

Број захтева: _____

Датум: _____

ЗАХТЕВ

за давање сагласности на реферат о урађеној докторској дисертацији

Молимо да, сходно члану 46. став 5. тачка 4. Статута Универзитета у Београду (“Гласник Универзитета” број 131/06), дате сагласност на реферат о урађеној докторској дисертацији кандидата:

Стевана (Петар) Димитријевића

КАНДИДАТ: **Стеван (Петар) Димитријевић**

Пријавила је докторску дисертацију под називом:

ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКА И ПОВРШИНСКА КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ТРОКОМПОНЕНТНИХ ЛЕГУРА СИСТЕМА Ag-Cu-Zn У БЛИСКО НЕУТРАЛНИМ ХЛОРИДНИМ РАСТВОРИМА

Из научне области: **Металуршко инжењерство**

Универзитет је дана **22.12.2014.** године својим актом под бројем **61206-5778/2-14** дао сагласност на предлог теме дисертације која гласи: **ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКА И ПОВРШИНСКА КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ТРОКОМПОНЕНТНИХ ЛЕГУРА СИСТЕМА Ag-Cu-Zn У БЛИСКО НЕУТРАЛНИМ ХЛОРИДНИМ РАСТВОРИМА**

Комисија за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата:

Стевана (Петар) Димитријевића

образована је на седници одржаној **02.07.2015.** године, одлуком факултета под бр. **VI/4-26-16**, у саставу:

Име и презиме члана комисије / звање / научна област / установа у којој је запослен

1. Др Мирјана Рајчић Вујасиновић, ред. професор, металуршко инжењерство, Технички факултет у Бору, ментор
2. Др Жељко Камберовић, ред. професор, металуршко инжењерство, Технолошко-металуршки факултет у Београду, члан
3. Др Весна Грекуловић, доцент, металуршко инжењерство, Технички факултет у Бору, члан
4. Др Зоран Стевић, ред. професор, електротехника, Технички факултет, члан

Наставно-научно веће факултета прихватило је извештај Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације на седници одржаној дана **24.09.2015.** године, под бројем: **VI/4-27-10**

Декан Факултета

Проф. др Милан Антонијевић

Прилог:

1. Извештај комисије са предлогом
2. Акт наставно-научног већа факултета о усвајању извештаја.
3. Примедбе дате у току стављања извештаја на увид јавности, уколико је таквих примедби било

Универзитет у Београду
Технички факултет у Бору
Број: VI/4-27-10
Бор, 25. 09. 2015. године

На основу члана 47. Статута Техничког факултета у Бору, Наставно научно веће Факултета, на седници одржаној 24. 09. 2015. године, донело је

О Д Л У К У

I Усваја се Извештај Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата: **Стевана Димитријевића**, дипл. инж. технологије, под називом: „**Електрохемијска и површинска карактеризација трокомпонентних легура система Ag-Cu-Zn у блиско неутралним хлоридним растворима**“, на који није било примедби.

II Универзитет у Београду је дана 22. 12. 2014. године дао сагласност на предлог теме докторске дисертације.

III Радови из научних часописа са листе која је утврђена као релевантна за вредновање научне компетенције у одређеном научном пољу:

Рад у међународном часопису

Категорија M22

1. **Stevan P. Dimitrijević**, Mirjana Rajčić-Vujasinović, Željko Kamberović, Silvana B. Dimitrijević, Vesna Grekulović, Biserka Trumić, Aleksandra Ivanović, Corrosion Behavior of the Ag43Cu37Zn20 Alloy in the Natural Seawaters, Materials Transactions, [ISSN: 1345-9678, IF=0,879], accepted

Категорија M23

1. **S. P. Dimitrijević**, Z. Anđić, Ž. Kamberović, S. B. Dimitrijević, N. Vuković, Recycling of silver-plated brass for production of high purity copper and ultrafine silver powder for electric contacts, Bulgarian Chemical Communications, Volume 46, Number 4, 2014, pp. 814–824; IF=0,349; ISSN: 0324-1130;
2. **S. P. Dimitrijević**, Ž. J. Kamberović, M. S. Korać, Z. M. Anđić, S. B. Dimitrijević, N. S. Vuković, Influence of reducing agents and surfactants on size and shape of silver fine powder particles, Metallurgical and Materials Engineering, Vol. 20 (2), 2014, pp.73–87; ISSN: 2217-8961; Izdavač: Savez inženjera metalurgije Srbije, Beograd.

IV Именовани ће бранити докторску дисертацију пред Комисијом у саставу:

1. др Мирјана Рајчић Вујасиновић, редовни професор Техничког факултета у Бору – ментор;
2. др Желько Камберовић, редовни професор Технолошко-металуршког факултета у Београду – члан;
3. др Весна Грекуловић, доцент Техничког факултета у Бору – члан;
4. др Зоран Стевић, редовни професор Техничког факултета у Бору – члан.

V Одлуку доставити надлежном Већу научних области Универзитета у Београду, ради давања сагласности. Докторска дисертација из става 1. ове одлуке подобна је за одбрану након добијања сагласности именованог Већа Универзитета.

VI О термину одбране благовремено се обавештава стручна служба ради обављања претходних активности.

Доставити:

- именованом
- Већу научних области Универзитета у Београду
- студентској служби
- архиви

ПРЕДСЕДНИК
НАСТАВНО НАУЧНОГ ВЕЋА

ДЕКАН

Проф. др Милан Антонијевић

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Реферат о урађеној докторској дисертацији кандидата Стевана Димитријевића

Одлуком бр. VI/4-26-16 од 03.07.2015. године, именовани смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Стевана Димитријевића под насловом

„ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКА И ПОВРШИНСКА КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ТРОКОМПОНЕНТНИХ ЛЕГУРА СИСТЕМА Ag-Cu-Zn У БЛИСКО НЕУТРАЛНИМ ХЛОРИДНИМ РАСТВОРИМА“

После прегледа достављене Дисертације и других пратећих материјала и разговора са Кандидатом, Комисија је сачинила следећи

РЕФЕРАТ

1. УВОД

1.1. Хронологија одобравања и израде дисертације

Хронологија одобравања у изради дисертације одвијала се следећом динамиком:

Кандидат је 2012. године уписао докторске студије у оквиру којих је положио све испите предвиђене планом и програмом: Методологија НИР-а (оцена 10) – 15 ESPB, Хидро и електрометалуршки процеси (оцена 10) – 15 ESPB, Металуршка термодинамика 2 (оцена 9) – 15 ESPB, Металуршка кинетика (оцена 8) – 15 ESPB и Синтеровани метални материјали и композити (оцена 9) – 15 ESPB. Такође је са оценом 10 одбрано и Семинарски рад у оквиру специјалног курса за дефинисање теме докторске дисертације под називом „Електрохемијска и површинска карактеризација трокомпонентних легура система Ag-Cu-Zn у блиско неутралним хлоридним растворима“ – 30 ЕСПБ.

