспериментальными результатами.

- Имитационная модель развития макропиттинга, представляющая собой моделирование его развития в 3d-пространстве, когда на фоне развития основного питтинга от устья до дна происходит развитие боковых отростков у его стенок.

- Комбинированная технология повышения износостойкости и коррозионной стойкости медицинских инструментов из нержавеющей стали за счет модификации поверхности с помощью ВЧ-плазменного азотирования в сочетании с электрохимической обработкой, которая усиливает диффузию азота вглубь поверхностного слоя.

Соответствие диссертации научной специальности. Тема и содержание диссертационной работы соответствует паспорту научной специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии в части пунктов:

- “Теоретические основы электрохимических и химических процессов коррозии, электроосаждения, электросинтеза, электролиза и процессов, протекающих в химических источниках электрической энергии” (п.1).

- “Электрохимические, химические, физические, биологические и комбинированные методы защиты конструкционных материалов от коррозии” (п.2).

- “Электрохимические, химические, физические и комбинированные методы обработки поверхности материалов и нанесения покрытий. Гальванопластика и гальваностегия” (п.3).

Достоверность научных положений, результатов и выводов обеспечивается: использованием современных аттестационных измерительных средств и апробированных методик физико-химических и электрохимических испытаний согласно ГОСТ: 9.908-85, 9.905-2007, 9.912-89; анализом точности измерений (ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002); согласованностью теоретических расчетов с собственными экспериментальными данными и данными экспериментов и теоретических расчетов из литературных источников; использованием апробированных базовых методов математического моделирования и допущений, основанных на фундаментальных законах, а также современных численных

методов решения физических задач. Результаты измерений и исследований обрабатывались с применением методов математической статистики.

Апробация результатов работы. Основные теоретические и методологические положения диссертационного исследования прошли апробацию на международных, всероссийских, региональных и межвузовских научно-практических конференциях, в том числе на «Теоретические и прикладные проблемы науки и образования в 21 веке», Тамбов (2012); 9-ой Международной конференции «Покрытия и Обработка Поверхности. Последние достижения в технологиях, экологии и оборудовании». Москва (2012); Всероссийской научной конференции с международным участием «Байкальский материаловедческий форум», Улан-Удэ (2012); Международной научно-практической конференции «Современные достижения науки - 2013», Прага (2013); Международной научно-практической конференции «Наука и образование в XXI веке», Москва (2014, 2015); Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы развития науки», Уфа (2014); Международной научно-практической конференции «Теория и практика современных электрохимических производств», Санкт-Петербург (2014, 2016, 2018); III Международная научная конференция «Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов», Саратов (2017); Международная научно – практическая конференция “Пром-Инжиниринг”, Сочи (2019, 2021); Международная научно-техническая конференция “Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства “, Омск (2019, 2021); Международная научно- практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск (2019); International Scientific and Technical Conference “Modern Electrochemical Technologies and Equipment – 2019”, Минск (2019); Международная научно-практическая конференция "Материаловедение и металлургические технологии", Челябинск (2019), Сочи (2022); Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Санкт-Петербург (2019), Сочи (2024); Международная научно-техническая конференция «Современные электрохимические технологии и оборудование», Минск (2019); II Конференция «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов», Москва (2020); XXI Международная научно-практической конференция, Томск (2020); Всероссийская (с международным участием) конференция "Физика низкотемпературной плазмы", Казань (2020); II Международная конференция «Коррозия в нефтегазовой отрасли», Санкт-Петербург (2021); I Всероссийская научная конференция “Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии”, Казань (2023); X Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии, Иваново (2024); III конференция «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов», Москва (2024).

Личный вклад автора заключается в: формулировке проблемы, цели и задач исследования, выборе объектов исследования (модельных растворов, нержавеющей стали), установок и методик исследования для решения поставленных задач, в планировании, проведении и интерпретации

экспериментальных результатов (по электрохимическим, физико-химическим и статистическим методам исследований); разработке методик расчета параметров режима потенциостатического мониторинга на основе анализа временных зависимостей с использованием теории ансамбля случайных процессов и определении дополнительного критерия оценки состояния поверхности изучаемых сталей, определяющего условия проведения мониторинга, – углового коэффициента графика спектральной плотности; разработке программного обеспечения в качестве вспомогательного программного модуля для проведения мониторинга пассивного состояния оборудования; разработке аналитической и имитационной моделей, позволивших рассчитать значения продолжительности процесса до формирования стабильного питтинга для исследуемых сталей; разработке математической модели роста питтинга с учетом образования осадков и солевой пленки в пакете COMSOL Multiphysics; разработке имитационной модели развития макропиттинга в 3d-пространстве; разработке комбинированной технологии повышения износостойкости и коррозионной стойкости медицинских инструментов из нержавеющей сталей за счет модификации поверхности с помощью ВЧ-плазменного азотирования в сочетании с электрохимической обработкой.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 71 печатная работа, в том числе 40 статей в журналах, рекомендуемых ВАК для публикации материалов диссертации, 27 тезисов докладов, 1 монография, 2 патента, 1 свидетельство на программы ЭВМ.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка использованных источников, включающего 329 работ отечественных и зарубежных авторов, 14 приложений. Диссертация изложена на 329 страницах, содержит 53 таблицы и 79 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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 объектов исследования медицинского назначения. Описана аппаратура и методики исследования свойств материалов.

В качестве объектов исследования выбраны наиболее распространённые в медико-инструментальной промышленности хромоникелевые стали двух групп:

аустенитные (12X18H10T, 10X17H13M2T) и аустенитно-ферритные (08X22H6T, 08X21H6M2T).

Для исследования применялись высокотехнологические методы: электрохимические (хроновольтамперометрия, хронопотенциометрия), физико-химические (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 C# на платформе .Net Framework. Моделирование питтинговой коррозии в пакете COMSOL Multiphysics (модуль Коррозия) и с использованием метода Монте Карло.

В третьей главе введено понятие «макропиттинг» (МП), предложены методики его оценки, разработан метод мониторинга пассивного состояния, позволяющий контролировать МП на поверхности, и разработан алгоритм установления его характеристик. Разработаны критерии обнаружения потенциальной коррозионной опасности методом мониторинга.

В ходе исследований установлено, что первично на поверхности материала формируются одиночные питтинги, со временем эволюционирующие в макропиттинги, характеризующиеся развитием областей, объединяющих как первичные, так и вторичные очаги поражения. Дальнейшее изучение питтинговой коррозии исключительно на основе анализа отдельных очагов является методологически неверным подходом, поскольку оно может приводить к получению недостоверных результатов и потенциально создавать условия риска внезапного отказа медицинских инструментов вследствие недостаточной адекватности моделируемых сценариев развития коррозионных повреждений. Макропиттинг не является самостоятельной формой развития питтинговой коррозии, а ее сложной формой, состоящей из основного питтинга и растущих внутри него вторичных питтингов. Из-за неравномерного роста основного питтинга и вторичных питтингов макропиттинг легко меняет свою форму во времени (рис.1).

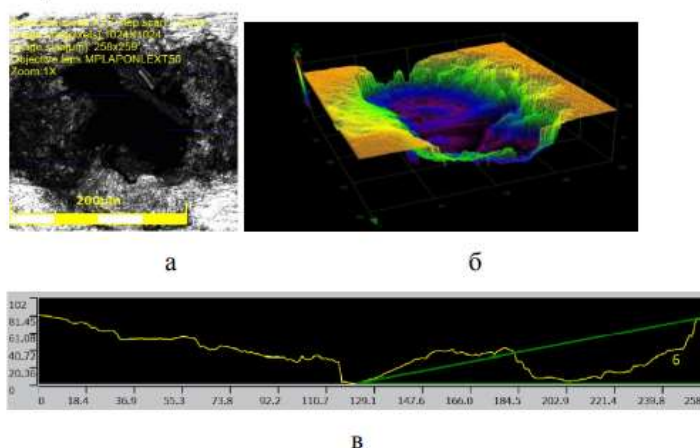


Рисунок 1 – Микроизображение поверхности 2D (а) (x108) и 3D (б) (x1080), профилограмма (в) на стали 12X18H10T

Для характеристики введенного понятия макропиттинг разработан его паспорт, который состоит из набора характеристик макропиттинга и процедур, которые используются для его исследования и оценки воздействия питтинговой коррозии на поверхность стали. Лабораторные испытания включают в себя визуальный осмотр поверхности, предполагающий исследование метрических размеров и плотности распределения МП, металлографию, микроскопию, способы определения ухудшения механических характеристик, физические методы контроля, в том числе воздействие ультразвуковой, акустической и электромагнитной волны, рентгенографию.

Процедуры комплексного описания макропиттинга представляют собой составление рейтинговых таблиц с учетом его плотности, размера и глубины (табл.1), статистическую обработку данных для установления вероятности его образования, оценку максимальной глубины макропиттинга и использование вероятности экстремальных значений, прогнозирование процесса с помощью пакета статистического анализа STATISTICA.

