

УНИВЕРЗИТЕТ У БАЊОЈ ЛУЦИ  
ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ



УНИВЕРЗИТЕТ У БАЊОЈ ЛУЦИ  
ТЕХНОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ  
BANJA LUKA

Primljeno: 04.05.2015			PRILOGA:
ORG. JED.	PROG.	APR. ŠIFRA	VRMEDNOST:
15/1	731	15	

## ИЗВЈЕШТАЈ

*о оцјени урађене докторске тезе*

### ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ

Одлуком Наставно - научног вијећа Технолошког факултета Универзитета у Банјој Луци број 15/3.635-6/15 од 09.04.2015. године именовани смо у Комисију за оцјену и одбрану урађене докторске дисертације кандидата **мр Саше Мићина**, под називом "**Корозионе карактеристике електрохемијских превлака тројних легура цинка**".

Комисија у саставу :

1. **Др Милан Антонијевић**, редовни професор Техничког факултета у Бору, Универзитета у Београду, ужа научна област Хемијска технологија, ментор,
2. **Др Миомир Павловић**, редовни професор Технолошког факултета у Зворнику, Универзитета у Источном Сарајеву, ужа научна област Електрохемијско инжењерство, члан,
3. **Др Борислав Малиновић**, доцент на Технолошком факултету у Бањој Луци, Универзитета у Бањој Луци, ужа научна област Електрохемијско инжењерство, члан,
4. **Др Рада Петровић**, доцент на Технолошком факултету у Бањој Луци, Универзитета у Бањој Луци, ужа научна област Физичка хемија, члан
5. **Др Зора Леви**, доцент на Технолошком факултету у Бањој Луци, Универзитета у Бањој Луци, ужа научна област Неорганска и нуклеарна хемија, члан,

прегледала је достављену докторску дисертацију и о својим запажањима и оцјени овог рада, Наставно – научном вијећу Технолошког факултета Универзитета у Банјој Луци подноси следећи

## ИЗВЈЕШТАЈ

### 1. УВОДНИ ДИО ОЦЈЕНЕ ДОКТОРСKE ТЕЗЕ

Докторска дисертација кандидата **мр Саше Мићина**, под називом "**Корозионе карактеристике електрохемијских превлака тројних легура цинка**" написана је латиничним писмом (*Times New Roman*; *фонт 12*; *проред 1,15*) прегледно, јасно и језички коректно, на укупно 263 стране а садржи 94 слике, 70 табела и 72 прилога.

У дисертацији је кориштено 167 литературних навода.

Дисертација садржи седам поглавља : **Увод, Теориски дио (Преглед литературе), Експериментални дио, Резултати и дискусија, Закључак, Литература, Прилози.** Осим наведених поглавља, дисертација садржи сажетак на српском и енглеском језику, попис слика и попис табела.

## 2. УВОД И ПРЕГЛЕД ЛИТЕРАТУРЕ

У поглављу **Увод** кандидат дефинише појам корозије наводећи непосредне и посредне негативне утицаје корозионих процеса образлажући могуће последице настале услед дјеловања истих. Потребу за првоћењем заштите од корозије, имајући у виду могуће последице, истиче као незаобилазну активност.

Кандидат такође наводи да савремене методе и поступци корозионе заштите подразумјевају спречавање настанка корозионих процеса односно смањење брзине корозије, при чему се смањење дебљине металних сегмената огледа у нанометарским величинама.

Посебно истиче технологију корозионе заштите челика као конструкционог материјала који се данас највише примјењује. Корозиона заштита помоћу електрохемијски исталожених превлака цинка и легура цинка заузима веома значајно мјесто у антикорозионој заштити челика.

Савремени поступци антикорозионе заштите челика помоћу електрохемијски исталожених превлака легура цинка заснивају се претежно, на кориштењу двојних легура цинка и елемената тријаде гвожђа (легуре ZnNi, ZnCo) које показују вишеструко бољу заштиту од превлака самог цинка.

