

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Реферат о урађеној докторској дисертацији кандидата **Ayad Abdelsalam Musa Salem**, мастер инжењера.

Одлуком бр. 35/192 од 31.05.2018. године, именовани смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Ayad Abdelsalam Musa Salem, мастер инжењера под насловом:

Корозија челика са композитним превлакама на бази полианилина (Corrosion of steel with polyaniline based composite coatings)

После прегледа достављене Дисертације и других пратећих материјала и разговора са Кандидатом, Комисија је сачинила следећи

РЕФЕРАТ

1. УВОД

1.1. Хронологија одобравања и израде дисертације

Кандидат Ayad Abdelsalam Musa Salem, уписао је Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду школске 2014/2015. године.

01.02.2018. Kandidat Ayad Abdelsalam Musa Salem, предложио је тему докторске дисертације под називом „Корозија челика са композитним превлакама на бази полианилина (Corrosion of steel with polyaniline based composite coatings)“

22.02.2018. На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду, донета је Одлука број 35/34 о именовању чланова Комисије за подобности теме и кандидата Ayad Abdelsalam Musa Salem, под називом „Корозија челика са композитним превлакама на бази полианилина (Corrosion of steel with polyaniline based composite coatings)“.

29.03.2018. На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду донета је Одлука број 35/87 о прихватању Реферата Комисије за оцену подобности теме и кандидата Ayad Abdelsalam Musa Salem, за израду докторске дисертације под називом „Корозија челика са композитним превлакама на бази полианилина (Corrosion of steel with polyaniline based composite coatings)“, а за ментора је одређен др Бранимир Гргур, ред. проф. Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду.

23.04.2018. На седници Већа научних области техничких наука Универзитета у Београду, донета је Одлука број 61206-1859/2-18 којом се даје сагласност на предлог теме докторске

дисертације кандидата Ayad Abdelsalam Musa Salem, за израду докторске дисертације под називом „Корозија челика са композитним превлакама на бази полианилина (Corrosion of steel with polyaniline based composite coatings)“

31.05.2018. На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду донета је Одлука број 35/192 о именовану чланова Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Ayad Abdelsalam Musa Salem, под називом „Корозија челика са композитним превлакама на бази полианилина (Corrosion of steel with polyaniline based composite coatings)“

1.2. Научна област дисертације

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације припадају научној области Технолошко инжењерство, у којој научној области Хемијско инжењерство, за коју је матичан Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду. Ментор др Бранимир Гргур, ред. проф. Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду, до сада је публикувао 112 радова на SCI листи и руководио на седам одбрањених докторских дисертација што га чини компетентним за руковођење израде ове докторске дисертације.

1.3. Биографски подаци о кандидату

Ayad Abdelsalam Musa Salem, мастер инжењер, је рођен 01. Јануара 1965. у Завији, Либија. Основне академске студије завршио је 1986. године, на Алфатех Универзитету, Завија, Либија на одсеку за Хемија, а другу диплому 2003. је стекао на Алфатех Универзитету, Завија, Либија на одсеку за Хемијско инжењерство. Мастер студије је завршио на Шефилд Универзитету, Шефилд, Велика Британија, 30.10.2006, смер Хемијско инжењерство, а диплома му је ностификована одлуком Универзитета у Београду, број: 06-61301-5 652/3-15 од 12.01.2016. У периоду 1989-1994. радио је у P.R.C. - Petroleum Research Center као истраживач. У периоду од 1994-2005. радио је као чиновник на Завија Универзитету, Либија, а у периоду 2006-2014. био је запослен је као предавач на Завија Универзитету, Либија, на департменту за хемијско инжењерство, на предметима Инжењерство корозије, Органске хемија, Термодинамика и Реакционо инжењерство.

