



РЕЦЕНЗИЯ

Относно: процедура по защита на дисертационен труд за придобиване на образователната и научна степен “доктор” по научната специалност 4.2 „Химически науки” („Физикохимия”) съгласно Заповед № 77-Р/Д-09 от 24.07.2018 на Директора на Института по Физикохимия за докторант Александра Стефанова Камушева, тема на дисертационния труд „Синтез и структура на стъклокерамики, получени при имобилизиране на големи количества металургични отпадъци“.

Рецензент: Ружа Георгиева Харизанова, доц. д-р, ХТМУ-София, катедра „Физика”

1. Общи положения и кратки биографични данни за дисертантката.

Александра Стефанова Камушева е завършила СУ „Св. Климент Охридски” с бакалавърска специалност „Химия, направление Физикохимия с теоретична химия” през 2009 г. и магистърска степен по специалност „Учител по химия” във Факултет по химия и фармация. Придобила е, Физически факултет на СУ, специалност „Учител по физика и астрономия” през 2013 г. От м. февруари до м. април 2010 г. работи като оператор електронна техника в Лаборатория по електронна микроскопия, ИФХ-БАН. От м. юни, 2016 г. е назначена като химик в катедра „Аналитична химия” на Факултета по химия и фармация, а от м. октомври, 2017 г. – като химик и в ИФХ-БАН. През периода 2013-2017 г. е задочен докторант по научна специалност „Физикохимия», направление Химически науки в ИФХ-БАН.

Научната област на Александра Камушева е синтез на аморфни и стъклокристални материали, получени при употребата на отпадъци от металургични производства като изходни суровини, а също изследване на техните химичен състав, химическа устойчивост, кристализационно поведение и общо характеризиране на физико-химичните свойства, фазовия състав и микроструктурата.

Документите, представени по процедурата от дисертантката, отговарят на изискванията на Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в ИФХ-БАН.

2. Описание на представените материали.

Г-жа Камушева е представила по процедурата следните изискуеми материали: дисертационен труд, автореферат (отразява основните моменти от дисертацията), списък с публикациите по темата (8) и общия брой публикации (9), списък с цитиранията (15) и отпечатьци от публикациите. В автобиографията са отразени участията в научни форуми в страната и чужбина с устни (7) и постерни (6) доклади по темата на дисертацията. От представените документи се вижда, че те отговарят като качество и количество на изискванията на Закона за развитие на академичния състав в България и на правилника на ИФХ-БАН. Една от представените в списъка публикации (номер 1) е в Сборник с доклади от международна конференция (с ISBN), № 4 е в списание без импакт-фактор или импакт-ранг. Работи № 2 и 5 са в български списания с SJR, а № 3, 6 и 7 – в списания с импакт-фактор. Една от работите (Karamanov, A., Paunović, P., Kamusheva, A., Ljatif, E., Karamanova, E., Ranguelov, B., Avdeev, G., Grozdanov, A., Nacevski, G., Karashanova, D., Synthesis, structure and properties of glass-ceramic from Fe-Ni wastes) е под печат като глава от книга VITROGEOWASTES, с редактори O. Pinet, J. Ma. Rincon, M. M. Jordan. Трябва да се отбележи, че представените научни трудове, върху които е

базирана дисертацията, многократно надхвърлят условията за допускане до защита.

3. Обща характеристика на научно-изследователската и научно-приложната дейност на кандидатката – анализ на дисертационния труд.

