**Національна академія наук України**

**Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України**

**Сучасні технології синтезу нанодисперсних порошків для матеріалів та виробів конструкційного, функціонального і біомедичного призначення**

**А.В. Рагуля\*,** докт.техн.наук, професор, чл.-корр. НАНУ, заступник директора.

**І.В. Уварова\*,** докт.техн.наук, професор, завідувач відділу.

**Л.М. Куліков\*,** докт.хімічн.наук, старший. наук.співр. завідувач відділу.

**О.А. Іващенко\*,** канд.техн.наук, старший наук. співр.

\* Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, м. Київ

**І.М. Притула\*\*,** докт.фіз.-мат.наук, старший. наук. співр.

**Р.П. Явецький\*\*** канд.фіз.-мат.наук, завідувач лабораторії.

\*\* НТК «Інститут монокристалів» НАН України, м. Харків

**Ю.В. Малюкін\*\*\*,** докт.фіз.-мат.наук, професор, чл.-корр. НАНУ, заступник директора.

**А.О. Масалов\*\*\*,** канд.фіз.-мат.наук, старший наук. співр.

\*\*\* Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, м. Харків

**Т.Є. Константінова\*\*\*\*,** докт.фіз.-мат.наук, професор, завідувач відділу.

**І.А. Даніленко\*\*\*\*** канд.фіз.-мат.наук, старший наук. співр.

\*\*\*\* Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України, м. Донецьк

*Робота на здобуття Державної премії України в галузі науки і техніки*

ТОМ 1

Київ–2014

В останні два десятиліття широко обговорюються технології використання матеріалів із такими лінійними розмірами, що не перевищують декількох десятків нанометрів і які одержали у науковому світі назву «нанотехнології». На сьогодні фізика і хімія нанорозмірних структур – це найбільша галузь людських знань, яка розвивається дуже динамічно. Інтерес дослідників до наноструктур пов’язаний передусім із принципово новими фізичними і хімічними явищами, що спостерігаються при переході від макро- до наноструктур і є основою створення, на базі вже відкритих явищ і властивостей, новітніх матеріалів і пристроїв для різних галузей людської життєдіяльності. Зокрема, на сьогодні найважливішим завданням залишається дослідження нових властивостей наночастинок (НЧ) і пов’язаних із ними ефектів, а також розробка методів управління їхніми складом, розмірамим, формою й структурою з метою отримання нанопорошків (НП) із заданими характеристиками.

Промислове виробництво більшості їхніх різновидів розпочато приблизно 15 років тому. Проте якщо раніше науково-дослідні інститути та університети випускали НП невеликими партіями виключно з метою проведення наукових досліджень, то нині вже розроблено чимало технологій практично поставленого на потік отримання порошків широкого спектру матеріалів, відмінних за своїми фракційним складом і морфологією частинок.

Метою роботи є започаткування наноіндустрії в Україні шляхом створення і застосування дослідно-промислових і лабораторних технологій виробництва нанорозмірних порошків різних речовин і призначення, а також технологій отримання з цих порошків виробів пасивної електроніки, конструкційної кераміки, кераміки для лазерної техніки, імплантатів, та біомедичних засобів і носіїв ліків.

Наукова новизна полягає у створенні наукових основ синтезу з контрольованою швидкістю проходження різних хімічних реакцій; формування наночастинок оксидних матеріалів в процесі співосадження з розчинів при обробці ультразвуком та імпульсним магнітним полем, що вирішило проблему деагломерації; синтезу сферичних нанопорошків ітрій-алюмінієвих гранатів і рідкісноземельних оксидів – люмінофорів і лазерних матриць, що доповані флюоресцирующими активними домішками; синтезу і інтенсивной механічної обробки з наступним низькотемпературним синтезом як окремих тугоплавких сполук, так і твердих розчинів на їх основі; низькотемпературного хімічного осадження з парової фази (CVD) та активованих процесів інтеркаляції при отриманні графеноподібних дихалькогенідів; направленої доставки ліків та люмінесцентних маркерів нового поколінняу біології й медицині.

