



УНИВЕРЗИТЕТ ЦРНЕ ГОРЕ
МЕТАЛУРШКО-ТЕХНОЛОШКИ
ФАКУЛТЕТ

Цетињски пут б.б.
81000 Подгорица,
Црна Гора

UNIVERSITY OF MONTENEGRO
FACULTY OF METALLURGY AND
TECHNOLOGY

Cetinjski put b.b.
81000 Podgorica
MONTENEGRO



www.ucg.ac.me/mtf

Тел/Факс: +382(0)20 245-406

e-mail: mtf@ucg.ac.me

Жиро рачун: 510-2435-10

ПИБ: 02016702

ПДВ: 30/31-03951-6

Број 2341

Подгорица, 07. 11. 2022.

UNIVERZITET CRNE GORE

CENTAR ZA DOKTORSKE STUDIJE
-N/R Prof. dr Boris Vukićević, rukovodilac Centra

Podgorica

Poštovani,

U skladu sa članom 32a Pravila doktorskih studija Univerziteta Crne Gore, u prilogu akta dostavljamo prijavu teme doktorske disertacije „Uloga grafen oksida kao međusloja na korozijska svojstva kataforetskih prevlaka na bazi epoksidnih smola na aluminijumu“, kandidata mr Ljubodraga Samardžića, na dalju nadležnost.

Srdačan pozdrav,


DEKAN
Veseljka Grudić
Prof. dr Veseljka Grudić

Broj. 2337
Podgorica, 07.11.2022. god.

Metalurško tehnološki fakultet

OVDJE

VIJEĆU

Predmet: Izveštaj Komisije za doktorske studije

Komisiji za doktorske studije dostavljen je PD obrazac : Prijava teme doktorske disertacije MSc Ljubodraga Samardžića pod nazivom "Uloga grafen oksida kao medjusloja na koroziona svojstva kataforetskih prevlaka na bazi epoksidnih smola na aluminijumu"

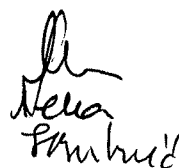
Nakon procedure u kojoj su izložene sugestije članova komisije, kandidat je podnio finalnu verziju prijave.

Komisija konstatuje da prijava teme doktorske disertacije sadrži neophodne elemente koji se traže od dokumenta ove vrste i predlaže dalji nastavak procedure

U Podgorici, 7.11.2022

Komisija

1. Prof. dr Mira Vukčević,
2. Prof. dr Zorica Leka
3. Prof. dr Ivana Bošković



Na osnovu člana 64 Statuta Univerziteta Crne Gore („Bilten UCG“ br. 337/2015 i br. 447/2018) i predloga Komisije za doktorske studije Metalurško-tehnološkog fakulteta br. 2067 od 14.12.2022. godine, a u vezi sa članom 32 Pravila doktorskih studija Univerziteta Crne Gore, Vijeće Metalurško-tehnološkog fakulteta u Podgorici, na elektronskoj sjednici održanoj 14.15.12.2022. godine, donijelo je-

ODLUKU

- I Prijava teme doktorske disertacije: „Uloga grafen oksida kao međusloja na koroziona svojstva kataforetskih prevlaka na bazi epoksidnih smola na aluminijumu“, kandidata MSc Ljubodraga Samardžića, ispunjava formalne uslove za prijavu teme.
- II Imenuje se *Komisija za ocjenu prijave teme doktorske disertacije i kandidata* pod navedenim nazivom, u sastavu:
 - Prof. dr Jelena Šćepanović, vanredni profesor, MTF, Podgorica mentor,
 - Prof. dr Fehim Korać, redovni profesor, PMF, Sarajevo, komentor,
 - Prof. dr Veselinka Grudić, redovni profesor, MTF, Podgorica, član,
 - Prof. dr Darko Vuksanović, redovni profesor, MTF, Podgorica, član,
 - Prof. dr Željko Jaćimović, redovni profesor, MTF, Podgorica, član.
- III Student je obavezan da pred Komisijom za ocjenu prijave doktorske disertacije javno obrazloži ciljeve i očekivane rezultate, odnosno izloži istraživački program sa uslovima za uspješan završetak disertacije u roku od 30 dana od dana imenovanja Komisije. Komisija je dužna da podnese izvještaj koji sadrži ocjenu prijave doktorske disertacije Vijeću Fakulteta, u roku od 10 dana od dana javnog izlaganja studenta.
- IV Izvještaj Komisije, uz mišljenje Vijeća se dostavlja Odboru za doktorske studije u dalju nadležnost.

CO:

- Odbor za doktorske studije,
- Sekretar,
- a/a.



PRIJAVA TEME DOKTORSKE DISERTACIJE

OPŠTI PODACI O DOKTORANDU	
Titula, ime i prezime	MSc Ljubodrag Samardžić
Fakultet	Metalurško – tehnološki fakultet
Studijski program	Hemijska tehnologija
Broj indeksa	1/21
Ime i prezime roditelja	Božidar Samardžić
Datum i mjesto rođenja	18.10.1972. godine, Nikšić, Crna Gora
Adresa prebivališta	Nikca od Rovina p+7, 81400 Nikšić, Crna Gora
Telefon	069/572-666
E-mail	ljubosamardzic@t-com.me
BIOGRAFIJA I BIBLIOGRAFIJA	
Obrazovanje	<p>2007 - 2009</p> <p>MSc Hemijske tehnologije Smjer: Elektrohemijsko inženjerstvo Srednja ocjena 'A' (9.94) Metalurško-Tehnološki fakultet, Univerzitet Crne Gore, Podgorica Drugi stepen visokog obrazovanja – VII-2 (MSc)</p> <p>Master rad: "Ispitivanje ponašanja legura na bazi sistema Al – Zn namijenjenih za protektorsku zaštitu u rastvorima hlorida različitih koncentracija" je ocijenjen ocjenom 'A' (10).</p> <p>2004 - 2007</p> <p>BSc Hemijske tehnologije Srednja ocjena 'A' (9.71) Metalurško-Tehnološki fakultet, Univerzitet Crne Gore, Podgorica Prvi stepen visokog obrazovanja – (BSc)</p>