Најчешће се примјењују превлаке легура цинка са 12-13% никла, док садржај кобалта у комерцијалним превлакама легура износи око 1%.

Константни захтијеви савремене индустрије се огледају у захтијевима за смањење дебљине заштитне превлаке, а истовремено и за повећањем корозионе стабилности уз посједовање одговарајућих механичких особина.

Као основни **циљ** овог истраживања, кандидат представља испитивања и карактеризацију исталожених металних превлака са становишта корозионе стабилности и повећања степена корозионе заштите основног материјала помоћу електрохемијски исталожених превлака тројне легуре ZnNiCo из хлоридних електролита различите концентрације металних јона у електролитима, густине струје таложења и струјног режима таложења.

Имајући у виду предвиђен циљ истраживања одређен на основу прегледа литературе и прелиминарних истраживања дефинисано је неколико основних полазних **хипотеза** :

- Претпоставка је да се електрохемијским таложењем тројне легуре ZnNiCo могу објединити позитивне особине двојних легура ZnNi и ZnCo и добити заштитне превлаке побољшаних антикорозионих карактеристика у односу на

антикорозионе карактеристике двојних легура цинка и елемената тријаде гвожђа;

- Примјена константног и пулсног струјног режима приликом таложења превлака утиче на кристалографске и морфолошке карактеристике металних талога а самим тим и на корозиону отпорност превлаке;
- Концентрација металних јона утиче на хемијски састав исталожене легуре;
- Густина струје таложења превлака има утицај на кристалографске и морфолошке особине металних талога;

Доказивање повећане корозионе отпорности тројних легура ZnNiCo у односу на двојне легуре цинка те испитивања зависности кристалографске структуре површине, површинске морфологије, хемијског и фазног састава металних заштитних превлака од услова електрохемијског таложења (концентрација металних јона у електролиту, густина струје таложења, струјни режим) представљају најзначајнији допринос изучавању проблематике корозионе заштите помоћу заштитних превлака легура цинка.

У поглављу **Теоретски дио** презентоване су основне теоретске поставке електрохемијске корозије метала са савременим приказом термодинамичких и кинетичких карактеристика корозионих процеса. Такође су дати поступци и методе заштите од корозије.

Кандидат је дао преглед досадашњих научних сазнања у овој области. Кориштени литературни наводи, цитирани у овој докторској дисертацији представљају најзначајнија истраживања везана за проблематику антикорозионих особина легура цинка. Највећи дио података из литературе је новијег датума, при чему је 90 радова објављено у задњих десет година.

Сажето су приказане основне хемијске карактеристике цинка и корозиона стабилност у зависности од средине у којој се налази. Такође су презентовани поступци добијања заштитних превлака цинка као и електролити који се користе за електрохемијско таложење цинка. Дат је приказ добијања превлака легура цинка и зависности од поступка добијања.

С обзиром да је за електрохемијско таложење легура метала тријаде гвожђа, међусобно или са цинком, карактеристичан аномални тип таложења дати су различити механизми аномалног типа таложења легура цинка.

**Литературни преглед** се налази у потпоглављу **Преглед литературе (2.5.)** и обухвата релевантна испитивања различитих двојних и тројних легура, ZnMn, ZnNi, ZnCo, ZnFe, ZnCd, ZnNiCd, ZnFeNi, ZnNiCo, те легура добијених уз кориштење наночестица.

Легуре цинк – манган депоноване су из хлоридних, сулфатних и пирофосфатних електролита уз присуство органских додатака. Највећу корозиону стабилност су показале превлаке легура добијене таложењем из хлоридног електролита густином струје депозиције  $2 \text{ A/dm}^2$ .

Помоћу превлака легуре цинк – жељезо, густина струје корозије је више него два пута смањена у односу на превлаке самог цинка.

