

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ
НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

На VII редовној седници Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију одржаној 11.04.2024. године именовани смо за чланове Комисије за преглед и оцену докторске дисертације кандидаткиње Бориславе Вурдеље, мастер физикохемичара, под насловом:

„Масеноспектрометријско испитивање анодних филмова на Ag-Cu-M (M= Zn, In, Pd) легурама методом ласерске десорпције и јонизације“

Одлуком Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду, са II редовне седнице од 08.11.2018. године одобрена је израда докторске дисертације под наведеним насловом. На основу те одлуке, Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је на седници одржаној 29.11.2018. године дало сагласност да се прихвати предложена тема докторске дисертације.

Након прегледа и анализе докторске дисертације кандидата, Наставно-научном већу подносимо следећи

ИЗВЕШТАЈ

A. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација кандидаткиње Бориславе Вурдеље написана је на српском језику, на 115 страна А4 формата куцаног текста, припремљена према упутству за обликовање докторске дисертације Универзитета у Београду (фонт Times New Roman величине 12 pt и проред 1,5). Дисертација се састоји из следећих 7 поглавља: **Увод** (2 стране), **Општи део** (34 страна), **Циљ рада** (1 страна), **Експериментални део** (6 страна), **Резултати и дискусија** (44 страна), **Закључак** (2 стране) и **Литература** (118 навода, 11 страна). Поред главног текста, дисертација садржи и **Насловне стране на српском и енглеском језику** (2 стране), **Списак ментора и чланова комисије** (1 страна), **Захвалницу** (1 страна), **Сажетке на српском и енглеском језику** (2 стране), **Садржај** (2 стране), **Биографију са библиографијом кандидата** (3 стране) и **Прилоге прописане правилима Универзитета о подношењу докторске дисертације** (4 стране).

У дисертацији је приказано 38 слика (12 у Општем делу, 4 у експерименталном делу и 22 у Резултатима и дискусији) и 13 табела (3 у Општем делу, 1 у

Експерименталном делу и 9 у Резултатима и дискусији), од којих 24 слике и 10 табела представљају оргиналне резултате истраживања кандидаткиње.

У поглављу **Увод** дат је осврт на значај отпорности легура према корозији као и од чега она зависи. Напоменуте су предности и недостаци методе ласерске десорпције и јонизације (LDI), на комерцијалном MALDI TOF (matrix assisted laser desorption ionization time of flight) масеном спектрометру, за анализу површина.

Поглавље **Општи део** подељено је на четири целине. У првој целини објашњен је појам корозије и појам пасивизације. У другој целини указано је на значај легура бабра и сребра, као и значај тројних легура Ag-Cu-M (M-Zn, Pd и In). У трећој целини је дат преглед метода које се стандардно користе за карактеризацију корозионих филмова при чему су истакнуте њихове предности и ограничења. Последња целина овог поглавља представља теоријске основе масене спектрометрије, где је дат историјски развој методе као и досадашња испитивања употребом ласерске десорпције/јонизације масене спектрометрије која је коришћена за анализу састава анодних филмова у оквиру ове докторске дисертације.

У поглављу **Циљ рада** сумирани су циљеви и шта они подразумевају. Као основни циљ докторске дисертације истиче се развој нове стратегије за анализу сложеног састава филмова формираних на површини трокомпонентних $Ag_{43}Cu_{37}Zn_{20}$, $Ag_{60}Cu_{26}Zn_{14}$, $Ag_{58.5}Cu_{31.5}Pd_{10}$, $Ag_{63}Cu_{27}In_{10}$ легура након напонске поларизације, употребом комерцијалног (MA)LDI-TOF масеног спектрометра.

У поглављу **Експериментални део** дати су услови добијања анодних филмова на површини испитиваних трокомпонентних легура. У истом поглављу детаљно је описана процедура мерења применом LDI MS методе, као и начин идентификације детектованих јонских врста.