На базі наукових основ синтезу нанопорошків вперше створено ряд передових технологій, реалізованих в різних масштабах, а саме:

- дослідно-промислові технології синтезу нанопорошків методом розкладання нестійких сполук на основі оригінального устаткування – градієнтних обертових печей для безперервного синтезу нанопорошків;

- дослідно-промислові технології та дослідно-промислову дільницю мокрого хімічного синтезу нанопорошків оксидів з розміром частинок 10-40 нм та спроектовано полуавтоматичний завод для виробництва нанопорошків промисловою площею 3000 м2 і потужністю 360 тонн/рік, що містить виробничу зону, зону підготовки виробництва і адміністративно-лабораторну зону;

- лабораторну технологію виробництва нанопорошків люмінофорів і лазерних матриць, яка дозволяє прецизійно контролювати концентрацію активних домішок і форму наночастинок розміром 15-60 нм; та отримання люмінесцентних наноструктурованих матеріалів на оcнові широкозонних активованих діелектриків для застосування у біомедичній галузі в якості люмінесцентних маркерів нового покоління;

Вперше в світі і в Україні в одному циклі робіт запропоновано як технології одержання нанопорошків, так і їх наступного застосування у виробах конструкційного, функціонального та біомедичного призначення, а саме в якості:

* плунжерів, шахтних гідронасосів, сопел для сипких тіл, рідин та газів; елементів медичних протезів; направляючих для дроту та оптоволокна; нитководів, хімічно-стійкої запірної арматури для роботи з різного роду рідинами, компонентів паливних елементів (пройшли випробування на підприємствах, клініках України, та ін. лабораторіях світу);
* багатошарових керамічних конденсаторів з нанопорошків титанату барію і нікелю власного виробництва, які мають товщину шарів діелектрику і електроду 100-200 нм (пройшли випробування в лабораторіях зарубіжних компаній);
* зносостійких покриттів для відновлення і ремонту деталей авіаційної техніки;
* оптично-прозорої лазерної кераміки на основі ітрій-алюмінієвого гранату, оксидів ітрію, лютецію із синтезованих нанопорошків;
* монокристалів KDP з інкорпорованими нанокристалами TiO2 (KDP:TiO2) для використання в лазерних системах з сумарною потужністю близько 100 ТВт, які необхідні в керованом термоядерном синтезі;
* люмінесцентні маркери нового поколінняу біології й медицині. Практична значимість

Нанодисперсні порошки є фундаментальним сировинним компонентом широкого кола нанотехнологій виготовлення практично будь-якої інноваційной продукції від машин і споруд до засобів доставки ліків у живому організмі. Різноманітність високоякісних порошків – є гарантією успішного розвитку інших нанотехнологій, що використовують порошки і конкурентоздатності продукції.

Авторами роботи на базі низки установ Національної академії наук України не лише в столиці, а й у регіонах держави із залученням профільних фахівців освітньої галузі, сфери вітчизняного бізнесу та інших зацікавлених підприємств, установ та організацій нашої країни і з близького та далекого зарубіжжя вже розроблено десятки дослідно-промислових технологій одержання нанопорошків різної хімічної природи із контрольованим розміром наночастинок, вузькою дисперсією за розмірами, м’якими агломератами, заданими фазовим і хімічним складом і функціональними властивостями тощо.

Усі відображені в роботі технології масштабовані згідно з міжнародними стандартами відповідно до потреб випуску кілограмів і тонн готового продукту – із застосуванням принципів мінімізації дифузійного обмеження швидкості реакції та відтворення синтезу виключно у кінетичній області.

Так, згідно з методом синтезу нанодисперсних порошків (як простих, так і складних оксидних фаз) шляхом розкладу нестійких прекурсорів із контрольованою швидкістю реакції створено цілу серію дослідно-промислових технологій. При цьому загальною науковою основою методу є керування конкуренцією між кінетиками зародкоутворення нової фази і росту зародків: оскільки обидва процеси є термічно активованими і відбуваються паралельно, то керування конкуренцією можливе через швидкість нагріву.

Безпосередньо ж за основу, наприклад, технології синтезу нанопорошків титанату барію (як чистого, так і допованого різними добавками), яку можна адаптувати до типових дослідно-промислових технологічних умов, взято еволюцію продуктів розкладу титаніл-оксалату барію – а також титаніл-пероксиду барію та низки інших комплексних сполук – за неізотермічних умов.