Представената ми работа е едно много добре планирано и комплексно експериментално изследване на възможностите за синтез на обемни стъкла и стъклокерамични материали с използване като основна суровина на отпадъци с висока концентрация на Fe_2O_3 от металургичната промишленост. Посветена е на оползотворяването на потенциално опасни отпадъци от тежката индустрия - тема изключително актуална през последните 20 години, по която в България има малко разработки до момента. Посредством подходящо подбрана комбинация от методи са изучени физичните свойства на получените материали (плътност, микротвърдост, характеристични температури – на стъклообразуване и кристализация) и химическата устойчивост на стъклата и стъклокерамиките (тестове за излугване), имащи пряко отношение към практическото им приложение като материали за строителството и за декорация. Голяма част от дисертацията е посветена на прилагането на метода на диференциалния термичен анализ (ДТА) за изследване кинетиката на кристализация и процесите на зародишообразуване и кристален растеж. Удачно е предложена комбинацията от методите на ДТА и пикнометрия за определяне на оптималните условия (температура и време) за зародишообразуване и кристален растеж в изследваната оксидна система с високо съдържание на Fe_2O_3 и е оценена кристализационно предизвиканата поръзност в получените стъклокерамики. Образователните цели на докторантурата са изпълнени успешно, а представеният дисертационен труд характеризира А. Камушева като висококвалифициран специалист-експериментатор и научен работник, владеещ съвременни физични и физикохимични изследователски методи, с много добра теоретична подготовка по физика и химия на оксидните материали.

Дисертационният труд е написан на 126 страници, съдържа две приложения, 72 фигури и 20 таблици, цитирани са 185 литературни източници (почти половината са от последните 15 г.). Работата е структурирана в общо 5 глави. В Глава 1 е направен общ преглед и сравнителен анализ на наличните данни за съществуващите видове стъклокристални материали (състави и методи за получаване) и са обсъдени основните свойства с оглед приложение като рециклирани материали в строителството. Във връзка с набелязаните Цел и Задачи на дисертационния труд, е направен подробен преглед на процесите на зародишообразуване (хомогенно и хетерогенно) и кристален растеж като термодинамика и кинетика. Обсъдени са възможностите за теоретично прогнозиране на процесите на едно-, дву- и тримерен кристален растеж на база определянето на Аврами параметър и енергия на активация на вискозно течене и кристален растеж, което е важно за оптимизиране на експериментите по кристализация и получаването на стъклокерамики и може да спести време и ресурс. Особено внимание е отделено на различните методи и режими за термично третиране за получаване на стъклокерамики (в т.ч. с използване като суровини на опасни индустриални отпадъци с висока концентрация на Fe_2O_3) и в частност на пироксенови стъклокерамики, които са предмет на изследване на настоящата работа. Обърнато е специално внимание, че не винаги получаването по най-икономичния метод на стъклокерамиките, например чрез синтеркристализация, е удачно поради опасността от образуването на остатъчна поръзност и блокиране на процеса на спичане и кристален растеж. Направен е

