

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
Российского научного центра
«Прикладная химия (ГИПХ)»


Е.В. Козлова
« 04 » ноября 2022 г.



ПРОГРАММА

кандидатского экзамена

по научной специальности

2.6.9 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Рекомендовано решением Ученого совета АО «Российский научный центр «Прикладная химия (ГИПХ)», протокол № 7 от 02 ноября 2022 года.

Введение

Настоящая программа экзамена разработана для научной специальности 2.6.9 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии в соответствии с Федеральными государственными требованиями высшего образования по направлению подготовки 18.03.01 Химическая технология, уровень «аспирант». В основу положена программа-минимум, разработанная экспертным советом Высшей аттестационной комиссии (ВАК) по технологии электрохимических процессов и защиты от коррозии.

Экзаменуемый должен показать высокий уровень теоретической и профессиональной подготовки, знание общих концепций и методологических вопросов научной специальности, понимание основных разделов теории и практики изученного материала.

Оценка знаний экзаменационной комиссией ГИПХ.

Основы электрохимии, металловедения, физической и органической 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 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.

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.

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.

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 (латунью, бронзой 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.

Электрохимический синтез, электролиз и размерная обработка материалов

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.

Примеры процессов электросинтеза неорганических веществ: кислородные соединения хлора, надсерная кислота и ее соли, пербораты, кислородные соединения марганца. Примеры процессов электросинтеза органических соединений: реакции присоединения и замещения, димеризации и конденсации, окисления и восстановления, кривые разряда и заряда, емкость, отдача, самозаряд, мощность, коэффициент полезного использования активных веществ, технический ресурс.

Электролитическое производство хлора и щелочей. Общие сведения. Механизм катодных и анодных процессов при электролизе хлоридов. Процессы, происходящие в объеме раствора, и их влияние на направление электронных реакций.

Принципы электролиза растворов хлоридов с фильтрующей диафрагмой и твердым катодом. Оптимальные условия электролиза. Электродные материалы и диафрагмы. Конструкции электролизеров с твердым катодом. Анализ составляющих баланса напряжения и пути снижения напряжения на электролизере. Конструкции электролизеров с ртутным катодом и разлагателем амальгам.

Электролиз соляной кислоты. Получение хлора из попутной соляной кислоты. Прямой и косвенный методы электролиза соляной кислоты.

Основные характеристики электрохимических аппаратов. Схема электрохимического аппарата: корпус, электроды, диафрагма. Классификация электрохимических аппаратов по характеру работы: электрохимические реакторы, электролитические ванны, источники электрической энергии, электрохимические приборы.

Электрокинетические процессы. Электроосмос и электрофорез. Области технического применения. Электродиализ. Электрохимическое обессоливание воды и электрохимическая деминерализация органических соединений.

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 электролитических средах

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. Методологическое применение категорий «возможности» и «действительности» к рассмотрению процесса коррозии 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. Диаграмма Хора.

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. Взаимное влияние компонентов корродирующего сплава при растворении и самоформирование его поверхности. Стационарный и нестационарный режимы растворения. 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. Ножевая коррозия металлов. 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 гетерогенных металлических систем. Условие стационарности. Расчет скорости растворения гетерогенных систем по кинетическим уравнениям. Теория и анализ работы коррозионных элементов. Влияние анодной и катодной поляризации на работу простого коррозионного элемента. Разностный и защитный эффекты. Многоэлектродные системы. Факторы дифференциации поверхности металла. Количественный расчет многоэлектродных систем. Взаимное влияние металлов в многоэлектродных системах. Теория макрокоррозионных пар. Контактная коррозия. Макрокоррозионные пары неравномерного доступа окислителя к металлу. Термогальванические макропары. Температурная зависимость ЭДС и тока термогальванической макропары. Аналитический и графический расчеты многоэлектродных систем. Контролирующий процесс.

