



МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)»
(СПбГТИ(ТУ))

УТВЕРЖДАЮ

Ректор

М.И. Шенюк

« 29 »



Программа кандидатского экзамена

2.6.9 «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии»

Санкт-Петербург
2022

Введение

Настоящая программа кандидатского экзамена разработана для научной специальности 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии.

Экзаменуемый должен показать высокий уровень теоретической и профессиональной подготовки, знание общих концепций и методологических вопросов научной специальности, истории ее формирования и развития, глубокое понимание основных разделов теории и практики изученного материала, а также умение применять свои знания для решения исследовательских и прикладных задач.

Настоящая программа составлена на кафедре Технологии электрохимических производств (далее – ТЭП) Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) в соответствии с требованиями, предъявляемыми к уровню владения теоретическим материалом, терминологической подготовленности и степени освоения дисциплины «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии».

1. Порядок проведения кандидатского экзамена

Проведение кандидатского экзамена осуществляется в форме открытого заседания экзаменационной комиссии. Кандидатский экзамен проводится в устной форме.

Аспиранты с ограниченными возможностями здоровья могут сдавать данный экзамен, как в устной форме, так и в письменной форме.

Экзаменационные билеты должны включать два вопроса из программы кандидатского экзамена по специальности и один вопрос из дополнительной программы, которая составляется аспирантом (соискателем) совместно с научным руководителем в соответствии с темой диссертационной работы соискателя и рассматривается на заседании кафедры.

Для подготовки к ответу аспиранту отводится не более 60 минут, а на ответ – не более 30 минут. При ответе на вопросы экзаменационного билета члены экзаменационной комиссии могут задавать дополнительные вопросы аспиранту только в рамках содержания вопросов экзаменационного билета.

Во время заседания экзаменационной комиссии ведётся протокол в соответствии с установленным образцом.

Решение экзаменационной комиссии принимается на закрытом заседании простым большинством голосов членов комиссии. Уровень знаний оценивается на «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно».

Результаты экзамена оформляются протоколом и объявляются всем аспирантам группы в тот же день после завершения сдачи кандидатского экзамена.

Все прочие необходимые условия приема кандидатского экзамена изложены в нормативных документах (локальных актах) СПбГТИ(ТУ).

2. Основное содержание программы кандидатского экзамена

2.1. Основы электрохимии

2.1.1. 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: причина возникновения, уравнение и расчет равновесных потенциалов. Выбор относительной шкалы потенциалов. Диаграмма термодинамической устойчивости воды.

2.1.2. ДЭС. Явления адсорбции при возникновении двойного электрического слоя (ДЭС). Процессы заряжения и разряда двойного слоя. Теории, строение и методы исследования ДЭС в электролитах различного вида.

2.1.3. Кинетика электродных реакций. Основные понятия: поляризации, поляризационные кривые, механизм протекания электрохимических реакций, методы снятия поляризационных кривых. Принцип независимости электрохимических реакций. Различные виды замедленных стадий: электрохимический акт, диффузия, образование новой фазы (кристаллизация). Основные уравнения диффузионной кинетики с учетом миграции и конвекции и их анализ. Кинетика процессов с замедленной стадией переноса заряда. Уравнение Тафеля и Фрумкина и определение электрохимических параметров.

2.1.4. Понятие о зонной теории металлов. Металлическая связь. 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.

2.2. Теоретические основы электрохимических производств, их классификация и аппаратное оформление

2.2.1. Кинетика реакций при электроосаждении и растворении металлов. Механизм электрокристаллизации и основные уравнения этого процесса. Влияние поверхностно-активных веществ на рост кристаллов. 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 разряда ионов металла при получении электролитических покрытий и металлов.

Особенности анодного растворения металлов. Растворение металлов в активном и пассивном состоянии. Влияние состава раствора на кинетику окисления металлов в активном состоянии. Стадийное протекание электрохимического акта при анодном растворении металла

2.2.2. Кинетика электродных реакций при электрохимическом синтезе, электролизе растворов без выделения металлов и размерной обработке металлов. Характерные особенности процессов электрохимического синтеза, связанные с многостадийностью процессов окисления и восстановления при образовании сложных неорганических и органических соединений. Роль состояния поверхности электрода. Электродный потенциал и селективность процессов электрохимического окисления и восстановления. Электролиз при контролируемом потенциале. Принципы выбора состава подвергаемого электролизу раствора: электролиз с катализаторами-переносчиками.

2.2.3. 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.

2.2.4. Методы для исследования механизма электрохимической реакции. Релаксационные потенциостатические методы. 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. Переменноточковые методы. Метод фарадеевского импеданса.

2.2.5. *Классификация методов испытаний устойчивости конструкционных материалов к различным видам коррозии.* Ускоренные испытания их преимущества и ограничения. Методы испытания на газовую коррозию. 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. Контроль коррозии в условиях эксплуатации.

