

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ПРОГРАММА

вступительного экзамена в аспирантуру по направлению

18.06.01 ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Профиль «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»

Пояснительная записка

Вступительный экзамен по направлению 18.06.01 «Химические технологии» (профиль «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии») предполагает проверку знаний будущего аспиранта, его способности к исследовательской работе в области современной коррозиологии, химического материаловедения и прикладной электрохимии. Экзамен проводится в устной форме и предполагает ответы на два теоретических вопроса.

Экзаменуемые должны продемонстрировать системные знания в области основных разделов современной коррозиологии, электрохимии, теории и практики электрохимических процессов, коррозионно-электрохимических методов исследований а также умение практически применять эти знания в научно-исследовательской и педагогической деятельности.

Программа включает основные разделы курсов «Коррозия и защита металлов», «Теория коррозионных процессов», «Структурная коррозия», «Прикладная электрохимия», «Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов», читающихся в бакалавриате и магистратуре по направлению «Физическая химия».

К программе приложен список основной и дополнительной литературы, необходимой для подготовки к экзамену.

ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ, МЕТАЛЛОВЕДЕНИЯ, ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Термодинамическая возможность химических реакций. Основные закономерности гомогенных и гетерогенных химических реакций. Адсорбция на однородных и неоднородных поверхностях, основные типы изотерм. Электрохимические системы и их термодинамическая особенность. Равновесные и неравновесные электродные потенциалы. Различные типы равновесных потенциалов. Электроды сравнения, ряд стандартных потенциалов. Водородный и кислородный электроды. Термодинамическая оценка возможности электрохимических реакций, включая анодное растворение и катодное осаждение металлов.

Двойной слой на границе электрод-раствор. Процессы заряжения и разряда двойного слоя, фарадеевы процессы. Принцип независимости электрохимических реакций. Ток обмена. Замедленная стадия электродного процесса, различные виды замедленных стадий. Перенапряжение. Кинетика процессов с замедленной стадией переноса заряда. Уравнение Тафеля. Массоперенос в электродных процессах. Диффузионный слой. Скорость реакций с замедленной диффузионной стадией. Учет миграции и конвекции. Основные особенности кинетики и механизма катодного восстановления кислорода и влияние на них природы

металла. Совместное протекание и косвенное взаимовлияние катодных процессов: выделение водорода и осаждения металла, выделения водорода и восстановление кислорода. 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. Объемная и граничная диффузия в металлах и сплавах. Сегрегация и выделение фаз по границам зерен. Основные виды термической обработки сплавов. Прочность и деформируемость металлов и сплавов. Долговечность металлов под нагрузкой. Усталость металлов.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ И ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Виды гальванических покрытий и их назначение. Требования, предъявляемые к покрываемой поверхности и к покрытиям в гальванопластике. Неэлектрохимические методы нанесения металлических покрытий и сравнительная их характеристика. Контроль качества покрытий. Основные виды производственного оборудования. 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. Причины образования губчатых осадков и методы их устранения. Условия и механизм образования блестящих осадков. Условия совместного электроосаждения металлов.

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 нанесение покрытий: цинкование, кадмирование, меднение, никелирование, хромирование, оловянирование, свинцевание, железнение, покрытие благородными металлами, покрытие сплавами (латунь, бронза и др.). Специальные добавки к электролитам и их роль, вредные примеси, пути интенсификации процессов. Покрытие легких металлов и их сплавов (титан, алюминий, магний, цинковые сплавы), многослойные и композиционные электрохимические покрытия.

Химическое и электрохимическое оксидирование и фосфатирование металлов. Назначение и сущность процессов.

Требования к гальванопластическим осадкам и отличительные особенности технологического процесса. Матрицы и их изготовление. Металлизация диэлектриков. Электролитическое наращивание металла и отделение осадков.

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ

Основные типы гальванических элементов. Сухие гальванические элементы. Типы и конструкции сухих гальванических элементов. Наливные и резервные гальванические элементы.

Свинцовые аккумуляторы. Реакции токообразования. Электрические характеристики. Устройство.

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

Топливные элементы. Классификация топливных элементов. Перспективы их применения.

