

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Реферат о урађеној докторској дисертацији кандидата Светлане Илић

Одлуком бр. 35/247 од 06.07.2018. године, именовани смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Светлане Илић, дипл. инж. технологије, под насловом

Сол-гел синтеза и карактеризација мулита допираног гвожђем

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

Школске 2010/11 године кандидат Светлана Илић, дипл. инж. технологије је уписала докторске академске студије на Универзитету у Београду, Технолошко-металуршки факултет, смера Инжењерство материјала.

12.05.2014. Кандидат Светлана Илић, дипл. инж. технологије је предложила тему докторске дисертације под називом „Сол-гел синтеза и карактеризација мулита допираног гвожђем“.

22.05.2014. на седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду донета је одлука (Одлука бр. 35/117 од 26.05.2014.) о именованој чланова Комисије за оцену подобности теме и кандидата Светлане Илић, дипл. инж. технологије под називом „Сол-гел синтеза и карактеризација мулита допираног гвожђем“.

18.12.2014. На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду донета је одлука о прихватању теме докторске дисертације под насловом „Сол-гел синтеза и карактеризација мулита допираног гвожђем“, а за менторе се одређују др Ђорђе Јанаћковић, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет и др Бранко Матовић, научни саветник Универзитета у Београду, Института за нуклеарне науке „Винча“, Одлука бр. 35/358 од 18.12.2014. године.

09.02.2015. Веће научних области техничких наука доноси одлуку по којој се даје сагласност на предлог теме „Сол-гел синтеза и карактеризација мулита допираног гвожђем“ кандидата Светлане Илић, дипл. инж. технологије, Одлука бр. 61206-312/2-15 од 09.02.2015.

21.09.2017. на седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду донета је одлука да се кандидату Светлани Илић продужи рок за

завршетак докторских академских студија, када је поново уписала трећу годину Докторских академских студија на Универзитету у Београду, Технолошко-металуршки факултет, смера Инжењерство материјала школске 2017/18 године (Одлука бр. 35/350 од 21.09.2017.).

06.07.2018. На седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета донета је одлука о именовању чланова Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације Светлане Илић, дипл. инж. технологије под насловом „Сол-гел синтеза и карактеризација мулита допираног гвожђем“, Одлука бр. 35/247 од 06.07.2018.

1.2. Научна област дисертације

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације припадају научној области Технолошко инжењерство, ужа научна област Инжењерство материјала за коју је матичан Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду. Ментори су др Ђорђе Јанаћковић, редовни професор Технолошко-металуршког факултета, ужа научна област Инжењерство неорганичких хемијских производа, и др Бранко Матовић, научни саветник Универзитета у Београду, Института за нуклеарне науке „Винча“, ужа научна област Инжењерство материјала, који су на основу досадашњих објављених радова и искуства компетентни да руководе израдом ове докторске дисертације.

1.3. Биографски подаци о кандидату

Кандидат Светлана М. Илић, дипломирани инжењер технологије, рођена је 28.05.1981. године у Београду. Основну школу завршила је у Барајеву, а гимназију у Београду. Студије Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду смера Неорганичка хемијска технологија завршила је 2008. године са просечном оценом 8,21. Дипломски рад под називом „Предвиђање растворљивости у сисему $KCl + NaCl + MgCl_2 + H_2O$ на температури 298,15 К“ одбранила је на Катедри за Неорганичку хемијску технологију са оценом 10. Школске 2010/11 године, уписала је докторске студије на Технолошко-металуршком факултету, смер Инжењерство материјала. Испите докторских студија, предвиђене планом и програмом наставе, положила је са просечном оценом 9,83. Завршни испит одбранила је 2013. године са оценом 10. У складу са законом о високом образовању, школске 2017/18 поново је уписала трећу годину докторских студија на смеру Инжењерство материјала.

Од Фебруара 2011. године засновала је стални радни однос у Институту за нуклеарне науке „Винча“, Лабораторији за материјале са звањем истраживач приправник. Ангажована је на пројекту интегралних и интердисциплинарних истраживања „Синтеза, процесирање и карактеризација наноструктурних материјала за примену у области енергије, механичког инжењерства, заштите животне средине и биомедицине“, Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије (број пројекта 45012) где је укључена у синтезу прахова прекурсора оксидних керамичких материјала и њихово процесирање. Из ове области публиковала је два рада у врхунским међународним часописима (**M21**).

Кандидат Светлана Илић је и коаутор пет радова публикованих у врхунским међународним часописима (**M21**) и једног рада у међународном часопису (**M51**).

Одлуком Научног већа Института за нуклеарне науке „Винча“, одржаног 28.12.2011. године у Београду, Светлана Илић стекла је звање истраживач – сарадник.