Електрохемијски депоноване легуре цинк – кобалт добијене кориштењем хлоридног електролита су хомогене док су превлаке добијене из сулфатно – хлоридног раствора нехомогене. Корозиона стабилност превлака легура добијених из хлоридних купатила је већа у односу на стабилност легура добијених из сулфатно – хлоридних купатила. Највећу корозиону стабилност посједују хомогене и једнофазне превлаке ZnCo легуре добијене из електролита у коме садржај Co износи 1,3% и 15,2%.

Превлаке ZnNi легуре са садржајем никла од 10 до 15 мас. % показују најбоњу заштиту челика од корозије, што одгоара једнофазној легури структуре  $\gamma(\text{Ni}_5\text{Zn}_{21})$ . Превлаке легура добијене из хлоридног електролита показује боља заштитна својства од превлаке добијене из сулфатних раствора. То се објашњава као последица присуства двојне фазе  $\delta + \text{Zn}$  фазе у превлакама исталоженим из сулфатних електролита, за коју је доказано да је мање корозионо стабилна у односу на фазе настале из хлоридних раствора.

Анализа корозионе отпорности легура цинка и наночестица показале су формирање финих зрнастих структура, при чему наночестице имају утицај на смањење просјечне величине кристалних зрна а што има за последицу смањење контактне површине са корозионом средином.

Имајући у виду чињеницу да на корозионе карактеристике превлака утичу карактеристике електролита, услови електрохемијске депозиције, као и режим таложења наведена су различита истраживања таложења двојних и тројних легура под различитим параметрима таложења.

На крају поглавља кандидат је табеларно приказао резултате испитивања корозионих карактеристика истраживаних легура цинка.

Кроз ову анализу кандидат је истакао и јасно навео разлоге и циљеве због којих су истраживања спроведена. На основу прегледа релевантне литературе, може се констатовати да су наведена најзначајнија сазнања, као и резултати претходних истраживања из подручја корозионих карактеристика легура цинка и елемената тријаде гвожђа.

### 3. МАТЕРИЈАЛ И МЕТОД РАДА

У поглављу **Експериментални дио** кандидат даје детаљан опис кориштеног материјала и примјењених метода испитивања. Приказани су сви елементи електрохемијског система (анодни и катодни материјал, кориштени електролити), услови и поступак електрохемијског таложења те кориштена опрема.

Такође су описане методе испитивања дебљине депоноване превлаке (3.1.2.), густине депонованих превлака (3.1.3.), брзине таложења превлака (3.1.4.), искориштење струје таложења и парцијалне густине струје таложења (3.1.5.) и карактеризације превлака (3.1.6.).

У оквиру метода карактеризације металних талога наведене су примјењене методе анализе хемијског састава исталожених превлака (електронска спектроскопија X –

зрацима и енергетска дисперзиона спектроскопија), метода испитивања у сланој комори, поларизациона мјерења (мјерења потенцијала отвореног кола, линеарна поларизација у уском подручју потенцијала, линеарна поларизација у широком подручју потенцијала), спектроскопија електрохемијске импеданце, метода дифракције X – зрацима и скенирајућа електронска микроскопија.

С обзиром на презентоване методе истраживања, начин спровођења експеримената и одговарајућа мјерења а имајући у виду методологију коју су примјењивали други аутори у својим истраживањима може се констатовати да су примјењене методе адекватне, довољно тачне и савремене.

#### 4. РЕЗУЛТАТИ И НАУЧНИ ДОПРИНОС ИСТРАЖИВАЊА

**Резултати и дискусија** у оквиру ове дисертације приказани су кроз четири потпоглавља, дебљина, густина и брзина депоновања превлака (4.1.), искориштење струје депозиције и парцијалне густине струје (4.2.), карактеризација превлака (4.3.) и сумарни преглед резултата (4.4.)

У оквиру потпоглавља карактеризација превлака презентовани су резултати хемијског састава (4.3.1.), испитивања у сланој комори (4.3.2.), поларизациона мјерења (4.3.3.), спектроскопија електрохемијске импеданце (4.3.4.), дифракција X – зрацима (4.3.5.) и скенирајућа електронска микроскопија (4.3.6.)