Школске 2014/2015 уписао је докторске студије на Технолошко-металуршком факултету, Универзитета у Београду, одсек за Хемијско инжењерство. До сада је публикувао један рад врхунском међународном часопису (M21), један рад у међународном часопису (M23) и саопштио два рада на међународном скупу штампаним у целини (M33). Ожењен је и има седморо деце. Говори, чита и пише арапски и енглески језик.

Школске 2014/2015. уписао је докторске студије на Технолошко-металуршком факултету, Универзитета у Београду одсек за Хемијско инжењерство.

2. ОПИС ДИСЕРТАЦИЈЕ

2.1. Садржај дисертације

Текст докторске дисертације Ayad Abdelsalam Musa Salem, написан је на енглеском језику, на 101 страни, садржи 74 слика, 21 једначину, 3 табеле и 124 литературна навода. Докторска дисертација садржи следећа поглавља: *Увод, Теоријски део, Експериментални део, Резултати и дискусија, Закључци и Литература*. На почетку дисертације дат је *Резиме* на енглеском и српском језику, а на крају дисертације налази се *Биографија* на српском и енглеском језику и три обавезна Прилога: Изјава о ауторству, Изјава о истоветности штампане и електронске верзије рада и Изјава о коришћењу.

2.2. Кратак приказ појединачних поглавља

У *Уводу*, је укратко размотрена примена проводних полимера са посебним освртом на заштиту челика од корозије применом композитних премазних средстава. Такође, је указано да услови синтезе који се веома много разликују у многоме доприносе разликама у добијеним резултатима. Јасно су исказане полазне хипотезе о коришћењу стандардизоване процедуре синтезе полианилина у облику праха препоручене од стране IUPAC-а, његовој депротонацији (дедоповању) и поновној протонацији (доповању) одређеним допантима за примену у изради композитних премазних средстава.

У поглављу *Теоријски део*, је на основу детаљног литературног прегледа разматрана хемијска синтеза полианилина и његове карактеристике. У овом делу дисертације је такође дат исцрпан преглед литературе до сада испитиваних композитних материјала на бази полианилина у заштити челика од корозије, и објаснили до сада постојећи механизми заштите од корозије. Такође, дате су и теоријске основе експерименталних метода које су биле примењиване у току експеримената и анализе резултата.

У *Експерименталном делу*, дат је детаљан приказ свих поступака и метода коришћених у процесу синтезе, карактеризације и електрохемијског испитивања материјала, као и детаљан опис коришћених хемикалија и опреме.

Поглавље *Резултати и дискусија*, се састоји из две целине. У првом делу су на основу ранијих резултата синтезе добро дефинисаног полианилина допованог бензоатним анјонима установљена је репродуктивна процедура испитивања корозије применом линеарне поларизације, у смислу одређивања поларизационе отпорности, R_p , и UV-вис спектрофотомеријског одређивања концентрације гвожђа, односно брзине корозије, у корозионом медијуму применом 1,10 фенантролинске методе. У другом делу припремљени су истом методом прахови полианилина доповани сулфаминском, ћилибарном, лимунском и сирћетном киселином. Степени доповања су одређени применом UV спектроскопије, на основу апсорпција бензоидних и хиноидних апсорпционих максимума. Прахови полианилина су били умешавани у комерцијални премаз на бази алкидне смоле и нанети на узорке челика. Брзина корозије је одређивана мерењем поларизационе отпорности и спектрофотометријским одређивањем концентрације гвожђа у корозионом раствору. Показано је да почетно стање оксидације полианилина одређује вредности поларизационе отпорности која се смањује у следећем редоследу: R_p (сулфаминска) > R_p (ћилибарна) > R_p (лимунска) > R_p (сирћетна) ~ R_p (основни премаз). Код свих композитних премаза, током времена је уочено повећање корозионог потенцијала, док је код основног премаза уочено смањује. Узорци челика веће површине са основним и композитним премазима су такође испитани у 3% NaCl. Густина струје корозије је одређена након 100 сати, одређивањем концентрације јона гвожђа у раствору, користећи 1,10-фенантролински метод. Добијене вредности су биле у одличној сагласности са вредностима поларизационе отпорности. Узорци су такође визуелно прегледани и испитани оптичким микроскопом. Показано је да композитни премази смањују могућност формирања пликова и деламинације превлаке. Густина струје корозије и појава корозионих продуката блиско прате почетно оксидационо стање полианилина. Разматрана је улога почетног оксидационог стања (степен доповања) полианилина на корозионо понашање. Предложено је да се побољшање корозионог понашања може повезати са механизмом реакције редукције кисеоника (као катодне реакције) који се углавном одиграва дво-електронском разменом на честицама полианилина, ослобађајући много мању количину хидроксилних јона, одговорних за формирање пликова и деламинације код комерцијалних премаза.