Докторанд је пријавио израду докторске дисертације дана 20.10.2014. године, заведену по бројем VI-1/10-235.

Одлуком Наставно-научног већа Техничког факултета у Бору, бр.VI/4-20-13 од 30.10.2014. године именована је комисија за оцену научне заснованости предложене теме докторске дисертације.

Одлуком Наставно-научног већа Техничког факултета у Бору број VI/4-21-9 од 12.12.2014. године усвојен је извештај комисије за оцену научне заснованости пријављене теме докторске дисертације.

Веће научних области техничких наука Универзитета у Београду на седници одржаној 22. 12. 2014. године донело је одлуку број 61206-5778/2-14. о давању сагласности на предлог теме докторске дисертације.

Одлуком Наставно-научног већа Техничког факултета у Бору, број VI/4-26-16 од 03.07.2015. године именована је комисија за оцену и одбрану докторске дисертације.

1.2. Научна област дисертације

Предмет истраживања докторске дисертације припада научној области **металуршко инжењерство**, ужа научна област – **електрометалургија**.

За ментора докторске дисертације, одређена је проф. др Мирјана Рајчић-Вујасиновић, редовни професор Универзитета у Београду – Технички факултет у Бору, због истакнутих доприноса у области електрометалуршког инжењерства.

1.3. Биографски подаци о кандидату

Стеван Димитријевић рођен је у Бору, 01.06.1968. године, где је завршио основну и средњу школу. Технолошко-металуршки факултет, Универзитета у Београду, одсек неогранска хемијска технологија уписао је 1989. године, а дипломирао 1995. године, са просечном оценом 8,59. Дипломски рад је одбрано 15.09.1995. године са оценом 10.

У Институту за рудство и металургију Бор (Институт за бакар Бор) радио је од 01.12.1995. до 31.05.2004. на пословима:

- Студије и пројекти из области рафинације племенитих метала и области екологије.
- Вођење процеса рециклаже племенитих метала из секундарних сировина.
- Послови пројектовања – студије, главни пројекти и пројекти изведеног стања за РТБ Бор, ТИР Бор.
- Добијање соли платинских метала.
- Увођења QMS-а.
- Учесник међународног пројекта „Повећање искоришћења и квалитета прераде анодног муља “PMP Ndola” Zambija“, 1998.–1999.
- Развој апликативног софтвера, рад на неколико софтверских пројеката у заводу за Информатику.

У фирми „Станчић“ д.о.о. Бор од 01.06.2004. до 01.12.2010. радио је на пословима:

Руководилац производње, технички директор и директор сектора козметике.

Рад у ЈКП „Водовод“ Бор од 01.12.2011. до 28.02.2013. на пословима: Заменик директора и инжењер за инвестиције и развој.

Од 01.03.2013. запослен на Иновационом центру Технолошко металуршког факултета у Београду као Истраживач сарадник ангажован на пројекту Министарства науке, просвете и технолошког развоја: „Иновативна синергија нус-продуката, минимизације отпада и чистије производње у металургији“.

До сада је ангажован на следећим пројектима Министарства науке, просвете и технолошког развоја:

- 2004. до 2007. године: „Развој технологија и процесних решења прераде нестандрдних материјала и полиметаличних сировина обојених метала“
- од 2013. године на пројекту ТР 34033–„Иновативна синергија нус-продуката, минимизације отпада и чистије производње у металургији“.

Школске 2012/13. године уписао је докторске студије на Техничком факултету у Бору, смер Металуршко инжењерство.

Поседује активно знање енглеског језика и основно знање немачког језика

2. ОПИС ДИСЕРТАЦИЈЕ

2.1. Садржај дисертације

Дисертација је написана на укупно 342 стране укључујући прилоге и састоји се од шест поглавља:

- Увод
- Теоријске основе и литературни преглед
- Циљ рада
- Експерименталне технике
- Резултати и дискусија
- Закључак

На крају је дат списак коришћене литературе. Биографија кандидата, списак радова проистеклих из израде докторске дисертације и прилози су дати на 36 страна.

Дисертација је илустрована са 108 слика и 62 табеле, а у литературном прегледу цитирано је 356 литературних навода.

2.2. Кратак приказ појединачних поглавља

Увод (*прво поглавље*) се састоји из три дела у којима су описане физичко-хемијске особине три метала (сребро, бакар и цинк) који чине систем испитиваних легура. Ово поглавље је написано на 19 страна.

Друго поглавље, Теоријске основе и литературни преглед, састоји се из шест делова. У другом поглављу приказани су постојећи публиковани резултати електрохемијске карактеризације основних метала, двојних и тројних легура система Ag-Cu-Zn у хлоридним растворима. Ово поглавље написано је на 70 страна.

Циљ рада, описан на једној страни у поглављу број 3, садржи јасно дефинисане циљеве докторске дисертације.

У поглављу број 4, **Експериментална техника**, детаљно су описане методе и апаратуре које су коришћене за карактеризацију површине легура, електрохемијску карактеризацију легура и за физичко-хемијску карактеризацију раствора и хемијског састава легура. Ово поглавље је написано на 17 страна.