З метою подальшого відпрацювання цієї та інших згаданих технологій та їх адаптації до конкретних потреб промисловості, зокрема, в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України (ІПМ НАНУ) авторами роботи вперше було створено обладнану оригінальним і сучасним імпортним устаткуванням дільницю з дослідно-промислового виготовлення порошків. Тут уперше розроблено і виготовлено устаткування для виробництва нанопорошків оксидів і тугоплавких сполук у кількості від 20 до 45 т/рік). Так, працююча на цій дільниці обертова трубчаста піч опору довжиною 4–6 м та потужністю 30–40 кВт і з кількістю зон від 10 до 18 виявилася універсальним інструментом саме для синтезу широкої гами матеріалів за температур до 1000 ºС. (рис. 1).

|  |  |
| --- | --- |
| Печка_04,09 006_A | *Рис. 1.* Обертова піч безперервної дії з контрольованим газовим середовищем для виробництва 30–40 т/рік нанопорошків різних оксидів на дослідно-промисловій дільниці зі створення порошків оксидних матеріалів |

При цьому авторами встановлено, що суттєве зниження температури синтезу зумовлене такими причинами, як безперервне перемішування шихти по всій довжині обертового реактора та оптимальний розподіл газових потоків уздовж печі, а також підтримання такого спеціального режиму нагріву, за якого забезпечується синтез саме з контрольованою швидкістю реакції. Вагомість цих розробок зумовлена, зокрема, досягненням такої стратегічної мети, як зменшення енергозатрат процесу одержання нанорозмірних порошків (оскільки відтепер він не потребує наявності високих температур) та поліпшення їхніх підсумкових властивостей, а також гарантування стабільно й постійно – на відміну від раніше застосовуваного процесу дискретного синтезу – високого рівня якості кінцевого продукту.

Відпрацьовані авторами технології одержання порошків титанату барію пройшли тестування у всесвітньо відомих профільних корпораціях «Ferro Electronic Components Corp.» і «KEMET Corp.» (США), результатом якого стало доведення їх перспективності при виготовленні таких пристроїв новітнього технологічного укладу, як багатошарові керамічні конденсатори.

Як результат, авторами в ІПМ НАНУ фактично вперше створено дослідно-промислову лабораторію, здатну забезпечити повний технологічний цикл виробництва невеликих (до 1 млн. шт. на рік) серій багатошарових керамічних виробів передусім функціонального призначення: конденсаторів із різними номіналом і робочою напругою, паливних комірок, магнітоелектричних сенсорів, градієнтної оптичної кераміки тощо.

Технології синтезу з контрольованою швидкістю реакції відпрацьовано також для цілей успішного подальшого промислового застосування з метою отримання нанопорошків цілої низки тугоплавких сполук: зокрема, BN (питома поверхня – 110–150 м2/г; розподіл частинок за розмірами – від 28 до 44 нм), TiCN (питома поверхня – 22–24 м2/г; розподіл частинок за розмірами – від 40 до 60 нм), TiN (питома поверхня – 25–30 м2/г; розподіл частинок за розмірами – від 35 до 45 нм), β-SiC (питома поверхня – 25±3 м2/г; середній розмір частинок – 70±7 нм) та ін. По кожному з вищенаведених порошків напрацьовано ретельно описані в ТУ і ТІ технології, які є інтелектуальною власністю ІПМ НАНУ і безпосередньо розробників.

Також у рамках виконання визначеного авторами роботи завдання із започаткування діяльності найпрогресивнішої серед визнаних на сьогодні у світі форм просування кінцевого науково-технічного продукту спільними зусиллями науки і виробництва – відповідної старт-ап-компанії – розроблено конструкторську документацію на таке унікальне обладнання, як піч безперервного синтезу нанопорошків (виробнича потужність – до 40 тонн на рік), а також: виготовлено, перевірено й взято в експлуатацію три дослідно-промислові печі з синтезу нанопорошків різних речовин; підготовлено бізнес-план під виробництво нанопорошків; розроблено технологічну документацію на їх виготовлення; підготовлено проектну робочу документацію для дільниці з дослідно-промислового виробництва нанопорошків (потужність – до 300 т/рік; загальна площа – 3000 м2; рис. 2 і 3) тощо.