2.3. Химические источники электрического тока (ХИТ)

2.3.1. *Химические источники электрического тока (ХИТ).* Химические источники электрического тока (ХИТ). Обратимые и необратимые электрохимические системы, расчет равновесного напряжения этих систем на основании термодинамических функций. Электрические и эксплуатационные характеристики химических источников тока, особенности их конструкции, используемые материалы.

2.3.2. *Теоретические основы протекания кинетики электродных процессов в твердом пористом теле.* Электрохимическое восстановление оксидов. Основные пути совершенствования классических источников тока и разработка новых для перспективных отраслей техники.

2.4. Теоретические основы коррозионных процессов, методы защиты от коррозии

2.4.1. *Теоретические основы коррозионных процессов, методы защиты от коррозии.* Определение термина «коррозия», основные задачи и перспективы развития теории и практики. 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. Электрохимическая гетерогенность поверхности твердых металлов. Вторичные процессы и продукты коррозии и их роль в коррозионных процессах.

2.4.2. *Кинетическая теория коррозии металлов.* Уравнение потенциала и тока коррозии при различных механизмах протекания коррозионных процессов и их анализ. Теория Де ля Рива – ее прогрессивная роль и недостатки. Коррозия технических металлов. Роль природы примеси в основном металле на скорость коррозии. Диаграммы Эванса. Анодные процессы при коррозии металлов. Диаграммы Пурбе, принцип их построения. Природа пассивности металлов, ее характеристики и их зависимость от природы металла, состава среды, температуры

2.4.3. *Методы защиты от коррозии.* Теория и аппаратное оформление. Классификация этих методов. Метод нанесения электролитических покрытий: катодные и анодные покрытия. Химические способы получения покрытий из водных и расплавленных солевых электролитов. Диффузионный способ получения покрытий. Основные электролитические покрытия: цинковые и цинкосодержащие, кадмиевые, оловянные и свинцовые, никелевые, хромовые, латунные, алюминиевые и другие. Технология осаждения перечисленных покрытий. Лакокрасочные защитные покрытия (ЛКП). Классификация, характеристики и механизм защитного действия. Виды применяемых пленкообразователей. Электрохимические методы: катодная, протекторная, анодная, введение в электролиты ингибиторов и т.д. Принципы, способ осуществления и эффективность методов

2.4.4. *Электрохимическая коррозия.* Коррозионная стойкость Ta, Nb, V, Mo, W, Zr. Электрохимическая коррозия: термодинамика процесса, равновесные диаграммы состояния системы металл-вода, общая и местная коррозия, пассивность. Газовая коррозия. Сплавы на их основе, их коррозионная стойкость. Охрана труда при работе с бериллием и радиоактивными металлами. Коррозионная стойкость Au, Pt, Pd, Ag и их сплавов. Коррозионная стойкость Cd, Pb, Sn, Zn, Co. Термодинамика и кинетика окисления. Методы противокоррозионного легирования и области применения.

3. Примерный перечень экзаменационных вопросов

Основы электрохимии

1. Основные задачи теоретической и прикладной электрохимии и перспективы их развития.
2. Определение и классификация электрохимических систем. Привести примеры.
3. Основные процессы массопереноса в электрохимических системах, обеспечивающие протекание электродных реакций.
4. Механизм возникновения электродного потенциала. Уравнение равновесного потенциала в относительной шкале.
5. Выбор относительной шкалы потенциалов. Электроды сравнения и принцип их выбора.
6. Газовые электроды: водородный и кислородный. Диаграмма термодинамической устойчивости воды.
7. Расчет равновесного напряжения электрохимических систем, составленных из электродов различной природы.
8. Термодинамика гальванического элемента. Уравнение Гиббса-Гельмгольца и его анализ. Расчет напряжения по термодинамическим функциям химической реакции.
9. Причины возникновения двойного электрического слоя (ДЭС) и явление адсорбции.
10. Основные характеристики двойного электрического слоя (ДЭС): потенциал, заряд поверхности, емкость.
11. Выражение скорости электрохимической реакции и химической. Отметить их отличие и сходство
12. Виды перенапряжения: диффузионное, электрохимическое, фазовое и другие.
13. Уравнения полной поляризационной кривой, при больших и малых поляризациях без учета специфической адсорбции и с учетом. Виды перенапряжения, определяемые природой лимитирующей стадии.
14. Вывод и анализ уравнений для катодного и анодного перенапряжения. Уравнения Тафеля и Фрумкина.
15. Стадийное протекание электрохимического акта. Рассмотреть на примере осаждения и растворения металлов. Понятие истинного и кажущегося коэффициента переноса.
16. Основные уравнения диффузионного перенапряжения при стационарной диффузии. Закон Фика. Понятие диффузионного и предельного катодного и анодного токов и их зависимость от состава раствора и параметров электролиза.
17. Теория замедленного разряда при выделении водорода из кислых растворов и Влияние материала электрода и состава раствора на скорость реакции.
18. Механизм реакции восстановления кислорода. Рассмотреть возможные случаи, реализованные на практике.
19. Кристаллизационная поляризация, основные уравнения. Влияние состава раствора и параметров осаждения металлов на образование и рост зародышей.
20. Адсорбционная поляризация. Влияние поверхностно-активных веществ на структуру осаждаемых металлов.