Типичный рейтинг можно представить, как А-3, Б-2, В-3, что соответствует плотности $5 \cdot 10^4$ МП/м², средний размер МП 0,05–0,08 мм² и средняя глубина МП 0,04–0,06 мм.

Использование данной характеристики позволило разработать новые подходы к мониторингу локального состояния поверхности статей.

Режим мониторинга включает два этапа: потенциостатическая поляризация, которая позволяет ужесточить условия эксплуатации изделий и получение сигнала о начале питтинговой коррозии после этого воздействия в режиме снятия вольт – амперных кривых. Применение потенциостатического метода оправдано, потому что скорость электродного процесса является функцией потенциала, а не наоборот.

Таблица 1 – Рейтинг параметров для оценки МП

Фото поверхности, увеличение x50					
	1	2	3	4	5
					
А	$1 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$
Б	0,03-0,05	0,05-0,08	0,08-0,010	0,10-0,15	0,15-0,2
В	0,01-0,02	0,02-0,04	0,04-0,06	0,06-0,08	0,08-0,12

А – плотность МП, число/м², Б – размер МП, мм², В – глубина МП, мм

Параметрами режима мониторинга являются пороговое значение потенциала ($E_{\min b}$) и продолжительность импульса поляризации ($t_{\text{им}}$). В качестве верхней границы диапазона значений $E_{\min b}$ использовали потенциодинамический потенциал питтингообразования (E_b), нижний предел потенциала 30мВ выбран с учетом того, что в ГОСТ 9.912-89 эта амплитуда колебаний для потенциала

считается в рамках допустимой погрешности. Пороговое значение $E_{\min b}$ выбирают при условии $30\text{ мВ} \leq E_{\min b} < E_b$. Время импульса ($t_{\text{им}}$) должно быть больше инкубационного времени зарождения питтинга ($t_{\text{инк}}^{\text{по}}$) и меньше времени формирования стабильного МП ($t_{\text{ст МП}}$), которое рассчитывается в инженерной методике прогнозирования времени жизни стабильного макропиттинга. Продолжительность импульса поляризации подбирали с учетом интервала: $t_{\text{инк}}^{\text{по}} < t_{\text{им}} < t_{\text{ст МП}}$.

Предложены два варианта реализации метода мониторинга – для режимов с постоянными (рис. 2) и изменяющимися условиями эксплуатации (рис. 3).

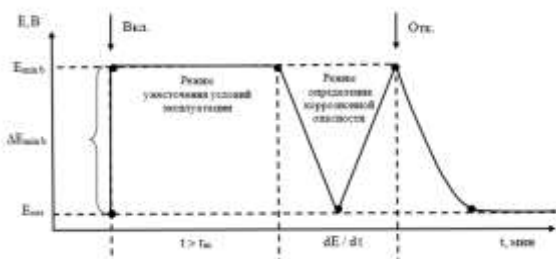


Рисунок 2 - Описание метода мониторинга с постоянными условиями эксплуатации

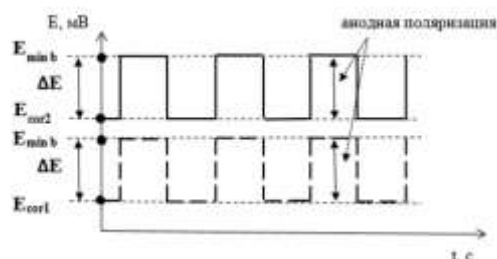


Рисунок 3 – Иллюстрация метода мониторинга при заданном смещении от потенциала электрода сравнения

В режиме мониторинга с постоянными условиями эксплуатации потенциал рабочего электрода в потенциостатическом режиме выдерживали при значении $E_{\min b}$ в течение времени зарождения питтинга $t_{\text{инд}}^{\text{по}}$, по истечении которого снимали вольтамперные характеристики в диапазоне значений потенциалов от $E_{\min b}$ до потенциала коррозии (E_{cor}) и обратно (скорость развертки потенциала 1 мВ/с). Сравнивали значения силы тока прямого ($J_{\text{пр}}$) и обратного ($J_{\text{обр}}$) направлений. При $J_{\text{пр}} > J_{\text{обр}}$ регистрировали начало процесса питтинговой коррозии.

В режиме мониторинга с изменяющимися условиями эксплуатации использовали четырехэлектродную ячейку, состоящую из рабочего, вспомогательного и дополнительного электродов, а также и хлоридсеребряного электрода сравнения (х.с.э.). Дополнительный электрод подключается в качестве электрода сравнения в режиме мониторинга вместо х.с.э. При этом изменение рабочих параметров оборудования будет вызывать одновременное смещение потенциала как рабочего, так и дополнительного электродов, что позволит выдерживать значение потенциала на уровне $E_{\min b}$ (рис. 3).

Применение теории ансамбля для случайных процессов при обработке хроноамперограмм исследуемых сталей дало возможность установить существование положения границы между состояниями питтингообразования и разработать методику определения значений параметров режима мониторинга ($E_{\min b}$, $t_{\text{им}}$) при хорошей воспроизводимости результатов эксперимента.

Содержание дополнительного легирующего металла – молибдена – в составе исследуемых сталей 10X17H13M2T и 08X21H6M2T повлияло на значения $E_{\min b}$. Установлено, что добавка молибдена повышает устойчивость стали к

коррозионному воздействию и смещает пакет колебаний потенциала в направлении катода. Питтинговую коррозию нержавеющей сталей с добавками хрома и молибдена в хлоридсодержащих средах относят к избирательному растворению хрома и железа. В результате гидролиза оксидов и гидроксидов хрома понижается рН среды, что вызывает активное растворение хрома в области потенциалов питтингообразования. Значения $E_{\min b}$ для сталей 08X22H6T и 12X18H10T схожие, что обусловлено близким по содержанию составом легирующих элементов в обеих сталях. Контроль воспроизводимости полученных результатов осуществляли посредством анализа дисперсии измеренных значений с целью верификации их принадлежности к единой генеральной совокупности однородной дисперсии, что было реализовано с применением статистического критерия Кохрена.

Основным критерием оценки потенциальной коррозионной опасности питтинговой коррозии является резкое увеличение тока на хронопотенциограммах. Однако для целей мониторинга этот показатель не подходит, так как он сигнализирует о начале устойчивого процесса питтингообразования и образования стабильных питтингов. При этом отсутствует возможности отследить переходные режимы и принять меры к предотвращению образования стабильных питтингов.

Предложено три дополнительных критерия оценки потенциальной опасности питтинговой коррозии: кулонометрический, вольтамперометрический и спектрально – частотный. Первый критерий – количество электричества Q , измеренное с помощью прямой кулонометрии при постоянном потенциале рабочего электрода, которое расходуется за период поляризации. Приборная погрешность метода составляет 0,5 %. Второй критерий – превышение силы прямого тока $J_{\text{пр}}$ над величиной силы тока обратного направления $J_{\text{обр}}$ при снятии вольтамперных кривых (ВАК) при значениях потенциала в диапазоне от $E_{\min b}$ до E_{cor} и обратно ($V_E = 1 \text{ мВ/с}$). Третий критерий характеризуется величиной тангенса угла наклона спектральной плотности (k) относительно оси абсцисс. Под спектральной плотностью понимается функциональная зависимость интенсивности сигнала от частоты. Для статистической обработки хроноамперограмм применяли методику дискретного преобразования Фурье. Значение коэффициента $k > 0,5$ соответствует низкому сопротивлению пассивной пленки, и как следствие быстрому росту макропиттингов и переходом в область локально - активного растворения. Значение коэффициента в диапазонах $0,05 < k < 0,5$ соответствует устойчивому активно – пассивному, $0 < k < 0,05$ - пассивному состояниям.

Сводная таблица критериев оценки коррозионной опасности на примере стали 12X18H10T представлена в таблице 2.

При наличии процесса питтинговой коррозии скорость нарастания количества электричества резко возрастает (в среднем на два-три порядка), что не дает возможности разграничить области существования питтинговой коррозии. Второй оценочный критерий - сравнение токов прямого и обратного направлений - показал превышение токов обратного направления в пассивной области и токов прямого направления в областях существования макропиттингов и активного растворения. Отличительной особенностью области развития ПК является наличие

петли на вольтамперометрической кривой. Третий оценочный критерий, количественно измеряемый в эксперименте, позволяет четко разграничить области существования питтинговой коррозии для целей мониторинга.

Таблица 2 - Сводная таблица критериев оценки коррозионной опасности

Критерии	Области		
	Пассивности	Существования макропиттингов	Активного растворения
0,05 моль/л NaCl			
Кулонометрический, мкКл	30–200	—	—
Вольтамперометрический	$J_{пр} < J_{об}$	—	—
Спектрально-частотный	0,02	—	—
0,1 моль/л NaCl			
Кулонометрический, мкКл	30–300	300–10000	—
Вольтамперометрический	$J_{пр} < J_{об}$	$J_{пр} > J_{об}$, наличие петли на ВАК	—
Спектрально-частотный	—	0,34	—
0,5 моль/л NaCl + 0,122 моль/л K ₂ Cr ₂ O ₇			
Кулонометрический, мкКл	30–500	500–15000	15000–50000
Вольтамперометрический	—	$J_{пр} > J_{об}$, наличие петли на ВАК	$J_{пр} > J_{об}$
Спектрально-частотный	—	—	0,943

Сравнение данных о состоянии поверхности сделанных на базе вычисления спектрально частотного критерия, полученного с применением программного комплекса, с результатами металлографических исследований подтвердило идентичность результатов.