Поглавље **Резултати и дискусија** подељено је на пет целина. У првој целини описан је поступак оптимизација LDI MS методе која подразумева: утицај матрица, утицај површине, утицај растварача, утицај параметара LDI масеног спектрометра на детекцију јонских врста. Овде су приказани резултати идентификације LDI масеног спектра у позитивном јонском моду раствора анодног корозионог филма $Ag_{43}Cu_{37}Zn_{20}$ легуре у води и пропан-2-ол-у. Потом је дата упоредна анализа резултата карактеризације продуката корозије на $Ag_{43}Cu_{37}Zn_{20}$ легури добијених анализом Раман методом, Методом рентгенске дифракције (XRD) и LDI MS. У другој целини је у циљу лакше идентификације продуката корозије тројних легура Ag-Cu-X дата анализа LDI масених спектра, у позитивном и негативном моду, продуката корозије насталих на металној површини чистог сребра и чистог бабра. У трећој целини приказани су резултати добијени ласерском десорпцијом/јонизацијом у позитивном и негативном моду анодних филмова формираних на површини тројних легура: $Ag_{43}Cu_{37}Zn_{20}$, $Ag_{60}Cu_{26}Zn_{14}$, $Ag_{58.5}Cu_{31.5}Pd_{10}$, $Ag_{63}Cu_{27}In_{10}$. Четврта целина овог поглавља бави се поређењем референтних спектра са спектрима узорака где се може приметити да су јони идентификовани у референтним спектрима детектовани у спектрима легура али и да постоје додатни сигнали код сва три узорка који могу бити од значаја код карактерисања процеса корозије. У петој целини је ради што бољег сагледавања предности и ограничења LDI MS анализе дато поређење резултата анализа Раман, XRD и LDI MS у позитивном и негативном моду за узорак анодног филма са површине све три изабране легуре.

У поглављу **Закључак** изнети су најважнији резултати докторске дисертације и истакнути закључци који из њих произилазе.

Поглавље **Литература** садржи преглед научних радова, књига и других извора, и иста се наводи азбучним редом.

Б. Кратак преглед остварених резултата

У оквиру ове докторске дисертације анализиран је сложени састав анодних филмова формираних на површини трокомпонентних $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$, $\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Zn}_{14}$, $\text{Ag}_{58.5}\text{Cu}_{31.5}\text{Pd}_{10}$, $\text{Ag}_{63}\text{Cu}_{27}\text{In}_{10}$ легура. Циљ је био развијање нове стратегије за анализу неорганских компоненти анодних филмова употребом (МА)LDI TOF масеног спектрометра и размотрање њених предности и ограничења у поређењу са стандардним методама испитивања продуката корозије (XRD и Раман).

Резултати показују да се без употребе матрице добијају мање сложени спектри и поузданији подаци што представља разлог приступа без употребе матрице у овој докторској дисертацији. Најоптималнији резултати регистровани су код механичког одстрањивања узорка са електроде и мешањем са водом.

У LDI масеном спектру раствора анодног корозионог филма $\text{Ag}_{43}\text{Cu}_{37}\text{Zn}_{20}$ у води у позитивном јонском моду детектовани су сигнали који потичу од: Zn^+ , $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})^+$, AgH^+ , Cu_2H^+ , $\text{Cu}_2\text{O}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}_3\text{O}(\text{OH})^+$. Испитивањем зависности интензитета главних изотопа детектованих једињења од интензитета ласера уочава се да интензитет изотопа незнатно расте са порастом интензитета ласера. Међутим, прегледом распоређености узорка на „споту“ јасно се уочава да промена интензитета сигнала може да потиче и од нехомогене заступљености узорка.

У LDI масеном спектру раствора анодног корозионог филма у пропан-2-ол-у у позитивном јонском моду детектовани су сигнали који се не детектују у воденом раствору истог узорка: $\text{Zn}_5\text{Cl}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{11}^+$, $\text{Zn}_5\text{Cl}_2(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_6^+$, $\text{Zn}_5\text{Cl}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{14}^+$. Ово се може објаснити убрзаним испаравањем узорка када се као растварач користи пропан-2-ол што повећава могућност посматрања јона у високом опсегу маса.