21. Особенности анодного растворения металлов. Пассивность металлов. Диаграмма Пурбе.

Теоретические основы электрохимических производств, их классификация и аппаратурное оформление

22. Технологическая схема получения водорода электролизом воды.
23. Устройство и принцип работы фильтрпрессного (биполярного) электролизера для электролиза воды.
24. Устройство и эксплуатация электролизной ванны для электроэкстракции цинка.
25. Технологическая схема получения хлора и щелочи с применением диафрагменных электролизеров.
26. Теория получения хлора и щелочи в мембранном электролизере.
27. Устройство и условия эксплуатации электролизера для электрорафинирования алюминия.
28. Устройство и условия эксплуатации электролизера с обожженными анодами для получения алюминия.
29. Электродные реакции при электролизе криолитоглиноземного расплава. Побочные процессы, включая анодный эффект.
30. Электрорафинирование и электроэкстракция металлов, характерные особенности. Примеры.
31. Основные и побочные реакции при электросинтезе пероксодисерной кислоты.
32. Технологическая схема электрорафинирования меди.
33. Теория и технология электроосаждения никеля. Условия получения блестящих покрытий.
34. Теория и технология получения цинковых покрытий из простых и комплексных электролитов.
35. Теория и технология получения медных покрытий из простых и комплексных электролитов.
36. Влияние структуры осадка на физико-химические свойства гальванических покрытий.
37. Особенности процесса хромирования. Свойства получаемых покрытий в зависимости от состава электролита и режимов электролиза.
38. Теория и технология получения благородных металлов.(золото, серебро и их сплавы).
39. Влияние состава раствора и в частности ПАВ на свойства гальванических покрытий. Примеры
40. Определение рассеивающей способности электролитов и влияние природы и состава электролита на ее величину.
41. Закономерности электрокристаллизации металла.
42. Пути повышения равномерности толщины гальванического осадка.
43. Теория процесса электрохимического оксидирования алюминия.
44. Электрохимическое полирование металла. Теория процесса, преимущества и недостатки метода.
45. Устройство и варианты конструкции гальванической ванны.
46. Гальванопластика, сущность метода и типовая технологическая схема изготовления изделий этим методом.
47. Какими факторами определяется точность электрохимической размерной обработки?
48. Опишите возможности формообразования методом электрохимической размерной обработки.
49. Электролиты для электрохимической размерной обработки сталей.

Теоретические основы коррозионных процессов, методы защиты от коррозии

50. Определение термина «коррозия металлов» и «электрохимическая коррозия металлов».
51. Научно-технический, экологический и экономический аспекты проблемы коррозии и защиты металлов от нее.
52. Термодинамические причины коррозии металлов.
53. Методы определения скорости коррозии: гравиметрический, волнометрический, поляризационный.
54. Вторичные процессы при коррозии металлов. Природа продуктов коррозии и их роль в суммарном коррозионном процессе.
55. Коррозия металлов под действием одного и более окислителей.
56. Кинетическая теория коррозионных процессов. Уравнение потенциала и скорости коррозии для варианта, когда восстановление окислителя и ионизация металла протекает с замедленной электрохимической стадией.
57. Уравнение потенциала и скорости коррозии, если восстановление окислителя происходит с диффузионным контролем, а растворение металла лимитируется электрохимической стадией.
58. Диаграммы Эванса. С их помощью рассмотреть влияние различных факторов на скорость коррозии: природы металла, плотности тока обмена обеих реакций, концентрации и природы окислителя, температуры.
59. Коррозия технических металлов. Рассмотреть влияние природы примеси на скорость коррозии.
60. Коррозия стали в природных и промышленных условиях.
61. Причины питтинговой коррозии и способы ее обнаружения.
62. Способы подавления питтинговой коррозии. Подбор природы и концентрации пассиватора в зависимости от природы корродирующего металла.
63. Теоретические основы ингибирования процесса коррозии. Выбор природы и концентрации ингибитора в зависимости от среды и природы корродирующего металла.
64. Коррозия сплавов. Влияние природы компонентов, а также его фазового состава на скорость коррозии.
65. Электрохимические методы защиты от коррозии.
66. Применение гальванических покрытий для повышения коррозионной стойкости основы конструкции. Принципы подбора природы покрытия в зависимости от металла основы и среды, с которой он контактирует.
67. Теоретические основы и способы осуществления протекторной, катодной и анодной защиты от коррозии.
68. Методы испытания металлов на их коррозионную стойкость в различных средах.
69. Перечислить основные стандарты, рекомендованные при исследовании коррозионных процессов и выборе и осуществлении электрохимических методов коррозии.