|  |  |
| --- | --- |
| *Рис. 2.* Чиста секція дослідно-проми-слового виробництва з обладнанням для безперервного синтезу наново-рошків як оксидних, так і неоксидних тугоплавких речовин | *Рис. 3.* Проект (у розрізі) підпри-ємства для дослідно промислового виробництва нанопорошків:  12 чистих секцій (спереду); зона підготовки сировини (задній план) |

Окрім того, розроблено і відпрацьовано – з метою подальшого широкого й масового втілення у практиці виробництва – й технології мокрого синтезу оксидів цирконію, церію, заліза, РЗЕ та люмінофорів. Процес одержання нанопорошків тут базується на методі їх спільного осадження із використанням обробки ультразвуком, імпульсного магнітного поля та НВЧ.

Зокрема, завдяки реалізації цієї авторської методики на сьогодні вже забезпечено одержання нанопорошків із характеристиками на рівні світових аналогів, а за деякими параметрами й кращих. Авторами також встановлено, що саме використання імпульсних хвильових дій (НВЧ, імпульсне магнітне поле і ультразвук) створює усі необхідні можливості для керування дисперсністю утворюваних при цьому частинок.

Сформовано у рамках роботи й базові концептуальні засади-алгоритми колективної поведінки наночастинок, які стали надійним фундаментом для всебічного керування процесами їх самоорганізації за умов високих тисків і температур, а також основою для розробки похідних новітніх технологій і вирішення цілої низки взаємопов’язаних науково-технічних задач, і зокрема зі створення: носіїв для доставки ліків і діагностичних флуоресцентних тест-систем онкозахворювань; композитів на полімерній основі з наночастинками із діоксиду цирконію (з підвищеними міцністю і пластичністю); нових термоміцних клейових композицій; монокристалів KH2PO4, що містять нанопорошки TiO2 і ZrO2, в яких спостерігається ефект гігантського нелінійно-оптичного відгуку наночастинок анатазу тощо.

Також авторами вже створено і введено в дію першу в Україні дослідно-промислову лінію з розробки новітніх технологій отримання оксидних нанопорошків і сформовано базу для їх комплексної діагностики та тестування з використанням сучасних методів аналізу (рис. 4). На базі цієї пілотної лінії, зокрема, відпрацьовано новітні технології одержання неагломерованих нанопорошків на основі діоксиду цирконію (з їх модифікуванням широким спектром легувальних елементів), а також лантан-стронцій-марганцевих перовскітів, муліту та цілої низки інших оксидів. Розроблена у рамках інноваційного проекту технологія процесу одержання порошків оксидів захищена патентом України і використовується в роботі створеної на базі

|  |  |
| --- | --- |
| 2К рис2a | *Рис. 4. Л*інія з одержання оксидних порошків і розробки нових технологій |

Донецького фізико-технічного інституту НАН України (ДонФТІ НАНУ) пілотної лінії та застосовується для одержання керамічних виробів. При цьому важливо, що авторська технологія вже нині забезпечує не лише можливість створення, а й виведення ринок такої інноваційної продукції, як оксидні нанопорошки та кераміка.

Формування відповідного масштабного сучасного виробництва безпосередньо в Україні привабливе відразу з декількох причин: передусім через те, що таке виробництво забезпечить відновлення власної сировинної бази цирконієвої руди (і зокрема на родовищах Дніпропетровської області); через вагомий якісний прорив у виконанні такого стратегічного державного завдання, як підвищення конкурентоспроможності цього важливого вітчизняного товару (і низки супутніх продуктів) на світовому рівні.

Також вперше створено й відпрацьовано в Науково-технічному комплексі «Інститут монокристалів» НАН України (м. Харків) авторську технологію отримання слабкоагломерованих порошків із монорозмірних мезопористих сфер (Y1-*х*Nd*х*)2O3. Її статус як вагомого вітчизняного наукового надбання вже захищено патентом України на винахід №96552.