У *петом* поглављу, **Резултати и дискусија**, на 195 страна су приказани резултати испитивања из оквира предметне дисертације, као и дискусија тих резултата. Ово поглавље се састоји из 14 делова. У првом делу је приказан детаљан поступак добијања из електронског отпада метала високе чистоће, који су коришћени за добијање испитиваних легура. У другом делу приказана је анализа поступака топљења, ливења и жарења легура. У трећем делу је дата термодинамичка анализа фазног састава легура. У четвртном делу је дата анализа Е-рН дијаграма добијених коришћењем HSC софтвера, узимајући у обзир радни раствор и међусобни утицај три различита метала у систему. У петом делу је приказана анализа поларизационих кривих испитиваних легура у 3,5% раствору NaCl, као и метода линеарне поларизације за одређивање поларизационог отпора легура у истом раствору. У шестом делу су приказани резултати методе цикличне волтаметрије у 3,5% раствору NaCl. У седмом делу су дати резултати и анализа хроноамперметријских мерења у истом раствору као у претходна два поглавља. Анодни филм добијен потенциостатском методом, испитиван је у следећа четири дела: у осмом делу методом рентгенске дифракције, у деветом су приказани резултати SEM/EDS анализе, у десетом коришћењем Раманове спектроскопије и у једанаестом масене (MALDI) спектрометрије. У дванаестом поглављу је приказано понашање легуре Ag₄₃Cu₃₇Zn₂₀ при анодној поларизацији у различитим морским водама а у тринаестом у синтетичкој морској води и за исту легуру као и легуре: Ag₆₀Cu₂₆Zn₁₄ и Ag₂₅Cu_{52,5}Zn_{22,5}. Четрнаести део петог поглавља приказује особине свих испитиваних легура система Ag-Cu-Zn у боратном пуферском (pH=8,1) 3,5% раствору NaCl.

У шестом поглављу, **Закључак**, на четири стране су изнети закључци изведени на основу резултата добијених истраживањима у оквиру дисертације.

На крају је дата литература, која обухвата 356 релевантних референтних навода, кратка биографија кандидата, објављени радови проистекли из дисертације и прилози.

3. ОЦЕНА ДИСЕРТАЦИЈЕ

3.1. Савременост и оригиналност

Крајем двадесетог века дошло је до глобалног тренда рестрикције коришћења олова и кадмијума из легура за меко и тврдо лемљење, редоследом како је наведено. Најригорозније и најпотпуније је забрана употреба легура за тврдо лемљење законски дефинисана у ЕУ. Од 10. Децембра 2011. ограничење употребе кадмијума је проширено и на легуре за тврдо

лемљење, одредбом (EU) No. 494/2011 као додатка на рестрикције дефинисаним Анексом XVII REACH регулативе (EC) No. 1907/2006.

Овим је максимална концентрација Cd у овим легурама ограничена на 100 mg/kg што су у практичном смислу значи да су дозвољене само легуре без кадмијума (осим у неколико дефинисаних случајева). Овакви прописи су довели до значајних истраживања у проналажењу нових легура за тврдо лемљење без кадмијума али и до нових испитивања неких од особина које нису раније истраживане у већој мери. Ту се посебно истиче потреба за испитивањем корозионих особина легура без кадмијума, нарочито ако се има у виду да су сребрне легуре које га садрже често коришћене за примену у морској води и уопште хлоридним растворима. У том смислу, као и са аспекта методолошког приступа истраживању, дисертација Стевана Димитријевића свакако је актуелна.

Комбинација испитиваних раствора и примењене методе су у складу са најмодернијим типовима истраживања у области електрохемијске и површинске карактеризације легура у агресивним срединама као што су хлоридни раствори.

Узимајући у обзир проблем који обрађује као и методолошки приступ истраживању, дисертација Стевана Димитријевића свакако је савремена.

У дисертацији је еколошки проблем замене кадмијума третиран веома детаљно, узимајући у обзир добијање не само еколошки прихватљивије легуре него и њено добијање из секундарних сировина. Упоредивање не само природне морске воде, него и узимање у обзир различитост њеног састава у сврху утврђивања електрохемијског понашања чистих метала је веома ретко у литератури а узимајући у обзир и остале растворе као и да се ради о тројној легури, неоспорно је новина у области истраживања. Повезивање корозионих особина тројне легуре са њеним фазним саставом је такође подигнуто на нов ниво, узимајући у обзир број легура, раствора, коришћење деаерисаних раствора и методе анализе корозионих производа на површини легуре и у растворима у коме су рађена електрохемијска испитивања.

Примена масене спектрометрије за анализу површинског корозионог филма је апсолутна новина, нарочито ако се узме у обзир да су резултати у доброј сагласности са рентгенском дифракционом анализом и Раман спектроскопијом.

3.2. Осврт на референтну и коришћену литературу

Проучавање електрохемијских процеса (корозије, понашања при анодној и катодној поларизацији) бакра, сребра, цинка и њихових двокомпонентних легура у хлоридним растворима је предмет вишедеценијског истраживања. Она дају добру основу озбиљног и систематског истраживања електрохемијског понашања трокомпонентних легура система Ag-Cu-Zn и за постављање основа механизма процеса при поларизацији, што је био главни предмет истраживања ове дисертације.

Преовладавајући ставови су добро дефинисани за појединачне метале и двокомпонентне легуре, нарочито месинг. Код сребра у неутралној хлоридној средини се при анодној оксидацији одиграва реверзибилна реакција стварања AgCl као и стварање сребрних оксида на вишим потенцијалима што је извесно за базну средину. Код бакра у хлоридној средини по детаљном механизму и бројним могућим реакцијама највише аутора подржава став да се у неутралној хлоридној средини при анодној поларизацији извесно одиграва настајање хлоридног комплекса $CuCl_2^-$ уз накнадну хемијску преципитацију CuCl и бакра, а на вишим потенцијалима оксидација бакар(I)-хлорида до двовалентног бакра или формирања Cu_2O , што се према Пурбеовом дијаграму може очекивати у раствору хлорида у неутралној средини али само при дужем времену изложености средини при чему је формирање овог оксида могуће електрохемијски или хемијски. Механизам корозије цинка у истој средини указује на настајање цинк-оксида, цинк-хидроксида, цинк-хлорида и цинк-оксихлорида на површини уз растварање цинка, док при анодној поларизацији долази до стварања танког оксидног порозног филма који нема пасивирајуће дејство, а растварање је брже него у другим електролитима због агресивности хлоридних јона а само растварање цинка постаје дифузионо контролисано због споре дифузије цинк хлоридних комплекса. Код

двокомпонентних легура најбоље је проучен механизам анодне поларизације и корозије месинга а у литератури се истиче значај фазног састава који примарно утиче на децинкацију месинга и брзину корозије у неутралној хлоридној средини.