Након табеларно и графички представљених резултата, кандидат исте дискутује, поредећи их константно са актуелним литературним сазнањима.

У потпоглављу **дебљина, густина и брзина депоновања превлака** приказани су табеларно и графички резултати мјерења масе исталоженог талога, брзина таложења, просјечне дебљине и густине добијених превлака одвојено за узорке исталожене у режиму константне струје и пулсном струјном режиму.

Маса исталожене легуре у јединици времена износила је од 0,002806 до 0,018966 г, дебљина превлака се кретала у границама 4 – 9  $\mu\text{m}$  а густина од 4,5311 до 8,013  $\text{g}/\text{cm}^3$  у режиму таложења константном струјом.

Резултати таложења у пулсном струјном режиму показују брзину таложења 0,000166 до 0,006565  $\text{g}/\text{min}$ , дебљине превлаке 2 – 6  $\mu\text{m}$  а густине у распону 1,7874 – 9,6613  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

Графички су приказани зависност брзине таложења превлака од густине струје таложења, зависност брзине таложења превлака од кориштеног електролита на различитим густинама струје и зависност дебљине депоноване превлаке од кориштених купатила на различитим густинама струје.

Кроз потпоглавље **Искориштење струје депозиције и парцијалне густине струје**, кандидат је табеларно и графички представио резултате испитивања узорка депонованих у константном и пулсном струјном режиму у зависности од примјењене методе анализе хемијског састава превлака.

Вриједности искориштења струје за узорке исталожене у режиму константне струје су износили од 83,26 – 96,96 % (хемијски састав одређен XPS методом) односно

79,03 – 95,05 % (хемијски састав одређен EDS методом). За узорке депоноване у режиму пулсне струје вриједности искориштења струје су износили 84,52 – 98,69 % (хемијски састав одређен XPS методом) и 81,83 – 96,27 % (хемијски састав одређен EDS методом). Такође су приказани зависност искориштења струје од односа концентрације металних јона у електролиту.

Парцијалне густине струје таложења су дате табеларним прегледом при чему кандидат наводи да вриједности парцијалних густина струја таложења цинка, никла и кобалта указују на доминантно таложење цинка.

Кроз поглавље **Карактеризација превлака** обухваћено је одређивање хемијског састава превлака, испитивања корозионе отпорности у сланој комори, одређивање корозионих параметара поларизационим мјерењима и спектроскопијом електрохемијске импеданце, испитивање фазне структуре помоћу рентгенске дифракције те анализу морфологије површине помоћу скенирајуће електронске микроскопије.

Хемијски састав исталожених превлака испитан је помоћу електронске спектроскопије рентгенским зрацима и енергетске дисперзионе анализе. Експериментални резултати су приказани графички и табеларно. Кандидат наводи да анализа хемијског састава исталожених превлака у режиму константне и пулсне струје указује на доминантно присуство цинка у свим испитиваним узорцима (86 – 95 %). Такође је уочено да су превлаке са становишта квантитативног хемијског састава веома хетерогене у зависности од тачке мјерења.

Приказом поређења односа концентрације појединих металних јона у електролиту и укупне концентрације свих присутних металних јона са масеним удјелима метала легуре у превлакама кандидат је указао на аномални тип таложења легура.

Испитивањем корозионе отпорности у сланој комори мјерено је вријеме до појаве црвене хрђе на узорцима које износило од 72 до више од 768 сати у зависности од посматраног узорка. Имајући у виду да резултати времена до појаве црвене хрђе директно зависе од дебљине металне превлаке урађена је статистичка анализа коефицијента корелације између података о дебљини превлаке и времена појаве црвене хрђе. Добијени подаци упућују на закључак да не постоји изражена веза између посматраних варијабли.