Окрім того, авторами вперше було розроблено й відпрацьовано технологію формування стабілізованих нанопорошків Y3Al5O12 методом хімічного співосадження з водних розчинів – із подальшим прожарюванням аморфного напівпродукту. Вперше сформовано й принципи керування структурно-фазовим станом висококонцентрованих лазерних нанокерамік Y3Al5O12:Nd3+ (1–4 ат.%), а також вирощено кристали KDP:TiO2 (рис. 5),

*а б в*

*Рис. 5.* Кристали KDP:TiO2, вирощені за концентрації наночастинок TiO2 на рівні: 10–3 (*а*); 10–4 (*б*); 10–5 (*в*) мас.%

що формуються за термічних дифузійно-лімітованих фазових перетворень оксидних порошків оригінального гранулометричного складу з неспіврозмірних частинок TiO2.

Авторами вперше створено і лабораторно відпрацьовано в ІПМ НАНУ низькотемпературну технологію одержання графеноподібних наночастинок дихалькогенідів d-перехідних металів (рис. 6).



*Рис. 6.* Схема синтезу графеноподібних наночастинок 2H–MCh2 із низькотемпературним хімічним осадженням з парової фази (CVD) та значними екзотермічними ефектами

Спираючись на створені авторські технології одержання нанопорошків, було також розроблено і реалізовано на практиці цілу низку заходів щодо безпосереднього застосування нанопорошків у матеріалах і виробах конструкційного, функціонального та біомедичного призначення в якості: наповнювачів для композиційних матеріалів із полімерною матрицею; лігатур чавунів і дисперсно-зміцнених сталей; сировини для наноструктурної кераміки і нанокомпозитів із керамічною матрицею, необхідної при виробництві ріжучої кераміки сировини; головного компоненту триботехнічних виробів; добавок для тіксопірування рідин при виробництві лаків і фарб; порошкових електродів для зварювання і наплавки; компонентів літій-іонних батарей і паливних комірок; сировини для виготовлення носіїв каталізаторів; мембран для очищення води тощо.

Зокрема, у ДонФТІ НАНУ розроблено технології, чиї практичні аспекти охоплюють процеси створення керамічних і композиційних нанозерених матеріалів з оксидних нанопорошків, модифікованих легувальними добавками з метою забезпечення заданого фазового складу та покращення міжкристалітних границь. Завдяки цьому, як встановлено авторами, забезпечуються високий рівень міцності і тріщиностійкості, неперевершена – зі збільшенням терміну функціонування виробів у 30–50 разів – зносостійкість і досягнення заданих функціональних властивостей.

Окрім того, гарантуються висока стійкість проти деградації в агресивних середовищах і можливість створення та подальшого використання тонкої технічної кераміки складної конфігурації. На базі ДонФТІ вже створено експериментальну ділянку з виробництва малих серій керамічних виробів різного призначення (рис. 7): плунжерів керуючого ланцюга; шахтних гідронасосів; сопел для сипких тіл, рідин та газів; елементів медичних протезів; направляючих для дроту та оптоволокна; нитководів; хімічно-стійкої запірної арматури для роботи з різного роду рідинами; компонентів паливних елементів та ін.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | DSC0015311 | *Рис. 7.* Керамічний плунжер маслостанції СНТ-32 (*а*) та сопла гідрозбивання окалини НШС-1700 ГП із кераміч-ними вставками (*б*), виготовлені з нанопорошків діоксиду цирконію виробництва ДонФТІ НАНУ |

*а б*

У цьому контексті тривала практична співпраця авторів із профільними зарубіжними партнерами. Так, виготовлено й вже пройшли експлуатаційні випробування сопла піскоструминних апаратів для ВАТ «Тушинський машинобудівний завод», а головки тазостегнових суглобів із нанопорошків ZrO2 (рис. 8) витримали під час випробувань на зносостійкість 1 млн. циклів (підтверджено актом тестувань (м. Радом, Польща)). Окрім того, високими (акт Інституту зоології Ягелонського університету (Краків) були й результати тестування одержаного керамічного матеріалу на біосумісність *in vitro* й *in vivo*.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | *Рис. 8.* Керамічні головки тазостегнових суглобів (*а*) і стоматологічні протези (*б*), виготовлені з нанопорошків ZrO2 виробництва ДонФТІ НАНУ |

*а б*

В рамках роботи авторами розроблено також цілий комплекс методів відновлення й ремонту деталей (рис. 9) для потреб сучасного машино- та літакобудування.



|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| *а б* | *в г* |

*Рис. 9.* Відновлені деталі: стопорна втулка (*а*); стопорний палець (*б*); пальці шатуна замка кріплення кожуха обтічника гвинта двигуна АІ-24 (*в*); втулка шасі (*г*) літака АН-24

Серед розроблених авторами деталей із тугоплавких сполук слід виокремити й виготовлені на основі карбіду кремнію, а також твердих розчинів на основі силіциду молібдену. Зокрема, технологія виготовлення високощільних деталей складної форми забезпечила унікальні властивості сопел реактивного двигуна і збірок рекуператора (рис. 10).