аналитичен преглед на основните характеристики и свойства на стъклата със състави, богати на Fe_2O_3 и получени от отпадъци. Подчертано е, че при избора на изходните състави и на кристализационните програми за получаване на стъклокерамиките, особено важно е съотношението $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и че то е определящо за фазовия състав и структурата на получаваните материали, и за техните термични, механични, електрични и магнитни свойства. Обзорът на състоянието на изследванията по проблемите, изучавани в настоящата дисертация, показва, че г-жа Камушева е навлязла дълбоко в изследваната от нея проблематика и е много добре запозната със специализираната литература в областта. В Глава 2 от работата са обсъдени, може би твърде подробно, методите за термо-физично, фазово и структурно характеризирание на синтезираните материали – ДТА и термогравиметричен анализ, газова пикнометрия (с акцент върху възможността за определяне на обема на кристалната фаза и процентът на кристалиционно предизвиканата порьозност), рентгено-фазов анализ, електронна (сканираща и трансмисионна) микроскопия. С оглед визираното приложение на получаваните материали в строителството и архитектурата са дадени данни за механичните характеристики на стъклокерामите – модул на Юнг, якост на огъване, якост на натиск, твърдост по Викерс. Основно място в направения обзор на термичните методи за изследване на стъклокерамики и стъкла и интерпретацията на резултатите от тях е отделено на прилагането на уравнението на Кисинджър, на модифицираното Кисинджър уравнение (уравнение на Матусита и Сака) и на Озава метода за определяне на енергиите на активация на кристализацията и на Аврами параметъра. В Глави 3 и 4 са разгледани основните резултати от експерименталната работа, а именно подбора на състави, синтеза на стъкла и стъклокерамики от тях и термичното им, фазово и микроструктурно характеризирание. В първата част, Глава 3, са систематизирани резултатите от работата като суровина с опасни, богати на Fe, отпадъци от производството на стомана в завода Ezz Steel, Египет. Направеният рентгено-флуоресцентен химичен анализ и фазовия анализ на отпадъка определят, че дисертантката се спира на изходен състав на стъкло 1 шлака:пясък=2:1, което заедно с добавеният CaF_2 трябва да доведе и води, съгласно представените в работата резултати, до получаването на аморфен материал. С рентгено-фазов анализ (РФА) е установено, че основната кристализираща фаза е твърд разтвор на базата на пироксена и не се наблюдава процес на зародишообразуване в стъклото 1. В Глава 3 особено внимание е отделено на процеса на зародишообразуване в полученото от богатия на Fe отпадък стъкло. С цел установяване на най-подходящия режим за кристализация – със или без стъпало за зародишообразуване – са изследвани термограмите на два образца (един без стъпало за зародишообразуване и втори със задържане на 670°C за 1ч) и се посочва, че не се наблюдава отместване на положението на кристализационния пик и оттам, липсва процес на интензивно образуване на зародиши. Т.е. според дисертантката е подходящо да се прилагат вместо дву-едностъпални програми на термично третиране за получаване на стъклокерамиките. Следваща стъпка при изпълнението на поставените задачи е определянето по данни от ДТА и с използване на Кисинджър уравнението на енергиите на активация на вискозно течене (369kJ/mol) и на кристализация (324kJ/mol) на стъклото. По определения от уравнението на Озава кристализационен параметър ($m\sim 4$) е предположено, че следва да се наблюдава тримерен кристален растеж върху фиксиран брой зародиши и е подчертано, че получените резултати от термичния анализ съответстват на резултатите,

получавани и за други стъкла, богати на Fe. Наблюдаваната кинетика на кристализация и получените микроструктури са определени от дисертантката като резултат от настъпилото в процеса на охлаждане на стопилката течно-течно разслояване. Предполагано е, че добавянето на CaF_2 към изходния състав на стъкло 1 допълнително ще увеличи тенденцията за ликвация. Проведеното пикнометрично изследване на получените стъклокерамики потвърждава липсата на зародишообразуване в стъкло 1 и подкрепя направения от г-жа Камушева избор на едностъпална термична програма при получаване на стъклокерамиките. Отбелязано е, че при всички температури за кристализация след 5 мин. не се наблюдава промяна в плътността на обемните образци, докато при прахообразните образци плътността нараства след 5 мин. при същите температури и това позволява определяне на процентното съдържание на кристализационно предизвиканите пори. За първи път е установено пикнометрично, че около 6 % пироксенова фаза в стъклокерамиката води до образуване на около 1,5 % кристализационна порьозност и на практика при съдържание в стъклокерамиката на около 43 % пироксенова фаза кристализационно предизвиканата порьозност е около 2,2 %. Прави се извод, че при кристална фаза до около 33 % се увеличава обемната плътност на стъклокерамиката и понататъшната кристализация води до възникване на пори.