<p>Radno iskustvo</p>	<p>JU Prva srednja stručna škola, Vuka Karadžića 83, 81400 Nikšić 1. Septembar 2022 - 3. Septembar 2018. - 30. Jun 2020. 1. Septembar 2016 – 30. Jun 2018. Nastavnik na predmetu: »Hemija«, »Tehnike rada u laboratoriji«, »Fizička hemija«, »Analitička hemija«, »Analitička ispitivanja u farmaciji«.</p> <p>JU Gimnazija "Stojan Cerović", Partizanski put bb, 81400 Nikšić 1. Septembar 2021. – 31. Avgust 2022. 11. Novembar 2018. – 30. Jun 2019. 29. Februar 2012. – 30. Jun 2016. Nastavnik na predmetu: »Hemija«, »Biohemija«.</p> <p>JU OŠ "Dobrislav Đedo Perunović", Bogetići, 81400 Nikšić 1. Septembar 2016. – 29. Septembar 2017. Nastavnik na predmetu »Hemija«.</p> <p>JU OŠ "Braća Labudović", Bistrička br.66, 81400 Nikšić 1. Septembar 2015 – 30. Jun 2017. Nastavnik na predmetu: »Hemija«.</p> <p>JU OŠ "Mileva Lajović - Lalatović", Vuka Karadžića 104, 81400 Nikšić 1. Septembar 2015 – 30. Jun 2016. Nastavnik na predmetu: »Hemija«.</p>
<p>Popis radova</p>	<p>Radovi u međunarodnim časopisima</p> <p>1. J. Pješčić, D. Radonjić, D. Vuksanović, Lj. Samardžić, Ispitivanje ponašanja protektorskih legura na bazi sistema Al-Zn u rastvorima hlorida različitih koncentracija, ZAŠTITA MATERIJALA 2010 51(2) 94-98.</p> <p>Radovi saopšteni na skupu međunarodnog značaja:</p> <p>1. J. Pješčić, D. Radonjić, D. Vuksanović, B. Jordović, Lj. Samardžić, Ispitivanje korozionih karakteristika legura na bazi Al-Zn namijenjenih za protektorsku zaštitu, XI YUCORR, Saradnja istraživača različitih struka na području korozije, zaštite materijala i zaštite životne sredine, Tara 17. 05.-20. 05. 2009, s. 183-189.</p> <p>2. Lj. Samardžić, J. Pješčić, D. Vuksanović, D. Radonjić, Investigation Behaviour Of Alloys Used For Protection In Different Concentrations Of The Chloride Solutions, 2nd Symposium of Chemistry and Environment, Hotel Princess, Bar, September 16-19, 2009, p. 170.</p>

NASLOV PREDLOŽENE TEME	
Na službenom jeziku	“Uloga grafen oksida kao međusloja na koroziona svojstva kataforetskih prevlaka na bazi epoksidnih smola na aluminijumu”
Na engleskom jeziku	“The role of graphene oxide interlayer on the corrosion properties of cathaphoretic coatings based on epoxy resins on aluminium”
Obrazloženje teme	
<p>Korozioni procesi u suštini su spontani procesi između metala i komponenata okoline pri čemu metali prelaze u termodinamički stabilnije stanje. Korozija tako neminovno smanjuje upotrebnu vrijednost metala, kao i proizvoda koji su napravljeni od njega. Iz tog razloga vrlo je bitna pravovremena i pravilno odabrana metoda zaštite od korozije.</p> <p>Korozija metala može se usporiti ili spriječiti nanošenjem prevlaka koje, u prvom redu, služe kao barijera prema agresivnom mediju. Razumije se da materijal prevlake mora biti što postojaniji prema tom mediju. Prevlake mogu biti metalne i nemetalne, a nemetalne organske i neorganske. Zaštitno djelovanje prevlake zavisi od vrste prevlake, njene debljine, stepena kompaktnosti i čvrstoće prijanjanja. S obzirom na to, na kvalitet prevlake znatno utiče postupak nanošenja, koji uključuje predobradu metalne površine za prevlačenje, nanošenje u užem smislu i završnu obradu prevlake, koja nije potrebna u svim postupcima prevlačenja.</p> <p>Zaštitne prevlake su, bez sumnje, najrasprostranjeniji proizvodi za zaštitu od korozije. Koriste se za dugotrajnu zaštitu različitih konstrukcija u širokom nizu koroziono agresivnih sredina, počevši od atmosferskog izlaganja, pa sve do najzahtjevnijih eksploatacionih uslova u postrojenjima hemijske industrije.</p> <p>Zaštitom metala od korozije prevlakama, ostvaruju se:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Primarna svrha prevlake – zaštita površine od korozije, 2. Sekundarna svrha prevlake – koja može biti: <ul style="list-style-type: none"> - postizanje određenih fizičkih svojstava površine, - zaštita od mehaničkog trošenja, - postizanje estetskog dekorativnog efekta, - povećanje dimenzija istrošenih dijelova, odnosno popravak loših proizvoda... <p>Danas organske prevlake imaju nezamjenjivu ulogu u zaštiti metalnih konstrukcija od korozije. Pritom, uspješnost zaštite ne zavisi isključivo samo od svojstava prevlake već i od karaktera same metalne osnove, pripreme površine i tehnologije nanošenja prevlake. U praksi je stoga neophodno uzeti u obzir cijeli sistem i tehnologiju izvođenja zaštite uključujući i najčešće komplikovan sastav same prevlake.</p> <p>Osnovni cilj nanošenja prevlake je razdvajanje metalne podloge i okoline pa stoga one moraju biti dovoljno postojane i trajne u uslovima eksploatacije. Tako je i najvažnije tehničko svojstvo prevlaka njihova trajnost. Sistem zaštite prevlakama sastoji se obično od temeljnog sloja, jednog ili više međuslojnih slojeva te završnog sloja, od kojih svaki ima svoju ulogu. Uopšteno, može se reći da je prevlaka materijal koji je nakon nanošenja na podlogu stvara čvrsti film.</p> <p>Kataforeza je jedna od najnaprednijih tehnologija primjene osnovnih boja sa visokim stepenom zaštite od korozije metala i površinskih tretmana metalnih proizvoda. Trenutno kataforeza nema</p>	

uporedivu konkurenciju u serijskim proizvodnim oblastima.

