

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

Факултет за физичку хемију

Београд

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ ФАКУЛТЕТА ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Предмет: Извештај комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата мастера физикохемичара Бориса Рајчића

Одлуком Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду, са седнице одржане 07.04.2022. године, именовани смо за чланове Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата мастера физикохемичара Бориса Рајчића, под насловом: „**Површинска модификација и карактеризација легура Ti6Al4V и Нимоник 263 ласерским зрачењем у контролисаним атмосферама**”. Израда докторске дисертације под наведеним насловом одобрена је одлуком Наставно-научног већа на IX редовној седници, одржаној 14.06.2021. године.

На основу те одлуке, Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је на својој седници од 24.06.2021. године дало сагласност да се прихвати предложена тема докторске дисертације.

На основу прегледа и анализе докторске дисертације подносимо Већу следећи:

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација Бориса Рајчића представљена је на 151 страну куцаног текста. Дисертација је организована у 7 поглавља: *Увод* (2 стране), *Теоријски део* (19 страна), *Експериментални део* (12 страна), *Резултати и дискусија* (98 страна), *Закључак* (4 стране), *Литература* (9 страна) и *Прилози* (7 страна). Поред наведеног, дисертација садржи и: *Насловну страну* на српском (1 страна) и енглеском (1 страна) језику, *Сажетак* на српском (1 страна) и енглеском (1 страна) језику, *Страну са менторима и члановима комисије* (1 страна), *Захвалницу* (1 страна), *Садржај* (2 стране), *Биографију* кандидата (1 страна), *Списак објављених радова* кандидата који чине докторску дисертацију (1 страна), *Изјаву о ауторству* (1 страна), *Изјаву о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада* (1 страна) и *Изјаву о коришћењу* (2 стране).

Дисертација садржи 10 слика и 4 табеле у *Теоријском делу*, 7 слика и 8 табела у *Експерименталном делу*, 78 слика и 19 табела у *Резултатима и дискусији* и 4 слике и 2 табеле у *Прилозима*. Литература садржи списак од 154 референци.

У Уводу дисертације докторанд Борис Рајчић је укратко описао значај истраживања интеракције материјала са ласерским зрачењем, материјале, односно легуре које су предмет испитивања у дисертацији као и ласерске системе који су коришћени у озрачивању тих легура. Набројане су и све институције у којима су рађени експерименти за потребе тезе. Такође су укратко описана поглавља на које је дисертација подељена. На крају Увода, докторанд је поднасловом издвојио Циљеве истраживања докторске дисертације.

Теоријски део садржи приказ хемијских и физичких особина легуре Ti6Al4V и суперлегуре Нимоник 263 и њихову примену. Укратко је описан принцип рада ласерског система. Посебно је описана интеракција ласерског зрачења са металима, као и ефекти који се јављају током интеракције. Детаљно је описан утицај дужине трајања импулса ласера на интеракцију са површином металних материјала кроз нано-, пико- и фемтосекундни режим ласерског зрачења. Објашњени су појмови апсорпције ласерског зрачења, топљење и аблација материјала. Описане су морфолошке промене које могу настати као резултат модификације материјала под дејством ласерског зрачења, као што су кратери који се формирају након озрачивања површине легура ласерским зрачењем одређене густине енергије и структуре које се формирају на површини материјала након ласерског зрачења, са посебним освртом на специфичне ласерски индуковане периодичне површинске структуре. Објашњени су параметри интеракције ласерског зрачења и површине материјала тј. параметри који су одређивани у дисертацији као што су: праг оштећења, површинска температура, зона топлотног дејства и брзина аблације. Описани су утицаји генерисане плазме и средине озрачивања на интеракцију ласерског зрачења са материјалом. На крају Теоријског дела је описан и утицај ласерског зрачења на механичке особине материјала.