Ради могућег поређења корозионих карактеристика исталожених превлака, кандидат приказује израчунате вриједности брзине корозије изражене у  $\text{mm}^2/\text{god}$  и губитак масе изражене у  $\text{g}/\text{m}^2\text{d}$  у складу са ASTM стандардом.

Вриједности резултата упућују на закључак да превлаке депоноване у пулсном струјном режиму показују мање вриједности брзине корозије и губитка масе, односно боље корозионе карактеристике као и чињеницу да превлаке тројне легуре ZnNiCo показују већу корозиону отпорност у односу на двојне легуре цинк – никл и цинк – кобалт.

Поларизационим мјерењима су одређене вриједности потенцијала отвореног кола, корозиони потенцијали, густине струје корозије те анодни и катодни Тафел – ови нагиби који указују на повећану корозиону отпорност тројних легура цинка.

Појашњење повећане корозионе отпорности се заснива на основу одигравања катодних и анодних реакција при растварању заштитне превлаке.

У почетном стадијуму, процес растварања легуре се одвија анодном реакцијом растварања цинка и катодном реакцијом редукције раствореног кисеоника. Смањењем количине отопљеног кисеоника долази до локалне пораста рН вриједности на површини превлаке и формирање филма цинк хидроксида. С обзиром на веома малу растворљивост цинк хидроксида таложи се на површину и прелази у цинк оксид. Имајући у виду да је цинк оксид са становишта структурних и електронских карактеристика полупроводник n – типа, показано је да има веома значајан утицај на корозионе карактеристике цинка и његових легура. Осим цинк оксида присутни су и други корозиони продукти као што су цинк хидрокси хлорид и цинк хидрокси карбонат.

Кроз графичке приказе резултата мјерења спектроскопијом, електрохемијске импеданце приказани су Nyquist – ови и Bode – ови импеданциски спектри.

Анализа елемената еквивалентног електричног круга могу им се приписати следећи физикални процеси:

- Константни фазни елемент и отпорнички елемент који одговарају вишем подручју фреквенција импеданцијског спектра могу се приписати диелектричним својствима слоја корозионих продуката тј. Отпору миграцији јона кроз поре тога слоја.
- Елементима који одговарају нижем подручју фреквенција импеданцијског спектра могу се приписати диелектрична својств превлаке , тј. Отпору миграцији јона кроз поре превлаке.

Такође кандидат наводи да експериментални резултати поларизационих мјерења и спектроскопије електрохемијске импеданце наводе на закључак да превлаке тројне легуре цинк – никл - кобалт имају жртвујућу улогу у односу на штитени материјал. Процес анодног растварања почиње растварањем цинка, односно процесом децинкације што је потврђено током испитивања у сланој комори (појава тзв. бијеле хрђе). Тај процес се описује као два узастопна једноелектронска преноса наелектрисања.

Услед процеса децинкације превлаке, долази од процентуалног повећања количине никла и кобалта у превлаци. У току анодног отапања цинка долази до унутрашњег напрезања у превлаци, што доводи до повећања порозности превлаке. Даљи ток процеса корозије доводи до формирања порозног филма цинк хидроксида и других продуката корозије који се таложе на површини превлаке. Превлака добија композитну структуру корозионих продуката и легуре богате никлом и цинком те дјелује као заштитни баријерни слој.

Резултати испитивања кристалографске структуре показују да сви узорци са мањом количином цинка без обзира на примјењени струјни режим таложења имају доминантну  $\gamma(330)$  фазу састава  $Ni_5Zn_{21}$  или  $Co_5Zn_{21}$ . Превлаке са повећаним удјелом цинка у исталоженим превлакама показују  $\eta - Zn(101)$  фазу као доминантну. Такође је кандидат приказао табеларним прегледом величине кристалита одређене помоћу Шерер – ове једначине и међусобну удаљеност

кристалних плоха помоћу Браг – овог израза.

Кориштењем скенирајуће електронске микроскопије представљена је анализа морфолошких карактеристика исталожених превлака. Према величини, кандидат их сврстава у ситнозрне превлаке различите кристалографске оријентације при чему формирају накупине различитог геометриског облика.