Коррозия металлов в природных и промышленных условиях. Атмосферная коррозия металлов. Классификация и механизм атмосферной коррозии металлов. Конденсация влаги на поверхности металла. Особенности и контрольные 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. Контролирующие 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 пресной воде. 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.

Коррозионная стойкость металлов и сплавов

Коррозионно-стойкие сплавы на основе железа. Классификация по составу и структуре. Назначение основных легирующих компонентов и роль примесей. Хромистые стали. Структура и коррозионная стойкость.

Повышение стойкости хромистых сталей против газовой и электрохимической коррозии дополнительным легированием. Стандартные хромистые стали, их свойства и применение. Высокочистые ферритные стали, хромоникелевые аустенитные стали. Влияние содержания хрома, никеля, углерода и меди на структуру хромоникелевых сталей. Коррозионная стойкость сталей. Стандартные хромоникелевые стали, их особенности и применение. Локальные виды коррозии хромистых и хромоникелевых сталей: межкристаллитная, питтинговая, щелевая, коррозионное растрескивание. Коррозионностойкие чугуны. Легирование чугунов для повышения их стойкости против газовой и электрохимической коррозии. Классификация и области применения коррозионно-стойких чугунов. Перспективы повышения коррозионной стойкости сплавов на основе железа. Аустенитные стали (хромомарганцево-никелевые, хромомарганцевые). Нержавеющие стали повышенной прочности. Сплавы на основе железа и никеля. Двухслойные металлы.

Коррозионная стойкость наиболее распространенных конструкционных цветных и благородных металлов. Электрохимическая коррозия меди и ее сплавов. Термодинамика процесса. Диаграмма состояния медь–вода. Общая и местная коррозия меди и сплавов в электролитах. Газовая коррозия меди. Теоретические основы повышения коррозионной стойкости медных сплавов. Бронза, латунь. Коррозионное растрескивание и обесцинкование латуни. Никель и его сплавы. Электрохимическая коррозия никеля. Диаграмма состояния никель–вода. Общая и местная коррозия в электролитах. Газовая коррозия никеля. Применение и технико-экономические показатели сплавов никеля. Алюминий и его сплавы. Электрохимическая коррозия алюминия. Диаграмма состояния алюминий–вода. Общая и местная коррозия в электролитах. Межкристаллитная коррозия, коррозионное растрескивание, расслаивающая и питтинговая коррозия алюминиевых сплавов. Методы их устранения. Магний и его сплавы. Электрохимическая коррозия магния. Диаграмма состояния магний–вода. Общая и местная коррозия в электролитах. Газовая коррозия магния. Коррозионная стойкость сплавов на основе магния. Локальные виды коррозии магниевых сплавов и методы защиты. Титан и его сплавы. Электрохимическая коррозия титана. Диаграмма титан–вода. Пассивируемость титана. Газовая коррозия. Теоретические основы создания коррозионно-стойких титановых сплавов. Солевая коррозия титановых сплавов.

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.

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 цинксодержащие 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 хромсодержащие 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 пассивного 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 применение 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.

Защита от коррозии на стадиях проектирования, сборки и эксплуатации. Влияние элементов конструкции на коррозионные процессы. Неоднородность металлической поверхности. Напряженные участки. Узкие зазоры. Труднодоступные и трудноосушаемые участки. Застойные зоны. Локализованное поступление коррозионной среды. Основные принципы рационального конструирования. Отсутствие неблагоприятных металлических контактов или их обезвреживание. Учет и ослабление механических воздействий. Устранение напряженных и труднодоступных участков, а также застойных зон. Создание условий дренажа. Сведение к минимуму числа зазоров. Предохраняющие устройства. Требования к технологии изготовления аппаратуры. Выбор металла заклепок. Чеканка швов. Выбор сварочных электродов. Правила сварки. Термическая обработка сварного шва. Проектирование защиты от коррозии.