2. ОПИС ДИСЕРТАЦИЈЕ

2.1. Садржај дисертације

Докторска дисертација кандидата Светлане Илић, дипл. инж, технологије, је написана на српском језику на 183 стране А4 формата и садржи 73 слике, 22 табеле и 250 литературна навода. Докторска дисертација је подељена у пет поглавља: Увод, Теоријски део, Експериментални део, Резултати и дискусија, Закључак, Литература. На почетку докторске дисертације дат је кратак Резиме (на српском и енглеском језику), док су Биографија кандидата и прилози који садрже Изјаву о ауторству, Изјаву о истоветности штампане и електронске верзије рада и Изјаву о коришћењу, дати на крају докторске дисертације. По својој форми и садржају, поднети рад задовољава све стандарде за докторску дисертацију.

2.2. Кратак приказ појединачних поглавља

У *Уводу* докторске дисертације описан је мулит као савремени керамички материјал и представљене су изванредне карактеристике овог материјала које се односе на високотемпературну и хемијску стабилност. Такође, дат је и кратак осврт на недостатке при његовој синтези и процесирању, које су присутне у току комерцијалне производње. У односу на друге методе синтезе прахова прекурсора мулита, сол-гел поступак и метода сагоревања су издвојене као методе којима се добијају реактивни керамички прахови хомогенијег састава. Истакнут је значај допирања прахова прекурсора мулита гвожђем у циљу побољшања синтерабилности материјала. Такође, на крају уводног дела наведени су постављени циљеви и сумиран је остварени научни допринос ове докторске дисертације.

Теоријски део докторске дисертације састоји се од пет потпоглавља: *Оксидни керамички материјали*, *Мулит*, *Хемијски поступци синтезе прахова прекурсора мулита*, *Кинетика формирања мулита*, *Процесирање прахова керамичких прекурсора – синтеровање*. У потпоглављу *Оксидни керамички материјали* дат је општи осврт на групу оксидних керамичких материјала, њихов састав, предности и недостатке. Потпоглавље *Мулит* садржи основне податке о мулиту као керамичком материјалу, његовој кристалној структури и допирању мулита јонима прелазних метала. Потпоглавље *Кристална структура мулита* сумира до сада стечена знања о кристалој структури мулита, који се може посматрати као чврсти раствор Al_2O_3 у силиманиту, где је дошло до супституције силицијума алуминијумом. Ова замена атома у кристалној структури је праћена настанком кисеоничне вакансије због одржања укупне електронеутралности материјала. У потпоглављу *Допирање мулита јонима прелазних метала* дат је кратак преглед могућности замене катјона Al^{3+} катјонима прелазних метала (В, Ti, Mn, Cr, Co, Fe) и њихов утицај на структурна и микроструктурна својства допираних материјала. У посебном потпоглављу *Допирање мулита гвожђем* представљена је могућност замене јона алуминијума јонима гвожђа, температурни услови под којима до наведене супституције долази, као и кратак преглед досадашњих литературних података структурне анализе мулита допираног гвожђем Мезбауер спектроскопијом. Потпоглавље *Хемијски поступци синтезе прахова прекурсора мулита* даје кратак преглед хемијских поступка синтезе са посебним освртом на сол-гел поступак и методу сагоревања прекурсора добијених из раствора. Сходно томе, у оквиру наведеног потпоглавља издвојена су два потпоглавља *Синтеза прахова прекурсора мулита сол-гел поступком* и *Метода сагоревања прекурсора добијених реакцијом из раствора*, који сумирају предности и недостатке ових метода. У оквиру потпоглавља *Типови прекурсора мулита* представљена су три типа прекурсора мулита заједно са механизмима настајања мулита из ових типова прекурсора (*Прекурсори типа I – монофазни гел*, *Прекурсори типа II – двофазни гелови*, *Прекурсори типа III – хибридни гелови*). На крају овог потпоглавља, сумиран је кратак преглед литературних података везан за мулитизацију прекурсора мулита у потпоглављу *Мулитизација прекурсора – преглед публикованих истраживања*. У

