



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Пензенский государственный университет»
(ФГБОУ ВО «ПГУ»)

«Утверждаю»
Председатель приемной комиссии,
Ректор ПГУ А.Д. Гуляков
31 октября 2023 г.



ПРОГРАММА

вступительного испытания для поступающих на обучение по
программам подготовки научно-педагогических кадров в
аспирантуре

2.6 Химические технологии, науки о материалах, металлургия
*2.6.9 Технология электрохимических процессов и защита от
коррозии*

Составитель
д-р тех. наук, профессор
С.Ю. Киреев

Пенза, ПГУ 2023

Программа вступительного испытания на обучение по профилю направления подготовки «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии» - 2.6.9.

Введение

Предмет и содержание электрохимии. Понятие об электрохимической системе. Составные части и возможные состояния электрохимической системы. Краткие исторические сведения о развитии электрохимии. Роль русских и советских ученых в развитии теоретической и прикладной электрохимии. Роль электрохимических процессов в промышленности и науке.

Типы проводников. Механизм проводимости. Электрохимические реакции. Законы Фарадея. Выход по току и энергии. Кулонометры и электронные электроинтеграторы.

Основы электрохимии, металловедения, физической и органической химии

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. 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.

1.2 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 Таффеля. 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: выделения водорода и осаждения металла, выделения водорода и восстановления 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.

1.3 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.

1.4 Строение и классификация органических соединений. Типы реакций с участием органических соединений. Азотсодержащие и кремнийорганические соединения. Реактопласты, фтор- и хлорсодержащие полимеры, синтетические каучуки. Органические растворители, комплексоны, гетероциклические соединения. Органические пигменты, поверхностно-активные вещества.

Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии

2.1 Анодное растворение металлов с образованием хорошо растворимых соединений. Пассивность металлов. Анодное растворение сплавов.

2.2 Общая характеристика и классификация коррозионных процессов. Термодинамика электрохимического коррозионного процесса. Диаграммы Пурбе. Потенциал коррозии. Ток коррозии. Аналитический и графический расчет коррозионного процесса. Идеальные и реальные поляризационные кривые. Коррозионные процессы с кислородной и водородной деполяризацией. Методы защиты металлов от коррозии.

Прикладная электрохимия

3. Основные характеристики электрохимических аппаратов

3.1. Схема электрохимического аппарата: корпус, электроды, диафрагмы. Классификация электрохимических аппаратов по характеру работы: электрохимические реакторы, электрохимические ванны, химические источники электрической энергии, электрохимические приборы.

3.2. Электрохимические и энергетические характеристики электрохимического аппарата: сила тока (нагрузка), выход по току, их зависимость от различных факторов, напряжение на аппарате, удельный расход энергии. Составляющие напряжения, их зависимость от различных факторов.

3.3. Распределение потенциала и тока в электролите и электродах. Влияние газонаполнения на сопротивление электролита и распределение тока на электродах. Распределение потенциала и тока в пористом электроде. Влияние распределения тока на показатели процесса.

3.4. Распределение мощности (энергии) в электролизере. Термодинамическое равновесное напряжение (ΔE), греющее напряжение. Количество тепла, выделяемое в электрохимическом аппарате. Тепловой баланс. Способы поддержания теплового равновесия в электрохимическом аппарате. Коэффициент использования энергии. Пути улучшения энергетических характеристик.

3.5. Катоды. Основные требования, предъявляемые к ним в различных процессах.

3.6. Аноды - растворимые и нерастворимые. Области их применения. Условия нерастворимости металлических анодов. Металлоокисные аноды. Композиционные аноды.

4. Электролиз воды

4.1. Общие сведения. Баланс напряжения при электролизе и его анализ. Влияние давления на составляющие баланса напряжения. Пути снижения напряжения на электролизёре.

4.2. Оптимальные условия электролиза воды. Устройство ванн для электролиза воды. Типы электродов. Разделение газов. Технологическая схема электролиза воды. Термоэлектрохимические циклы получения водорода.

5. Электролитическое получение хлора и щелочей

5.1. Общие сведения. Механизм катодных и анодных процессов при электролизе хлоридов. Процессы, происходящие в объеме раствора и их влияние на напряжение электродных реакций.