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Химический и электрохимический механизм растворения металлов. Электрохимическая коррозия («саморастворение»). Понятие о коррозии с вытеснением водорода и восстановлением кислорода (с «водородной и кислородной деполяризацией»). 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). Предэкспоненциальный множитель как характеристика состояния поверхности. Обобщенное кинетическое уравнение и кривая анодной поляризации пассивирующегося металла. Основные участки кривой. 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. Основные способы обеспечения пассивации и самопассивации. Пассивирующие слои (включая солевые). Теории пассивности. Перепассивация. Анионы-активаторы, локальная анодная активизация и питтинговая коррозия металлов. Потенциалы и скорости коррозии при различных сочетаниях хода анодной и катодной поляризационных кривых корродирующего электрода. 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).

Электрохимическая гетерогенность поверхности твердых металлов. Вторичные процессы и продукты коррозии и их роль в коррозионных процессах. Стадийный механизм анодного растворения металлов. Признаки многостадийности. Кинетика многостадийного процесса растворения при наличии электрохимической и химической стадии. Влияние природы растворителя на анодное растворение и его непосредственное участие в процессе. Анодные процессы в водных и водно-органических средах. Растворение металлов в растворах электролитов по химическому механизму. Влияние анионов на кинетику анодного растворения. Общее стимулирующее и ингибирующее действие анионов и их причинная обусловленность. Анодное растворение металлов с образованием твердых конечных продуктов. Анодное окислирование металлов. Электрополировка.

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. Пассивация сплавов и ее обусловленность пассивируемостью компонентов. Характер изменения коэффициентов селективности при пассивации. Случаи стационарного селективного растворения сплавов в пассивном состоянии и особенности формирования пассивной поверхности селективного растворяющегося сплава.

Коррозия металлов с водородной деполяризацией. Схема процесса. Характерные особенности коррозии металлов с водородной деполяризацией. Методы защиты металлов в

растворах кислот. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией. Схема процесса. Особенности коррозионных процессов с диффузионным контролем. Защита металлов от коррозии в нейтральных электролитах. Смешанная кислородно-водородная деполяризация. Расчет потенциала и скорости электрохимической коррозии по кинетическим уравнениям и поляризационным кривым анодных и катодных реакций. Катодные характеристики и пассивируемость металла. «Катодное» легирование сплавов.

Питтинговая коррозия. Электрохимические закономерности и механизм. Роль анионов. Методы определения склонности металлов к питтинговой коррозии. Методы защиты. Межкристаллитная коррозия. Закономерности и механизм. Влияние состава сплава и примесей. Методы определения устойчивости металлов к межкристаллитной коррозии. Методы защиты. Коррозионно-механические разрушения металлов. Коррозионное растрескивание под напряжением. Влияние циклических напряжений. Коррозионная усталость. Способы защиты. Кавитационная, эрозионная и фреттинг-коррозия. Водородная коррозия металлов в электролитических средах. Водородное охрупчивание. Наводороживание и кинетика разряда ионов водорода. Влияние состава и структуры поверхности. Способы защиты. Щелевая коррозия. Коррозия блуждающими токами. Особенности, механизм и методы защиты.

Коррозия металлов в природных и промышленных условиях. Атмосферная коррозия металлов. Классификация и механизм атмосферной коррозии металлов. Конденсация влаги на поверхности металла. Особенности и контролируемые стадии. Факторы атмосферной коррозии металлов. Защита металлов от атмосферной коррозии. Подземная коррозия металлов. Почва и грунт как коррозионная среда. Механизм и классификация подземной коррозии металлов. Контролируемые стадии, характерные особенности, факторы и кинетика. Защита металлов от подземной коррозии. Морская коррозия. Морская вода как коррозионная среда. Механизм и особенности морской коррозии металлов. Факторы, влияющие на морскую коррозию металлов. Защита металлов в морской воде. Коррозия металлов в пресных водах. Коррозия металлов в расплавах электролитов. Электродные потенциалы в расплавленных электролитах. Механизм и защитные особенности коррозии металлов в расплавленных электролитах. Защита металлов от коррозии в расплавленных электролитах. Коррозия металлов в расплавленных металлах. Механизм разрушения. Влияние примесей в жидком металле. Кавитационно-эрозионное воздействие жидких металлов на твердые. Методы защиты.

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. Расчет плотной окалины. Фазовый состав окалины и диаграмма состояния металл-кислород. Вывод параболического закона окисления металлов. Анализ параболического закона. 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. Влияние состава и структуры сплава,

деформации металла и характера обработки поверхности металлов. Защита металлов от газовой коррозии. Меры по уменьшению окисления металлов и рациональному использованию легирующих элементов.