потпоглављу *Кинетика формирања мулита* дат је детаљан опис до сада коришћених метода за одређивање енергије активације процеса настајања мулита, издвојених у посебном потпоглављу *Методe за одређивање енергије активације из неизотермских кривих*, методама Кисинџера (*Метода Кисинџера*), Озаве (*Метода Озаве*), Матусите (*Метода Матусите*), Огис-Бенета (*Метода Огис-Бенет*), као и изоконверзионим методама (*Метода Фридмана*, *Метода Озава-Флин-Вол* и *Метода Кисинџер-Акахира-Санос*). Поред тога, у потпоглављу *Кинетика формирања мулита* дат је и кратак преглед метода које се користе за одређивање механизма процеса формирања мулита, односно Аврамијевог параметра, обједињеног у подпоглављу *Методe за одређивање механизма реакције*, а које се састоји од потпоглавља *Метод Озаве за одређивање Аврамијевог параметра n* и *Метода Огис-Бенет за одређивање Аврамијевог параметра n*. У потпоглављу *Процесирање прахова керамичких прекурсора – синтеровање* укратко је представљен механизам синтеровања керамичких прахова прекурсора са фазама самог процеса (*Фазе и механизми процеса синтеровања*). Преглед литературних података везаних за искуства синтеровања прахова прекурсора мулита дат је у оквиру посебног потпоглавља *Синтеровање мулита – преглед публикованих истраживања*.

Експериментални део докторске дисертације се састоји од четири потпоглавља: *Синтеза прахова прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем*, *Методe карактеризације синтетисаних и термички третираних прахова прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем*, *Денсификација прахова прекурсора мулита – конвенционално синтеровање и синтеровање под високим притиском* и *Карактеризација синтерованих узорака мулита*. У потпоглављу *Синтеза прахова прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем* наведени су реагенси и детаљно описан поступак синтезе прахова прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем у опсегу састава 3 – 15 мас% Fe₂O₃, који представља комбинацију методе сагоревања и сол-гел поступка. Карактеризација синтетисаних и термички третираних прахова допираног и недопираног мулита изведена је методама диференцијално-скенирајуће калориметрије и термогравиметријске анализе, рендгенске дифракционе анализе, ласерске дифракције светлости, БЕТ методом, скенирајућом електронском микроскопијом, термомикроскопом као и диференцијално-термалном анализом за потребе прорачуна кинетичких параметара процеса формирања мулита, чији су услови снимања описани у потпоглављу *Методe карактеризације синтетисаних и термички третираних прахова прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем*. Услови денсификације и синтеровања термички третираних прахова прекурсора мулита, како допираног тако и недопираног мулита, представљени су у потпоглављу *Денсификација прахова прекурсора мулита – конвенционално синтеровање и синтеровање под високим притиском*. Затим је извршена карактеризација синтерованих узорака мулита која је описана у потпоглављу *Карактеризација синтерованих узорака мулита*, у којем су описани услови снимања и обраде резултата рендгенске дифракционе анализе, Мезбауер спектроскопије, скенирајуће електронске микроскопије са енергетски дисперзивном анализом и мерења микротврдоће по Викерсу.

Поглавље **Резултати и дискусија** је организовано у пет потпоглавља. У потпоглављу *Избор методе синтезе прахова прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем* описан је избор методе синтезе, који представља комбинацију колоидног сол-гел поступка и методе сагоревања. У оквиру наведеног поступка описана је употреба урее као комплексирајућег агенса (сол-гел поступак) и горива (метода сагоревања). Потпоглавље *Карактеризација синтетисаних и термички третираних прахова прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем* садржи детаљно приказане резултате свих метода карактеризације синтетисаних прахова прекурсора мулита које су коришћене у току израде докторске дисертације. Најпре су приказани резултати диференцијално-скенирајуће калориметрије, који указују да је природа синтетисаних прекурсора двофазна. Такође, ово потпоглавље садржи и резултате термогравиметријске анализе, који показују да је губитак

