

UNIVERZITET U NOVOM SADU PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET DEPARTMAN ZA FIZIKU



TERMIČKE I MEHANIČKE OSOBINE MATERIJALA



Goran Štrbac Mirjana Šiljegović



Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Novom Sadu 2021.



UNIVERZITET U NOVOM SADU PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET DEPARTMAN ZA FIZIKU



Goran Štrbac

Mirjana Šiljegović

TERMIČKE I MEHANIČKE OSOBINE MATERIJALA

Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Novom Sadu

2021.

Univerzitet u Novom Sadu Prirodno-matematčki fakultet Departman za fiziku

TERMIČKE I MEHANIČKE OSOBINE MATERIJALA

Autori:

dr Goran Štrbac, vanredni profesor PMF-a u Novom Sadu dr Mirjana Šiljegović, docent PMF-a u Novom Sadu

Recenzenti:

dr Fedor Skuban, vanredni profesor PMF-a u Novom Sadu dr Ana Kozmidis Petrović, redovni profesor u penziji FTN-a u Novom Sadu

PRVO IZDANJE

Izdavač: Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad

Urednik: prof. dr Milica Pavkov Hrvojević, dekan

Tiraž: elektronski optički disk (CD-ROM) Štampa: elektronski optički disk (CD-ROM)

Odlukom Nastavno-naučnog veća Prirodno matematičkog fakulteta Univerziteta u Novom Sadu, sa 2. Sednice od 21.10.2021. godine odobreno je štampanje ove publikacije i upotreba kao osnovnog udžbenika

© Zabranjeno je svako objavljivanje, preštampavanje i umnožavanje publikacije (i u delovima i u celini) bez odobrenja nosioca autorskih prava.

CIP - Каталогизација у публикацији Библиотеке Матице српске, Нови Сад

539.2(075.8)

ШТРБАЦ, Горан, 1977-

Termičke i mehaničke osobine materijala [Elektronski izvor] / Goran Štrbac, Mirjana Šiljegović. - 1. izd. - Novi Sad : Prirodno-matematički fakultet, 2021. - 1 elektronski optički disk (CD-ROM) ; 12 cm

Nasl. sa naslovnog ekrana. - Bibliografija.

ISBN 978-86-7031-568-6

Шиљеговић, Мирјана, 1979 а) Физика - Материјали - Особине б) Материјали - Термичке особине в) Материјали - Механичке особине

COBISS.SR-ID 50714377

PREDGOVOR

Ova knjiga primarno je namenjena kao osnovni udžbenik studentima master studija fizike materijala, ali smatramo da i studenti drugih smerova, kao i istraživači mogu u njoj pronaći korisne materijale. Ona je nastala iz predavanja na istoimenom kursu "Termičke i mehaničke osobine materijala" na Master akademskim studijama fizike, Departmana za fiziku, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu i zamišljena je tako da zadovolji njegove osnovne ciljeve, da nakon proučavanja master studenti budu upućeni u niz naučnih koncepata, vezanih za termičke i mehaničke karakteristike, od suštinskog značaja za razumevanje i inženjering u okviru fizike kondenzovane materije, ali i da budu dobro pripremljeni za savladavanje naprednijih kurseva iz ove oblasti.

Prilikom pisanja vodili smo računa da knjiga bude pristupačna što širem krugu čitalaca, ali ipak je nemoguće bilo izbeći pretpostavku postojanja odgovarajućeg predznanja. Pretpostavlja se da je čitalac upoznat sa osnovnim pojmovima kondenzovanog stanja materije: kristalnom strukturom, direktnom i recipročnom kristalnom rešetkom, osnovnim tipovima hemiskih veza i načinom izgradnje kristalne strukture, da razume talasno kretanje i opštu talasnu jednačinu, da je upoznat sa konceptom talasnog vektora i poseduju osnovna predznanja iz kvantne i statističke mehanike.

Knjiga je u osnovi podeljena na dve celine koje se odnose na termičke (poglavlja 1, 2 i 3) i mehaničke osobine (poglavlja 4, 5, 6 i 7), dok poglavlje 8, predstavlja njihovu sublimaciju i bavi se termo-mehaničkim karakteristikama, odnosno promenama mehaničkih osobina materijala indukovanih njihovim izlaganjem odgovarajućem termičkom tretmanu.

U okviru prva dva poglavlja fokus je na upoznavanju čitalaca sa fononima i elektronima unutar čvrste materije. Fononi i elektroni predstavljaju kamene temeljce za fiziku kondenzovane materije i njihovo razumevanje omogućava objašnjenje širokog spektra fizičkih karakteristika materijala. Tekst počinje sa termičkim karakteristikama dielektrika (poglavlje 1) gde se najpre uvodi pojama fonona, a potom se na toj osnovi tumače termičke osobine: toplotni kapacitet, termičko širenje i termičko provođenje. Postepeno se kreće od najednostavnijih slučajeva za teorijsko razmatranje, oscilacije atoma kod monoatomske i dvoatomske linearne rešetke, da bi se razmatranja dalje uopštila na trodimenzionalnu kristalnu rešetku. Drugo poglavlje prati termičke osobine metala, gde u zavisnosti od posmatranog temperaturnog intervala, značajan doprinos makroskopskom ponašanju daju slobodni elektroni. U tom smislu, uvodi se pojam slobodnog elektronskog gas, kao pogodne osnove za tumačenje termičkih osobina eksperimentalno detektovanih osobina na različitim temperaturama. Poglavlje broj tri pruža čitaocima upoznavanje sa osnovnom i najšire korišćenom tehnikom termičkog ispitivanja materijala - diferencijalno skenirajućom kalorimetrijom, DSC. Čitaoci se upoznaju sa dva osnovna tipa ove tehnike, principom rada DSC uređaja, ali i sa prednostima ove tehnike u odnosu na eksperimentalnu tehniku diferencijalne termičke analize – DTA, iz koje se razvila. U okviru ovog poglavlja dat je i način primene ove tehnike za određivanje specifičnog toplotnog kapaciteta materijala i karakterizaciju termički indukovanih procesa kod amorfnih materijala.

Nakon ovoga, slede poglavlja koja se bave mehaničkim osobinama. U poglavlju 4, čitaoci se upoznaju sa osnovnim pojmovima (napon/deformacija, elastična – plastična deformacija) i mehanizmima ponašanja materijala pri izlaganju odgovarajućem spoljašnjem dejstvu. Nako toga slede razmatranja i najvažnijih mehaničkih karakteristika materijala: čvrstoće (poglavlje 5), tvrdoće (poglavlje 6) i žilavosti (poglavlje 7).

Kao što je već rečeno, poglavlje 8, povezuje mehaničke i termičke karakteristike. U okviru njega date su osnove termo-mehaničke analize i čitaoci se detaljno upoznaju sa termodilatometrijom. Ovde je dat detaljan opis ove eksperimentalne tehnike i kao primer opisana je njena primena na ispitivanje osobina halkogenidnih stakala, kao veoma složene klase materijala čije ponašanje sa promenom temperature ni do današnjeg dana nije u potpunosti razjašnjeno.

Tekst knjige završava se poglavljem 9 - "Literatura" gde su navedeni bibliografski podaci korišćeni pri njenom pisanju. Autori svakako ohrabruju zainteresovane čitaoce da konsultuju navedenu literaturu u smislu proširenja i produbljenja svojih znanja iz oblasti koje su predmet razmatranja u okviru ove knjige.

Autori koriste priliku da se zahvale svojim kolegama, pre svega prof. dr Fedor Skubanu i prof. dr Dragani Štrbac koji su čitajući pojedina poglavlja, kroz sugestije i kritike dali svoj doprinos podizanju kvaliteta ove knjige.

U Novom Sadu, 13.07.2021.

Autori

Sadržaj

1. Termičke osobine dielektrika	1
1.1. Međuatomske interakcije i kristalna struktura	2
1.2. Vibracije kristalne rešetke	5
1.2.1 Oscilacije atoma u slučaju monoatomske jednodimenzione rešetke	6
1.2.2. Oscilacije atoma u slučaju dvoatomske jednodimenzione rešetke	12
1.3. Specifični toplotni kapacitet	16
1.3.1. Ajnštajnov model toplotnog kapaciteta	18
1.3.2. Debajev model toplotnog kapaciteta	20
1.4. Termičko širenje	24
1.5. Jednačina stanja kristala	27
1.6. Termičko provođenje	30
1.7. Eksperimentalno ispitivanje fonona	44
2. Termičke osobine metala	46
2.1. Drudeov model	46
2.2. Kvantni model slobodnog elektronskog gasa	48
2.3. Metalna veza	56
2.3.1. Blohova teorema	59
2.3.2. Kronig-Peni model	60
2.3.3. Efektivna masa elektrona	62
2.4. Elektroni u metalima na konačnoj temperature $T \neq 0$	63
2.5. Toplotni kapacitet	68
2.6. Termička provodnost	71
2.6.1. Relaksaciono vreme elektrona	77
2.6.1.1. Rasejanje na nečistoćama	78
2.6.1.2. Elektron-fonon interakcija	78
2.6.1.3. Elektron-elektron interakcija	79
3. Diferencijalno skenirajuća kalorimetrija	81
3.1. Termička analiza	81
3.1.1. Terminologija	82
3.2. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija	84
3.2.1. DSC sa toplotnim fluksom	86

3.2.1.2. DSC sa sistemom za merenje u obliku diska	88
3.2.2. DSC sa kompenzacijom snage	89
3.2.3. Analitički opis principa rada DSC kalotimetara	90
3.2.3.1. DTA	92
3.2.3.2. DSC sa kompenzacijom snage	92
3.2.3.3. DSC sa toplotnim fluksom	94
3.2.3.4. Analiza procesa u kojima se emituje/apsorbuje toplota	95
3.2.4. Primena DSC metode	97
3.2.4.1. Merenje specifičnog toplotnog kapaciteta	98
3.2.4.2. Proces staklo prelaza	99
3.2.4.3. Kristalizacija	106
3.2.4.4. Izokonverziona analiza procesa kristalizacija	111
4. Mehaničke osobine materijala-osnovi	116
4.1. Uvod	116
4.2. Napon/deformacija	118
4.3. Elastična i plastična deformacija	123
4.4. Plastična deformacija-dislokacije	128
4.5. Mehanizmi plastičnog tečenja	134
4.5.1. Klizanje	135
4.5.1.1. Mehanizmi generisanja dislokacija	137
4.5.2. Kritični napon klizanja	139
4.5.3. Dvojnikovanje	141
4.6. Plastične deformacije u polikristalima	143
4.7. Deformacija u neuređenim sistemima	145
4.8. Deformaciono ojačanje	146
5. Čvrstoća materijala	150
5.1. Uvod	150
5.2. Ispitivanje čvrstoće materijala zatezanjem	151
5.1.1. Instrumenti za merenje zatezanja	156
5.1.1.1. Mehanički tenzometri	156
5.1.1.2. Optički tenzometri	157
5.1.1.3. Akustični tenzometri	158
5.1.1.4. Električni tenzometri	158
5.3. Ispitivanje čvrstoće materijala pritiskanjem	159

5.4. Ispitivanje čvrstoće materijala savijanjem	162
6. Tvrdoća materijala	166
6.1. Uvod	166
6.2. Metode ispitivanja tvrdoće materijala	166
6.3. Statičke metode ispitivanja tvrdoće	168
6.3.1. Brinelova metoda za ispitivanje tvrdoće	168
6.3.2. Mejerova metoda za ispitivanje tvrdoće	170
6.3.3. Vikersova metoda za ispitivanje tvrdoće	170
6.3.4. Rokvelova metoda za ispitivanje tvrdoće	171
6.4. Dinamičke metode ispitivanja tvrdoće	173
6.4.1. Ispitivanje tvrdoće padom	173
6.4.2. Ispitivanje tvrdoće udarom	174
6.4.3. Ispitivanje tvrdoće elastičnim odskakanjem	175
6.5. Nanoidentacija	176
6.5.1. Oliver-Farov metod	180
6.6. ISE (indentation size effect) fenomen	185
7. Žilavost materijala. Krti i duktilni lom	191
7.1. Karakteristične veličine u opisu loma materijala	191
8. Termomehanička analiza i termodilatometrija	199
8.1. Osnove termomehaničke analize i termodilatometrije	199
8.2. Termodilatometrijska analiza halkogenidnih stakala	206
9. Literatura	208

1. Termičke osobine dielektrika

Uopšteno gledano pod termičkim osobinama nekog materijala podrazumevaju se sve one osobine koje određuju ponašanje tog materijala pri dovođenju/odvođenju određene količine toplote. One su pre svega određene kako sastavom materijala, tako i njegovom strukturom, rasporedom konstituenata, karakterom veza između njih i sa time povezanim mogućnostima međuatomskih kretanja. Dovođenjem toplote temperatura čvrstih tela raste, kretanja atoma se intenziviraju, kohezione sile slabe, a ravnotežna međuatomska rastojanja se povećavaju sve dok intenzitet kretanja ne bude dovoljno velik da materija iz čvrstog ne pređe u tečno (topljenje) ili gasovito agregatno stanje (sublimacija). Pri optimalnim uslovima ili ukoliko prilikom dobijanja nisu veštački i sa namerom kontrolisani uslovi, čvrsta materija se sastoji od konstituenata koji su pod dejstvom kohezivnih sila povezani i pravilno raspoređeni u prostoru tako da im odgovara minimum unutrašnje energije (kristalno stanje). Zavisno od prirode konstituenata veza između njih može biti dominantno kovalentna, jonska, vodonična, metalna ili van der Valsova (van der Waals). S tim u vezi, u pogledu termičkih osobina postoje velike razlike između različitih materijala. Da bi se zagrejalo metalno telo načinjeno od bakra potrebno mu je dovesti 2 puta manje toplotne energije nego telu iste mase napravljenom od keramike alumine i 2.7 puta manje energije nego za telo iste mase od polimera politetafluoretilena (teflona). Prema vrednostima linearnog koeficijenta termičkog širenja α metali (za bakar $\alpha = 17 \cdot 10^{-6} \circ C^{-1}$) se nalaze između polimera (za teflon $\alpha = 126 - 216 \cdot 10^{-6} \circ C^{-1}$) i keramika (za aluminu $\alpha = 7.6 \cdot 10^{-6} \, {}^{\circ}\mathrm{C}^{-1}$). Metali, kao odlični električni provodnici su odlični toplotni provodnici, dok dielektrici izuzetno loše provode toplotu. Koeficijent toplotnog provođenja, koji karakteriše sposobnost provođenja toplote kroz materijal, za bakar iznosi $k = 398 W m^{-1} K^{-1}$ i 10 puta je veći nego kod alumine i 1600 puta veći nego kod teflona. Toplotni kapacitet, termička ekspanzija i toplotna provodljivost predstavljaju osnovne termičke karakteristike svakog materijala čije je poznavanje i razumevanje neophodno za određivanje njegovih aplikativnih mogućnosti.

Poznavanje termičkih osobina materijala od izuzetne je važnosti: termička provodnost je značajna osobina za primenu kako u svakodnevnom životu polazeći od termičke izolacije domova i toplovoda, pa sve do konstrukcije svemirskih letelica gde je neophodno pronaći materijale koji bi dobro termički izolovali unutrašnjost Space Shuttle-a od izuzetno visokih temperatura koje se javljaju pri povratku u Zemljinu atmosferu i iznose preko 1500 °C; poznavanje termičkog koeficijenta širenja materijala odnosno promene dimenzija sa promenom temperature neophodno je pri konstrukcijama u građevinarstvu, saobraćaju, industriji, a naročito kada je reč o dizajniranju preciznih instrumenata. Pronalazak legure tzv. *invar* sa veoma malim koeficijentom termičkog širenja u širokom opsegu temperatura predstavljao je veliko otkriće za koje je Šarl-Eduar Gijom (Charles-Edouard Guillaumeu) 1920. godine donelo Nobelovu



Slika 1.1. Proizvodi sa direktnim spojem metal staklo: a) sijalica sa žarnom niti (^{*}Haimen Xinrong Electric Co, Ltd) b) staklenia poluvodičkia dioda (^{*}PRGGIN d.o.o.)

nagradu. Danas se čitav niz legura sa ovom karakteristikom koristi kao komponente kod optičkih i laserskih mernih sistema, u izradi satova, kod savremenih proizvoda koji zahtevaju da metal bude spojen sa staklom ili keramikom za područija gde se stepen toplotnog širenja ovih različitih materijala mora

podudarati kako bi se sprečilo diferencijalno širenje unutar spoja, a što se sreće kod vakuumskih cevi, električnih cevi za pražnjenje, sijalica sa žarnom niti, staklenih poluprovodničkih dioda, i slično (sl 1.1).

Glavni doprinos unutrašnjoj energiji u čvrstom stanju materije potiče od kristalne rešetke, odnosno njenih vibracija sa jedne strane i slobodnog elektronskog gasa sa druge strane. Njihova mogućnost da prime i prenose dovedenu količinu toplote određuje termičku osobinu materijala. Koji od ova dva efekta će dominirati, pre svega zavsi od vrste materijala, ali i od temperaturne oblasti koja se posmatra.

1.1. Međuatomske interakcije i kristalna struktura

Da bi se razumele vibracije kristalne rešetke neophodno je napraviti mali osvrt na prirodu veza između atoma, odnosno konstituenata unutar čvrstog stanja materije. Kako je već rečeno, kod kristalanih

tela u čvrstom stanju konstituenti su raspoređeni na pravilan način na tačno određene položaje unutar elementa građe koji se naziva **elementarna ćelija** (slika 1.2.). Njenim idelanim periodičnim ponavljanjem u prostoru može se izgraditi čitava struktura kristalnog materijala. Ovo je idealan tip kristalnog uređenja koji karakteriše monokristalnu formu. Nasuprot tome, amorfne materijale karakteriše kratkodometno uređenje između najbližih suseda. Sa udaljavanjem od najbližih suseda nagomilavaju se odstupanja od idealnog periodičnog rasporeda i to dovodi do odsustva dugodometnog uređenja. Njih ne karakteriše minimum unutrašnje energije, prilikom dobijanja konstituenti nisu uspeli u prostoru da se rasporede u skladu sa očekivanom prostornom distribucijom hemijskih veza.



Slika 1.2. Elementarna ćelija dijamanta

Između kostituenata u kristalnom stanju postoje kohezivne sile koje mogu biti različite prirode. Tip interakcije determiniše način formiranja određene kristalne strukture u cilju postizanja maksimalne interakcije, odnosno dostizanja najstabilnijeg sistema sa minimalnim sadržajem unutrašnje energije, a nadalje ovo presudno utiče na sve fizičke karakteristike nastalog sistema.

