

ЗАХТЕВ

за давање сагласности на реферат о урађеној докторској дисертацији

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

НИКА (Јован) ЈОВИЋЕВИЋА, дипл. инж.
(име, име једног од родитеља и презиме)

КАНДИДАТ: **НИКО (Јован) ЈОВИЋЕВИЋ, дипл. инж.,**
пријавио је докторску дисертацију под називом:

„Формирање и карактеризација легура добијених електроталожењем алуминијума при потпотенцијалима на цирконијуму, паладијуму и ванадијуму из растопа еквимоларне смеше алуминијум(III)-хлорида и натријум-хлорида “

Из научне области: **МЕТАЛУРШКО ИНЖЕЊЕРСТВО**

Универзитет је дана 20.10.2014. године, својим актом **02 број: 61206-4610/2-14** дао сагласност на предлог теме докторске дисертације која је гласила:

„Формирање и карактеризација легура добијених електроталожењем алуминијума при потпотенцијалима на цирконијуму, паладијуму и ванадијуму из растопа еквимоларне смеше алуминијум(III)-хлорида и натријум-хлорида”

Комисија за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата:

НИКА (Јован) ЈОВИЋЕВИЋА, дипл. инж.
(име, име једног од родитеља и презиме)

образована је на седници одржаној **04.06.2015.** године Одлуком Факултета под бр. **35/225,** у саставу:

Име и презиме члана комисије	Звање	Научна област
1. Др Жељко Камберовић	Редовни професор	Металургија
2. Др Карло Раић	Редовни професор	Металургија
3. Др Ненад Радовић	Ванредни професор	Металургија
4. Др Мирослав Сокић	Виши научни сарадник	Металургија
5. Др Миодраг Максимовић	Редовни професор	Електрохемијско инжењерство

Наставно-научно веће Факултета прихватило је реферат Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације на седници одржаној дана **03.03.2016.** године.

ДЕКАН ФАКУЛТЕТА

Проф. др Ђорђе Јанаковић

На основу чл. 30. став 3. Закона о високом образовању, чл. 40. Статута ТМФ и чл. 39. Правилника о докторским студијама ТМФ, на седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета од 03.03.2016. године, донета је

О Д Л У К А

о прихватању Реферата о оцени докторске дисертације

Прихвата се Реферат Комисије у саставу: др Жељко Камберовић, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет, др Карло Раић, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет, др Ненад Радовић, ванредни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет, др Мирослав Сокић, виши научни сарадник Института за технологију нуклеарних у других минералних сировина у Београду, др Миодраг Максимовић, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет, о прегледу и оцени урађене докторске дисертације под називом: **„Формирање и карактеризација легура добијених електроталожењем алуминијума при потпотенцијалима на цирконијуму, паладијуму и ванадијуму из растопа еквимоларне смеше алуминијум(III)-хлорида и натријум-хлорида“** коју је поднео **НИКО Ј. ЈОВИЋЕВИЋ**, дипл. инж. и упућује се на сагласност Већу научних области техничких наука Универзитета у Београду.

Веће научних области техничких наука Универзитета у Београду дало је сагласност на предлог теме докторске дисертације Нике Јовићевића под називом **„Формирање и карактеризација легура добијених електроталожењем алуминијума при потпотенцијалима на цирконијуму, паладијуму и ванадијуму из растопа еквимоларне смеше алуминијум(III)-хлорида и натријум-хлорида“** Одлуком 02 број: 61206-4610/2-14 од 20.10.2014. године.

Верификација научних доприноса:

Категорија M21:

1. **Niko Jovićević**, Vesna S. Cvetković, Željko J. Kamberović, Jovan N. Jovićević, „Al-Cd Alloy Formation by Aluminium Underpotential Deposition from $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ Melts on Cadmium Substrate“, Metallurgical and Materials Transactions B, 1, 44, 2013, p. 106–114. (IF=1,323 (19/75)-2013) (ISSN 1073-5615)

Категорија M22:

1. **Niko Jovićević**, Vesna S. Cvetković, Željko J. Kamberović, Jovan N. Jovićević, „Al-Zn Alloy Formation by Aluminium Underpotential Deposition from $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ Melts on Zinc Substrate“, Int. J. Electrochem. Sci., 7, p. 10380–10393, 2012. (IF=1,956 (16/27)-2013) ISSN 1452-3981.

Категорија M23:

1. **Niko Jovičević**, Vesna S. Cvetković, Željko Kamberović, Tanja S. Barudžija, „Aluminium Underpotential Deposition from $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ melts and Alloy Formation with vanadium Substrate“, Int. J. Electrochem. Sci., *Accepted for publication 28. July 2015*. (IF= **1,500** (21/28)-2014) ISSN 1452-3981.

Докторска дисертација и Реферат о оцени докторске дисертације достављају се на увид јавности, а по истеку рока од 30 дана, на сагласност Већу научних области техничких наука Универзитета у Београду.

Одлуку доставити: Већу научних области техничких наука Универзитета, докторанду, ментору, Служби за наставно-студентске послове, Библиотеци и Архиви факултета.