месе 25% од полазне масе синтетисаног аморфног праха непосредно након синтезе. Резултати диференцијално-скенирајуће калориметрије показали су да температура формирања мулита опада са повећањем садржаја гвожђа опада, па је за узорак недопираног мулита износила 1256,5 °C, а за мулит са 6 мас% Fe₂O₃ 1179,4 °C и за за мулит са 12 мас% Fe₂O₃ 1147,2 °C. Затим су у оквиру истог потпоглавља представљени резултати рендгенске дифракционе анализе синтетисаних и термички третираних прахова прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем. Анализе расподеле величина честица, специфичне површине и расподеле величина пора, као и морфолошка анализа скенирајућом електронском микроскопијом су такође део овог поглавља. Анализом расподеле величине честица потврђено је да су прахови прекурсора агломерисани, док специфична површина опада са порастом садржаја гвожђа. У оквиру потпоглавља *Кинетичка анализа података добијених диференцијално-термалном анализом* дат је детаљан опис прорачуна и резултати кинетичких параметара процеса формирања мулита. Ово потпоглавље се састоји од 9 мањих потпоглавља у којима су појединачно описане рачунске методе коришћене за обраду резултата диференцијално-термалне анализе: *Метода Огис-Бенет за одређивање Аврамијевог параметра n*, *Метод Озаве за одређивање Аврамијевог параметра n*, *Одређивање енергије активације методом Кисинџера*, *Одређивање енергије активације методом Озаве*, *Одређивање енергије активације методом Огис-Бенета*, *Одређивање енергије активације и испитивање зависности E_a од α изоконверзионом методом Кисинџер-Акахира-Санос (КАС)*, *Одређивање енергије активације и испитивање зависности E_a од α изоконверзионом методом Озава-Флин-Вол (ОФВ)*, *Одређивање енергије активације и испитивање зависности E_a од α изоконверзионом методом Фридмана*. У оквиру посебног потпоглавља *Општи закључци кинетичке анализе* сумирани општи закључци кинетичке анализе, који су показали да се енергија активације процеса формирања мулита повећава са додатком гвожђа што указује да се поред процеса нуклеације и раста кристалита одвија и процес супституције гвожђа у кристалној решетци мулита. Процес супституције гвожђа у кристалној решетци мулита може бити ограничавајући ступањ реакције у чврстој фази, што највероватније утиче на повећање вредности енергије активације. Енергије активације се крећу у опсегу 820-860 kJ/mol, док за узорке допираног мулита са 6 мас% Fe₂O₃ износе 820-890 kJ/mol, а за узорак са 12 мас% Fe₂O₃ 960-1060 kJ/mol. Сумирани резултати густина процесираних узорака недопираног мулита – униаксијално пресованог и конвенционално синтерованих узорака недопираног и мулита допираног гвожђем, као и узорака недопираног мулита синтерованих под високим притиском дати су у потпоглављу *Синтеровање прахова прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем*. У истом потпоглављу дати су и резултати релативног линеарног скупљања одређени методом термомикроскопа. Релативно линеарно скупљање започиње на 900 °C, након чега се прах прекурсора интензивно скупља до температурног опсега 1000 – 1200 °C када започиње формирање мулита, а потом настала након што се процес настајања мулита заврши. Прахови прекурсора допираног мулита показују ниже вредности релативног скупљања у односу на прах прекурсора недопираног узорка. Са порастом садржаја гвожђа вредности релативног линеарног скупљања расту приближавајући се вредностима недопираног узорка. *Карактеризација синтерованих узорака недопираног мулита и мулита допираног гвожђем* садржи резултате и коментаре дискусије рендгеноструктурне анализе синтерованих узорака мулита допираног гвожђем који су униаксијално пресовани и конвенционално синтеровани (потпоглавље *Рендгеноструктурна анализа синтерованих узорака мулита допираног гвожђем*). Ово потпоглавље садржи детаљно обрађене и анализирани резултате Мезбауер спектроскопије, којом је прецизније праћен фазни састав и који су приказани у потпоглављу *Мезбауер спектроскопија синтерованих узорака мулита допираног гвожђем*. Рендгеноструктурна анализа узорака недопираног мулита синтерованих под високим притиском издвојена је у оквиру посебног потпоглавља *Рендгеноструктурна анализа узорака недопираног мулита синтерованих под високим притиском*. На крају поглавља *Резултати и дискусија* представљени су резултати скенирајуће електронске микроскопије и микротврдоће по

Викерсу свих синтерованих узорака у потпоглављу *Микроструктурна анализа и микротврдоћа*, које је подељено на два потпоглавља *Микроструктурна анализа синтерованих узорка недопираног мулита и мулита допираног гвожђем* и *Микротврдоћа синтерованих узорка недопираног мулита и мулита допираног гвожђем*. Вредности микротврдоће расту са повећањем садржаја гвожђа и достижу максималну вредност 1634 (HV0.1) за узорак допираног мулита са 15 мас% Fe₂O₃. Код узорци недопираног мулита који су синтеровани под високим притиском, вредности микротврдоће расту са повећањем температуре процесирања и достижу максималну вредност микротврдоће на температури 1400 °C која износи 1571 (HV0.2).

У поглављу *Закључак* сумирани су сви добијени резултати у овој докторској дисертацији и изнет је њихов значај за процесирање и примену мулита.

Поглавље *Литература* садржи 250 литературних навода из области истраживања и покрива све делове докторске дисертације.