В дисертацията е направено обстойно електронно микроскопско характеризирание на микроструктурата на стъклокерамиките с цел потвърждаване или отхвърляне на резултатите от ДТА, пикнометрията и РФА за течно-течно разслояване и за съществуване на кристализационно предизвикана порьозност. Представените резултати от SEM и елементния анализ (EDS) потвърждават прогнозирания тримерен кристален растеж ($m \sim 4$) и липса на хетерогенно зародишообразуване, съществуващото разслояване и наличието на кристализационно провокирана порьозност. Втората част от експерименталното изследване на проблема за имобилизиране на богати на Fe отпадъци, е разгледана в Глава 4. В нея е обсъдена възможността за използването на три вида отпадъци – филтърен прах, електродъгова шлака и конвекторна шлака в съотношение 1:10:1 от производството на фероникел в завода *FENI Industries, Македония*. Направеното изследване на химичния състав на отпадъка показва, че той е богат на желязо и потенциално опасен замърсител на околната среда. Затова в дисертацията си А. Камушева предлага състав, съдържащ 70% от отпадъка и 30% стъклени трошки с цел предотвратяване на спонтанната кристализация при охлаждане на стопилката, намаляване съдържанието на неразтворимия в силикатните стъкла и наличен в отпадъка Cr_2O_3 до 1,5 тегл.% и на MgO до 12 тегл.%. Предвидено е, че Cr_2O_3 може да служи като подложка за образуване на зародиши от пироксенови кристали, които се очаква да бъдат основната кристализираща фаза. Поради високо съдържание на Fe_2O_3 в отпадъка, дисертантката предполага, че отново е възможно да се наблюдава течно-течно разслояване и образуване на желязо съдържащи кристални фази в получените от стъкло 2 стъклокерамики - хипотеза, потвърдена от SEM, TEM и EBSD наблюденията за кристализацията на магнетит и растеж на пироксенова фаза върху него. При изследването на процесите на зародишообразуване и кристален растеж е приложена същата схема, както при стъкло 1, но е акцентирано, че в стъкло 2 протичат процеси на зародишообразуване, типични за богати на Fe_2O_3 състави и обусловени от присъствието на Cr_2O_3 , който се предполага, а в следствие – доказва, с РФА и електронна микроскопия, че участва в твърди разтвори в получената шпинелна фаза и служи като хетерогенен зародишообразувател. С ДТА е установена оптималната схема температура-време за провеждане на зародишообразуване в обема на стъклото 2 – $650^\circ\text{C}/1\text{ч.}$, а също е

определено и редуционното отношение Fe^{2+}/Fe^{3+} за стъкло 2 – около 1/3, което с основание води до предположение, че една от кристализиращите фази ще е магнетит. Оценени са кинетичните параметри на процеса на кристализация в проби със и без стъпало за зародишообразуване и на тяхна база е прогнозирано интензивно зародишообразуване в обем и тримерен кристален растеж основно на фазата пироксен, но и на магнетит - също потвърдено от електронно-микроскопските наблюдения. Пикнометрията е успешно използвана за стъкло 2 и получените на негова база стъклокерамики за определяне оптималните условия за кристален растеж – температура около 750°C и за време приблизително 45-60мин. Направен е извод, който потвърждава данните от изследване на кинетиката с използване уравненията на Кисинджър и Озава, че провеждането на стъпало за зародишообразуване води до по-интензивен тримерен кристален растеж. Важен резултат в работата е, че за стъклокерамиките, получени от богатото на Fe стъкло 2, практически не се наблюдава кристализационно предизвикана порьозност (0,5% порьозност при 52% кристална фаза за проба 750°C/3ч). РФА дава фазовия състав – първичен шпинел (твърд разтвор на Fe_3O_4 и $MgO.Cr_2O_3$), а след термично третиране с цел зародишообразуване и последващ кристален растеж и появата на първичен и вторичен пироксен и на вторичен, богат на Fe_3O_4 , шпинел. Важен резултат на работата е, че в пробите със и без зародишообразуване не са констатирани разлики в образуваните кристални фази. Електронно микроскопските изследвания на стъклокерамиките показват, че първичният шпинел е с хексагонална форма и е богат на Fe и Cr оксиди, а също на MgO, което е в съгласие с получените от г-жа Камушева резултати от РФА. Направен е изчерпателен анализ и са издигнати хипотези за механизма, по който протича кристализацията в стъкло 2. Описана е подробно морфологията на всички наблюдавани кристални фази и доколко настоящите резултати отговарят на вече известни за други стъклокерамики от богати на Fe състави. От EDS-SEM е доказано образуването на фаялит и форстерит като допълнителни фази, установена е основната разлика в състава на първичната (богата на Ca^{2+} и Na^+) и вторичната (обогатена на Mg^{2+}) пироксенова фаза. Направен е сравнителен анализ с данните от РФА, който на базата на различните обеми на елементарните клетки на двете пироксенови фази, вече е прогнозиран подобен резултат за елементния състав. По-нататък в работата е установено, че за разлика от стъклокерамиките на базата на стъкло 1, тук се наблюдава процес на зародишообразуване и получената кристална структура е значително по-дребнозърнеста. Ценна допълнителна информация с оглед потенциалното практически приложение на получените стъклокерамики е натрупана с използване на SEM с полева емисия – потвърдено е образуването на първичен Fe-Cr-Mg шпинел, първичен пироксен, възникването на кристализационен двор около първичните шпинелни кристали и растежа на финозърнест вторичен шпинел и е потвърдена издигнатата хипотеза, че пироксеновите кристали започват да растат върху вече наличната шпинелна фаза. Интересно откритие на електронната микроскопия е, че образуваният вторичен пироксен за пробата GC₆₀₋₆₀ е монокристален. Като последен и логичен етап от работата са проведени тестове по разтворимост и е сравнена разтворимостта на първичния отпадък и стъклокерамиката, която показва, че имобилизираните в стъклото и стъклокерамиките отпадъци са практически безопасни и предложеният метод за тяхното оползотворяване е ефективен. Измерванията на микромеханичните характеристики на стъклокерамиките и направеното сравнение с вече известните параметри и коефициенти на термично разширение за други шлакоситали, показват, че получените нови стъклокерамики са с много добри механични показатели и по-малък КТР ($7.10^{-6}K^{-1}$ за интервала 20-400°C) с оглед потенциалното им приложение в строителството. Като основно предимство на получените нови материали е