Najveći doprinos razvoju tehnologije kataforeze ima automobilska industrija, gdje je naglasak na antikorozivnoj zaštiti karoserije i drugih komponenti u fokusu interesovanja svih proizvođača. Visok kvalitet tretmana površine, zajedno sa ekonomskim i ekološkim prednostima, predodređuje ovu tehnologiju da se koristi i u drugim oblastima industrije, inženjerstva i roba široke potrošnje.^[11,16]

Tehnološki postupak kataforeze obuhvata 5 faza:

1. Priprema materijala i kačenje materijala na nosače
2. Hemijski tretman, priprema površine za kataforezu
3. Kataforeza
4. Pečenje
5. Skidanje materijala

Proces kataforetskog prevlačenja se sastoji od potapanja predmeta u kadu sa bojom koji je povezan sa negativnim polom generatora. U kadi se nalaze uronjene elektrode spojene na pozitivan električni pol. Unutar kupatila nalazi se boja sastavljena od pigmenata, smola, rastvarača i punila koji se rastvaraju u vodi. Aktiviranje elektrohemijskog procesa omogućuje nanos boje na površini metala, koji se kasnije stabilizuje zahvaljujući „pečenju” u komori sa visokom temperaturom.^[2]

Pregled istraživanja

Kataforeza ili elektroforeza je postupak pri kojemu se na temelju djelovanja magnetnog polja boje metali. Postupak se svodi na prisustvo pozitivno i negativno naelektrisanih čestica. Bojanje se obavlja u rastvorima boja i lakova, pri čemu je voda naelektrisana suprotno od pigmenata. Djelovanjem električnog polja, boja se nanosi na metalne dijelove gdje se čestice usmjeravaju prema predmetu bojanja, a voda odlazi u suprotnom smjeru. Za ovakav način bojanja metala vrlo je bitna temperatura, tako svaki dio ovog procesa ima različita temperaturna svojstva. Ovaj postupak bojanja vrlo je sličan galvanskom uređaju, ali za razliku od galvanskog uređaja, koristi veći napon (50-300 V).

Elektroprevlačenje je jedan od klasičnih postupaka koji se izvodi uranjanjem predmeta koji treba da se zaštiti, iako je prikladan samo za određeni raspon veličina proizvoda. U tom procesu, proizvod je spojen kao elektroda, a vezivo i pigment se talože na njegovoj površini pomoću električne struje (elektroforeza) iz vodene disperzije.

Elektroforetsko taloženje organske prevlake je proces u kome se električno provodan supstrat uranja u vodeni rastvor polimera koji sadrži djelimično neutralisane funkcionalne grupe i predstavlja polielektrolit. Elektroforetsko taloženje može biti anodno (anaforetsko) i katodno (kataforetsko). Kataforetsko taloženje ima niz prednosti^[3] na katodi se ne odigrava rastvaranje metalnog supstrata tako da se dobijaju kvalitetnije prevlake, dok izdvojeni vodonik na katodi ne reaguje sa nastalom prevlakom.

U kataforetskom postupku se koriste polimeri koji sadrže primarne, sekundarne i tercijarne amino grupe ili kvarterne amonijum-, sulfonijum- ili fosfonijum- grupe, neutralisane organskim ili mineralnim kiselinama. Polimeri koji se najčešće koriste za kataforetsko taloženje sadrže neproreagovane amino grupe. Sadržaj ovih amino grupa je usklađen sa hidrofobno-hidrofilnim karakterom ostalih djelova makromolekula, tako da budu zadovoljena dva uslova: da je polimer rastvoran u vodi ili da može da se disperguje u vodi kada su amino grupe neutralisane nekom

kiselinom i stvorene soli djelimično prešle u oblik jona, a da postaje nerastvoran u vodi kada su amino grupe slobodne i nejonizovane. Prema tome, može se reći da se sistem za kataforetsko taloženje sastoji od vode kao rastvarača, polimera duž čijih lanaca su raspoređene amino grupe i kiseline (mineralne ili organske).

Katjonski polimeri koji sadrže amino grupe imaju najveći komercijalni značaj. Kao supstituenti u lancu mogu biti akrilni i vinilni kopolimeri, epoksidne smole, akrilati, poliamidi, poliuretani i njihove kombinacije. Najveći značaj imaju polimeri na bazi epoksidnih smola.

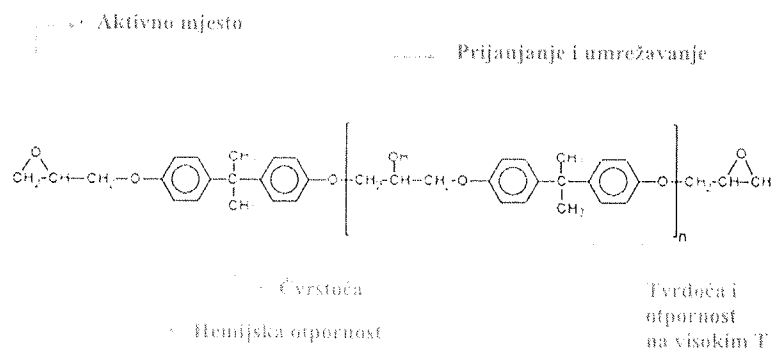
Katjonski polimeri, koji se koriste za kataforetsko taloženje, imaju micelarnu koloidnu strukturu. Dimenzije micela su između 6 i 140 nm, što zavisi od koncentracije rastvorenih grupa. Same micelle predstavljaju agregate od 30 do 50 individualnih molekula.^[4]

Većina formulacija katjonskih elektroprevlaka zasniva se na oligomernim epoksidnim smolama koje sadrže amino grupe i djelimično su neutralizovane kiselinama kako bi se stvorila stabilna emulzija u vodi, koja može biti elektrotaložena na katodi.^[5,6,7]

Ovako dobijeni elektroistaloženi filmovi su ujednačeni a zbog umreženosti pružaju visoku otpornost na koroziju, hemijsku otpornost, imaju izvrsno prijanjanje i dobru fleksibilnost. Nakon stvrdnjavanja elektropremaza stvara se film koji sadrži 80 do 85 % smole i 15 do 20 % pigmenta uključujući katalizator.

Skelet oligomerne smole obično se temelji na komercijalnim tečnim epoksidnim smolama čiji je lanac produžen bisfenolom A [(2,2 - bis (4 - hidroksifenil) propan] i imaju epoksi ekvivalentnu težinu (EEW) ili molarnu masu između 180 do 500. Poželjne epoksidne smole su dvofunkcionalne i imaju oksiranske prstenove kao terminalne grupe. Za elektropremazne smole linearni polimerni lanci su ciljano birani i odabiraju se epoksidne smole koje imaju >99 % sadržaja oksiranske terminalne grupe.^[8,9]

Epoksidne smole na bazi bisfenola A predstavljaju većinu svih proizvedenih epoksi funkcionalnih materijala. Visok sadržaj OH grupa (za prijanjanje i umrežavanje), visoka hemijska otpornost (zbog eterskih grupa), žilavost i tvrdoća čine ove smole vrlo primjenljivim.