3. ОЦЕНА ДИСЕРТАЦИЈЕ

3.1. Савременост и оригиналност

Синтеза прахова керамичких прекурсора методама из раствора омогућила је синтезу хомогенијих прекурсора мулита у циљу превазилажења проблема који се јављају при процесирању прахова керамичких материјала. При синтеровању и компактирању прахова керамичких материјала јавља се низ проблема који могу утицати на својства финалног производа. До сада је изучен и предложен велики број метода синтезе прахова керамичких прекурсора које су се заснивале на мешању компоненти материјала од субмикрометарског до молекулског нивоа. Генерални проблем у свим овим системима је управо мешање компоненти на молекулском нивоу, које није идеално, услед одигравања нежељених пратећих хемијских реакција компоненти. Једна од нежељених реакција је неконтролисана хидролиза и кондензација ТЕОС која води сегрегацији компоненте SiO₂. Други проблем при синтези прахова, посебно наночестичних је њихова тежња ка агломерацији. Процес денсификације се може побољшати избором методе синтезе, контролом услова синтезе и параметара процесирања - синтеровања. Савремене метода синтеровања, попут синтеровања под високим притиском, омогућавају лаку, брзу и ефикасну производњу керамичких материјала.

У току израдеове докторске дисертације истражене су могућности синтезе прахова прекурсора недопираног и допираног мулита комбинацијом сол-гел поступка и методе сагоревања. Након литературног прегледа, утврђено је да прахови мулитних прекурсора нису синтетисани комбинацијом ових поступака додатком урее, која је послужила као комплексирајући агенс и као гориво. Управо због немогућности да се контролишу реакције хидролизе и кондензације ТЕОС, део реагенса се губио услед испаравања алкоксида на ниској температури (165 °C). Примена оптималног односа воде и алкоксида омогућила је синтезу аморфних прахова прекурсора недопираног мулита, који су процесирани методама: конвенционалног синтеровања униаксијално пресованих узорака и методом синтеровања под високим притиском (4GPa). Процес синтеровања под високим притиском омогућио је добијање керамике велике густине. Међутим, структурна карактеризација ових узорака показала је да је у току процесирања дошло до разлагања материјала узрокованог применом високог притиска. Такође, истом комбинацијом поступака синтезе синтетисани су и прахови прекурсора гвожђем допираног мулита, након чега су детаљно праћене структурне промене, фазне трансформације и морфолошке карактеристике добијених прахова. Процесирање прахова прекурсора допираног мулита изведено је конвенционалним синтеровањем и упоређено са узорцима недопираног мулита синтерованим под истим условима, што је показало позитиван утицај гвожђа као допанта на процес синтеровања и микроструктурне карактеристике процесираних узорака.

Упоредо са истраживањима везаним за процесирање синтетисаних прахова прекурсора мулита, извршена је и детаљна анализа кинетичких параметара процеса формирања мулита. Одређене су вредности енергије активације и Аврамијевог параметра за прахове прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем за саставе 6 и 12 мас % Fe_2O_3 . Такође, на основу добијених резултата објашњен је утицај додатог гвожђа на промену кинетичких параметара.

3.2. Осврт на референтну и коришћену литературу

У докторској дисертацији цитирано је 250 литературних навода који се односе на истраживања везана за синтезу керамичких прахова прекурсора и њихово процесирање. Литературни преглед је обухватио велики број публикованих радова из области: оксидних керамичких материјала као што је мулит, његову кристалну структуру, допирање мулита елементима групе прелазних метала, са посебним освртом на допирање мулита гвожђем, хемијске поступке синтезе прахова прекурсора мулита, међу којима су издвојене сол-гел метода и метода сагоревања прекурсора добијених из раствора, типови прекурсора мулита, као и механизми њихове мулитизације. Такође, дат је детаљни литературни преглед метода коришћених за прорачун кинетичких параметара процеса формирања мулита, као и преглед постојећих литературних података који се односе на процесирање прахова прекурсора мулита. У оквиру дисертације дат је потпуни критички литературни преглед по појединачним поглављима феномена који су истраживани, као и поређења добијених резултата са сличним публикованим резултатима.

3.3. Опис и адекватност примењених научних метода

У истраживањима у оквиру докторске дисертације коришћене су савремене технике карактеризације у свим фазама експерименталних истраживања. У почетним фазама истраживања изведена је карактеризација синтетисаних прахова прекурсора мулита. Фазна трансформација синтетисаних прахова прекурсора мулита праћена је методом диференцијално-скенирајуће калориметрије, док је губитак масе праћен методом термогравиметријске анализе. Рендгенском дифракционом анализом проучаван је фазни састав синтетисаних и термички третираних прахова прекурсора како допираног тако и недопираног мулита. Утицај ефекта допирања на морфологију честица синтетисаних и термички третираних прахова изучаване су помоћу неколико метода: величина агломерата (честица праха) одређена је методом ласерске дифракције, БЕТ методом је одређена специфична површина и расподела величина пора унутар агломерата, док је морфологија честица праха анализирана методом скенирајуће електронске микроскопије. Карактеризација синтерованих узорака недопираног мулита и мулита допираног гвожђем подразумевала је рендгеноструктурну анализу фазног састава, док је детаљнија анализа фазног састава узорака допираних гвожђем извршена Мезбауер спектроскопијом. Микроструктурна анализа синтерованих узорака допираног и недопираног мулита изведена је скенирајућом електронском микроскопијом. Код свих синтерованих узорака мерена је микротврдоћа по Викерсу. Ове методе су омогућиле детаљну анализу процеса формирања мулита као и процеса који се одвијају при синтеровању конвенционалним поступком и синтеровању под високим притиском. Овим методама је објашњен утицај гвожђа на процес формирања мулита као и на структурне, микроструктурне и механичке особине синтерованих узорака допираног мулита.