За потребе истраживања ове докторске дисертације је коришћена доступна литаратура из ове области а овде ће бити наведени само најзначајнији, релевантни, радови:

- [1] Kear G., Barker B.D., Walsh F.C., Electrochemical corrosion of unalloyed copper, *Corrosion Science* 46 (2004) 109–135.
- [2] Alfantazi A.M., Ahmed T.M., Tromans D., Corrosion behavior of copper alloys in chloride media, *Materials and Design*, 30 (2009) 2425–2430.
- [3] Zaky A.M., Role of Cl^- in breakdown of Cu–Ag alloys passivity in aqueous carbonate solutions, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 2057–2062.
- [4] Pickering H. W., Characteristic Features of Alloy Polarization Curves, *Corrosion Science*, 23 (1983) 1107–1120.
- [5] Pchelnikov A. P., Sitnikov A. D., Marshakov I. K., Losev V. V., A Study of the Kinetics and Mechanism of Brass Dezincification by Radiotracer and Electro-chemical Methods, *Electrochimica Acta* 26 (1981) 279–291.
- [6] Kabasakaloğlu M., Kiyak T., Şendil O., Asan A., Electrochemical behavior of brass in 0.1 M NaCl, *Applied Surface Science* 193 (2002) 167–174.
- [7] Mamaş S., Kiyak T., Kabasakaloğlu M., Koç A., The effect of benzotriazole on brass corrosion, *Materials Chemistry and Physics* 93 (2005) 41–47.
- [8] Kosec T., Milošev I., Pihlar B., Benzotriazole as an inhibitor of brass corrosion in chloride solution, *Applied Surface Science* 253 (2007) 8863–8873.
- [9] North R.F., Pryor M.J., The influence of corrosion product structure on the corrosion rate of Cu–Ni alloys, *Corrosion Science* 10 (1970) 297–311.
- [10] Blundy R.G., Pryor M.J., The potential dependence of reaction product composition on copper–nickel alloys, *Corrosion Science* 12 (1972) 65–75.
- [11] Badawy W.A., Ismail K.M., Fathi A.M., Effect of Ni content on the corrosion behavior of Cu–Ni alloys in neutral chloride solutions, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 3603–3608.
- [12] Al-Kharafi F. M. and El-Tantawy Y. A., Passivation of copper: role of some anions in the mechanism of film formation and breakdown, *Corrosion Science* 22 (1982) 1–12.
- [13] Lee H.P. i Nobe K., Kinetics and Mechanisms of Cu Electrodeposition in Chloride Media, *Journal of the Electrochemical Society* 133 (1986) 2035–2043.
- [14] Kear G., Barker B.D., Stokes K., Walsh F.C., Electrochemical corrosion behaviour of 90-10 Cu–Ni alloy in chloride-based electrolytes, *Journal of Applied Electrochemistry* 34 (2004) 659–669.
- [15] Crousier J., Pardessus L., Crousier J.-P., Voltammetry Study of Copper in Chloride Solution, *Electrochimica Acta* 33 (1988) 1039–1042.
- [16] Walton M. E. and Brook P. A., The dissolution of Cu–Ni alloys in hydrochloric acid – I. Rotating disc electrode measurements, *Corrosion Science* 17 (1977) 317–328.
- [17] Moreau A., Frayret J. P., Del Rey F., Pointeau R., Etude des phenomenes electrochimiques et des transports de matiere d’un systeme metal electrolytique: cas d’un disque tournant en cuivre dans des solutions aqueuses d’acide chlorhydrique, *Electrochimica Acta* 27 (1982) 1281–1291.
- [18] Braun, M. and K. Nobe, Electrodeposition kinetics of copper in acidic chloride solutions, *Journal of the Electrochemical Society* 126 (1979) 1666–1671.
- [19] Paiva O. C., Brazing parameters determine the degradation and mechanical behaviour of alumina/titanium brazed joints, *Journal of Materials Science* 35 (2000) 1165–1175.
- [20] Paiva O. C. and Barbosa M. A., Production, bonding strength and electrochemical behaviour of commercially pure Ti/Al₂O₃ brazed joints, *Journal of Materials Science* 32 (1997) 653–659.
- [21] Ogura K., A Dissolution-Precipitation Model For Metal Passivation, *Electrochimica Acta* 25 (1980) 335–339.
- [22] Tromans D. and Sun R., Anodic Polarization Behavior of Copper in Aqueous Chloride/Benzotriazole Solutions, *Journal of Electrochemical Society*, 138 (1991) 3235–3244.