Epoksidne smole na bazi bisfenol A diglicidil etra sa EEW > 600 su čvrste i isporučuju se u rastvaračima kao što je metil izobutil keton ili ksilen. Poželjno je koristiti tečnu epoksidnu smolu jer ona ima dovoljno nisku viskoznost za pumpanje i ne sadrži rastvarač.^[8]

Zaštitna svojstva prevlake dobijene kataforetskim taloženjem zavise od debljine prevlake, na koju utiče više različitih parametara taloženja: vrijeme taloženja, napon, temperatura kupatila, koncentracija polimera u rastvoru i pH-vrijednosti rastvora.

Debljina prevlake linearno raste sa porastom napona taloženja, koji može biti u intervalu od 50 do 500 V. Za svaki dati sistem za elektroforetsko taloženje postoji neki minimalni napon i odgovarajuća debljina prevlake, iznad koje dolazi do povećanja poroznosti, smanjenja moći

prodiranja, pa čak i do odvajanja prevlake sa površine elektrode. Taj karakteristični napon je poznat pod nazivom napon probijanja i predstavlja neželjeni efekat u procesu elektroforetskog taloženja. Iz ovog razloga napon taloženja za većinu sistema nije veći od 300 V. ^[11]

Sa povećanjem koncentracije polimera u rastvoru debljina prevlake takode linearno raste zato što se povećava količina jona polimera u difuzionom sloju uz elektrodu. Međutim, povećanjem koncentracije raste i viskoznost rastvora pa se smanjuje brzina kretanja čestica polimera prema katodi. Isuviše visoka koncentracija polimera može toliko povećati viskoznost da se smanji brzina taloženja prevlake. Zato postoji optimalna koncentracija polimera za najbrže taloženje prevlake. ^[11]

Sledeći parametar koji utiče na debljinu prevlake je temperatura kupatila. Povećanje temperature ubrzava disocijaciju vode i polimernih čestica, migraciju čestica, a sa druge strane smanjuje viskoznost rastvora. Zato debljina prevlake raste i sa povećanjem temperature. Za taloženje epoksidne prevlake postoji optimalni opseg temperature inače bi u slučaju da je temperatura niža brzina taloženja prevlake bila veoma smanjena, a na višim temperaturama dolazi do isparavanja organskih sastojaka rastvora. ^[13]

U uslovima konstantnog napona, debljina prevlake u početku naglo raste sa vremenom taloženja, a zatim sve sporije pa je zato neophodno odrediti optimalni opseg vremena taloženja.

Pored parametara kataforetskog taloženja (napon, temperatura i vrijeme taloženja), zaštitna svojstva epoksidnih prevlaka zavise i od vrste i modifikacije supstrata na koji se nanose. Svojstva supstrata koja znatno utiču na svojstva epoksidne prevlake su hrapavost i kvašljivost supstrata, brzina izdvajanja vodonika iz polimera kao i lokalno zagrijavanje supstrata u toku kataforetskog taloženja. ^[13,12]

Kada se na radnu elektrodu na početku procesa kataforetskog taloženja dovede određena vrijednost napona, u indukcionom periodu prije taloženja epoksidne prevlake, odigrava se samo elektroliza vode uz intenzivno izdvajanje vodonika. Da bi počeo proces taloženja epoksidne prevlake, pH-vrijednost u prikatodnom sloju mora dostići vrijednost 11,90. ^[12] Međutim, od vrste supstrata zavisi brzina izdvajanja vodonika i količina izdvojenog gasa. Pokazano je da ako se u toku taloženja izdvaja više gasa, nastala epoksidna prevlaka će biti poroznija. ^[13] Sa druge strane, formira se veliki broj vodoničnih veza između izdvojenog vodonika na podlozi i kiseonika u polimernim lancima tek istaložene prevlake, tako da iako je prevlaka poroznija, njena termička stabilnost je povećana. ^[14]

Pošto je za vrijeme kataforetskog taloženja vrijednost pH u prikatodnom sloju visoka, amfoterni metali kao što je Al u takvoj sredini nije stabilan već se hemijski rastvara. Reakcije alkalne korozije stvaraju dodatne količine vodonika na katodi. Pored toga, na površini katode nastaju različiti oksidi i hidroksidi, koji utiču na svojstva epoksidne prevlake. ^[15]

Sledeća karakteristika metalnog supstrata koja znatno utiče na svojstva kataforetske prevlake, je njegova termička provodljivost. Visoka vrijednost napona grije površinu supstrata. Ako supstrat slabo provodi toplotu, njegova površina se može zagrijati do visoke temperature, što za posledicu ima lakše vezivanje molekula vodonika u mehuriće, može doći do isparavanja rastvarača, pa čak i do toga da se epoksidna prevlaka delimično zapeče još u toku taloženja. Sve to uzrokuje kasniju pojavu pora u prevlaci, i zato je dobro da supstrat ima što veću toplotnu provodljivost. ^[15]

Uticao supstrata na epoksidnu prevlaku se ne manifestuje samo u toku kataforetskog taloženja, već tokom cijelog životnog vijeka prevlake. Naime, u toku izlaganja korozionom agensu, elektrolit nakon određenog vremena prolazi kroz pore epoksidne prevlake i dolazi do supstrata. Za različite supstrate, različiti korozioni produkti se formiraju ispod epoksidne prevlake, sa različitom sklonošću upijanju vode i različitom zapreminom. Prema tome, od supstrata zavisi brzina

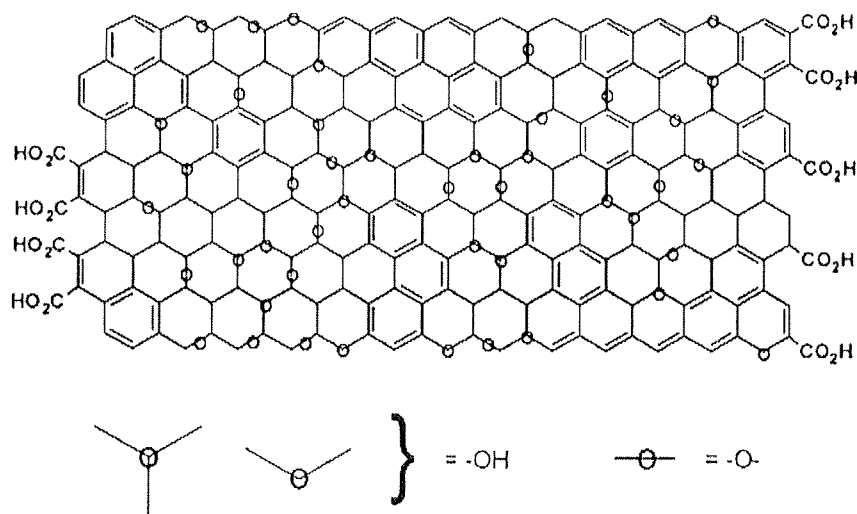
odvajanja epoksidne prevlake u toku korozije.^[13]

