

РЕЦЕНЗИЯ

по конкурса за получаване на научното звание “ПРОФЕСОР” по научната специалност 01.05.05 “Физикохимия”

Кандидат: доц., д-р Александър Живков Караманов, ИФХ-БАН

Рецензент: проф., дхн Димитър Спасов Стойчев, ИФХ – БАН

Конкурсът е обявен (ДВ, бр.62/164 от 12.08.2011 г) за нуждите на секция “Аморфни материали” при ИФХ – БАН. В конкурса като единствен кандидат участва доц. д-р Александър Живков Караманов.

Ще започна с кратка творческа биография на кандидата. А. Караманов е роден през 1962 г в гр. Пловдив. Завършва висшето си образование, специалност “Технология на силикатите”, във ВХТИ - София през 1986 г. През 1989 г., след отбиване на редовата военна служба, е зачислен като редовен аспирант в ИФХ-БАН. В периода 1993-1994 години работи във “Витрома” ООД – София и по Младежки договори, финансирани от МОН с базова организация ИФХ-БАН. В периода 1994-1996 работи като инженер в стъklarски завод “СТИНД” ООД – София. Защишава кандидатската си дисертация на тема “Синтез на синтеровани облицовъчни стъклокристални материали” пред СНС по Физикохимия на ВАК, през 1996 г. В периода 1997 -2006 г последователно е постдок, научен консултант и лектор в Университета на гр.ЛГ Акуила (Италия). През 2007 г се завръща в ИФХ-БАН г и след конкурс е назначен на длъжността “Доцент” в секция “Аморфни материали” на ИФХ-БАН, която заема и в момента.

1.Трудове и дейности, с които кандидатът участва в конкурса. Доц. А. Караманов се представя на конкурса с научна продукция, която е популяризирана в подходящи международни списания и форуми и е получила една много добра оценка от специалистите в областта, което се вижда от приложените списъци на публикациите, изобретенията, цитатите и научно-приложните разработки. В приложените документи за участие в конкурса са дадени и списъци на участията на кандидата с доклади на международни научни форуми както и на участия в изследователски проекти.

Отбелязаното по-горе може да се охарактеризира и обоснове със следните числови измерения:

- а) 40 оригинални научни публикации (28 от които кандидатът е първи автор) в специализирани, реномирани, международни списания (J.European Ceramic Soc., J. Noncrystalline Solids, J. Amer. Ceram.Soc., Ceramics International, J. Hazardous Materials, Waste Menagment, Glass Technology и др. – общо 13 на брой) с импакт фактор;
- б) 58 доклада в сборници от конференции;
- в) 5 патента, защитени в българското патентно ведомство;
- г) Автореферат на защитена (PhD) дисертация
- д) 6 награди от изложби, на които е представил негови иновативни решения.

Специално бих искал да отбележа, че 16 от оригиналните работи в списания с ИФ и 16 от докладите му пред специализирани международни форуми са след

датата на първото му хабилиране като доцент през 2005 г., като в четири от тях той е единствен автор.

Всички представени трудове и активи на доц. д-р А. Караманов попадат в тематиката на обявения конкурс.

2. Обща характеристика на научно-изследователската и научно-приложната дейност на кандидата

Научната дейност на доц. д-р А. Караманов основно е в областта на изучаването на кинетиката на фазообразуване и спичане на стъкло-кристални материали, синтеза на стъкло-кристални и керамични материали, синтеркристализацията и кристализационно-предизвиканата порьозност както и в използването на най-модерни и разработка на подобрени или нови методи за изследване на тези обекти.