- [23] Burstein G.T. and Misra R.D.K., Electrochemistry of Scratched Silver Electrodes in Chloride Solutions, *Electrochimica Acta* 28 (1983) 363–369.
- [24] Birss V. I. and Smith C. K., The Anodic Behavior of Silver in Chloride Solutions–I. The Formation and Reduction of Thin Silver Chloride Films, *Electrochimica Acta* 32 (1987) 259–268.
- [25] Ha H. and Payer J., The effect of silver chloride formation on the kinetics of silver dissolution in chloride solution, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 2781–2791.
- [26] Baugh L. M., Corrosion and Polarization Characteristics of Zinc in Neutral-Acid Media – I. Pure Zinc in Solutions of Various Sodium Salts, *Electrochimica Acta* 24 (1979) 657–667.
- [27] Mouanga M., Berçot P., Rauch J.Y., Comparison of corrosion behaviour of Zn in NaCl and in NaOH solutions. Part I: Corrosion layer characterization, *Corrosion Science* 52 (2010) 3984–3992.
- [28] Mouanga M.b, Berçot P., Rauch J.Y., Comparison of corrosion behaviour of zinc in NaCl and in NaOH solutions. Part II: Electrochemical analyses, *Corrosion Science* 52 (2010) 3993–4000.
- [29] Bockris J. O'M., Conway B. E., Yeager E., White R. E., *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Vol. 4: Electrochemical Materials Science, Plenum Press, New York and London, 1981.
- [30] Metikoš-Huković M., Babić R., Škugor I., Grubač Z., Copper–nickel alloys modified with thin surface films: Corrosion behaviour in the presence of chloride ions, *Corrosion Science* 53 (2011) 347–352.
- [31] Flatt R.K. and Brook P.A., The Effects of Anion Concentration on Anodic Polarization of Copper, Zinc and Brass, *Corrosion Science*, 11 (1971) 185–196.
- [32] Sitnikov A. D., Pchel'nikov A. P., Losev V. V., Marshakov I. K., Electrochemical Studies of the Kinetics and Mechanism of Brass Dezincification, *Electrochimica Acta* 27 (1982) 467–475.
- [33] Marshakov I. K., Corrosion Resistance and Dezincing of Brasses, *Protection of Metals* 41 (2005) 205–210.
- [34] Ferreira J.P. Rodrigues J.A., Elias da Fonseca I.T., Copper corrosion in buffered and non-buffered synthetic seawater: comparative study, *Journal of Solid State Electrochemistry* 8 (2004) 260–271.
- [35] Bianchi G. i Longhi P., Copper in Sea-Water, Potential-pH diagrams, *Corrosion Science* 13 (1973) 853–864.
- [36] Bard A.J. and Faulkner L.R., „*Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*“, New York, Wiley, 2000.
- [37] Reynolds R.J., Thompson K.C., *Atomic absorption, fluorescence, and flame emission spectroscopy: a practical approach*, New York: Wiley, 1978.
- [38] Ma A.L., Jiang S.L., Zheng Y.G., Ke W., Corrosion product film formed on the 90/10 copper–nickel tube in natural seawater: Composition/structure and formation mechanism, *Corrosion Science* 91 (2015) 245–261.

3.3. Опис и адекватност примењених научних метода

Методе примењене за рециклажу секундарних сировина, добијање бакра, сребра и цинка високе чистоће, топлење, ливење и жарење као и површинску и електрохемијску карактеризацију легура система Ag-Cu-Zn у потпуности одговарају предмету и методологији истраживања.

У експерименталном раду коришћене су следеће методе:

3.3.1. За карактеризацију површине легура

1) SEM са EDS-ом и FE SEM

У изради дисертације коришћени су електронски микроскоп, SEM модел: JOEL JSM-6610LV, произвођач: JOEL Japan и FEG-SEM MIRA 3 са Schottky типом емитера, произвођача TESCAN Češka. Код оба уређаја коришћен је радни напон од 20 kV при снимању узорака. EDS детектор био је Oxford Instruments модел X-Max SDD.

2) XRD, рентгенска дифракциона анализа

Анализа методом рендгенске дифракције урађена је на X-ray дифрактометру модел: PW-1050, произвођач: Philips, Holandija. За рентгенску структурну фазну анализу коришћен је

софтвер EVA 9.0 Release 2003, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany. За методу рентгенске дифракције као извор X зрачења коришћена је Cu антикатаода.

3) Раман спектроскопија

Раманови спектри су снимљени у "backscattering geometriji", употребом μ -Раман система са Jobin Yvon T64000 троструким монохроматором, опремљеним са CCD (charge-coupled-device) детектором. Као извор за побуђивање коришћен је Ti-safir ($\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$) ласер на таласној дужини од 532 nm.

4) MALDI Масена спектрометрија

Анализирање анодног филма масеном спектроскопијом (MALDI-TOF) рађено је на уређају Voyager-DE PRO, AB Sciex, USA. Уређај је био опремљен азотним ласером који је коришћен у циљу десорпције и јонизације узорака.

3.3.2. За електрохемијску карактеризацију легура

Електрохемијска мерења су изведена на систему који се састоји од: електрохемијске ћелије са три електроде (радна, референтна и помоћна), - хардвера (PC, AD/DA конвертор PCI-20428 W произведен од стране Burr-Brown-a и аналогни интерфејс развијен на Техничком факултету у Бору) и софтвера за мерење и управљање (LabVIEW 8.5 платформа и специјално развијена апликација за електрохемијска мерења). Коришћене методе су биле:

1) Мерење потенцијала отвореног кола (ПОК)

Потенцијал отвореног кола је мерен у периоду од 20 или 30 минута.

2) Линеарна поларизација

Мерење густине струје у опсегу потенцијала ± 20 mV од ПОК-а при промени брзине потенцијала од 0,1 mV/s.

3) Потенциодинамичка поларизација

Мерене су вредности густине струје при промени брзине потенцијала од 1 mV/s у области потенцијала од 200 mV негативнијем од ПОК до +1,0 V vs. ZKE.

4) Циклична волтаметрија

Мерена је вредност густине струје при промени брзине потенцијала од 5 до 20 mV/s у опсегу потенцијала од -1,8 V до +0,8 V vs. ZKE прво у анодном а затим у катодном смеру.

5) Тафелова екстраполација за одређивање корозионог потенцијала и корозионе струје У области потенцијала ± 20 mV од ПОК-а, графички, при промени брзине потенцијала од 0,1667 mV/s или 1 mV/s.

6) Хроноамперометрија

Мерен је одзив система (прелазна густина струје) на константном потенцијалу (0,0 V; +0,25 V; +0,45 V vs. ZKE)

3.3.3. За физичко-хемијску карактеризацију раствора и хемијског састава легура

1) ICP-AAS, ICP-OAS

За одређивање хемијског састава електролита и легура коришћени су: ICP-AAS, Произвођач: Spectro, Модел: Ciris Visio, Граница детекције $< 0,1$ mg/dm³ и ICP-OAS, Произвођач: SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Модел: SPECTROBLUE, Границе детекције за одређивање садржаја сребра, бакра и цинка у електролиту: Ag (328 nm) 0.93 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, Cu (324 nm) 0.41 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ и Zn (213 nm) 0.05 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$.