Razlozi zašto se formira kristal od slobodnih atoma sadržani su u činjenicama da naelektrisane čestice istog znaka naelektrisanja teže da budu međusobno razdvojene, da elektroni teže da budu što bliže jonima i da kinetička energija elektrona bude što niža.

Najjednostavniji primer je **jonska veza** koja se ostvaruje Kulonovom (Coulomb) interakcijom između konstituenata sa naelektrisanjima različitog znaka. Ova veza je dominantna između jako elektropozitivnih i jako elektronegativnih elemenata kakav je primer kod kristala NaCl ili CsCl. U klasičnom smislu veza se ostvaruje potpunim prelaskom elektrona sa jednog atoma na drugi atom i na taj način oba atoma ostvaruju stabilne elektronske konfiguracije plemenitih gasova, a između tako dobijenih jona postoji dominantno kulonovsko privlačenje. Usled naelektrisanosti suprotnog znaka konstituenti se privlače do nekog ravnotežnog rastojanja smanjujući unutrašnju energiju sistema na minimum (slika 1.3). Na tom rastojanju uspostavljena je ravnoteža privlačnih sila sa odbojnim silama između elektronskih oblaka. Najopštije posmatrano energiju jonske veze čini energija potrebna za jonizaciju atoma A ($E_{jon}(A)$), energija koja se oslobađa pri vezivanju elektrona za atom B, a određena je njegovim afinitetom

prema elektronu $(E_{af}(B))$, energija koja odgovara Kulonovoj (E_C) i van der Valsovoj privlačnoj interakciji (E_W) i energija usled odbijanja elektronskuh oblaka (E_{od}) :

$$E_{i} = E_{ion}(A) - E_{af}(B) - E_{c} - E_{W} + E_{od}$$
(1.1)

Uzimajući u obzir samo klasičnu kulonovsku interakciju između jednostruko jonizovanih jona i energiju odbijanja elektronskih oblaka okarakterisanu sa $\frac{b}{r^n}$, gde je *n* eksponent značajno veći od 2, ukupna energija jonskog kristala sa *N* parova jona u ravnotežnom stanju data je izrazom:

$$U(r_0) = -NA \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$
(1.2)

gde je A Madelungova konstanta i ona zavisi isključivo od geometrije kristalne rešetke. Naime, u kristalu svako rastojanje između neka dva jona r_{ij} se može predstaviti kao multiplet najmanjeg rastojanja r $(r_{ij} = p_{ij}r)$, pri čemu je p_{ij} neki ceo broj. Madelungova konstanta data je izrazom:

$$A = \sum_{j} \pm \frac{1}{p_{ij}} \tag{1.3}$$



Slika 1.3. Shematski prikaz obrazovanja kristala NaCl sa izrazito dominantnom jonskom vezom

Kod nekih nemetalnih materijala, kod tela sastavljenih od atoma jedne vrste ili atoma slične elektronegativnosti u izgradnji kristalne strukture dominira drugi tip interakcije. U pitanju je **kovalentna interakcija**. Reč je o jakoj interakciji koja proizilazi iz deljenja elektrona između konstituenata, odnosno iz stvaranja zajedničkih elektronskih parova. Stabilnu elektronsku konfiguraciju koja odgovara inertnim gasovima sa 8 elektrona u poslednjoj ljusci interagujući atomi postižu formiranjem zajedničkih elektronskih parova. U ovom slučaju maksimalni efekti interakcije, odnosno snižavanja energije postižu se maksimalnim preklapanjem elektronskih orbitala. To rezultira sa jedne strane formiranjem ovakvih veza u pravcima koji omogućuju značajnije prekrivanje i činjenicom da je veza nastala većim prekrivanjem jača. S obzirom da izuzev *s*-orbitala, sve ostale imaju odgovarajuću prostornu raspodelu ovu vezu karakteriše prostorna usmerenost, što bitno određuje raspored konstituenata. Kod jonske veze ovo nije slučaj budući da je karakteriše sferno-simetrična raspodela pa se izgradnja kristalne strukture vrši po

geometrijskom principu pakovanja. Pri tome su od posebnog značaja međusobni odnosi između veličina radijusa jona koji interaguju.



Slika 1.4 Shematski prikaz jednostrukih, dvostrukih i trostrukih kovalentnih veza obrazovanjem zajedničkih elektronskih parova

Poseban tip kristala čine **kristali sa metalnom vezom**. Kod njih spoljašnji valentni elektroni postaju zajednički, slobodni u prostoru između jona i kreću se poput čestica idealnog gasa. Na ovaj način, delokalizacijom elektrona u polju jezgara energija sistema se snižava. Osnovne postavke teorije metala postavio je Drude, a dopunio ih je H. A. Lorenc (Lorentz). Kasnije je zasnovana kvantna teorija metalnog stanja uvođenjem kvantne statistike u tretiranju elektronskog gasa pri čemu je pokazano da se oni pokoravaju Fermi-Dirakovoj (Fermi-Dirac) statistici. Potencijalna energija idealizovanog modela metala data je izrazom:

$$U = \frac{9}{10} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e^2}{R} \tag{1.4}$$

gde je R rastojanje, e naelektrisanje elektrona i ε_0 dielektrična propustljivost vakuuma.



Slika 1.5 Slikovit prikaz metalne veze kao mora elektrona između čvorova kristalne rešetke

Molekulski kristali predstavljaju grupu kristala kod kojih se interakcija odvija između konstituenata, melekula koji su već međusobno povezani hemijskim vezama u klasičnom smislu. Međutim i u ovom slučaju može se sniziti energija sistema obrazovanjem uređene kristalne strukture, a proces se odvija pod uticajem van der Valsovih sila. Pod ovim pojmom podrazumeva se nekoliko različitih tipova molekulskih dipol-dipol interakcija, a za sve njih je karakteristično da veoma brzo opadaju sa rastojanjem i nisu prostorno usmerene. Ovaj tip veze je karakterističan za kristale inertnih gasova Ar, Xe, Ne, kao i kristale N_2 , H_2 , O_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 i I_2 . Ukupna energija interakcije za sistem od N atoma data je Lenard-Džounsovim (Lennard-Jones) potencijalom:

$$U(r) = \frac{N}{2} 4\varepsilon \left(A_{12} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right)$$
(1.5)

Parametar σ odgovara međuatomskom rastojanju za koje je $E_{ij}(\sigma) = 0$ i direktno je povezan sa ravnotežnim rastojanjem kojem odgovara minimum energije interakcije. Parametar ε predstavlja minimum energije interakcije dva atoma. Parametri A_{12} i A_6 definisani su izrazom:

$$A_{k} = \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N} \left(\frac{1}{p_{ij}}\right)^{k}$$
(1.6)

Ovde treba pomenuti da postoje i druge klase kristalnih jedinjenja, kao što su kristali sa vodoničnom vezom, kompleksna jedinjenja sa koordinacionom vezom...

Pri razmatranju različitih tipova materijala mora se voditi računa o dve stvari: ovakva podela odgovara samo dominantnom tipu sile i u prirodi ne postoji isključivo samo jedan tip interakcije kao i da u realnim sličajevima idealno pravilan raspored konstituenata je samo dobra aproksimacija. U realnim kristalima uvek je prisutan i određen broj defekata bilo da je reč o vakancijama, substitucionim ili intersticijskim defektima ili nekom drugom tipu defekata. Energetske analize pokazuju da njihovo prisustvo u određenoj koncentraciji snižava energiju sistema. Takođe, atomi nisu striktno vezani za regularne položaje već vibriraju oko njih.

1.2. Vibracije kristalne rešetke

Kao što je rečeno u prethodnom poglavlju prilikom formiranja kristalne rešetke atomi zauzimaju ravnotežne položaje kojima odgovara minimum potencijalne energije $\left(\frac{dU}{dr}\right|_{r=r_0} = 0$, slika 1.6.). Na svakoj temperaturi atomi imaju određenu energiju i oni vibriraju oko ravnotežnih položaja. Ove atomske vibracije imaju uticaj na termičke karakteristike materijala. Vibracije rešetke nisu prost zbir individualnih atomskih vibracija već jedno povezano kretanje uslovljeno vezivnim silama između atoma, te se u tom smislu posmatraju vibracioni talasi koji se protežu kroz čitav kristal.



Slika 1.6. Grafik zavisnosti energije interakcije između atoma u funkciji njihovog rastojanja

Slika 1.7. Grafički prikaz atoma kao sistema oscilatora povezanih elastičnim oprugama u jednoj i tri dimenzije

Za slikoviti prikaz oscilacija atoma najlakše je zamisliti da su povezani sistemom opruga zanemarive mase koje odgovaraju interakcijama između njih, slika 1.7. Ukoliko su atomi tačno smešteni u ravnotežne položaje tada je rezultujuća sila koja deluje na svaki od njih jednaka nuli što odgovara nedeformisanim oprugama. Ukoliko se atom pomeri iz ravnotežnog položaja on počinje da oseća

rezultujuću silu. S jedne strane ona ga gura, a sa druge ga vuče nazad u ravnotežni položaj. Takođe, preko uzajamne interakcije ove oscilacije se prenose na susedne atome.

1.2.1. Oscilacije atoma u slučaju monoatomske jednodimenzione rešetke

Za razumevanje oscilacija čitave kristalne rešetke u tri dimenzije najbolje je početi razmatranje za slučaj jednodimenzione rešetke - niza i to najpre u slučaju da niz čine identični atomi (slika 1.8). Ovo bi odgovaralo jednodimenzionom kristalu izgrađenom od elementarne ćelije periode *a* sa jedni motivom.



Slika 1.8. Monomatomski niz kod koga su atomi povezani sistemom opruga. u_p predstavlja pomeraj p-tog atoma u nizu od ravnotežnog položaja

Jednačine kretanja za pojedinačne atome mogu se izvesti iz Hukovog (Hooke) zakona i drugog Njutnovog (Newton) zakona. U modelu opruga smatra se da sila koja deluje na p-ti atom od strane n-tog atoma zavisi linearno od rastojanja između njih. To rastojanje je određeno pomeranjem oba atoma iz odgovarajućeg ravnotežnog položaja, odnosno u ravnotežnim položajima individualna pomeranja su jednaka nuli pa je i nihovo relativno pomeranje nula. Kad su atomi pomereni iz ravnotežnih položaja zamišljene opruge su sabijene odnosno istegnute izazivajući sile na njih. Ukupna sila koja deluje na p-ti atom, a potiče od $p \pm 1$, pa sve do nekog $p \pm n$ -tog atoma, je suma sila između svih individualanih parova i data je izrazom:

$$F_{p} \equiv m \frac{d^{2} u_{p}}{dt^{2}} = \sum_{n} C_{n} (u_{p+n} - u_{p})$$
(1.7)

 C_n je konstanta interatomske sile, a u_p je pomeraj p-tog atoma iz ravnotežnog položaja.

Rešenje ove diferencijalne jednačine je oblika:

$$\iota = A \cdot e^{-i\omega t + ikx} \tag{1.8}$$

gde je k talasni vektor, ω ugaona frekvencija, a A je amplituda. Budući da se rešenja traže za diskretnu rešetku, a ne kontinualnu sredinu potrebno je x zameniti sa pa. Jednačina kretanja (1.8) opisuje oscilacije atoma, ne vodeći računa o praznom prostoru između njih. Dakle jednačina postaje oblika:

$$u_p = A \cdot e^{-i\omega t + ikpa} \tag{1.9}$$

Rešavanjem diferencijalne jednačine kretanja dobija se disperziona relacija:

$$\omega^{2} = \frac{2}{m} \sum_{n>0} C_{n} (1 - \cos(nka))$$
(1.10)

Periodična disperzija je karakteristika talasa u diskretnim rešetkama i elastični talasi ne ispoljavaju disperziju u kontinualnim medijumima.

Naći vezu između konstante sile C_n i potencijalne energije između dva atoma.

Neka je potencijalna energija atoma u ravnotežnom položaju $U(r_0)$. Za mala pomeranja od ravnotežnog položaja potencijalna energija se može prikazati u obliku:

$$U(r) = U(r_0) + \left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_0} (r - r_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 U}{dr^2}\right)_{r_0} (r - r_0)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3 U}{dr^3}\right)_{r_0} (r - r_0)^3 + \cdots$$

Sila koja deluje na atom pomeren iz ravnotežnog položaja je:

$$F = -\frac{dU}{dx}, \qquad x = (r - r_0)$$
$$F = -\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_0} - \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r_0} (r - r_0) - \cdots$$

Prvi član ovog izraza nezavisan je od pomeraja x i sumiranjem interakcije između svih atoma ukupna sila u ravnotežnom položaju mora biti nula $\frac{du}{dr}\Big|_{r=r_0} = 0$. Zadržavajući se na prvom preostalom članu dobija se da je

$$F = -\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r_0} (r - r_0) = -C(r - r_0)$$

Pod ovim uslovima sila je kvazi elastična.

Kada je talasna dužina mnogo veća od rastojanja u rešetci, $\lambda \gg na$, tada je $nka \ll 1 \rightarrow cos(nka) \approx 1 - \frac{1}{2}(nka)^2$, disperziona relacija (1.10) postaje oblika:

$$\omega^2 = \frac{k^2 a^2}{m} \sum_{n>0} n^2 C_n \tag{1.11}$$

odnosno:

$$\omega = k \sqrt{\frac{a^2}{m} \sum_{n>0} n^2 C_n}$$
(1.12)

Frekvencija postaje linearno proporcionalna talasnom vektoru, a faktor proporcionalnosti je brzina talasa. Ovakva zavisnost se može dobiti za slučaj elastičnih talasa u kontinualnim sredinama. Diskretna rešetka ponaša se kao kontinualna u dugotalasnoj aproksimaciji.

Ovde treba naglasiti da se smatra da su redistribucije elektrona kao odgovor na pomeranje jezgara mogu smatrati trenutnim budući da je masa elektrona mnogo manja od mase jezgara.

U slučaju jednodimenzione kristalne rešetke (niza) i pod pretpostavkom da je sila između atoma u nizu proporcionalna relativnom pomeraju atoma od ravnotežnog položaja (harmonijska aproksimacija) i uzimajući u obzir interakciju samo između najbližih suseda, sila koja deluje na *p*-ti atom u nizu data je sa:

$$F_p = C(u_{p+1} - u_p) + C(u_{p-1} - u_p)$$
(1.13)

Odavde sledi da je zakon kretanja *p*-tog atoma,

$$m\frac{d^2u_p}{dt^2} = C_1(u_{p+1} - u_p) + C_1(u_{p-1} - u_p) = -C_1(2u_p - u_{p+1} - u_{p-1})$$
(1.14)

Analogno ovoj relaciji može se napisati N relacija za svaki atom u nizu od N atoma.

Rešenje gornje jednačine traži se u obliku:

$$u_p = A e^{i(kx_p - \omega t)} \tag{1.15}$$

koji reprezentuje progresivni talas kod koga svi atomi osciluju frekvencijom ω i sa istom amplitudom A, pri čemu je $x_p = pa$ ravnotežni položaj p-tog atoma u posmatranom nizu.

Ako se traženi oblik rešenja zameni u jednačinu kretanja dobija se disperziona relacija oblika:

$$\omega = \sqrt{\frac{4C_1}{m}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right| \tag{1.16}$$

Grafički prikaz disperzione relacije dat je na slici 1.9.

Oblast za vrednosti k između $-\frac{\pi}{a}$ i $\frac{\pi}{a}$ naziva se prva Briluenova (Brillouin) zona. Ograničavajući se na

prvu Briluenovu zonu, frekvencija i pomeraj atoma se ne menjaju za k i $k + \frac{2\pi}{a}$ odakle se može dobiti set mogućih nezavisnih vrednosti talasnog vektora k unutar ove zone.

U oblasti gde je $|k| \ll \frac{\pi}{a}$, odnosno $\lambda \gg a$, može se primeniti dugotalasna aproksimacija i disperziona relacija postaje oblika:

$$\omega = k \sqrt{\frac{C_1 a^2}{m}} \to \omega = \nu k \tag{1.17}$$

Frekvencija ω postaje proporcionala sa k i konstanta proporcionalnosti je brzina zvuka. Kada talasni vektor teži vrednostima $\pm \frac{\pi}{a}$ disperziona relacija postaje takva da raste njena nelinearnost sa opadanjem nagiba $\frac{d\omega}{dk}$.

Za opisivanje kretanja ravnog talasa, a kojeg reprezentuje relacija (1.15) koriste se i dve brzine. Ako se posmatra na primer kretanje vrha pika, brzina njegovog pomeranja predstavlja jednu od brzina talasa. Neka se pik u nekom trenutku t_1 nalazio u položaju x_1 , a u trenutku t_2 u položaju x_2 njegova brzina je:

$$\frac{x_1 - x_2}{t_1 - t_2} \tag{1.18}$$

To je ujedno i brzina koja odgovara brzini kojom putuje ista faza talasa. Polazeći od zahteva da faze budu jednake dobija se:

$$(\omega t_1 - kx_1) = (\omega t_2 - kx_2) \to \frac{x_1 - x_2}{t_1 - t_2} = \frac{\omega}{k} \equiv v_{ph}$$
(1.19)

i ona se naziva faznom brzinom. Ona nije povezana sa protokom energije.