Тематично тя може да се обедини, както е направено и от кандидата в авторската му справка, в три основни направления, а именно:

- *разработване и синтез на нови стъкло-кристални и керамични материали*, които, според мен, е по-правилно да бъдат наречени композити, особено в случаите, когато при тяхното получаване се включват и промишлени отпадъци. В това направление, стоящо в основата и на неговата докторска дисертация, провокирана от разработената през 80-те години на миналия век в Япония облицовъчна стъкло-керамика “Neopagies”, е разработван (и патентован) нов материал, наречен диоксидна мраморо-подобна стъкло-керамика, а впоследствие – чрез включване и на промишлени отпадъци от: медодобивното и цинковото производства; от ТЕЦ (изгарящи каменни въглища) и инсталации за изгаряне на градски отпадъци – на гранитоподобни стъклокристални материали (трудове 1,2,5-7, 10,11,17-24, 28, 33-35), които са предизвикали силен интерес сред специалистите в тази област. Силен тласък в развитието на синтеза на високояки и със силно понижена себестойност на стъклокерамиките дават изследванията за включване в тях на високо съдържание на железни оксиди и базалтови туфи (трудове 30, 32, 36, 37), както и изследванията свързани с получаването на нови материали, с които се цели чувствително заместване на фелдшпатните топители в твърд порцелан и гранитогрес (трудове 25, 34) или пълното елиминиране на топителите и инертните материали, чрез включването на металургична шлака (труд 40).

- *кинетика на фазообразуване и спичане на стъкло-кристални материали, синтеркристализация и кристализационно-предизвиканата порьозност*. Изследвания, включващи изучаването на кинетиката на обемна кристаллизация в богати на железни оксиди стъкла с цел установяване етапите на кристализационния процес, респ. ролята на същинския зародишообразувател (магнетитът под формата на пироксенова кристална фаза) както и на влиянието на допълнително включени зародишообразуватели (Cr_2O_3) (трудове 5, 11, 14, 16, 29). Изследване на влиянието на съотношението $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ върху процеса на фазообразуване и свойствата на различни стъклокерамики, както и на природата на работната среда (въздушна или инертна атмосфера) върху фазообразуването и химичния състав на повърхностния слой, респ. морфологията на формиращата се пироксенова фаза. Установяване на възможностите за протичане на вторичен кристализационен процес при високи температури, което би дало/обусловило

синтероване на стъклокерамики чрез смесване на фракции с различен гранулометричен състав и избягване на работа в инертна атмосфера (трудове 8, 9 11, 15, 21, 29, 31,32, 35). Изследване на процесите на синтеркристализация на моделни стъкла (диопсид-албит) с цел установяване на образуването на минималното количество (“критичен процент”) кристална фаза, след което уплътняването се преустановява и спичащите образци достигат постоянна привидна плътност, респ. дефиниране на причините за образуване на затворени пори в центъра на спичащите зърна.

- *разработване на методи за изследване.* Изследванията в този аспект са били насочени към определянето/точното количествено охарактеризиране на оптимални режими за получаване на стъклокристални материали, респ. определянето на количеството отделена кристална фаза; по-точното охарактеризиране на плътностните промени, съпровождащи кристализационния процес; определяне на затворената порьозност в стъклокристални и керамични материали; определяне на активиращата енергия на спичане и др.

3. Педагогическа дейност. И тази дейност на кандидата е активна и заслужава висока оценка. По време на престоя си в Университета в гр. Л'Акуила, Италия той е бил съ-ръководител на единадесет магистърски дипломни работи, а изследвания с негово водещо участие стоят в основата на две успешно защитени докторски дисертации. Чел е също така основен лекционен курс “Основи на технологии по стъкло и керамика” в същия университет. Бил е ръководител на курсове, в рамките на провеждани от ЮНИДО семинари и демонстрации, по защита на околната среда, свързани с витрификацията на промишлени отпадъци.

4. Основни научни и научно-приложни приноси на кандидата.

Приносите на кандидата биха могли да се обединят тематично по изтъкнатите по-горе три направления:

4.1. *Разработване и синтез на нови стъкло-кристални и керамични материали*

- получен е нов, оригинален композитен стъкло-керамичен материал с мрамороподобен външен вид, който може да бъде приложен в редица сфери. Съставът му е патентован. Проведени са и изпитания на полупромишлена инсталация.