2) Мерење pH вредности електролита

pH вредност електролита мерена је pH метром WTW модел pH3110.

3.4. Применљивост остварених резултата

Резултати до којих је дошао аутор су применљиви у пракси, за добијање лемних легура из секундарних сировина и њихову примену у хлоридним растворима. У раду је дата детаљна технолошка схема поступка добијања сребра и бакра из електронског отпада и металуршки поступак добијања лемних легура система Ag-Cu-Zn у малим шаржама. Истраживањима у оквиру ове дисертације добијени су корозиони параметри за легуре различитог садржаја

сребра који дефинишу њихову могућност примене и трајност у агресивној хлоридној средини. Резултати су применљиви за све примене у поморским условима, медицини (инфузиони раствори, дентална примена) или аутомобилској индустрији (услови приликом одлеђивања путева). Предложени модел механизма корозије се може применити и за друге вишеккомпонентне легуре сребра, бакра и цинка.

Истраживања дају упоредне резултате понашања испитиваних легура у раствору натријум хлорида, синтетичкој и природним морским водама из четири различита мора. Иако су параметри и механизам корозије слични, разлике које су у дисертацији наведене могу бити од велике важности у практичној примени, посебно за поморске инсталације. У односу на све наведене растворе, механизам и параметри су значајно промењени уколико се ради о боратним пуферованим хлоридним растворима, што се додатно може искористити у разним индустријама.

3.5. Оцена достигнутих способности кандидата за самостални научни рад

Урађена докторска дисертација, анализа добијених резултата, проистекли публиковани научни радови и учешће у реализацији научно-истраживачких пројеката указују на способност кандидата Стевана Димитријевића, дипл.инж. технологије, за самостални научни рад (од иницијалне идеје до завршетка дисертације), као и за активно учешће у тимском раду. Кандидат је током израде дисертације у потпуности овладао методологијом научно-истраживачког рада.

Квалитет рада, организованост, систематичност и натпросечна мотивисаност коју је показао током израде докторске дисертације су елементи који квалификују Стевана Димитријевића за будући, успешан, самостални и тимски, научно-истраживачки рад. Савременост и оригиналност приказаних резултата показују висок ниво спремности кандидата за компетентно бављење научно-истраживачким радом.

4. ОСТВАРЕНИ НАУЧНИ ДОПРИНОС

4.1. Приказ остварених научних доприноса

Комбинацијом пиро, хидро и електрометалуршких поступака добијени су бакар, сребро и цинк високе чистоће, који су коришћени за синтезу дво и трокомпонентних легура из система Ag-Cu-Zn. Након топљења, ливења и хомогенизационог жарења добијене су трокомпонентне легуре састава: Ag₆₀Cu₂₆Zn₁₄, Ag₄₃Cu₃₇Zn₂₀, Ag₂₅Cu_{52,5}Zn_{22,5} и Ag₄₀Cu₃₀Zn₃₀ као и двокомпонентне легуре састава Cu₇₂Zn₂₈ и Ag₉₁Zn₉, које су коришћене у даљим експериментима. Све добијене легуре су двофазне и састоје се из фазе богате на сребру (Ag) и богате на бакру (Cu).

На основу термодинамичке анализе, електрохемијских мерења (мерење потенцијала отвореног кола, потенциодинамичка метода, линеарна поларизација, циклична волтаметрија, хроноамперметрија) и површинске карактеризације (SEM/EDS анализом, рентгенском дифракционом методом, Раман спектроскопијом и MALDI масеном спектрометријом) изведени су следећи закључци:

- (1) Смањење концентрације раствореног кисеоника деаерацијом раствора смањује корозионе струје и помера корозиони потенцијал у негативном смеру код свих испитиваних легура. Катодни Тафелов нагиб има већу вредност у деаерисаним растворима. Анодни Тафелов нагиб је у аерисаним растворима мањи осим код легура Ag₆₀Cu₂₆Zn₁₄ и Ag₄₀Cu₃₀Zn₃₀.
- (2) Поларизационе криве за сваку од легура у деаерисаним и аерисаним непуферисаним 3,5% растворима NaCl имају сличан изглед и особине. Поларизационе криве легура Ag₄₃Cu₃₇Zn₂₀ и Ag₂₅Cu_{52,5}Zn_{22,5} показују идентичне карактеристике. Легура Ag₆₀Cu₂₆Zn₁₄ нема оба мање изражена пика већ само један, а Ag₄₀Cu₃₀Zn₃₀ легура има само карактеристичан први пик и минимум који следи уз широки струјни талас који обухвата и област мање изражених пикова. Густине струја првог пика повезаног са

настанком CuCl филма су сличне за све четири легуре а на потенцијалима позитивнијим од минимума након овог пика густине струје су значајно мање само код легуре Ag60Cu26Zn14. Све ово указује на исти механизам корозије приликом анодне поларизације, који се различито испољава због различитих односа (Ag) и (Cu) фазе у легурама и другачијег састава обе фазе код легуре Ag40Cu30Zn30 као и присуства треће фазе (β' -CuZn) која додатно утиче на разлике приликом поларизације ове легуре од остале три.

- (3) У 3,5% NaCl раствору на цикличим волтамограмима код легуре Ag43Cu37Zn20 појављују се три анодна пика на нижим брзинама промене потенцијала а два пика на високим брзинама скенирања. Код легура Ag60Cu26Zn14 и Ag25Cu52,5Zn22,5 се увек појављују само два анодна пика при скенирању у анодном смеру. Након појаве пикова а на потенцијалу од приближно +0,4 V на свим брзинама и код свих легура појављује се струјни плато при CV мерењима. При скенирању у катодном смеру појављује се инвертни анодни пик, код легура Ag43Cu37Zn20 и Ag25Cu52,5Zn22,5 при свим испитиваним брзинама а код легуре Ag60Cu26Zn14 само при мањим брзинама.
- (4) На мање порозан површински филм у деаерисаним растворима указују ниже густине струје на поларизационим кривама и анодним деловима цикличних волтамограма.
- (5) Фазе легура показују различито понашање при анодној поларизацији. Из бакром богате (Cu) фазе Cu и Zn се истовремено растварају на потенцијалима позитивнијим од -0,15 V. На потенцијалу од приближно 0 V долази до формирања CuCl филма у свим испитиваним растворима, осим боратног пуфера са 3,5% NaCl. На вишим потенцијалима од првог пика на поларизационим кривама и CV долази до формирања комплексог вишеслојног филма. XRD показује да се он састоји од CuCl и цинк хидроксхлорида и мале количине Cu₂O, који се вероватно ствара у порама филма хидролизом хлоридних комплекса бакра и једним делом оксидацијом са површине која није хомогено покривена CuCl филмом који се ствара и на вишим потенцијалима, на шта указују резултати SEM/EDS анализе.
- (6) Фаза богата сребром (Ag) у тројним легурама система Ag-Cu-Zn се понаша слично бинарној легури Ag-Zn и подложна је процесу излужења мање племените компоненте (dealloying) што недвосмислено потврђује XRD анализа а на шта указују и SEM снимци. XRD и SEM/EDS анализе указују на постојење слоја чистог сребра преко (Ag) фазе, који може да настане редепозицијом сребра или (вероватније) потпуним селективним растварањем цинка и бакра из ове фазе.
- (7) Примарно растварање фазе богате бакром (Cu и Zn) на потенцијалима до првог анодног пика је доказано SEM снимцима. На овакво понашање указује и облик поларизационих кривих и XRD анализа након потенциостатских мерења. Мали фактор децинкације добијен при поларизационим и потенциостатским мерењима уз доказану (на Ag-Zn легури) децинкацију (Ag) фазе, додатно подржава овакав закључак.
- (8) Порозност површинског филма на коју указују поларизационе и CV криве је потврђена SEM сликама. Она је узрокована dealloying-ом код (Ag) фазе и формирањем CuCl таложеном из раствора. На порозност додатно утиче и хемијски механизам формирања нерастворних цинк хидроксхлорида. Настали површински филмови имају слабо заштитно дејство.
- (9) Раман спектроскопија, као и MALDI спектрометрија анодног филма потврђују резултате XRD анализе. Ове методе додатно указују на постојање AgCl у анодном филму код легура Ag-Cu-Zn система, као и CuO/Cu(OH)₂.
- (10) Механизам корозије при анодној поларизацији легура система Ag-Cu-Zn у морској води је сличан механизму у 3,5% NaCl раствору.
- (11) Непуферисани раствор NaCl (3,5%, што ближи салинитету морске воде) може добро да симулира растворе природних морских вода, нарочито за одређивање основних корозионих параметара код легура система Ag-Cu-Zn, у околини потенцијала отвореног кола и при малим одступањима од њега. Морске воде већег салинитета од просечних

35% се у ове сврхе, вероватно, боље могу симулирати 4% раствором NaCl. У анодном смеру се добри резултати са раствором веће концентрације NaCl могу добити све до краја области ограничене минимумом након појаве првог пика поларизационе криве, што је област природних корозионих процеса.

- (12) Синтетичка морска вода боље симулира природне морске воде, нарочито при анодној поларизацији. Разлика при нижим анодним потенцијалима није велика (у односу на 3,5% раствор натријум хлорида) али је сличност значајнија на високим анодним потенцијалима где је понашање ближе природним морским водама сличног салинитета.
- (13) Корозиона струја одређења Тафеловом екстраполацијом расте у низу: 3,5% раствор NaCl, СМВ и природна морска вода; потенцијал отвореног кола опада у истом низу. Ово указује да су СМВ и природне морске воде мало корозивнији медијуми од сланог раствора. Ипак, ово важи само за кратке експозиције овим растворима. Због веће отпорности при анодној поларизацији, може се очекивати мања корозија у морским водама при дужем излагању. Овим су потврђени литературни наводи резултата истраживања корозије у морској води у дугим временским интервалима.
- (14) Поларизациона мерења у боратном пуферу рН вредности 8,1 који садржи 3,5% (мас.) NaCl показују потпуно другачије понашање тројних легура Ag-Cu-Zn од свих осталих раствора. На поларизационој кривој при брзини промене потенцијала од 1 mV/s добијају се три пика код свих легура осим Ag₆₀Cu₂₆Zn₁₄. Ово је условљено малом разликом између потенцијала отвореног кола ове легуре и првог пика који одговара настанку Cu₂O. Друга два пика повезана су са настанком Cu(OH)₂ и CuO. Оксидни филмови су вероватно мање порозни и више штите површину легура тако да су густине струје значајно (ред величине) ниже у односу на друге растворе, на потенцијалима позитивнијим од минимума након првог анодног пика. Интензитети пикова у пуферисаном NaCl раствору су неколико пута нижи него у осталим растворима што указује на њихову другачију природу него код свих осталих хлоридних раствора. Велики фактор децинкације израчунат на основу резултата хемијске анализе раствора, који је за ред величине већи него у осталим растворима, потврђује да се цинк раствара до двовалентног облика а да је површински филм састављен углавном од нерастворних једињења бабра, вероватно оксида и хидратисаних оксида (хидроксида).

4.2. Критичка анализа резултата истраживања

У експерименталном делу дисертације приказана је детаљна карактеризација легура за тврдо лемљење система Ag-Cu-Zn, у широком опсегу састава легура и великом броју радних раствора који припадају блиско неутралним хлоридним растворима. Приказани резултати дају конкретне корозионе параметре који се могу применити у практичној примени легура.. Испитивање ових легура је много детаљније него у истраживањима која се могу наћи у доступној литератури. За конкретан систем први пут су коришћене електрохемијске методе: линеарне поларизације, цикличне волтаметрије и хроноамперметрије.

Предложени механизам корозије се наслања на постојеће за бакар, цинк и месинг али је оригиналан и први пут предложен за испитиван систем тројних легура. Утврђен је утицај фазног састава на механизам корозије испитиваних тројних легура и дат је са много експерименталних доказа, а нарочито је допуњен анализом раствора и анодног филма. Анализа састава анодног филма је јединствена како због употребе масене спектрометрије, тако и због добијених резултата који за систем Ag-Cu-Zn нису дати у литератури.

Упоредна електрохемијска карактеризација у 3,5% раствору NaCl, синтетичкој, природним морским водама и пуферисаном 3,5% раствору NaCl је једина која постоји за овај систем легура, а за чисте метале је уобичајена само за дугогодишња истраживања (серија радова) тимова сталног састава. Добијени резултати у дисертацији представљају значајан допринос у широј области која обухвата електрохемијску карактеризацију не само испитиваних легура, него и основних метала, двојних легура система и вишекомпонентних легура које у свом саставу имају сребро, бакар и цинк.

4.3. Верификација научних доприноса

Научни допринос ове докторске дисертације је верификован кроз публикације проистекле као резултат истраживања у оквиру теме, о чему сведоче радови објављени у научним часописима, радови саопштени на конференцијама као и техничка решења:

M22 - рад у истакнутом међународном часопису

1. **Stevan P. Dimitrijević**, Mirjana Rajčić-Vujasinović, Željko Kamberović, Silvana B. Dimitrijević, Vesna Grekulović, Biserka Trumić, Aleksandra Ivanović, Corrosion Behavior of the Ag₄₃Cu₃₇Zn₂₀ Alloy in the Natural Seawaters, Materials Transactions, [ISSN: 1345-9678, IF=0,879], accepted

M23 - рад у међународном часопису

1. **S. P. Dimitrijević**, Z. Anđić, Ž. Kamberović, S. B. Dimitrijević, N. Vuković, Recycling of silver-plated brass for production of high purity copper and ultrafine silver powder for electric contacts, Bulgarian Chemical Communications, Volume 46, Number 4, 2014, pp. 814–824; IF=0,349; ISSN: 0324-1130;

M23 - рад у међународном часопису верификован посебном одлуком

1. S. P. Dimitrijević, Ž. J. Kamberović, M. S. Korać, Z. M. Anđić, S. B. Dimitrijević, N. S. Vuković, Influence of reducing agents and surfactants on size and shape of silver fine powder particles, Metallurgical and Materials Engineering, Vol. 20 (2), 2014, pp.73–87; ISSN: 2217-8961; Izdavač: Savez inženjera metalurgije Srbije, Beograd.

M33 - саопштење са међународног скупа штампано у целини

1. M. Rajčić-Vujasinović, **S.P. Dimitrijević**, V. Grekulović, Z. Stević, S.B. Dimitrijević, B.M. Jokić, Behavior of the Ag₄₃Cu₃₇Zn₂₀ alloy in aerated sodium chloride solution, XXIII Ecological truth, EcoIst'15, 17.-20. June 2015., Kopaonik, Serbia, ISBN: 978-86-6305-032-7, 2015, pp. 334-342

M34 - скупови међународног значаја – рад штампан у изводу

1. **S. P. Dimitrijević**, D. Manasijević, M. Rajčić-Vujasinović, S. B. Dimitrijević, R. Todorović Experimental investigation and thermodynamic calculation of ternary Ag–Cu–Zn brazing alloys, 7 th Symposium on Thermodynamics and Phase Diagrams, Technical faculty Bor, 08. 2015., 28

Испитивања обухваћена овом докторском дисертацијом представљају део истраживања у оквиру пројекта Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије:

Пројекат TR34033 – „Иновативна синергија нус-продуката, минимизације отпада и чистије производње у металургији“ (циклус: 2011.-2015.) руководиоца проф. др Жељка Камберовића – Технолошко металуршки факултет Београд.

5. ЗАКЉУЧАК И ПРЕДЛОГ

Докторска дисертација кандидата **Стевана Димитријевића, дипл. инж. технологије** под насловом **„ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКА И ПОВРШИНСКА КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ТРОКОМПОНЕНТНИХ ЛЕГУРА СИСТЕМА Ag-Cu-Zn У БЛИСКО НЕУТРАЛНИМ ХЛОРИДНИМ РАСТВОРИМА“** представља савремен, оригиналан и значајан научни допринос. Дисертација је у сагласности са образложењем у пријави теме и садржи све елементе које предвиђа Правилник о докторским студијама Универзитета у Београду – Технички факултет у Бору. У дисертацији кандидата Стевана Димитријевића приказан је велики део оригиналних резултата, који се могу употребити у пракси у циљу употребе легура система Ag-Cu-Zn у хлоридним растворима, као и предлог механизма корозије ових легура. На основу прегледане докторске дисертације, као и увида у верификован научни допринос кроз објављене радове у часописима (3 рада као првопотписани аутор у међународним часописима категорије M20), комисија за оцену и одбрану урађене докторске дисертације закључује да кандидат **Стеван Димитријевић, дипл. инж. технологије**, испуњава све законске и остале услове за одбрану докторске дисертације. Такође, комисија закључује да је урађена дисертација написана према стандардима у научно-истраживачком раду, као и да испуњава све услове предвиђене Законом о високом образовању, Стандардима за акредитацију, као и Статутом Техничког факултета у Бору Универзитета у Београду. Стога комисија предлаже Наставно-научном већу Техничког факултета у Бору да прихвати позитиван извештај о урађеној докторској дисертацији кандидата Стевана Димитријевића, дипл. инж. технологије, под називом: **„ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКА И ПОВРШИНСКА КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ТРОКОМПОНЕНТНИХ ЛЕГУРА СИСТЕМА Ag-Cu-Zn У БЛИСКО НЕУТРАЛНИМ ХЛОРИДНИМ РАСТВОРИМА“**, да исти извештај упути на коначно усвајање Већу научних области техничких наука Универзитета у Београду, те да након тога кандидата позове на јавну одбрану.

У Бору, 26.08.2015.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

.....
Др Мирјана Рајчић-Вујасиновић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технички факултет у Бору

.....
Др Жељко Камберовић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет у Београду

.....
Др Весна Грекуловић, доцент
Универзитет у Београду, Технички факултет у Бору

.....
Др Зоран Стевић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технички факултет у Бору
.....