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 (АМ) определения времени начала стабильной точечной коррозии $t_{сп}$, включая состояние макропиттинга при неустойчивой пассивации. Разработана имитационная модель (ИМ), базирующаяся на спектрально-частотном анализе (СЧА) с методикой расчета и программного обеспечения (ПО), определяющая время до начала стабильной точечной коррозии для исследуемых сталей. Разработана математическая модель роста стабильного 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.

Для исследования периода формирования и возникновения макропиттинга использовали спектрально-частотный анализ для режима гальваностатической поляризации в стационарных и нестационарных условиях. Значения потенциалов статистически обрабатывали с использованием дискретного преобразования Фурье. Исследуемые диапазоны плотности тока ($j = 1\text{--}10 \text{ мкА/см}^2$) были выбраны с учетом предельной диффузионной плотности тока j_{O_2} без перемешивания ($15\text{--}30 \text{ мкА/см}^2$). Режим нестационарной поляризации организовывали наложением постоянной и переменной составляющих тока J для обеспечения активно-пассивного состояния, включающего автоколебательный и пограничные режимы. Процесс развития макропиттинга напрямую зависит от значения плотности тока j , влияние которого исследовали по частотам колебаний потенциалов E и с помощью вольтамперной характеристики ВАХ.

С целью реализации моделей питтинговой коррозии исследованных сталей использовали диаграмму состояний, включающую вершины, обозначающие состояние поверхности, и дуги, показывающие переходы (условные вероятности) между состояниями (рис. 4).

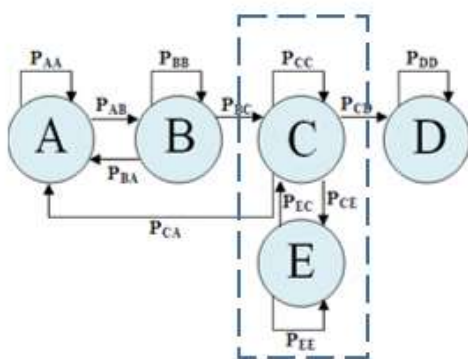


Рисунок 4 - Граф состояний

Диаграмма состояний содержит следующие ключевые компоненты: «А» – состояние пассивности, «В» – автоколебательный режим активно-пассивного состояния, «С» – пограничный режим АПС, «D» – режим локально-активного состояния. Переход из i -состояния в j -состояние характеризуется условной вероятностью P_{ij}

Для регистрации состояния макропиттинга в диаграмму состояния дополнительно включено состояние «Е» – неустойчивая пассивация МП – для учета флуктуаций потенциала, связанных с пассивацией и повторной активацией МП. Введение состояния «Е - неустойчивая пассивация макропиттинга» обусловлено несколькими факторами: растворением и последующей пассивацией гетерогенных элементов поверхности, характеризующихся разностью природы пассивной пленки, смещением потенциала в область отрицательных значений за счет возрастания площади поверхности МП, что приводит к снижению плотности поляризующего тока.

Аналитическая модель (АМ) базируется на методологии теории случайных процессов посредством цепи Маркова, в которой связи между состояниями создаются исключительно между смежными позициями. При этом рассчитывается время формирования стабильного питтинга в условиях локально-активного состояния. Ключевым параметром данной аналитической модели является матрица условных вероятностей перехода (МУВП). Для исследуемых марок сталей (08Х22Н6Т; 12Х18Н10Т; 10Х17Н13М2Т) были проведены расчеты по аналитической модели с учетом и без учета состояния «Е».

Проведенный сравнительный анализ результатов измерений времени формирования стабильного питтинга ($t_{СП}$) по аналитической модели с включением состояния «Е» и без включения его выявил следующие закономерности: значение $t_{СП}$ оказалось меньше в случае модели без включения состояния «Е» для сталей 12X18H10T и 10X17H13M2T, в то время как для стали 08X22H6T этот показатель приобрел большее значение ввиду большой концентрации хрома, который способствует интенсификации процессов пассивации и образованию защитного слоя оксидов хрома на поверхности исследуемых объектов. Полученные результаты доказывают, что введение характеристик, описывающих «неустойчивую пассивацию МП», дает возможность повысить точность характеристик, описывающих динамику стабильного питтингообразования ($t_{СП}$) на нержавеющих сталях.

Имитационная модель реализована с применением метода Монте–Карло. В этом методе с помощью генератора случайных чисел за счет многократного расчета определяли вероятностные параметры развития МП. Для оптимизации выбора входных параметров, используемых в имитационной модели как с применением состояния «Е», так и без него, предложено три альтернативных набора комбинаций элементов матрицы переходных вероятностей P_{ij} : «А» и «В» (P_{AA} , P_{AB} , P_{BA} , P_{BB}); «С» и «Е» (P_{CE} , P_{EC} , P_{EE}); «С» и «Е» (P_{CE} , P_{EC} , P_{EE}) с учетом пассивации «А» (P_{CA} , P_{CC}).

Варьирование переходов P_{ij} между состояниями «А» и «В» не оказывает значительного влияния на количество переходных состояний перед формированием стабильного питтинга. Однако для остальных двух случаев учет состояния «Е» оказывает значительное влияние на величину этапов до возникновения точечной коррозии. В связи с этим для корректного описания динамики развития макropиттинга с помощью имитационной модели) необходимо учитывать состояние «Е».

Сравнение результатов расчетов времени образования стабильного питтинга $t_{СП}$ по аналитической и имитационной моделям показало, что число переходов из одного неустойчивого состояния в другое (Н) в случае аналитической модели больше, чем при имитационной (табл. 3).

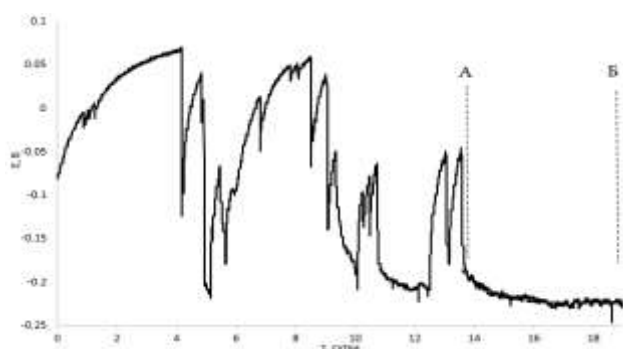
Таблица 3 - Сравнение результатов АМ и ИМ с фактическими данными (ФД) (режим Г.С.П., $j = 1,0 \text{ мкА/см}^2$, 0,1 М NaCl)

Сталь	АМ, с	ИМ, с	ФД, с
08X22H6T	1659	807	1411
12X18H10T	4958	3476	4456
10X17H13M2T	6271	4346	4842

Показатель адекватности модели R^2 при $n = 3$ для ИМ $R^2 = 77 \%$, для АМ – 80 %. Применение метода статистического усреднения эмпирических данных как по аналитической, так и по имитационной моделям способствует повышению коэффициента достоверности результатов модели до уровня 97 %.

На основе позиционирования ИМ разработана программа, описывающая процесс активного роста МП сталей, учитывающая процесс низкочастотных колебаний потенциала при пассивации и повторной активации в МП. За счет данных ИМ получены дополнительные параметры зарождения и пассивации МП.

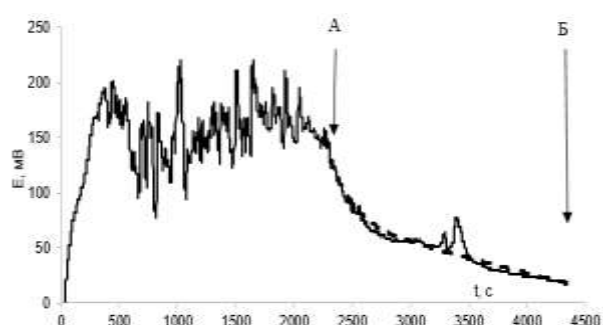
Для прогнозирования процесса питтинговой коррозии на основании результатов измерения коррозионного потенциала установлено соответствие продолжительности области стабильной коррозии в длительных бестоковых (рис.5а) и ускоренных экспериментах (рис.5б) для стали 12Х18Н10Т. Для участков стабильной коррозии (АБ) проводился расчет уравнений тренда (пунктирная линия), аппроксимирующих падение потенциала коррозии. Установлен коэффициент масштабирования ($k_{ст} = 324,95$ [с/сут]), позволивший с помощью ИМ определить время начала стабильной коррозии.



$$E^{п1} = -0.1869 - 0.0301 \cdot \tau + 0.0079 \cdot \tau^2 - 0.0007 \cdot \tau^3,$$

$$\tau = t - 13,62, \quad 13,62 \leq t \leq 19,25$$

а



$$E^a = 73,2192 - 0,0268 \cdot \tau + 75,7361 \cdot \exp(-0.005\tau),$$

$$\tau = t - 2260,9; \quad 2260,9 \leq t \leq 4340,8$$

б

Рисунок 5 – Хронопотенциограммы для стали 12Х18Н10Т в 0,1 М NaCl:

а) бестоковый режим; б) режим гальваностатической поляризации ($j = 3$ мкА/см²)

Рассчитанный параметр – время ($t_{СП}$) начала стабильной точечной коррозии, включая состояние макропиттинга при неустойчивой пассивации, позволил провести моделирование процесса развития стабильной питтинговой коррозии с применением пакета COMSOL Multiphysics (модуль «Коррозия»).

