

ТЕХНИЧКИ ФАКУЛТЕТ У БОРУ

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
Веће научних области техничких наука

(Број захтева)

(Датум)

ЗАХТЕВ

за давање сагласности на предлог теме докторске дисертације

Молимо да, сходно члану 45. став 5. тачка 3. Статута Универзитета у Београду (“Гласник Универзитета” број 131/06), дате сагласност на предлог теме докторске дисертације: **ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКА И ПОВРШИНСКА КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ТРОКОМПОНЕНТНИХ ЛЕГУРА СИСТЕМА Ag-Cu-Zn У БЛИСКО НЕУТРАЛНИМ ХЛОРИДНИМ РАСТВОРИМА**

НАУЧНА ОБЛАСТ: **Металуршко инжењерство**

ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ:

1. Име, име једног од родитеља и презиме кандидата:

Стеван (Петар) Димитријевић

2. Назив и седиште факултета на коме је стекао високо образовање:

Технолошко-металуршки факултет у Београду

3. Година дипломирања: **1995.**

4. Назив магистарске тезе кандидата:

5. Назив факултета на коме је магистарска теза одбрањена:

6. Година одбране магистарске тезе:

Обавештавамо вас да је НАСТАВНО-НАУЧНО ВЕЋЕ ФАКУЛТЕТА У БОРУ на седници одржаној **11.12.2014.** размотрило предложену тему и закључило да је тема подобна за израду докторске дисертације.

ДЕКАН ФАКУЛТЕТА

Проф. др Милан Антонијевић

Прилог:

1. Предлог теме докторске дисертације са образложењем.
2. Акт надлежног тела факултета о подобности теме за израду докторске дисертације.

Универзитет у Београду
Технички факултет у Бору
Број: VI/4-21-9
Бор, 12. 12. 2014. године

На основу чл. 47. Статута Техничког факултета у Бору, Наставно научно веће Факултета, на седници одржаној 11. 12. 2014. године, донело је

О Д Л У К У

I Прихвата се предлог о испуњености услова и о научној заснованости теме докторске дисертације кандидата **Стевана Димитријевића**, дипл. инж. технологије.

II Одобрава се именованом израда докторске дисертације под називом: **„Електрохемијска и површинска карактеризација трокомпонентних легура система Ag-Cu-Zn у блиско неутралним хлоридним растворима“**

III За ментора се именује др Мирјана Рајчић Вујасиновић, редовни професор Техничког факултета у Бору.

IV Одлуку доставити надлежном Већу научне области Универзитета у Београду, ради давања сагласности.

Доставити:

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

ПРЕДСЕДНИК
НАСТАВНО-НАУЧНОГ ВЕЋА

ДЕКАН

Проф. др Милан Антонијевић

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Подобност теме и кандидата Стевана Димитријевића за израду докторске дисертације

Одлуком Наставно научног већа Техничког факултета у Бору. бр. VI/4-20-13 од 30.10.2014. године, именовани смо за чланове Комисије за оцену подобности теме и кандидата **Стевана Димитријевића** за израду докторске дисертације и научне заснованости теме **„Електрохемијска и површинска карактеризација трокомпонентних легура система Ag-Cu-Zn у блиско неутралним хлоридним растворима“**

Предложена тема спада у научно поље Техничко-технолошких наука и припада научној области металуршко инжењерство за коју је Технички факултет у Бору акредитовао студијске програме на сва три нивоа студија. На основу материјала приложеног уз захтев кандидата, Комисија подноси следећи

РЕФЕРАТ

1. Подаци о кандидату

1.1. Биографски подаци

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 рудрство 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 нестандардних 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.

1.2. Стечено научноистраживачко искуство

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“.

Објављени радови кандидата

M23 – Рад у међународном часопису

1. **Stevan P. Dimitrijević**, Zoran Andić, Željko Kamberović, Silvana B. Dimitrijević, Nikola Vuković, Recycling Of Silver Plated Brass For Production of High Purity Cathode Copper and Ultrafine Silver Powder For Electric Contacts, Bulgarian Chemical Communications, accepted, 46(4), 2014 (ISSN: 0324–1130, IF(2013)=0.349; Category: Chemistry, Multidisciplinary 137/148)
2. Silvana Dimitrijević, Mladen Mirić, Vlastimir Trujić, Aleksandra Ivanović, **Stevan Dimitrijević**, Recovery of Precious Metals from E–scrap, Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering, 32(4), 2013, pp. 17–23 (ISSN: 1021–9986, IF(2013)=0.189; Category: Engineering, Chemical 126/133)
3. Silvana B. Dimitrijević, Mladen B. Mirić, Vlastimir K. Trujić, Biljana N. Madić, **Stevan Dimitrijević**, Recovery of Precious (Au, Ag, Pd, Pt) and Other Metals by E–Scrap Processing, Bulgarian Chemical Communications, 46(2), 2014, pp. 417–422 (ISSN: 0324–1130, IF(2013)=0.349; Category: Chemistry, Multidisciplinary 137/148)
4. A. Ivanović, S. B. Dimitrijević, **S. P. Dimitrijević**, B. Trumić, V. Marjanović, J. Petrović, N. Vuković, Electrodeposition of silver powder from nitrate electrolyte for usage in electronic, Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications, 6(3–4), 2012, pp. 465–473 (ISSN: 1842–6573, IF(2012)=0.402; Category: Materials Science, Multidisciplinary 211/241)

M33 – Rad saopšten na skupu međunarodnog značaja, štampan u celini

1. Silvana B. Dimitrijević, Vlastimir K. Trujić, Biserka T. Trumić, Mladen B. Mirić, Vesna T. Conić, Aleksandra T. Ivanović, **Stevan P. Dimitrijević**, Recovery of metals from electronic waste by pyrometallurgical processing – A review Part I, 44th International October Conference on Mining and Metallurgy, Proceedings, 01.–03.10.2012. Bor, Serbia, pp. 269–272
2. Silvana B. Dimitrijević, Vlastimir K. Trujić, Biserka T. Trumić, Radmila T. Marković, Nikola Vuković, Aleksandra T. Ivanović, **Stevan P. Dimitrijević**, Recovery of metals from electronic waste by hydrometallurgical processing – a review Part II, 44th International October Conference on Mining and Metallurgy, Proceedings, 01.–03.10.2012. Bor, Serbia, pp. 273–276
3. Silvana B. Dimitrijević, Vlastimir K. Trujić, Zdenka Stanojević–Simšić, Radmila Marković, Vesna Conić, Aleksandra T. Ivanović, **Stevan P. Dimitrijević**, Recovery of metals from electronic waste by biometallurgy – A review Part III, 44th International October Conference on Mining and Metallurgy, Proceedings, 01.–03.10.2012. Bor, Serbia, pp. 277–284
4. Silvana B. Dimitrijević, **Stevan P. Dimitrijević**, Aleksandra Ivanović, Mladen Mirić, Waste hierarchy concept in relation with European and worldwide used waste oils management practices, 44th International October Conference on Mining and Metallurgy, Proceedings, 01.–03.10.2012. Bor, Serbia, 693–698
5. **Stevan Dimitrijević**, Silvana Dimitrijević, Milovan Vuković, Electrocoagulation in Waste Water Treatment, XXI International Scientific and Professional Meeting Ecological Truth, 04.–07. June 2013, Bor Lake, Bor, Serbia, pp. 262–267
6. Silvana Dimitrijević, **Stevan Dimitrijević**, Milovan Vuković, Review of Modern Water Treatment by Electrochemical Oxidation, 17th International Research/Expert Conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology" TMT 2013, Istanbul, Turkey, 10.–11. September 2013, pp. 281–284
7. **Stevan Dimitrijević**, Mirjana M. Rajčić–Vujasinović, Zoran Stević, Željko Kamberović, Marija Korać, Silvana Dimitrijević, Metal extraction and separation processes in recycling of CIGS based thin film PV modules, ICREPS, Belgrade, 16.–18.09.2013., pp. 1–8

Rad u vodećem časopisu nacionalnog značaja – M51

1. Silvana Dimitrijević, **Stevan Dimitrijević**, Milovan Vuković, Review of Modern Water Treatment by Electrochemical Oxidation, Journal of Trends in the Development of Machinery and Associated Technology, 17(1), 2013, pp. 125–128, ISSN 2303–4009 (online)
2. **Stevan P. Dimitrijević**, Željko J. Kamberović, Marija S. Korać, Zoran M. Anđić, Silvana B. Dimitrijević, Nikola S. Vuković, Influence of reducing agents and surfactants on size and shape of silver fine powder particles, Metallurgical & Materials Engineering, 20(2), 2014, pp. 73–87, ISSN 2217–8961

Rad u časopisu nacionalnog značaja (M52)

1. **Stevan Dimitrijević**, Silvana Dimitrijević, Milovan Vuković, Electrochemical Methods For Arsenic Removal From Industrial Wastewater Discharges – Review Article, EMIT, 2(3), 2013, pp. 100–105, ISSN 2217–9011, www.emit.kcbor.net
2. **Stevan Dimitrijević**, Silvana Dimitrijević, Radmila Marković, Jasmina Stevanović, Slaviša Marković, Waste hierarchy concept in relation with European and worldwide used waste oils management practices, EMIT, 1(3), 2012., pp. 189–194, ISSN 2217–9011, www.emit.kcbor.net
3. S. Jovanović, V. Cvetkovski, **S. Dimitrijević**, Prečišćavaje cink oksidne prašine dobijene u procesu proizvodnje mesinga, Bakar, 25(1), 2000., str. 81–91, ISSN 0040–2176, UDC: 62(062.2) (497.1)

M64 – Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu

1. Aleksandra Ivanović, Silvana B. Dimitrijević, **Stevan Dimitrijević**, Biserka Trumić, Vesna Marjanović, Jelena Petrović, Nikola Vuković, Electrodeposition of silver powder from nitrate electrolite, XXII Congress of Chemists and Technologists of Macedonia, Book of Abstract, Sept. 05–09.2012, Ohrid, EL–18

1.3. Оцена подобности кандидата за рад на предложеној теми

На основу неведених података о завршеном високом образовању, области докторских студија, радовима објављеним у међународним и домаћим часописима и саопштеним на скуповима међународног и националног значаја, комисија констатује да кандидат Стеван Димитријевић, дипломирани инжењер технологије, испуњава све формалне и суштинске услове за рад на изради докторске дисертације, као и научно-стручну усмереност ка области којој припада предложена тема (*Металуршко инжењерство-ужа научна област Електрохемијско инжењерство*), што га чини подобним за рад на предложеној теми. Научни и стручни радови кандидата Стевана Димитријевића, дипломираног инжењера технологије, запосленог у Иновационом центру Технолошко-металуршког факултета у Београду, које је као аутор или коаутор публиковао како у часописима, тако и на конференцијама националног и међународног значаја потврђују способност кандидата: за самосталан рад, за тимски истраживачки рад, као и за усмереност према области електрохемијског инжењерства.

2. Предмет и циљ истраживања

2.1. Предмет истраживања

Предмет истраживања докторске дисертације кандидата Стевана Димитријевића, дипл. инж. технологије, биће електрохемијско понашање легура сребра за тврдо лемљење („сребрни лемови“). Ове легуре се широко користе у разним гранама индустрије као што су: авионска, аутомобилска, грађевинска (инсталација, инфраструктура), електронска, индустрија климатизације, беле технике и друге, нарочито у периоду од друге половине XX века уз стално повећање примене, ово највише због тога што легуре за тврдо лемљење на бази сребра омогућавају не само спајање (лемљење) већине црних и обојених метала, осим алуминијума и магнезијума, него обезбеђују и везе са одличним перформансама. Од трокомпонентних легура сребра највише се користе оне из система Ag-Cu-Zn. Легуре овог састава припадају стандардним легурама без кадмијума, што је раније било од значаја за прехранбену и сличне индустрије а у новије време и због опште рестрикције употребе кадмијума у лемним легурама у целом свету.

Истраживање ће обухватити четири легуре система Ag-Cu-Zn. Све легуре ће бити за комерцијалну примену, од којих једна припада легурама из европског стандарда за лемне легуре за тврдо лемљење EN 1044. Испитиваће се њихове електрохемијске особине (корозионо понашање, утицај анодне поларизације, механизам растварања, катодне реакције у систему, укључујући и редукцију претходно анодно или природно корозионо оксидисаних врста) у неколико хлоридних раствора. Хлоридни раствори предвиђени истраживањем су: неутрални непуферисани 3,5% раствор NaCl, pH вредност раствора у складу са ISO 9227 (6,5 до 7,2), синтетичка морска вода, природна морска вода и боратни пуфери ($0,25 \text{ mol/dm}^3$) pH=8,1 без присуства хлоридних јона и са 3,5% NaCl ($0,62 \text{ mol/dm}^3$ NaCl).

Предвиђена су испитивања на температури $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, у деаерисаним и растворима са раствореним кисеоником у електрохемијској ћелији са три електроде (радна, референтна и помоћна).

Планирају се легуре пре свега великог опсега концентрације сребра (25 до 60 mas. %) због опште тенденције да виша концентрација сребра у легури значи да је она отпорнија на децинкацију али и цинка (14 до 30 mas. %) чија већа концентрација дорпиноси значајнијој

децинкацији. Утицај концентрације бакра до сада није разматран тако да ће предмет истраживања бити и тај аспект при чему је планиран опсег концентрација ове компоненте легуре између 26 и 52,5 масених процената.

Дисертација ће обухватити истраживање утицаја раствореног кисеоника, на електрохемијско понашање легура система Ag-Cu-Zn, испитивањем у аерисаним и деаерисаним растворима (применом удувавања високо пречишћеног азота у раствор). Испитиваће се утицај pH вредности (унутар малих варијација од 6,5 до 8,5) и посебно пуферовања раствора или пуферских особина морске воде (природне и синтетичке); користиће се стандардни боратни пуфери. Биће испитиван и утицај фазног састава легура, који је за исту (хлоридну) средину детаљно изучаван код месинга са тачно дефинисаним механизмом, а знатно мање код других двокомпонентних и трокомпонентних легура система Ag-Cu-Zn, који је предмет истраживања ове дисертације.

2.2. Циљ истраживања

Основни циљ ове докторске дисертације је испитивање електрохемијских особина легура из система Ag-Cu-Zn у широј области, пре свега, садржаја сребра и нешто мање друга два метала и да се испита утицај раствора (мањих варијација у саставу и pH вредности), примењеног електродног потенцијала и фазног састава легура на њихове електрохемијске особине. Очекује се да ће резултати овог рада дати потврду досадашњих модела корозије бакра и његових двокомпонентних легура и да ће бити довољни за поставку механизма корозионих и шире електрохемијских (поларизационих) процеса легура система Ag-Cu-Zn које би могле бити и основа за друге легуре Ag и Cu које у саставу немају метале који праве компактне оксидне филмове, као што су: никал, олово, ниобиум, тантал и слични.

Такође, покушаће се да се објасни утицај фазног састава и садржаја сваког од појединачних компонентних метала легура на њихове електрохемијске особине, што ће дати смернице како за употребу ових легура у срединама које садрже хлориде (типично морска вода или бачасте воде) тако и за њихову рециклажу јер ће механизам дати и одговор којим поступцима (потенцијално електрохемијским) се оне могу рециклирати, у којим растворима и при којим условима.

Са аспекта практичне примене, рад треба да да релевантне информације о корозионим и другим електрохемијским особинама ових легура које се користе за лемљење бакра, месинга и других бакарних легура, као и аустенитних Cr-Ni челика у поморским инсталацијама. Посебан значај овог истраживања је у све већој потреби за применом еколошки прихватљивих лемних легура које не садрже кадмијум.

2.3. Осврт на релевантне библиографске изворе

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 ће бити 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 сребних 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 биће коришћена доступна литература 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(10), (1983), 1107–1120
- [5] Pchel'nikov 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(5), (1981), 279–291
- [6] Kabasakaloglu M., Kiyak T., Sendil O., Asan A., Electrochemical behavior of brass in 0.1 M NaCl, *Applied Surface Science*, 193, (2002), 167–174.
- [7] Mamas, S., Kiyak T., Kabasakaloglu M., Koc, 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(1), (1982), 1–12
- [13] Lee H.P. i Nobe K., Kinetics and Mechanisms of Cu Electrodeposition in Chloride Media, *Journal of the Electrochemical Society*, 1986, 133(10), 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(8), (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(9), (1982), 1281–1291

- [18] Braun, M. and K. Nobe, Electrodissolution kinetics of copper in acidic chloride solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, 126(10), (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(11), (1991), 3235–3244
- [23] Burstein G.T. and Misra R.D.K., Electrochemistry of Scratched Silver Electrodes in Chloride Solutions, *Electrochimica Acta*, 28 (3), (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(2), (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(5), (1979), 657–667.
- [27] Mouanga M.a, Berçot P., Rauch J.Y., Comparison of corrosion behaviour of zinc 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., Pchelnikov A. P., Losev V. V., Marshakov I. K., Electrochemical Studies of the Kinetics and Mechanism of Brass Dezincification, *Electrochimica Acta* 27(4), (1982), 467–475
- [33] Marshakov I. K., Corrosion Resistance and Dezincing of Brasses, *Protection of Metals*, 41(3), (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

3. Полазне хипотезе

Полазне хипотезе, којима је дефинисан предмет истраживања, произашле су из анализе литературе и предложених механизма корозије чистих метала (сребра, бакра и цинка) и њихових двокомпонентних легура.

Основна хипотеза ове дисертације је да за тумачење механизма корозије трокомпонентних легура могу послужити механизми корозије основних метала који су опште прихваћени, као и за месинг, уз евентуалне модификације на које ће указати резултати истраживања.

Остале хипотезе од којих се полази су:

- Механизми корозије појединачних компонената легуре као и одговарајућих двокомпонентних легура, дају добру основу озбиљног и систематског истраживања електрохемијског понашања трокомпонентних легура система Ag-Cu-Zn и, уз познавање фазног састава, за постављање основа механизма процеса при поларизацији, што ће бити главни предмет истраживања.
- На брзину корозије већи утицај ће имати мање племените компоненте легуре, пре свега однос бакра и цинка у трокомпонентној легури, где је сребро трећа, најплеменитија, компонента.
- Присуство раствореног кисеоника у електролиту утиче на брзину електрохемијских реакција и врсту продуката који се формирају на површини легуре.
- Механизми у синтетичкој морској води су исти као у природној, али ће експерименти показати да ли постоје и неке могуће разлике.

4. Научне методе истраживања

За припрему легура дефинисаног састава користиће се сребро, бакар и цинк, високе чистоће, добијени рециклажом секундарних сировина. За саму припрему узорка користиће се следеће металуршке методе: топљење, ливење и хомогенизационо жарење. За електрохемијску и површинску карактеризацију легура система Ag-Cu-Zn биће коришћене опште и специјалне методе научног истраживања. Од општих метода примењиваће се експериментални метод и статистички метод. Користиће се следеће експерименталне методе: скенирајућа електронска микроскопија са енергетско-дисперзивном спектрометријом (SEM-EDS), рендгенска дифракциона анализа (XRD) и електрохемијска испитивања: потенцијал отвореног кола, линеарна потенциодинамичка метода (снимање поларизационих кривих), циклична волтаметрија, на одговарајућој апаратури. Од посебних научних метода биће коришћене: аналитичка и синтетичка метода, посебне методе апстракције, генерализације и специјализације, компарација, индуктивна и дедуктивна метода закључивања.

5. Очекивани научни допринос

Очекивани научни допринос ове докторске дисертације се састоји у следећем:

- Електрохемијском карактеризацијом легура уз коришћење наведених експерименталних метода, биће одређени њихови корозиони потенцијали, корозионе струје, карактеристични пикови на цикличним волтамограмима и уз површинску карактеризацију легура пре и после електрохемијских мерења и хемијске анализе раствора, биће одређени производи поларизације или корозије како на површини тако и у раствору.
- Наведени резултати ће, уз литературне податке, омогућити постављање основа или предлога потпуних механизма електрохемијских и хемијских реакција на површинама легура у испитиваним растворима, као и објашњење које од њих се догађају на одређеним потенцијалима или другим задатим условима.
- Вероватно ће бити потврђени неки од литературних закључака или механизма електродних процеса на основним металима или двокомпонентним легурама или ће се

дати допринос код контроверзних и отворених питања. Очекује се даље разјашњење новијих термодинамичких сагледавања. У литератури не постоји потпуно слагање када се ради о механизмима растварања, нарочито код бакра, који је највише изучаван, али где још увек постоје различита гледања на почетне фазе оксидације бакра, као и начин настанка бакар оксида пре и после прекривања површине бакра његовим једновалентним хлоридом.

- На основу упоредне анализе електрохемијског понашања основних метала и фаза у трокомпонентним системима, покушаће се повезивање реакција код простијих система и трокомпонентне легуре што у литератури није до сада урађено за систем Ag-Cu-Zn. Поузданост закључивања је у многоне повећана јер су за анализу самих легура као и продуката електрохемијских реакција коришћене како стандардне тако и најсавременије доступне методе за анализу површина.
- Трокомпонентне легуре су разматране углавном схематски уз мерење параметара корозије, нарочито помоћу EIS методе и уз одређивање корозионог потенцијала и струје. Рад ће дати јак допринос у сагледавању процеса у оваквим веома сложеним системима, са могућношћу одигравања више десетина реакција, померања њиховог потенцијала услед утицаја других компонената и детаљну и исцрпну анализу помоћу E-pH дијаграма због променљивих услова и великог утицаја концентрације растворних (јонских) врста. Посебна тешкоћа су истовремене равнотеже које се успостаљају при сличним електродним потенцијалима.
- Истраживања ових система су веома оскудна и фокусирана су искључиво на практичне аспекте који симулирају понашање природне корозије у морској води или при утицају хлоридних аеросола и више су уже стручног него научног типа. Због свега наведеног, рад ће покушати да отвори ново поглавље истраживања које је до сада сагледавано углавном емпиријски или уз мерење основних параметара корозије (нарочито методом губитка масе). Сагледавањем динамичких услова уз упоредну литературну и експерименталну анализу, очекује се отварање поглавља механизма корозије и реакција при електродној поларизацији вишекомпонентних легура које садрже метале који не праве пасивне оксидне филмове у неутралним хлоридним растворима при активности Cl^- јона блиским оној као у морској води и одговарајући научни допринос овој области.
- Постоји и велики практични значај ових истраживања с обзиром на то да се ове легуре примењују у многим гранама индустрије и различитим срединама укључујући и морску воду, за приобалне инсталације као и оне на пловилима.
- Резултати који буду добијени у току израде ове докторске дисертације биће публиковани у форми научних радова у међународним часописима са SCI листе, у домаћим часописима и биће саопштени како на домаћим, тако и међународним скуповима.

6. План истраживања и структура рада

План истраживања, који одређује ток рада на дисертацији, састоји се из следећих фаза:

1) Проучавање релевантних литературних података

2) Експериментална истраживања:

- Припрема легура (ливење и жарење) и раствора.
- Почетна карактеризација легура:
 - Контрола хемијског састава; ICP–AAS, XRFA и EDS методе,
 - Површинска карактеризација легура; XRD, SEM и EDS метода,
 - Фазна анализа, металографија; SEM и XRD,
- Електрохемијска карактеризација:

- одређивање потенцијала отвореног кола за сваку легуру у сваком од предвиђених раствора, са и без деаерације раствора азотом.
- снимање цикличних волтамограма за сваку легуру и раствор уз различите брзине промене потенцијала и различитим опсезима у одређеним случајевима
- одређивање корозионог потенцијала и корозионе струје, методом Тафелове екстраполације за сваку легуру у сваком од раствора.
- снимање поларизационих крива за сваку легуру.
- Површинска карактеризација корозионих производа и карактеризација раствора после и у току електрохемијских мерења:
 - Одређивање једињења на површини електрода: XRD и EDS.
 - Анализа састава електролита (метали из легура), AAS-ICP
 - Мерење рН вредности електролита (паралелно са и после завршених електрохемијских мерења)

Анализа резултата и закључци:

- обрада и дискусија добијених резултата,
- предлог механизма одвијања електрохемијских процеса на легурама или основе за његово постављање,
- утицај поларизационог потенцијала, састава електролита, рН вредности и деаерације на електрохемијске процесе на легурама,
- Закључна разматрања

Структура рада

1. Уводни део

- Значај и сложеност предмета истраживања
- Теоријске основе процеса у систему
- Литературни преглед и анализа досадашњих истраживања
- Методе истраживања
- Хипотезе истраживања

2. Циљ рада

- Циљеви истраживања

3. Експериментални део

- Коришћени материјали и поступци
- Експериментална техника

4. Резултати и дискусија

- Резултати експерименталних истраживања
- Анализа добијених резултата

5. Закључак

- Преглед и анализа доприноса
- Предвиђени правци даљег истраживања

6. Литература

- Списак коришћене литературе

7. Закључак и предлог

На основу анализе пријаве предложене теме докторске дисертације, Комисија за оцену подобности теме и кандидата и научне заснованости теме, закључује да кандидат Стеван Димитријевић испуњава све законске и суштинске услове за израду предложене докторске дисертације. На основу садржине до сада публикованих и саопштених радова, кандидат је показао да је оспособљен за самосталан рад на овако дефинисаној теми. Такође, Комисија закључује да пријављена тема по предмету истраживања, циљевима, садржају и очекиваним научним доприносима, представља значајно подручје истраживања и као таква може бити предмет докторске дисертације. Предложена тема спада у научно поље Техничко-технолошких наука и ужу научну област Металуршко инжењерство за коју је Технички факултет у Бору акредитовао студијске програме на сва три нивоа студија.

Комисија предлаже Наставно-научном већу Техничког факултета у Бору да се кандидату Стевану Димитријевићу одобри израда докторске дисертације под називом **„Електрохемијска и површинска карактеризација трокомпонентних легура система Ag-Cu-Zn у блиско неутралним хлоридним растворима“**. Такође, Комисија предлаже да се за ментора именује др Мирјана Рајчић - Вујасиновић, редовни професор Универзитета у Београду, Технички факултет у Бору, која испуњава све Законом предвиђене услове.

У Бору, 05.11.2014.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

.....
др Мирјана Рајчић - Вујасиновић, редовни професор
Универзитета у Београду, Технички факултет у Бору

.....
др Жељко Камбировић, редовни професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет Београд

.....
др Весна Грекуловић, доцент
Универзитета у Београду, Технички факултет у Бору

Додатак уз образац 1.

ПОДАЦИ О МЕНТОРУ

За кандидата: **Стеван (Петар) Димитријевић**

Име и презиме ментора: **Проф. др Мирјана Рајчић Вујасиновић**

Звање: **редовни професор**

Установа у којој је запослен: **Технички факултет у Бору Универзитета у Београду**

Списак радова објављених у научним часописима са Science Citation Index (SCI)

листе који квалификују ментора за вођење докторске дисертације:

1. Z. Stanković, M. Rajčić-Vujasinović, M. Vuković, S. Krčobić, A.A. Wragg, Electrochemical synthesis of cupric oxide powder. Part I: Influence of pH, Journal of Applied Electrochemistry, 28, 12 (1998) 1405-1411
ISSN:0021-891X, IF(1998)=0.928; M23 (8/13)
2. Z. Stanković, M. Rajčić-Vujasinović, M. Vuković, S. Krčobić, A.A. Wragg, Electrochemical synthesis of cupric oxide powder. Part II: Process conditions, Journal of Applied Electrochemistry, 29, 1 (1999) 81-85
ISSN:0021-891X, IF(1999)= 0.912; M23 (9/14)
3. M.M. Rajčić-Vujasinović, Z.D. Stanković, Z.M. Stević, The Consideration of the Analogue Electrical Circuit of the Metal or Semiconductor/Electrolyte Interfaces Based on the Time Transient Analysis Elektrokhimiya (Russian Journal of Electrochemistry) 35, 3 (1999) 347-354;
ISSN:1023-1935, IF(1999)=0.067; M23 (12/14)
4. Z. Stanković, V. Cvetkovski, M. Rajčić-Vujasinović, The Effect of the Nickel Presence in Anodic Copper on Kinetics and Mechanism of Anodic Dissolution and Cathodic Deposition of Copper, Journal of The Electrochemical Society, 148, 6 (2001)C443-C446
ISSN: 0013-4651, IF(2001)=2.033; M21 (2/16)
5. Z. Stević, M. Rajčić-Vujasinović, Chalcocite as a potential material for supercapacitors, Journal of Power Sources, 160 (2006) 1511-1517
ISSN: 0021-891X, IF(1999)= 0.912; M23 (9/14)
6. Dragan Milivojević, Zoran Stević, and Mirjana Rajčić-Vujasinović, Hardware and Software of a Bipolar Current Source Controlled by PC, Sensors, 2008, 8, 1977-1983
ISSN: 1424-8220; IF(2008)=1.870; M21 (11/56)
7. Zoran Stević, Mirjana Rajčić-Vujasinović and Aleksandar Dekanski, Estimation of Parameters Obtained by Electrochemical Impedance Spectroscopy on Systems Containing High Capacities, Sensors, 9 (2009), 7365-7373

8. Mirjana Rajčić-Vujasinović, Svetlana Nestorović, Vesna Grekulović, Ivana Marković and Zoran Stević, Electrochemical Behavior of Sintered CuAg4at. pct Alloy, Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 41, Issue 5 (2010) 955-961
9. Mirjana Rajčić-Vujasinović, Svetlana Nestorović, Vesna Grekulović, Ivana Marković, Zoran Stević, Electrochemical Behavior of Cast CuAg4at.% Alloy, Corrosion, 66, October (2010) 105004 (5 pages) doi 10.5006/1.3500832 ISSN 0010-9312, IF(2010) = 0.954, 19/76
10. Vesna Grekulović, Mirjana Rajčić-Vujasinović, Electrochemical behaviour of AgCu alloy in alkaline medium in presence of chloride ions, Corrosion 68, 025003 (2012); doi:10.5006/1.3683225 ISSN 1452-3981; IF(2012)= 1.772; M22 (9/27)
11. Vesna Grekulović, Mirjana Rajčić-Vujasinović, Batrić Pešić, Zoran Stević, Influence of BTA on Electrochemical Behavior of AgCu50 Alloy, Int. J. Electrochem. Sci., 7 (2012) 5231 – 5245
12. Mirjana Rajčić-Vujasinović, Vesna Grekulović, Zoran Stević, Nikola Vuković, Potentiostatic oxidation of AgCu50 alloy in alkaline solution in the presence of chlorides, Corrosion Science 70 (2013) 221–228; IF(2013)= 2.908; M21 (4/75)
13. S. Dimitrijević, M. Rajčić-Vujasinović, V. Grekulović, S. Alagić, V. Trujić, Formulation and characterization of electrolyte for decorative gold plating based on mercaptotriazole, Electrochimica Acta 104 (2013) 330-336 ISSN 0013-4686, IF 3,832, 6/27 M21
14. Mirjana M. Rajčić-Vujasinović, Vesna J. Grekulović, Zoran M. Stević, Svetlana D. Nestorović, Ivana I. Marković, Slavko B. Simov, Comparison of the electrochemical behavior of cast and sintered CuAg 4 at. % alloy during thermomechanical treatment, J. Serb. Chem. Soc. (2013) doi: 10.2298/JSC121224049R [ISSN 0352-5139, IF=0,934, 95/152, M23]
15. Z. Stević, I. Radovanović, M. Rajčić-Vujasinović, S. Bugarinović, V. Grekulović, Synthesis and characterization of specific electrode materials for solar cells and supercapacitors, J. Renewable Sustainable Energy 5 (2013) 041816-1-12; doi: 10.1063/1.4817716, ISSN: 1941-7012; IF(2012) = 1,514; M23 (42/81)

Датум:

15.10.2014.

ДЕКАН ФАКУЛТЕТА

Проф. др Милан Антонијевић