изтъкната по-ниската температура на топене и финокристалната микроструктура на стъклокерамиката, а оттам и добрите механични показатели. В Глава 5 са дадени изводите и приносите на дисертацията.

В заключение ще заявя, че разгледаният в дисертацията материал е систематизиран добре и е изложен сбито и ясно. Свършена е огромна по обем експериментална работа, от която са извлечени и представени само имащите пряко отношение към поставените цели данни.

4. Основни научни и научно-приложни приноси.

Приносите на дисертационния труд на А. Камушева имат фундаментално-приложен характер и се отнасят до избора на подходящи състави, получаването и характеризирането с удачно подбран набор от експериментални методи на нови стъкла и стъклокерамики, в които се имобилизират висок процент (до 70 тегл. %) опасни за околната среда богати на Fe отпадъци. Макар че приносите на настоящата работа са повече, три от тях трябва да се открият, защото те наистина я правят уникална:

4.1. Предложена е нетрадиционна методика за пикнометрично определяне на кристализационно предизвикана поръзност при обемна кристализация на стъклокерамики, получени при имобилизация на богати на желязо отпадъци и резултатът е потвърден с обстойно електронно микроскопско изследване.

4.2. При синтеза на стъклокерамика, получена с използване като суровина на отпадъци от производство на фероникел, е констатирана и характеризирана възникващата сложна микроструктура, която е обяснена със завишеното съдържание на оксидите на Cr, Mg и Fe в изходните суровини. За първи път са изучени процесите на зародишообразуване и кристален растеж в обема на получените при оползотворяване на отпадъци нови материали

4.3. Предположено е, че наблюдаваната микроструктура на стъклокерамиките на основата на стъкло 2 е резултат от настъпващо течно-течно разслояване в богатото на Fe силикатно стъкло и получената финокристална микроструктура е обяснена със съществуващата ликвация – резултат, който е сходен с изследванията за други оксидни стъкла с висока концентрация на Fe_2O_3 в състава и който обяснява добрите механични показатели на стъклокерамиките.

5. Отражение на научните публикации на кандидатката в българската и международна литература.