Pored fazne brzine definiše se i **grupna brzina** koja određuje i brzinu prenosa energije, definisana je kao:



Slika 1.9. Grafički prikaz disperzione relacije,

grupne i fazne brzine u prvoj Brilloinovoj zoni

8

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} \tag{1.20}$$

U aproksimaciji da interakcija postoji samo između najbližih suseda za grupnu brzinu se dobija:

$$v_g = \sqrt{\frac{C_1 a^2}{m} \cos \frac{ka}{2}} \tag{1.21}$$

pri čemu je:

$$v_g = 0$$
 za $k = \pm \frac{\pi}{a}$;
 $v_g = \sqrt{\frac{C_1 a^2}{m}}$ za $ka \to 0$
(1.22)

Da bi se dobile dozvoljene vrednosti za k može se sredina posmatrati kao neograničena, ali se zahteva da rešenja budu periodična za neko veliko rastojanje L = Na:

$$u(pa) = u(pa + L) \tag{1.23}$$

Ovaj pristup naziva se **metod periodičnih graničnih uslova**. Periodični granični uslovi uobičajeno se primenjuju na beskonačne sisteme gde je L neka proizvoljna dužina normalizacije. Ipak oni se mogu primeniti i na kristal konačnih dimenzije L veštačkom konstrukcijom kopiranjem konačnih kristala jedan pored drugog dok se prostor ne popuni. Polazeći od relacije (1.9) dobija se:

$$A \cdot e^{-i\omega t + ikpa} = A \cdot e^{-i\omega t + ik(pa+L)}$$

$$e^{ikL} = 1$$
(1.24)

a odatle slede moguće vrednosti vektora k:

$$k = \pm \frac{2n\pi}{L} = \pm \frac{2n\pi}{Na}, za \ n = 0, 1, 2, \dots, N$$
(1.25)

Budući da modovi $k = \pm \frac{\pi}{a}$ dobijeni za n = N, odgovaraju istom stojećem talasu postoji Nnezavisnih modova u prvoj Briluenovoj zoni. Postoji jedan mod u svakom intervalu $\Delta k = \frac{2\pi}{L}$

Za niz sastaljen N = 10 atoma dužine 10a mogući su sledeći modovi:

$$k = 0, \pm \frac{2\pi}{10a}, \pm \frac{4\pi}{10a}, \pm \frac{6\pi}{10a}, \pm \frac{8\pi}{10a}, \frac{10\pi}{10a},$$
(1.26)

Ove vrednosti nazivaju se normalni modovi i prikazani su tačkama na slici 1.9.

Najkraća talasna dužina u ovakvom lancu ima vrednost $\lambda = 2a$ za $k = \frac{10\pi}{10a} = \frac{\pi}{a}$, kada susedne elementarne ćelije osciluju u antifazi. Dugotalasna granica za k = 0 teži beskonačnosti odnosno veličini kristala. Sva moguća pomeranja atoma i sve moguće frekvencije modova rešetke opisane su talasima

između te dve granične talasne dužine, $2a \le \lambda \le \infty$. Na slici 1.10. prikazana je još jedna važna činjenica kada je reč o kretanjima motiva rešetke. Naime, takve oscilacije za koje je $\lambda < 2a$ mogu jednako dobro opisane sa dužim talasnim dužinama u gore pomenutom opsegu.



Slika 1.10. Transferzalni talas kojem odgovara talasna dužina manja od 2a može se jednako dobro opisati većom talasnom dužinom

Identičan broj kvantnih stanja daje i primena graničnih uslova u kojima se zahteva da krajnje tačke budu fiksne. Iz ovih razmatranja sledi formiranje stojećih talasa. U nizu dužine L koji sadrži N + 1međusobnom česticu na rastojanju а, čestice na

krajevima fiksne, dobijaju se diskretne moguće vrednosti talasnog vektora (odnosno frekvencije) koje imaju formu stojećih talasa:

$$k = \frac{\pi}{L}, \frac{2\pi}{L}, \frac{3\pi}{L}, \dots, \frac{N\pi}{L}$$

Odavde sledi da je najkraće talasna dužina $\lambda = 2a$. Najduža talasna dužina je $\lambda = 2L$. Stojeći talas sastoji se od progresivnih talasa koji se kreću u suprotnim smerovima. Samo oblik talasa, a ne amplituda, definiše mod (odnosno vrednost k ili ω_k). U gornjoj relaciji prebrojavanje kvantnih stanja ide do N - 1 jer su u skupu od N + 1 čestice dve fiksirane, što nije od posebnog značaja kad je reč o velikom broju čestica.

Dodavanje kvanta energije u specifični mod ne menja oblik moda jer je mod često definisan nezavisno od amplitude, samo se oblik talasa uračunava u definisanje moda.



Slika 1.11. Briluenova zona: a) u dve dimenzije, b) u tri dimenzije za površinski centriranu elementarnu ćeliju (Vigner-Zajcova (Wigner-Seitz) ćelija zapreminski centrirane elementarne ćelije)

Talasni vektor \vec{k} koji opisuje vibracije rešetke sadrži informaciju o pravcu prostiranja talasa i njegov intenzitet iznosi $\frac{2\pi}{\lambda}$ pri čemu je λ talasna dužina moda. \vec{k} je vektor u **recipročnom prostoru** koji se još naziva i **k-prostor**. Centar ovog prostora je vrednost k = 0 ($\lambda \to \infty$). Kako je već rečeno kratkotalasna granica je $k = \pm \frac{\pi}{a}$. Dvoznak pokazuje talase koji se prostiru u suprotnim pravcima. Svi mogući talasni vektori koji opisuju modove rešetke leže između ove dve granične vrednosti u recipročnom prostoru. Intenzitet vektor $k = \frac{\pi}{a}$ je jedna polovina rastojanja do tačke recipročne rešetke i leži na granici zapremine recipročnog prostora oko uočenog centra koja se naziva **Briluenova zona**. U tri dimenzije ova zona definiše kratkotalasnu granicu svih talasnih vektora u kristalu. To je najmanja zapremina recipročnog prostora u potpunosti zatvorena ravnima koje su normalne na recipročne vektore rešetke povučene iz centra, a na polovini njihove dužine. Konstrukcija Briluenove zone u dve i tri dimenzije prikazana je na slici 1.11. Ova zona predstavlja ćeliju koja u recipročnom prostoru obuhvata deo prostora koji leži bliže nekoj uočenoj tački recipročnog prostora nego bilo kojoj drugoj tački recipročnog prostora.

Da bi se izračunala ukupna energija u ravnom talasu određenog talasnog vektora odnosno ugaone frekvencije potrebno je sumirati kinetičku i potencijalnu energiju svakog atoma uključenog u njega. Nakon sumiranja neophodno je usrednjiti tu sumu u vremenu da bi se dobila energija datog moda (datog talasa). Ona je proporcionalna kvadratu amplitude. Zatim, ukupna energija sistema biće jednaka sumi energija svih modova. Međutim, treba obratiti pažnju da amplitude nisu poznate, odnosno njihova statistička distribucija na datoj temperaturi, kao i da mora da važi Hajzenbergov (Heisenberg) princip neodređenosti. Za određivanje energije sistema neophodno je primeniti kvantnu mehaniku. Talasi rešetke su kvantovani.

U slici opruga, ukupna potencijalna energija je suma potencijala svih parova atoma i u segmentu od N atoma unutar beskonačne linearne monoatomske rešetke data je izrazom:

$$V(u_1, ..., u_N) = \frac{1}{2} \sum_{p, p'} K(|u_p - u_{p'}|)$$
(1.27)

Budući da se u sumi interakcija između dva atoma duplira potrebno je sumu podeliti sa dva. Razvojem sume u Tejlorov (Taylor) red oko položaja kad su pomeranja od ravnotežnog položaja za sve atome ista, uzimajući da je u tom slučaju potencijalna energija $V_0 = 0$ i zanemarujući članove višeg reda u razvoju sume, totalna potencijalna energija je:

$$V(u_1, \dots, u_N) = \frac{1}{2} \sum_p \left[\frac{1}{2} \sum_{p} C_{pp'} (u_p - u_{p'})^2 \right]$$
(1.28)

Hamiltonijan sistema dat je izrazom:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{p} \left(\frac{p_p^2}{m} + \frac{1}{2} \sum_{p} C_{pp'} (u_p - u_{p'})^2 \right)$$
(1.29)

Ukupni Hamiltonijan se sastoji od N međusobno povezanih atoma koji osciluju i svaki ima Hamiltonijan:

$$H_p = \frac{p_p^2}{m} + \frac{1}{2} \sum_{n>0} C_n (u_p - u_{p+n})^2$$
(1.30)

Budući da ukupna energija ostaje konstantna u slučaju harmonijskih oscilacija i da ne zavisi od položaja oscilatora tokom oscilovanja važi da je:

$$\frac{dH_p}{du_p} = 0 \tag{1.31}$$

odakle se dobija identična jednačina kretanja kao i primenom Hukovog i Njutnovog i zakona.

Po analogiji da su energetski nivoi harmonijskih oscilatora kvantovani i energijski nivoi vibracija rešetki su kvantovani. Ti kvanti vibracija nazivaju se **fononi**.

Fonon je čestica energije usled kretanja atoma koji čine materijal i usled toga njihova svojstva moraju bit blisko povezana sa fižičkom strukturom materijala. Bilo koji poremećaj koji prouzrokuje kretanje atoma proizvodi fonone. Iako je uobičajeno posmatrati talasnu prirodu zvuka, on se sastoji od kretanja fonona kroz materijal. Takođe, toplota proizvodi fonone budući da se toplotna energija skladišti kroz intenzivnije kretanje atoma u materijalu.

Fononi igraju važnu ulogu u procesima provođenja ali i u optičkim procesima. Pokretljivost elektrona i šupljina ograničena je sudarima sa fononima i kako sa temperaturom broj fonona raste tako se smanjuje njihova pokretljivost.

Dozvoljeni energijski nivoi harmonijskog oscilatora, odnosno svojstvene vrednosti energije su:



 $E = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega\tag{1.32}$

gde je *n* kvantni broj. Svakom vibracionom modu u kristalu frekvencije $\omega(k)$ odgovaraće energija:

$$E(k) = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega(k) \qquad (1.33)$$

što se iz praktičnih razloga može posmatrati kao da je taj mod zauzet sa *n* fonona energije $\hbar\omega(k)$ (slika (1.12)). Član $\frac{1}{2}\hbar\omega(k)$ odgovara

Slika 1.12. Energijski spektar fonona

osnovnom stanju kada fononi ne postoje i pokazuje da energija u tom slučaju nije nula i on je posledica principa neodređenosti. Na ovaj način oscilacije rešetke mogu se posmatrati kroz prizmu "čestica" fonona. Svaki mod oscilacija rešetke određen je svojim talasnim vektorom k, frekvencijom ω i amplitudom. Svaki mod u kvantno-mehaničkoj slici predstavlja kvantni harmonijski oscilator. Njegova energija se može posmatrati kao odgovarajući broj fonona, pri tome taj broj prati Boze-Ajnštajnovu (Bose-Einstein) statistiku.

1.2.2 Oscilacije atoma u slučaju dvoatomske jednodimenzione rešetke

Sličnim postupkom moguće je odrediti jednačine oscilovanja za dvoatomnu jednodimenzionu rešetku, a daljim uopštavanjem doći do zaključaka za trodimenzionu rešetku.



Slika 1.13. Dvoatomski niz kod koga su atomi povezani sistemom opruga. u_p predstavlja pomeraj p-tog atoma od ravnotežnog položaja

Neka se posmatra jednodimenziona rešetka – niz, sa dva neekvivalentna atoma mase m_1 i m_2 u jediničnoj ćeliji čiji je parametar a (slika 1.13).

U ovom slučaju mogu se napisati dve jednačine kretanja:

$$m_{1} \frac{d^{2} u_{p}}{dt^{2}} = -C(2u_{p} - u_{p+1} - u_{p-1})$$

$$m_{2} \frac{d^{2} u_{p+1}}{dt^{2}} = -C(2u_{p+1} - u_{p+2} - u_{p})$$
(1.34)

Rešenje se traži u formi progresivnog talasa za dva atoma:

$$\begin{bmatrix} u_p \\ u_{p+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_1 e^{ikpa} \\ A_2 e^{ik(p+1)a} \end{bmatrix} e^{-i\omega t}$$
(1.35)

Zamenom u jednačine kretanja dobija se:

$$\begin{bmatrix} 2C - m_1 \omega^2 & -2C \cos ka \\ -2C \cos ka & 2C - m_2 \omega^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \end{bmatrix} = 0$$
(1.36)

Netrivijalno rešenje postoji samo ako je determinanta matrice jednaka nuli:

$$(2C - m_1\omega^2)(2C - m_2\omega^2) - 4C^2\cos^2 ka = 0$$
(1.37)

čije je rešenje:

$$\omega^{2} = C\left(\frac{1}{m_{1}} + \frac{1}{m_{2}}\right) \pm C\sqrt{\left(\frac{1}{m_{1}} + \frac{1}{m_{2}}\right)^{2} - \frac{4\sin^{2}ka}{m_{1}m_{2}}}$$
(1.38)

U zavisnosti od znaka u rešenju dobijaju se dve disperzione krive (slika 1.14a): optička i akustična grana.



Slika 1.14. a) Disperzioni spektar diatomskog niza; Optička i akustična grana u slučaju longitudinalnih (b) i transverzalnih oscilacija (c)

Ako se posmatra granični slučaj k = 0 (beskonačna talasna dužina) za akustičnu granu dobija se da je $\omega = 0$ i $A_1 = A_2$, odnosno dva atoma u ćeliji imaju istu amplitude i fazu, odnosno molekul osciluje kao kruto telo (slika 1.14b). Ovo se može očekivati pri kompresivnom kretanju. S druge strane, za date uslove, za optičku granu dobija se da je:

$$\omega_0 = \sqrt{2C\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)} \quad i \quad m_1 A_1 + m_2 A_2 = 0 \tag{1.39}$$

što ukazuje da se oscilacije odvijaju tako da centar masa ostaje fiksan, odnosno da se dva atoma pomeraju u suprotnim fazama (slika 1.14b). Na slici 1.14c prikazani su akustički i optički mod u slučaju transverzalnih talasa i to za mod oscilacija kome odgovara talasna dužina $\lambda = 10a$ ($k = \frac{2\pi}{10a}$). Naziv akustički potiče iz činjenice da je ovaj tip talasa odgovoran za prostiranje zvučnih talasa kroz kristal. S druge strane, naziv optički mod potiče iz činjenice da kod jonskih kristala kod kojih susedni atomi imaju suprotno naelektrisanje ovakvi talasi generišu dipolne momente koji mogu da interaguju sa svetlošću. U slučaju trodimenzionalne rešetke sa jednim atomom analognim postupkom dobile bi se tri akustičke grane, jedna longitudinalna i dve transverzalne. I u ovom slučaju bi se rešenje tražilo u obliku:

$$u_p = Ae^{i(kx_p - \omega t)} \tag{1.40}$$

ali bi talasni vektor sadržao informaciju i o talasnoj dužini i o pravcu prostiranja. Takođe, vektor A određivao bi i amplitudu kao i pravac oscilacija atoma.

Ako se posmatra kristal sa *s* atoma po elementarnoj ćeliji i neka je u(lm) pomeraj *m*-tog atoma u *l*- toj elementarnoj ćeliji. Pretpostavka je da je ukupna potencijalna energija *U* kristala funkcija trenutne pozicije svih atoma. Ukupna energija može se dobiti razvojem u Tejlorov red u funkciji u(lm):

$$U = U_0 + \sum_{lm\alpha} \frac{\partial U}{\partial u_\alpha(lm)} \Big|_0 u_\alpha(lm) + \frac{1}{2} \sum_{lm,l'm'} \sum_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}(lm;l'm') u_\alpha(lm) u_\beta(l'm') + \cdots$$

$$U = U_0 + U_1 + U_2 + \cdots$$
(1.41)

pri čemu U_0 odgovara ravnotežnom rastojanju, a $\Phi_{\alpha\beta}(lm; l`m`)$ je:

$$\Phi_{\alpha\beta}(\mathrm{lm};\mathrm{l}^{\mathrm{m}}) = \frac{\partial^{2}U}{\partial u_{\alpha}(\mathrm{lm}) \partial u_{\beta}(\mathrm{l}^{\mathrm{m}})} \bigg|_{0}$$
(1.42)

Prvi član je za dinamičke probleme neinteresantan i može se uzeti da je jednak nuli, dok je drugi član u ravnotežnoj konfiguraciji nula, tako da u harmonijskoj aproksimaciji preostaje:

$$U_{harm} \equiv U_2 = \frac{1}{2} \sum_{lm,l'm'} \sum_{\alpha\beta} \Phi_{\alpha\beta}(lm;l'm') u_{\alpha}(lm) u_{\beta}(l'm')$$
(1.43)

Jednačina kretanja postaje oblika:

$$m_m \frac{d^2 u_\alpha(\mathrm{lm})}{dt^2} = -\sum_{\mathbf{l}'\mathbf{m}'\beta} \Phi_{\alpha\beta}(\mathrm{lm};\mathbf{l}'\mathbf{m}') u_\beta(\mathbf{l}'\mathbf{m}')$$
(1.44)

 m_m je masa *m*-tog atoma, a $\Phi_{\alpha\beta}(lm; l`m`)$ je linearna sila koja deluje na atom (*lm*) duž α pravca usled pomeranja atoma (l`m`) duž β pravca. Veličina Φ zadovoljava translacionu simetriju rešetke i infinitezimalnu translacionu invarijantnost. Koristeći translacionu simetriju jednačina (1.44) se može napisati kao:

$$m_m \frac{d^2 \mathbf{u}_\alpha(\mathbf{lm})}{dt^2} = -\sum_{\Gamma \mathbf{m}`\beta} \Phi_{\alpha\beta}(0\mathbf{m}, \Gamma \mathbf{m}`) \mathbf{u}_\beta(\Gamma \mathbf{m}`)$$
(1.45)

i njeno rešenje se traži u obliku:

$$u_{\alpha}(lm) = \frac{1}{\sqrt{m_m}} \sum_{k} A_{\alpha}(k,m) \exp[i(kx(l) - \omega t)]$$
(1.46)

x(l) je ravnotežni vektor položaja l-te elementarne ćelije. Zamenom u jednačinu kretanja dobija

se:

$$\omega^2 A_{\alpha}(k,m) = \sum_{\mathbf{m},\beta} D_{\alpha\beta}(m\mathbf{m})_k A_{\beta}(k,\mathbf{m})$$
(1.47)

čija se netrivijalna rešenja dobijaju rešavanjem determinante:

$$\left|D_{\alpha\beta}(m\mathbf{m}'|_{k}) - \omega^{2}\delta_{\alpha\beta}\delta_{m\mathbf{m}'}\right| = 0$$
(1.48)

Veličina $D_{\alpha\beta}(mm)|_k$ definisana je sa:

$$D_{\alpha\beta}(m\mathbf{m}^{`}|_{k}) = \frac{1}{\sqrt{m_{m}m_{m}^{`}}} \sum_{l^{`}} \Phi_{\alpha\beta}(0\mathbf{m}, l^{`}\mathbf{m}^{`}) exp(ikx(l^{`}))$$
(1.49)

Rešavanjem jednačine dobija se 3s svojstvenih vrednosti.



Slika 1.15. Atomske ravni u ravnotežnim (isprekidana linija) i pomerenim položajima (puna linija) u slučaju longitudinalnih oscilacija

Dakle, u slučaju trodimenzionalne rešetke sa p atoma po ćeliji dobilo bi se 3p disperzionih krivih, od toga bilo bi 3 akustičnih i (3p - 3)optičke.