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Рисунок4 | DSC09788 | DSC04433 | *Рис. 10.* Пластини (*а*) та збірка рекуператора (*б*) системи «SOFC» і сопла реактивного двигуна (*в*) з нанопорошків карбіду кремнію |

*а б в*

Виготовлені за новою авторською технологією нанопорошки вже знайшли використання і при розробці технологій для систем водневої енергетики, й зокрема паливних комірок та мікроканальних рекуператорів: застосування цих порошків дозволяє змінювати у широких межах тип і відсоток поруватості матеріалів та отримувати однорідні структури керамічних і метал-керамічних композитів.

|  |  |
| --- | --- |
| **ZrO2:Eu3+**  **ядро** | *Рис. 11.* Флуоресцентний маркер онкологічних пухлин на базі частинок ZrO2 |

Розроблені ж авторами нанопорошки ZrO2 використано як носії ліків та діагностичних флуоресцентних онкотест-систем (рис. 11) тощо (підтверджено актами випробувань в Інституті біології клітини НАНУ).

В Інституті сцинтиляційних матеріалів НАНУ авторами розроблено також унікальні люмінесцентні наноматеріали для біологічних та медико-діагностичних застосувань (моніторинг взаємодії частинок із клітинами й органелами тощо; рис. 12) і вперше було встановлено, що активовані рідкоземельними елементами нанокристали на основі діелектриків і широкозонних напівпровідників є об’єктами, досить перспективними для застосування у наномедицині. У цих матеріалах спостерігаються висока фотостабільність, відсутність ефекту мерехтіння, стабільність характерних вузьких смуг люмінесценції і ціла низка інших переваг.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  | *Рис. 12.* Флуоресцентне зображен-ня накопичення нанокри-сталів у стовбурових: клітинах кісткового мозку (*а*); ракових клітинах аденокарциноми Ерліха (*б)* |

*а б*

Вперше у рамках єдиної комплексної роботи запропоновано наукові основи синтезу нанорозмірних порошків за різними технологічними схемами і різної хімічної природи, які були використані при створені лабораторних та промислово-дослідних технологій одержання нанопорошків та їх використання для матеріалів та виробів конструкційного, функціонального і біомедичного призначення, чітко продемонстровано, що створені технологіі синтезу нанодисперсних порошків вдало поєднуються і доповнюються технологіями виготовлення виробів.

У рамках економічного розділу роботи проведено всебічний аналіз світового сегменту таких нанопорошків, як оксиди металів і тугоплавкі речовини типу нітридів та боридів тощо, для визначення перспектив розвитку цього сегменту ринку та місця на ньому тих технологій виробництва нанопорошків, які створені авторами.

У зв’язку з цим встановлено, що стан і перспективи розвитку ринку нанопорошків пов’язані із загальною динамікою сегменту нанотехнологій, ринок яких переживає стрімкий розвиток, про що свідчить зростання інвестицій в галузь, а також кількості наукових розробок, патентів і публікацій із цієї проблематики. Щороку спостерігається збільшення числа компаній, які представляють нанотехнологічний сегмент, а також обсяг реалізованої на комерційних засадах продукції, виготовлених із застосуванням нанотехнологій, чиї досягнення на сьогодні активно інтегруються практично в усі галузі економіки.

Колектив з 10 претендентів має лист з 428 публікацій, що цитуються 2753 разів в системі SCOPUS, колективний індекс Хіршу яких сягає h=23. Число патентів 16. В період з 1994 по 2013 рр. захищені 22 кандидатських і 4 докторських дисертацій. Два претендента були обрані членами-кореспондентами НАН України саме за ці роботи.