У поглављу *Закључак* дати су најважнији закључци до којих је кандидат дошао у току израде ове докторске дисертације.

У поглављу *Литература* наведени су сви литературни податци који су коришћени за писање ове докторске дисертације.

3. ОЦЕНА ДИСЕРТАЦИЈЕ

3.1. Савременост и оригиналност

Корозија метала представља један од највећих проблема у свету и доводи до губитка материјалних добара, а може и довести до катастрофалних последица. Најчешћи вид заштите метала од корозије је примена различитих премазних средстава на бази органских превлака. Међутим, овакав вид заштите није дуготрајан, и услед дејства корозионих агенаса и UV зрачења сунца долази до његовог пропадања и појаве корозије. Такође, у случају оштећења превлаке долази до појаве интензивне корозије. Полианилин, као један од најзначајнијих представника проводних полимера, са електронском проводљивошћу, показао је значајно побољшање корозионе стабилности челика било као електрохемијски нанет танки филм било као пуниоц у облику праха у класичним премазним средствима. Полианилин, у зависности од степена доповања (односа броја инсертованих аниона у полимерној јединици од четири мономера) може егзистирати као леукоемералдин, $y = 0$, емералдин со, $0 < y = 0,5$ и пернигранилин со, $y > 0,5$. Хемијском оксидативном полимеризацијом полазећи од мономера анилина у раствору киселине, обично сумпорне или хлороводоничне и амонијум-персулфата као оксидационог средства добија се емералдин со. Током полимеризације долази и до уградње (доповања) анјона киселине у полимерни ланац који му омогућава електронску проводљивост, преко система којугованих веза. С обзиром да допант анјон има значајног утицаја на корозионе особине, у радовима се синтеза одиграла уз додатак неке органске или неорганске киселине у реакциону смешу и тврдило се да је само тај анјон уграђен у полимерни ланац, а не и хлоридни или сулфатни анјон, што је више вероватно. Из тог разлога у овом раду је извршена синтеза полианилина препорученом методом од стране IUPACA-a, почетни допант анјон је уклоњен депротонацијом у амонијум хидроксида, а полианилин база је поново репротонана одређеним органским киселинама, што до сада није примењено у литератури. Репротонацијом са различитим органским киселинама добијен је широк спектар оксидације полианилина, која је директна последица степена доповања. У дисертацији је установљено да иницијални степен доповања има утицаја на корозионо понашање, односно да је форма полианилина ближа емералдин соли електроактивнија у заштити од корозије него форма емералдин базе, чиме је донекле разјашњен низ контраверзи у литератури. Такође, у литератури постоји доста контраверзи око улоге полианилина у механизму заштите челика од корозије са композитним премазима, од баријерног ефекта, пасивационе теорије до улоге инхибитора. Применом различитих електрохемијских техника и *in-situ* одређивања брзине корозије предложен је механизам заштите који указује на промену механизма катодне кисеоничне реакције, што предпоставља се да би резултати произашли из ове дисертације помогли у бољем разумевању евидентне улоге полианилина у заштити челика од корозије. На основу опсежног прегледа литературе, може се закључити да се истраживања у оквиру ове дисертације уклапају у светске трендове и указују на значај и актуелност проучавање проблематике. Испитивање оваквих система је започето пре десетак година, па би истраживања у овој дисертацији била у тренду са глобалним активностима у науци.