U kristalu se ne pomeraju pojedinačni atomi već čitave atomske ravni što je prikazano na slici 1.15.

Za materiju u kristalnom stanju može se smatrati da sadrži skup fonona u stanju termičke ravnoteže. Kao što je već rečeno svaki mod oscilacija rešetke određen je svojim talasnim vektorom k, frekvencijom ω i ima diskretan energijski spektar (slika 1.12). U harmonijskoj aproksimaciji svaki mod može biti tretiran zasebno. Slobodna energija čitavog sistema je suma slobodnih energija svih modova.

Za dati mod k, odnosno ω kvantni broj n određuje broj fonona u datom modu. Pri tome svaki fononski energijski nivo ima konačnu verovatnoću da bude zauzet. Srednja vrednost energije za mod koji odgovara konkretnoj vrednosti k može se dobiti, ako se odredi srednji broj fonona u datom modu na datoj temperaturi.

Verovatnoća da u datom modu postoji n fonona data je izrazom:

$$W(n) = \frac{1}{Z(k)} exp\left(-\frac{E_n(k)}{k_B T}\right)$$
(1.50)

gde je eksponecijalni član poznat kao Bolcmanov (Boltzmann) faktor, a Z je faktor normiranja i može se odrediti iz uslova:

$$\sum_{n=0}^{\infty} W(n) = 1 \tag{1.51}$$

Koristeći da je $1 + x + x^2 + \dots = \frac{1}{1-x}$ dobija se:

$$Z(k) = \sum_{n=0}^{\infty} exp\left(-\frac{E_n(k)}{k_B T}\right) = \frac{exp\left(-\frac{\hbar\omega(k)}{2k_B T}\right)}{1 - exp\left(-\frac{\hbar\omega(k)}{k_B T}\right)}$$
(1.52)

Srednji broj fonona iznosi:

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} nW(n) = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n \cdot exp\left(-\frac{E_n(k)}{k_B T}\right)}{\sum_{n=0}^{\infty} exp\left(-\frac{E_n(k)}{k_B T}\right)} = \frac{exp\left(-\frac{\hbar\omega(k)}{2k_B T}\right)\sum_{n=0}^{\infty} n \cdot exp\left(-\frac{n\hbar\omega(k)}{k_B T}\right)}{exp\left(-\frac{\hbar\omega(k)}{2k_B T}\right)\sum_{n=0}^{\infty} exp\left(-\frac{n\hbar\omega(k)}{k_B T}\right)}$$

Uvođenjem smene $x = exp\left(-\frac{\hbar\omega(k)}{k_BT}\right)$, dalje sledi:

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n x^n}{\sum_{n=0}^{\infty} x^n} = \frac{x \frac{d}{dx} \sum_{n=0}^{\infty} x^n}{\sum_{n=0}^{\infty} x^n}$$

Kako je:

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1-x}$$

Za srednji broj fonona se dobija:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{exp\left(\frac{\hbar\omega(k)}{k_BT}\right) - 1}$$
(1.53)

Data funkcionalna zavisnost je Plankova (Planck) distribucija koja je dobijena i za zračenje apsolutno crnog tela što je i razumljivo budući da su fononi kvanti energije pobuđenja talasa rešetke, kao što su to fotoni za elektromagnetne talase. Ovo je ujedno specijalan slučaj Boze-Ajnštajnove distribucije za koju je hemijski potencijal jednak nuli.

Srednja energija moda određenog vrednošću k je:

$$\bar{E}(k) = \left(\langle n(k) \rangle + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega(k) = \frac{\hbar \omega(k)}{exp\left(\frac{\hbar \omega(k)}{k_B T}\right) - 1} + \frac{1}{2} \hbar \omega(k)$$
(1.54)

Na temperaturi T usrednjeno gledano treba očekivati $\langle n(k) \rangle$ fonona sa energijom $\hbar \omega(k)$.

1.3. Specifični toplotni kapacitet

Jedna od najznačajnijih termičkih karakteristika svakog materijala je **toplotni kapacitet** (*C*). Prema uslovima pod kojim se određuju, razlikuju se toplotni kapacitet pri konstantnoj zapremini (C_v) i pri konstantnom pritisku (C_p). Prvi je mnogo značajniji sa stanovišta teorijskih razmatranja, dok je drugi mnogo lakše eksperimentalno odrediti. Između ova dva toplotna kapaciteta postoji veza. Toplotni kapacitet se uobičajeno definiše za neko telo, ne nužno homogeno i predstavlja količinu toplote koju mu treba dovesti da bi mu se temperatura povisila za 1 K. Specifični toplotni kapacitet (c = C/m) se definiše za neki materijal i predstavlja toplotni kapacitet obračunat po masi i brojno je jednak količini toplote koju treba dovesti jedinici mase supstance da bi joj se temperatura povisila za 1 K. Veza između specifičnog toplotnog kapaciteta pri konstantnoj zapremini i konstantnom pritisku data je izrazom:

$$c_p - c_v = \frac{\alpha_v^2 T}{\chi \rho} \tag{1.55}$$

gde je α_V^2 zapreminski koeficijent širenja, χ kompresibilnost, a ρ gustina. Ova razlika je mala (na sobnim temperaturama iznosi svega nekoliko procenata) i najčešće se može zanemariti, posebno na temperaturama ispod sobne.

U tabeli su dati specifični toplotni kapaciteti c_p različitih klasa materijala na sobnoj temperaturi, dok slika prikazuje ponašanje specifičnog toplotnog kapaciteta odabranih materijala sa temperaturom.

	specifični toplotni kapacitet	
	materijal	$c_p (J \text{ kg}^{-1} \text{K}^{-1})$
	me	etali
	zlato	128
Dulong-Petitov zakon	bakar	386
25 Ph	aluminijum	900
Cu Si	srebro	235
AI AI	olovo	129
	polimeri	
dijaman	najlon	1670
	teflon	1050
100 300 500	polietilen	1850
Γ (Κ)	polistiren	1170
	kera	mike
	silikatno staklo	740
	pireks staklo	850
	alumina	775

Za opisivanje toplotnog kapaciteta materijala koristi se i molarni toplotni kapacitet koji je obračunat po količini supstance i može biti pri konstantnoj zapremini i pri konstantnom pritisku:

$$c_v^{mol} = \frac{C_v}{n}; \ c_p^{mol} = \frac{C_p}{n}$$
(1.56)

Eksperimentalni rezultati pokazuju da u okolini sobne temperature vrednosti molarnog specifičnog toplotnog kapaciteta iznose približno 25 J mol⁻¹ K⁻¹. Vrednost ovog parametra opada sa opadanjem temperature i sa približavanjem temperature nuli i on teži nuli sa T^3 kod izolatora, odnosno sa T kod metala. Kod magnetnih kristalnih materijala na veoma niskim temperaturama uređivanje magnetnih momenata može dovesti do velikih vrednosti toplotnog kapaciteta.

Prema klasičnom modelu svaki atom u kristalu vezan je za svoj položaj harmonijskim silama slično kao da se nalazi pod dejstvom opruga. Atomi mogu da apsorbuju dovedenu toplotnu energiju i

počinju da vibriraju oko svojih ravnotežnih položaja. Amplitude ovih oscilacija zavise od temperature, ali ne prelaze deseti deo međuatomskih rastojanja. Ovaj harmonijski oscillator ima srednju energiju proporcionalu apsolutnoj temperaturi:

$$E = k_B T \tag{1.57}$$

Ova vrednost energije pridružena je jednom stepenu slobode. Kako svaki atom ima tri stepena slobode ukupna energija sistema od *N* atoma iznosi:

$$E = 3Nk_BT \tag{1.58}$$

Budući da je toplotni kapacitet pri konstantnoj zapremini definisan izrazom:

$$C_{\nu} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{\nu} \tag{1.59}$$

dobija se:

$$C_{\nu} = 3Nk_B \tag{1.60}$$

ili obračunato po molu ($N = N_A$):

$$c_{v}^{mol} = 3N_{A}k_{B} = 3R \approx 25 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$
(1.61)

Ova relacija predstavlja **Dulon-Petijev** (**Dulong-Petit**) zakon i dobro opisuje toplotni kapacitet velikog broja materijala na sobnim temperaturama.

1.3.1. Ajnštajnov model toplotnog kapaciteta

Prvu kvantno mehaničku teoriju u objašnjenju specifičnog toplotnog kapaciteta rešetke predstavlja Ajnštajnov (Einstein) model. Polazeći od kvantnih ideja Planka on je pokušao da isti princip primeni i na atome koji osciluju u kristalnoj rešetci. Na jednostavan način predložio je da svi atomi osciluju nezavisno sa istom frekvencijom ω_E .

U fononskoj slici ukupna energija kristala koji sadrži N atoma iznosi:

$$E = 3N\bar{E} = 3N\left(\frac{\hbar\omega_E}{2} + \frac{\hbar\omega_E}{e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_BT}} - 1}\right)$$
(1.62)

Za toplotni kapacitet pri konstantnoj zapremini se dobija:

$$C_{V} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V} = 3Nk_{B} \left(\frac{\hbar\omega_{E}}{k_{B}T}\right)^{2} \frac{e^{\frac{\hbar\omega_{E}}{k_{B}T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_{E}}{k_{B}T}} - 1\right)^{2}}$$
(1.63)

Za visoke temperature za koje je:

$$\frac{\hbar\omega_E}{k_BT} \ll 1$$

i uz aproksimaciju:

 $e^x = 1 + x + \cdots; \ x \ll 1$

dobija se Dulon-Petijev zakon (1.61):

$$C_V \approx 3Nk_B \left(1 + \frac{\hbar\omega}{k_BT}\right) \approx 3Nk_B$$

Jedna od najvažnijih osobina u opisivanju dinamike rešetke je i gustina normalnih modova. Ona se definiše kao broj normalnih modova između frekvencija ω i $\omega + d\omega$, odnosno u intervalu talasnih vektora k i k + dk.

Da bi se dobio izraz za gustinu stanja može se posmatrati kocka zapremine L^3 , koja sadrži N^3 primitivnih ćelija kristala (u ovom slučaju to je i broj atoma prisutnih u datoj kocki). Ako je a parametar rešetke, odnosno rastojanje između atoma tada je L = Na Primena periodičnih graničnih uslova u ovom trodimenzionalnom slučaju dovodi do relacije:

$$e^{i(k_{x}x+k_{y}y+k_{z}z)} = e^{i(k_{x}(x+L)+k_{y}(y+L)+k_{z}(z+L))} \to e^{ik_{x,y,z}L} = 1 \equiv e^{i2\pi n_{x,y,z}}$$

$$n_{x,y,z} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$
(1.64)

odakle sledi:

$$k_x, k_y, k_z = 0, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{4\pi}{L}, \dots, \pm \frac{N\pi}{L}$$
 (1.65)



Slika 1.16. Raspored kvantnih stanja u k - prostoru

Ova relacija definiše rešetku u trodimenzionom prostoru (slika 1.16) u kojoj svaka tačka odgovara dozvoljenom k stanju. Svakom pojedinačnom stanju odgovara zapremina $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ tako da je gustina stanja data sa:

$$\rho(k) = 1/\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \tag{1.66}$$

Ukoliko se $\rho(k)$ pomnoži sa $dk/d\omega$ dobija se gustina stanja pri frekvenciji ω ($\rho(\omega)$):

$$D(\omega) = \frac{1}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \frac{dk}{d\omega}$$
(1.67)

U slučaju jednodimenzionog niza postoje dve vrednosti za k koje odgovaraju jednoj vrednosti ω (slika 1.9). Za realan uzorak broj atoma, odnosno broj ćelija je veoma velik i prostor između susednih kstanja je veoma mali. Zato se umesto sumiranja za konkretne vrednosti frekvencija i srednjeg broja fonona oni mogu posmatrati kao kontinuirane funkcije (diskretne vrednosti frekvencije mogu biti zamenjene disperzionom funkcijom $\omega(k)$, a može se smatrati da stanja sa različitim vrednostima k koja odgovaraju konstantnoj vrednosti ω formiraju površine u trodimenzionom prostoru budući da zapremina

 $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ postaje infinitezimalno mala.

Da bi se dobio izraz za $\rho(\omega)$ posmatraju se dve površi se konstantnom vrednošću frekvencije, ω i $\omega + d\omega$. Treba uočiti elementarnu površinu dS_{ω} na površi sa konstantnom vrednošću ω i konstruisati uspravni cilindar između navedenih površi koje odgovaraju konstantnim vrednostima frekvencija. Zapremina tog cilindra, visine dk_{\perp} je:

$$\int_{cilindru} d^3k = \int_{cilindru} dS_{\omega} dk_{\perp}$$
(1.68)

Broj frekvencija u intervalu širine $d\omega$ je:

$$\rho(\omega)d\omega = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \int_{cilindru} d^3k \tag{1.69}$$

Ovaj integral može preći u integral po površi:

$$\rho(\omega)d\omega = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \int \frac{dS_\omega}{(\nabla_k \omega)} = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \int \frac{dS_\omega}{\nu_g} d\omega$$
(1.70)

Opštiji oblik gornje relacije je:

$$\rho(\omega)d\omega = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \sum_{s} \int \frac{dS_{\omega}}{(\nabla_k \omega_s)}$$
(1.71)

gde s predstavlja indeks fononske polarizacije. Reč je o složenom integralu, oblik površine zavisi od simetrije rešetke, grupna brzina je funkcija polarizacije i talasnog vektora k. U opštem slučaju ovaj integral mora se rešavati numerički. Za to su razvijeni različiti pristupi: linearni analitički pristup, izotropna kontinualna aproksimacija i druge.

Sada se ukupna energija može izraziti u obliku:

$$E = \int_{0}^{\infty} \rho(\omega) \bar{E}(\omega) \, d\omega \tag{1.72}$$

Ajnštajnov model se može prikazati i u reprezentaciji gustine stanja. Polazeći od osnovne pretpostavke, kako je ranije rečeno, da svi atomi supstance osciluju nezavisno i da modovi imaju istu frekvenciju ω_E tada se gustina stanja može napisati u obliku:

$$\rho(\omega) = 3N\delta(\omega - \omega_E) \tag{1.73}$$

budući da, kako je već navedeno u kristalu sa N atoma postoji ukupno 3N modova. Gde je δ delta funkcija.

Ukupan broj fononskih modova iznosi:

$$\int_{0}^{\infty} \rho(\omega) \, d\omega = \int_{0}^{\infty} 3N\delta(\omega - \omega_E) d\omega = 3N \tag{1.74}$$

Ukupan broj fononskih modova u fononskoj grani jednak je broju jediničnih ćelija.

Na taj način dolazi se do već poznatog izraza za ukupnu energiju:

$$E = \int_{0}^{\infty} \rho(\omega) \left(\frac{\hbar\omega_{E}}{exp\left(\frac{\hbar\omega_{E}}{k_{B}T}\right) - 1} + \frac{1}{2}\hbar\omega_{E} \right) d\omega = 3N \left(\frac{\hbar\omega_{E}}{exp\left(\frac{\hbar\omega_{E}}{k_{B}T}\right) - 1} + \frac{1}{2}\hbar\omega_{E} \right)$$
(1.75)

a za toplotni kapacitet se dobija (1.63):

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = 3Nk_B \left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}} - 1\right)^2}$$

1.3.2. Debajev (Debye) model toplotnog kapaciteta

Budući da predviđanja Ajnštajnovog modela za ponašanje toplotnog kapaciteta pri promeni temperature na niskim temperaturama odstupaju od eksperimentalno dostupnih činjenica potrebno je otići dalje od aproksimacija u datom modelu da svi modovi u kristalu imaju istu frekvenciju. Neophodno je odrediti i prebrojati različite prisutne modove na osnovu modela kristalne strukture.

Relativno jednostavan prilaz koji se može rešiti analitički jeste Debajev model ili model izotropnog elastičnog mediuma, budući da se u okviru njega kristal posmatra baš kao takav medium. Disperziona relacija je ograničena na izotropnu linearnu relaciju:

$$\omega = vk \tag{1.76}$$

Budući da zapremina koja odgovara jednom modu iznosi $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$, ukupan broj modova u sferi radijusa k je:

$$N = \frac{\left(\frac{4}{3}\pi k^{3}\right)}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^{3}} = \frac{Vk^{3}}{6\pi^{2}}$$
(1.77)

Broj stanja u intervalu frekvencija ω i $\omega + d\omega$ je:

$$dN = \rho(\omega)d\omega \tag{1.78}$$

Za gustinu stanja se dobija:

$$\rho(\omega) = \frac{V}{6\pi^2} \frac{dk^3}{d\omega} = \frac{Vk^2}{2\pi^2} \frac{dk}{d\omega}$$
(1.79)

U Debajevoj aproksimaciji:

$$\rho(\omega) = \frac{Vk^2}{2\pi^2} \frac{d}{d\omega} \left(\frac{\omega}{\nu}\right) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 \nu^3}$$
(1.80)

Atomska priroda materijala uzeta je u obzir ograničavanjem frekvencije na neku maksimalnu vrednost. Iz uslova da je broj dozvoljenih modova po polarizaciji, odnosno grani jednak broju atoma može se uvesti granična Debajeva frekvencija ω_D (frekvencije fonona moraju zadovoljavati uslov $0 \le \omega \ll \omega_D$) tako da je ukupan broj modova po grani polarizacije:

$$N = \frac{Vk_D^3}{6\pi^2} = \frac{V\omega_D^3}{6\pi^2 v^3} \to \omega_D = v \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N}{V}}$$
(1.81)

U ovakvom prilazu uzeto je da je brzina nezavisna od pravca prostiranja i od polarizacije i može se smatrati srednjom brzinom. Inače je ukupana gustna stanja tri puta veća za svaku polarizaciju. Uopštenije bi bilo uzetiti dve transverzalne v_t i jednu longitudinalnu brzinu v_l i tada bi gustina stanja bila oblika:

$$\rho(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2} \left(\frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right)$$
(1.82)

Treba naglasiti da ni dve transverzalne brzine ne moraju biti međusobno iste.