У LDI масеним спектрима анодних корозионих филмова формираних на испитиваним легурама детектоване су серије хетерогених кластера које потичу од соли AgCl и CuCl , као главних продуката корозије. LDI MS резултати комплементарни су са резултатима добијеним стандардним методама испитивања продуката корозије, XRD и Раман. Увођење референтних LDI масених спектра, добијених од корозионих продуката насталих на површини чистог сребра и чистог бакра, знатно олакшавају идентификацију продуката корозије тројних легура, тако да ова докторска дисертација представља први корак ка примени LDI MS методе за карактеризацију анодних корозионих филмова.

В. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

Корозија је штетан, спонтан процес у коме материјали постепено губе своју структуру и интегритет због утицаја спољне средине, укључујући различите атмосферске факторе или специфичне околности, попут индустријских процеса производње, прераде, који могу да настану чак и под дејством микроорганизама (бактерије, алге, гљивице, плесни) и њихових метаболита [1]. Економски губици настали услед штетног утицаја корозије глобално се процењују на више билиона долара [2], тако да увођење нових метода за испитивање процеса корозије представља важан задатак како за фундаменталну науку тако и за индустрију.

Преваходно корозији подлежу метали, а продукти корозије су оксиди и/или соли метала у зависности од услова при којима се корозија одиграва [3].

Легуре су смеше два или више елемената, од којих је најмање један елемент метал. Легуре Ag-Cu , мешавина сребра и бакра са изузетно високом електричном

проводљивошћу и способношћу да се лако обрађују, имају широку примену у различитим областима [4]. Осим двојних, услед побољшања својстава користе се и тројне легуре. Тројне легуре Ag-Cu-M (M - метал) најчешће се користе као везива за различите материјале, за лемљење или као компоненте у пастама или пунилима. Легура Ag-Cu-Zn, као и легура Ag-Cu-Pd, нашле су примену у стоматологији, као дентални амалгами или као филери за денталне материјале [5]. Ове легуре представљају ефикасну замену за скупље денталне легуре које садрже злато. Легуре Ag-Cu-Pd, које су богате паладијумом, такође су пронашле употребу у изради селективно пропусних мембрана које се користе у процесу пречишћавања водоника [6]. У сфери електронике, легура Ag-Cu-In се користи као везујући метални слој који може да продужи радни век чипа светлосне диоде (LED).

За анализу својстава корозионих филмова могу се користити различите методе: рентгенска дифракција (X-ray diffraction (XRD)), Раманова спектроскопија, скенирајућа електронска микроскопија (Scanning Electron Microscopy (SEM)) са енергетско дисперзивном спектрометријом (Energy Dispersive Spectrometry (EDS)), микроанализа електронском сондом (Electron probe Microanalysis (EPMA)) и X-ray фотоелектронска микроскопија (X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)) ([7]; [8]; [9]).

За потребе израде ове докторске дисертације развијен је нови ефикасан метод за испитивање механизма корозије и карактеризације материјала (корозионих продуката) коришћењем комерцијалног MALDI-TOF масеног спектрометра (ABSciex MALDI-TOF Voyager-DE PRO). Примењена је метода јонизације ласерском десорпцијом (енг. Laser desorption ionization, LDI) која омогућава анализу корозионих продуката без претходног третмана узорка, истовремено пружајући високу осетљивост. Помоћу ове методе анализирани су формиран хетерогени метални кластери као потенцијални индикатори за идентификацију корозионих продуката, што истовремено може да допринесе бољем разумевању хемијског састава, структуре корозионих продуката као и разумевању механизма корозије и процеса деградације материјала. Главни продукти корозије код испитиваних узорака детектовани LDI MS потврђени су Раман и XRD методама [10] што указује да је ова метода комплементарна стандардним методама, с тим да може дати веома корисније резултате у случају вишеслојних филмова јер успешније детектује унутрашње слојеве у поређењу са XRD методом, а и осетљивија је у поређењу са Раман методом. Посебно је важно истаћи да испитивање хетерогених кластера детектованих у референтним ЛДИ масеним спектрима продуката корозије чистог сребра и бакра, може да обезбеди да ова метода постане рутинска у области корозије, слично као што познавање јона фрагмента насталих у масеним спектрима служе као индикатори важних органских једињења.

