

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт высокотемпературной электрохимии

Уральское отделение Российской академии наук

(ИВТЭ УрО РАН)

УТВЕРЖДАЮ

Директор института

М.В. Ананьев

«25» _____ 2018 г.

ПРОГРАММА

кандидатского экзамена по специальности

05.17.03 «Технология электрохимических процессов
и защита от коррозии»

по химическим наукам

Екатеринбург

2018

Настоящая программа охватывает основополагающие разделы электрохимии, металловедения, физической химии. Программа составлена в соответствии с паспортом специальности аспирантуры 05.17.03 – «Технология электрохимических производств и защита от коррозии».

Программа одобрена на заседании Ученого совета Института (Протокол № 4 от 23 мая 2018 г.)

Согласовано:

Заместитель директора
по научной работе, к.х.н.



А.Е. Дедюхин

Ученый секретарь, к.х.н.



А.О. Кодинцева

1. Основы электрохимии, металловедения, физической химии

Электрохимические системы и их термодинамическая особенность. Равновесные и неравновесные электродные потенциалы. Электроды сравнения, ряд стандартных потенциалов. Термодинамическая оценка возможности электрохимических реакций, включая анодное растворение и катодное осаждение металлов.

Электрохимическая термодинамика расплавленных солевых сред. Химические цепи с индивидуальными солями и солевыми смесями. Концентрационные цепи. Электроды сравнения.

Электрохимическая кинетика. Скорость реакции. Ток обмена. Замедленная стадия электродного процесса, различные виды замедленных стадий. Перенапряжение переноса заряда. Кинетика процессов с замедленной стадией переноса заряда. Уравнение Таффеля. Перенапряжение диффузии. Влияние массопереноса на кинетику электродных процессов.

Особенности электрохимической кинетики в расплавленных солях. Определение скорости электродного процесса по току поляризации. Электродная поляризация и перенапряжение. Гальванические и потенциостатические методы получения поляризационных кривых. Истинные зависимости скорости процесса от потенциала и поляризационные кривые.

Металлическая связь. Понятие о зонной теории металлов. Кристаллическая структура и дефекты решетки металлов. Диаграммы состояния и свойства сплавов. Твердые растворы, фазы внедрения, интерметаллические соединения.

2. Электрохимическое и химическое осаждение различных материалов

Механизм электрокристаллизации. Влияние на структуру и свойства гальванических осадков состава электролита (природы и концентрации ионов основного металла, ионов других металлов, pH, поверхностно-активных веществ), режима электролиза (плотности тока, температуры перемешивания, нестационарных условий), состояния поверхности катода. Условия совместного электроосаждения металлов.

Особенности электрокристаллизации в солевых расплавах. Стадии процесса электроосаждения металлов. Перенапряжение. Теория устойчивости плоского фронта роста А.Н. Барабошкина. Факторы, влияющие на перенапряжение, кристаллизацию, структуру и качество осадков. Катодные и анодные процессы при электроосаждении металлов в солевых расплавах. Растворимые и нерастворимые аноды.

Распределение тока и металла при электроосаждении металлов. Критерий равномерности распределения тока и металла по поверхности катода. Влияние различных факторов на равномерность электрохимических осадков. Микрорассеивающая и выравнивающая способность электролитов. Экспериментальные методы изучения распределения тока и металла.

Подготовка поверхности изделий перед покрытием. Механическая подготовка поверхности. Химическая и электрохимическая полировка металлов.

Электрохимическое покрытие сплавами. Основы теории процесса осаждения сплавов. Влияние различных факторов на совместный разряд ионов металлов, состав, структуру и свойства сплавов. Анодный процесс при электроосаждении сплавов.

Гальванопластика. Стадии процесса получения металлических копий. Механизм осаждения каталитических и автокаталитических покрытий. Требования к гальванопластическим осадкам и отличительные особенности технологического процесса. Металлизация диэлектриков. Электролитическое наращивание металла и отделение осадков.

3. Электрохимический синтез неорганических веществ, электролиз

Электрохимические способы извлечения металлов из растворов. Особенности катодных и анодных процессов при получении металлов рафинированием и электролитической экстракцией. Гидрометаллургическая технология получения меди.