У *Експерименталном делу* су детаљно описани коришћени ласерски системи, у које спадају: TEA CO₂ наносекундни ласер, Nd:YAG нано- и пикосекундни ласер и Ti:Safirni фемтосекундни ласер. Детаљно су објашњене методе карактеризације површине ласерски модификованих легура, као што су: оптичка (ОМ) и скенирајућа електронска микроскопија (SEM) које служе за приказ микрофотографија површина легура, енергетски дисперзивна спектрометрија X-зрачења (EDS) која служи за анализу елементног састава површине легуре након озрачивања ласерским зрачењем, профилометријска анализа за описивање површинских неправилности, односно промена у топографији модификованих легура и спектрометрија флуоресценције X-зрачења (XRF) за анализу хемијског састава легура пре и након деловања ласерског зрачења. Представљене су технике испитивања механичких особина (микротврдоћа и деформација). На крају Експерименталног дела је описана техника анализе спектралне емисије плазме (спектроскопија ласерски индуковане плазме - LIBS), као и експериментална поставка за ову анализу где је одређена спектрална осетљивост спектрографа, калибрација таласних дужина и оптимизација услова снимања спектра.

У поглављу под називом *Резултати и дискусија* дат је преглед добијених резултата. Анализирани су ефекти који се јављају на површини легуре Ti6Al4V и суперлегуре Нимоник 263 након деловања ласерског зрачења, при стандардних условима и у контролисаним атмосферама аргона и азота. Такође су описане и структуре које се јављају на површини и процена вредности периода и дијаметара

структура. Одређивани су карактеристични параметри испитиваних интеракција, као што су: праг оштећења легура (густина енергије прага), инкубациони фактор, зона топлотног дејства и процена вредности површинских температура, у зависности од примењивости на одређени тип интеракције. Кроз профилометријску анализу, приказани су дводимензиони профили и тродимензионе пројекције области на површинама легура након ласерског зрачења и одређивани су и анализирани карактеристични параметри површина и интеракција: дубина аблације, брзина аблације и површинска храпавост легура. Спроведена је елементна хемијска анализа површине легура пре и након ласерске модификације. За суперлегуру Нимоник 263 одређени су вредности параметара микротврдоће и деформације након нано- и пикосекундног ласерског зрачења. На крају поглавља је приказана спектрална анализа емисије плазме генерисане дејством ласерског зрачења на површину легура.

Преглед најважнијих ефеката резултата постигнутих током експерименталног рада у оквиру ове докторске дисертације је сумиран у *Закључку*.

Поглавље *Литература* садржи приказ научних радова, књига и осталих извор информација који су коришћени при изради дисертације.

У последњем поглављу су наведени одређени резултати експерименталног дела истраживања, у облику *Прилога*.

Б. Приказ постигнутих резултата

У овој дисертацији су представљени резултати испитивања утицаја параметара различитих ласерских система, у различитим условима средине, на интеракцију ласерског зрачења са површином легуре Ti6Al4V и суперлегура Нимоник 263.

Наносекундно озрачивање суперлегура Нимоник 263 ласерским зрачењем таласне дужине 10,6 μm , дужине трајања импулса 100 ns, је извршено деловањем две енергије импулса, применом различитог броја импулса и у три атмосфере озрачивања (ваздух, азот и аргон). Добијени резултати показују да ово зрачење чак и при високим вредностима густине енергије изазива углавном минималне морфолошке промене при малом броју акумулираних импулса, док применом већег броја импулса долази до израженијих хидродинамичких ефеката, али без значајног дубљења материјала, тј. без формирања кратера, што упућује на закључак да је дошло до благе аблације. Профилометријском анализом су потврђени резултати микроскопске анализе. Површина суперлегура након озрачивања показује изражено набирање материјала, а параметар површинске храпавости, R_a , има највишу вредност у ваздуху и атмосфери азота.