Д Е К А Н

Проф. др Ђорђе Јанаћковић

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Реферат о урађеној докторској дисертацији кандидата Ника Јовићевића, дипл.инж. машинства

Одлуком Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета бр. 35/225 од 04.06.2015. године, именовани смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Ника Јовићевића, дипл.инж.машинства, под насловом

„Формирање и карактеризација легура добијених електроталожењем алуминијума при потпотенцијалима на цирконијуму, паладијуму и ванадијуму из растопа еквимоларне смеше алуминијум(III)-хлорида и натријум-хлорида“

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

Школске године 2008/09. – Кандидат Нико Јовићевић, дипл.инж. машинства, уписан је у први семестар докторских академских студија на Технолошко-металуршком факултету у Београду, смер Металуршко инжењерство, под менторством др Жељка Камберовића, редовног професора.

28.08.2014. – Кандидат Нико Јовићевић, дипл.инж. машинства, пријавио је тему докторске дисертације под насловом: „Формирање и карактеризација легура добијених електроталожењем алуминијума при потпотенцијалима на цирконијуму, паладијуму и ванадијуму из растопа еквимоларне смеше алуминијум(III)-хлорида и натријум-хлорида“

11.09.2014. – На својој седници Наставно-научно веће Технолошко-металуршког факултета донело је одлуку број.35/198 о именовању чланова Комисије за оцену подобности теме и кандидата за израду докторске дисертације.

11.09.2014. – На својој седници Наставно-научно веће Технолошко-металуршког факултета донело је одлуку број.35/233 којом је одобрило је продужење рока за одбрану докторске дисертације.

02.10.2014.. – На седници Наставно-научног већа Факултета донета је Одлука бр. 35/277 о прихватању Реферата Комисије за оцену подобности теме и кандидата за израду докторске дисертације и одобрена је израда докторске дисертације. За ментора је одређен др Жељко Камберовић, редовни професор Технолошко-металуршког факултета у Београду.

20.10.2014. – На седници Већа научних области техничких наука Универзитета у Београду одлуком бр. 61206-4610/2-14ЛД дата је сагласност на предлог теме докторске дисертације кандидата Ника Јовићевића под насловом: „Формирање и карактеризација легура добијених електроталожењем алуминијума при потпотенцијалима на цирконијуму, паладијуму и ванадијуму из растопа еквимоларне смеше алуминијум(III)-хлорида и натријум-хлорида“.

05.06.2015. – На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета у Београду донета је Одлука бр. 35/225 о именовању Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Ника Јовићевића, дипл.инж.машинства.

1.2. Научна област дисертације

Истраживања у овој дисертацији припадају научној области Металуршко инжењерство, за коју је Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду матична установа. Ментор др Жељко Камберовић, редовни професор Технолошко-металуршког факултета у Београду, је на основу објављених публикација и искуства компетентан да руководи израдом ове докторске дисертације.

1.3. Биографски подаци о кандидату

Нико Јовићевић рођен је 10.02.1977. године у Саутхемптону, Велика Британија.

Основне студије машинства уписао је шк.год. 1995/96 на Школи инжењерства Аллендејл Државног универзитета Гранд Вали у Мичигену, САД (School of Engineering Allendale, Grand Valley State University, Michigan, USA). После апсолвираних 11 семестара, дипломирао је 11.08.1999. године са просечном оценом 3,398 (од могућих 4,0). Године 1995-те и 1996-те био је на ректорској листи најбољих студената универзитета.

Од септембра 1999. до децембра 2003. радио у Magna International, Farmington Hills, Michigan на реализацији развоја, пројектовања и производње комплета аутомобилских седишта за „Ford“.

Од јануара 2004 до јануара 2009. у “Nissan Technical Center North America”, Michigan, као старији пројектант (Senior Project Engineer) и руководилац тима (Project Team Leader) радио на развоју и пројектовању неколико сетова путничких кабина за возила и њиховој реализацији у производњи. За изузетне резултате у том периоду од стране. “Nissan”-а награђиван је посебном наградом 2004., 2006., 2007. и 2008. године и пријавио и регистровао пет US Patent-а од којих се два примењују у производњи.

Од јануара 2009. до априла 2010. године радио као Старији супервизор (Senior supervisor) у “Nissan Technical Center Mexico”, Mexico City, где је надгледао и усмеравао програм развоја и увођења у производњу возила Nissan Altima и Maxima, организовао и спровео тренинг новог пројектног и развојног тима (5 инжењера – пројектаната у трајању од 14 месеци).

Од априла 2010. до априла 2014. радио као Руководилац тима (Team Leader) задужен за развој, пројектовање и реализацију путничких кабина (унутрашњост, седишта и сигурност путника) нових модела “Nissan”-а (Titan, Versa, NV3500, Sentra, nova Altima и сл.).

Од априла 2014. ради као Менаџер одсека за дизајн седишта возила „Nissan“ у “Faurecia”, Auburn Hills, Michigan, САД.

Докторске студије на катедри за Металуршко инжењерство Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду, уписао шк.год. 2008/9, у року положио све испите

предвиђене планом и програмом на докторским студијама са просечном оценом 9,6. Одбранио је Завршни испит под називом „Бинарне легуре алуминијума са паладијумом, ванадијумом и цирконијумом добијене електроталожењем из растопа хлороалуминатних соли“ 2010. године, са оценом 10,00.