3.4. Применљивост остварених резултата

С обзиром на проблем који се јављају при синтеровању ватросталних материјала као што је мулит и утицаја на механичке особине ових материјала, резултати ове докторске дисертације представљају значајан допринос у правцу контроле карактеристика полазних керамичких прекурсора за производњу керамике жељеног састава и својстава. Изведена је

синтеза прахова прекурсора недопираног мулита и мулита допираног гвожђем, као и процесирање синтетисаних прахова прекурсора мулита. У првој фази израде докторске дисертације изведена је синтеза прахова прекурсора недопираног, а затим и синтеза прахова прекурсора мулита допираног гвожђем. Након прве фазе, синтетисани прахови прекурсора су синеровани у циљу постизања високих вредности густина, а сходно томе, и високих вредности микротврдоће.

Резултати приказани у докторској дисертацији омогућавају даља истраживања у правцу контроле услова синтезе прахова керамичких прекурсора. Такође, даје и нова сазнања о могућности примене брзих и ефикасних техника синтеровања што отвара нове правце на пољу процесирања структурних керамичких материјала.

3.5. Оцена достигнутих способности кандидата за самостални научни рад

У току израде докторске дисертације, кандидат је потпуно оспособљен да самостално и критички анализира литературу, припреми и реализује експерименте, као и да анализира добијене резултате. Током израде докторске дисертације овладао је бројним техникама које се користе за процесирање и карактеризацију керамичких материјала. Кандидат поседује све неопходне квалитете за обављање научно-истраживачког рада и самосталну презентацију добијених резултата.

4. ОСТВАРЕНИ НАУЧНИ ДОПРИНОС

4.1. Приказ остварених научних доприноса

У оквиру ове докторске дисертације остварен је значајни научни допринос у области синтезе и процесирања прахова керамичких прекурсора. Посебно се могу издвојити следећи резултати у докторској дисертацији који дају значајан научни допринос:

- По први пут је изведена синтеза аморфних прахова прекурсора недопираног и допираног мулита комбинацијом сол-гел поступка и методе сагоревања у присуству урее као комплексирајућег агенса и горива, без губитка компоненте силицијума.
- Утврђено је да су синтетисани прахови прекурсора хибридног типа, односно да се мулитизација одвија у два ступња преко прелазне спинелне фазе, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, што одлаже стварање мулита, али доприноси денсификацији.
- Утврђен је утицај гвожђа на структурне и морфолошке карактеристике прахова прекурсора мулита, као и на процес формирања мулита.
- На основу резултата диференцијално-скенирајуће калориметрије утврђено је да температура формирања мулита опада са повећањем садржаја гвожђа: за недопирани мулит износи $1256,5\text{ }^\circ\text{C}$, за мулит са $6\text{ мас}\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ износи $1179,4\text{ }^\circ\text{C}$, а за мулит са $12\text{ мас}\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ $1147,2\text{ }^\circ\text{C}$ што позитивно утиче на процес формирања мулита.
- Извршена је детаљна кинетичка анализа процеса формирања мулита, у чију сврху су израчунате вредности кинетичких параметара самог процеса до сада познатим кинетичким моделима. По први пут су одређене енергије активације формирања допираног мулита, које за узорак са $6\text{ мас}\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ износе $820\text{-}890\text{ kJ/mol}$, док се за узорак са $12\text{ мас}\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ креће у опсегу $960\text{-}1060\text{ kJ/mol}$. Израчунате вредности енергије активације за узорке недопираног мулита се крећу у опсегу $820\text{-}860\text{ kJ/mol}$ што је у складу са подацима из литературе. Раст вредности енергије активације код узорака мулита допираних гвожђем недвосмислено указује на могућност одигравања паралелних релних реакција нуклеације и супституције гвожђа у решетки мулита. Супституција гвожђа у решетки мулита је на вероватније ограничавајући ступањ што утиче на повећање укупне енергије активације процеса иако температура формирања

мулита опада. Одређен је, такође и Аврамијев параметар n , који указује на механизам кристализације и уочено је да се механизам формирања мулита мења са додатком гвожђа.