5.2. Принципы электролиза растворов хлоридов с фильтрующей диафрагмой и твердым катодом. Оптимальные условия электролиза. Электродные материалы и диафрагмы. Конструкции электролизёров с твёрдым катодом. Анализ составляющих баланса напряжения и пути снижения напряжения.

5.3. Механизм образования амальгам щелочных металлов при электролизе хлоридов с ртутным катодом. Влияние примесей на катодный процесс. Оптимальные условия электролиза хлоридов с ртутным катодом. Механизм и кинетика разложения амальгамы. Анализ составляющих баланса напряжения и пути снижения напряжения на электролизёре. Конструкции электролизёров с ртутным катодом и разлагателей амальгам.

5.4. Электролиз соляной кислоты.

6. Электрохимический синтез

6.1. Характерные особенности процессов электрохимического синтеза, связанные с многостадийностью процессов окисления и восстановления при образовании сложных неорганических и органических соединений. Основные критерии выбора материалов электрода при проведении процессов электрохимического синтеза. Роль состояния поверхности электрода. Электродный материал и селективность процессов электрохимического окисления и восстановления. Электролиз при контролируемом потенциале. Принципы выбора состава подвергаемого электролизу раствора: электролиз с катализаторами-переносчиками. Особенности электролиза неводных растворов. Диафрагмы в процессах электрохимического синтеза. Пути интенсификации реакций электрохимического окисления и восстановления: повышение

селективности электродных процессов, повышение электродных плотностей тока, уменьшение межэлектродного расстояния с целью снижения напряжения и расхода электроэнергии, развитие поверхности электродов. Конструкции электролизёров для превращения газообразных исходных веществ.

6.2. Примеры процессов электросинтеза неорганических веществ: кислородные соединения хлора, надсерная кислота и её соли, пербораты, кислородные соединения марганца. Примеры процессов электросинтеза органических соединений: реакции присоединения и замещения, димеризации и конденсации, окисления и восстановления функциональных групп, получение металлоорганических соединений.

7. Электролиз в гидрометаллургии

7.1. Схема гидрометаллургической переработки исходных материалов: руд, промежуточных продуктов, чернового материала.

7.2. Основные стадии гидрометаллургического процесса: дробление, измельчение, обогащение, обжиг, выщелачивание, осаждение металлов в виде труднорастворимых соединений, экстракция органическими растворителями, сорбция на сорбентах и ионообменных смолах, цементация металлов. Анодное растворение металлов. Образование ионов разной валентности, пассивация анода. Растворение однофазных и многофазных сплавов, сульфидов металлов. Шламообразование. Требования к катодным осадкам. Влияние различных факторов (природы катода, состава электролита, поверхностно-активных веществ, плотности тока, длительности электролиза) на структуру катодного осадка. Пути интенсификации процесса: использование реверсивного тока, применение интенсивного перемешивания. Совместный разряд на катоде катионов различных металлов и чистого осаждаемого металла. Влияние режима осаждения и состава электролита на содержание металла-примеси в катодном осадке.

7.3. Основные схемы электролитического рафинирования металлов (медь, серебро, свинец, олово, никель). Процессы на электродах и в растворах. Влияние состава раствора, плотности тока, температуры и других факторов на выход металла по току и структуру осадка. Анодный шлам и его состав. Устройство электролизёров и электродов. Процессы при электролизе с нерастворимыми анодами (получение меди, цинка, кадмия, марганца, хрома, железа, кобальта). Кругооборот электролита. Условия электролиза, технологические схемы. Устройство промышленных установок.

7.4 Производство металлических порошков.

7.5 Амальгамная металлургия. Теория процессов, область использования.

8. Гальванотехника

8.1 Назначение и выбор гальванического покрытия. Классификация гальванического покрытия по назначению, механизму защиты, составу покрытия. Условные обозначения в конструкторско-технологической документации. Выбор типа покрытия. Методы нанесения металлических покрытий: механофизический, электрохимический, и химический. Структура технологического процесса нанесения металлов и сплавов. Применение гальванических покрытий.