Химические источники электрического тока (ХИТ)

70. Первичные и вторичные ХИТ. Принцип классификации. Электрохимическая обратимость.
71. Электрохимическая эффективность электрода в процессе заряда-разряда и ее оценка.
72. Технические требования, предъявляемые к конструкции ХИТ. Основные элементы конструкции, разновидности электродов и сепараторов типы электролита
73. Кислородно-водородный топливный элемент.
74. Теория двойной сульфатации. Основные реакции при разряде и заряде свинцового аккумулятора.
75. Никель-кадмиевые аккумуляторы. Реакции при заряде, разряде и саморазряде

76. Никель-водородный и никель-цинковый аккумуляторы.
77. Как связана емкость аккумулятора с величиной разрядного тока?
78. Диффузионные процессы в твёрдой фазе и их влияние на катодные процессы в ХИТ различных систем.
79. Углеродный анод в литий – ионном аккумуляторе. Процессы интеркаляции и деинтеркаляции лития. Условия работы, циклический ресурс.
80. Альтернативные анодные и катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов.
81. Литий – кислородный аккумулятор.

4. Рекомендуемая литература

а) печатные издания:

1. Теоретическая электрохимия: Учебник для вузов по направлению подготовки «Химическая технология» / А. Л. Ротинян [и др.]. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Студент, 2013. - 496 с. : ил. - Библиогр.: с. 485-487.

2. Бурлов, В.В. Коррозионные проблемы и система защиты от коррозии в процессах переработки нефти : учебное пособие / В. В. Бурлов ; [Под ред. А. И. Алцыбеевой] ; СПбГТИ(ТУ). Каф. теорет. основ материаловедения. - Электрон. текстовые дан. - СПб. : [б. и.], 2013. Часть 1. - 2013. - 170 с

3. Коррозия и защита от коррозии: Учебное пособие для вузов / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов; Под ред. И. В. Семеновой. - М. : Физматлит, 2002. - 334 с.

4. Электроосаждение драгоценных металлов: научное издание / Г. К. Буркат. - СПб.: Политехника, 2009. - 187 с. : ил. - (Библиотечка гальванотехника ; 6-е изд. Вып. 1). - Библиогр.: с. 185-186.

5. Никель-кадмиевые аккумуляторы: Практикум / Д. В. Агафонов, М. А. Микрюкова, Н. В. Евреинова ; СПбГТИ(ТУ). Каф. технологии электрохим. пр-в. - СПб. : [б. и.], 2016. - 16 с. : ил.

6. Литий-ионные аккумуляторы и суперконденсаторы: Практикум / М. А. Микрюкова, Д. В. Агафонов, Н. В. Евреинова; СПбГТИ(ТУ). Каф. технологии электрохим. пр-в. - СПб.: [б. и.], 2016.

7. Все о коррозии: Терминологический справочник / Н. С. Мамулова [и др.]; Под ред. А. М. Сухотина. - СПб.: Химиздат, 2000. - 517 с.

б) электронные издания:

1. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика / Г. Хенце; Перевод с немецкого А. В. Гармаша, А. И. Каменева под редакцией А. И. Каменева. - 4-е изд., электрон. - Москва: Лаборатория знаний, 2021. - 287 с. - (Методы в химии). - ISBN 978-5-00101-079-1: // Лань : электронно-библиотечная система. - URL: <https://e.lanbook.com> (дата обращения: 29.06.2021).

2. Электрохимия: Учебное пособие по направлению подготовки "Химия" / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. - 3-е изд., испр. - Электрон. текстовые дан. - СПб.; М. ; Краснодар : Лань, 2015. - 672 с.

в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы:

1. Библиотека Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) университета - <http://bibl.lti-gti.ru>
2. Российская государственная библиотека - www.rsl.ru
3. Российская национальная библиотека - www.nlr.ru
4. Библиотека Академии наук - www.rasl.ru
5. Библиотека по естественным наукам РАН - www.benran.ru
6. Всероссийский институт научной и технической информации (ВИНИТИ) - www.viniti.ru
7. Государственная публичная научно-техническая библиотека - www.gpntb.ru
8. Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU - elibrary.ru
9. Реферативная база данных научных публикаций Web of Science - webofknowledge.com
10. Электронно-библиотечная система "Лань" <http://e.lanbook.com>

11. Программа для расчета термодинамических параметров химических реакций
IVTANTHERMO