- Детаљно је описан утицај гвожђа на структурне и микроструктурне, као и на механичке карактеристике синтерованих узорака мулита допираног гвожђем.
- Методом Мезбауер спектроскопије детаљније је анализиран фазни састав мулита допираног гвожђем и утврђено је да се за све саставе мулита допираног гвожђем на 1550 °C појављују секундарне фазе, оксиди гвожђа.
- Синтеровање прекурсора недопираног мулита по први пут је изведено у условима високог притиска до 4 GPa, што је дало нова сазнања о структурним и микроструктурним својствима узорака процесираним на овај начин.
- Одређене су и вредности микротврдоће узорака недопираног мулита синтерованих на високом притиску и узорака допираних гвожђем синтерованих у конвенционалним условима, и извршено је поређење ових вредности. Вредности микротврдоће за узорак недопираног мулита синтерованог у конвенционалним условима износи 1048 (HV0.1) и расте са повећањем садржаја гвожђа до вредности 1634 за узорак са 15 мас% Fe₂O₃. Узорци недопираног мулита који су синтеровани под високим притиском имају максималну вредност микротврдоће на температури 1400 °C која износи 1571 (HV0.2).

4.2. Критичка анализа резултата истраживања

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације започела су након детаљне анализе литературе у области синтезе и процесирања прахова керамичких прекурсора. Иако су прахови прекурсора мулита до сада синтетисани сол-гел поступком и методом сагоревања посебно, у оквиру ове дисертације њихова синтеза је по први пут изведена комбинацијом ова два поступка. Додатком уреје, која је имала улогу комплексирајућег агенса, постигнуто је боље мешање компоненти на колоидном нивоу. Након гелирања, уреја је имала улогу горива у процесу сагоревања након кога настаје аморфни прах. Услед непотпуног сагоревања овај прах је било неопходно термички третирати као би се добио аморфни прах прекурсора мулита, како за недопирани тако и за допирани мулит. Применом неколико метода карактеризације утврђено је да је добијени аморфни прах прекурсора хибридног типа, односно да се мулитизација одвија у два ступња преко прелазне спинелне фазе, γ -Al₂O₃. Процесирање прахова прекурсора недопираног мулита изведено је методом синтеровања под високим притиском од 4GPa. У току процеса синтеровања, примена високог притиска довела је до структурне разградње материјала. Међутим, мерењем густине, а затим и тврдоће добијени су високи, задовољавајући резултати. Допирање мулита гвожђем изведено је у опсегу састава 3 – 15 мас% Fe₂O₃, како би се утврдио утицај и испитале могућности побољшања синтерабилности материјала. Такође, испитаван је утицај додатог гвожђа на процес формирања мулита прорачуном кинетичких параметара процеса, енергије активације и Аврамијевог параметра. Утврђено је да енергија активације расте са повећањем садржаја гвожђа иако температура формирања мулита опада, што указује да се поред процеса нуклеације и раста кристалита одвија и супституција гвожђа у кристалној решетци мулита, која може бити ограничавајући ступањ процеса формирања мулита у чврстој фази. Након синтеровања, извршена је детаљна карактеризација ових узорака, са посебним освртом на Мезбауер спектроскопију, која је дала прецизнију анализу структуре и фазног састава процесираних узорака. Резултати Мезбауер спектроскопије су показали да узорци свих састава процесирани на 1550 °C поседују секундарну фазу, оксиде гвожђа. Након детаљне структурне анализе извршена је и микроструктурна анализа синтерованих узорака која показује тенденцију раста и ширења зрна са повећањем садржаја гвожђа. Анализом литературних података установљено је да добијени резултати представљају значајан

допринос и допуну разумевању услова процесирања и могућности да се исто учини једноставнијим и ефикаснијим.

4.3. Верификација научних доприноса

Кандидат Светлана Илић, дипл. инж. технологије, потврдила је резултате истраживања у својој докторској дисертацији објављеним радовима у врхунским међународним часописима и саопштењима на међународним конференцијама. Из дисертације су поистекла 2 рада објављена у врхунским међународним часописима категорије M21 и 8 радова саопштених на међународним скуповима штампана у изводу.