Испитивање деловања наносекундног ласерског зрачења таласне дужине 1064 nm и дужине трајања импулса 5 ns на површину суперлегура Нимоник 263 је показало да, у односу на наносекундно озрачивање таласне дужине 10,6 μm и дужине трајања импулса 100 ns, изазива интензивније морфолошке промене. Присутни су хидродинамички ефекти и при малом броју акумулираних импулса, али без формирања кратера па је закључено да тада долази до благе аблације суперлегура. При великом броју акумулираних импулса, осим термалних ефеката, долази до формирања кратера па се може рећи да долази до ефикасне аблације, посебно изражене у атмосфери азота. Профилометријском анализом је уочено да

ниже вредности енергија импулса и велики број примењених импулса доводе до дубљења тј. ефикасније аблације, у атмосфери азота. Урађена је и хемијска анализа површине суперлегури након озрачивања и резултати указују да је дошло до формирања оксида на периферији модификоване мете узорка у ваздуху и атмосфери аргона, при средњим вредностима густина енергија. Резултати указују и на формирање нитрида у центру модификоване мете узорка, у атмосфери азота.

Пикосекундно ласерско зрачење таласне дужине 1064 nm, дужине трајања импулса 150 ps, даје јасније изражене зоне центра и периферије модификоване површине суперлегури у односу на наносекундно ласерско зрачење. Најдоминантнији ефекат је нагомилавање отопљеног материјала у центру модификоване мете узорка, са релативно плитким кратерима, па се закључује да је у овим експерименталним условима дошло до некомплетне средње ефикасне аблације материјала. Уочено је формирање ласерски индукованих периодичних површинских структура на површини суперлегури у ваздуху и атмосфери азота након 100 – 1000 акумулираних импулса. Дубина аблација има највишу вредност, од ~ 124 μm , приликом интеракције у атмосфери аргона, након 1000 примењених импулса и са средњом вредношћу енергије импулса. Храпавост површине суперлегури је највећа у атмосфери аргона при нижим вредностима енергије импулса и са великим бројем акумулираних импулса. EDS анализа указује на формирање оксида на периферији модификоване области.

Код фемтосекундног озрачивања површине суперлегури Нимоник 263 ласерским зрачењем таласне дужине 775 nm и дужине трајања импулса 200 fs, показано је да у режиму ниских вредности енергија импулса, са малим бројем акумулираних импулса, нема изражених хидродинамичких ефеката, већ долази до релативно равномерне модификације у виду формирања ласерски индукованих периодичних површинских структура преко целе површине модификоване ласерским зрачењем, док су након примене већег броја акумулираних импулса доминантни хидродинамички ефекти. Ефикасна аблација са енергијом од 100 μJ је постигнута након 10 примењених импулса. На основу експерименталних резултата је одређен инкубациони фактор за суперлегуру Нимоник 263 при датим експерименталним условима, где су добијене вредности од 0,91 и 0,87 у ваздуху и атмосфери азота, редом.

Анализа механичких особина суперлегури на местима која су подложна додатном напрезању, након ласерске обраде је дала следеће резултате: површинска храпавост површине суперлегури је побољшана након деловања нано- и пикосекундног ласерског зрачења. Не долази до формирања кратера и губитка материјала услед ласерске аблације. Тестом микротврдоће је показано да се вредности микротврдоће повећавају након дејства ласерског зрачења, па се закључује да је постигнуто побољшање основног материјала суперлегури. Ласерска модификација је такође узроковала побољшање код отпорности на деформацију, и у вредности параметра деформације и параметра напрезања.

Спекроскопска анализа индуковане плазме при интеракцији нано- и пикосекундног ласерског зрачења са површином суперлегури је показала да се у оба случаја уочавају интензивне јонске линије метала који чине суперлегуру.

Озрачивање легуре Ti6Al4V наносекундним ласерским зрачењем таласне дужине 10,6 μm , дужине трајања импулса 100 ns је показало да мали број примењених импулса доводи до благе аблације, а већи број импулса до средње ефикасне аблације. Ласерски индуковане периодичне површинске структуре су

формирани преко целе модификоване површине легуре. Профилометријска анализа је дала потврду SEM анализе: доминантна је прерасподела отопљеног материјала и његово нагомилавање у центру модификоване области узорка, али без формирања изражених кратера. Дубина аблације је највећа у атмосфери азота док површинска храпавост легуре након озрачивања има релативно ниску вредност, до 3,3 μm . Хемијска анализа упућује на закључак да се на површини легуре формирају оксиди, највише у атмосфери аргона и азота, док се нитриди формирају у атмосфери азота са великим бројем примењених импулса.