U reprezentaciji gustine stanja uz Debajevo ograničenje maksimalne frekvencije ukupna energija čvrstog tela data je izrazom:

$$E = \int_{0}^{\omega_{D}} 3\rho(\omega)\bar{E}(\omega) \, d\omega = \int_{0}^{\omega_{D}} 3\left[\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_{B}T}} - 1}\right] \frac{V\omega^{2}}{2\pi^{2}v^{3}} d\omega$$

$$(1.83)$$

$$\hbar\omega = -\frac{\hbar\omega}{2} \int_{0}^{\omega_{D}} \omega^{2} \, d\omega = 2N \left(\frac{3}{2} \hbar\omega\right) + \frac{9N \int_{0}^{\omega_{D}} \left[-\frac{\hbar\omega}{2\pi^{2}v^{3}}\right] \omega^{2} \, d\omega = E + E$$

$$E = \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \left[\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}} - 1} \right] \omega^2 d\omega = 3N \left(\frac{3}{8} \hbar \omega_D \right) + \frac{9N}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \left[\frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_BT}} - 1} \right] \omega^2 d\omega = E_0 + E_T$$

Sada se može naći i izraz za toplotni kapacitet pri konstantnoj zapremini u Debajevoj aproksimaciji $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$. Uobičajeno je u literaturi da se kao parametar pri opisivanju toplotnog kapaciteta materijala uvede Debajeva temperatura kao temperatura koja odgovara Debajevoj frekvenciji $\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B}$. Uvođenjem smene $\frac{\hbar\omega}{k_B T} = x$, za toplotni kapacitet se dobija izraz:

$$C_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{x_{max}} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2}$$
(1.84)

Relativno jednostavni izrazi za toplotni kapacitet iz Debajevog modela mogu se dobiti u graničnim slučajevima kada je temperatura daleko veća od Debajeve temperature, kao i kada je daleko manja od nje.

U prvom slučaju u izraz za ukupnu energiju se može uvesti aproksimacija:

$$T \gg \theta \rightarrow \frac{\hbar\omega_{max}}{k_B T} \ll 1 \rightarrow e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \approx 1 + \frac{\hbar\omega}{k_B T}$$
 (1.85)

i za ukupnu energiju se dobija:

$$U = 3N\left(\frac{3}{8}\hbar\omega_{max}\right) + 3Nk_BT \tag{1.86}$$

Prvi član u izrazu za energiju je temperaturno ne zavistan pa je toplotni kapacitet tela:

$$C_V = 3Nk_B \tag{1.87}$$

što je poznata Dulon-Petijeva vrednost.

U drugom slučaju važi:

$$T \ll \theta \to x = \frac{\hbar\omega}{k_B T} \gg 1 \to x \to \infty$$
 (1.88)

Izraz za energiju postaje oblika:

$$U = 3N\left(\frac{3}{8}\hbar\omega_{max}\right) + \frac{9Nk_B}{\theta_D^3}T^4 \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1}dx$$
(1.89)

Vrednost integrala je $\frac{\pi^4}{15}$. Odavde se lako pokazuje da je u slučaju niskih temperatura toplotni kapacitet:

$$C_V = \frac{12Nk_B\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \tag{1.90}$$



Slika 1.17. Gustina stanja kod bakra

Ovo predstavlja i najveći uspeh Debajevog modela, opisujući eksperimentalno dostupne podatke koji govore da se u oblasti niskih temperatura kod dielektrika toplotni kapacitet menja sa trećim stepenom temperature.

Ovde treba naglasiti i neke nedostatke Debajevog modela. Za fonone viših frekvencija, linearna dispeziona zavisnost između ω i k, na kojoj je zasnovan ovaj model se gubi ("usporava"). Gustina stanja je glatka funkcija fononskih frekvencija i ima samo jedan singularitet na Debajevoj frekvenciji. Ako se posmatra izraz za gustinu stanja po frekvencijama, kako se površina koja odgovara nekoj konstantnoj frekvenciji približava prvoj Briluenovoj (Brillouin) zoni, grupna brzina postaje nula, a $\rho(\omega)$ teži beskonačnosti.

Drugim rečima, u funkcionalnoj zavisnosti $\rho(\omega)$ pojavljuju se singulariteti poznati kao Van Hoveovi (Van Hove) singulariteti (slika 1.17). Ekstremi energije mogu se opaziti na nekoliko tačaka fononskog spektra i tada za neke vrednosi k_0 veličina ($\nabla_k \omega_s$) iz izraza (1.70), odnosno (1.71) postaje nula duž svakog pravca. U drugim slučajevima gradijent disperzione relacije isčezava samo u određenim pravcima. Tačke gde gradijent isčezava u svim pravcima se nazivaju kritičnim tačkama. Fononska disperzija može da se napiše kao serija komponenata duž odgovarajućih osa $\delta = k - k_0$ u okolini kritične tačke k_0 kao:

$$\omega(k) = \omega(k_0) + \tau_1 \delta_1^2 + \tau_2 \delta_2^2 + \tau_3 \delta_3^2$$
(1.91)



Slika 1.18. Van Hoveovi singulariteti u gustini fononskih stanja

U trodimenzionom slučaju, u zavisnosti od vrednosti koeficijenata τ_i mogu se razlikovati četiri tipa kritičnih tačaka:

- 1. Kada su sve vrednosti τ_i pozitivne, spektar ima minimum u k_0 P_0 tip
- 2. Kada je jedan τ_i negativan, a druga dva pozitivna spektar ima sedlo (prevoj) u $k_0 P_1$ tip
- 3. Kada je jedan τ_i pozitivan, a druga dva negativna spektar ima sedlo (prevoj) u $k_0 P_2$ tip
- 4. Kada su sve vrednosti τ_i negativne, spektar ima minimum u k_0 P_3 tip

Grafički prikaz ovih tačaka dat je šematski na slici 1.18.

1.4. Termičko širenje

Većina čvrstih tela prilikom zagrevanja se širi, dok se prilikom hlađenja skuplja. Promene u dužini kod čvrstih materijala sa promenom temperature mogu se prikazati relacijom:

$$\Delta l \equiv l_f - l_0 = l_0 \alpha_l (T_f - T_0) \tag{1.92}$$

gde je l_0 početna dužina, T_0 početna temperatura, l_f i T_f su finalna dužina i temperatura respektivno, a α_l se naziva **linearnim koeficijentom termičkog širenja**. Jednačina (1.92) dobro opisuje promene dužine sa temperaturom u relativno uskim intervalima temperaturnih promena. U slučaju većih promena temperaturna zavisnost je složenijeg oblika. Pri tome treba voditi računa da i koeficijent termičkog širenja može da se menja sa temperaturom, $\alpha_l = f(T)$, tako da stepen promene dužine zavisi ne samo od veličine temperaturne promene, već i od apsolutne temperature materijala.

Naravno da promene temperature dovode do promene svih dimenzija tela što rezultira u promeni njegove zapremine. Promene zapremine sa promenom temperature mogu se opisati relacijom:

$$\Delta V \equiv V_f - V_0 = V_0 \alpha_V (T_f - T_0)$$
(1.93)

pri čemu su oznake veličina analogne onima kod relacije (1.92). α_V je **zapreminski koeficijent** termičkog širenja. Čvrsti materijali su u principu neizotropne sredine, tako da linearne promene dužine zavise od osa duž kojih se ekspanzija meri. U prirodi postoje i materijali sa drastičnim ponašanjem u tom smislu, npr. kalcit prilikom zagrevanja duž jedne ose se širi, dok duž druge se skuplja odnosno duž te ose ima negativan koeficijent linearnog širenja. Kod izotropnih materijala važi da je $\alpha_V = 3\alpha_l$.

Sva dosadašnja razmatranja oscilacija rešetke bila su ograničena na zavisnost potencijalne energije od međuatomskih pomeranja do kvadratnog člana tih pomeranja u odgovarajućem razvoju u Tejlorov red. Termičke vibracije rešetke su posmatrane kao perfektno harmonijske, odnosno međuatomske sile prate Hukov zakon. Posledice ovoga su da: toplotni kapacitet postaje konstantan na visokim temperaturama, adijabatska i izotermska konstanta elastičnosti su jednake, dva talasa rešetke međusobno ne interaguju i ne postoji termičko širenje.

Na atomskom nivou termičko širenje je posledica porasta srednjeg rastojanja između atoma. Ovo se može relativno jednostavno objasniti razmatranjem potencijalne energije međuatomske interakcije sa promenom rastojanja u čvrstim telima (slika 1.3.). Ukoliko se zadrži samo na kvadratnom članu zavisnosti potencijalne energije od međuatomskih pomeranja (parabolička aproksimacija) tada je potencijalna energija simetrična oko svog minimuma. Na apsolutnoj nuli rastojanja u rešetci su takva da im odgovara minimum potencijalne energije. Sa porastom temperature raste vibraciona energija, srednja amplituda vibracije atoma odgovara širini potencijalna energija simetrična oko ravnotežnog položaja tada ne postoje promene u međuatomskim rastojanjima i ne postoji termička ekspanzija (slika 1.19.). Međutim, u stvarnosti potencijalna energija mnogo brže raste kada se međuatomska rastojanja smanjuju nego kada se povećavaju. Posledica toga je da se međuatmoska rastojanja povećavaju i dolazi do termičke ekspanzije (slika 1.19.).

U praksi, velike razlike u vrednostima koeficijenata termičkog širenja između različitih materijala predstavljaju često značajan problem kada takve materijale treba međusobno čvrsto povezati. Jednostavan primer za to su mikroelektronički elementi kod kojih je potrebno ostvariti kontakt između provodnika (metala) i poluprovodnika pri čemu se njihovi koeficijenti termičkog širenja mogu razlikovati za red veličine. Direktan spoj u ovom slučaju doveo bi do njegovog pucanja pri promeni temperature. Problem se rešava pre svega različitim načinima povezivanja. Veliko otkriće, za praktičnu primenu bio je pronalazak legure tzv. *Invar* sa veoma malim koeficijentom termičkog širenja u širokom opsegu temperature. Vrednosti koeficijenata termičkog širenja za različite materijale date su u tabeli.

specifični to	plotni kapacitet		
materijal	$\alpha_l ((C^{\circ})^{-1} \cdot 10^{-6})$		
metali			
zlato	14.2		
bakar	17		
aluminijum	23.6		
srebro	19.7		
Invar [*]	1.6		
pol	limeri		
najlon	144		
teflon	126-216		
polietilen	106-198		
polistiren	90-150		
ker	amike		
silikatno staklo	0.4		
pireks staklo	3.3		
alumina	7.6		

U (r)	$\begin{bmatrix} r_3 \\ r_2 \\ r_1 \\ r_0 \end{bmatrix}$	U (r) r_4 r_5 r_2 r_1 r_0 r_0 r_1 r_0 r_1 r_2 r_2 r_1 r_2 r_2 r_1 r_2 r_2 r_2 r_1 r_2	
0	U (r ₀)		r

*Invar (64Fe-36Ni)

Slika 1.19. Shematski prikaz porasta međuatomskog rastojanja sa porastom temperature u slučaju asimetrične potencijalne energije međuatomske interakcije i odsustvo ovog efekta u slučaju simetrične krive potencijalne energije (umetnuta slika)

Kako je već rečeno potencijalna energija se za neko međuatomsko rastojanje može razviti u Tejlorov red oko ravnotežnog položaja ukoliko su pomeranja atoma mala i pri tome se može zadržati na kubnom članu:

Termičke i mehaničke osobine materijala

$$U(r) = U(r_0) + \left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_0} (r - r_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 U}{dr^2}\right)_{r_0} (r - r_0)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3 U}{dr^3}\right)_{r_0} (r - r_0)^3 + \frac{1}{24} \left(\frac{d^4 U}{dr^4}\right)_{r_0} (r - r_0)^4 \dots$$
(1.94)

odnosno, uzimajući u obzir da je $\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_0} = 0$ i uvodeći smenu $(r - r_0) = x$, može se napisati kao:

$$U(r) = U(r_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 U}{dr^2} \right)_{r_0} (x)^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3 U}{dr^3} \right)_{r_0} (x)^3$$
(1.95)

Ako se označi da je $U_0 = -U(r_0)$ jednačina (1.95) može se napisati u pogodnom obliku kao:

$$W = U(r) + U_0 = ax^2 - bx^3 - cx^4$$
(1.96)

gde su a, b i c pozitivne konstante. Član x^3 reprezentuje asimetriju potencijalne energije.

Uzimajući u obzir Maksvel-Bolcmanovu (Maxwell-Boltzmann) distribuciju srednje pomeranje atoma može se napisati u obliku:

$$\bar{x} = \frac{\int_{0}^{\infty} x e^{-\frac{W}{k_{B}T}} dx}{\int_{0}^{\infty} e^{-\frac{W}{k_{B}T}} dx}$$
(1.97)

Za date uslove i kada su pomeranja od ravnotežnih položaja takva da je anharmonijski član u izrazu za energiju mali u poređenju sa kT, važi:

$$e^x \to 1 + x \tag{1.98}$$

$$\langle x \rangle \approx \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{ax^2}{k_B T}} \left[\left(x + \frac{bx^4}{k_B T} + \frac{cx^5}{k_B T} \right) \right] dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{ax^2}{k_B T}} \left[1 + \frac{bx^3}{k_B T} + \frac{cx^4}{k_B T} \right] dx}$$
(1.99)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{ax^2}{k_B T}} \left[\left(x + \frac{bx^4}{k_B T} + \frac{cx^5}{k_B T} \right) \right] dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \frac{b}{a^{5/2}} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^{-3/2}$$
(1.100)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{ax^2}{k_B T}} \left[1 + \frac{bx^3}{k_B T} + \frac{cx^4}{k_B T} \right] dx \approx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{ax^2}{k_B T}} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^{-1/2}$$
(1.101)

Rešavanjem integrala dobija se:

$$\bar{x} = \frac{3}{4} \cdot \frac{bk_BT}{a^2} \tag{1.102}$$

Iz relacije (1.102) sledi da bi linearni koeficijent termičkog širenja $\alpha_l = \frac{1}{r_0} \frac{d\bar{x}}{dT} = \frac{3}{4} \frac{bk_B}{a^2 r_0}$ trebao da bude konstantan.

Polazeći od kvantne statistike, zamenom klasične energije vibracionog moda k_BT , sa $\frac{hv}{e^{\frac{hv}{k_BT}}-1}$, za srednji pomeraj atoma dobija se:

$$\bar{x} = \frac{3}{4} \frac{bhv}{a^2} \left(e^{-\frac{hv}{k_B T}} - 1 \right)$$
(1.103)

Relacija (1.103) pokazuje da koeficijent linearnog širenja teži nuli kada temperatura teži apsolutnoj nuli:

$$\alpha_{l} = \frac{1}{r_{0}} \frac{d\bar{x}}{dT} = \frac{3}{4} \frac{bk_{B}}{a^{2}r_{0}} \left(\frac{h\nu}{k_{B}T}\right)^{2} e^{-\frac{h\nu}{k_{B}T}}$$
(1.104)

Promene dimenzija materijala sa promenom temperature usko su povezane sa međuatomskim silama i strukturom materijala. Koeficijenti termičkog širenja su veoma malih vrednosti kod kovalentnih kristala i prilično veliki kod Van der Valsovih (Van der Waals) kristala. Srednje vrednosti ovog parametra karakterišu metale i jonske kristale. U svakom slučaju, vrednosti linearnog koeficijenta termičkog širenja znatno variraju od klase do klase materijala. Keramički materijali imaju relativno niske vrednosti ovog koeficijenta (od 0.5 do $15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) što se objašnjava jakim međuatomskim silama. Vrednost α_l značajno zavisi od sastava kod neorganskih stakala. U praksi je potrebno da ovi krti materijali imaju niske vrednosti α_l jer njihovo izlaganje temperaturnim promenama može dovesti do termičkog šoka uzrokovanog neuniformnim promenama dimenzija. Polimere karakteriše vrednost α_l znatno viša nego keramike i pri tome postoje velike razlike u vrednosti ovog koeficijenta od polimera do polimera. Vrednosti se kreću od 50 do $400 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Prema vrednosti linearnog koeficijenta termičkog širenja metali se nalaze između keramika i polimera.

Ispitivanja su pokazala da vrednosti linearnog koeficijenta značajno variraju i sa promenom strukture i ako su konstituenti isti. Tipični primeri za to su: sfalerit-vurcit, rutil-anatas i tetragonalna-heksagonalna faza GeO_2 .

1.5. Jednačina stanja kristala

Kompletnija analiza termodinamičkog ponašanja kristala zasniva se na jednačini stanja, koja povezuje pritisak p, zapreminu V i temperaturu T. Unutrašnja energija fonona može se izraziti preko Helmholcove (Helmholtz) slobodne energije. Helmholcova slobodna energija jednog moda definisana je izrazom:

$$F(k) = -k_B T ln Z(k) = \frac{\hbar\omega(k)}{2} + k_B T ln \left(1 - exp\left(-\frac{\hbar\omega(k)}{k_B T}\right)\right)$$
(1.105)

U harmonijskoj aproksimaciji modovi su međusobno nezavisni i mogu se posmatrati kao podsistemi u stanju termičke ravnoteže. Matematički ovo dozvoljava da se izračuna energija svakog moda pojedinačno, a da se zatim sve one sumiraju kako bi se dobila energija čitavog sistema:
$$F = \sum_{k} F(k) \tag{1.106}$$

Odatle sledi da je za sistem fonona:

$$F = \sum_{k} \frac{\hbar\omega(k)}{2} + k_{B}T \sum_{k} ln\left(1 - exp\left(-\frac{\hbar\omega(k)}{k_{B}T}\right)\right)$$
(1.107)

Polazeći od slobodne energije pritisak je dat sa:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \tag{1.108}$$

Slobodna energija kristala prema Debajevoj aproksimaciji je:

$$F = E_0 + 9N \frac{k_B T}{\omega_D^3} \int_0^{\omega_D} ln \left(1 - exp\left(-\frac{\hbar\omega(k)}{k_B T} \right) \right) \omega^2 d\omega$$
(1.109)

Uvođenjem Debajeve temperature θ_D i smenom $t = \frac{\hbar\omega(k)}{k_B T}$, relacija (1.109) postaje oblika:

$$F = E_0 + 9Nk_BT \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_F}{T}} ln \left(1 - exp(-t)\right) t^2 dt = E_0 + 9Nk_BT \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 I$$
(1.110)

Parcijalnom integracijom integrala I dobija se:

$$I = \frac{1}{3} \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3 ln \left(1 - exp\left(-\frac{\theta_D}{T}\right)\right) - \frac{1}{9} \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3 D_3 \left(\frac{\theta_D}{T}\right)$$
(1.111)

gde je $D_3\left(\frac{\theta_D}{T}\right)$ Debajeva funkcija definisana sa:

$$D_3(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{t^3}{e^t - 1} dt$$
(1.112)

Slobodna energija se može izraziti u obliku:

$$F = E_0 + 3Nk_BT \left[ln \left(1 - exp \left(-\frac{\theta_D}{T} \right) \right) - \frac{1}{3} D_3 \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \right]$$
(1.113)

Polazeći od definicije (1.108) pritisak se može napisati u obliku:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial \theta_D}\right)_T \left(\frac{\partial \theta_D}{\partial V}\right)_T \tag{1.114}$$

Kombinacijom sa izrazom (1.113) i uvođenjem temperaturno zavisnog člana E_T ukupne unutrašnje energije iz izraza (1.83) dobija se jednačina stanja:

$$p = -\left(\frac{\partial E_0}{\partial V}\right)_T - 3Nk_BT\frac{1}{\theta_D}D_3\left(\frac{\theta_D}{T}\right)\left(\frac{\partial \theta_D}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial E_0}{\partial V}\right)_T - \frac{1}{V}\left(\frac{\partial \ln\theta_D}{\partial \ln V}\right)_T E_T$$
(1.115)

Kada se relacija (1.115) diferencira po temperaturi i uz mala sređivanja dolazi se do relacije:

$$V\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V} = -\left(\frac{\partial ln\theta_{D}}{\partial lnV}\right)_{T} C_{V}$$
(1.116)

Uvođenjem veličine:

$$\gamma = -\left(\frac{\partial ln\theta_D}{\partial lnV}\right)_T = -\frac{V}{\theta_D} \left(\frac{\partial \theta_D}{\partial V}\right)_T \tag{1.117}$$

koja se naziva Grjunajzenov (Grüneisen) parametar i uz definicije:

modula stišljivosti $\rightarrow B = -V \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T$

i linearnog koeficijenta termičkog širenja $\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

koeficijent α može se napisati u obliku:

$$\alpha = \frac{1}{3B} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \tag{1.118}$$

Pri ovome je korišćen termodinamički identitet:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{p} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T} = -1 \tag{1.119}$$

Kombinacijom relacija (1.116), (1.117) i (1.118) dobija se:

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{3BV} \tag{1.120}$$

U harmonijskoj aproksimaciji fononske frekvencije su nezavisne od ravnotežne zapremine. Tada Grüneisenov parameter postaje jednak nuli i jednačina stanja (1.115) se redukuje na oblik:

$$p = -\left(\frac{\partial E_0}{\partial V}\right)_T \tag{1.121}$$

i pritisak je tada nezavisan od temperature $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = 0$, što dovodi do zaključka da u tom slučaju nestaje i koeficijent termičkog širenja, odnosno da bi se objasnilo termičko širenje mora se ići dalje od obične harmonijske aproksimacije.

Iz harmonijske aproksimacije sledi još jedan zaključak koji ne odgovara eksperimentalnim činjenicama. Naime, specifični toplotni kapaciteti pri konstantnoj zapremini i konstantnom pritisku koji su povezani termodinamičkim identitetima:

$$c_{p} = c_{V} - \frac{T}{V} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V}}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T}}, \quad \frac{c_{p}}{c_{V}} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{S}}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T}}$$
(1.122)

su jednaki.

U anharmonijskoj aproksimaciji Grjunazenov parametar je različit od nule i u principu on je temperaturno zavisan. Međutim, analiza eksperimentalnih podataka pokazuje da pri niskim temperaturama i specifični toplotni kapacitet i koeficijent termičkog širenja pokazuju istu T^3 zavisnost od temperature te je ovaj parametar tada temperaturno nezavisan. Na sobnim temperaturama, gde su specifični toplotni kapacitet i koeficijent termičkog širenja temperaturno nezavisni i sam Grjunazenov parameter je opet temperaturno nezavisan. Sama vrednost parametra definisana relacijom (1.117) predstavlja srednju vrednost Grjunazenovog parametra, dok je naravno jasno da za svaki mod vibracija postoji odgovarajuća vrednost γ_i pri čemu važi:

$$\gamma = \frac{\sum \gamma_i C_i}{\sum C_i}$$

Budući da su kristali anizotropne sredine linearni koeficijent termičkog širenja krstala predstavlja tenzor drugog reda.

1.6. Termičko provođenje

Termičko provođenje je pojava prenosa toplotne energije kroz materijal sa njegovog toplijeg na hladniji kraj. Karakteristika materijala koja ga opisuje u smislu mogućnosti prenosa toplote naziva se termička provodnost i okarakterisana je vrednošću koeficijenta termičkog provođenja λ . Transport toplotne energije u čvrstom stanju dominantno se ostvaruje putem vibracionih talasa rešetke (fonona) i slobodnog elektronskog gasa (šematski prikaz na slici 1.20). Ukupni koeficijent termičkog provođenja u tom smislu može se napisati u obliku:

$$\lambda = \lambda_l + \lambda_e \tag{1.123}$$

gde λ_l karakteriše doprinos rešetke, a λ_e doprinos slobodnog elektronskog gasa ukupnom toplotnom provođenju.



Slika 1.20. Shematski prikaz nosilaca toplotnog provođenja i mehanizama njihove interakcije sa okruženjem

Vrednosti koeficijenata termičke provodnosti pokazuju velike razlike u svojoj veličini, ali i temperaturnoj zavisnosti od vrste materijala. Budući da efekti toplotnog provođenja u velikoj meri zavise

od veličine uzorka ukoliko je reč o monokristalu, odnosno od veličine *zrna* u polikristalu, defekata i nesavršenosti u kristalnoj rešetki, prisustva dislokacija, koncentracije nosilaca termičkog provođenja i njihovih međusobnih interakcija, proučavanje termičkog provođenja je od izuzetnog značaja sa teorijske tačke gledišta. S druge strane, za praktičnu primenu su podjednako važni kako materijali koje karakteriše odlično toplotno provođenje, tako i materijali koji su termički izolatori, što čini ovu osobinu interesantnom i sa eksperimentalnog stanovišta.

Toplotni fluks (toplota koja se prenese u jedinici vremena po jedinici površine poprečnog preseka normalnog na tok toplote) određen je klasičnim Furijeovim (Fourier) zakonom:

Neka u čvrstom telu postoji temperaturni gradijent duž x ose i neka se čestice kreću brzinom v. Između dva uzastopna sudara duž x pravca one će preći rastojanje $v_x \tau$ (slika 1.21). Ovako definisana veličina τ naziva se relaksaciono vreme. Svaka čestica koja je pretrpela poslednji sudar na mestu $x - v_x \tau$ nosiće sa sobom

vibracija kristalne rešetke.





Slika 1.21. Grafički prikaz srednjeg slobodnog puta koji čestica pređe za relaksaciono vreme τ

energiju $u(x - v_x \tau)$ kroz poprečni presek na mestu sa kordinatom x. Ukupna energija prenesena kroz poprečni presek na mestu x u jedinici vremena može se napisati u obliku:

$$Q = \frac{1}{2} n v_x S(u(x - v_x \tau) - u(x + v_x \tau))$$
(1.125)

odnosno:

$$q_s = \frac{Q}{S} = \frac{1}{2} n v_x (u(x - v_x \tau) - u(x + v_x \tau))$$
(1.126)

U posmatranoj oblasti polovina čestica kretaće se u posmatranom smeru. Ukoliko je τ malo tada se može smatrati da je:

$$\Delta T = T(x) - T(x + v_x \tau) \approx -\frac{dT}{dx} v_x \tau$$
(1.127)

tako da gornja relacija postaje oblika:

$$q_s = \frac{1}{3}nv^2\tau \frac{\partial u}{\partial T} \left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right)$$
(1.128)

Faktor $\frac{1}{3}$ potiče od usrednjavanja brzine u svim pravcima. Veličina $n \frac{\partial u}{\partial T}$ predstavlja specifični toplotni kapacitet po jedinici zapremine pri konstantnoj zapremini. Poređenjem sa izrazom (1.124) sledi da je:

$$\lambda = \frac{1}{3}c_v v^2 \tau = \frac{1}{3}c_v v l \tag{1.129}$$

Veličina $l = v\tau$ naziva se srednji slobodni put.

Iako se u tumačenju termičke provodnosti rešetke polazi od razmatranja vezanih za klasični gas, ipak se na tome ne može zadržati budući da je za izračunavanja brzina (vremena) rasejanja neophodan kvantno mehanički tretman. Fononi se mogu posmatrati kao čestice gasa koje imaju svoj impuls i energiju. Ukoliko srednji slobodni put fonona nije ograničen međusobnim sudarima fonona ili sudarima sa nesavršenostima rešetke tada je termička provodnost rešetke beskonačna. U procesima sudara važi zakon očuvanja energije i impulsa, ali se fononi kao čestice bez mase mogu stvarati i anihilirati.

Srednji slobodni put, odnosno relaksaciono vreme su veličine koje bitno zavise od efekata rasejanja nosilaca naelektrisanja i za bolje razumevanje termičkog provođenja neophodno je krenuti od **Bolcmanove kinetičke jednačine**. Naime, da bi se moglo govoriti o termičkom provođenju pored temperaturnog gradijenta neophodno je da postoje i mehanizmi kojima se raspodela čestica (fonona/elektrona) može lokalno dovesti u toplotnu ravnotežu. Prinos toplote u sistemu regulisan je kretanjem "slobodnih čestica" koje pokušavaju da vrate termodinamičku ravnotežu u sistemu podvrgnutom temperaturnom gradijentu. Bez toga se ne može reći da su na jednom kraju fononi u toplotnoj ravnoteži koja odgovara višoj, a na drugom kraju u toplotnoj ravnoteži koja odgovara nižoj temperaturi.

Termički transport kod dielektrika može se odrediti semiklasičnim pristupom u smislu primene Bolcmanove kinetičke jednačine koja opisuje promenu distribucione funkcije u vremenu. Za rešavanje ove jednačine koristi se aproksimacija relaksacionog vremena, a što omogućava jednostavno poređenje sa eksperimentalnim podacima. Ova aproksimacija ne uzima u obzir mikroskopske karakteristike kristalne rešetke, ali daje dobre rezultate kada je reč o termičkoj provodnosti i ulozi primesa i defekata na termički transport. Relaksaciono vreme zavisi od karakteristika fonona i govori da je verovatnoća sudara fonona u vremenskom intervalu dt data sa dt/τ . Može se smatrati da se distribuciona funkcija menja sa vremenom na sledeći način:

$$df(r,k,t) = f(r,k,t+dt) - f(r,k,t) = \frac{dt}{\tau}f(r,k)$$
(1.130)

gde je f(r,k) Boze-Ajnštajnova (Bose-Einstein) distribucija u ravnotežnom stanju. Ovaj pristup podrazumeva da distribucija fonona usled sudara ne zavisi od neravnotežne distribucije.

Fononi se kreću menjajući svoj položaj i impuls (talasni vektor) budući da su podvrgnuti difuziji, spoljašnjem polju i sudarima. Oni se pokoravaju Bolcmanovoj kinetičkoj jednačini. Bolcmanova jednačina je opšta transportna jednačina koja opisuje neravnotežni transport izveden za gasove, ali je primenljiva za bilo koji sistem čestica. Kako je već naglašeno, fononi se mogu posmatrati kao sistem kvazičestica koje potiču od kvantizacije oscilacija rešetke. Pri razmatranju termičke provodnosti oni su podvrgnuti temperaturnom gradijentu. Neka se posmatra promena sistema čestica sa distribucionom funkcijom f, u trenutku t, položaju r i sa talasnim vektorom/impulsom k. Bolcmanova jednačina je oblika:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{dr}{dt} \cdot \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{dk}{dt} \cdot \frac{\partial f}{\partial k} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{sudari}$$
(1.131)

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial f}{\partial r} + F \frac{1}{\hbar} \cdot \frac{\partial f}{\partial k} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{sudari}$$
(1.132)

pri čemu je v = v(k). Drugi član sa leve strane opisuje migraciju čestica, dok treći odgovara driftu čestica pod dejstvom spoljne sile. Najopštiji oblik jednačine je:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r f + \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_p f = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{sudari}$$
(1.133)

Procesi rasejanja menjaju distribuciju čestica. Ukoliko se distribucija perturbuje od ravnotežnog stanja i prepusti se sistemu da se razvija, efekti rasejanja vraćaju distribucionu funkciju u ravnotežno stanje.

U aproksimaciji relaksacionog vremena uzima se da je:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{sudari} = \frac{f - f}{\tau_{rel}}$$
(1.134)

Neravnotežna distribucija se relaksira u ravnotežnu distribuciju u toku relaksacionog vremena ukoliko promene u distribuciji nisu velike.

Ukoliko se posmatra termička provodnost tada ne postoji spoljašnja sila u stacionarnom stanju i kada totalna promena mora biti jednaka nuli jednačina postaje oblika:

$$\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r f = \frac{f - f}{\tau_{rel}} \tag{1.135}$$

Budući da prostorni temperaturni gradijent predstavlja poreklo difuzionih procesa može se pisati:

$$-\left(\vec{v}\cdot\vec{\nabla}T\right)\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{f - f}{\tau_{rel}}$$
(1.136)

Kada je reč o fononima, tad je distribuciona funkcija ustvari funkcija koja reprezentuje srednji broj fonona sa talasnim vektorom \vec{k} i u slučaju termodinamičke ravnoteže data je relacijom (1.53). Pretpostavlja se da procesi rasejanja teže da od neravnotežne reaspodele $\langle n \rangle$ dovedu do ponovnog uspostavljanja ravnotežne raspodele $\langle n \rangle$, brzinom koja je proporcionalna udaljenju od ravnotežne raspodele. Bolcmanova jednačina u svetlu Debajeve aproksimacije će biti oblika:

$$\frac{\langle n \rangle - \langle n \rangle}{\tau} = -\left(\vec{v}_g \cdot \vec{\nabla}T\right) \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial T}$$
(1.137)

gde je \vec{v}_g grupna brzina, a τ relaksaciono vreme za procese fononskog rasejanja.

Toplotni fluks koji potiče od fononskog moda \vec{k} je proizvod srednje energije fonona i grupne brzine. Ukupni toplotni fluks koji provode svi fononski modovi može se napisati u obliku:

$$\vec{q}_s = \sum_{\vec{k}} \langle n \rangle^{\check{}} \hbar \omega(\vec{k}) \vec{v}_g \tag{1.138}$$

33

Iz poslednje dve jednačine se dobija:

$$\vec{q}_s = -\sum_{\vec{k}} \hbar\omega(\vec{k}) \, \vec{v}_g^2 \langle \cos\theta \rangle^2 \tau \frac{\partial\langle n \rangle}{\partial T} \vec{\nabla}T = -\frac{1}{3} \sum_{\vec{k}} \hbar\omega(\vec{k}) \, \vec{v}_g^2 \tau \frac{\partial\langle n \rangle}{\partial T} \vec{\nabla}T \tag{1.139}$$

Odavde se za koeficijent termičke provodnosti dobija:

$$\lambda_L = \frac{1}{3} \sum_{\vec{k}} \hbar \omega(\vec{k}) \, \vec{v}_g^2 \tau \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial T} \tag{1.140}$$

Treba obratiti pažnju da u izrazu figuriše grupna brzina v_g definisana sa (1.20). U slučaju da u fononskom spektru postoje optičke grane, one su gotovo ravne (slika 1.11), odnosno za njih je:

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} \approx 0 \tag{1.141}$$

tako da one ne učestvuju u toplotnom toku, ali ovi modovi utiču na termičko provođenje jer interaguju sa akustičnim modovima kao nosiocima toplote i na taj način ograničavaju relaksaciono vreme. U određenim situacijama oni mogu smanjiti toplotno provođenje akustičnih modova, pogotovo kada je reč o složenim izolatorima. Slično razmatranje vezano za grupnu brzinu važi i za fonone u blizini granica zone.

Polazeći od Debajevog modela, njegove reprezentacije o gustini stanja (izraz (1.80)), uzimajući da je srednja brzina ista za sve polarizacije i da je aproksimativno jednaka brzini zvuka u čvrstom stanju izraz za koeficijent termičke provodnosti može se napisati:

$$\lambda_L = \frac{1}{3} \int \hbar \omega(\vec{k}) \vec{v}_g^2 \tau(\vec{k}) \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial T}$$
(1.142)

Radi izbegavanja konfuzije zavisnost pojedinih veličina od talasnog vektora biće označena indeksom. Polazaći od izraza (1.53) i (1.81), relacija (1.142) postaje oblika:

$$\lambda_{L} = \frac{V}{2\pi^{2}v_{g}} \int_{0}^{\omega_{D}} \tau_{k} \frac{\left(\frac{\hbar^{2}\omega_{k}^{4}}{k_{B}T^{2}}\right) exp\left(\frac{\hbar\omega_{k}}{k_{B}T}\right)}{\left(exp\left(\frac{\hbar\omega_{k}}{k_{B}T}\right) - 1\right)^{2}} d\omega$$
(1.143)

Dalje, uvođenjem Debajeve temperature θ_D i smene $x = \frac{\hbar \omega_k}{k_B T}$ dobija se:

. .

$$\lambda_{L} = \frac{Vk_{B}}{2\pi^{2}v_{g}} \left(\frac{T}{\theta_{D}}\right)^{3} \int_{0}^{x_{max}} \frac{x^{4}e^{x}}{(e^{x}-1)^{2}} \tau(x) dx$$
(1.144)

Proširivanjem izraza (1.144) sa $\frac{v_g^2}{v_g^2}$ i poređenjem sa ranije dobijenim izrazom za specifični toplotni kapacitet, konačno sledi:

$$\lambda_L = \frac{1}{3} \int_{0}^{x_{max}} c_V(x) v_g^2 \tau(x) dx = \frac{1}{3} \int_{0}^{x_{max}} c_V(x) v_g l(x) dx$$
(1.145)

Srednji slobodni put, odnosno relaksaciono vreme ograničeni su sudarima sa drugim fononima i raznim, ranije navedenim defektima rešetke. Ukoliko se ti mehanizmi mogu smatrati aditivnim veličinama tada važi:

$$\frac{1}{l_{tot}(k)} = \frac{1}{l_{fon-fon}(k)} + \sum \frac{1}{l_{fon-def}(k)}$$
$$\frac{1}{\tau_{tot}(k)} = \frac{1}{\tau_{fon-fon}(k)} + \sum \frac{1}{\tau_{fon-def}(k)}$$
(1.146)

Svaki od mehanizama rasejanja okarakterisan je sopstvenim relaksacionim vremenom.

