



НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КУРЧАТОВСКИЙ
ИНСТИТУТ»

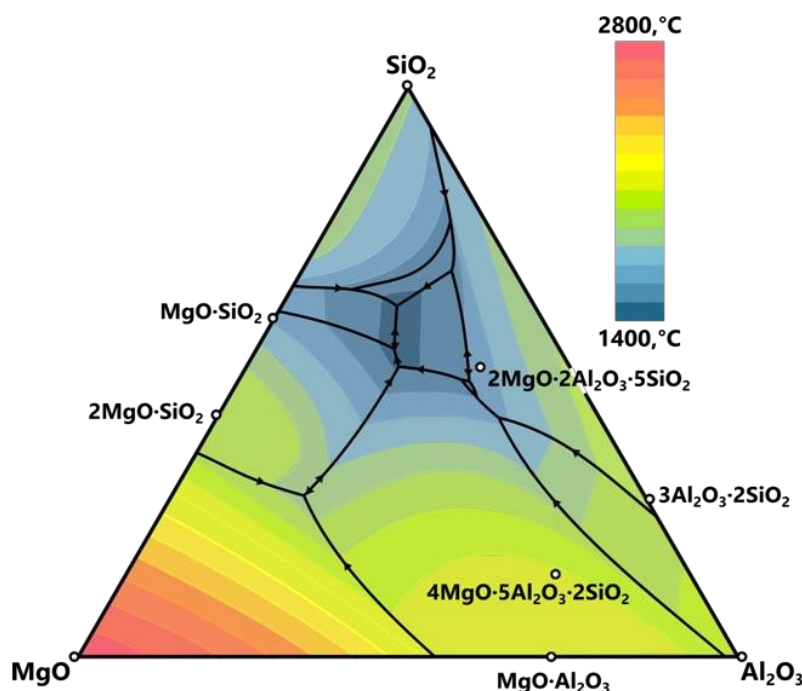
Национальный исследовательский центр
«Курчатовский институт»

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова

**X ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
(с международным участием)
«ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ХИМИЯ
ОКСИДНЫХ СИСТЕМ И МАТЕРИАЛОВ»**

Посвящается 75-летию ИХС РАН

СБОРНИК ТЕЗИСОВ



25 – 28 сентября 2023 г.
Санкт-Петербург

УДК 546.05

ББК 21.4

В93

X Всероссийская конференция (с международным участием) «Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов»: Сборник тезисов докладов, г. Санкт-Петербург, 25 – 28 сентября 2023 г. – СПб.: ООО «Издательство «ЛЕМА», 2023. – 376 с.

ISBN 978-5-00105-845-8

В сборнике представлены тезисы докладов X Всероссийской конференции (с международным участием) «Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов», проведенной 25-28 сентября 2023 г. в г. Санкт-Петербурге.

Сборник может быть полезен для ученых, инженеров, технологов, преподавателей, аспирантов и студентов, научная и производственная деятельность которых связана с исследованиями в области неорганической и физической химии, неорганических материалов (стекло, керамика, высокотемпературные оксиды и покрытия),

Издание осуществлено с оригинала, подготовленного Институтом химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН на основе MS Word файлов, представленных авторами докладов. Техническое редактирование касалось только ошибок, обусловленных дефектами подготовки исходных файлов.

© Коллектив авторов, 2023

© ООО «Издательство «ЛЕМА», 2023

**Национальный исследовательский центр
«Курчатовский институт»
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова**

**X ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
(с международным участием)
«ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ХИМИЯ
ОКСИДНЫХ СИСТЕМ И МАТЕРИАЛОВ»**

Посвящается 75-летию ИХС РАН

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

**25 – 28 сентября 2023 г.
Санкт-Петербург**

УДК 544.77:544.353.5:544.034.24

НУКЛЕАЦИЯ И РОСТ ПУЗЫРЬКОВ РАСТВОРЁННОГО ГАЗА В СИЛЬНОВЯЗКИХ ЖИДКОСТЯХ

Щёкин А.К., Кучма А.Е., Аксенова Е.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

e.aksenova@spbu.ru

Аннотация. Исследованы закономерности роста газовых пузырьков в пересыщенном газом растворе с учетом сильного влияния вязких и капиллярных сил на давление в пузырьках. Описана динамика функции распределения по радиусам пузырьков до момента, когда зарождение новых пузырьков газа прекращается.

Ключевые слова: дегазация, пузырьки, нуклеация, диффузия, вязкость, лапласово давление.