Испитивање деловања ласерског зрачења таласне дужине 1064 nm и дужине трајања импулса 5 ns на површину легуре Ti6Al4V је довело до следећих резултата: ефикасна аблација је постигнута у атмосфери аргона након великог броја примењених импулса и код виших вредности густина енергија, што је потврђено и профилометријском анализом. Храпавост површине легуре је, при нижим вредностима енергије импулса, највећа у ваздуху и атмосфери азота.

Применом пикосекундног зрачења таласне дужине 1064 nm и дужине трајања импулса 150 ps на површину Ti6Al4V, до ефикасне аблације долази применом великог броја акумулираних импулса у режиму високих вредности густина енергија, у ваздуху и атмосфери аргона. Профилометријском анализом су одређене вредности дубина аблације у ваздуху и атмосфери аргона (максималне износе $\sim 36 \mu\text{m}$). Детектоване су структуре правилног облика, у облику микрокруне, након деловања 100 акумулираних импулса вредности густине енергије 47,1 J/cm², у атмосфери аргона. Прегледном доступне литературе није уочено да су структуре овог типа раније пријављене на легури Ti6Al4V. Резултати хемијске анализе указују на формирање оксида на површини легуре, након деловања пикосекундног ласерског зрачења.

Спектроскопском анализом ласерски индуковане плазме је закључено да је померање фокуса ласерског снопа иза површине мете, због одсуства спектралних линија елемената из атмосфере, фаворизовало емисију елемената метала из узорка легуре.

Фемтосекундним ласерским зрачењем таласне дужине 775 nm и дужине трајања импулса 200 fs, у режиму ниских вредности густина енергија долази до благе аблације при мањем броју акумулираних импулса док се акумулацијом 400 импулса постиже ефикасна аблација. Код виших вредности густина енергија, аблација је ефикасна при већем броју акумулираних импулса. Карактеристично за ову интеракцију је да се ласерски индуковане периодичне површинске структуре формирају и у једноимпулсном и двоимпулсном режиму деловања ласерског зрачења. Храпавост легуре се повећава, а вредности густине енергије прага смањују, са повећањем броја примењених импулса. Одређене су вредности за инкубациони фактор за легуру Ti6Al4V и износе 0,78 и 0,84 у ваздуху и атмосфери азота, редом.

V. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

На интеракцију ласерског зрачења са материјалом, поред особина материјала и параметара ласерског зрачења, утиче средина, односно амбијентални услови у којима се одвија експеримент, као што је озрачивање у гасним срединама. Након EDS анализе површина легура после ласерског зрачења, у

дисертацији је потврђено да се у ваздуху формирају оксиди на површини који утичу утичу на побољшање биокомпатибилности и повећавају отпорност према корозији. У литератури, нађено је да се ови оксиди формирају у ваздуху након озрачивања Ni/Ti двослоја депонованог на силицијуму пикосекундним ласерским зрачењем таласне дужине 1064 nm, дужине трајања импулса 150 ps и са малим бројем акумулираних импулса (до 100) и након озрачивања челика (са додатком угљеника) наносекундним ласерским зрачењем таласне дужине 1064 nm и дужине трајања импулса 1 ns [1,2], док су у овој дисертацији експериментални услови за формирање оксида били другачији: нано- и пикосекундно ласерско зрачење таласних дужина 10,6 μm и 1064 nm и дужине трајања импулса 100 ns, 5 ns и 150 ps са бројем примењених импулса већим од 100. Такође, хемијском анализом површине легура након ласерског зрачења је показано да се формирају и нитриди, у атмосфери азота, који доприносе повећаној тврдоћи и отпорност према корозији [3]. Прегледом литературе, најчешћи услови формирања нитрида су након наносекундног ласерског зрачења таласне дужине 1064 nm и дужине трајања импулса око 300 ns [4], док су у дисертацији оксиди формиран и након пикосекундног ласерског зрачења таласне дужине 1064 nm и дужине трајања импулса 150 ps. Различите атмосфере у којима се врши озрачивање, као што су азот и аргон, изазивају интензивнији ефекат аблације материјала као и интензивније површинске микроструктуре, али и побољшање механичких особина, након интеракције наносекундног ласерског зрачења таласне дужине 266 – 1070 nm са различитим материјалима као што су цирконијумова легура, угљеничне микротубе, легура Ti6Al4V уз присуство прашкастог графита [5,6]. У дисертацији, поред наносекундног ласерског зрачења, побољшање особина легура је постигнуто и под дејством пико- и фемтосекундног ласерског зрачења у поменутих атмосферама озрачивања.

