**Васильків Олег Орестович. Фізико-хімічні принципи інженерії оксидних нанодисперсних порошкових систем як основи створення кераміки нового покоління : Дис... д-ра техн. наук: 05.16.06 / НАН України; Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича. — К., 2006. — 380арк. : рис. — Бібліогр.: арк. 345-380**

|  |  |
| --- | --- |
|

|  |
| --- |
| Васильків О. О. **Фізико-хімічні принципи інженерії оксидних нанодисперсних порошкових систем як основи створення кераміки нового покоління. —** Рукопис. Дисертація на здобуття наукового ступеню доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.06 — порошкова металургія і композиційні матеріали. — Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Київ, 2006 р.Роботу присвячено вирішенню актуальної науково-технічної проблеми — створенню фізико-хімічних принципів контрольованих процесів синтезу нанодисперсних багатокомпонентних оксидних порошкових систем на основі визначення закономірностей і розробки методологій інженерії мультикомпонентних нанореакторів із нестабільних прекурсорів; встановленню закономірностей дії механізмів агломерування в умовах хімічного синтезу нанопорошків та термічно-активованих процесів синтезу, кальцинації, гомогенізації, а також збереження наноструктури в умовах формування і спікання.Обґрунтовано та реалізовано новий підхід до планування синтезу нанодисперсних оксидних порошків, який дозволяє надійно уникнути неконтрольованої агломерованості — головної проблеми всіх традиційних процесів наносинтезу — і забезпечити створення порошків, що складаються з однорідних за морфологією та розмірами (30—40 нм) наноагрегатів.Запропоновано концепцію створення in situ мікро-/нанореакторів, в яких реалізуються термічно активовані процеси зародження і росту нових фаз та сполук. Мікро-/нанореакторами є агрегати/агломерати комплексних проміжних сполук, метастабільних продуктів незавершеного синтезу або агрегати складних оксидів при їх насиченні розчинами інших сполук або вживленні інших компонентів. При наступній неізотермічній кальцинації твердофазні реакції локалізуються в тих самих нанореакторах, що забезпечує спадковість структури кінцевого нанодисперсного продукту. Введення механічної та субмеханічної дії в хімічні процеси, зокрема сонолізу та нановибухової кальцинації, значно розширило можливості керованої хімічної технології. Показано ефективність розробленої вперше реалізованої в роботі нановибухової деагломерації попередньо створених нанореакторів, одним із компонентів яких є однорідно диспергована в кожному реакторі високоенергетична сполука. Це дозволило отримати однорідно агреговані нанорозмірні порошки низки мультиметалічних оксидів та кераміко-металічних нанокомпозитів, які не синтезуються в нанодисперсному стані традиційними методами. |

 |
|

|  |
| --- |
| 1. Обґрунтовано та реалізовано новий, більш універсальний у порівнянні з класичним, підхід до планування синтезу нанодисперсних оксидних порошків, який базується на наступних положеннях:
	* структура нанопорошків складна і нестабільна, а їх морфологія та композиційна гомогенність надзвичайно чутлива до найменших змін параметрів системи;
	* режими та стадійність синтезу не можуть бути жорстко заданими, кількість та порядок стадій процесу не є постійною і незмінною величиною, взагалі поділ на стадії має досить умовний характер;
	* параметр оптимальності, за яким оцінюють ефективність методики синтезу в цілому, теж може змінюватись під час переходу від однієї стадії до іншої.

Послідовна реалізація цих положень дозволяє надійно уникнути неконтрольованої агломерованості — головної проблеми всіх традиційних процесів наносинтезу — і забезпечити створення порошків, що складаються з однорідних за морфологією та розмірами (30—40 нм) наноагрегатів.1. Перспективною з точки зору розробки керованих хімічних технологій є нова концепція створення in situ мікро- або нанореакторів, в яких реалізуються термічно активовані процеси зародження і росту нових фаз та сполук. Такими нано-реакторами можуть виступати наноагрегати/агломерати комплексних проміжних сполук, метастабільних продуктів незавершеного синтезу або складних оксидів при їх насиченні розчинами інших сполук або вживленні інших компонентів. При наступній неізотермічній кальцинації твердофазні реакції локалізуються в тих самих нанореакторах, що забезпечує спадковість структури кінцевого нанодисперсного продукту.
2. Введення механічної та субмеханічної дії в хімічні процеси, зокрема сонолізу та нано-вибухової кальцинації, значно розширює можливості керованої хімічної технології. Особливо ефективною є вперше запропонована і реалізована в роботі нано-вибухова деагломерація попередньо створених нанореакторів, одним із компонентів яких є однорідно диспергована в кожному реакторі високоенергетична сполука. Це дозволило отримати однорідно агреговані нанорозмірні порошки низки мультиметалічних оксидів та кераміко-металічних нанокомпозитів, які не синтезуються в нанодисперсному стані традиційними методами.
3. Розроблені в роботі керовані хімічні та механо-хімічні процеси синтезу нанорозмірних мультикомпонентних порошків успішно реалізовані для багатьох дисперсних систем, важливих з точки зору їх функціональних властивостей, а саме: порошків тетрагонального і кубічного діоксиду цирконію, частково або повністю стабілізованого оксидом ітрію (Y-TZP, Y-SZ), нано-композитів платини, паладію та золота з тетрагональним діоксидом цирконію (Pt/T-ZrO2, Pd/T-ZrO2, Au/T-ZrO2) та оксидом заліза (Pt/g-Fe2O3, Pd/g-Fe2O3 , Au/g-Fe2O3), оксидів ітрію та церію, твердого розчину оксид гадолінію—оксид церію (CGO) та мультиметалічного оксиду LaSrGaMgO3-x(LSGM).
4. Отримані за розробленою методологією нанодисперсні керамічні порошки, завдяки високому ступеню однорідності за морфологією і розмірами елементів структури — частинок та їх агрегатів — мають унікальні властивості повністю ущільнюватись під час спікання при відносно невисоких температурах, зберігаючи при цьому середній розмір зерен в кераміці на рівні 80—100 нм. Тому вони перспективні як вихідна сировина для наноструктурної кераміки нового покоління. Порошки Y-TZP рекомендовано для застосування у виробництві конструкційної кераміки, в тому числі біомедичного призначення, а порошки твердих розчинів оксидів 8Y-SZ, CGO, LSGM — для виготовлення керамічних складових твердо-оксидних паливних комірок (Solid Oxide Fuel Cells).
5. Сонохімічно синтезовані оксидно-металічні нанокомпозити, що складаються з поруватих наноагрегатів діоксиду цирконію, насичених наночастинками (1—2 нм) платини або паладію, показали високі каталітичні властивості, зокрема, збільшення швидкості реакції гідрогенізації на три порядки у порівнянні з традиційними паладієвими каталізаторами та на два порядки — у порівнянні з композиційними каталізаторами, створеними за аналогічним методом, але на основі промислових нанопорошків діоксиду цирконію.
6. Сукупність сформульованих в роботі загальних принципів керування структурою нанодисперсних оксидних систем, що базуються на оптимізації макроскопічних параметрів хімічних і фізико-хімічних процесів їх синтезу, а також використанні додаткових, у тому числі механічних, факторів їх активування, разом із систематизованими даними експериментів, становить ***наукову основу інженерії нанорозмірних мультикомпонентних оксидних та композиційних порошків***як нового окремого напряму в нанотехнології та наноструктурному матеріалознавстві.
 |

 |