С учетом твердых веществ модель включает десять элементов: 1) ионы металлов в процессе растворения Me^{2+} ; 2) гидроксильные ионы OH^- ; 3) ионы водорода H^+ ; 4) ионы натрия Na^+ ; 5) хлорид-ионы Cl^- ; 6) газообразный водород H_2 ; 7) гидроксид (II) $Me(OH)_2$; 8) ионы металлов Me^{3+} ; 9) гидроксид (III) $Me(OH)_3$; 10) хлорид (III) $MeCl_3$.

В работе рассматривается двумерная модель при стандартных условиях (25 °С, 298 К, давление газа 1 атм.), построенная для моделирования процесса распространения единичного питтинга после стабилизации макропиттинга. Модель построена для питтинга с активным дном, пассивными стенками и нейтральным устьем (как в объемном растворе), учитывает химические и электрохимические реакции внутри самого питтинга с учетом транспортных процессов диффузии и миграции.

Питтинг имеет форму вазы с узкой горловиной в устье и с изогнутым основанием на дне. В двумерной модели геометрия питтинга состоит из небольших треугольных подобластей (конечных элементов). Для области на дне питтинга максимальный размер элемента сетки был равным $2 \cdot 10^{-8}$ м, что меньше размера ячейки в середине области. Поведение каждого вида частиц в растворе регулируется законом Нернста-Планка, а потенциал электрического поля определяется из уравнения Пуассона.

Проверка модели показала, что уравнения и схема поведения, выбранные для представления исследуемой электрохимической системы, являются оптимальными, правильно реализованы в рамках модели (в пределах приближения) и дают соответствующие значения для числовых параметров, необходимых для заполнения модели. Динамика роста единичного стабильного питтинга показана на рис. 6.

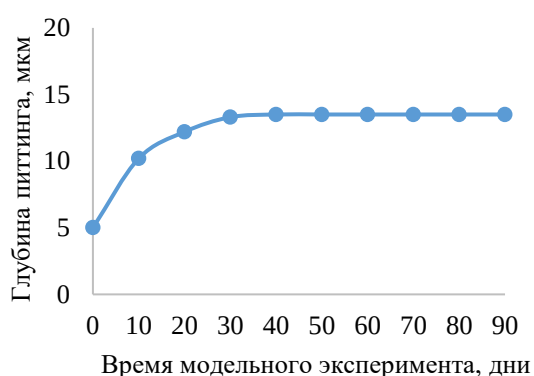


Рисунок 6 - Динамика роста единичного стабильного питтинга

Адекватность модели проверяли на реальной коррозионной системе на трех марках стали: 12X18H10T, 08X22H6T, 10X17H13M2T. Образцы сталей выдерживали в течение двух месяцев в хлоридсодержащей среде (0,5 моль/л NaCl) без перемешивания растворов в условиях естественной аэрации при комнатной температуре 25 °С, давлении 752 мм рт. ст., влажности 40–50 %.

Потенциалы коррозии исследуемых сталей находились в области значений от 0 до –200 мВ. Определили условия пассивации и максимальные величины глубины единичного питтинга (табл. 4). Результаты обследования поверхности образцов после эксплуатации показали, что максимальные размеры питтингов оказались несколько больше расчетных значений, а максимальная погрешность расчетов не превысила 10 %, что вполне допустимо с учетом возможного отклонения технологических параметров в рабочем процессе и принятых средних значений, таких как молярная масса и степень окисления заряда иона в электролите.

Таблица 4 - Сопоставление расчетных и экспериментальных результатов

Сталь	ΔE_p , мВ	Расчетная глубина, мкм	Экспериментальная глубина, мкм
12X18H10T	155	16	18
08X22H6T	227	14,5	15,3
10X17H13M2T	123	21	24

ΔE_p – гальваностатический базис питтингостойкости

Данный факт подтверждает возможность использования предлагаемой модели для прогнозирования питтинговой коррозии нержавеющей стали в хлоридсодержащих средах как для оценки коррозионных повреждений на действующем оборудовании, так и при выборе оптимальных параметров эксплуатации оборудования на стадии разработки конструкторской документации. Используя полученное расчетное время возникновения стабильного питтинга, стало возможным теоретически обосновать развитие макропиттинга.

На основании исследования динамики роста единичного стабильного питтинга составлена имитационная трехмерная модель развития макропиттинга на основе метода Монте-Карло, которая представляет собой моделирование его развития в 3d-пространстве, когда на фоне развития основного питтинга от устья до дна происходит развитие боковых отростков по осям декартовой системы координат в плоскости (x, y), перпендикулярной оси z основного (начального) макропиттинга (рис.7).

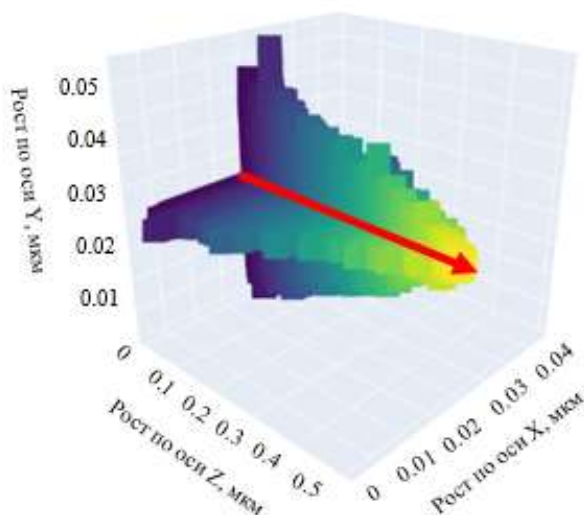


Рисунок 7 - Визуализация результатов имитационного моделирования динамики развития макропиттинга (красной стрелкой показано направление вглубь)

В модели в каждый момент времени происходит развитие макропиттинга вглубь (вдоль оси z) условно на один уровень вниз. Для каждого уровня, начиная с некоторого порогового значения, генерируется вероятность, которая затем сравнивается с пороговой. Если указанная вероятность превышает пороговую, следовательно, идет активация развития бокового отростка на данном уровне. В первом приближении принято, что развитие бокового отростка возможно в четырех направлениях (вдоль оси x – влево N и вправо S и вдоль оси y – также влево W и вправо E).

Результаты верификации и валидации предложенной имитационной модели путем сравнения полученных данных с результатами расчетных и натурных значений показало, что имитационная модель наиболее точно представляет лежащую в ее основе математическую модель и ее решение при числе итераций 1499 и пороговой вероятности развития бокового питтинга $P=0,95$.

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.

На основе обобщенных результатов, полученных при мониторинге, прогнозировании и моделировании процессов питтинговой коррозии, созданы научно-технологические основы повышения стойкости нержавеющей сталей к точечной коррозии (рис. 8).