Категорија M21:

1. **Ilić, S.,** Zec, S., Miljković, M., Poleti, D., Pošarac-Marković, M., Janačković, Dj., Matović, B.: Sol-gel synthesis and characterization of iron doped mullite, - *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 612, pp. 259-264, 2014 (**IF=3.133**) (ISSN 0925-8388).
2. **Ilić, S.,** Zec, S., Rosić, M., Maksimović, V., Ružić, J., Urbanovich, V., Matović, B.: High pressure densification of nanocrystalline mullite powder, - *Ceramics International*, Vol. 42, pp. 5319-5325, 2016 (**IF=2.986**) (ISSN 0272-8842).

Категорија M34:

1. **Ilić, S.,** Zec, S., Bučevac, D., Mihailović-Radosavljević, A., Babić, B., Matović, B.: „Synthesis and characterization of mullite,“ - *The book of abstract of The 9th Students` meeting, SM-2011 and 2nd ESR COST MP0904 Workshop*, Novi Sad, Serbia, 2011., pp. 66.
2. **Ilić, S.,** Zec, S., Mihailović-Radosavljević, Maksimović, V., Kokunešoski, M., Matović B.: „Synthesis and characterization of Fe-doped mullite,“ - *The book of abstracts of The 2nd Conference of the Serbian Ceramic Society, 2CSCS-2013*, Belgrade, Serbia, 2013., p.72.
3. **Ilić, S.,** Zec, S., Poleti, D., Matović, B.: „Preparation of mullite and Fe-doped mullite powder precursors by sol-gel combustion process,“ - *The book of abstract of The Conference for Young Scientists, The 10th Student' Meeting, SM-2013 and 3rd ESR COST MP0904 Workshop*, Novi Sad, Serbia, 2013., pp. 29.
4. **Ilić, S.,** Zec, S., Maksimović, V., Čebela, M., Omerašević, M., Šaponjić, A., Matović, B.: „Dopant effect of iron on the formation of sol-gel derived mullite,“ – *The book of The Second regional roundtable: Refractory, process industry and nanotechnology, ROSOV PIN 2014*, Fruška Gora, Serbia, 2014., pp. 91.
5. **Ilić, S.,** Zec, S., Maksimović, V., Urbanovich, V., Egelja, A., Čebela, M., Matović, B.: “The influence of temperature on microstructure of mullite sintered at high pressure,” - *The book of abstract of The 3rd Conference of The Serbian Ceramic Society, 3CSCS-2015*, Belgrade, Serbia, 2015., pp.103.
6. **Ilić, S.,** Zec, S., Stojmenović, M., Pantić, J., Čebela, M., Kljajević, Lj., Matović, B.: “Phase development and thermal behaviour of hybrid sol-gel derived mullite precursor,” – *The book of abstract of The 11th Conference for Young Scientists in Ceramics, SM-2015*, Novi Sad, Serbia, 2015., pp. 60.
7. **Ilić, S.,** Ivanovski, V., Zagorac, J., Zec, S., Matović, B.: „Mossbauer spectra of sol-gel iron substituted mullite,“ – *The book of abstracts of the 4th Conference of The Serbian Ceramic Society, 3CSCS-2015*, Belgrade, Serbia, 2017., pp.78.
8. **Ilic, S.,** Zec, S., Bucevac, D., Cebela, M., Mirkovic, M., Ivanovic, M., Matovic, B.: “Sintering behavior of nanocrystalline mullite powder,“ – *The book of abstract of The 12th Conference for Young Scientists in Ceramics, CYSC-2017*, Novi Sad, Serbia, 2017., p. 35.

5. ЗАКЉУЧАК И ПРЕДЛОГ

Резултати истраживања докторске дисертације Светлане Илић, дипл. инж. технологије, доприносе повећању нивоа знања о синтези, структури и својствима оксидних керамички материјала.

Прегледом докторске дисертације, Комисија је констатовала да поднета докторска дисертација има све неопходне садржаје и резултате, као и да је изложени материјал систематизован и организован. Предмет и циљеви истраживања су јасно наведени, остварени резултати и допринос истраживања су верификовани кроз одговарајући број научних публикација.

Комисија предлаже Наставно-научном већу Технолошко-металуршког факултета да прихвати Реферат и да се докторска дисертација Светлане Илић, дипл. инж. технологије, под насловом „Сол-гел синтеза и карактеризација мулита допираног гвожђем“ прихвати и упути на коначно усвајање Већу научних области техничких наука Универзитета у Београду, те након завршетка процедуре, позове кандидата на усмену одбрану докторске дисертације пред Комисијом у истом саставу.

У Београду, 13.08.2018.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

Проф. др Ђорђе Јанаковић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Бранко Матовић, научни саветник,
Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“

Проф. др Снежана Грујић, редовни професор,
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Проф. др Рада Петровић, редовни професор,
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

Др Милица Пошарац-Марковић, научни сарадник,
Универзитет у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“