Као резултат експерименталног рада на формирању легура електроталожењем алуминијума и магнезијума на другим металима из хлороалуминатних, односно нитратних магнезијумових растопа, у међувремену је као први аутор или коаутор објавио пет радова (два саопштења и три рада) у међународној литератури. Од тога, 1 је публикован у врхунском научном часопису међународног значаја (M21), 1 у истакнутом научном часопису међународног значаја (M22), 1 у научним часописима међународног значаја (M23) и 2 саопштења са међународног скупа штампана у изводу (M34).

Говори и пише енглески, а служи се италијанским, француским и шпанским.

2. ОПИС ДИСЕРТАЦИЈЕ

2.1. Садржај дисертације

Докторска дисертација Ника Јовићевића, дипл. инж. машинства под насловом „Формирање и карактеризација легура добијених електроталожењем алуминијума при потпотенцијалима на цирконијуму, паладијуму и ванадијуму из растопа еквимоларне смеше алуминијум(III)-хлорида и натријум-хлорида“ представљена је на укупно 133 стране и садржи 7 поглавља, 152 слике (графичких приказа), 12 табела и 264 литературна навода. Докторска дисертација се састоји од следећих поглавља: Увод, Теоријски део, Експериментални део, Резултати, Дискусија, Закључак и Литература. Дисертација садржи и изводе на српском и енглеском језику, изјаву захвалности и 3 обавезна прилога, тј. изјаве.

2.2. Кратак приказ појединачних поглавља

У Уводу дисертације дат је осврт на значај алуминијума, његових легура и производа у савременој техници и технологији. Указано је на постојање преко 300 легура алуминијума различитог састава које налазе специфичну примену захваљујући својим специфичним карактеристикама, као и на интензиван развој и разраду постијећих и нових легура. Скренута је пажња на посебно интензиван развој легура алуминијума са племенитим, прелазним металима и лантанидима (у последњих двадесет година) у сврху задовољења веома посебних захтева и специфичних намена. Истакнуто је да то, пре свега, значи тражење успешног, па и економичног, начина да се тако посебне легуре формирају. На крају, изнесен је и циљ истраживања у овој тези, изражен као разматрање методе добијања бинарних легура електроталожењем алуминијума при потпотенцијалима и натпотенцијалима на паладијуму, ванадијуму и цирконијуму из растопа хлороалуминатних соли као алтернативе постојећим термичким и другим компликованим методама добијања специфичних алуминијумских легура.

У Теоријском делу дате су информације о особинама алуминијума и његовој производњи. Изнесени су подаци о легурама алуминијума. Направљени су посебни прегледи о легурама Al-Pd, Al-V и Al-Zr (на основу података из постојеће литературе) њиховој примени, могућој примени и специфичностима процеса њихове производње. Указано је на недовршености њихових бинарних фазних дијаграма, као и на неке покушаје да се формирају потенцијално веома корисне легуре, али и тешкоће да се њихов састав и реализује.

Приказана је литературна подела легура на: чврсте растворе, интермедијарна једињења и смеше фаза, а затим описано шта су и како настају бинарни субституцијски и интерстицијски чврсти раствори. Изнесена и објашњена су Hume-Rothery-јева правила о

растворљивости бинарних чврстих раствора: правило 15%, правило „негативне валенције“, правило „ефекта релативне валенције“ и правило електронске концентрације. Дат је и литературни опис интермедијарних једињења, као једињења која се стварају када се масени удео раствора у бинарној легури подиже изнад границе растварања у растварачу, и подела интермедијарних фаза на: интерметална једињења, „електронска једињења“ и фазе релативне величине атома. Такође су дати и карактеристични примери за поједине интермедијарне фазе.

Представљени су и литературни приступи о односу слободне енергије и стабилног стања фазе у легури, односно, фазним трансформацијама у легури. Наравно, још једном је наглашено да до фазних трансформација долази тежњом система да смањи ниво слободне енергије, одакле следи да је за сваку фазну трансформацију потребно да промена слободне енергије система буде негативна. Приказана је и веза између слободне енергије система и хемијског потенцијала компоненте па тиме и могућност формирања дијаграма слободне енергије у функцији састава бинарног система. Приказана је и веза између слободне енергије елемента система и његовог Нернстовог равнотежног потенцијала. Такође су представљени теоријски услови са равнотежни састав фазе, а указано је на компликованост фазних дијаграма интермедијарних фаза због веома уског распона састава учесника.

Посебан део теоријског прегледа посвећен је опису, дефиницији и објашњењу феномена дифузије у чврстом стању. Описани су и објашњени примери интерстицијске и субституцијске дифузије. Наведено је да атом кристалне решетке може прећи на другу локацију у истој решетки само ако: има довољно енергије да савлада постојећу активациону баријеру и ако је нова локација ваканција. Дакле, укупна активациона енергија дифузије атома треба да буде једнака збиру активационе баријере скока у слободно место и енергије неопходне да се формира ваканција. Ситуација је комплекснија у једињењима са више састојака, па се у бинарним легурама свакој компоненти приписује сопствени дифузиони коефицијент, а укупни се добија збиром њихових умножака са својим моларним уделом (концентрацијом) у раствору. Интерстицијско кретање захтева мању енергију (рецимо изражену температуром) за скок, па је оно брже од супституцијског.