Takođe treba naglasiti da adhezija epoksidne prevlake znatno zavisi od hrapavosti supstrata i kvašljivosti supstrata emulzijom epoksidne smole. Na osnovu podataka u literaturi, adhezija će biti jača na supstratu koji ima veću hrapavost i bolju kvašljivost emulzijom epoksidne smole.^[17]

Najnovija istraživanja pokazuju da ugradnja funkcionalnih nanočestica može pomoći u borbi ili čak spriječiti pojavu korozije, a takođe i produžiti vijek trajanja prevlake. Nanostrukture kao što su silicijum dioksid (SiO_2), ugljenikove nanocijevi (CNT), cink oksid (ZnO), cirkonijum dioksid (ZrO_2), nanočestice zlata, nanočestice srebra, cerijum dioksid (CeO_2), titanijum dioksid (TiO_2), nanočestice montmorilonita (MMT), grafen oksid (GO) i cerijum oksihidroksidi ($\text{Ce-H}_2\text{O}_2$) neki su primjeri aktivnih sredstva čija su antikoroziivna svojstva ispitivana.^[18]

Grafen oksid posjeduje vrhunsku mehaničku čvrstoću, hemijsku i toplotnu stabilnost pa se stoga smatra obećavajućim nanomaterijalom za primjenu u prevlakama. Osnova njegovih izvanrednih svojstava leži u njegovoj hemijskoj konfiguraciji.

Grafen oksid se definiše kao monosloj grafita (grafen) sa nasumično raspoređenim aromatičnim područjima (sp^2 hibridizacija) i oksidovanim tj. alifatičnim područjima (sp^3 hibridizacija) gdje su na C atome vezane hidroksilne, epoksidne, karbonilne i karboksilne grupe. Epoksidne i hidroksilne grupe vezane su iznad i ispod ravni grafenskog sloja, dok su karboksilne vezane pretežno na krajevima sloja. Tokom više godina istraživanja GO-a predlagane su različite strukture ovog jedinjenja, kako bi se objasnila njegova svojstva i hemijska reaktivnost. Međutim i dan danas nije u potpunosti jasna i precizirana njegova struktura zahvaljujući kompleksnosti tog jedinjenja i činjenici da je gotovo svaki uzorak tog materijala različit, u zavisnosti kojom je metodom dobijen. Uz to ovo jedinjenje ima amorfni i bertolitni karakter (nestehiometrijski odnos atoma unutar jedinjenja), zbog čega je karakterizacija GO-a uveliko otežana. Uprkos tome, najčešće korišteni i najpoznatiji strukturni model je Lerf - Klinowski model:^[19]



Kada se koristi u kompozitu, GO se često sklapa u trodimenzionalne slojeve koji održavaju integritet prevlake ometajući razmjenu sa spoljašnjim okruženjem. Pored njegove hemijske inertnosti, električne provodljivosti i unutrašnje nepropusnosti, veličina grafenskih pahuljica ima značajan uticaj na performanse prevlake.^[20,21]

Istraženi su različiti pristupi kako bi se grafen oksid koristio u prevlakama, kao sredstvo protiv korozije u visokotemperaturnim i vodenim sredinama, a koji su se pokazali obećavajućim. Najznačajnije su elektroforetsko taloženje (EPD), hemijsko taloženje parom (CVD), premazivanje potapanjem u rastvor, prevlačenje rotacijom (spin coating) i raspršavanje (spray

coating).

Postoji priličan broj objavljenih radova o GO polimernim kompozitima za antikorozivnu primjenu, a noviji su se fokusirali na mogućnost prilagođavanja i modifikacije površinskih karakteristika grafen oksida u cilju dobijanja naprednih materijala različitim strategijama, većina njih zasnovanih i na hemijskim i fizičkim interakcijama. ^[22,23,24,25]

Grafen oksid, kada se koristi kao punilo, ima sposobnost da obezbijedi da prevlaka ima hidrofobne karakteristike i takođe može da smanji adsorpciju i migraciju korozivnih medija, što efikasno poboljšava otpornost kompozitnog premaza na koroziju.

Zbog svojih nanometarskih dimenzija i izvanrednih svojstava, grafen oksid se pokazao kao idealan kandidat za nanokompozitne formule na bazi polimernih materijala. ^[26,27,28]

Cilj i hipoteze

Na osnovu obrazloženja teme i pregleda literature primijećeno je da je postignut značajan napredak u korišćenju grafen oksida u kompozitnim materijalima.

Postoji širok raspon metalnih podloga koje se koriste u prevlakama, iako je čelik i dalje standard (hladno valjani, pocinčani ...), sve više se koristi aluminijum, magnezijum ...

Kontakt nekih metala, kakav je aluminijum, sa atmosferskim vazduhom ima za posledicu stvaranje oksidnog filma na površini metala koji ih djelimično štiti od korozije. U uslovima agresivnijim od atmosferskih, neophodna je dodatna zaštita, koja se postiže najčešće organskim prevlakama. Poboljšanje adhezije organskih prevlaka i dodatna zaštita se obezbjeđuju prethodnom pripremom površine, tj. formiranjem međuslojeva.

Jedan od netoksičnih načina pripreme površine je baziran na korišćenju grafen oksida. Na osnovu dosadašnjih istraživanja smatra se da će formirani zaštitni film grafen oksida smanjiti koroziju metala ispod samog filma, i poboljšati adheziju organskih prevlaka, čak i više nego hromatne prevlake, koje su doskora smatrane najefikasnijim, a sada se postepeno eliminišu iz upotrebe zbog toksičnosti.

Osim poboljšanja adhezije, grafen oksid može da doprinese zaštiti od korozije svojim barijernim karakteristikama. I adhezija i barijerne karakteristike variraju sa vremenom izlaganja dejstvu vazduha ili vodenih rastvora.