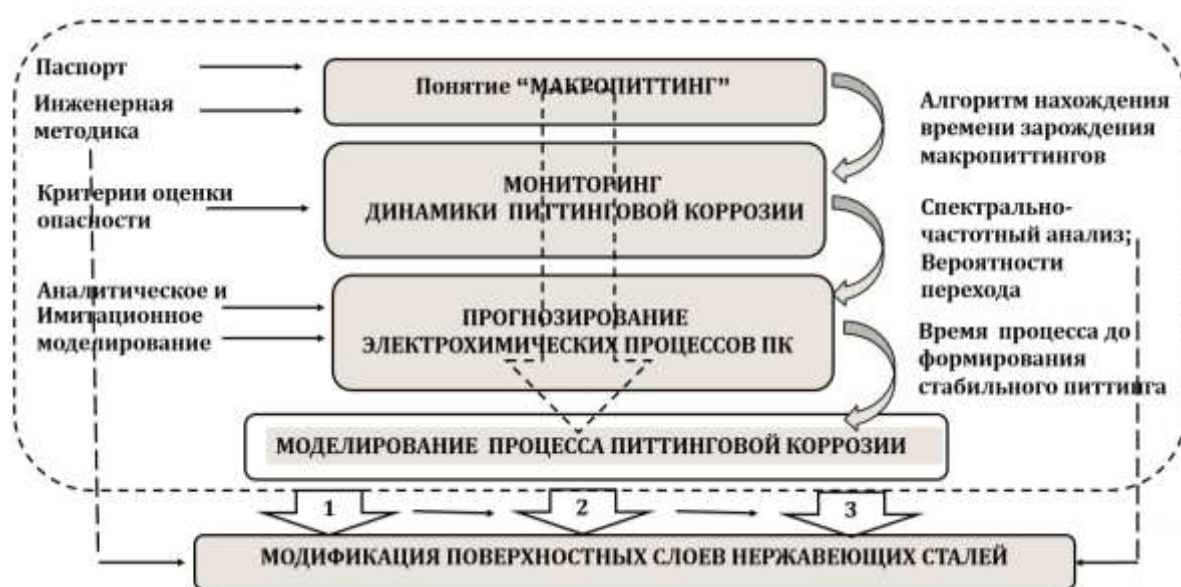


Рисунок 8 – Научно – технологические основы повышения стойкости к точечной коррозии

Научно-технологические основы создания технологии повышения коррозионной стойкости хромоникелевых сталей являются системой положений, дающих возможность за счет электрохимической модификации поверхности с применением низкотемпературного азотирования существенно повысить коррозионную стойкость хромоникелевых сталей (не менее чем в два раза).

Установлены режимы электрохимической модификации, в которых происходит делокализация стадий питтинговой коррозии за счет обеспечения стабильного динамического равновесия стадии возникновения – пассивации питтингов. Переходы из локально-активного в активно-пассивное состояние и наоборот, отражаются на средних значениях потенциала E_{cp} поляризуемого

электрода, а величины граничных частот $f_{\text{гран}}$ соответствующих этим переходам, различаются в зависимости от того, из какой области начинается изменение частоты переменной составляющей (от более высоких к более низким частотам и наоборот). Зависимость $E_{\text{ср}}$ от частоты переменного тока $J_{\text{пер}}$ при росте (рис. 9, кр.1) и понижении f (рис. 9, кр.2) частоты имеют разницу в значениях.

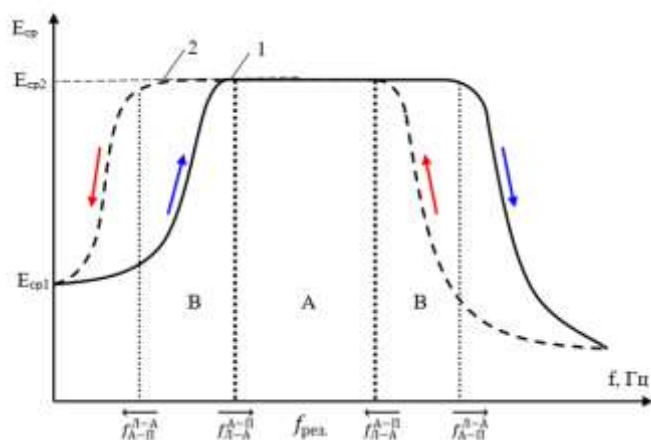


Рисунок 9 – Области различных вариантов состояния поверхности в случае коррозионного воздействия при поляризации, включая $j_{\text{пер}}$: 1 – частота возрастает; 2 – частота снижается; А – область АПС; В – переходные

Увеличение частоты (рис. 9, кр. 1) обуславливает переход поверхности из локально-активного в активно-пассивное состояние на границе областей А и В при частоте $\overleftarrow{f_{\text{Л-А}}^{\text{А-П}}}$, поддержание этого состояния обеспечивается в диапазоне частот $\overleftarrow{f_{\text{Л-А}}^{\text{А-П}}} - \overleftarrow{f_{\text{А-П}}^{\text{Л-А}}}$. Снижение частоты (рис. 9, кр. 2) обуславливает данный переход при $\overleftarrow{f_{\text{Л-А}}^{\text{А-П}}}$. В этом случае сохранение активно-пассивного состояния достигается при $\overleftarrow{f_{\text{Л-А}}^{\text{А-П}}} - \overleftarrow{f_{\text{А-П}}^{\text{Л-А}}}$.

Установлено, что для перехода электрода из локально-активного в активно-пассивное состояние достаточно единичного количества циклов колебаний поляризующего тока при частотах перехода $\overleftarrow{f_{\text{Л-А}}^{\text{А-П}}}$ или $\overleftarrow{f_{\text{Л-А}}^{\text{А-П}}}$.

Определение частотных колебаний по изменению пакета колебаний потенциала по верхним и нижним границам в условиях импульсной гальваностатической поляризации и гальваностатической поляризации с наложенной частотной составляющей поляризации для исследуемых сталей позволило обосновать выбор частот, определяющих модификационные возможности поверхности изучаемых марок стали.

Режимы обработки ВЧИ плазмой стали 12Х18Н9Т варьировали: расход плазмообразующего газа (G) от 0,03 до 0,12 г/с; расстояние от среза плазмотрона до образца (l) от 20 до 100 мм, скорость плазмообразующего потока (V) от 20 до 70 м/с, температура образца (Т) от 210 до 490 °С, мощность разряда (Wp) от 1,1 до 2,8, кВт.

Однако данного эффекта, достигаемого с помощью электрохимической обработки недостаточно для изделий медицинского назначения, поэтому целесообразно использовать дополнительно плазменную модификацию поверхности хромоникелевых сталей путем внедрения ионов плазмообразующего газа в поверхностный слой хромоникелевой стали для повышения коррозионной стойкости.

Схема метода обработки представлена на рис. 10. Образцы помещали в технологическую камеру (рис. 10, поз. 1), после чего ее закрывали и вакуумировали до достижения давления 10 Па (поз. 2). Затем в камеру напускали технологический газ (N_2 , поз. 3). При достижении показателей давления 2 Па включается подача напряжения на образец через фильтр ВЧ-токов переменной составляющей тока от потенциостата (поз. 8). Плавная регулировка тока анода генераторной лампы и напряжения на аноде осуществлена генераторной лампы (поз. 5). Обработка, позволяющая варьировать мощность разряда от 0,5 до 3 кВт, длилась 60 мин (поз. 6). После обработки образец охладили в защитной среде. Затем идет разгерметизация рабочей камеры и удаление образца (изделий) из держателя.

Устанавливали элементный состав поверхностного слоя, модифицированного ВЧ-плазмой пониженного давления, с помощью РЭМ и ОЖЕ – спектроскопии. В зоне анализа (неповреждённая поверхность образца после 13-минутной ионной бомбардировки) выявлено наличие следующих элементов в порядке убывания амплитуды оже-пигов $Ar^+(3\text{ кВ})$: Fe, Cr, Ni и Ti. Химический состав согласуется с составом нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Азот N исчез на 13-й минуте ионного травления аргоном $Ar^+(3\text{ кВ})$, что соответствует глубине проникновения N (оценочно) $\sim 65\text{ нм}$.

Проведенный анализ дифрактограмм свидетельствует о наличии стабильной концентрации азота внутри диффузионного покрытия, образованного при низкоэнергетической имплантации ионов азота. Базовый металл характеризуется отсутствием N_2 .



Рисунок 10 – Общая схема комбинированного метода электрохимической модификации и низкотемпературной плазменной обработки

Анализ экспериментальных результатов позволил установить ряд закономерностей, характерных для высокочастотной индукционной плазменной (ВЧИ) модификации поверхности сталей: во всех случаях после ВЧИ-плазменной обработки стали 12Х18Н10Т плазмообразующим газом N_2 на ее поверхности наблюдается образование диффузионного слоя, характеризуемого повышенными значениями микротвердости и существенным искажением кристаллической решетки поверхностного слоя; установлено оптимальное время обработки $t_{\max} = 60$

мин, после которого дальнейшая обработка не приводит к дополнительному повышению микротвердости (среднее повышение – до 5000 МПа). Толщина диффузионного слоя во всех случаях увеличивается с увеличением времени обработки до 60 минут. ВЧИ плазменная обработка с температурой образца от 300 до 390 °С, позволила достичь высокой коррозионной стойкости исследуемых сталей.

Установлено, что изменение состояния поверхности под действием наложенного переменного тока перед плазменной обработкой приводит к изменению свойств поверхностного слоя, и, как показали результаты исследования, поверхность нержавеющей стали становится более восприимчивой к плазменному воздействию, что не только ускоряет процесс диффузии азота при пониженных температурах, но и позволяет увеличить толщину диффузионного покрытия с более высокими показателями коррозионной стойкости.

Исследование поверхности с помощью РЭМ показало, что поверхность образца, обработанная в условиях воздействия низкотемпературной плазмы с наложением переменного тока, выглядит однородной. Ионная бомбардировка приводит к распылению микрошероховатостей и скрытых дефектов по границам зерен и сглаживанию микротрещин, т. е. к их «заживлению», что улучшает шероховатость поверхности. Края заусенцев на ней распыляются, все неровности сглаживаются, мелких царапин не наблюдается. Осаждение карбидной фазы практически не происходит.