3.2. Осврт на референтну и коришћену литературу

Списак литературе садржи 124 библиографске јединице које су коришћене у изради дисертације. Литература је релевантна за предмет и циљеве истраживања. Кандидат је у дисертацији правилно реферисао бројне научне радове и монографије и показао је висок ниво познавања резултата истраживања у најважнијој класичној и савременој литератури из предметне области. Осим ранијих класичних радова које је било неопходно цитирати, већина цитираних радова која се бави проблематиком заштите челика од корозије применом композитних премаза на бази полианилина је из периода после 2005. г.

3.3. Опис и адекватност примењених научних метода

Полазне идеје и претпоставке ове дисертације подразумевају су успешну синтезу и карактеризацију прахова полианилина, њихову репротонацију и поновну протонацију анјонима органских киселина. У том смислу коришћена је метода препорученом од стране ИУРАС-а за синтезу емералдин соли полианилина, оксидативне полимеризације мономера анилина амонијум-персулфатом са тачно дефинисаним моларним односима реактанта. Емералдин со је била репротонована (дедопована) у раствору амонијум-хидроксида, и репротонована (допована) у растворима органских киселина. С обзиром да проводљивост полианилина веома зависи од коришћене органске киселине, што је директно повезано са степеном доповања, за репротонацију су коришћене сулфаминска, лимунска, ћилибарна и сирћетна киселина, пошто се проводљивост полианилина допованог са овим киселинама креће у широком распону од $0,1 \text{ S cm}^{-1}$ до $\sim 1 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$, што је у директној вези са степеном доповања. Степен доповања је одређиван на основу UV спектроскопије суспендованих прахова полианилина у дестилованој води као однос редукованих бензеноидних и оксидованих хиноидних апсорпционих максимума. Композитни премази су били припремљени умешавањем истих масених процената полианилина, 5 мас.%, у комерцијни премаз на бази алкидних смола, и наносени на прописано припремљени челик. Корозионо понашање композитних премаза у 3% натријум хлориду је било одређивано методом линеарне поларизације и мерења потенцијала отвореног кола током времена дефинисаних ASTM: G 59 – 97 стандардом, а стварна брзина корозије UV спектрофотометријским одређивањем концентрације раствореног гвожђа у корозионом раствору коришћењем 1,10-фенантролина према стандарду ASTM E 394 – 00. Резултати су били поређени са понашањем основног алкидног премаза. Узорци су након излагања корозионој средини били анализирани оптичком микроскопијом у циљу одређивања појаве деламинације и пликова, као главних проблема класичних органских премаза. Утицај иницијалног степена доповања композитних премаза анализиран је и квантитативним одређивањем површине на којој је дошло до појаве корозионих продуката на премазима.

3.4. Применљивост остварених резултата

Истраживања у оквиру ове дисертације имају како фундаментални тако и практични значај. По први пут је примењена метода добијања прахова допованог полианилина оксидативном полимеризацијом, дедоповања и поновног доповања само једним анјоном и одређен је њихов степен доповања применом UV спектрофотометрије диспергованих прахова. Установљено је да полианилин допован сулфаминском киселином има степен доповања 0.28, са ћилибарном 0.18, са лимунском 0.15 и са сирћетном 0.13. Са тако окарактерисаним праховима припремљени су композитни премази и нанети на челичне узорке. Одређивањем поларизационе отпорности током времена као и *in-situ* одређивањем брзине корозије, мерењем концентрације гвожђа у корозионој средини установљено је да заштитне особине композитних превлака блиско следе иницијални степен доповања полианилина. Са повећањем степена доповања, повећава се и заштитна особина композитне превлаке. Предложен је и проширени механизам заштите, који поред раније установљеног баријерног ефекта, побољшање корозионог понашања може повезати са механизмом реакције редукације кисеоника који се углавном одиграва дво-електронском разменом на честицама полианилина, ослобађајући много мању количину хидроксила јона, одговорних за формирање пликова и деламинације код комерцијалних премаза, код којих се редукација електрона одиграва уз четвороелектронску размену. Код дво-електронске размене главни производ реакције је пероксидни анјон, који може да оксидише двовалентне катјоне гвожђа настале у анодној реакцији, до тровалентног који спонтано формирају гвожђе-оксид као пасивни филм, који умањује брзину корозије. Установљено је да композитни премази