Takođe proces predtretmana treba prilagoditi svakoj podlozi. Za mnoge podloge mora se naći kompromis, jer nije moguće optimalno tretirati svaku podlogu. Ovo je jedan od glavnih izazova u procesu premazivanja. Svojstva prevlaka su u direktnoj vezi sa parametrima kupke.

Razni istraživački i razvojni timovi traže rješenja za kombinovanje predtretmana i elektroprevlake kako bi se pojednostavio proces. Istraživanja idu u pravcu smanjenja korozije i povećanju performansi adhezije.

Kako bi se ostvarili isplativi, ekološki prihvatljivi procesi za proizvodnju elektroprevlaka, moraju se razviti sistemi veziva koji omogućuju kompatibilnost aktivne supstance materijala sa vodom u postupcima prevlačenja koji smanjuju trošak proizvodnje.

Distribucija grafen oksida (GO) u epoksidnim matricama mora biti dobra a to se postiže ako se ona pripremi kao stabilna koloidna suspenzija u vodenom rastvoru. Ovo je moguće jer grafen oksid posjeduje funkcionalne grupe, kao što su epoksi ili karboksilnu, koje pokazuju izvjesnu kompatibilnost sa smolama koje sadrže iste funkcionalne grupe, po principu sličnosti i međusobnog miješanja.

Snaga elektroprevlake dolazi do izražaja kao ujednačen sloj, u maloj debljini. A sam proces

nanošenja mora biti na ekološki prihvatljiv i ekonomičan način i da može biti sproveden na velikoj površini. ^[16]

Cilj ovog rada je stvoriti poboljšanje osobina međusloja između aluminijuma i poliepoksida. Prije svega to se odnosi na povećanje adhezije i električne provodljivosti.

Hipoteza:

Očekujemo da će se korišćenjem grafen oksida stvoriti dovoljno dobar sloj koji ima zadovoljavajuću čvrstoću, adheziju i značajnu veću provodljivost od onih komponenti koje se sada koriste.

Sledeći korak ovog rada bi se stoga fokusirao na optimizaciju količine punila koja se dodaje u kataforetsku kupku. Tačna količina dodatog grafen oksida bi omogućila da se dobije stvarno poboljšanje osobina kataforetskih prevlaka, sa odličnim performansama otpornosti na koroziju, procijenjenim kako izlaganjem u agresivnom okruženju tako i tehnikama elektrohemijske karakterizacije.

Materijali, metode i plan istraživanja

Osnovni materijal koji se koristi za polazna istraživanja je aluminijum. Koristi se metal čistoće 99,5%.

Početak istraživanja će biti usmjeren na detaljnu analizu naučnih radova u cilju sagledavanja postojećih rezultata proučavanja primjene grafen oksida u kataforetskim prevlakama. Planirani eksperimenti za polazna istraživanja će obuhvatiti elektrohemijsku karakterizaciju aluminijuma pomoću elektrohemijskih metoda: Tafelova ekstrapolacija, ciklična voltametrija i impedansa u rastvorima 3% NaCl, 1,0M H₂SO₄, 0,1M NaOH i morska voda. Ovi eksperimenti će biti realizovani na PMF-u u Sarajevu, na Katedri za fizikalnu hemiju. Cilj polaznih istraživanja je da se dobiju referentni podaci neophodni za uporednu analizu procesa korozije i uticaja međusloja na korozionu stabilnost.

Naredna faza istraživanja će obuhvatiti kataforetsko nanošenje epoksidne prevlake sa fosfatnim međuslojem i grafen oksidom kao međuslojem. Sam tehnološki proces kataforeze se sastoji od sljedećih operacija: odmaščivanje, nagrizanje, fosfatiranje, kataforetsko nanošenje elektroprevlake i pečenje.

Čista podloga ključna je za dobre rezultate nanošenja prevlake. Od svih aspekata projektovanja zaštitnih prevlaka nijedan nije toliko značajan kao što je priprema površine prije nanošenja prevlake. Čak i prevlake s najboljim svojstvima mogu zakazati ukoliko površina nije dobro očišćena i pripremljena. U pripremu površine spadaju svi postupci kojima se uklanjaju masne supstance, korozioni proizvodi i druga onečišćenja čime se postiže jednolična umjerena hrapavost.

Taloženje se pokreće strujom u električnom polju između katode i anode. Taloženje prevlake na metalnom predmetu povećava električni otpor u strujnom kolu. Dostizanjem određene vrijednosti otpora, jačina struje se smanjuje, polako se zaustavlja stvaranje spoljašnjeg filma, a unutrašnja područja predmeta se prevlače. Ova karakteristika dovodi do izvrsne kontrole debljine i omogućuje prevlačenje i spolja/iznutra i čak i u udubljenim dijelovima predmeta.

Umjesto fosfatiranja, na pojedinim uzorcima materijala biće nanešen sloj grafen oksida, rastvoran u vodi, nakapavanjem na površinu aluminijuma ili elektroforetski, koji bi se redukovao elektrohemijski do grafena. Kao materijal korišće se grafen oksid koji je sintetizovan poboljšanom Hummers-ovom metodom, gdje se koristi smjesa koncentrovanih kiselina H₂SO₄ i H₃PO₄ u zapreminskom odnosu 9:1. Poslije toga bi takav uzorak išao na kataforezu, a zatim na pečenje. Tokom svakog od ovih koraka neophodno je vršiti kontrolu parametara u cilju dobijanja

što bolje prevlake.

Kod gotovih proizvoda kontrolisaće se boja, debljina sloja kao i test slane komore. Takođe će se provjeravati prijanjanje i poroznost elektroprevlake (standardne metode).

Dalje istraživanje će obuhvatiti metode za karakterizaciju površine prevlake. Kao metode koje se koriste za ova ispitivanja su AFM (mikroskopija atomskih sila) i SEM (skenirajuća elektronska mikroskopija). Cilj ove faze istraživanja je dobijanje podataka o morfologiji prevlake. Napomena: pristup ovim metodama je omogućen na osnovu saradnje Metalurško – tehnoloskog fakulteta sa Prirodno - matematičkim fakultetom u Sarajevu.