Испытания на микротвердость образца, обработанного в низкотемпературной плазме с наложением переменного тока, показали следующие результаты: микротвердость в слое на глубине до 2 мкм удвоилась (от 3,8 до 7,6 ГПа).

Изучение морфологии и химического состава поверхностного слоя образца показало, что коррозионные процессы в контрольном образце происходят на границах зерен, тогда как в образце, обработанном в низкотемпературной плазме с наложением переменного тока, они протекали на границах зажившего дефекта и аморфной области.

Актуальной задачей современной медицинской техники является повышение коррозионной стойкости медицинских инструментов, изготовленных из нержавеющей сталей. Широко используемый метод традиционной химической пассивации с целью повышения коррозионной стойкости изделий из нержавеющей сталей, таких как зажимы, пинцеты, иглодержатели, ножницы и т. д., демонстрирует недостаточную эффективность, что подтверждено производственным опытом ООО «ПТО “Медтехника”» и ООО «НПФ “Хэлп”», которые являются одними из ведущих производителей медицинских инструментов в РФ.

Для решения данной проблемы разработана и предложена для промышленного внедрения комбинированная технология повышения коррозионной стойкости сталей с помощью электрохимической модификации в сочетании с низкотемпературным плазменным азотированием. На основании экспериментальных результатов описанных выше разработаны технологические процессы обработки поверхности медицинских инструментов.

Обработку в ВЧИ - разряде пониженного давления проводили в оптимальных режимах и совместном наложении переменного тока, предварительно электрохимически модифицировав поверхность. По габаритным размерам медицинские инструменты объединены в три группы (табл. 5).

Таблица 5 – Режимы комбинированного метода обработки медицинских инструментов из стали 12Х18Н10Т

№	Инструменты	Электрохимическая обработка			Обработка ВЧИ-плазмой				
		j, мкА/см ²	f, Гц	τ, мин	G, г/с	l, мм	V, м/с	T, °С	W _p , кВт
1	Пинцет анатомический; трубка отсасывающая	15	0,3	30	0,12	20	50	420	2,8
2	Иглодержатель; зажим; элеватор надкостницы	15	0,3	30	0,10	20	50	400	2,8
3	Ножницы с лезвиями; канюля промывающая; ретрактор	15	0,3	30	0,08	60	60	320	2,5

Внешний осмотр медицинских инструментов осуществляли с помощью металлографического микроскопа «Альтами МЕТ 5». Произведены сравнительные испытания модифицированных медицинских инструментов, прошедших плазменную обработку, с действующими на сегодня аналогами. Установлено, что изделия с комбинированной обработкой в отличие от контрольных выдерживают испытания в препаратах предстерилизационной очистки. Данные по результатам обработки стали 12Х18Н10Т представлены в табл. 6.

Таблица 6 – Характеристики медицинских инструментов из стали 12Х18Н10Т после обработки ВЧИ-плазмой ($G_r = 0,08$ г/с)

№	Микротвердость H _ц , МПа	Шероховатость R _a , мкм	Стационарный потенциал E _{ст} , В
1	1980	0,34	-0,112
2	1930	0,44	-0,124
3	1920	0,22	-0,115
4*	1641	0,93	-0,252
*Исходный образец			

Анализ этих данных позволяет утверждать, что во всех исследованных режимах новых фаз не образуется. Изучение морфологии и химического состава поверхностного слоя исходного образца показало, что коррозионные процессы в контрольном образце происходят на границы зерен, тогда как в образцах, обработанных в низкотемпературной плазме с наложением переменного тока, они протекали на границах зажившего дефекта и аморфной связи. При анализе

изменения количественного содержания основных элементов отмечено снижение количества железа и хрома и увеличение количества углерода и особенно кислорода.

Более высоким значениям микроискажений решетки в поверхностном слое соответствует повышение ширины линий на рентгенограммах, в результате поверхность имеет более высокую прочность, т. е. происходит наклеп за счет плазменной модификации. Одновременно при плазменном упрочнении стали 12X18H10T происходит уменьшение шероховатости, повышение стойкости к питтинговой коррозии и, как следствие, улучшение качества поверхностного слоя. Доказательством упрочнения поверхностного слоя является увеличение микротвердости.

Технологический процесс комбинированной модификации и установка ВЧ-плазменной обработки внедрены на предприятиях медико-инструментальной отрасли на ООО “ПТО Медтехника” и ООО “НПФ “Хэлп”, получен суммарный экономический эффект в размере 7,89 млн. руб.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны научные основы прогнозирования коррозионной стойкости нержавеющей сталей с учетом введенной интегральной характеристики развития метастабильного состояния –«макропиттинг». Выявлены основные закономерности и критические условия развития макропиттинга для исследуемых сталей 12X18H10T, 10X17H13M2T, 08X22H6T, 08X21H6M2T. На основе полученных данных разработан паспорт макропиттинга, содержащий перечень его ключевых количественных характеристик и процедуры диагностики и обследования макропиттингов, а также инженерную методику прогнозирования времени формирования стабильного макропиттинга. Сопоставление результатов расчётов времени жизни стабильного макропиттинга с учетом состояния “неустойчивая пассивация макропиттинга” для исследуемых сталей в растворе 0,5 моль/л NaCl с экспериментальными результатами имеет погрешность 5,85 – 6,88 %, с учетом состояния “единичный питтинг” имеет погрешность 9.73-39.27 %.

2. Разработан периодический потенциостатический метод коррозионного мониторинга, характеризующийся циклическим смещением электродного потенциала $E_{\min b}$ ($30 \text{ мВ} \leq E_{\min b} \leq E_b$) и фиксированным временем поляризации t ($t \leq t_{\text{инд}}^{\text{по}}$), обеспечивающим мгновенный отклик электрохимической системы при изменении условий эксплуатации в исследуемых средах. Экспериментально установлены значения смещения потенциала и времени поляризации для исследуемых сталей: для сталей 12X18H10T и 08X22H6T – соответственно 100–200 мВ и 1000–1140 с, для сталей 10X17H13M2T – соответственно 200–300 мВ и 1650–2330 с, для сталей 08X21H6M2T – соответственно 150–250 мВ и 1150–1600 с. Экспериментально полученные величины критерия Кохрена не превосходят табличных данных ($G_{\text{табл}} = 0,042$ для $\alpha = 0,97$, $n = 120$ в каждой серии), что подтверждает предположение об однородности дисперсий и высокой воспроизводимости экспериментальных данных.

3. Введены дополнительные критерии оценки потенциальной коррозионной опасности, позволяющие осуществлять коррозионный мониторинг с учетом

состояния макропиттингов: кулонометрический (в активно-пассивном состоянии $Q = 50\text{--}200$ мкКл, в локально-активном состоянии $Q > 1000$ мкКл), вольтамперометрический (для активно-пассивного состояния характерно наличие петли на вольтамперной кривой, для локально-активного состояния характерен обратный обход контура вольтамперной кривой) и спектрально-частотный (активно-пассивное состояние определяется в диапазоне $0,05 < k < 0,5$; локально-активное состояние – в диапазоне $k > 0,5$).

4. Впервые установлены режимы динамического равновесия процессов зарождения ($f_{\text{зар}}$), развития ($f_{\text{дом}}$) и пассивации макропиттингов в растворе 0,1 М NaCl, характеризующиеся наличием низкочастотных флуктуаций на хронопотенциограммах, которые определили необходимость введения в модель процесса питтинговой коррозии дополнительного состояния «неустойчивая пассивация МП». В условиях нестационарной гальваностатической поляризации ($1\text{--}10$ мкА/см²) для сталей 12Х18Н10Т это $t_{\text{им}} = 10\text{--}25$ с, $t_{\text{п}} = 25\text{--}50$ с, $f_{\text{зар}} = 0,001\text{--}0,009$ Гц; для сталей 08Х22Н6Т $t_{\text{им}} = 10\text{--}50$ с, $t_{\text{п}} = 10\text{--}25$ с, $f_{\text{зар}} = 0,0009\text{--}0,0017$ Гц; для сталей 0Х17Н13М2Т $t_{\text{им}} = 10\text{--}50$ с, $t_{\text{п}} = 10$ с, $f_{\text{зар}} = 0,0006\text{--}0,0008$ Гц. В условиях стационарной гальваностатической поляризации ($0,35\text{--}1,5$ мкА/см²) для сталей 12Х18Н10Т $f_{\text{дом}} = 0,001\text{--}0,0026$ Гц; для сталей 08Х22Н6Т $f_{\text{дом}} = 0,0031\text{--}0,0071$ Гц; для сталей 10Х17Н13М2Т $f_{\text{дом}} = 0,0011\text{--}0,0065$ Гц.