пружају значајније дужу заштиту од полазног премаза, а микроскопским прегледом је установљено да композине превлаке са полианилином већег степена доповања практично у потпуности елиминишу појаву пликова и деламинације, као главних узрочника деградације класичних органских премаза. Овај резултат докторске дисертације пружа могућност веома значајног побољшавања класичних органских премазних средстава, чиме би се поред квалитетније заштите челика од корозије, значајно смањили трошкови примене премазних средстава.

3.5. Оцена достигнутих способности кандидата за самостални научни рад

У току израде докторске дисертације, кандидат Ayad Abdelsalam Musa Salem, мастер инжењер, потпуно је оспособљен да самостално и критички направи литературни преглед, припреми и реализује експерименте, као и да анализира добијене резултате. Током израде докторске дисертације овладао је бројним електрохемијским техникама које се користе за карактеризацију и испитивање реакција корозије. Кандидат поседује све квалитете неопходне за научно-истраживачки рад и самосталну презентацију добијених резултата.

4. ОСТВАРЕНИ НАУЧНИ ДОПРИНОС

4.1. Приказ остварених научних доприноса

Истраживањама у оквиру ове докторске дисертације дат је значајан научни допринос бољем разумевању корозионих просеса челика модификованим композитним премазима на бази полианилина при чему се може издвојити следеће:

- Успешна синтеза прахова полианилина дефинисаног степена доповања само са једним анјоном органске киселине.
- Испитивања утицаја иницијалног степена доповања полианилина у композитном премазу на корозионо понашање челика.
- Повезивање иницијалног степена доповања са брзином корозије челика са композитним премазом.
- Давања прилога бољем разумевању механизма заштите челика од корозије са композитним превлакама на бази полианилина.

4.2. Критичка анализа резултата истраживања

Примењена је метода оксидативне полимеризације анилина са амонијум-персулфатом препоручена од стране IUPAC-а, са тачно дефинисаним молским односима реактаната, чиме је смањен садржај непожељних олигомерних једињења у производу, емералдин соли. Добијени прах полианилина је дедопован (депротонизован) у раствору амонијум хидроксида. UV спектроскопијом на основу бензоидних и хиноидних апсорпционих максимума установљено је да је степен доповања емералдин соли $y = 0,5$, а емералдин базе $y = \sim 0$. Емералдин база је репротонована (допована) сулфаминском, ћилибарном, лимунском и сирћетном киселином. Применом UV спектрофотометрије диспергованих прахова је установљено да полианилин допован сулфаминском киселином има степен доповања 0.28, са ћилибарном 0.18, са лимунском 0.15 и са сирћетном 0.13.

Са окарактерисаним праховима допованог полианилина, припремљени су композитни премази и нанети на челичне узорке. Одређивањем поларизационе отпорности током времена као и *in-situ* одређивањем брзине корозије, мерењем концентрације гвожђа у корозионој средини применом 1,10 фенантролинске методе установљено је да заштитне особине композитних превлака блиско следе иницијални степен доповања полианилина.

Са повећањем степена оксидације (доповања), повећавају се и заштитне особине композитне превлаке. Композитна превлака са полианилином допованим сулфаминском киселином са највећим степеном доповања ($y = 0,28$) од испитиваних узорака, показује значајно боље антикорозионе карактеристике. Следе композитне превлаке са полианилиним допованим ћилибарном киселином ($y = 0,18$), лимунском киселином ($y = 0,15$) док превлака са полианилином допованим сирћетном киселином ($y = 0,13$) има сличне вредности поларизационе отпорности и вредности концентрације јона гвожђа у раствору као и основно премазно средство, али и два пута дужу антикорозиону заштиту.