Naredna faza istraživanja će obuhvatiti elektrohemijsko ispitivanje karakteristika prevlake. Cilj elektrohemijskih ispitivanja jeste da se prevashodno utvrde korozione karakteristike prevlake i uticaj grafen oksida na koroziona svojstva. U tom smislu koristiće se sljedeće metode: Tafelova ekstrapolacija, ciklična voltometrija, impedanca kao najbolje metode za provjeru stepena korozije a i same zaštite.^[29] Za ova snimanja koristiće se troelektrodna elektrohemijska ćelija koja se sastoji od radne, pomoćne i referentne elektrode. Ispitivaće se koroziona stabilnost prevlaka u vodenim rastvorima 3% NaCl, 1,0M H₂SO₄, 0,1M NaOH kao i u morskoj vodi.

Posljednja faza istraživanja biće usmjerena na proučavanje korelacija između grafen oksida kao međusloja u epoksidnim prevlakama sa rezultatima dobijenom iz elektrohemijskih mjerenja. Cilj ovog ispitivanja je uticaj parametara taloženja prevlake (koncentracija rastvora grafen oksida, vrijeme taloženja i vrijeme pečenja) na elektrohemijske i sorpcione karakteristike prevlaka.

Očekivani naučni doprinos

Budućnost elektroprevlačenja je što bolja elektroprevlaka, dok će prednosti taloženja zaštitnog filma iz vodene disperzije elektroforezom ostati. Stoga će formulacije elektroprevlaka nastaviti da se mijenjaju kako se tržišta i zahtjevi nastavljaju mijenjati.

U godinama koje dolaze izazovi za tehnologiju će biti vođeni regulativom zaštite životne sredine i zdravstvenim propisima. Zbog svega ovoga će buduća rešenja morati biti visoko isplativa i dodatno pogodna, a da pritom imaju minimalan nepovoljan uticaj na životnu sredinu i zdravlje. Konkretno, ovo će uključivati eliminaciju endokrinih disruptora kao što su organska jedinjenja kalaja, etoksilovani nonilfenoli i bisfenol A. U budućnosti, možda će postojati ograničenja u korištenju trenutno uobičajenih materijala za formulaciju kao što su na primjer izocijanati ili titanijum dioksid.

U doglednoj budućnosti, istraživanja treba da idu u pravcu dodavanja grafen oksida drugim materijalima u cilju poboljšanja njihovih svojstava. Problem njegove primjene je što još uvijek nije pronađen ekološki prihvatljiv način za industrijsku proizvodnju. Obično se grafen oksid dobija oksidacijom grafena jakim oksidansima. Međutim, takve metode traju dosta dugo, dok je u većini slučajeva reakciona smjesa eksplozivna, a neki od reakcionih proizvoda su štetni za okolinu.

Ipak, kineski hemičari predvođeni Wencai Ren sa Instituta za istraživanje metala Shenyang predložili su korištenje elektrolitičke oksidacije u vodenom rastvoru za sintezu grafen oksida. Prema autorima rada^[30], za razliku od sada korištenih metoda, ovaj pristup koristi samo metode "zelene hemije", stoga ne predstavlja prijetnju životnoj sredini.

Sve ovo bi moglo da znači prekretnicu u korištenju grafen oksida kao međusloja u prevlakama. Nedavne studije su pokazale da je proces kataforetskog elektroprevlačenja pogodan metod za realizaciju zaštitnih premaza koji sadrže punila na bazi grafena oksida. Kombinacija visokih adhezivnih svojstava kataforeze sa efektom barijere omogućavaju dobijanje uniformnih slojeva sa odličnim zaštitnim karakteristikama.

Spisak objavljenih radova kandidata

Radovi u međunarodnim časopisima

1. J. Pješčić, D. Radonjić, D. Vuksanović, **Lj. Samardžić**, Ispitivanje ponašanja protektorskih legura na bazi sistema Al-Zn u rastvorima hlorida različitih koncentracija, ZASTITA MATERIJALA 2010 **51**(2) 94.

Radovi saopšteni na skupu međunarodnog značaja:

1. J. Pješčić, D. Radonjić, D. Vuksanović, B. Jordović, **Lj. Samardžić**, Ispitivanje korozionih karakteristika legura na bazi Al-Zn namijenjenih za protektorsku zaštitu, XI YUCORR, Saradnja istraživača različitih struka na području korozije, zaštite materijala i zaštite životne sredine, Tara 17. 05.-20. 05. 2009, 183.
2. **Lj. Samardžić**, J. Pješčić, D. Vuksanović, D. Radonjić, Investigation Behaviour Of Alloys Used For Protection In Different Concentrations Of The Chloride Solutions, 2nd Symposium of Chemistry and Environment, Hotel Princess, Bar, September 16-19, 2009, 170.

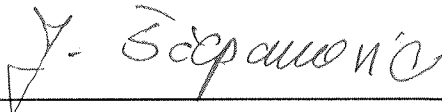


Popis literature

1. M. Reichinger, W. Bremser, M. Dornbusch: Interface and volume transport on technical cathodic painting: A comparison of steel, hot-dip galvanised steel and aluminium alloy - Electrochimica Acta: 2017, 231, 135.
2. M. Brüggemann, A. Rach Electrocoat: Formulation and Technology., Hanover: Vincentz Network, 2020.
3. V.B. Mišković-Stanković, Organske zaštitne prevlake, Savez inženjera i tehničara za ZM Srbije, (SITZAMS), Beograd, 2001.
4. M. Fedel, M. Druart, M. Olivier, M. Poelman, F. Deflorian, S. Rossi, Progress in Organic Coatings 2010, 69, 118.
5. US 3,799,854, PPG Method Of Electrodepositing Cationic Compositions, patent, 1974.
6. DE 3,436,345, Herberts gesellschaft mit bescharaenkter haftung, Wuppertal, DE, 1986.
7. DE 3,738,220/US, 5,670,441, BASF Cathodic Electrodeposition Coating Containing Polymethylene Urea , Patent Application Publication 2011.
8. M. Dornbusch., U. Christ, R. Rasing, Epoxy Resins: Fundamentals and Applications, Vincentz Network, Hanover, 2016.
9. M. Watkins, Troubleshooting High performance Epoxy Systems, PCI magazine 2012-05-01.
10. V.B. Mišković Stanković, M.D. Maksimović, Progress in Organic Coatings 1988, 16, 255.
11. J.B. Bajat, V.B. Mišković-Stanković, N. Bibić, D.M. Dražić, Progress in Organic Coatings 2007, 58, 323.
12. J.B. Bajat, V.B. Mišković-Stanković, Progress in Organic Coatings 2004, 49, 183.
13. Z. Ranjbar, S. Moradian, Progress in Organic Coatings 2005, 54, 292.
14. J.B. Bajat, V.B. Mišković-Stanković, Z. Kačarević-Popović, Progress in Organic Coatings 2002, 45, 379.
15. S.J. Garcia, J. Suay, Progress in Organic Coatings 2009, 66, 306.