- установено е, че тази диопсидна стъкло-керамика, поради по-високата скорост на кристален растеж, в сравнение с предлагания по това време японски аналог, може да се произвежда при много по-кратки термообработки (3-4 часа вместо 12-14). При това новата стъклокерамика се отличава и с по-висока твърдост, което е предпоставка за по-добра износоустойчивост;

- като световна новост с международен импакт са оценени изследванията на доц. Караманов, свързани със синтезираните от него за пръв път диопсидни стъклокерамики и стъкло-кристални материали с гранитоподобен външен вид с използване на промишлени отпадъци, което е послужило като основание той да бъде поканен като пост-док, а впоследствие и като водещ специалист (за около десетгодишен период) в Университета на гр. Л'Акуила, Италия. Тези резултати са отразени и получили ласкави отзиви в редица обзорни статии, свързани със стъклокристалните материали от промишлени отпадъци: Gutmann R, Thermal

technologies to convert solid waste residuals into technical glass products, GLASTECH BER-GLASS 69 (9): 285-299 SEP 1996, Nicolescu M, Ursu D, Thermally crystallized glasses based on industrial wastes, GLASS SCI TECHNOL 73: 378-382 Suppl. C1 2000, Colombo P, Brusatin G, Bernardo E, et al., Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass-based products, CURR OPIN SOLID ST M 7 (3): 225-239 JUN 2003 и други, като само публикация No 2 от дисертацията му е цитирана над 30 пъти.

- на база витрификация на промишлени отпадъци, в частност от цинковото производство, са синтезирани за пръв път богати на железни оксиди стъкла. Като се има предвид, че материали като шлаксерам, шлакситал, лети изделия на петрургията и Неопариес продължават да се произвеждат и използват масово, очевидно новите и с много добри механични показатели стъклокерамики, получавани от кандидата и съавтори с включване на опасни промишлени отпадъци, биха имали съществено приложение като облицовъчни или конструкционни материали. Богатите на железни оксиди състави (като тези от Zn ХМ производство) се характеризират и с по-ниски температури на топене, което е допълнително технологично предимство. Любопитен факт в този аспект, е че „жълтите” павета на бул.Руски в София имат състав, който би могъл да се получи и при използване на подобни промишлени отпадъци;

- впечатляващ факт е успешният опит част от новите стъклокерамики да бъдат получени чрез обемна кристализация (трудове 5, 6 11), при което материали с фино кристална структура са синтезирани при кратка едностъпална термообработка при ниска температура. При изучаваните състави, стъклокерамиките се получават след 30-60 мин.термообработка при 750-800°C. За сравнение шлакситал (първата произвеждана стъклокерамика от промишлени отпадъци) се получава след двустъпална термообработка (зародишообразуване и кристален растеж) от 3-4 часа и максимална температура около 1000 °C.

- получени са системни резултати относно състави, получени при витрификацията на флоатационни отпадъци от производството на мед както и за синтеровани стъклокерамики от алкални базалтни туфи. И докато в първия случай са разкрити сериозни възможности за утилизацията на вредни медсъдържащи промишлени отпадъци, във втория са доказани възможности за изключително съществено понижаване на себестойността на изделията чрез включване на много евтините природни материали (вулканични базалтни туфи), подходящи находища на които в нашата страна има в Бургаска област. Същевременно у нас (в гр. Плачковци) има „изоставена” петрургична фабрика, в която идеите на кандидата за претапяне, формуване и кристализация на природни скали могат да бъдат овеществени с малки капиталовложения.

- проведени са насочени изследвания и са получени впечатляващи предварителни резултати относно възможностите за ПЪЛНО елеминиране на топителите и инертните материали (тоест създаване на принципно нови състави само от пластификатори и много висок процент промишлени отпадъци). До момента не са известни подобни системни и детайлните изследвания, започнати от кандидата с частична замяна на част от топителите (със собствени трошки, CRT стъкла и фрита, получена от претапяне на пепел от ТЕЦ), хвърлят важна светлина и разкриват добри перспективи в този аспект. Основните усилия са ориентирани към разбиране

и контролиране на процесите на спичане и рекристлизация в тези нови състави, които са принципно различни от реакциите, протичащи в традиционните керамики. Като първи моделни системи са получени състави от обработени пепели от инсенератори на градски отпадъци (до 60 %) и промишлени глини, които се характеризират с много добра химическа устойчивост и механични свойства (якост на огъване от над 45 МРа, твърдост над 60 НV и превъзхождат по тези показатели използваните широко в строителството материали като «теракота», фаянс и др. Установените ефекти се обясняват с високата кристалност на материалите и тяхната структура, която наподобява тази на някои стъклокерамики.