Электролиз расплавленных солей. Строение расплавленных смесей. Особенности катодных и анодных процессов. Материал и характеристика электродов. Законы Фарадея. Выход по току и удельных расход энергии при электролизе расплавов.

Современная технология получения алюминия. Состав и строение криолит-глиноземного электролита. Катодные и анодные процессы. Конструкция электролизеров. Типы анодов. Низкотемпературный способ получения алюминия. Особенности анодных и катодных процессов.

4. Химические источники электрической энергии

Основные типы и принцип работы гальванических элементов. Сухие гальванические элементы. Наливные и резервные гальванические элементы.

Свинцовые аккумуляторы. Щелочные аккумуляторы. Кадмий-никелевые и железо-никелевые аккумуляторы. Цинк-никелевые и цинк-серебряные аккумуляторы. Реакции токообразования. Электрические характеристики. Устройство.

Химические источники тока с расплавленными электролитами. Характеристики. Преимущества и недостатки.

Топливные элементы. Классификация топливных элементов. Устройство и принцип действия. Перспективы их применения.

5. Коррозия металлов в электролитических средах

Химический и электрохимический механизм растворения металлов. Электрохимическая коррозия («саморастворение»). Понятие о коррозии с вытеснением водорода и восстановлением кислорода (с водородной и кислородной деполаризацией). Другие возможные окислители в коррозионных процессах. Термодинамическая возможность «саморастворения» металлов.

Анодные процессы при коррозии металлов. Диаграммы Пурбе. Закономерности анодного растворения металлов. Электрохимические реакции перехода. Перенапряжение перехода. Классическая зависимость скорости растворения металлов от потенциала при постоянном состоянии поверхности (уравнение кинетики активного анодного растворения). Определение и формы проявления пассивности металлов. Пассивационные характеристики, их зависимость от природы металла, состава среды, температуры. Роль воды и окислителей в процессе пассивации. Окислители-деполяризаторы и окислители-доноры кислорода. Теории пассивности. Перепассивация. Анионы-активаторы, локальная анодная активизация и питтинговая коррозия металлов. Применимость закономерностей электрохимической кинетики к коррозионным процессам. Зависимость скорости электродного процесса от потенциала (идеальные поляризационные кривые) и зависимость поляризующего тока от потенциала (реальные поляризационные кривые).

Особенности коррозии металлов в расплавленных солях. Электродные потенциалы в расплавленных электролитах. Механизм и защитные особенности коррозии металлов в расплавленных электролитах. Защита металлов от коррозии в расплавленных электролитах.

Общие особенности анодного поведения сплавов. Анодное растворение сплавов в активном состоянии. Термодинамические основы растворения сплавов. Кинетика растворения сплавов. Избирательное растворение сплавов. Понятие о коэффициентах

селективности. Механизм объемной диффузии компонентов сплава. Стационарный и нестационарный режимы растворения. Пассивация сплавов и ее обусловленность пассивируемостью компонентов.

Коррозия металлов с водородной деполяризацией. Характерные особенности коррозии металлов с водородной деполяризацией. Методы защиты металлов в растворах кислот. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией. Особенности коррозионных процессов с диффузионным контролем. Защита металлов от коррозии в нейтральных электролитах.

Питтинговая коррозия. Электрохимические закономерности и механизм. Методы определения склонности металлов к питтинговой коррозии. Методы защиты. Межкристаллитная коррозия. Закономерности и механизм. Влияние состава сплава и примесей.

6. Коррозия металлов в газовых средах

Термодинамическая возможность газовой коррозии металлов. Реакционная способность и термодинамическая устойчивость продуктов газовой коррозии металлов. Адсорбция окислителей на металлах. Образование пленки продуктов коррозии. Классификация пленок. Условие сплошности. Напряжение в пленках и их разрушение. Массоперенос и электропроводность продуктов коррозии металлов. Твердые электролиты и их классификация по типу разупорядоченности: собственная, примесная. Структурная разупорядоченность. Аморфные электролиты. Реакции с участием дефектов.