Оксидоване честице полианилина у порама превлаке могу служити као центри за редукцију кисеоника ои пероксидном (дво-електронском) механизму. Током одигравања ове реакције ослобађа се само један хидроксилни ањон, за разлику од класичних премаза где се ослобађа четири молекула. Тиме је значајно смањено локално повећање рН у порам, као узрочника деламинације класичних прганских премаза. Такође, код дво-електронске размене при редукцији кисеоника, главни производ реакције је пероксидни ањон, који може да оксидише двовалентне катјоне гвожђа настале у анодној реакцији, до тровалентног који спонтано формирају гвожђе-оксид као пасивни филм, који додатно умањује брзину корозије.

4.3. Верификација научних доприноса

Из докторске дисертације кандидата Ayad Abdelsalam Musa Salem произашли су један рад у врхунском међународном часопису (M21), један рад у међународном часопису (M23) и један рад саопштен на међународном скупу штампан у целини (M33):

Списак објављених научних радова:

M21. Рад у врхунском међународном часопису

1. **A.A. Salem**, B.N. Grgur, *The influence of the polyaniline initial oxidation states on the corrosion of steel with composite coatings*, Progress in Organic Coatings, Vol 119, 2018 pp. 138-144 ISSN 0300-9440 *IF(2016): 2.858*

M23. Rad u međunarodnom časopisu

1. **A.A. Salem**, B.N. Grgur, *Corrosion of mild steel with composite alkyd polyaniline-benzoate coating*, International Journal of Electrochemical Science, Vol 12, no. 9, 2017, pp. 8683-8694. ISSN 1452-3981 *IF(2016): 1.469*

M33. Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini

1. **Ayad Salem**, Waleed Omymen, Branimir Jugović, Milica Gvozdenović, Branimir Grgur, *Corrosion of steel with composite polyaniline coatings*, - Metallurgical & Material Engineering Congress of South-East Europe, Proceedings and Book of Abstract, Ed. Marija Korać, June 3rd -5th, Belgrade, Serbia, 2015, pp. 295-300 ISBN 978-86-87183-27-8.

5. ЗАКЉУЧАК И ПРЕДЛОГ

Комисија је, на основу свега изнетог, констатовала да докторска дисертација Ayad Abdelsalam Musa Salem, мастер инжењера, под називом „**Корозија челика са композитним превлакама на бази полианилина (Corrosion of steel with polyaniline based composite coatings)**“ представља оригиналан научни допринос у научној области Хемијско инжењерство, верификован кроз одговарајући број научних публикација.

Комисија је мишљења да докторска дисертација испуњава све законске, формалне и суштинске услове и критеријуме примењиване за вредновање докторских дисертација на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду. Сагледавајући квалитет

обим и научни допринос приказаних резултата, Комисија предлаже Наставно-научном већу Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду да прихвати поднети Реферат и да га заједно са поднетом дисертацијом Ayad Abdelsalam Musa Salem, мастер инжењера, под називом „**Корозија челика са композитним превлакама на бази полианилина (Corrosion of steel with polyaniline based composite coatings)**“ да на увид јавности у законски предвиђеном року и упути на коначно усвајање Већу научних области Техничко-технолошких наука Универзитета у Београду.

У Београду, 18. 06. 2018. год.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

.....
Др Бранимир Гргур, редовни професор
Универзитет у Београду,
Технолошко-металуршки факултет

.....
Др Милица Гвозденовић, ванредни професор
Универзитет у Београду,
Технолошко-металуршки факултет

.....
Др Бранимир Југовић, научни саветник
Институт техничких наука,
Српска академије наука и уметности, Београд,