Коррозионная стойкость неметаллических материалов

Основные химически стойкие неметаллические материалы (классификация). Виды химического разрушения неметаллических материалов

Состав и строение силикатных материалов, высокомолекулярных соединений и композиционных материалов на их основе.

Методы повышения стойкости неметаллических материалов к действию агрессивных сред. Механотермическая, радиационная, ультразвуковая обработка полимеров. Введение наполнителей и стабилизаторов. Методы исследования химической стойкости неметаллических материалов.

Термостойкость неметаллических материалов и методы ее оценки. Термодеструкция и термоокисление материалов органического происхождения.

Сорбция инертных и неинертных паров неметаллическими материалами. Процессы переноса паров и газов в неметаллических материалах. Проницаемость полимерных материалов. Перенос летучих и нелетучих электролитов. Методы определения проницаемости.

Деформация и прочность полимерных материалов. Высокопластическая деформация и релаксационные явления в полимерах. Кинетическая теория прочности. Долговечность твердых тел под нагрузкой. Модуль упругости композиционных материалов. Влияние матрицы и дисперсной фазы на формирование механических свойств. Влияние границы раздела между компонентами на механические свойства, проницаемость и

химическую стойкость композиционных материалов. Оценка свойств материала по свойствам компонентов.

Коррозионное растрескивание неметаллических материалов в агрессивных средах. Влияние диффузии на долговечность полимерных материалов.

Методы определения долговечности неметаллических материалов в агрессивных средах.

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.

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. Использование научных данных в практике производства и для охраны окружающей среды.

Изучение и моделирование процессов коррозии и защиты металлов с применением ЭВМ. Роль формализации и математических методов при моделировании процессов коррозии и защиты металлов. Гипотезы, модель, параметр оптимизации. Многофакторное пространство и его описание многомерными статическими математическими моделями. Планирование

эксперимента: выбор модели и гипотезы. Статистическая обработка результатов эксперимента. Ранжирование факторов. Определение значимых факторов. Компромиссный поиск оптимума по нескольким показателям качества.

Методы исследования электрохимических процессов фторсодержащих соединений в неводных средах и способы коррозионных испытаний

1. Потенциал окислительно-восстановительной реакции, изменение свободной энергии Гиббса. Энергия связи углерод-фтор, её отличие от других связей в молекулах органических веществ. Методы уменьшения окислительного потенциала фтора. Влияние природы растворителя на электродный потенциал.

Деструктивное фторирование.

2. Электрохимический потенциал. Условия электрохимического равновесия на отдельной межфазной границе и в электрохимической цепи. Скачки потенциала на границе раздела фаз; разность потенциалов Гальвани и Вольта. Понятие электродного потенциала. Уравнение Нернста. Различные типы электродов сравнения. Взаимные превращения химической и электрической энергии в электрохимической системе. Термодинамика гальванического элемента, Уравнение Гиббса-Гельмгольца. Пользование таблицами термодинамических величин для расчетов электрохимических равновесий.

3. Окислительно-восстановительная система в электролите (электролизёре), напряжение на электродах, потенциал электрода. Влияние температуры, дополнительного перемешивания, других факторов. Примеры процессов электросинтеза органических соединений: реакции присоединения и замещения, димеризации и конденсации, окисления и восстановления в водных и неводных растворителях.

4. Определение механизма реакции органического электросинтеза на основе анализа зависимостей состава продуктов реакции от условий процесса. Влияние растворителя на реакции с участием электрогенерируемых радикалов. Зависимость состава продуктов реакции от условий диффузии и/или специфической адсорбции или других взаимодействий реагентов/продуктов реакции с материалом электрода.

5. Безводный фтористый водород как растворитель и электролит: строение жидкости, полярность, электропроводность, другие характеристики. Растворимость неорганических и органических соединений в жидком фтористом водороде, особенности процесса растворения, механизм диссоциации.

