

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Факультет наук о материалах

УТВЕРЖДАЮ
Зам. декана ФНМ по учебной
работе
_____/А.В. Кнотько /
«__» _____ 2016 г.

РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

Наименование дисциплины:

Закономерности твердофазных превращений

Уровень высшего образования:

магистратура

Направление подготовки:

04.04.02 Химия, физика и механика материалов

Направленность (профиль)/специализация ОПОП:

Фундаментальное материаловедение

Форма обучения:

очная

Рабочая программа рассмотрена и одобрена
Методической комиссией факультета наук о материалах
(протокол №_____, дата)

Москва 2016

Рабочая программа дисциплины разработана в соответствии с самостоятельно установленным МГУ образовательным стандартом (ОС МГУ) для реализуемых основных профессиональных образовательных программ высшего образования по направлению подготовки «Химия, физика и механика материалов» (программы бакалавриата, магистратуры, реализуемых последовательно по схеме интегрированной подготовки) в редакции приказа МГУ от _____20__ г.

1. Место дисциплины в структуре ОПОП ВО: Вариативная часть, профессиональная подготовка, спецкурс по выбору студентов, курс предназначен для студентов магистратуры факультета наук о материалах **1-го года обучения (1-й семестр)**, курс является обязательным

2. Входные требования для освоения дисциплины, предварительные условия (если есть):

Дисциплины и модули профессиональной подготовки бакалавриата

3. Результаты обучения по дисциплине:

Знать: особенности превращений в твердых телах; особенности термодинамики твердофазных превращений: роль поверхностной и упругой энергии

Уметь: анализировать термодинамические условия твердофазных превращений, делать выводы о возможности и направлении превращений; использовать уравнения формальной кинетики в изотермических условиях; анализировать кинетику твердофазных реакций и превращений в неизотермических условиях

Владеть: эмпирическими и полуэмпирическими методами оценки термодинамических характеристик твердофазных реакций; методами кинетического анализа твердофазных реакций с различными лимитирующими стадиями

4. Объем дисциплины составляет 2 з.е. (72 ак.ч.)

5. Содержание дисциплины, структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и виды учебных занятий:

5.1. Структура дисциплины по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и виды учебных занятий (в строгом соответствии с учебным планом)

Вид работы	Семестр				Всего
	1				
Общая трудоёмкость, акад. Часов	72				72
Аудиторная работа:	24				24
Лекции, акад. Часов	20				20
Семинары, акад. Часов	4				4
Лабораторные работы, акад. часов					
Самостоятельная работа, акад. Часов	48				48
Вид итогового контроля (зачёт, экзамен)	Зач.				

5.2. Содержание разделов (тем) дисциплины

Лекции:

1. **Особенности превращений в твердых телах.** Различные виды классификации твердофазных превращений. Особенности термодинамики твердофазных превращений: роль поверхностной и упругой энергии. Движущие силы твердофазного превращения. Образование твердых растворов при твердофазном взаимодействии. Методы теоретического предсказания их термодинамических свойств: некоторые элементы статистической физики (в применении к описанию термодинамических свойств твердых тел). Правила изоморфизма Гольдшмидта. Идеальные и регулярные (строго регулярные) твердые растворы.

2. **Эмпирические и полуэмпирические методы оценки термодинамических характеристик твердофазных реакций.** Подходы к расчету энергии ионных (теория Урусова), металлических и Ван-дер-Ваальсовых кристаллов. Эмпирические методы оценки термодинамических параметров,

правило Келли - Кубашевского, методы Резницкого, Карапетьянца, структурной корреляции, их точность, области применимости и ограничения. Использование концепции ЖМКО для оценки термодинамических характеристик твердофазных реакций.

3. Закономерности зародышеобразования в твердофазных системах. Рост частиц твердой фазы. Критический размер зародыша растущей второй фазы, уравнение Фольмера, зародышеобразование на поверхности раздела фаз. Модели роста кристалла. Огранка кристалла, теорема Гиббса - Вульфа, РВС - теория. Зависимость скоростей зародышеобразования и роста частиц твердой фазы от пересыщения. Особенности зародышеобразования и роста кристаллов при эвтектическом и эвтектоидном превращениях.

4. Гомогенные фазовые превращения. Спинодальный распад твердого раствора. Термодинамические условия протекания спинодального распада. Химическая и когерентная спинодаль. Морфология продуктов спинодального распада. Кинетика спинодального распада, уравнение Кана.