Код фемтосекундног озрачивања површине суперлегуре Нимоник 263, у ваздуху и атмосфери азота, у доступној литератури, није пријављена вредност инкубационог фактора који карактерише одговор модификоване мете материјала на мултиимпулсну аблацију. За легуру Ti6Al4V, овај фактор је одређиван у ваздуху и у доброј је сагласности са добијеним резултатима из литературе [7], док је у атмосфери азота, вредност овог фактора израчуната у овој докторској дисертацији.

Новонастале структуре у облику микро-круне су у доступној литератури до сада пријављене код фемтосекундног озрачивања танких металних слојева депонованих на силицијуму и на површини силицијума. Предложено објашњење за настале структуре је да се термокавитациона нестабилност истопљеног материјала на површини може јавити у облику круне микрометарских димензија на површини, а као резултат деловања већег броја ласерских импулса, вредности густине енергије блиске вредности густине прага аблације [8,9]. У овој дисертацији, микро-круне су добијене деловањем пикосекундног ласерског зрачења на површину Ti6Al4V у атмосфери аргона.

LIPSS структуре које се формирају на површини легура, до сада у литератури, су највише пријављиване као резултат деловања пико- и фемтосекундног ласерског зрачења, док је при експерименталним условима описаним у овој дисертацији детектовано формирање LIPSS структура и након деловања наносекундног ласерског зрачења код легуре Ti6Al4V, што је у доступној литератури пријављено на медицинском челику [10].

- [1] S. Petrović, D. Peruško, J. Kovač, Z. Siketić, I. Radović-Bogdanović, B. Gaković, B. Radak, M. Trtica, Laser-induced surface oxidation of (Ni/Ti)/Si system with picosecond laser pulses, *Mater. Chem. Phys.* 143 (2014) 530-535.
- [2] I. Nikonchuk, A. Chumakov, B. Gaković, S. Petrović, M. Mitrić, C. Lupulescu, Formation of microstructures and oxides on structural steel by nanosecond laser irradiation, *High Temp. Mater. Process.* 18 (2015) 197-203.
- [3] D. Hoche, P. Schaaf, Laser nitriding: investigations on the model system, TiN. A review, *Heat Mass Transfer* 47 (2011) 519-540.
- [4] E. Gyorgy, A. Perez del Pino, P. Serra, J. L. Morenza, Microcolumn development on titanium by multipulse laser irradiation in nitrogen, *J. Mater. Res.* 18 (2003) 2228-2234.
- [5] Y. Qian, M. Jiang, Z. Zhang, H. Huang, J. Hong, J. Yan, Microstructures and mechanical properties of Zr-based metallic glass ablated by nanosecond pulsed laser in various gas atmospheres, *J. Alloys Comp.* 901 (2022) 163717.
- [6] A. Perez del Pino, E. Gyorgy, L. Cabana, B. Ballesteros, G. Tobias, Carbonitriding of Ti-6Al-4V alloy via laser irradiation of pure graphite powder in nitrogen environment, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 093501.
- [7] N. Maharjan, W. Zhou, Y. Guan, Ablation morphology and ablation threshold of Ti-6Al-4V alloy during femtosecond laser processing, *Appl. Phys. A* 124 (2018) 519-528.
- [8] V. I. Emel'yanov, P. A. Danilov, D. A. Zayarnyi, A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, S. V. Makarov, A. A. Rudenko, D. I. Shikunov, V. I. Yurovskikh, Thermocavitation melt instability and micro-crown formation near the threshold for femtosecond laser spallation of a silicon surface, *JETP Letters* 100 (2014) 145-149.
- [9] N. Yoshiki, T. Kunio, M. Noriaki, F. Hirotooshi, Liquidly process in femtosecond laser processing, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 9761-9763.
- [10] J. G. A. B. Simoes, R. Riva, W. Miyakawa, High-speed Laser-Induced Periodic Surface Structures (LIPSS) generation on stainless steel surface using a nanosecond pulsed laser, *Surf. Coat. Techn.* 334 (2018) 423-432.