6. История возникновения электрохимического фторирования (ЭХФ). Процесс Саймонса. Метод ЭХФ и его особенности, область применения и ограничения процесса ЭХФ.

Электропроводность электролита (суспензии), проводящие добавки. Электроды, материалы, используемые при ЭХФ. Физический смысл «индукционного периода». Оптимальные условия электрохимического фторирования, выходы по току и веществу. Процессы деструкции и смолообразования, состав продуктов фторирования. Зависимость выхода по току от длительности электролиза для различных соединений. Зависимость выхода по току жидких фторированных продуктов и удельного шламообразования от анодной плотности тока. Выбор оптимальной концентрации субстрата и фоновых добавок для процесса электрохимического фторирования. Влияние процессов диффузии на процесс фторирования: внешняя и внутренняя циркуляция электролита. Зависимость скорости циркуляции электролита от его температуры.

Свойства продуктов фторирования и их извлечение из электролита. Методы обработки продуктов ЭХФ и разделения смесей перфторированных соединений.

7. Выбор исходных реагентов для электрохимического фторирования: насыщенные углеводороды, углеводороды с функциональными группами, их взаимодействие с фтористым водородом. Методы увеличения выходов целевых продуктов.

Синтез фторангидридов, эфиров и аминов при помощи процесса Саймонса. Зависимость хода процесса и выходов от функциональных групп, длины углеводородной цепи и разветвленности субстрата.

Разработка промышленного синтеза фторкарбоновых кислот (C_6-C_{10}), используемых для синтеза ПАВ и значение в промышленном синтезе.

Перфторэфиры, их физико-химические свойства, разветвленность и методы получения.

8. Физико-химическая природа коррозии металлов.

Электрохимический и химический механизм коррозии. Зависимость коррозии от структуры и свойств металлов и сплавов. Виды коррозионных разрушений.

9. Пассивность металлов. Теории пассивности. Кинетика формирования пассивирующих пленок. Депассивация и перепассивация. Теория микрогальванических элементов. Анодная и катодная защита применительно к электрохимическим производствам.

10. Влияние эксплуатационных факторов и конструктивных особенностей оборудования на коррозионный процесс.

11. Методы оценки коррозионной стойкости. Ускоренные методы коррозионных испытаний, общие требования, область применения. Разрушающие и неразрушающие методы контроля материалов и изделий.

12. Роль коррозионных исследований при определении ресурса оборудования потенциально опасных производств.

13. Способы защиты от коррозии в элементарноорганическом синтезе.

Основная литература

1. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высш. шк., 1984.
2. Гальванические покрытия в машиностроении: Справочник. Т. 1, 2 / Под ред. М.А. Шлугера. М.: Машиностроение, 1985.
3. Прикладная электрохимия. Т. 1, 2 / Под ред. А.П. Томилова. М.: Химия, 1984.
4. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Энергоатомиздат, 1981.
5. Томашов Н. Д., Чернова Г. П. Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные материалы. М.: Металлургия, 1986.
6. Зуев Б. С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М.: Химия, 1972.
7. Лахтин Ю. М. Металловедение и термическая обработка металлов. М.: Металлургия, 1976.
8. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976.
9. Розенфельд И. Л., Жигалова К. А. Ускоренные методы коррозионных испытаний. М.: Металлургия, 1966.
10. Артеменко А. И. Органическая химия. М.: Высшая школа, 1994.
11. Виноградов С. С. Экологически безопасные гальванические производства. М.: Глобус, 2002.
12. Плудек В. Защита от коррозии на стадии проектирования. М.: Мир, 1980.
13. Механизмы повреждения технологического оборудования химических, нефтехимических и нефтеперерабатывающих производств / В.И.Эльманович, С.О.Гевлич. М.: Металлургиздат, 2010. 114 с. Доступ: виртуальная библиотека ГИПХ, без авторизации
14. Мелихов И. В. Направления развития нанохимии. Электронный ресурс, доступ <http://www.library.mephi.ru> индивидуальная авторизация в российской электронной библиотеке.
15. Еремин В. В. , Каргов С. И., Успенская ИА., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии: учебник в 2-х частях. 5-е изд., перераб. и доп. М. : М. : Лаборатория знаний, 2019.— 348 с. : ил. ISBN 978-5-00101-160-6 (Ч. 1) , ISBN 978-5-00101-161-3 (Ч. 2), ISBN 978-5-00101-159-0. Доступ: библиотека ГИПХ, авторизация в НТБ
16. Борщевский А. Я. Физическая химия Том 1. Общая и химическая термодинамика: учебник М. : ИНФРА-М, 2017. - 606 с. ISBN 978-5-16-011785-0. Доступ: библиотека ГИПХ, авторизация в НТБ
17. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия: Учебное пособие. 3-е издание испр. СПб.: Издательство «Лань», 2015. — 672 с : ил. ISBN 978-5-8114-1878-7. Доступ: библиотека ГИПХ, авторизация в НТБ