Pre svega treba analizirati fonon-fonon interakcije. Ukoliko su vibracije rešetke striktno harmonijske fononi odgovaraju neinteragujućim talasima. Tada ne bi bilo mehanizma za fonon-fonon rasejanja i relaksaciono vreme bi težilo beskonačnosti za idealne kristale. Tek uvođenjem anharmonijkih članova dolazi se do fonon-fonon interakcija. Fizičko objašnjenje bi glasilo da fononi menjaju lokalni prostor oko atoma, drugi fononi to "*vide*" kao promene u kristalnoj strukturi, odnosno kao neke defekte na kojima mogu biti rasejani.

Kako fononi mogu u međusobnim interakcijama nestajati kao i spajati se, više se ne mogu razmatrati kao beskonačno dugovečna elementarna pobuđenja: njihov životni vek nužno je konačan. Zbog istih procesa, energija fonona je modifikovana/normalizovana kao rezultat njegovih interakcija s drugim fononima.

Za fononske interakcije koje proizilaze iz anharmonijske aproksimacije važe zakoni održanja:

$$\vec{k_1} + \vec{k_2} = \vec{k_3} + \vec{G}$$

$$\hbar \omega_1 + \hbar \omega_2 = \hbar \omega_3$$
(1.147)

gde je \vec{G} odgovarajući vektor recipročne rešetke.

Navedene relacije predstavljaju anihilaciju dva fonona uz formiranje jednog novog fonona. Moguć je i tip reakcije u kojem dolazi do anihilacije jednog fonona koja je praćena kreacijom dva nova fonona:

$$\vec{k_1} + \vec{G} = \vec{k_2} + \vec{k_3}$$

$$\hbar\omega_1 = \hbar\omega_2 + \hbar\omega_3$$
(1.148)

Kada je reč o procesima rasejanja fonona razlikuju se dva tipa ovih procesa: *U*-procesi ("ummklapp" procesi ili procesi sa prebacivanjem) i *N*-procesi (normalni procesi). Ovde će biti razmatrane trofononske interakcije. U ovim procesima može da učestvuje i više fonona, ali je verovatnoća za njih manja. Na slici (1.22 a) prikazani su trofononski *U*-procesi. Kod *U*-procesa vektorski zbir talasnih vektora dva interagujuća fonona leži van prve Briluenove zone, odnosno novonastali fonon imaće talasni vektor van ove zone takav da se suprostavlja fononskom toku, odnosno efektivno dovodi do porasta termičke otpornosti. Takva vrednost za k je uvek ekvivalentna talasnom vektoru unutar prve Briluenove zone. Dakle za ove procese važi:

$$\vec{k_1} + \vec{k_2} = \vec{k_3} + \vec{G} \tag{1.149}$$

gde je G odgovarajući vektor recipročne rešetke koji u slučaju jednodimenzione monoatomske rešetke okarakterisane parametrom a, iznosi $G = -\frac{2\pi}{a}$. Kako je šematski prikazano na slici 1.22a ovi procesi dovode do prebacivanja pravca transporta energije (otud im potiče naziv) i odgovorni su za pojavu termičke otpornosti. U njihovom odsustvu rešetka bi bila idealni termički provodnik. Ovi procesi teže da od neravnotežne distribucije ponovno uspostave ravnotežnu distribuciju koja je, kako je već rečeno, neophodna da bi postojalo termičko provođenje.



Slika 1.22. Shematski prikaz U- i N- procesa međufononskog rasejanja

Ukoliko je u fononskoj interakciji G = 0, takvi procesi se nazivaju *N*-procesi. Ovi procesi iako ne dovode do ponovnog uspostavljanja ravnotežnog stanja, odnosno ne prouzrokuju pojavu termičke otpornosti oni su ipak značajni za analizu termičke provodnosti. Ovakvi sudari dovode do energetskih razmena između fononskih modova i na taj način spečavaju velika udaljavanja od ravnotežnih raspodela. Ukupni impuls fononskog gasa se ne menja pri ovakvim sudarima. Kalavej (Callaway) je predložio model po kome se *U*- i *N*-procesi mogu razmatrati različito. On ih je posmatrao odvojeno, smatrajući da je kombinovano relaksaciono vreme $\tau^{c}(k)$ dato kao:

$$\frac{1}{\tau^{c}(k)} = \frac{1}{\tau_{tot}(k)} + \frac{1}{\tau^{N}(k)}$$
(1.150)

pri čemu je Bolcmanova jednačina oblika:

$$-\left(\vec{v}_k \cdot \vec{\nabla}T\right) \frac{\partial f_k}{\partial T} = \frac{f_k - f_k}{\tau_k^U} + \frac{f_k - f_k^*}{\tau_k^N}$$
(1.151)

 $\tau^{N}(k)$ je relaksaciono vreme za *N*-procese. *N* procesi teže, u ovom modelu, da neravnotežnu distribuciju fonona vrate u pomerenu distribuciju f_{k}^{*} koja zavisi od k i ω . Funkcija f_{k}^{*} definisana je sa:

$$f_{k}^{*} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{k}}{k_{B}T} + \vec{\Lambda} \cdot \vec{k}} - 1} \approx f_{k} - f_{k}(1 + f_{k})\vec{\Lambda} \cdot \vec{k}$$
(1.152)

 $\vec{\Lambda}$ predstavlja Lagranžov (Langrange) množitelj, konstantni vektor (u pravcu temperaturnog gradijenta) koji određuje anizotropiju fononske distribucije i ukupni impuls fonona. Ukupni impuls se u toku *N*- procesa očuvava, odnosno brzina promene ukupnog impulsa fonona usled *N*-procesa jednaka je nuli:

$$\sum \frac{f_k - f_k^*}{\tau_k^N} k = 0 \tag{1.153}$$

ili u integralnom obliku:

$$\int \frac{f_k - f_k^*}{\tau_k^N} \vec{k} \cdot d\vec{k} = 0$$
(1.154)

Kombinovanjem izraza (1.151), (1.152) i (1.154) Kalavej je došao do zaključka da se termička provodnost rešetke λ_L može napisati u obliku zbira dva člana:

$$\lambda_L = \lambda_1 + \lambda_2 \tag{1.155}$$

$$\lambda_1 = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \left(\frac{2\pi k_B T}{h}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \tau_{tot} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$
(1.156)

$$\lambda_{2} = \frac{k_{B}}{2\pi^{2}\nu} \left(\frac{2\pi k_{B}T}{h}\right)^{3} \frac{\left(\int_{0}^{\frac{\theta_{D}}{T}} \frac{\tau_{tot}}{\tau_{N}} x^{4} e^{x} (e^{x} - 1)^{-2} dx\right)^{2}}{\int_{0}^{\frac{\theta_{D}}{T}} \frac{\tau_{tot}}{\tau_{N} \tau_{U}} x^{4} e^{x} (e^{x} - 1)^{-2} dx}$$
(1.157)

Kada je visoko prisustvo nečistoća i svi fononski modovi se rasejavaju preko otpornih procesa u čvrstom stanju, tada je $\tau_k^N \gg \tau_{tot}(k)$, odnosno $\tau^c(k) \approx \tau_{tot}(k)$. Tada je $\lambda_1 \gg \lambda_2$ i ono odgovara termičkom provođenju kao da *N*- procesi ne postoje (relacija (1.156)). Kada su izrazito dominantni *N*procesi tada član λ_2 teži beskonačnosti (imenilac izraza (1.157) teži nuli), odnosno termička provodnost postaje beskonačna, budući da ovi procesi ne doprinose termičkoj otpornosti.

Najčešće korišćena formula za opisivanje relaksacionog vremena usled U-procesa ima oblik:

$$\frac{1}{\tau_U} = A\omega^2 T e^{-\frac{B\theta_D}{T}}$$
(1.158)

A i *B* su konstante. Ovo je jedna od više relacija koje se koriste za opisivanje relaksacionog vremena *U*-procesa, a sve su razvijene iz pokušaja što boljeg fitovanja eksperimentalnih podataka. Na suviše visokim temperaturama, ukoliko izrazito dominiraju *U*- procesi $\lambda_L \sim \frac{1}{r}$.

Najopštiji oblik relaksacionog vremena za N-fonon-fonon procese je:

$$\tau_N = B\omega^{\alpha} T^{\beta} \tag{1.159}$$

pri čemu je *B* parametar koji ne zavisi od ω i *T*, ali je određen brzinom fonona i vrednostima Grjunisenovog parametra. Parametri α i β uzimaju različite brojne vrednosti u zavisnosti od tipa materijala.

Kao što je već rečeno, fononi se mogu rasejavati i na različitim defektima, koji na taj način utiču i na toplotnu provodnost. Reč je o tačkastim defektima (vakancije, intersticijalni ili substitucioni atomi,...), linijskim defektim, ravanskim i zapreminskim defektima, graničnim dodirnim površinama ili granicama samog uzorka. Rasejanja na defektima su od posebnog značaja kad je reč o niskim temperaturama. Tada se može smatrati da su samo pobuđeni fononi za koje je $\hbar \omega \leq k_B T$ i da je u disperzionoj relaciji ω linearna funkcija od |k|. Poprečni preseci za rasejanja fonona na defektima tada su proporcionalni sa ω^n , pri čemu je n = 4 za rasejanja na tačkastim defektima, n = 3 odgovara linijskim, n = 2 ravanskim, n = 1 zapreminskim, a n = 0 rasejanjima na graničnim površinama i granicama uzorka. Odgovarajuća relaksaciona vremena menjaju se sa ω^{-n}

Inkorporacijom ovih zavisnosti u integral koeficijenta termičke provodnosti (1.144) teorijski se pokazuje da on divergira za $x = \frac{\hbar\omega}{k_BT} = 0$, kada je n = 4 ili 3, za tačkaste i linijske defekte. Zbog toga se kao donja granica integracije mora uvesti neka granična vrednost za x čiji je fizički smisao da na veoma niskim frekvencijama dominiraju procesi rasejanja na graničnim površinama uzorka, odnosno površinama *zrna*. Grubo govoreći gornji integral (1.144) ima maksimum kada je $\hbar\omega \sim k_BT$, za n = 2, 1, 0.

Kada je reč o tačkastim defektima najtipičniji primer ovog defekta je postojanje supstitucionog atoma. Njegovo prisustvo dovodi do promene u masi kao i u međuatomskim silama i na taj način uslovljava poremećaje u prostiranju fonona. Kombinujući efekte promene mase i međuatomske interakcije za linearni niz je dobijena relacija za relaksaciono vreme rasejanja na tačkastim defektima τ_{td} proporcionalno četvrtom stepenu ω oblika:

$$\frac{1}{td} = A_1 \omega^4 \tag{1.160}$$

gde je A_1 temperaturno nezavisan parametar:

$$A_{1} = \rho_{td} \frac{V_{td}}{4\pi v_{g}^{3}} \left(\frac{\Delta M}{M} + \frac{2\frac{\Delta C}{C}}{1 + \frac{\Delta C}{C}} \right)^{2}$$
(1.161)

 ρ_{td} predstavlja zapreminsku frakciju ili frakciju položaja zauzetu defektima, V_{td} je zapremina po atomu defekta, tako da je $V_{td} \cdot \rho_{td}$ efektivna zapremina defekata, ΔC je promena konstante sile interakcije između najbližih suseda u defektnom položaju, M je masa regularne elementarne jedinice materijala, a ΔM predstavlja razliku u masi između defekta i regularne jedinice. Pri tome treba voditi računa da efekti promene mase i promene međuatomske interakcije nisu aditivni.

Kod rasejanja na tačkastim defektima treba obratiti pažnju na dva značajna detalja. U slučaju da je srednji slobodni put fonona mnogo veći od rastojanja između defekata tada će fonon videti mnogo tačkastih centara rasejanja. Ukoliko su ovi centri statistički ravnomerno distribuirani tada će ukupni rasejani intenzitet biti jednak sumi intenziteta izračunatih za svaki centar rasejanja ponaosob. Drugo, prisustvo tačkastih defekata pokazuje svoj uticaj na termičku provodnost rešetke i preko promena u grupnoj brzini.

Poteškoće u analizama na niskim temperaturama proizilaze iz činjenice da tačkasti defkti veoma slabo rasejavaju dugotalasne fonone. Na niskim temperaturama gde se *U*- procesi mogu zanemariti čini se da granice kristala predstavljaju jedini mehanizam rasejanja dugotalasnih fonona. S druge strane merene vrednosti termičke provodljivosti kristala sa primesama su nezavisne od veličine uzorka i previše male da bi se rasejanja na granicama kristala mogla smatrati značajnim. Ovaj paradoks se može objasniti uzimanjem u obzir *N*- procesa. Oni, iako ne vode direktno do uspostavljanja termičke otpornosti, kako je već rečeno, učestvuju u redistribuciji impulsa među fononskim modovima. Na taj način impulsi dugotalasnih modova mogu biti prebačeni na kratkotalasne modove i na taj način uklonjeni rasejanjem na tačkastim defektima.

Dislokacije pokazuju značajniji uticaj na termičku provodnost tek na veoma niskim temperaturama i to u veoma "deformisanim" materijalima. Teorijska razmatranja uticaja dislokacija su u lošoj korelaciji sa eksperimentalno dostupnim podacima.

Na veoma niskim temperaturama ($T \le 10$ K) srednji slobodni put fonona postaje uporediv sa dimenzijama uzorka d (za uzorke $d \le 0.01$ m), odnosno srednji slobodni put je nezavisan od λ ili ω i tada se zavisnost koeficijenta toplotne provodljivosti od temperature pokorava T^3 što je posledica činjenice da se na niskim temperaturam toplotni kapacitet rešetke pokorava istoj zavisnosti. Vreme relaksacije za rasejanja na graničnim površinama τ_q dato je izrazom:

$$\frac{1}{\tau_g} = \frac{1.12v_g}{d} \tag{1.162}$$

i nezavisi od ω .

Na kraju uzimajući sve navedene efekte na termičku provodnost mogu se izvesti neki opšti zaključci. Oblik zavisnosti koeficijenta provodnosti od temperature prikazan je na slici 1.23 i tu se može uočiti nekoliko oblasti. Na visokim temperaturama ($T \gg \theta_D$) faktor u izrazu za srednji broj fonona $\frac{\hbar \omega_k}{k_B T}$ je mnogo manji od 1 za fonone energije $\hbar \omega_k \le k_B \theta_D$ i srednji broj fonona koji mogu da se rasejavaju proporcionalan je sa T:

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_k}{k_B T}} - 1} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega_k}$$
(1.163)

Srednji slobodni put i relaksaciono vreme obrnuto su proporcionalni broju rasejanja odnosno broju $\langle n_k \rangle$, te je $\tau \propto \frac{1}{T}$ i $l \propto \frac{1}{T}$, a kako na visokim temperaturama važi Dulon-Petijev zakon, može se zaključiti, na osnovu izraza (1.129), odnosno (1.145), da je koeficijent termičke provodnosti obrnuto proporcionalan sa T. Eksperimentalni rezultati pokazuju da na visokim temperaturama važi:

$$\lambda_l \propto \frac{1}{T^x} \tag{1.164}$$

gde x uzima vrednosti 1 ili 2.

Na veoma niskim temperaturama fononi koji učestvuju u U- procesima moraju imati energiju $\hbar\omega_D$ i njihov srednji broj je određen Bolcmanovim repom:

$$\langle n \rangle \approx \frac{1}{e^{\frac{\theta_D}{T}} - 1} \approx e^{-\frac{\theta_D}{T}}$$
(1.165)

Budući da su i srednji slobodni put i relaksaciono vreme obrnuto proporcionalni sa brojem fonona koji mogu da se rasejavaju tada je:

$$\tau \approx e^{\frac{\theta_D}{T}}$$

$$l \approx e^{\frac{\theta_D}{T}}$$
(1.166)

Termičke i mehaničke osobine materijala

Opadanjem temperature U- procesi se zamrzavaju, srednji slobodni put i relaksaciono vreme rastu eksponencijalno i termička provodnost je ograničena na rasejanje fonona na defektima i nečistoćama. Kod veoma čistih uzoraka srednji slobodni put je ograničen dimenzijama uzorka, d. Kao što je već rečeno, polazeći od izraza za koeficijent termičke provodnosti može se zaključiti da je njegova temperaturna zavisnost na niskim temperaturama određena temperaturnom zavisnošću toplotnog kapaciteta te da se menja sa T^3 .



Slika 1.23. Grafik zavisnosti srednjeg slobodnog puta fonona i koeficijenta termičke provodnosti od temperature

Grubo govoreći pri temperaturama kada je srednji slobodni put usled fonon-fonon interakcije približno jednak srednjem slobodnom putu usled fonon-defekt interakcije kriva zavisnosti koeficijenta termičke provodnosti dostiže maksimum. On se nalazi nešto ispod $0.1\theta_D$ i tačan položaj je više karakteristika samog uzorka nego hemijskog sastava materijala.

Na izrazito visokim temperaturama koeficijent termičkog provođenja opada sporije nego $\frac{1}{T}$ i uočava se saturacija pri čemu kriva ne pada ispod neke karakteristične vrednosti. Srednji slobodni put opada sa porastom temperature, ali srednji slobodni put ne može biti kraći od talasne dužine fonona, a koja, kako je to već rečeno, najmanje iznosi dva parametra elementarne ćelije. Samim tim ni koeficijent termičkog provođenja ne može biti niži od vrednosti koja odgovara fononima sa tom vrednošću talasnog vektora. Ovo je grubo objašnjenje budući da kada vrednost srednjeg slobodnog puta dostiže ovu graničnu vrednost Bolcmanova jednačina i sam koncept srednjeg slobodnog puta više ne važe.

Prisustvo nečistoća uobičajeno dovodi do sniženja termičke provodnosti budući da snižavaju srednji slobodni put jer se povećava broj centara rasejanja, dok je njihov uticaj na toplotni kapacitet i brzinu zvuka u čvrstom stanju mali. Odavde sledi zaključak da njihov uticaj na koeficijent termičkog provođenja dolazi do izražaja na niskim temperaturama.

Treba naglasiti da kod poluprovodnika dodavanje nečistoća, u smislu n i p – donora može dovesti do porasta termičke provodnosti budući da efekat porasta termičke provodnosti putem elektrona može više nego kompenzovati izazvanu redukciju fononske termičke provodnosti.