16. E. Almeida, I. Alves, C. Bites; L. Fedrizzzi, Cataphoretic and autophoretic automotive primers. A comparative study, *Progress in Organic Coatings* 2003, 46, 8.
17. J.B. Bajat, V.B. Mišković–Stanković, D. Dražić, *J. Serb. Chem. Soc.* 2007, 72, 1383.
18. M.I. Necolau, A.M. Pandele, Recent Advances in Graphene Oxide-Based Anticorrosive Coatings: An Overview, *Coatings* 2020, 10(12), 1149.
19. D. R. Dreyer, Sungjin Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 228.
20. P. Mandal, U.N. Kiran, S. Pati, S. Roy, Investigation of the effects of electrophoretic deposition parameters on 304SS steel coated with graphene oxide for PEMFC application, *Mater. Today Proc.* 2020, 26, 654.
21. N.H.A. Bakar, G.A.M. Ali, J. Ismail, H. Algarni, K.F. Chong, Size-dependent corrosion behavior of graphene oxide coating, *Progress in Organic Coatings.* 2019, 134, 272.
22. M. Calovi, S. Rossi, F. Deflorian, S. Dirè, R. Ceccato, Effect of functionalized graphene oxide concentration on the corrosion resistance properties provided by cataphoretic acrylic coatings, *Mater. Chem. Phys.* 2020, 239, 121984.
23. S.R. Nayak, M.B. Hegde, K.N. Mohana, Anticorrosion performance of 4-fluoro phenol functionalized graphene oxide nanocomposite coating on mild steel, *Journal of Fluor. Chem.* 2019, 228, 109392.
24. F. Zhang, W. Liu, L. Liang, S. Wang, H. Shi, Y. Xie, M. Yang, K. Pi, The effect of functional graphene oxide nanoparticles on corrosion resistance of waterborne polyurethane, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp.* 2020, 591, 124565.
25. Z. Zhao, L. Guo, L. Feng, H. Lu, Y. Xu, J. Wang, B. Xiang, X. Zou, Polydopamine functionalized graphene oxide nanocomposites reinforced the corrosion protection and adhesion properties of waterborne polyurethane coatings, *Eur. Polym. J.* 2019, 120, 109249.
26. V. Mittal, Functional polymer nanocomposites with graphene: A review, *Macromol. Mater. Eng.* 2014, 299, 906.
27. W. Hou, Y. Gao, J. Wang, D.J. Blackwood, S. Teo, Recent advances and future perspectives for graphene oxide reinforced epoxy resins, *Mater. Today Commun.* 2020, 23, 100883.
28. S.I. Abdullah, M.N.M. Ansari, Mechanical properties of graphene oxide (GO)/epoxy composites, *HBRC Journal* 2015, 11, 151.
29. K. Darowicki, P. Ślepski, M. Szociński: Novel Application of Dynamic Electrochemical Impedance Monitoring to a Cataphoretic Coating Process, *Progress in Organic Coatings* 2020, 149, 105906.
30. S. Pei, Q. Wei, K. Huang, et al., Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation, *Nature Communications* 2018, 9, 145.

SAGLASNOST PREDLOŽENOG/IH MENTORA I DOKTORANDA SA PRIJAVOM


Odgovorno potvrđujem da sam saglasan sa temom koja se prijavljuje.

Prvi mentor	Prof. dr Jelena Šćepanović	
Drugi mentor	Prof. dr Fehim Korać	
Doktorand	MSc Ljubodrag Samardžić	

IZJAVA

Odgovorno izjavljujem da doktorsku disertaciju sa istom temom nisam prijavio/la ni na jednom drugom fakultetu.

U Podgorici,
 24.10.2022. godine.


 Ime i prezime doktoranda
Ljubodrag Samardžić

Na osnovu člana 33 Zakona o upravnom postupku ("Službeni list CG", br. 56/14, 20/15, 40/16 i 37/17), člana 115 Zakona o visokom obrazovanju ("Službeni list CG", br. 44/14, 52/14, 47/15, 40/16, 42/17, 71/17, 55/18, 3/19, 17/19, 47/19, 72/19, 74/20 104/21) i službene evidencije, a po zahtjevu studenta Samardžić Božidar Ljubodrag, izdaje se

UVJERENJE O POLOŽENIM ISPITIMA

Student **Samardžić Božidar Ljubodrag**, rođen **18-10-1972** godine u mjestu **NIKŠIĆ**, opština **NIKŠIĆ**, Republika **Crna Gora**, upisan je studijske **2021/2022** godine, u **I** godinu studija, kao student koji se **samofinansira na doktorske akademske studije**, studijski program **HEMIJSKA TEHNOLOGIJA**, koji realizuje **METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET** - Podgorica Univerziteta Crne Gore u trajanju od **3 (tri)** godine sa obimom **180** ECTS kredita.

Student je položio ispite iz sljedećih predmeta:

Redni broj	Semestar	Naziv predmeta	Ocjena	Uspjeh	Broj ECTS kredita
1.	1	ELEKTROHEMIJA RASTOPA	"A"	(odličan)	7.00
2.	1	KINETIKA - VIŠI KURS	"B"	(vrlodobar)	8.00
3.	1	NEORGANSKA HEMIJA III	"D"	(zadovoljavajući)	7.00
4.	1	TERMODINAMIKA - VIŠI KURS	"C"	(dobar)	8.00
5.	2	ELEKTROHEMIJSKI IZVORI STRUJE - GORIVNI SPREGOVI	"A"	(odličan)	7.00

Zaključno sa rednim brojem **5**.

Ostvareni uspjeh u toku dosadašnjih studija je:

- srednja ocjena položenih ispita **"B" (8.78)**
- ukupan broj osvojenih ECTS kredita **37.00** ili **61.67%**
- indeks uspjeha **5.41**.

Uvjerjenje se izdaje na osnovu službene evidencije, a u svrhu ostvarivanja prava na: (dječji dodatak, porodičnu penziju, invalidski dodatak, zdravstvenu legitimaciju, povlašćenu vožnju za gradski saobraćaj, studentski dom, studentski kredit, stipendiju, regulisanje vojne obaveze i slično).

Broj:
Podgorica, 24.10.2022 godine



SEKRETAR,
Deja Jevđević-Petronić