Дополнительная литература

1. Запольская, М.А. Физико-химические свойства фтористого водорода. / М.А. Запольская, Н.Г. Зенкевич, Е.Г. Комарова. – М. НИИТЭХИМ, 1977. – 41с.
2. Каурова, Г.И. Водородный электрод сравнения в среде жидкого фтористого водорода / Г.И. Каурова, Л.М. Грубина, Ц.А. Аджемян // Электрохимия. – 1967. – Т.3, вып.10.– С.1222-1225.
3. Саймонс Дж.Х. Успехи химии фтора. М., Химия, 1964. – 484 с.
4. Саймонс Дж.Х. Фтор и его соединения. М., Мир, 1953. – в двух томах.
5. Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. Введение в электрохимическую кинетику. М., Высшая школа, 1983
6. Мищенко К. П. , Полторацкий Г. М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976, 328 с.
7. Органическая электрохимия, т. 1-2. – под ред. М. Бейзер, Х. Лунд, – пер. с англ. под ред. Петросян, Л.Г.Феокистов. – М.: Химия, 1988.
8. Методы измерения в электрохимии. Сб. Статей под ред. Егера Э., Залкинда А., Мир, М.,1977
9. Догондзе Р.Р. , Кузнецов А.М. Сб. Итоги науки, серия Физическая химия, Кинетика, т. 2, 1973, серия Кинетика и катализ, т. 5, 1978, М. ВИНТИ
10. Скорчеллетти В. В. Теоретические основы коррозии металлов, Химия, Л. , 1973.
11. Колотыркин Я. М. Металл и коррозия, Металлургия, М. , 1985
12. Каурова Г.И. Курс лекций по электрохимическому фторированию. 2010,
13. Улиг Г.Г., Ревы Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Под ред. Сухотина А.М. Л.: Химия, 1989.
14. Жуков Н.П., Малахов А.И. Основы металловедения и теории коррозии. М.: Высш. шк., 1991.
15. Ничуговский Г.Ф. Электрохимические измерения влажности. СПб., Янус. 2001. - 70 с.
16. Герасимов В.В. Прогнозирование коррозии металлов. М.: Металлургия, 1989.
17. Сухотин А.М., Зотиков В.С. Химическое сопротивление материалов. Справочник в 2-х кн. Л.: Химия, 1975
18. Розенфельд И.А., Рубинштейн Ф.И., Жигалова К.А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями М.: Химия, 1987.
19. Томошов Н.Д., Чернова Г.П. Пассивность и защита металлов от коррозии. М.: Наука, 1965.
20. Приборы для неразрушающего контроля материалов и изделий. Справочник под ред. Ключева В.В. М.: Машиностроение, 1986.