Кинетика газовой коррозии металлов. Схема и лимитирующие стадии окисления металлов в газах. Линейный закон окисления. Вывод параболического закона окисления металлов. Электрохимическая модель параболического закона окисления. Логарифмический закон окисления. Многослойные оксидные пленки. Образование нескольких слоев по Валенси. Окисление сплавов. Теория Вагнера-Хауффе. Теория Смирнова. Теория Тихомирова. Двойные оксиды и окалина. Внутреннее окисление сплавов. Влияние внутренних и внешних факторов на коррозию металлов в газах. Влияние температуры, состава и давления газовой фазы. Высокотемпературная пассивация. Влияние скорости движения газовой среды и режима нагрева. Защита металлов от газовой коррозии.

7. Защитные покрытия

Защитные покрытия в системе противокоррозионной защиты. Классификация защитных покрытий по материалам, способу нанесения и механизму защитного действия. Подготовка поверхности металлов под покрытие.

Гальванический способ получения покрытий. Анодные и катодные покрытия. Гальванические покрытия из расплавленных солей. Химические способы получения покрытий из водных и расплавленных солевых электролитов. Диффузионный способ получения покрытий. Уравнения диффузии для расчета технологических параметров получения покрытий. Напыление металлов (металлизация). Способы газотермического и плазменного напыления неметаллических и металлических покрытий. Способы вакуумного напыления металлов: термическое и катодное напыление, ионное осаждение (имплантация). Получение металлических и неметаллических покрытий погружением в расплав, наплавкой и оплавлением.

8. Методы защиты от коррозии

Электрохимическая защита. Катодная защита. Принципы и эффективность метода. Катодные станции защиты. Исходные данные и методы расчета станции катодной защиты. Типы, расположение и расчет анодных заземлений. Пути совершенствования

методов расчета катодной защиты. Протекторная защита. Сущность метода и его применение для защиты различного оборудования. Анодная защита, ее принципы и применение для металлов, склонных к пассивированию. Регуляторы потенциала и электроды сравнения. Коррозия блуждающими токами.

Уменьшение содержания деполяризатора в электролитах. Нейтрализация кислых сред. Влияние кристаллизации, осаждения и коагуляции на коррозионные процессы. Коррозия при отложении солей жесткости. Применение ингибиторов коррозии металлов.

9. Методы исследования электрохимических процессов и способы коррозионных испытаний

Метод поляризационных кривых. Определение замедленной стадии с помощью вращающегося электрода и температурно-кинетическим методом. Определение тока обмена, коэффициентов переноса и числа электронов, участвующих в электрохимической реакции.

Применение релаксационных потенциостатических методов для исследования механизма электрохимической реакции. Основной потенциостатический метод. Метод ступенчатого изменения потенциала. Циклический потенциостатический метод. Релаксационные гальваностатические методы. Основной гальваностатический метод. Циклический гальваностатический метод. Двухимпульсный гальваностатический метод. Хронопотенциометрия. Кулоностатический и кулонометрический методы. Переменно-токовые методы. Метод фарадеевского импеданса.

Основная литература

Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия: Учебник для вузов.-М.: Химия, 2010. 624 с.

Прикладная электрохимия / Под ред. А.П. Томилова. М.: Химия, 1984. 520 с.

Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высш. шк., 1984.

Морачевский А.Г., Фирсова Е.Г. Электрохимия расплавленных солей: Учебное пособие. – СПб.: Издательство «Лань», 2017. – 176с.

Андреев Ю.Я. Электрохимия металлов и сплавов: Учебное пособие. – М.: Издательский Дом «Высшее образование и наука», 2016. – 320 с.

Электроаналитические методы. Теория и практика./Под ред. Ф.Щольца; Пер. с англ. под ред. В.Н. Майстренко. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 326 с.

Зайков Ю.П., Шуров Н.И., Суздальцев А.В. Высокотемпературная электрохимия кальция. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. – 200 с.

Дасоян М. А, Пальмская И. Я., Сахарова Е. В. Технология электрохимических покрытий: Учеб. для сред. спец. учеб. завед.- Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1989. - 391 с.

Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Энергоатомиздат, 1981.

Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные материалы. М.: Металлургия, 1986.

Дополнительная литература

Лахтин Ю.М. *Металловедение и термическая обработка металлов*. М.: *Металлургия*, 1976.

Жук Н.П. *Курс теории коррозии и защиты металлов*. М.: *Металлургия*, 1976.

Розенфельд И.Л., Жигалова К.А. *Ускоренные методы коррозионных испытаний*. М.: *Металлургия*, 1966.