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

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

Гальванический способ получения покрытий. Классификация и области применения гальванопокрытий для защиты от коррозии. 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. Состав, особенности структуры и свойства коррозионно- и износостойких диффузионных 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. Плакирование металлов прокаткой и взрывом. Лазерная обработка поверхности.

Медные покрытия. Особенности меднения. Латунирование. Цинковые и цинкосодержащие покрытия. Гальваническое кадмирование. Оловянные и свинцовые покрытия. Алюминиевые покрытия. Особенности механизма защиты стали от атмосферной коррозии оловянными и алюминиевыми покрытиями. Диффузионное алитирование металлов для повышения их жаростойкости. Никелевые покрытия. Электролитическое и химическое никелирование. Блестящее никелирование. Многослойные и многокомпонентные покрытия на основе никеля. Хромовые и хромосодержащие покрытия. Электролитическое хромирование различного назначения. Диффузионное хромирование. Вакуумнапыленные хромовые покрытия. Покрытия из благородных и редких металлов.

Неорганические конверсионные покрытия. Оксидирование химическое и электрохимическое алюминия, магния, железа, меди и их сплавов. Хроматирование. Фосфатирование стали в горячих и холодных растворах. Неорганические покрытия покровного типа (напыленные, наплавленные и др.) оксидные, силикатные, стеклянные и керамические.

Лакокрасочные защитные покрытия (ЛКП). Классификация, характеристики и механизм защитного действия. Типы пленкообразователей, используемых для получения защитных ЛКП. Наполнители, пластификаторы, пигменты и функциональные добавки в защитных ЛКП. Технологии лакокрасочной защиты. Влияние физико-механических характеристик и конструкции ЛКП на их эксплуатационные свойства. Комбинированные покрытия с использованием лакокрасочных материалов. Методы исследования и контроля защитных ЛКП.

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. Сфера действия протекторов, их расположение и размеры,

материал, методы крепления. Основы проектирования протекторной защиты и пути ее совершенствования. Анодная защита, ее принципы и применения для металлов, склонных к пассивированию. Регуляторы потенциала и электроды сравнения. Основы проектирования и техническая реализация. Коррозия блуждающими токами. Предупреждение возникновения блуждающих токов. Принцип электродренажной защиты и ее практическое осуществление в случае анодного, катодного и меняющегося тока. Простой, поляризованный и усиленный дренаж.

Защитные атмосферы. Принцип подбора защитных атмосфер. Классификация и характеристика защитных атмосфер для сталей и цветных металлов и сплавов. Методы, установки для создания и контроля состава защитных атмосфер. Техника безопасности при работе с защитными атмосферами. Методы уменьшения окисления металлов.

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. Классификация ингибиторов, эффективность, механизм действия. Теоретические основы подбора ингибиторов в различных средах. Ингибиторы коррозии в кислых средах. Ингибиторы коррозии в водных растворах солей и щелочей. Ингибиторы атмосферной коррозии металлов. Ингибиторы коррозии металлов в жидких неводных средах. Безопасность при работе с замедлителями коррозии металлов.

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. Кулоноостатический и кулонометрический методы. Переменноточковые методы. Метод фарадеевского импеданса.

Гравиметрические испытания на коррозию в электролитических средах.

Метод поляризационного сопротивления. Химические и электрохимические методы оценки устойчивости к межкристаллитной и питтинговой коррозии. Испытания на контактную и щелевую коррозию. Испытания на коррозию под напряжением. Натурные и производственные испытания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЭКЗАМЕНУ

Основная

1. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. Учеб. Пособие.- М.: Физматлит, 2002.
2. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976.
3. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1986.
4. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы. Пер. с нем. М.: Металлургия, 1984.
5. Скорчеллетти В.В. Теоретические основы коррозии металлов. Л.: Химия, 1973.

Дополнительная

1. Исаев Н.И. Теория коррозионных процессов. Учебник для вузов.- М.: Металлургия, 1987.
2. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – М.: Высшая школа. – 1984.
3. Улиг Г.Г., Ревя Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Пер. с англ. Л.: Химия, 1989.

Составитель программы: профессор А.Б.Шейн.

Программа одобрена Ученым советом химического факультета Пермского государственного национального исследовательского университета.