Један део теоријског прегледа посвећен је и електроталожењу метала. Изнесени су литературни приступи процесима формирања адатома (адјона) на површини радне електроде након редукције дифузијом донесенога јона, као и процесима формирања дводимезионе и тродимензионе фазе на радној површини – електрокрystalизацији. Посебна пажња посвећена је електроталожењу метала при потпотенцијалима (електроталожење метала при потенцијалима позитивнијим од њиховог равнотежног потенцијала у датој средини или *underpotential deposition* – UPD). Дат је преглед хипотеза о настајању тог феномена укључујући и општеприхваћен приступ Колба и сарадника који су као UPD појаве приписали разлици у излазним радовима електрона подлоге и таложеног метала. Када је разлика у електронегативности метала подлоге и таложеног метала позитивна требало би да може да дође до UPD. У међувремену се показало да се морају узети у обзир и други утицаји, а пре свих структурни фактори. Литература указује на то да метални монослојеви добијени као последица UPD могу остати самостални и предходити тродимензионом таложењу при натпотенцијалима или интердифузијом реаговати са подлогом и формирати легуре при потпотенцијалу. Није тешко разликовати формирање легура од формирања монослоја у подручју потпотенцијала, ако се води рачуна о следећем: процес формирања монослоја је брз процес, а формирање легуре, због високе кинетичке баријере је доста спорији процес. Када се метал таложи при потпотенцијалима, његова количина је обично ограничена на монослој (око $200\mu\text{C}/\text{cm}^2$ у случају једновалентног атома). Таквих ограничења нема за легуру и количина исталоженог метала би требало да расте споро са временом, уз перманентно одржавање једног монослоја на површини подлоге.

Део теоријског прегледа посвећен је основама електрохемије у растопима. Показано је зашто се метали са веома негативним равнотежним потенцијалима добијају из растоп њихових соли, а не из раствора у присуству воде. Наглашена је разлика између раствора и

растопа: у растопу соли не може доћи до хидратације, уместо тога долази до солватације која је слична асоцијацији јона или формирању комплексног јона. Јони растварача који поседују набој супротан набоју јона раствора формирају уско везани примарни омотач. Међутим, такав комплекс нема редуктовани набој (нема спољне љуске). За разлику од водених раствора, где постоји заједнички H^+ па и заједничка референтна електрода, у растопима то није случај. Висока температура растопљених соли подразумева значајан пораст у брзини дифузије и брзини реакција, па је и кинетика укупних процеса бржа. Као пример електроталожења у растопу описан је систем електроталожења-растварања алуминијума при потпотенцијалима из растопа еквимоларне смеше алуминујум-хлорида и натријум-хлорида и његових пропратних реакција.

Надаље, приказане су теоријске основе као и примена електрохемијских техника које су коришћене: потенциодинамичке поларизације, потенциостатског пулса, линеарне промене потенцијала и методе отвореног кола. Такође су приказане и методе за карактеризацију узорака које су употребљаване: скенирајућа електронска микроскопија (SEM), енергетско дисперзивна спектроскопија (EDS/EDX), дифракција X-зрака (XRD), микроскопија атомских сила (AFM).

У поглављу Експериментални део описана је опрема за електрохемијске експерименте: употребљаване електрохемијске ћелије за рад у растопима на повишеним температурама и под атмосфером аргона; употребљаване радне електроде (паладијум, ванадијум и цирконијум), контра електроде (алуминијум) и референтне електроде (алуминијум) и њихова припрема; припрема растопа еквимоларне смеше алуминијум-хлорида и натријум-хлорида (уклањање влаге из натријум-хлорида и трагова евентуалних нечистоћа из растопа пределектролизом). Представљени су циљеви и експериментални поступци, редослед и технике којима су експерименти извођени ради добијања жељених параметара посматраних процеса и података/резултата. Такође су описани опрема и поступци карактеризације морфологије, састава и кристалне структуре експериментално добијених узорака.

Поглавље у коме су представљени резултати подељено је на три дела од којих сваки приказује резултате експеримената и карактеризација за по један од три испитивана система: алуминијум електроталожен на паладијуму, алуминијум електроталожен на ванадијуму и алуминијум електроталожен на цирконијуму. У сваком појединачном систему као радна електрода-катада служио је, паладијум односно ванадијум или цирконијум; као анода алуминијум; као референтна електрода алуминијум, а као електролит растоп еквимоларне смеше алуминијум-хлорида и натријум-хлорида. Сви експерименти вођени су на температурама од 200° , 250° и $300^{\circ}C$. Испитивање сваког појединачног система започињало је снимањем поларизационих кривих у подручју потпотенцијала алуминијума. Настављало се применом цикличне волтаметрије, па потенциостатског таложења различитог трајања при потенцијалима мало аноднијим од реверзибилног потенцијала алуминијума и растварањем исталоженог линеарном променом потенцијала. Затим, применило се потенциостатско таложење различитог трајања и завршило се растварањем исталоженог при „отвореном колу“. Изглед узорака добијених потенциостатским електроталожењем алуминијума је регистрован скенирајућим електронским микроскопом (SEM), а затим је анализиран енергетском дисперзивном спектроскопијом (EDS/EDX) на присусво алуминијума на и у подлози-катади. Узорак је потом излаган микроскопији атомских сила (AFM), како би се одредила микроморфологија површине. На крају, узорак је анализиран и дифракцијом X-зрака (XRD) да би се дефинитивно потврдило или одбацило присуство алуминијума на и у металима радне електроде (паладијуму, ванадијуму, цирконијуму) и присуство, састав и кристалне карактеристике евентуално присутних легура. У поглављу са резултатима детаљно су приказани подаци за сваку од три радне температуре и за сваки од три система.