Нуклеация пузырьков растворённого газа в сильновязких метастабильных жидкостях (зарождение микроскопических пузырьков критического размера) и последующий их рост могут быть желательными или нежелательными явлениями в зависимости от поставленных задач. Речь может идти об очистке раствора от ненужных газовых примесей, и тогда нуклеация обеспечивает механизм детектирования и удаления этих примесей. Также может быть нужным создание газожидкостных дисперсий с заданным распределением газовых пузырьков по размерам, или эффективное торможение роста крупных пузырьков, или, наоборот, способствование более быстрому их росту, приводящему к сильному распуханию раствора. В этом смысле теория образования и роста пузырьков в газопересыщенных растворах востребована во многих задачах фундаментальной науки и практических технологий. Примерами могут быть задачи, связанные с обеспечением интенсивного пенообразования в пищевых продуктах и напитках, задачи, направленные на предотвращение или снижение опасности эмболии в тканях и сосудах, задачи, обусловленные созданием высокопористых материалов из полимерных расплавов, задачи, возникающие при анализе механизма вулканических извержений через дегазацию пара воды из магмы. Основы теории образования и роста пузырьков в газопересыщенных растворах недавно были рассмотрены в двухкомпонентном и многокомпонентном случаях в работах [1,2]. В этих работах подчеркивалась важность высокой растворимости газа и его сильного пересыщения в исходном растворе как условий реализации режима быстрого автомодельного нестационарного диффузионного роста закритических пузырьков, сопровождаемого значительным распуханием всего раствора. Там же было показано, что при стационарном диффузионном росте газовых пузырьков, который устанавливается в случае низких пересыщений газа и его малой растворимости в жидкости, распухание раствора незначительно и находится в пределах нескольких процентов. В данном сообщении даётся ответ на вопрос о том, какую роль в росте газовых пузырьков и эволюции их распределения по размерам играют совместные эффекты капиллярности и вязкости, которые через давление внутри пузырька замедляют переход к стационарному или автомодельному режимам и даже могут вообще препятствовать их установлению на стадии нуклеации, делая скорость роста пузырьков существенно нестационарной [3]. Такая постановка задачи является новой. Представлено аналитическое и численное исследование диффузионного роста закритических пузырьков газа при дегазации пересыщенного газом раствора с учётом полномасштабного влияния вязких и капиллярных сил на внутреннее давление в пузырьках. В общем случае такой подход позволяет выяснить, как скорость роста закритических пузырьков зависит от пересыщения газа и его растворимости в растворе, его коэффициента диффузии в растворе, вязкости раствора, поверхностного натяжения на границе пузырёк – раствор, и проследить, как эта скорость изменяется от нуля для критических пузырьков при неустойчивом равновесии с раствором к достаточно большому значению для крупных закритических пузырьков, и как она соотносится со скоростями роста пузырьков в стационарном и

автомодельном режимах диффузии. Получены [4] аналитические формулы для скорости роста малых пузырьков газа, лишь немного превосходящих критический размер, при сильной вязкости раствора $\eta > 10^2$ Па·с и полном учёте капиллярного давления в пузырьках. Также получены асимптотические формулы для случая малой вязкости $\eta < 1$ Па·с и малых радиусов пузырьков и формулы для скорости роста пузырьков большого радиуса, для которых чем больше вязкость η , тем больше нижняя граница радиусов, где эти формулы применимы. Наконец, мы численно оценили совместное влияние вязких и капиллярных сил на скорость роста газового пузырька при любом радиусе за критического пузырька в диапазоне вязкостей от $\eta = 0.1$ Па·с до $\eta = 10^5$ Па·с пересыщенного по газу раствора и подтвердили все асимптотические аналитические результаты. Наблюдаемое сильное влияние вязкости приводит к тому, что при достаточно малых размерах пузырьков скорость роста превышает скорость стационарного диффузионного роста, а при достаточно больших размерах пузырьков скорость роста далека от достижения своего максимума, связанного с автомодельным режимом диффузионного роста. Заметим, что при численных расчётах мы считали пересыщение газа и вязкость раствора фиксированными, в то время как в закрытых системах при значительном увеличении числа и размеров за критических пузырьков пересыщение газа будет уменьшаться, а эффективная вязкость увеличится. Конечно, есть влияние и других параметров раствора, в том числе температуры раствора, растворимости газа, поверхностного натяжения на границе жидкость – газ, но наше исследование было сосредоточено на роли вязкости. Кроме того, следует отметить ещё одно обстоятельство. В выполненных численных расчётах для различных значений вязкости раствора значение коэффициента диффузии молекул газа в растворе полагалось одинаковым. Хорошо известно, что коэффициент диффузии примеси связан с вязкостью раствора флуктуационно-диссипативной теоремой. В частности, формулу Эйнштейна – Стокса можно использовать как приближённое соотношение, которое предсказывает, что произведение коэффициента диффузии и вязкости постоянно при фиксированных других параметрах. Поэтому полученные численные результаты для скорости роста за критических пузырьков носят иллюстративный характер и демонстрируют лишь общий характер влияния вязкости раствора на динамику роста газовых пузырей. При детальном расчётах для конкретных систем и условий необходимо использовать дополнительную информацию о связи коэффициента диффузии частиц газа и вязкости раствора конкретного состава.