Важно е да се отбележи, че наред с възможността за имобилизиране/утилизиране на големи количества промишлени отпадъци, при производството на тези нови материали може да се очаква и повишена икономическа рентабилност – наред с много по евтината шихта е възможно постигането и по-ниски разходи за производство на квадратен метър продукт.

4.2. Кинетика на фазаобразуване и спичане на стъкло-кристални материали, синтеркристаллизация и кристализационно-предизвиканата порьозност

– установено е, че при обемна кристаллизация в богати на железни окиси стъкла кристализационният процес започва с отделяне на магнетит, който след това играе ролята на зародишообразовател на основната пироксенова кристална фаза. При това за голяма част от изследваните стъкла е показано, че термична задръжка за зародишообразуване не е необходима, което за първи път е обяснено с протичаща ликвация на богатата на железни оксиди фаза при охлаждането на стопилката;

- използван е известният ефект на Cr_2O_3 в ролята му на втори зародишообразовател и въз основа на това са проведени изследвания, довели до определянето на оптималното количество на Cr_2O_3 , както и оптималната температура и време на зародишообразуване;

- при изучаване на влиянието на съотношението $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ върху процеса на фазаобразуване на изследваните керамики за първи път е установено, че при работа със стъклени прахове във въздушна атмосфера, фазаобразуването се предшества от окисление на FeO , което води до промяна на химичния състав на повърхностния слой, намалява реакционния порядък и влияе на морфологията на отделяната пироксенова фаза (върху работите (8, 11 и 32) по този проблем са забелязани над 100 цитата);

- установено е, че при висока температура се наблюдава вторичен кристализационен процес и отделяне на хематит като окислителният процес – преходът на FeO в Fe_2O_3 - може да бъде избегнат при работа в инертна атмосфера. Този ефект е довел до нови технологични решения. Работейки в инертна атмосфера чувствително ($c \sim 100^\circ\text{C}$) е намалена температурата на изпичане и допълнително ($c \sim 30\%$) са подобрени механичните свойства на получените материали.

- при изследване на синтеркристаллизацията на моделни стъкла от системата диопсид-албит е установено, че след образуването на критичен процент кристална фаза (около 5-10 %), уплътняването се преустановява и спичащите образци достигат постоянна привидна плътност. В същото време абсолютната плътност продължава да нараства като функция на процента отделена кристална фаза, предизвиквайки образуването на затворени пори в центъра на всяко от спичащите зърна. Въз основа на тези изследвания от Караманов е въведен термина

crystallization induced porosity, който през последните 3-4 години при охарактеризирането тези „нови” стъклокерамики е потвърден и използван и от редица други автори.

4.3. Разработване на методи за изследване

- традиционната методика за изследване на неизотермична кристализация с ДТА/ДСК, е доразвита и приложена и за определяне на активираща енергия на спичане, използвайки криви на денсификация получени с дилатометър. При това е показано, че активиращата енергия на спичане започва драстично да нараства още след образуването на 3-5 % кристална фаза, което след това води и до пълно блокиране на процеса на спичане. Тъй като спичането и кристализацията протичат едновременно, този резултат помага да се промени схващането, че е необходимо установяването на стъпало за спичане;

- разработена и усвоена е методика за оптична дилатометрия на получаваните материали, която като безконтактен метод дава уникална възможност за “in situ” наблюдение и измерване на размерите при нагряване. При стандартните дилатометри има контакт и върху образците се прилага “натиск”, който влияе на резултатите, когато се достига известна “пластичност” на изследвания обект.

5. Значимост на приносите за науката и практиката. Бих искал изрично да отбележа, че характерна черта на практически всичките трудове на доц. д-р Караманов е тяхната изключително тясна връзка с решаването на конкретни практически проблеми. Силно впечатляващото в неговите изследвания е, че наред успешното решаване на чисто фундаментални и практически проблеми на технологията на стъклокристалните и стъклокерамичните материали, той се включва по един елегантен и убедителен начин и в решаването на много по общия и глобален проблем, свързан с утилизацията на промишлени, в т.ч. токсични и градски отпадъци. Това предопределя и съществения принос на неговите усилия в изброените по-горе области на материалознанието. Те са получили не само национално, но и солидно международно признание, израз на което е широкото им цитиране в научната и техническата литература (над 630 цитата, практически всички от които са от чужди автори), както и готовността в значителна степен за внедряването им в редовно производство. Индикативни в това отношение са и финансираните 8 научно-изследователски проекти, в които кандидатът е бил водещ или изпълнител, както и приложения списък с отличия (6 бр.) от международни изложби на образци от разработените от него стъкло-керамични материали.

Качествата му на водещ специалист в областта на стъкло-кристалните и стъкло-керамичните материали е обусловило работата му като високоценен експерт в Университета в Л'Акуила, Италия, участието му в НС на ИФХ-БАН, привличането му като рецензент на дисертации, в специализирани списания, рецензент е на проекти към Министерство на Науката – Гърция и Фонд “Научни Изследвания” МОН-България. Член на борда на “International Journal of Materials Engineering Innovation”, консултативния съвет към Министерство на Околната Среда и Водите и American Chemical Society

6. Не е трудно да се направи **оценка в каква степен приносите са дело на кандидата**. Макар че повечето от трудовете на доц. д-р Караманов са колективни, което е естествено за експериментални работи от този тип, *за мен неговият личен принос е безспорни водещ*. За това говори и структурата на публикациите - 4 бр. са самостоятелни, а в повечето от останалите работи (28 бр.) кандидатът е на първо място. В 4 от патентите (5 бр.) той също е водещ автор.

7. Препоръки към кандидата

Независимо от отличните впечатления от приложените по конкурса документи, бих си позволил да направя и следните препоръки към кандидата:

- да доведе организационната част по неговите научно-приложни изследвания до проекти, финансиран по ФП7 и ФП8.
- да продължи усилията си в търсенето на контакти/финансиране и с различни министерства, със строителната камара и т.н, както и с други ВУЗ и частни фирми у нас.
- особени усилия да положи за намиране на общ език/проекти с МОСВ и големите общини в РБ, в които се изграждат или вече са изградени пречиствателни съоръжения, в т.ч.като експерт, даващ препоръки при тяхното проектиране.
- да продължи ползотворните контакти с италиански и други западни университети, като обезпечи дългосрочна работа/специализации на докторанти и специалисти от ИФХ при тях.

Заключение

Квалификацията от най-висш порядък на доц. д-р Караманов за мен е безспорна. Той е научен работник с инженерна нагласа, съчетал успешно качествата на изследовател-експериментатор, внедрител и организатор на научно-приложни изследвания с една солидна теоретична подготовка. Многобройните научни и научно-приложни постижения на кандидата свидетелствуват за неговата всестранна подготовка, умението му методично, целенасочено и последователно да решава многопараметрови приложни задачи, при получаването на стъкло-кристални и стъкло-керамични материали.

Доц. д-р Караманов безспорно има своя ясно очертана тематика в областта на тези материали и се е утвърдил като водещ специалист както у нас, така и в чужбина. Той определено е допринесъл и ще допринесе за издигането на авторитета на ИФХ-БАН като създател на нови композитни стъкло-керамични материали с широк профил на приложение както и като един от пионерите в областта на включването като основни компоненти в тези материали на трудно усвоими и вредни за околната среда отпадни материали.

По своя обем, качество на научно-приложните приноси и наукометрични данни, рецензираните материали напълно отговарят и в значителна степен надхвърлят изискванията на Правилника и реда за заемане на академичната длъжност "ПРОФЕСОР" в ИФХ-БАН.

На базата на всичко гореизложено, с дълбока убеденост и задоволство препоръчвам на уважаемите членове на Журито да присъдят на доц. д-р

Александър Живков Караманов академичната длъжност “ПРОФЕСОР” по научната специалност 01.05.05 “Физикохимия” за нуждите на ИФХ-БАН.

02.11.2011 г
София

Рецензент