Код сва три система поларизационе криве формиране променом потенцијала од позитивних вредности до вредности око равнотежног потенцијала алуминијума нису показивале неке изразите преломне тачке, али су криве настале повратом потенцијала на

почетну позитивну вредност редовно садржавале реверзибилне потенцијале фаза у подручју потпотенцијала алуминијума (2 на паладијуму, 4 на ванадијуму и 4 на цирконијуму). Волтамограми добијени при испитивању сваког система су показивали слабије дефинисане катодне струјне таласе и одговарајуће много боље дефинисане анодне струјне таласе (2 на паладијуму, два на ванадијуму и 1 на цирконијуму). Са повећањем температуре, максимуми струјних таласа и количина наелектрисања ограничена одговарајућим анодним струјним таласом су расли за исто време електроталожења, али су исте величине расле и са повећањем времена таложења и то изнад вредности потребних за таложење једног густо пакованог монослоја алуминијума. Резултати добијени методом „отвореног кола“ показали су превоје на кривој потенцијал у функцији времена растварања у сва три система (2 на паладијуму, 3 на ванадијуму и 1 на цирконијуму). Овакви резултати електрохемијских метода указују на електроталожење алуминијума при потпотенцијалима на паладијуму, ванадијуму и цирконијуму уз формирање легура са њима. Резултати скенирајуће микроскопије указивали су на промену морфологије површина радних електрода. Тек су (EDS/EDX) анализе непобитно установиле присуство алуминијума на и у површини употребљених металних подлога. (XRD) је дефинитивно потврдио присусво електроталоженог алуминијума при потпотенцијалима у све три подлоге у облику одговарајућих легура.

У петом поглављу добијени резултати дискутовани су у оквиру пет потпоглавља. У првome је разматрана оправданост употребе метала чистог алуминијума као референтне електроде у испитиваним системима. Анализа снимљених вредности реверзибилних потенцијала паладијума, ванадијума и цирконијума у односу на алуминијум и њихова зависност од температуре је показала да су измерени (dE^0/dT) коефицијенти врло упоредиви са литературом и да се њихови трендови поклапају са термодинамичким предвиђањима. Ово доказује да су употребљени системи веома чисти хемијски и да је алуминијум одговарајућа референтна електрода у посматраним системима. У другом потпоглављу продискутовани су упоредни резултати из сва три система, добијени цикличном волтаметријом, поларизационим мерењима и „отвореним колом“. Фину структуру и потпуну профилисаност катодних и одговарајућих анодних таласа на поликристалним подлогама је немогуће остварити. Међутим, катодни струјни таласи су увек препознатљиви, а анодни струјни таласи су довољно добро дефинисани за мерење потенцијала њихових врхова, као и да се интегришу површине које они ограничавају. Удаљеност катодних и анодних таласа увек је већа од 60 mV што указује на то да се ради о слици формирања и растварања чврсте фазе. Превојне тачке, тј., равнотежни потенцијали, на дијаграмима добијеним снимањима при отвореном колу дефинишу потенцијале који су по вредностима веома слични потенцијалима анодних таласа цикличних волтамограма. Када се томе дода податак да се продуженим таложењем алуминијума при потпотенцијалима увећава наелектрисање ограничено анодним струјним одговорима далеко изнад вредности за густо паковани монослој алуминијума, мора се закључити да постоје јаке индикације да се током електроталожења алуминијума на изабраним подлогама реализује UPD и формирање легура са подлогама. Овакве претпоставке снажно подржавају EDS/EDX и XRD анализе у садејству са AFM и SEM методама. Прве показују присуство алуминијума у значајном атомском проценту на и у површини све три подлоге, које расте са повећањем температуре и времена електроталожења. Друге идентификују кристалну структуру и хемијски састав добијених легура. У трећем потпоглављу уводно се констатује да хипотеза Колба и сар. предвиђа највероватније UPD алуминијума на паладијуму, вероватно на ванадијуму и вероватно не на цирконијуму. Међутим, UPD алуминијума запажено је на све три подлоге. Наиме, иако су гранични катодни потенцијали у методама линеарне промене потенцијала дуже време задржавани на вредностима позитивнијим од равнотежног потенцијала алуминијума, у катодним струјама није било значајног повећања одговарајуће струје редукције након првобитног и ограниченог на количину наелектрисања од око једног монослоја алуминијума. Ово указује, са веома великом вероватноћом, да се електроталожење алуминијума при потпотенцијалима на изабраним подлогама након формирања бар једног целог монослоја