5. Разработаны аналитическая и имитационная модели динамики локального растворения сталей в гальваностатических условиях, позволившие рассчитать продолжительность развития процесса до момента появления стабильного питтинга ($\tau_{\text{ст пит.}}$) с учетом состояния неустойчивой пассивации макропиттингов по результатам: а) аналитической модели: для стали 08Х22Н6Т $\tau_{\text{ст пит}} = 1659$ с, для стали 12Х18Н10Т $\tau_{\text{ст пит}} = 4958$ с, для стали 10Х17Н13М2Т $\tau_{\text{ст пит}} = 6271$ с; б) по результатам имитационной модели: для стали 08Х22Н6Т $\tau_{\text{ст пит}} = 807$ с, для стали 12Х18Н10Т $\tau_{\text{ст пит}} = 3476$ с, для стали 10Х17Н13М2Т $\tau_{\text{ст пит}} = 4346$ с. Показатель адекватности модели R^2 при $n = 3$ для имитационной модели – 67 %, для аналитической модели – 70 %. Усреднение результатов АМ и ИМ увеличивают коэффициент достоверности аппроксимации до 87 %. Создано программное обеспечение для реализации алгоритмов, заложенных в основу моделей локального растворения. Впервые установлен коэффициент масштабирования $k_{\text{ст}} = 324,95$ [с/сут], позволивший использовать результаты расчетов по имитационной модели в качестве начальных условий для построения математической модели роста стабильного питтинга.

6. Разработана двумерная математическая модель роста стабильного питтинга включающая образование осадков и солевой пленки с уточненными начальными условиями, установленными с применением расчетов и с учетом понятия «макропиттинг». Проведено моделирование процесса питтинговой коррозии в пакете COMSOL Multiphysics (модуль «Коррозия»). Полученные данные количественно согласуются с экспериментальными результатами и данными других авторов, максимальная погрешность расчетов не превышает 10 %. 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.

7. В результате комплекса проведенных теоретических и экспериментальных исследований предложены научно-технологические основы процесса увеличения стойкости к локальной коррозии нержавеющей сталей за счет электрохимической модификации и плазменного азотирования. Разработана и внедрена в производство комбинированная технология модификации медицинских инструментов, позволяющая интенсифицировать процесс проникновения азота в поверхностный слой и повысить износостойкость и коррозионную стойкость не менее чем в два раза. Газонасыщение, включая азотирование, которое происходит в следующих режимах: $W_i = 40\text{--}130$ эВ, $T_e/T = 60\text{--}100$, $j_i = 1,5\text{--}2,5$ А/м². Получен экономический эффект в размере 7,89 млн руб. от внедрения разработанной технологии на двух предприятиях медико-инструментальной отрасли.

Дальнейшие исследования данной диссертационной работы будут посвящены внедрению и апробации разработанной технологии на изделия медицинского назначения из мартенситных нержавеющей сталей 20Х13, 30Х13, 40Х13, 05Х18, 95Х18, 100Х13М, а также апробация в других отраслях промышленности – химической и машиностроительной.

Основные результаты диссертации Статьи, опубликованные в ведущих,

рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ

1. Виноградова, С.С. Комбинированный метод модификации поверхности нержавеющей сталей / С. С. Виноградова, М. Ф. Шаехов, А. Е. Денисов // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2024. – Т. 60, № 1. – С. 67-74. <https://doi.org/10.31857/S0044185624010078>
2. Виноградова, С.С. ВЧИ-плазменная модификация поверхностных слоев стали 12Х18Н10Т / С. С. Виноградова, М. Ф. Шаехов, А. Е. Денисов // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2024. – Т. 60, № 1. – С. 57-66. <https://doi.org/10.31857/S0044185624010063>
3. Виноградова С.С. Прогнозирование электрохимических процессов локального растворения нержавеющей сталей. Часть 1. Спектрально – частотный анализ флуктуаций потенциала / С.С. Виноградова // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2024. – Т. 67, № 3. – С. 73-79. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20246703.6944>
4. Виноградова С.С. Прогнозирование электрохимических процессов локального растворения нержавеющей сталей. Часть 2. Аналитическое и имитационное моделирование динамики процесса питтинговой коррозии / С.С. Виноградова // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2024. – Т. 67, № 6. – С. 119-126. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20246706.6972>
5. Vinogradova, S.S. Influence of the metastable stage on the patterns of local dissolution of chromium-nickel steel 12X18H10T / S.S. Vinogradova // Butlerov

Communications B. 2024. Vol.9. No.4. Id.13. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-80-12-90/ROI-jbc-B/24-9-4-1311:02.

6. Vinogradova, S.S. Engineering methodology for calculating the formation time of stable pitting of stainless steels taking into account the integral characteristic – «macropitting» / S.S. Vinogradova // Butlerov Communications B 2023. Vol.5. No.1. Id.7. DOI: 10.37952/ROI-jbc-B/23-5-1-7.

7. Виноградова, С.С. Методика расчета модуля импеданса для коррозионного мониторинга состояния поверхности хромоникелевых сталей / Р.Ф. Тазиева, С.С. Виноградова, А.Н. Ахметова // Известия высших учебных заведений. Серия «химия и химическая технология», 63(3), 60-66. 2020 <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206303.6092>

8. Виноградова, С.С. Коррозионный мониторинг состояния поверхности нержавеющей сталей в хлоридных растворах / С.С. Виноградова, А.Н. Ахметова // Коррозия: материалы и защита. – 2019. - №8.

9. Виноградова, С.С. Процессы питтинговой коррозии стали 12Х18Н10Т в условиях, имитирующих саморастворение / Плешкова Е.В., Ражабов Ш. // Вестник технологического университета. 2018. – Т.21. – №10. – С. 54-58.

10. Виноградова, С.С. Использование метода спектрального анализа электрических сигналов для оценки состояния поверхности хромоникелевых сталей в процессе коррозионного мониторинга / Ахметова А.Н., Тазиева Р.Ф., Березин Н.Б., Сысоев В.А. // Бутлеровские сообщения. – 2016. – Т. 48. - №10. – С. 150-155.

11. Виноградова, С.С. Исследование характеристик питтингостойкости хромоникелевых сталей в гальваностатических условиях на основе моделирования процесса / Р.Ф. Тазиева, С.С. Виноградова // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2-14. – С. 3013–3018.

12. Виноградова, С.С. Модифицированный способ диагностирования питтинговой коррозии / А.Н. Ахметова, С.С. Виноградова // Вестник технологического университета. – 2015. – Т.18. – №11. – С. 101-105.

13. Виноградова, С.С. Алгоритм определения параметров режима циклического потенциостатического метода / А.Н. Ахметова, Р.Ф. Тазиева, С.С. Виноградова // Вестник технологического университета. - 2014. – Т.17. - №14. – С. 466-469.

14. Виноградова, С.С. Моделирование динамики питтинговой коррозии с учетом повторной активации пассивного питтинга/ Р.Ф. Тазиева, С.С. Виноградова, Б.Л. Журавлев // Вестник технологического университета. – 2014. – Т.17. –№7. – С. 274–279.

15. Виноградова, С.С. Применение теории ансамбля случайных процессов к анализу результатов имитационного моделирования питтинговой коррозии хромоникелевых сталей в потенциостатических условиях / Р.Ф. Тазиева, С.С. Виноградова, Б.Л. Журавлев // Вестник технологического университета. - 2014. – Т.17. - № 5. – С. 254-256.

16. Виноградова, С.С. Расчет частотных характеристик процесса питтинговой коррозии на основе спектрального анализа / Р.Ф. Тазиева, С.С. Виноградова, А.Н. Ахметова // Вестник технологического университета. - 2014. – Т.17. - № 5. – С. 295-297.

17. Виноградова, С. С. Применение спектрального анализа для оценки результатов имитационного моделирования питтинговой коррозии хромоникелевых сталей в потенциостатических условиях/ Р. Ф. Тазиева, С. С. Виноградова, Р. А. Кайдриков // Вестник технологического университета. – 2014. – Т.17. – № 4. – С. 254 – 256.
18. Виноградова, С.С. Оценка состояния поверхности хромоникелевых сталей, модифицированных в условиях нестационарной поляризации / И.О. Исхакова, А.Н. Ахметова, С.С. Виноградова, И.Г. Хабибуллин // Вестник технологического университета. – 2013. – Т.16. – № 23. – С. 213-215.
19. Виноградова, С.С. Анализ взаимосвязи параметров стохастической модели питтинговой коррозии/ Р.Ф. Тазиева, С.С. Виноградова, Р.А. Кайдриков // Вестник технологического университета. – 2013. – Т.16. – № 22. – С. 297–300.
20. Виноградова, С.С. Моделирование питтинговой коррозии в условиях гальваностатической поляризации на основе теории цепей Маркова / Р.Ф. Тазиева, С.С. Виноградова, Б.Л. Журавлев // Вестник технологического университета. – 2013. – Т.16. – №9. – С. 199–202.
21. Виноградова, С.С. Циклический потенциостатический метод мониторинга пассивного состояния хромоникелевых сталей / С.С Виноградова, В.Э. Ткачева, А.Н. Макарова (А.Н. Ахметова) // Вестник технологического университета. - 2012. – Т.15. – № 23. – С. 71–73.
22. Виноградова, С.С. Параметры математических моделей питтинговой коррозии/ Р.Ф. Тазиева, С.С. Виноградова // Вестник технологического университета. – 2012. – Т.15. – № 20. – С.66-69.
23. Виноградова, С.С. Модификация поверхности хромоникелевых сталей в условиях гальваностатической поляризации / И.О. Исхакова, С.С. Виноградова, Р.А. Кайдриков, Б.Л. Журавлев // Вестник технологического университета. – 2012. – Т.15. – №18. – С.83–85.
24. Виноградова, С.С. Частотный анализ флуктуаций потенциала стали 12Х18Н10Т при гальваностатической поляризации в хлоридных растворах / С.С Виноградова, И.О. Егорова, Р.А. Кайдриков, Б.Л. Журавлев// Вестник технологического университета. – 2011. – Т.14. – №7. – С.137-139.
25. Кайдриков, Р. А. Питтинговая коррозия металлов и многослойных систем (исследование, моделирование, прогнозирование, мониторинг) / Р. А. Кайдриков, С. С. Виноградова // Вестник технологического университета. – 2010. – Т.13. – №4. – С. 212 – 217.