Резултатите от изследванията в дисертацията са обект на 8 публикации в реномирани международни и български списания и Сборници с доклади от международни конференции. До момента са отбелязани общо 15 цитирания на три от работите - Ljatif E., **Kamusheva A.**, Grozdanov A., Paunović, Karamanov A., “Optimal thermal cycle for production of glass-ceramic based on wastes from ferronickel manufacture”, *Ceramics International*, 41, 2015, 11379–11386, 2015 (7 цитата), **Kamusheva A.**, Hamzawy E., Karamanov A., “Crystallization and structure of glass-ceramic from electric arc furnace slag”, *J. University of Chemical Technology and Metallurgy*, 50, 4, 2015, 512-519; 2015 (5 цитата) и Karamanov A., Paunović P., Rangelov B., Ljatif E., **Kamusheva A.**, Načevski G., Karamanova E., Bogoevski S., “Vitrification of hazardous Fe-Ni wastes into glass-ceramic with fine crystalline structure and elevated exploitation characteristics”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 2017, 432–441, 2015 (3 цитата).

6. Критични бележки и препоръки към научните трудове на кандидатката.

Имам следните общи препоръки и забележки, които не намаляват стойността на дисертацията: вместо „slagsitalls” може да се използва приетото на български „шлакоситали”; вместо „магнезиоферит” – „магнезиев ферит”; стр.

27: хематитът не е шпинел, а е с тригонална симетрия на елементарната клетка и стр. 31: има формула Fe_2O_3 , а не Fe_3O_4 ; стр. 32 – координацията на Fe^{3+} може да е тетраедрична, но не и тетрагонална; вместо „XRD-диаграма” – „рентгенограма” и на фиг. 28 да се дадат химичните формули на индексираниите фази със съответните рефлексии; на фиг. 64б липсва мащаб; на фиг. 6б – липсва полярна фигура, по която да се ориентираме какви кристалографски направления отговарят на използваните цветове. Бих препоръчала като бъдеща работа да се направи по-задълбочен фазов анализ на материалите (в работата такъв липсва) – определяне параметри на елементарни клетки, обемно съдържание на отделните фази и да се направят електрични и магнитни измервания.

Бих искала г-жа Камушева да отговори на следните въпроси:

6.1 Каква е геометрията на обемните образци, използвани за пикнометричните изследвания?

6.2 Коментар върху фазите, определени от РФА – първични и вторични магнетит и пироксен (формула, симетрия, параметри на елементарната клетка).

6.3 Има ли друго доказателство освен ТЕМ за аморфността на стъкло 2, защото дифрактограмата може да е и на нанокристален образец?

6.4 За стъклокерамиките, в които кристализира повече от една фаза – как от данните на ДТА за изходното стъкло преценявате за коя фаза е определена енергията на активация от уравнението на Кисинджър?

7. Лични впечатления за дисертантката.

Преки лични впечатления от дисертантката нямам и съм изготвила рецензията си въз основа на представените материали. Все пак искам да подчертая, че много добро впечатление прави грамотно написаната ѝ работа – както като български език, така и като научно съдържание и предложената методология. Явно е, че тя е успяла да натрупа много знания и опит при работата по дисертацията си под ръководството на проф. А. Караманов и доц. Б. Рангелов и като резултат от работата в сътрудничество с колеги от Македония и Египет, което е разширило научния ѝ мироглед и е повишило квалификацията ѝ.

Заклучение

В заключение мога убедено да заявя, че представената ми за рецензиране дисертация на г-жа Александра Камушева напълно отговаря по обем, научно съдържание, приноси и брой на публикациите на изискванията на Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в ИФХ-БАН. На база на казаното до тук и като взема пред вид научните и научно-приложни приноси на дисертационния труд, значимостта на получените резултати за развитието на физикохимията и технологията на стъклокерамичните материали, в които е имобилизирано голямо количество опасни отпадъци и важноста на направените в работата изводи за механичните свойства и микроструктурата на получените материали, препоръчвам с убеденост на членовете на Научното жури да гласуват положително за присъждане на ОНС “доктор” по научната специалност 4.2 “Химически науки” (“Физикохимия”) на Александра Стефанова Камушева.

гр. София, 14.09.2018 г.

Рецензент:
/доц. д-р Ружа Харизанова/