алуминијума наставља приближно истом брзином, оном којом алуминијум из монослоја улази у интерметалне реакције у чврстом стању са металном подлогом. Ова динамичка квази-равнотежа одржава се све док се наставља интерметална реакција, највероватније дифузијом алуминијума у подлогу (бар у првом кораку). Анодни струјни таласи и превоји на дијаграмима добијеним методом „отвореног кола“ би тада одражавали почетак растварања различитих интерметалних једињења, формираних током предходног електроталожења алуминијума, који, наравно, поседују различите потенцијале растварања. У четвртом потпоглављу детаљно су продискутовани резултати за сваки систем посебно и на основу поређења са постојећом литературом изведени докази о постојању UPD и њиме изазвано формирање легура. На паладијуму су препознате три површинске легуре (AlPd , Al_3Pd_2 и Al_3Pd_4) као површишка интерметална једињења, која се формирају дифузијом исталоженог алуминијума у паладијум, након чега паладијумови атоми излазе на површину и са ту присутним и приспелим атомима алуминијума формирају површинску легуру. На ванадијуму су установљена три интерметална једињења Al_{23}V_4 ; Al_8V_5 ; AlV_3 . До формирања ових легура, укључујући и веома интересантне AlV_3 комбинације, највероватније долази дифузијом алуминијума у ванадијум у чврстом стању. У литератури се наводи као успешна и обимна растворљивост алуминијума у ванадијуму и тенденција формирања формација суперрешетки на повишеним температурама. Најинтересантније је постојање UPD алуминијума на цирконијуму и формирање AlZr , AlZr_2 , Al_2Zr , Al_3Zr_5 , Al_3Zr_2 и Al_3Zr легура. До ових интерметалних једињења највероватније долази интердифузијом цирконијумових и алуминијумових танких (нано) слојева. При томе цирконијум брже дифундује и реагује са алуминијумом него што алуминијум дифундује и реагује са цирконијумом. У последњем петом потпоглављу је у облику технолошке схеме предложена индустријализација применом испитиваних процеса.

У поглављу Закључак сумирани су најзначајнији закључци проистекли из рада на овој дисертацији.

У седмом поглављу приказана је Литература, која садржи све референце цитиране у дисертацији.

3. ОЦЕНА ДИСЕРТАЦИЈЕ

3.1. Савременост и оригиналност

Феномен електроталожења при потпотенцијалима (ЕПП) или *underpotential deposition* (UPD) грубо је дефинисан почетком седамдесетих година прошлог века тако да је већина радова веома нова и савремена. До данас нема свеобухватне и опште прихваћене теорије о овом феномену, али се прогресивно увећава фонд објављених експерименталних резултата.

Феномен је запажен и истраживања су започета у воденим растворима, да би се проширила на неводене растворе. Пре тридесетак година почело се са испитивањем овог феномена и у растопима, углавном у хлоридним, флуоридним и хлороалуминатним растопима. На крају, пре двадесетак година започета су истраживања и у јонским растопима. Експерименти у растопима и јонским растопима показали су се значајним јер је било могуће остварити електроталожење метала (алкалних, земноалкалних и прелазних) који се иначе у растворима (чак и у присуству трагова воде) нису могли исталожити јер њихово електроталожење почиње на потенцијалима катоднијим од потенцијала издвајања водоника.

Релативно брзо је установљено да се неки метали могу електроталожити при потпотенцијалима на подлогама других метала и да уз то формирају легуре. У случају UPD у растопима где је температура ионако повишена показало се да је формирање легура релативно чест феномен. У последњих десетак година изузетно брзо расте глад новонасталих технологија (васионска, нуклеарна, биомедицинска, информатичка, војна и сл.) за легурама које поседују посебне особине: суперпроводност на температурама блиским собним, изузетно високу температурну толеранцију, постојаност на средину људског организма,

велику абсорпциону моћ према неким атомима (нпр. водоник) и сл. Према бинарним фазним дијаграмима ради се о интерметалним једињењима веома уског дијапазона састава. Покушаји да се формирају дате легуре укључују веома захтевне технологије од веома високих температура топљења, преко разних техника напаравања, спатеринга, упуцавања, специфичних технологија мешања веома танких слојева и сл. Пошто је формирање легура при UPD у ствари контрола процеса на нано нивоу, јер се ради о међудејству формираног реактивног монослоја једног метала са повшинским слојем другог метала, требало би да буде могуће уз температурну контролу одабраног система дејством интердифузије остварити формирање иначе неуобичајених легура.

Дакле, предметна дисертација обрађује теме коју су теоријски, експериментално и по резултатима у потпуности савремене.

Поред поменутог, оригиналност дисертације састоји се и у томе што у литератури нема података о електроталожењу алуминијума при потпотенцијалима на паладијуму, ванадијуму и цирконијуму из еквимоларне смеше алуминијумхлорида и натријумхлорида на температурама између 200° и 300°C и формирању легура са тим подлогама.

3.2. Осврт на референтну и коришћену литературу

У докторској дисертацији цитирано је укупно 264 референци. Сви цитирани радови су радови међународног значаја са тематикама релевантним за израду докторске дисертације. Највећи број цитираних референци представљају научни радови посвећени феномену електроталожење при потпотенцијалима, један део на електрохемијско таложење метала уопште и електроталожења из растопа, један део на поступке формирања легура паладијума, ванадијума и цирконијума са алуминијумом, а један број радова односи се на литературу која обрађује фазне трансформације и бинарне фазне дијаграме комбинација изабраних метала. На основу литературе коју је кандидат користио уочава се познавање предмета и области истраживања.