8.2 Структура и свойства гальванических покрытий. Механизм процесса электрокристаллизации, формирование поликристаллических осадков. Влияние состава электролита и режима электролиза на структуру и свойства покрытий. Кристаллическая структура электроосажденных металлов. Блестящие гальванические покрытия. Свойства гальванических покрытий. Защита металлов от коррозии. Свойства покрытий, связанные с технологией электроосаждения металлов (прочность сцепления покрытий с основой, внутренние напряжения, пористость покрытия, наводороживание металла покрытия и основы). Механические свойства покрытий (твёрдость и износостойкость). Электрохимические свойства покрытий (электрическая проводимость, переходное электросопротивление, электроизоляционные свойства). Оптические, магнитные, антифрикционные свойства покрытий. Паяемость покрытий, диффузия металла покрытий.

8.3 Рассеивающая способность электролита. Макро- и микрорассеивающая способность. Факторы, влияющие на рассеивающую способность электролита. Методы определения

равномерности распределения тока и металла. Кроющая способность электролита. Выравнивание поверхности.

8.4 Подготовка поверхности деталей перед покрытием. Назначение и основные виды подготовки поверхности деталей. Химическое и электрохимическое обезжиривание. Травление и активация. Химическое и электрохимическое полирование.

8.5 Нанесение электрохимических покрытий. Цинкование, оловянирование, лужение, никелирование, хромирование и др. (Свойства и применение покрытий, простые и комплексные электролиты, механизм и кинетика разряда ионов металла на катоде, электроосаждение блестящих покрытий).

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

8.7 Осаждение покрытий на мягкие и тугоплавкие металлы. Сущность процесса осаждения покрытий на алюминий, магний, титан и их сплавы. Процесс осаждения покрытий на вольфрам и молибден.

8.8 Электролитические покрытия сплавами. Общие сведения по электроосаждению сплавов. Структура и ее влияние на свойства сплавов. Закономерности совместного разряда ионов металлов с образованием сплавов. Свойства и условия электроосаждения сплавов медь-цинк, медь-олово, цинк-никель, цинк-кобальт, олово-никель, медь-никель и др.

8.9 Химическое осаждение металлов. Общие сведения по химическому осаждению металлов. Механизм процесса химического восстановления металлов. Свойства никель-фосфорных покрытий, сущность процесса осаждения. Свойства никель-борных покрытий, сущность процесса осаждения.

8.10 Композиционные покрытия. Получение композиционных покрытий, механизм образования КЭП. Свойства КЭП и их применение. Технологические схемы изготовления инструментов с алмазным или эльборовым покрытием.

8.11 Электроосаждение золота и его сплавов. Свойства и применение покрытий из золота и его сплавов. Электроосаждение золота. Электроосаждение сплавов золота с медью, серебром, никелем, кобальтом, индием, полладием.

8.12 Электроосаждение серебра и его сплавов. Свойства и применение покрытий серебром и его сплавами. Электролиты серебрения. Электролиты для осаждения сплавов серебро-сурьма, серебро-медь, серебро-палладий, серебро-никель, серебро-кобальт, серебро-висмут, серебро-индий.

8.13 Электроосаждение металлов платиновой группы. Свойства и применение палладиевых покрытий. Электролиты для осаждения полладия. Электролиты для осаждения сплавов палладий-никель, палладий-кобальт, палладий-висмут, палладий-индий и др. Электроосаждение платины, родия, рутения, иридия, осмия.

8.14 Электроосаждение магнитных покрытий. Свойства магнитных покрытий. Электроосаждение магнитомягких покрытий. Электроосаждение магнитотвердых покрытий.

8.15 Контроль качества покрытий. Контроль поверхности основного металла. Контроль внешнего вида гальванического покрытия. Разрушающие и неразрушающие методы измерения толщины покрытия. Контроль пористости, прочности сцепления, внутренних напряжений покрытий. Контроль функциональных свойств покрытий (микротвердость, износостойкость, переходное электросопротивление, паяемость, отражательная способность покрытия, антифрикционные свойства покрытий и др.). Определение коррозионной стойкости покрытия.

8.16 Гальванопластика. Общие сведения о гальванопластике. Формы, применяемые в гальванопластике. Подготовка поверхности форм перед осаждением. Скоростное наращивание медью, никелем и сплавами. Отделение формы от покрытия. Промышленное отделение гальванопластики.