Ова истраживања представљају унапређење методологије анализе корозионих продуката и доприносе научној заједници у области науке о материјалима и корозији.

Референце

- [1] Blackwood D. J., An electrochemist perspective of microbiologically influenced corrosion, *Corrosion and Materials Degradation* 1 (2018) 59–76
- [2] Hou B., Li X., Ma X., Du C., Zhang D., Zheng M., Xu W., Lu D., Ma, F. (2017). The cost of corrosion in China, *Materials Degradation*, 18 (2017) 86–96
- [3] Poleti D., Општа хемичка, ТМФ Београд, 2000
- [4] Wang H., Xue S. B., Effect of Ag on the properties of solders and brazing filler metals, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27 (2016) 1-13

- [5] Greener E. H., Szurgot K., Properties of Ag-Cu-Pd dispersed phase amalgam: Compressive strength, creep, and corrosion, *Journal of Dental Research*, 61 (1982) 1192-1194
- [6] Pati S., Jat R. A., Anand N. S., Derose D. J., Karn K. N., Mukerjee S. K., Parida S. C., Pd-Ag-Cu dense metallic membrane for hydrogen isotope purification and recovery at low pressures, *Journal of Membrane Science* 522 (2017) 151–158
- [7] De la Fuente D., Alcantara J., Chico B., Diaz I., Jimenez J. A., Morcillo M., Characterisation of rust surfaces formed on mild steel exposed to marine atmospheres using XRD and SEM/Micro-Raman techniques, *Corros Sci*, 110 (2016) 253-264
- [8] Ma A. L., Jiang S. L., Zheng Y. G., Ke W., Corrosion product film formed on the 90/10 copper-nickel tube in natural seawater: Composition/structure and formation mechanism, *Corros Sci*, 91 (2015) 245-261
- [9] Zhou P., Hutchison M. J., Erning J. W., Scully J.R., Ogle K., An in situ kinetic study of brass dezincification and corrosion, *Electrochimica Acta*, 229 (2017) 141-154
- [10] Dimitrijević S. P., Vurdelja B. D., Dimitrijević S. B., Veljković F. M., Kamberović Ž. J., Suzana V. R., Complementary methods for characterization of the corrosion products on the surface of Ag₆₀Cu₂₆Zn₁₄ and Ag_{58.5}Cu_{31.5}Pd₁₀ brazing alloys, *Corrosion Reviews*, 38 (2020) 111-125

G. Научни радови и саопштења публиковани из резултата дисертације

Из резултата докторске дисертације кандидаткиње до сада је објављено 3 рада у врхунским међународним часописима (категорија M21) и два саопштења.

Радови у врхунским међународним часописима (M21)

1. **Vurdelja Borislava D.**, Dimitrijević Stevan P., Dimitrijević Silvana B., Kamberović Željko J., Veličković Suzana R., Characterization of the Ag₄₃Cu₃₇Zn₂₀ alloy surface after potentiostatic polarization using LDI-TOF mass spectrometry, *Corrosion Reviews*, 35 (2017) 473–481 (IF (2015) 1,526 21/73 Metallurgy & Metallurgical Engineering) <https://doi.org/10.1515/correv-2017-0065>
2. Dimitrijević Stevan P., **Vurdelja Borislava D.**, Dimitrijević Silvana B., Veljković Filip M., Kamberović Željko J., Veličković Suzana R., Complementary methods for characterization of the corrosion products on the surface of Ag₆₀Cu₂₆Zn₁₄ and Ag_{58.5}Cu_{31.5}Pd₁₀ brazing alloys, *Corrosion Reviews*, 38 (2020) 111–125 (IF (2020) 2,40 23/80; IF(2021) 3,690 19/79 Metallurgy & Metallurgical Engineering) <https://doi.org/10.1515/correv-2019-0067>
3. Veljković M. Filip, Dimitrijević P. Stevan, Dimitrijević B. Silvana, **Vurdelja D. Borislava**, Matović Z. Branko, M, Stoilković M. Milovan, Kamberović J. Željko, Veličković R. Suzana, Prospective of the LDI MS to characterization the corrosion products of silver-copper alloys on an example of the Ag-Cu-X (X-Zn, Pd, In) system, *Arabian Journal of Chemistry*, 16 (2023) 104461 (IF(2022) 6,00 49/178 Chemistry) <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104461>

Радови саопштени на скупу међународног значаја штампани у целини (M33)

1. **Vurdelja B.**, Veljković F., Rajčić B., Dimitrijević S., Dimitrijević S., Kamberović J. Ž., Veličković S., Characterization of the anodic films formed on the Ag₆₀Cu₂₆Zn₁₄ alloy by the LDI mass spectrometry, *The 50th International October Conference on Mining and Metallurgy*, 2018, p. 261-264
<http://technorep.tmf.bg.ac.rs/handle/123456789/6981>

Саопштење са међународног скупа штампано у изводу (M34)

1. **Vurdelja B.**, Dimitrijević S. B., Dimitrijević S. P., Veljković F., Kamberović J. Ž., Veličković S., Negative-Mode LDI-MS of corrosion products on the surface of AgCu-X (X-Zn, Pd, In) alloys, In *PHOTONICA2019: 7th International School and Conference on Photonics & Machine Learning with Photonics Symposium: Book of abstracts*, Belgrade: Vinča Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, 2019, p. 155-155
<https://vinar.vin.bg.ac.rs/handle/123456789/11882>

Д. Провера оригиналности докторске дисертације

Провера оригиналности докторске дисертације извршена је на начин прописан Правилником о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду („Гласник Универзитета у Београду“ број 204 од 22.06.2018.). Помоћу програма iThenticate извршена је провера оригиналности докторске дисертације кандидата под називом „Масеноспектрометријско испитивање анодних филмова на Ag-Cu-M (M= Zn, In, Pd) легурама методом ласерске десорпције и јонизације“ и установљено је да количина подударана текста (similarity index) износи 5 %. Наведени степен подударности последица је употребе цитата, личних имена, библиографских података о коришћеној литератури, тзв. Општих места и података, као и претходно публикованих резултата докторандових истраживања, који су проистекли из дисертације што је у складу са чланом 9. поменутог Правилника. На основу свега изнетог, Комисија је утврдила да је докторска дисертација кандидаткиње Бориславе Вурдеље оригинална као и да су у потпуности поштована академска правила цитирања, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

Ђ. Закључак комисије

На основу изложеног може се закључити да резултати кандидаткиње Бориславе Вурдеље представљају оригиналан и значајан научни допринос у области физичке хемије, посебно у ужој научној области Физичка хемија – спектроскопија. Део резултата докторске дисертације кандидаткиње публикован је у научним часописима и то: три рад у врхунским међународним часописима (категорија M21), а објављена су и два саопштења. У складу са наведеним, Комисија сматра да кандидаткиња испуњава све услове за прихватање завршене докторске дисертације прописане од стране Универзитета у Београду и услове дефинисане Правилником о изради и оцени докторске дисертације на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду.

На основу изложеног, Комисија позитивно оцењује дисертацију мастер физикохемичара Бориславе Вурдеље под називом: „**Масеноспектрометријско испитивање анодних филмова на Ag-Cu-M (M= Zn, In, Pd) легурама методом ласерске десорпције и јонизације**“ и предлаже Наставно – научном већу Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду да прихвати ову оцену Комисије, чиме би били испуњени сви услови за одобрење јавне одбране докторске дисертације и стицања звања кандидаткиње - доктор физикохемијских наука.

У Београду, 08.05.2024. године

Чланови комисије:

Др Мирослав Кузмановић, редовни професор
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

Др Ивана Стојковић Симатовић, ванредни професор
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

Др Милан Миловановић, доцент
Универзитет у Београду – Факултет за физичку хемију

Др Сузана Величковић, научни саветник
Универзитет у Београду – Институт за нуклеарне науке
“Винча”, институт од националног значаја за Републику
Србију

Др Стеван Димитријевић, виши научни сарадник
Универзитет у Београду – Иновациони центар ТМФ Београд