Ради прегледнијег сагледавања свих добијених резултата кандидат је такође приказао сумарну табелу резултата.

Кандидат је резултате испитивања, правилно, јасно и логично тумачио. Добијене резултате је поредио са резултатима других аутора и при томе испољио довољно критичности. Сагледавши све резултате испитивања може се констатовати да је кандидат дошао до нових сазнања са становишта услова таложења, како у погледу корозионих карактеристика електрохемијски исталожених тројних легура цинк-никл-кобалт тако и у погледу кристалографских и морфолошких особина истих.

На основу свих резултата добијених у овом раду, кандидат је представио одговарајуће закључке (поглавље 5.) у којим је сажео сва сазнања проистекла из проведених истраживања. Резултати ови али и многих других истраживања корозионих карактеристика електрохемијски исталожених превлака тројне легуре цинк – никл – кобалт показују веома велику зависност корозионе отпорности од услова у којим се проводи таложење. То указује да хемијски састав електролита, густина струје таложења, струјни режим таложења имају значајан утицај на хемијски састав превлаке, морфолошке и кристалографске карактеристике талога а самим тим и корозиону отпорност. Спознаје до који се дошло на основу резултата овог истраживања представљају значајан научни допринос.

Сагледавши све резултате истраживања може се констатовати да је кандидат дошао до поузданих података које је обрадио научним методама чиме је кроз своје истраживање у потпуности успио потврдити задане хипотезе.

Из области ове докторске дисертације кандидат је на научним скуповима међународног значаја презентовао 2 рада. Такође 1 рад се налази у поступку рецензије у научном часопису Заштита материјала и 1 у научном часопису Corrosion science индексираним на Thomson Reuters : Citation Index Expanded (SCIE), Journal Citation Reports (JCR), (IF – 3,686).

## 5. ЗАКЉУЧАК И ПРИЈЕДЛОГ

Докторска дисертација кандидата мр Саше Мићина, под називом " **Корозионе карактеристике електрохемијских превлака тројних легура цинка** " урађена је у складу са пријављеним и прихваћеним образложењем теме, а проведена истраживања су потврдила задане хипотезе. Научна вриједност и оригиналност ове дисертације се заснива на чињеници да су примјеном научних метода јасно истражене корозионе карактеристике електрохемијски исталожене тројне легуре цинк – никл – кобалт и утврђени утицаји услова таложења на хемијски састав, кристалографске и морфолошке карактеристике депонованих металних талога. Наведена истраживања могу послужити као основа за избор одговарајућег електролита и услова таложења у циљу добијања заштитних превлака побољшаних корозионих карактеристика.

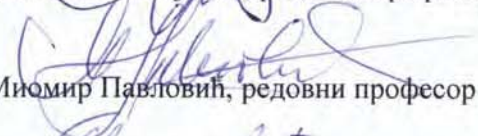


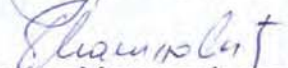
На основу сагледавања свеукупног опуса истраживања у овој дисертацији , која представља оригинални научни рад , Комисија позитивно оцјењује докторску дисертацију под називом " **Корозионе карактеристике електрохемијских превлака тројних легура цинка** " и предлаже Наставно – научном вијећу Технолошког факултета у Бањој Луци и Сенату Универзитета да прихвати **позитивну оцјену** докторске дисертације кандидата **мр Саше Мићина** и одобри јавну одбрану.

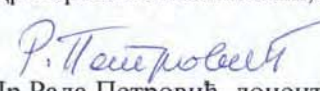
У Бањој Луци, 22.04.2015. године

**ПОТПИС ЧЛАНОВА КОМИСИЈЕ**

  
Др Милан Антонијевић, редовни професор

  
Др Миомир Павловић, редовни професор

  
Др Борислав Малиновић, доцент

  
Др Рада Петровић, доцент

  
Др Зора Леви, доцент