8.17 Нестационарный электролиз. Характеристика периодического тока. Кинетика осаждения металлов периодическим током. Применение периодического тока в гальванотехнике.

8.18 Химическая технология при изготовлении печатных плат. Методы изготовления печатных (химический метод, комбинированный негативный метод, комбинированный позитивный метод, комбинированный позитивный метод с предварительным сверлением отверстий, полуаддитивный и аддитивный метод). Методы изготовления многослойных печатных плат (метод металлизации сквозных отверстий, метод попарного прессования, метод послойного наращивания, метод открытых контактных площадок и др.). Отдельные типовые операции технологии изготовления печатных плат (получение защитного рисунка схемы, химическая металлизация, гальваническое осаждение меди и защитных покрытий, травление медной фольги).

8.19 Экологическое безопасное гальваническое производство. Экологическая опасность гальванического производства. Рациональное водопотребление в гальванотехнике. Схемы очистки сточных вод. Регенерация и утилизация отработанных растворов и электролитов.

8.20 Вентиляция и отопление гальванического цеха. Очистка и обезвреживание вентиляционных выбросов.

9. Размерная электрохимическая обработка металлов и сплавов

9.1. Теоретические основы процессов. Анодно-гидравлическая обработка: формообразование, прошивка и протягивание, удаление заусенцев. Анодно-механическая обработка. Анодно-образивная обработка: шлифование и полирование.

10. Химические источники электрической энергии

10.1. Устройство ХИЭЭ: электроды, активные вещества, активные массы, электролит. Классификация ХИЭЭ, электрические характеристики: ЭДС, напряжение, кривые разряда и заряда, ёмкость, отдача, саморазряд, коэффициент полезного использования активных веществ, сохранность ресурсов.

10.2 Основные типы гальванических элементов. Сухие гальванические элементы. Наливные и резервные гальванические элементы.

10.3 Свинцовые аккумуляторы.

10.4 Щелочные аккумуляторы.

10.5 Топливные элементы. Классификация топливных элементов. Перспективы их применения.

11. Электролиз расплавленных сред

11.1 Теоретические основы электролиза расплавов. Физико-химические свойства расплавленных сред и их значение для практики электролиза. Межвалентное взаимодействие и металлический туман. Выход по току и по энергии.

11.2 Производство алюминия. Механизм процесса. Влияние на процесс различных факторов (температура, состав расплава, межэлектродное расстояние и т. д.). Причины и роль анодного эффекта. Особенности конструкции электролизеров и современные тенденции их развития. Напряжение на ванне. Выход по току, по энергии и пути их применения. Рафинирование первичного алюминия.

11.3 Производство магния, натрия, кальция, лития и других щелочных металлов.

11.4 Электрохимический метод получения фтора.

12. Электрокинетические процессы

12.1 Электроосмос и электрофорез. Области технического применения. Электродиализ. Электрохимическое обессоливание воды и электрохимическая диминерализация органических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.И. Антропов. Теоретическая электрохимия. Высшая школа, М., 1975
2. Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. Введение в электрохимическую кинетику. Высшая школа, М., 1975
3. К. Феттер. Электрохимическая кинетика. Химия, М., 1967.
4. Н.П. Жук. Курс теории коррозии и защиты металлов. Металлургия, М., 1976

5. В.И. Кравцов. Электродные процессы в растворах комплексов металлов. Изд-во Ленинградского университета. 1969.
6. Н.А. Измайлов Электрохимия растворов. М., Химия, 1976 .
7. Прикладная электрохимия./Под ред. Н.Т. Кудрявцев. М., Химия. М.,1975
8. Прикладная электрохимия./Под ред. А.Л. Ротиняна. Л.; Химия. 1974
9. Н.Т. Кудрявцев Электролитические покрытия металлами. М.: Химия,1979
10. Ю.Д. Гамбург Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. -М.: Янус-К, 1997.
11. С.С.Виноградов Экологически безопасное гальваническое производство. - М. Производственно-издательское предприятие "Глобус", 2010.
12. Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз. Киев, Наукова Думка. 1989.
13. С.С.Виноградов Организация гальванического производства. Оборудование, расчет производства, нормирование. -М. Производственно-издательское предприятие "Глобус", 2012.

Составитель:



Киреев С.Ю.