21. Охрупчивание конструкционных сталей и сплавов: пер. с англ. под ред. Брайента К.Л., Бенерджи С.К. М.: Металлургия, 1988.
22. Надежность и эффективность в технике: Справочник, т.7. Качество и надежность в производстве под ред. Апполонова И.В. М.: Машиностроение, 1989.
23. Шнейдер А.В., Шпарбер И.С., Арчаков Ю.И. Влияние водорода на нефтяное и химическое оборудование. М.: Машиностроение, 1976.
24. Клинов И.Я. Коррозия химической аппаратуры и коррозионностойкие материалы. М.: Машгиз, 1960.
25. Андреев К.Н. Введение в электрохимические технологии. Краткий конспект лекций (электронный вариант). Казанский химико-технологический университет. 2006, -78 с.
26. Байрамов В. М. Основы электрохимии. М., Академия. 2005. -24 с.
27. Дамаскин Б.Б. Электрохимия. Учебник для вузов (электронный вариант). 2001. -624 с.
28. Пеганова Н. В., Каурова Г. И., Лесневская Н. Б., Людикайнен А. А., Маталин В. А., Пузанова Н. В., Быков В. И., Петрова И. В., Лебедева В. И., Волков В. В., Терещенко Г. Ф. Электрохимический синтез перфторполиэфиров методом Кольбе. ЖПХ, ISSN: 0044-4618. 2009. Т. 82. № 12. С. 1976-1984.
29. Красильников А. А., Пеганова Н. В., Каурова Г. И., Маталин В. А. Электрохимическое трифторметилирование этилена на различных анодных материалах. ЖПХ, ISSN: 0044-4618. 2009. Т. 82. № 12. С. 1985-1990.
30. Фторсодержащие мембранно-каталитические полимерные материалы и системы под редакцией Барабанова В.Г., Максимова Б.Н., Корнилова В.В. «Серебряный век», Санкт- Петербург, 2010. - 123 с.
31. Каурова Г.И., Маталин В.А., Лесневская Н.Б., Пеганова Н.В., Людикайнен А.А. Синтез фторангидрида перфторциклогексанкарбоновой кислоты – реагента для получения инициатора структурной поликонденсации. III Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современных электрохимических производств» СПб, 2014. С. 45-46.
32. Каурова Г.И. Электрохимическое фторирование органических соединений. //Химическая промышленность. 2017. Т. 94. № 4. – С. 163-209.
33. Каурова Г.И., Маталин В.А. Работы ГИПХ в области электрохимии // Химическая промышленность.– 2019. Т. 96. № 6. – С. 289-297
34. Барабанов В.Г., Максимов Б.Н. Работы РНЦ «Прикладная химия» в области химии и технологии промышленных фторсодержащих соединений // Химическая промышленность.– 2019. Т. 96. № 6. – С. 275-283.

35. Lesnevskaya N.B., Litvinenko E.V., Ludikainen A.A., Matalin V.A., Mikhailova T.V. Electrochemical fluorination of maleic anhydride. // Fluorine notes. 2018. № 6 (121). – С. 3-4.
36. Барабанов В.Г., Блинова О.В. Путь, проделанный Сторонами Монреальского протокола к Кигалийской поправке // Химическая промышленность, 2018, №6. – С. 315-323.
37. Пеганова Н. В., Ибрагимова Р. И., Воронина К. А. Физико-химические свойства и условия образования и утилизации галогенуглеродных соединений в природе. «Менделеевские чтения. Химические процессы в недрах Земли» материалы Международной научно-практической конференции к 250-летию Санкт-Петербургского Горного университета 16-17 марта 2023 г. – С. 5-6.
38. Козлова Е. В., Лесневская Н. Б., Литвиненко Е. В., Людикайнен А. А., Маталин В. А., Пеганова Н. В. Перфторированные диэлектрики-теплоносители и рабочие жидкости для использования в арктических условиях. «Химическая промышленность» ISSN: 0023-110X. 2021. Т. 98. № 2. С. 87-91.