3.3. Опис и адекватност примењених научних метода

Неколико метода контролисане промене потенцијала (линеарна циклична волтаметрија, потенциостатски пулс) и константне густине струје (квази отворено коло) омогућиле су да се одреде основни термодинамички (вредности потенцијала појаве електроталожења монослоја или масе алуминијума, вредности потенцијала формираних легура) и кинетички (густина струје одигравања електроталожења) параметри истраживаних процеса. Циклична волтаметрија је класична метода истраживања понашања задатих електрохемијских система. Индикације о вредностима потенцијала електроталожења алуминијума на изабраним подлогама (паладијуму, ванадијуму и цирконијуму) добијене линеарном цикличном волтаметријом у подручју потпотенцијала потврђиване су потенцијалима растварања на истим волтамограмима. Појава више од једног анодног одговора на таложење по потенцијалима својих струјних врхова указивало је на формирање легура током таложења. Електрохемијска потврда таквих претпоставки остваривана је методом отвореног кола у којој се при изузетно малој густини струје растварања (квази струја отвореног кола) из радне електроде уклањао алуминијум предходно нанесен путем UPD.

Потврда присуства алуминијума на и у површини подлоге налажена је у примени EDS/EDX методе и њиховог квази квантитативног израчунавања атомског процента алуминијума на фокусираном делу површине електроде добијене након UPD алуминијума. SEM и AFM методе показивале су промену изгледа површине електроде и промену микроморфологије (храпавости) након UPD алуминијума. Обе методе су савремене методе које се редовно користе у сличним студијама микроструктуре узорака. XRD је идентификовао легуре формиране за време електроталожења алуминијума на паладијум,

ванадијум и цирконијум. XRD је класична метода истраживања кристалне структуре узорака као и идентификације присутних фаза и врло је примењива за рад у овој дисертацији са обзиром на бинарну природу фаза које су испитиване.

3.4. Примењивост остварених резултата

Примењивост остварених резултата је врло могућа након неопходних развојних истраживања и пројектовања. Показала се да се релативно једноставно контролисаним процесима на нивоу нанотехнологија при упоредиво много нижим температурама могу формирати легуре за које литература указује на немогућност формирања или описује изузетно скупе и технолошки изузетно компликоване поступке. Кандидат је у овој дисертацији и предложио технолошку схему индустријске примене процеса.

3.5. Оцена достигнутих способности кандидата за самостални научни рад

Кандидат Нико Јовићевић, дипл. инж. машинства је током израде докторске дисертације показао способност планирања и реализације експеримената. Изразите истраживачке квалитете исказао је пројектовањем експерименталног система, коришћењем различитих инструменталних метода, а при анализи резултата показао је самосталност, систематичност и креативност. На основу досадашњег рада и постигнутих резултата кандидата, Комисија сматра да кандидат поседује квалитете неопходне за самосталан научно-истраживачки рад.

4. ОСТВАРЕНИ НАУЧНИ ДОПРИНОС

4.1. Приказ остварених научних доприноса

У оквиру ове докторске дисертације остварен је значајан научни допринос познавању феномена електроталожења при потпотенцијалима и формирању површинских легура у растопима:

- Установљено је да из растопа еквимоларне смеше $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ на температурама између 200° и 300°C долази до електроталожења алуминијума при потпотенцијалима на паладијуму;
- Такође је установљено да до UPD алуминијума долази и на ванадијуму из растопа еквимоларне смеше $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ на температурама између 200° и 300°C ;
- До електроталожења алуминијума при потпотенцијалима из растопа еквимоларне смеше $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ на температурама између 200° и 300°C долази и на цирконијуму;
- Установљено је да при UPD алуминијума из задатог система и при задатим условима долази до формирања површинских легура са подлогом од паладијума (три легуре);
- При UPD алуминијума на ванадијуму у изабраном систему при наведеним условима формирају се легуре алуминијума и ванадијума (три легуре);
- Закључено је да и при UPD алуминијума на цирконијуму у изабраном систему при наведеним условима долази до формирања површинских легура (шест легура).

4.2. Критичка анализа резултата истраживања

Постоји литература о формирању површинских легура алуминијума и паладијума насталих вакуум напаравањем или спатеровањем алуминијума у којима се наводе AlPd , Al_3Pd и Al_4Pd као могуће фазе. Нама доступна литература која се бави електроталожењем алуминијума при потпотенцијалима и натпотенцијалима на паладијуму из растопа и јонских

раствора не постоји. По Колбу и сарадницима требало би да дође до електроталожења алуминијума на паладијуму при потпотенцијалима.

У литератури се могу наћи покушаји синтетизовања AlV_3 једињења, јер се сматра да има потенцијал као суперпроводан материјал. Покушаји укључују: прекаљивање; топљење на температурама изнад $1500^{\circ}C$ и веома високим притисцима; вакуумско напаравање на врућу подлогу. У доступној литератури, међутим, нема података о електроталожењу алуминијума на ванадијуму при попотенцијалима из хлороалуминатних растопа. По Колбу и сарадницима постоји вероватноћа да дође до UPD алуминијума.

У литератури се могу наћи подаци о легурама које настају на температурама изнад $553^{\circ}C$ као резултат блиског контакта танких слојева алуминијума и цирконијума нанесених вакуум напаравањем, или физичким мешањем прахова два метала, или пресовањем нанокристалних прахова два метала на температурама од 76 до $100^{\circ}C$, или технологијом магнетрон спатеринга, а затим одгрејавањем на повишеним температурама. У доступној литератури нисмо нашли податке о електроталожењу алуминијума из неорганских растопа или јонских растопа на цирконијуму. По Колбу и сарадницима не постоји вероватноћа да дође до електроталожења алуминијума при потпотенцијалима.