5. Твердофазные реакции, лимитируемые диффузией. Основные закономерности диффузии. Механизмы диффузии в твердых телах. Теория Вагнера-Шмальцрида. Вывод квадратичного закона скорости слоя продукта. Локальные короткозамкнутые элементы. Внутренние реакции. Другие пути массопереноса в твердофазных реакциях.

6. Превращения без изменения состава. Классификация Бюркера, скорость превращений различных типов по этой классификации. Мартенситные превращения. Особенности кинетики, морфологии продуктов. Основы теории кристаллогеометрии мартенситного превращения. Мартенситное превращение в системе Fe-C. Соотношения Бейна, Курдюмова - Закса. Термоупругое равновесие. Эффект памяти формы и деформирование материалов с мартенситным превращением. Трансформационное упрочнение в диоксиде циркония и его практическое использование. Изотермические мартенситные превращения, массивные превращения. Примеры бездиффузионных превращений в других системах.

7. Кинетические модели твердофазных реакций с различными лимитирующими стадиями. Основные стадии топохимической реакции. Индукционный период. Модель Яндера. Уточнения модели Яндера: уравнения Гинстлинга - Броунштейна, Картера - Валенси, Вагнера. Модель «анти - Яндера» и ее уточнения. Учет образования твердых растворов: уравнения Дюнвальда - Вагнера и Журавлева - Лесохина - Темпельмана. Процессы, лимитируемые процессами на границе раздела фаз, уравнения сжимающихся сферы и цилиндра. Уравнение Авраами-Колмогорова-Ерофеева. Область применимости различных уравнений, критика формальнокинетического подхода. Кинетика твердофазных реакций в неизотермических условиях. Энергия активации топохимической реакции, ее смысл.

8. Методы неравновесной активации твердых тел. Природа активного состояния твердого тела. Классификация неравновесных дефектов по Рогинскому. Роль дисперсности, микропримесей («собственных» и добавленных). Механическая активация. Твердофазные процессы в ультразвуковом поле. Кинетика реакций с участием активированных материалов - уравнения Таммана, Крегера - Циглера, Хальберта.

9. Стеклообразование и физико - химические процессы в стеклах. Физическая природа процессов стеклования. Стеклообразующие системы. Правила Захариасена. Термодинамика стеклования. Температура стеклования идеального стекла. Влияние скорости охлаждения на стеклование. Особенности процессов образования новой фазы в стеклах. Спинодальный распад в стеклах. Стекла «викор» и «пирекс».

10. Процессы спекания. Феноменологические черты спекания. Основные физико-химические процессы, сопровождающие спекание: уплотнение, рекристаллизация, возврат, фазовые превращения. Основные стадии спекания. Элементарные акты спекания, припекание частиц (механизмы и кинетические модели, связь с усадкой). Закономерности рекристаллизации (первичная и вторичная рекристаллизация, рост зерен, движущая сила и кинетика процессов, характеристика микроструктуры керамики). Кинетика и механизм удаления пор. Сценарии взаимодействия рекристаллизации и уплотнения, влияние микроструктуры на характер спекания, построение карт спекания. Основные факторы, влияющие на процесс спекания порошкового тела. Роль примесей.

Семинары.

1. (После лекции 4). Решение задач по термодинамике твердофазных превращений (включая процессы образования зародышей новой фазы).
2. (После лекции 8). Решение задач по кинетике твердофазных реакций.

6. Фонд оценочных средств (ФОС, оценочные и методические материалы) для оценивания результатов обучения по дисциплине (модулю).

6.1. Типовые контрольные задания или иные материалы для проведения текущего контроля успеваемости, критерии и шкалы оценивания (в отсутствие утвержденных соответствующих локальных нормативных актов на факультете)

Выведите формулу, связывающую параметры ρ и n в уравнениях

$$E = -\frac{N_A \cdot A \cdot Z_1 Z_2 e^2}{r_0} \cdot \left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right) \text{ и } E = -\frac{N_A \cdot A \cdot Z_1 Z_2 e^2}{r_0} \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

с коэффициентом сжимаемости кристалла $\kappa \equiv -1/V \cdot dV/dp$ (V – объем, p – внешнее давление).

Примечание: Воспользуйтесь термодинамической формулой для приращения внутренней энергии при адиабатическом сжатии: $dE = -pdV$, выразив d^2E/dV^2 из нее и из формулы для энергии кристалла.

Какие термодинамические параметры и каких реакций можно измерить и помощью следующих электрохимических ячеек с твердым электролитом:

Ni, NiO / $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ / Ni, TiO_2 , NiTiO_3

Th, ThF_4 / CaF_2 / ThF_4 , ThB_6 , B

O_2 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, Y_2BaCuO_5 , BaCuO_2 , BaF_2 / BaF_2 / $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, Y_2BaCuO_5 , CuO , BaF_2 , O_2

Рассчитайте размер (в нм и в количестве атомов) критического зародыша Ni при кристаллизации его из расплава (переохлаждение 5° , $\sigma = 2,55 \cdot 10^{-5}$ Дж/см², $\Delta H_{\text{пл}} = 18,1$ кДж/моль, температура плавления 1453°C , плотность $\text{Ni}_{\text{тв}}$ 7 г/см³, $M_{\text{Ni}} = 58,7$).

2) В каких из приведенных сплавов (матрица/легирующий элемент) можно ожидать протекания окисления по механизму внутренней реакции: Ni/Y, Fe/Cu, Al/Cu, Cu/Al, Co/Zr? Почему?

3) CoO и TiO_2 реагируют между собой (с образованием как Co_2TiO_4 , так и CoTiO_3) по различным механизмам массопереноса в атмосферах O_2 и N_2 . Предложите эти механизмы.

6.2. Типовые контрольные задания или иные материалы для проведения промежуточной аттестации по дисциплине (модулю), критерии и шкалы оценивания (в отсутствие утвержденных соответствующих локальных нормативных актов на факультете)

1. Вклад поверхностной и упругой энергии в термодинамику твердофазного превращения.
2. Сформулируйте правило «максимальной полярности» для оценки направления протекания твердофазной реакции.
3. Габитус кристалла в условиях термодинамического и кинетического контроля.
4. Химическая и когерентная спинодали.
5. Объясните эффект «памяти формы» в рамках концепции термоупругого равновесия.
6. Выведите уравнение Яндера и уравнение сжимающейся сферы. Какие предпосылки лежат в их основе?
7. Как определить температуру стеклования?
8. Фундаментальные закономерности спекания, лежащие в основе получения оптически прозрачной корундовой керамики.
9. Область применения уравнения Авраами-Колмогорова-Ерофеева.
10. Смысл величины энергии активации твердофазной реакции.

7. Ресурсное обеспечение:

7.1. Перечень основной и дополнительной литературы

Основная литература:

1. А.В. Кнотько, И.А. Пресняков, Ю.Д. Третьяков. Химия твердого тела. М., «Академия», 2006.
2. Ю.Д. Третьяков, Х. Лепис. Химия и технология твердофазных материалов. М., МГУ, 1985. (будет заменена книгой: Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев. Введение в химию твердофазных материалов. М., МГУ, 2006 - по выходу ее из печати).
3. Г.С. Жданов, А.Г. Хунджуа. Лекции по физике твердого тела. М., МГУ, 1988.
4. Н. Хенней. Химия твердого тела. М., "Мир", 1971

Дополнительная литература

1. В.И. Путляев, И.Э. Грабой. Элементы химии твердого тела. М., Химический ф-т и ФНМ МГУ, 2002.
2. В.С. Урусов. Теория изоморфной смесимости. М, "Наука", 1977. (к лекции 2)
3. А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров, Л.Н. Демьянец, В.А. Кузнецов, А.Н. Лобачев. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. М. "Наука", 1980. (к лекции 3)
4. К. Сангвал. Травление кристаллов (теория, эксперимент, применение). М., "Мир", 1990. (к лекции 3)
5. Р.К. Мозберг. Материаловедение. М., "Высшая школа", 1991. (к лекции 6)
6. Я.Е. Гегузин. Физика спекания. М., «Наука», 1984. (к лекции 10)
7. У.Д. Кингери. Введение в керамику. М., «Стройиздат», 1964. (к лекции 10)

6.2. Перечень лицензионного программного обеспечения, в том числе отечественного производства (подлежит обновлению при необходимости)

Не требуется

6.3. Описание материально-технического обеспечения.

аудитория с доской, компьютерный проектор

8. Соответствие результатов обучения по данному элементу ОПОП результатам освоения ОПОП указано в Общей характеристике ОПОП.

7. Разработчик (разработчики) программы.

д.х.н., А.В. Кнотько