Наш анализ индивидуальных скоростей роста газовых пузырьков при дегазации в вязком пересыщенном по газу растворе при высоких начальных пересыщениях и растворимости газа был распространён на анализ динамики всего ансамбля растущих газовых пузырьков. Было показано [3,5], что капиллярные и вязкие эффекты могут заметно влиять на функцию распределения за критических пузырьков газа при дегазации раствора на стадии нуклеации, и дано описание механизма такого влияния. В частности, увеличение вязкости раствора обеспечивает замедление роста пузырьков максимального и среднего размера, а также скорости роста коэффициента набухания всего раствора. При увеличении вязкости раствора на пять десятичных порядков при фиксированном коэффициенте диффузии вязкость оказывает демпфирующее влияние на скорость роста среднего радиуса пузырька и скорость набухания в два раза и, соответственно, вдвое увеличивает время стадии нуклеации. Учет обратной связи между коэффициентом диффузии и вязкостью позволил найти гораздо более сильное торможение на десятичный порядок при изменении вязкости раствора на три десятичных порядка. Тем не менее несмотря на то, что автомодельная теория диффузионного роста пузырька [1,2] не может быть непосредственно применена при большой вязкости и полном учёте капиллярных сил, многие её качественные черты сохраняются.

Полученные результаты позволяют рассматривать любую конкретную систему, для которой физико-химические параметры, такие как растворимость газа, поверхностное натяжение, коэффициенты диффузии и вязкости, скорость нуклеации и работа образования пузырька, являются термодинамически и кинетически самосогласованными. В настоящее

время такой набор значений параметров может быть получен только экспериментально, для термодинамической и кинетической теории дегазации растворов остаётся широкое поле деятельности.

Литература:

1. Kuchma A.E., Shchekin A.K., Martyukova, D.S. Nucleation Stage of Multicomponent Bubbles of Gases Dissolved in a Decompressed Liquid// J. Chem.Phys. 2018. V.148. n.234103.
2. Shchekin A.K., Kuchma A.E. The Kinetic Theory for the Stage of Homogeneous Nucleation of Multicomponent Droplets and Bubbles: New Results// Colloid J. 2020. V. 82. P. 217-244.
3. Kuchma A.E., Shchekin A.K. Regularities of Non-Stationary Diffusion Growth of Overcritical Gas Bubbles and Kinetics of Bubble Distribution in Presence of Capillary and Viscous Forces// J. Chem. Phys. 2021. V. 154. n. 144101.
4. Shchekin A.K., Kuchma A.E., Aksenova E.V. Effects of Viscous and Capillary Forces on the Growth Rates of Gas Bubbles in Supersaturated Liquid–Gas Solutions// Physica A 2023. V. 609. n.128303.
5. Shchekin A.K., Kuchma A.E., Aksenova E.V. The Effects of Viscosity and Capillarity on Nonequilibrium Distribution of Gas Bubbles in Swelling Liquid–Gas Solution// Colloids and Interfaces. 2023. V. 7(2). n. 39.

*Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-13-00151,
<https://rscf.ru/project/22-13-00151/>*

УДК 544.43

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ И УСТОЙЧИВОСТЬ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ СЛОИСТЫХ ОКСИДОВ

Зверева И.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
irina.zvereva@spbu.ru*

Аннотация. В докладе будет рассмотрен структурно-химический механизм образования перовскитоподобных структур, построенных по блочному типу из слоев разных структурных типов и взаимосвязь катионного упорядочения с термической устойчивостью.

Ключевые слова: слоистые перовскитоподобные оксиды, устойчивость, механизм образования, упорядочение катионов,

Перовскитоподобные слоистые оксиды, представляющие большой интерес с точки зрения широкого спектра их функциональных свойств (магнитных, электрических, каталитических и фотокаталитических), которые интенсивно изучаются и уже нашли применение в различных областях науки и техники. Вместе с тем поиск новых материалов на основе перовскитоподобных слоистых структур сталкивается с трудностями синтеза однофазных образцов, а их применение – с неустойчивостью и возможным дрейфом практически значимых свойств. Все это определяет важность информации о механизме формирования слоистых структур, построенных по блочному типу, пределов их термической и химической устойчивости.

На примере оксидов, относящихся к фазам Раддлесдена-Поппера, рассмотрен структурно-химический механизм формирования и распада перовскитоподобных структур, построенных по блочному типу из слоев разных структурных типов (перовскита Р и каменной соли RS). Выявление промежуточных стадий и промежуточных продуктов, позволило установить, что образование оксидов $\text{Ln}_2\text{SrAl}_2\text{O}_7$, имеющих перовскитоподобную структуру P_2/RS , идет через формирование фаз более простых структурных типов P/RS (LnSrAlO_4) и Р (LnAlO_3), если последний оказывается устойчивым при температуре синтеза. В случае неустойчивости структуры перовскита происходит качественное изменение механизма (рис.1).