Хипотеза је била да би електроталожење алуминијума при потпотенцијалима на подлоге од паладијума, ванадијума и цирконијума при нижим температурама могло довести до формирања поменутих површинских легура, боље контролисаних по саставу и по дебљини, јер би се процеси интердифузије два метала у том случају одвијају као контролисани процеси у системима нанодимензија.

У овој дисертацији су применом успешно одабраних одговарајућих електрохемијских (поларизациона мерења, линерна циклична волтаметрија, потенциостатски пулс, отворено коло) и физичких аналитичких метода (SEM, EDS/EDX, XRD и AFM) обављена истраживања која су остварила циљ рада, т.ј., експерименталне податке на основу којих се може закључити да на подлогама од паладијума, ванадијума и цирконијума долази до електроталожења алуминијума при потпотенцијалима из изабраног хлороалуминатног растопа и да као последице овог феномена долази до формирања бинарних легура алуминијума са подлогама на температурама од $200^{\circ}C$ до $300^{\circ}C$. Ово су први извештаји у литератури о наведеној проблематици.

Упоређујући постављене циљеве и хипотезе са добијеним резултатима мора се констатовати да остварена истраживања у потпуности задовољавају критеријума докторске дисертације. Увидом у доступну литературу и поређењем са оствареним резултатима добијеним применом адекватних савремених метода истраживања и анализе није тешко констатовати да су резултати дисертације значајни не само са научног, већ и са практичног аспекта.

4.3. Верификација научних доприноса

Кандидат Нико Јовићевић је резултате истраживања током рада на овој дисертацији потврдио објављивањем радова у часописима међународног значаја и саопштавањем резултата на међународним скуповима.

Категорија M21:

1. **Niko Jovičević**, Vesna S. Cvetković, Željko J. Kamberović, Jovan N. Jovičević, „Al-Cd Alloy Formation by Aluminium Underpotential Deposition from $AlCl_3+NaCl$ Melts on Cadmium Substrate“, Metallurgical and Materials Transactions B, 1, 44, 2013, p. 106–114. (IF=1,323 (19/75)-2013) (ISSN 1073-5615)

Категорија M22:

2. **Niko Jovičević**, Vesna S. Cvetković, Željko J. Kamberović, Jovan N. Jovičević, „Al-Zn Alloy Formation by Aluminium Underpotential Deposition from $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ Melts on Zinc Substrate“, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, p. 10380–10393, 2012. (IF=1,956 (16/27)-2013) ISSN 1452-3981.

Категорија M23:

3. **Niko Jovičević**, Vesna S. Cvetković, Željko Kamberović, Tanja S. Barudžija, „Aluminium Underpotential Deposition from $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ melts and Alloy Formation with vanadium Substrate“, *Int. J. Electrochem. Sci.*, *Accepted for publication 28. July 2015*. (IF= 1,500 (21/28)-2014) ISSN 1452-3981.

Категорија M34:

4. Vesna S. Cvetković, **Niko Jovičević**, Jovan N. Jovičević: „Nanoscale Magnesium Oxides Deposited onto Vitreous Carbon from Nitrate Melts“, *Proceedings of The 62th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, 11–16 September 2011 in Niigata, paper No 71, s03–P–013.
5. Vesna S. Cvetković, **Niko Jovičević**, Jovan N. Jovičević: „Mg-Au Surface Alloy Formation by Mg Underpotential Deposition on Au from Nitrate Melts“, *Proceedings of The 62th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, 11–16 September 2011 in Niigata, paper No 70, s03–P–012.

5. ЗАКЉУЧАК И ПРЕДЛОГ

На основу досадашњег рада и постигнутих резултата кандидата Ника Јовићевића, дипл. инж. машинства, Комисија сматра да кандидат поседује квалитете неопходне за самосталан научно-истраживачки рад.

На основу свега изложеног, Комисија сматра да докторска дисертација Ника Јовићевића, дипл. инж. машинства, под називом: „Формирање и карактеризација легура добијених електроталожењем алуминијума при потпотенцијалима на цирконијуму, паладијуму и ванадијуму из растопа еквимоларне смеше алуминијум(III)-хлорида и натријум-хлорида“ представља значајан и оригиналан научни допринос у области Металуршког инжењерства, што је потврђено и објављивањем радова у научним часописима међународног значаја.

Комисија предлаже Наставно-научном већу Технолошко-металуршког факултета да се докторска дисертација под називом: „Формирање и карактеризација легура добијених електроталожењем алуминијума при потпотенцијалима на цирконијуму, паладијуму и ванадијуму из растопа еквимоларне смеше алуминијум(III)-хлорида и натријум-хлорида“ кандидата Ника Јовићевића, дипл. инж. машинства, прихвати, изложи на увид јавности и упути на коначно усвајање Већу научних области техничких наука Универзитета у Београду, и да се након завршетка ове процедуре кандидат позове на усмену одбрану дисертације пред Комисијом у истом саставу.

У Београду,

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

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

.....
др Карло Раић, редовни професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

.....
др Ненад Радовић, ванредни професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет

.....
др Мирослав Сокић, виши научни сарадник
ИТНМС, Београд

.....
др Миодраг Максимовић, редовни професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет