

А В Т О Р С К А С П Р А В К А

за основните научните приноси на
инж. д-р Александър Караманов

Основната част от научно-изследователската работа на А. Караманов е отразена в 40 публикации в международни научни списания с импакт фактор (28 като първи автор), в 58 работи в сборници на международни или национални конференции и в 5 патента (авторски свидетелства). По тези материали са забелязани над 600 цитата и съответен h индекс 14.

Научната работа на А. Караманов започва с редовна аспирантура в ИФХ-БАН (1989-1992). Получените по време на аспирантурата материали са наградени със специална награда на патентното ведомство и мостри от тях са изложени в музея “Земята и Хората”.

През периода 1993-1996 А. Караманов работи по младежки договори с МОН, във “Витрома” ООД и в ”Стинд – ООД”. Дейността му през този период е свързана основно с внедряване на нови стъкла и стъклокерамики в индустрията и с производствена дейност.

През 1996 А. Караманов е поканен в университета в гр. Л’Акуила – Италия, където той остава до завръщането си в България през 2007 година. През този 11 годишен период той работи първоначално като пост-докторант, а впоследствие като научен консултант, участник в различни проекти и като лектор (основен курс “Основи на технологии по стъкло и керамика”). Съръководител е на 11 дипломни работи, а изследвания с негово водещо участие са в основата на две докторски дисертации.

След подаването на документи за ст.н.с. II ст. в ИФХ-БАН (ДВ бр. 104 от 27 декември 2005) са публикувани 16 работи в международни научни списания с импакт фактор и 16 работи в сборници от международни конференции. Четири от тези публикации са самостоятелни.

В настоящата авторска справка приносите от научната дейност са разделени на три основни направления, като към всяко от тях се цитират съответните публикации в международни списания. Тъй като разделението в известна степен е формално, някои от работите се цитират нееднократно.

1. Синтез на нови стъкло-кристални и керамични материали

Работата по синтез на нови стъкло-кристални материали започва през 1989 година с началото на редовна аспирантура в Институт по Физикохимия-БАН. Основен предмет на дисертацията е изследването на разработената в Япония облицовъчна стъкло-керамика

NEOPARIES и търсенето на алтернативни състави. В резултат, през 1990 година е получен и патентован нов материал наречен диопсидна мраморо-подобна стъкло-керамика¹, към който бе проявен интерес от световно известни фирми. В периода 1992-1994 са проведени полу-промишлени проби и е разработен проект за производство.

Паралелно с работата по диопсидната стъкло-керамика са синтезирани и стъкло-кристални материали с ефектен гранитоподобен външен вид при използване на промишлени отпадъци². Тези изследвания също са оценени като световна новост и през 1996 година А. Караманов е поканен в университета на град L'Aquila, Италия като пост-доктор по проекта Brite-Euram CT94-1018.

В периода 1997-2000 бяха получени и охарактеризирани различни оригинални, богати на железни оксиди, стъкла. Преобладаващата част от тези стъкла бяха на база витрификация на промишлени отпадъци от хидрометалургия на цинк. Част от изходните шихти бяха стопени в изградената в рамките на проекта пилотна пещ в Iglesias, Sardinia. Тези успешни проби за витрификация на специални промишлени отпадъци, както и последвалите демонстрации, свързани с организирани от UNIDO курсове по защита на околната среда, бяха пряко ръководени от А. Караманов.

Част от новите стъклокерамики бяха получени чрез обемна кристализация^{5,6,11} при което материали с фино кристална структура бяха синтезирани при кратка едностъпална термообработка при ниска температура. Други стъкла бяха използвани за получаване на стъклокерамики чрез спичане на фрита^{7,29,35}. Бяха разработени и състави за получаване на синтеровани стъклокерамики от прес-прахове, характеризиращи се с високи механични показатели^{20,21}. Детайлно бе изследвана химическа устойчивост на получените стъкла и стъклокристални материали^{10,17}.

След 2000 година, в резултат на съвместни проекти с Политехниката на Торино, Университета в Модена и Експерименталната База по Стъкло, Венеция, бяха получени и охарактеризирани синтеровани стъклокерамики и композиционни материали от различни пепели от инсталации за изгаряне на градски отпадъци^{18,19,23,24,28,33}. Част от тези изследвания бяха в основата на докторската дисертацията на д-р. М. Алоизи^{23,24,28}, един от дипломантите на А. Караманов.

Работата с богати на железни оксиди стъклокерамики бе подновена след 2005 година. Бяха публикувани резултати със състави от витрификация на флотационни отпадъци от производство на мед²⁹, както и за синтеровани стъклокерамики от алкални базалтни туфи³². Впоследствие спечени материали от базалтни туфи с високи якостни показатели бяха получени и без претапяне на изходната скала³⁶, което дава възможност за драстично

намаляване на цената на материалите. Такъв подход до момента не е прилаган в петрургията (индустрия базирана на претапяне, формуване и кристализация на природни скали). Бяха обобщени и допълнени резултати за керамики, съдържащи базалтни туфи, получени в Университета Адана – Турция^{30,37}. Изследванията и публикациите, свързани с керамични и стъклокристални материали от базалтни туфи бяха основа за дисертацията на д-р. С. Ергул^{30,32,36,37}.

В момента, в резултат на развиващо се сътрудничество с Университета в Модена и Реджо-Емилия, се работи и със състави, получени от „as it is” витрифициране на обработени шлаки от изгаряне на градски отпадъци. Публикуването на основната част от тези изследвания предстои.

Други изследвания, които са нови както за А. Караманов, така и за секция „Аморфни Материали”, са свързани с използване на промишлени отпадъци за получаване на керамични материали. Тази тематика е много перспективна по редица причини. От една страна се решава проблем със съхранението на промишлени отпадъци, а от друга се минимизира използването на природни ресурси, чиито находища вече са ограничени и чието добиване също създава определени екологични проблеми.

Работата по синтез на нови керамични материали започва през 2005 с изследвания за частично заместване на фелдшпатни топители (до 15-20 %) в твърд порцелан и гранитогрес. Успешно бяха използвани собствени трошки, CRT стъкла и фрита, получена от претапяне на пепел от ТЕЦ^{25,34}.

Последните 2-3 години започнаха изследвания, свързани с пълното елиминиране на топителите и инертните материали в традиционната керамична маса, което на практика означава синтез на принципно нов тип облицовъчни материали. Първоначално бе работено с металургична шлака, при което бе достигнато до използване на 70 % промишлен отпадък в шихтата⁴⁰. В момента заедно с колеги от Университета Модена и Реджо-Емилия се работи за получаване на състави от обработени пепели от инсенератори на градски отпадъци (до 60 %) и промишлени глини. Получените образци се характеризират с отлични механични свойства и структура подобна на някои стъклокерамики. Предстои публикуването на серия от работи.

2. Разработване на методи за изследване

При определянето на оптималните режими на термообработка за получаване на стъклокристални материали е необходимо точното определяне на количеството отделена кристална фаза. Най-често използваните методи са количествен фазов рентгенов анализ и електронна

микроскопия, при които е необходима специална подготовка на образците, което увеличава времето и цената на анализите; в някои случаи експерименталната грешката е $\pm 3\%$.

За да се избегнат някои от недостатъците на традиционните методи бе разработена нова пикнометрична техника, базирана на плътностните промени, съпровождащи кристализационния процес⁴. Приложимостта на изведеното уравнение зависи от експерименталната точност при определянето на абсолютните плътности на изходното стъкло и на получения стъклокристален материал, както и от вида на отделяна кристална фаза. При използване на газов пикнометър и при състави, отделящи пироксени и шпинели, бе достигната експерименталната грешка от $\pm 1\%$ кристална фаза^{11,14,26,31}. Разработената методология впоследствие се оказва подходяща и за някои нестандартни изследвания^{12,13} (например определяне на точката на застъкляване на остатъчното стъкло в някои стъклокерамики).

Газовата пикнометрия, в комбинация с други методи, бе успешно приложена за определяне на затворената порьозност в стъкло-кристални^{18,26} и керамични^{25,36,37} материали. В този вид измервания бе достигната експерименталната грешка под $\pm 0.3\%$ порьозност.

В момента описаните пикнометрични изследвания успешно се прилагат в секция „Аморфни Материали“. Постигнатата точност и възпроизводимост на резултатите, заедно с простотата и ефективността на разработените техники, са от основата на част от получените експериментални резултати през последните години.

От голямо значение за получаването на стъклокерамичните и керамичните материали е изучаването на кинетиката на протичащите процеси и на взаимовръзката между тях. Независимо, че съответните методологии са добре описани и се прилагат успешно от редица научни колективи, в някои от кинетичните изследвания, свързани с работата на А. Караманов, са приложени нови моменти.

Традиционната методика, разработена за изследване на неизотермична кристализация с ДТА/ДСК, бе приложена и за определяне на активираща енергия на спичане, използвайки криви на денсификация получени с дилатометър^{24,27}. Бе 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.

В момента в секция „Аморфни Материали“, след закупуването и пускането в действие на оптичен хоризонтален дилатометър, се работи за прецизното определяне на режимите на получаване на нови керамични материали на база висок процент промишлени отпадъци. Това е предпоставка за доброто разбиране на протичащите процеси и за създаване на нов тип

евтини облицовъчни материали, които се характеризират с висока кристалност и подобрени механични свойства.

3. Кинетика на фазо-образуване и спичане. Синтер-кристализация и кристализационно-предизвикана поръзност

Познаването на кинетиката на фазообразуване е от решаващо значение при получаването на стъкло-кристални материали. Поради това, работата по синтеза на голяма част от описаните нови материали бе съпроводена с детайлни кинетични изследвания. При тях, наред с разработените пикнометрични техники, бяха използвани диференциално термичен и тегловен анализ, дилатометрия, фазов и количествен рентгенов анализ, оптична микроскопия и сканираща електронна микроскопия.

При изследването на кинетиката на обемна кристализация в богати на железни окиси стъкла бе демонстрирано, че кристализационния процес започва с отделяне на магнетит, който след това играе ролята на зародишообразовател на основната пироксенова кристална фаза. За голяма част от изследваните стъкла бе доказано, че термична задръжка за зародишообразуване не е необходима^{5,11,29}. Това бе обяснено с течно-течно разслояване на изходните стопилки при висока температура¹⁶, която предизвиква бързо отделяне на магнетит под формата на постоянен брой зародиши^{5,11}. От друга страна при добавяне на втори зародишообразовател под формата на Cr_2O_3 бяха определени оптималното количество на зародишообразователя, както и оптималната температура и време на зародишообразуване⁷. Интересни резултати на time-lag ефект бяха изследвани при състав, отделяш намалено количество кристална фаза¹⁴.

Бе изследвано влиянието на началното съотношението $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ върху процеса на фазообразуване и свойствата на получените стъклокерамики^{8,9,11,15}. Бе демонстрирано че при работа със стъклени прахове във въздушна атмосфера, фазо-образуването 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^{8,11,32}. При висока температура бе наблюдаван вторичен кристализационен процес и отделяне на хематит. Това бе използвано при синтеза на гранито-подобни синтеровани стъкло-керамики, получени при смесване на фракции с различен гранулометричен състав^{7,29,35}. Бе демонстрирано, че окислителният процес FeO в Fe_2O_3 може да бъде избегнат при работа в инертна атмосфера^{8,32}, което доведе до нови технологични решения. Работейки в инертна атмосфера чувствително бе намалена температурата на изпичане и допълнително бяха подобрени механичните свойства на получените материали²¹.

Съществена част от научните интереси на А. Караманов са свързани с изследвания на взаимовръзката между процесите на синтероване и кристализация, като първите резултати са следствие от неговата докторска работа³. Впоследствие интересни първоначални експериментални резултати бяха получени с някои състави от пепели от изгаряне на градски отпадъци^{18,23,24}.

С цел детайлно изследване на процеса на синтер-кристализация през 2004-2005 бе започната работа с моделни стъкла от системата диопсид-албит^{22,26,27,31,38}. Бе показано, че скоростта на синтероване започва да намалява още с първите следи на фазообразуване и става нулева след образуване на минимално количество кристална фаза. При работата с изследваните моделни стъкла бе 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. Тъй като в световната научна литература не бяха намерени данни за този вид пори бе въведен термина *crystallization induced porosity*²⁶. Последните 3-4 години тази „нова“ за стъклокерамиките порьозност бе потвърдена и от редица други автори.

Подобен вид порьозност бе доказана и в някои други системи³⁹, както и в новите керамични материали с висока кристалност^{36,40}. Поради много добрите механични показатели на получените стъклокерамики и керамики е предложена хипотеза, че ранното образуване на кристализационни пори води до релаксация на напрежение и до подобряване на механични свойства. Направени са нови комплексни изследвания (дилатометрия, пикнометрия, ДТА и СЕМ), чието публикуване предстои.

София, 12.09.2011

/Александър Караманов/

Публикации на А. Караманов в международни списания с IF

1. **Karamanov A.**, Gutzow I. et al., "*Diopside Marble-like Sintered Glass-Ceramics*", Glastechn. Ber., Glass Sci. Tech., 67, [7], **1994**, 202-208
2. **Karamanov A.**, Gutzow I. et al., "*Synthesis of Wall-covering Glass-Ceramics from waste raw Materials*", Glastechn. Ber., Glass Sci. Tech., 67, [8], **1994**, 227-231
3. Gutzow. I., Paskova R., **Karamanov A.** and Schmelzer J., "*The Kinetics of Surface Induced Sinter-crystallization and the Formation of Glass-Ceramic Materials*", J. Mater. Sci., 33 [21], **1998**, 5265-5273
4. **Karamanov A.** and Pelino M., "*Evaluation of the Degree of Crystallization in Glass-Ceramics by Density Measurements*", J. European Cer. Soc., 19 [5], **1999**, 649-654
5. **Karamanov A.**, Cantalini C., Pelino M. and Hreglich A., "*Kinetics of Phase Formation in Jarosite Glass-Ceramics*", J. European Cer. Soc., 19 [4], **1999**, 527-533
6. **Karamanov A.**, Pisciella P. and Pelino M., "*The Effect of Cr₂O₃ as a Nucleating Agent in Iron Rich Glass-Ceramics*", J. European Cer. Soc., 19 [15], **1999**, 2641-2645
7. **Karamanov A.**, Taglieri G. and Pelino M., "*Iron-Rich Sintered Glass-Ceramics from Industrial Wastes*", J. American Cer. Soc., 82 [11], **1999**, 3012-3016
8. **Karamanov A.**, Pisciella P. and Pelino M., "*The Crystallisation Kinetics of Iron Rich Glasses in Different Atmospheres*", J. European Cer. Soc., 20 [12], **2000**, 2233-2237
9. **Karamanov A.**, Pisciella P., Cantalini C. and Pelino M., "*Influence of the Fe³⁺ /Fe²⁺ Ratio on the Crystallization of Iron-rich Glasses made with Industrial Wastes*", J. American Cer. Soc., 81 [12], **2000**, 3153-3157
10. Pisciella P., Crisucci S., **Karamanov A.** and Pelino M., "*Chemical Durability of Glasses Obtained by Vitrification of Industrial Wastes*", Waste Management, 21, **2001**, 1-9
11. **Karamanov A.** and Pelino M., "*Crystallization Phenomena in Iron Rich Glasses*", J. Non-Crystalline Solids, 281 [1-3], **2001**, 139-151
12. **Karamanov A.**, Vitale A., Hreglich S. and Pelino M., "*Sinter-Crystallisation of glass from Incinerator Fly Ash*", Mat. Eng., 12 [2], **2001**, 43-53
13. **Karamanov A.**, Di Gioaccino R., Pisciella P. and Pelino M., "*Glass Transformation Range of Iron-Rich Glass and Glass-Ceramics determined by different methods*", Glass Technology, 42, **2001**, 126-129
14. **Karamanov A.** and Pelino, M., "*Influence of the time-lag on the activation energy in non-isothermal crystallization*", J. Non-Crystalline Solids, 290, **2001**, 173-179
15. Pelino M. and **Karamanov A.**, "*Reply to "Comment on " "The Influence of the Fe³⁺ /Fe²⁺ Ratio on the Crystallization of Iron-rich Glasses from Industrial Wastes*", J. American Cer. Soc. , 84 [11], **2001**, 2742-43
16. **Karamanov A.**, Di Gioacchino R. et al., "*Viscosity of iron-rich glasses from industrial wastes*", Glass Technology, 43, **2002**, 34-38
17. Pelino M., **Karamanov A.** and al. "*Vitrification of Electric Arc Furnace Dusts*", Waste Management 22, **2002**, 945-949
18. **Karamanov A.**, Pelino M. and Hreglich S., "*Sintered Glass-Ceramics from Municipal Solid Waste - Incinerator Fly Ashes, Part I: The influence of the heating rate on the sinter-crystallisation.*" , J. European Cer. Soc. 23, **2003**, 827-832
19. **Karamanov A.**, Pelino M., Ferraris M. and Metecovitz I., "*Sintered Glass-Ceramics from Incinerator Fly Ashes, Part II: The influence of the particle size and heat-treatment on the properties*", J. European Cer. Soc., 23, **2003**, 1609-16015
20. **Karamanov A.**, Taglieri G. and Pelino M., "*Sintering Behavior and Properties of Iron-Rich Glass-Ceramics*", J. American Cer. Soc., 87, 8, **2004**, 1571-1574
21. **Karamanov A.**, Taglieri G. and Pelino M., "*Sintering in nitrogen atmosphere of iron-rich glass-ceramics*" , J. American Cer. Soc., 87, 7, **2004**, 1354-1357
22. **Karamanov A.**, Arrizza L., Matecovetc I. and Pelino M., "*Properties of sintered glass-ceramics in the diopside-albite system*", Ceramics International, 30, 2004, 2129-2135

23. Aloisi M, **Karamanov A.** and Pelino M., "*Sintered glass-ceramics from municipal solid waste incinerator ashes*", J. Non-Crystalline Solids, 345-346, **2004**, 192-196
24. **Karamanov A.**, Aloisi M. and Pelino M., "*Sintering behaviour of a glass obtained from MSWI ash*", J. European Cer. Soc. 25, 2005, 1531-1540
25. **Karamanov A.**, Karamanova E., Ferrante F., Pelino M. , "*The effect of scrap addition on the sintering behavior of hard porcelain*", Ceramics International, 32, **2006**, 727-732
26. **Karamanov A.**, Pelino M. "*Sinter-Crystallization in the System Diopside-Albite, Part I. Formation of Induced Crystallisation Porosity* ", J. European Cer. Soc., 26, **2006**, 2511-2517
27. **Karamanov A.**, Pelino M., "*Sinter-Crystallization in the System Diopside-Albite, Part II. Kinetics of Crystallization and Sintering*", J. European Cer. Soc., 26, **2006**, 2519-2526
28. Aloisi M., **Karamanov A.**, Taglieri G., Ferrante F. Pelino M. , "*Sintered Glass-Ceramic Composites from Vitriified MSW*" J. Hazardous Mat. B137, **2006**,138-143
29. **Karamanov A.**, Aloisi M., Pelino M., "*Vitrification of Copper Flotation Waste*", J. Hazardous Mat., 140, **2007**, 333-339
30. Ergul S., Akyildiz M., **Karamanov A.**, "*Ceramic Material from Basaltic Tuffs*", Industrial Ceramics, 37, 2, **2007**, 75-80
31. **Karamanov A.** Pelino M. "*Induced Crystallization Porosity and Properties of Sintered Diopside and Wollastonite Glass-Ceramics*", J. European Cer. Soc., 28, **2008**, 555-562
32. **Karamanov A.**, Ergul S., Akyildiz M., Pelino M. "*Sinter-Crystallization of a Glass Obtained from Basaltic Tuffs*", J. Non-Crystalline Solids, 354, **2008**, 290-295
33. Barbieri L., **Karamanov A.**, Corradi A., Lancellotti I., Pelino M., Rincon J. "*Microstructural, Chemical and Thermal Study of Glasses Containing Oxide-Based Wastes*", J. Non-Crystalline Solids, 354, **2008**, 521-528
34. Karamanova E., **Karamanov A.**, "*Glass-Ceramic Frits by Fly Ash in Terracotta Production*", Waste Management & Research, 27-1, **2009**, 87-92
35. **Karamanov A.**, "*Granite-like materials from hazardous wastes obtained by sinter-crystallization of glass frits*", Advances in Applied Ceramics, 108, 1, **2009**, 14-21
36. **Karamanov A.**, Arrizza L. , Ergul S., "*Sintered Material From Alkaline Basaltic Tuffs*", J. European Cer. Soc., 29, **2009**, 595-601
37. Ergul S., Ferrante F., Piscicella P., **Karamanov A.** , Pelino M., "*Characterization of basaltic tuffs and their applications for the production of ceramic and glass-ceramic materials*", Ceramics International, 35, 7, 2009, 2789-2795
38. **Karamanov A.**, Georgieva I., Pascova R., I. Avramov, "*Pore Formation in Glass Ceramics: Influence of the Stress Energy Distribution*", J. Non-Crystalline Solids, 356, 117-119, 2010
39. Schabbach L, Andreola F., Karamanova E., Lancellotti I., , **Karamanov A.**, Barbieri L. "*Integrated approach to establish the sinter-crystallisation ability of glasses from secondary raw material*", J. Non-Crystalline Solids, 357, 10-17, 2011
40. **Karamanova E.**, Avdeev G., Karamanov A., "*New Building Ceramics based on Blast Furnace Slag*" J. European Cer. Soc. , 31, 989-998, 2011