Патенты

1. Пат. 2382352 РФ, МПК 7 G01N17/02 Способ диагностирования аварийного состояния резервуаров/ Журавлев Б.Л., Ткачева В.Э., Кайдриков Р.А. Виноградова С.С.; заявитель и патентообладатель: ФБГОУ ВПО КНИТУ (RU). - № 2008151242; заявл. 26.02.2008; опубл. 23.12.2008. Бюл.№.2. – 5 с.
2. Пат. 2549556 РФ, МПК7 G01N 17/02 Способ диагностирования аварийного состояния резервуаров / Кайдриков Р.А., Журавлев Б.Л., Виноградова С.С., Макарова А.Н. (Ахметова А.Н.), патентообладатель ФБГОУ ВПО "КНИТУ". - №2013157884; заявл. 25.12.2013; опубл. 27.04.2015, Бюл. №12. – 6 с.
3. Программа для оценки состояния поверхности хромоникелевых сталей при

коррозионном мониторинге оборудования на основе метода спектрального анализа. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ, №2019619171, 11.06.2019. Тазиева Р.Ф., Виноградова С.С.

Материалы конференций

1. Виноградова, С.С. Разработка комбинированной технологии модификации поверхности хромоникелевых сталей / С.С. Виноградова, А.А. Юсупова // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – 2024. - Сочи. – С.143-144.
2. Виноградова, С.С. Комбинированный метод обработки изделий медико – инструментальной промышленности из хромоникелевых сталей / С.С. Виноградова, А.А. Юсупова // III конференция «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов». – 2024. – Москва. – С.85-86.
3. Виноградова, С.С. Особенности кинетики локального растворения нержавеющей стали / С.С. Виноградова // I Всероссийская научная конференция с международным участием “Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии”. – 2023. – Казань. – С.76-77.
4. Виноградова, С.С. Модификация поверхностных слоев нержавеющей стали методом высокочастотной плазменной обработки / С.С. Виноградова, М.Ф. Шаехов// Международная научно-практическая конференция "Материаловедение и металлургические технологии". – 2022. – Сочи. – С.254-256.
5. Виноградова, С.С. Модификация поверхности стальных деталей ВЧЕ разрядом пониженного давления / Ш. Ражабов, А.А. Хубатхузин, М.Ф. Шаехов// II Международная конференция «Коррозия в нефтегазовой отрасли» – 2021. – Санкт-Петербург. – С.54-56.
6. Виноградова, С.С. Метод EIS в исследовании питтинговой коррозии / Ш. Ражабов, А.Н. Ахметова, // II Международная конференция «Коррозия в нефтегазовой отрасли» – 2021. – Санкт-Петербург. – С.57–58.
7. Виноградова, С.С. Влияние плазменной обработки на характеристики стали 12X18H10T / Ражабов Ш., Любишева А.Ю. // II Конференция «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов». – 2020. – Москва. – С.23-24.
8. Виноградова, С.С. Плазменная обработка поверхности стали 12X18H10T / Ю.А. Любишева, А.А. Хубатхузин, М.Ф. Шаехов, Р.Ф. Тазиева // Всероссийская (с международным участием) конференция "Физика низкотемпературной плазмы". – 2020. – Казань. – С.43-44.
9. Виноградова, С.С. Электрохимический метод сканирования коррозионного состояния поверхности хромоникелевых сталей / А.Н. Ахметова // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – 2019. – Санкт-Петербург. – С.153-154.
10. Виноградова, С.С. Динамика локального растворения нержавеющей стали в хлоридных растворах на начальной стадии зарождения питтингов / С.С. Виноградова, Плешкова Е.В., А.Н. Ахметова // Международная научно-техническая конференция «Современные электрохимические технологии и

- оборудование». – 2019. – Москва. – С.43-44.
11. Виноградова, С.С. Динамика локального растворения хромоникелевой стали 12Х18Н10Т при гальваностатической поляризации при низких плотностях тока / Плешкова Е.В., Ражабов Ш. // III Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современных электрохимических производств». – 2018. – Санкт-Петербург. – С.168-169.
 12. Виноградова, С.С. Оценка состояния поверхности хромоникелевых сталей в условиях питтинговой коррозии / А.Н. Ахметова, С.С. Виноградова // Конференции памяти чл.-корр. РАН Ю.М. Полукарова. – 2017. – Москва. – С.113-114.
 13. Виноградова, С.С. Мониторинг состояния поверхности хромоникелевых сталей с помощью метода спектрального анализа электрических сигналов / А.Н. Ахметова, С.С. Виноградова // III Международная научной конференция «Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов». – 2017. – Саратов. – С.107-108.
 14. Виноградова, С.С. Мониторинг питтинговой коррозии хромоникелевых сталей / А.Н. Ахметова, Р.Ф. Тазиева // Сборник тезисов докладов. III Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современных электрохимических производств». – 2016. – Санкт-Петербург. – С.168-169.
 15. Виноградова, С.С. Выбор параметров режима опережающего мониторинга промышленного оборудования / С.С. Виноградова, А.Н. Ахметова, Р.Ф. Тазиева // Сборник тезисов докладов. III Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современных электрохимических производств» – 2014. – Санкт-Петербург. – С. 172 – 173.
 16. Виноградова, С.С. Прогнозирование локального разрушения хромоникелевых сталей и многослойных гальванических покрытий / Р.А. Кайдриков, С.С. Виноградова, И.О. Исхакова, А.Н. Макарова // Сборник тезисов докладов. 9-я Международная конференция Покрытия и Обработка Поверхности. Последние достижения в технологиях, экологии и оборудовании. – 2012. – Москва. – С. 55–56.
 17. Виноградова, С.С. Изучение динамики процесса питтинговой коррозии стали 12Х18Н10Т / И.О. Исхакова, С.С. Виноградова // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «Байкальский материаловедческий форум». – 2012. – Улан-Удэ. – С.107-109.
 18. Виноградова, С.С. Выбор электрохимических критериев при мониторинге питтинговой коррозии хромоникелевых сталей / С.С. Виноградова, В.Э. Ткачева, Р.А. Кайдриков, Б.Л. Журавлев // III Всероссийская конференция: Актуальные проблемы электрохимической технологии. – 2008. – Саратов. – С. 117-119.

Монография

Кайдриков, Р.А. Электрохимические методы исследования локальной коррозии пассивирующихся сплавов и многослойных систем. Монография / Р.А. Кайдриков, Б.Л. Журавлев, И.О. Исхакова, С.С. Виноградова, Л.Р. Назмиева. - Казань: КНИТУ. – 2013. - 145 с.

Автор выражает глубокую благодарность за ценные советы и помощь

- своим рано ушедшим учителям д.т.н., профессору Кайдрикову Рустему Алиевичу и д.х.н., профессору Журавлеву Борису Леонидовичу за ценные советы, постоянное внимание и поддержку в ходе исследования.
- д.т.н., профессору кафедры ПНТБМ Шаехову Марсу Фаридовичу и д.ф.-м.н. профессору кафедры ПНТБМ Желтухину Виктору Семеновичу, д.х.н., профессору кафедры НХ Назмутдинову Ренату Равильевичу за консультации, внимательное отношение к моей работе и обсуждение полученных результатов.
- к.т.н., эксперту по защите от коррозии Департамента по управлению безопасностью и эффективностью производственных процессов ООО «Иркутская нефтяная компания» Ткачевой Валерии Эдуардовне; к.т.н. Исхаковой Инне Олеговне; к.т.н., доценту кафедры ТЭП Ахметовой Анне Николаевне; к.т.н. доценту кафедры ИПМ Тазеевой Рамили Фаритовне за совместную работу, помощь в проведении исследований и обсуждение экспериментальных результатов.

Соискатель

Виноградова С.С.

Заказ №

Тираж 100 экз.

Офсетная лаборатория КГТ

420015 г. Казань, ул.К.Маркса,68