Г. Објављени радови и саопштења који чине део тезе

Радови објављени у врхунским међународним часописима - M21

1. **Boris Rajčić**, Sanja Petronić, Katarina Čolić, Zoran Stević, Ana Petrović, Žarko Mišković, Dubravka Milovanović, „Processing of Ni-Based Superalloy Surfaces Susceptible to Stress Concentration“, *Metals* 11 (2021) 750-765.
<https://doi.org/10.3390/met11050750>

Радови објављени у међународним часописима - M23

1. **Boris Rajčić**, Sanja Petronić, Katarina Čolić, Zoran Stević, Ana Petrović, Žarko Mišković, Dubravka Milovanović, „Processing of Ni-Based Superalloy Surfaces Susceptible to Stress Concentration“, *Metals* 11 (2021) 750-765.
<https://doi.org/10.3390/met11050750>

Саопштење са међународног скупа штампано у целини - M33

1. **Boris Rajčić**, Sanja Petronić, Miroslav Kuzmanović, Aleksandra Radulović, Dragan Ranković, Jelena Savović, D. Milovanović, „Laser Processing Study of Nimonic 263 Surface Under Different Environmental Conditions“, *Proceedings of the 4th International Conference on Optics, Photonics and Lasers (OPAL' 2021)*, 13-15 October 2021, Corfu, Greece.

Д. Провера оригиналности докторске дисертације

Оригиналност докторске дисертације је проверена на начин прописан Правилником о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду („Гласник Универзитета у Београду“ број 201/18 од 22.06.2018).

Помоћу програма iThenticate утврђено је да количина подударана текста износи 8 %. Овај степен подударности последица је коришћења уобичајених термина и кратких фраза типичних за област у коју спада ова дисертација, затим навођења библиографских података, личних имена и претходно публикованих резултата кандидата, који су проистекли из његове докторске дисертације, што је све у складу са чланом 9. поменутог Правилника.

На основу свега изнетог, Комисија сматра да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

Б. Закључак комисије

На основу изложеног комисија закључује да резултати кандидата Бориса Рајчића, мастера физикохемичара, представљају оригиналан и значајан научни допринос у области физичке хемије, посебно у области физичке хемије материјала. Делови тезе кандидата публиковани су у два рада у научним часописима од међународног значаја (категорије М21 и М23) и саопштења на међународном скупу (категорије М33).

На основу изложеног, Комисија позитивно оцењује дисертацију мастера физикохемичара Бориса Рајчића под насловом: „**Површинска модификација и карактеризација легура Ti6Al4V и Нимоник 263 ласерским зрачењем у контролираним атмосферама**” и предлаже Наставно – научном већу Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду да прихвати оцену комисије и одобри јавну одбрану дисертације, чиме би били испуњени сви услови да кандидат стекне звање доктор физичкохемијских наука.

Београд, 11. април 2022. године

Чланови комисије

Проф. др Никола Цвјетићанин,
редовни професор Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду

др Бојана Недић Васиљевић,
доцент Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду

др Јелена Савовић,
научни саветник Института за нуклеарне науке „Винча“, Београд