Na osnovu već izloženog razmatranja jasno proizilazi da je objašnjenje toplotnog provođenja putem fononskog gasa veoma kompleksan problem. Situacija se dodatno komplikuje kod nekih kristalnih materijala kod kojih može doći do interakcije optičkih i akustičnih modova. Kod jednostavnih izolatora akustični fononi su dominantni nosioci termičke energije, dok se optički fononski modovi razmatraju posebno u odnosu na akustične modove. Međutim, kod nekih materijala, a posebno kod onih sa velikim brojem n atoma po elementarnoj ćeliji, kod kojih postoji 3 akustična moda i (3n - 3) optička moda, neki od optičkih modova imaju frekvencije u opsegu frekvencija akustičnih modova, što može dovesti do interakcije između njih. Sve to dodatno otežava razumevanje procesa termičkog provođenja. Broj optičkih modova je posebno interesantan u slučaju molekulskih kristala koji ne samo da mogu imati veliki broj atoma po elementarnoj ćeliji, već molekuli mogu imati i dodatne stepene slobode što opet ispoljava uticaj na termičko provođenje.

Kod sistema kod kojih postoji rešetka domaćina, u koju su raspoređeni drugi atomi ili molekuli može se pojaviti rezonantno rasejanje usled kuplovanja akustičnih modova rešetke sa lokalizovanim niskofrekventnim optičkim modovima gostujuće vrste. U nekim slučajevima ovo može biti i dominantni mehanizam fononskog rasejanja.

Kada je reč o staklima, amorfnim materijalima, termičko provođenje putem fonona se značajno razlikuje u odnosu na ono koje je opisano za kristalne materijale, a što je svakako posledica razlika u strukturnoj uređenosti između ove dve klase materijala. Stakla karakteriše kratkodometno uređenje strukture, odsustvo trodimenzione periodičnosti. Elementarne ćelije kao osnovne jedinice građe kod stakala su dezorijentisane i međusobno haotično raspoređene. Uređenost se očuvava samo u prvoj koordinacionoj sferi, između najbližih suseda, gde su dužine veza i uglovi između njih analogni onima kod kristala. Sa udaljavanjem od prve koordinacione sfere, budući da dužine atomskih veza i uglovi između njih variraju, nagomilavaju se deformacije u rasporedu strukturnih elemenata i ne može se govoriti o uređenosti. U neku ruku, stakla se mogu posmatrati kao prelaz između kristalnog i tečnog stanja materije, odnosno ona predstavljaju zamrznuto tečno stanje. Kao takve, ne karakteriše ih minimum unutrašnje energije, a konstituenti se ne nalaze u ravnotežnim položajima u odnosu na distribuciju vezivnih sila. Termička provodnost stakala je mala. U pogledu termičke provodnosti putem fonona postoje dve osnovne razlike u poređenju sa kristalnim analogonima: stakla karakteriše niža vrednost termičke provodnosti i $\frac{d\lambda}{dT}$ je pozitivno. Ovo je grubo poređenje budući da, na primer, neki kristali mogu imati nisku toplotnu provodnost odnosno pozitivan temperaturni koeficijent termičke provodnosti. Veliki broj stakala ima sličnu temperaturnu zavisnost koeficijenta termičke provodnosti koju karakteriše region strmog nagiba zavisnosti λ od temperature (za T < 1 K), iza njega sledi plato (za 1 K < T < 20 K) i potom oblast okarakterisana pozitivnom vrednošću $\frac{d\lambda}{dT}$ (za $T > \sim 20$ K).

Iako je učinjen napredak u razumevanju toplotne provodljivosti stakala na temperaturama ispod 1 K, ipak postoje neslaganja oko porekla platoa u toplotnoj prvodljivosti i mehanizama koji su važni za toplotni transport u amorfnim čvrstim telima na temperaturama iznad platoa. Razumevanje toplotne provodljivosti stakala na visokim temperaturama je delimično otežano zbog nedostatka pouzdanih podataka u ovom temperaturnom rasponu, uglavnom zbog dugih termalnih ravnotežnih vremena i poteškoća u dobijanju podataka bez grešaka uzrokovanih infracrvenim zračenjem.

Ispod platoa tremička provodnost stakala se menja sa temperaturom po zakonu T^n , $n \sim 2$, što se pripisuje rasejanju fonona na nisko energetskim stanjima, dok za ponašanje u oblasti platoa postoji čitav niz različitih interpretacija. Toplotno provođenje ispod 1 K realizuje se dugotalasnim fononima.

Iznad platoa ponašanje stakala u pogledu termičkog provođenja objašnjeno je preko aproksimativno konstantnog srednjeg slobodnog puta fonona, tako da termička provodnost prati promenu toplotnog kapaciteta. Numerička vrednost srednjeg slobodnog puta fonona, kako je već rečeno, kod idealnih kristala zavisi od veličine anharmonijske interakcije ali i gustine fonona. Gustina fonona opada sa opadanjem temperature, a srednji slobodni put i koeficijent termičkog provođenja rastu. Kod stakala anharmonijski udeo interakcija rešetke je takođe odgovoran za uspostavljanje termičke ravnoteže sistema fonona, ali je srednji slobodni put fonona uobičajeno ograničen geometrijskim efektom povezanim sa neuređenom prirodom strukture. Srednji slobodni put fonona je upadljivo mali. Na temperaturama iznad sobne većina fonona ima talasne dužine reda međuatomskih rastojanja, odnosno srednji slobodni put je ograničen na dužine od nekoliko međuatomskih rastojanja. Srednji slobodni put preračunat iz eksperimentalno dostupnih podataka za koeficijent termičke provodnosti, toplotnog kapaciteta, gustine i brzine zvuka kod kvarcnog stakla pokazuje vrednost reda veličine 0.7 nm što odgovara dimenziji uslovne jedinične ćelije ovog stakala. Naime, kvarcno staklo slikovito ukazuje na prirodu amorfnog stanja, okarakterisanog slučajnom, ali kontinuiranom mrežom Si-O veza. Lokalna uređenost kratkog dometa koja postoji u neposrednom okruženju bilo kog atoma je ista u amorfnom kvarcu kao i u kristalnim modifikacijama kvarca, ali ne postoji regularno ponavljanje dugog dometa. Eksperimentalni podaci ukazuju da ove uređene oblasti za kvarcno staklo iznose 0.7 nm, što bi odgovaralo činjenici da se staklo sastoji od kristalita navedene dimenzije. Međutim, ovo je samo veličina jedinične ćelije tipičnog kristalnog oblika silicijum dioksida, a besmisleno je govoriti o materijalu kao polikristalnom kad se kristali redukuju na pojedinačne jedinice. Ideja o staklu kao kontinuiranoj slučajnoj mreži temelji se na brojnim razmatranjima.

Porast srednjeg slobodnog puta fonona na niskim temperaturama može se razumeti kao posledica činjenice da uslovi prostiranja postaju uniformniji kada talasna dužina fonona postaje znatno veća od dimenzija jedinične ćelije stakla. Treba očekivati porast srednjeg slobodnog puta kada temperatura padne značajno ispod vrednosti:

$$T_c = \frac{hv}{k_B L} \tag{1.167}$$

gde je *L* dužina jedinične ćelije i za stakla je $T_c \approx 270$ K.

Postoji nekoliko načina na koje se može razumeti kvalitativno mehanizam kojim neuređena struktura ograničava slobodan put fonona na dužine značajno manje od *L*. Prema jednom od njih ravanska elastična deformacija nastala na jednoj strani mreže neće se prostirati u ravanskoj formi, budući da će različiti delovi polazne ravanske deformacije putovati niz veze različitih dužina, što će dovesti do fazne destrukcije i izobličenja karaktera deformacije.

Ovakav pristup analize termičke provodnosti stakala može se primeniti i na tečnosti kod kojih je srednji slobodni put fonona molekularnih dimenzija i strukturna rešetka je u nekom smislu slična kao kod neuređenih materijala u čvrstom stanju.

Kitelovo (Charles Kittel) objašnjenje termičke provodljivosti stakala iznad platoa, kako je već rečeno, pokazalo je da je srednji slobodni put fonona reda veličine međuatomskog rastojanja, koje je u slučaju stakala slučajna veličina, tako da koncept fonona nije tako pogodan opis kao slučajni hod lokalizovanih Ajnštajnovih oscilatora. Ajnštajn je svoj model započeo razmatranjem atomskih vibracija kao harmonijskih oscilatora koji osciluju istim frekvencijama, a što je opisano u odeljku 1.3.1. Da bi se objasnila termička provodnost, oscilatori moraju biti povezani i Ajnštajn je to uradio pretpostavljajući da je svaki atom povezan sa svojim susedima harmonijskim silama. Osnovna pretpostavka njegovog modela je da je fazna razlika u kretanju atoma slučajna, odnsno da ne postoji koherencija između kretanja susednih atoma. Rezultati do kojih je on došao mogu se interpretirati u smislu da se toplotna energija svakog atoma gubi ili dobija tokom jedne polovine perioda oscilacije atoma. Da bi uveo temperaturnu zavisnost u svoj model on je pretpostavio da su oscilatori kvantovani i zato prema njegovom modelu specifični toplotni kapacitet opada sa snižavanjem temperature. Ovaj model je ispoljio nedostatke ne samo u temperaturnoj zavisnosti već i u apsolutnoj veličini termičke provodnosti kristala, a što je posledica da u kristalima zbog periodičnosti kristalne rešetke postoji koherencija između atomskih oscilatora. Ipak, njegov model se koristi kod amorfnh materijala. Neodređenosti u odabiru Ajnštajnove frekvencije mogu se ukloniti uključivanjem većih entiteta koji osciluju nego što su pojedinačni atomi posmatrani od strane Ajnštajna.

Bolcmanova transportna jednačina može se strogo primeniti u analizi toplotnog transporta kod većine kristalnih materijala zato što je relaksaciono vreme τ takvo da zadovoljava slab uslov rasejavanja $\omega \tau \gg 1$ za sve vibracione modove. Kod neuređenih materijala usled velikog odstupanja od translacione

simetrije rešenja u obliku talasa (fonona) više nisu dobro definisana. Kod amorfnih i visoko neuređenih kristala $\omega \tau \sim 1$ za veliku većinu vibracionih modova i samo akustička pobuđenja sa najnižim energijama, odnosno najvećim talasnim dužinama zadovoljavaće uslov $\omega \tau \gg 1$. Termička provodnost amorfnog materijala u blizini sobne temperature iznosi aproksimativno:

$$\lambda = \frac{1}{3}C\nu l \tag{1.168}$$

gde je C specifični toplotni kapacitet, v je brzina zvuka, a l je srednji slobodni put dominantnog fonona pri čemu on odgovara rastojanju između atoma. Danas se ovo često navodi kao minimum termičke provodnosti budući da ne postoji materijal kod koga je termička provodnost u blizini sobne temperature značajno ispod ove vrednosti.

Postulirajući da svaki atom osciluje slučajnom fazom u odnosu na svoje susede Ajnštajn je dobio da će svaki atom izgubiti (i dobiti) vibracionu energiju u vremenskoj skali koja odgovara poluperiodu oscilovanja. Relaksaciono vreme je približno jedna polovina perioda oscilovanja nepovezanih oscilatora. Na taj način oscilacije su veoma prigušene. Ovo prigušenje dovešće do transporta toplote preko slučajnog prenosa elastične energije između susednih atoma. Ukoliko se aproksimira da toplotni kapacitet ovako prigušenih oscilatora odgovara toplotnom kapacitetu neprigušenih oscilatora dobija se:

$$\lambda_{Einst} = \frac{k_B^2}{\hbar} \frac{n^{1/3}}{\pi} \theta_E \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$$
(1.169)

gde je θ_E Ajnštajnova temperatur i $x = \frac{\theta_E}{T}$.

Primena ovih rezultata na kristalne materijale dala je loše rezultate kako u smislu vrednosti termičke provodnosti tako i u smislu njene temperaturne zavisnosti. Međutim, značajna poklapanja između teorijskih i eksperimentalnih rezultata su postignuta kod stakala i visoko neuređenih kristalnih materijala. Razmatrajući pretpostavke u Ajnštajnovom modelu, kao što su broj suseda koji se uzimaju u obzir i rastojanja preskoka (ograničeno na susedne atome) slaganja mogu biti u neku ruku slučajna, ali su u svakom slučaju veoma sugestivna.

Da bi se testirala Ajnštajnova teorija neophodno je poznavati Ajnštajnovu frekvenciju. Specifični toplotni kapacitet čvrstih materijala može se grubo korelirati na visokim temperaturama sa jednom frekvencijom oscilovanja. Takođe, čini se pogodnim da se Ajnštajnova teorija proširi tako da se obuhvate grupe atoma koje osciluju u fazi kao jedan entitet, sa nižom frekvencijom i sa slučajnom fazom u odnosu na susedne grupe. Oni će na taj način biti prigušeni na isti način kao i atomski oscilatori u toku polovine perioda oscilovanja grupe. Najjednostavniji način da se odredi frekvencija oscilovanja za ove veće entitete je da se krene od Debajevog modela, koji povezuje veličinu entiteta (polovina talasne dužine stojećeg talasa) sa niskofrekventnim elastičnim konstantama čvrstog tela (frekvencije oscilovanja entiteta su date preko niskofrekventne brzine zvuka $\omega = \frac{2\pi\nu}{\lambda}$).

Koeficijent termičke provodnosti koji proizilazi iz slučajnog prelaza vibracione energije između susednih kvantno mehaničkih oscilatora može se napisati kao suma tri Debajeva integrala:

$$\lambda_{Einst} = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{\frac{1}{3}} k_B n^{\frac{2}{3}} \sum_i v_i \left(\frac{T}{\theta_i}\right)^2 \int_0^{\frac{\theta_i}{T}} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$$
(1.170)

Sumiranje se vrši za dva transverzalna i jedan longitudinalni mod, θ_i je granična frekvencija za svaku polarizaciju, a n je gustina atoma.

U ovom modelu nepovezani harmonijski oscilatori osciluju slučajnom fazom i gube svoju energiju u približno jednoj polovini perioda oscilacije. Povezanost sa Debajevim modelom iz razmatranja oscilacija entiteta većih od jednog atoma omogućava nedvosmisleno određivanje frekvencija svih lokalizovanih oscilatora.

1.7. Eksperimentalno ispitivanje fonona

Model fononskog gasa kojim se opisuju vibracije rešetke pruža osnovu za interpretaciju ponašanja kristala pod spoljašnjim uticajem. Kada se kristalni uzorak ozrači snopom čestica ili elektromagnetnim zračenjem procesi interakcije se mogu vizualizovati kao interakcija između upadnih čestica i fonoskog gasa. Merenjem neelastičnog rasejanja ili apsorpcije upadnog zračenja mogu se dobiti informacije o dinamici kristalne rešetke. Određivanjem energije i impulsa transferisanih na rasejane, odnosno apsorbovane čestice i primenom zakona održanja mogu se dobiti informacije o disperzionoj relaciji i energiji fonona, a samim tim i o prirodi sila koje očuvavaju kristalnu strukturu. Naravno, ovo važi dokle god je reč o pojedinačnim interakcijama. Ukoliko se energija čestice pre rasejanja (inicijalna energija) označi sa E_{ip} i energija početnog stanja sistema fonona E_{if} , pri čemu je:

$$E_{if} = \sum_{k,\lambda} \hbar \omega_{\lambda}(k) \left(n_{\lambda}(k) + \frac{1}{2} \right)$$
(1.171)

tada se može napisati zakon održanja energije:

$$E_{ip} + \sum_{k,\lambda} \hbar \omega_{\lambda}(k) n_{\lambda}(k) = E_{fp} + \sum_{k,\lambda} \hbar \omega_{\lambda}(k) n_{\lambda}'(k)$$
(1.172)

gde je E_{fp} finalna energija čestice nakon rasejanja, a n'_{λ} broj fonona nakon rasejanja sa polarizacijom λ i talasnim vektorom k.

Takođe, na račun diskretne translacione simetrije, zakon održanja impulsa je validan do vektora recipročne rešetke *G*:

$$p_{ip} + \sum_{k,\lambda} \hbar k n_{\lambda}(k) = p_{fp} + \sum_{k,\lambda} \hbar k n'_{\lambda}(k) + \hbar G$$
(1.173)

Za precizna merenja, energija i impuls rasejane čestice moraju biti istog reda veličine kao i energija i kvazi impuls fonona koji je predmet analize. Na osnovu ovoga može se zaključiti da je za ispitivanje fonona unutar relativno širokog intervala Briluenove zone, talasna dužina zračenja mora biti reda veličine konstante rešetke, odnosno pogodno je korišćenje *X* zraka.

Budući da su energije fotona X zračenja reda veličine *keV* tipični akustični fononi će uzrokovati male promene u njihovoj energiji. Naime, energije tipičnih akustičnih fonona odgovaraju termičkoj energiji određenoj Debajevom temperaturom (nekoliko stotina kelvina, odnosno energetski od 10 do 100 meV). Energije istog reda veličine odgovaraju i optičkim fononima u centru Briluenove zone kod mnogih kovalentno vezanih elemenata i jonskih veza sa dva atoma po elementarnoj ćeliji. U ovom slučaju bilo bi neophodno koristiti uređaje visoke rezolucije da bi se izvodili zaključci o disperzionoj relaciji fonona.

Kada je reč o vidljivoj oblasti spektra energije fotona su značajno niže ($\sim eV$) i talasne dužine su mnogo veće od konstante kristalne rešetke te se samo fononi u okolini $k \approx 0$ se mogu proučavati,

odnosno usled velikog dispariteta između fononske i fotonske brzine prostiranja zakoni održanja energije i impulsa samo tu mogu biti ispunjeni. Za ovakve analize neophodni su visoko monohromatski laserski izvori, jer tad čak i male varijacije talasne dužine se mogu detektovati. Računska analiza pokazuje da vidljivoj svetlosti (ista razmatranja važe i za IC oblast) odgovara $k \sim 10^5$ cm⁻¹ što je nekoliko redova veličine manje od Briluenove zone.

U najjednostavnijoj interakciji između elektromagnetnog polja i fononskog gasa, foton iz upadnog snopa se apsorbuje i dolazi do kreacije jednog fonona. Energetske analize ukazuju da se samo fotoni iz daleke IC oblasti mogu apsorbovati na opisani način. Budući da dugotalasni akustični fononi ne formiraju nikakve dipolne momente, a da je električno polje normalno na pravac prostiranja u ovakvim interakcijama učestvuju samo transverzalni optički fononi. Zato se fononi koji nastaju iz ovih procesa nazivaju IC aktivni modovi. Problem se ovde usložnjava usled činjenice da nastali transverzalni fonon kroz fonon-fonon interakciju se može raspasti na dva nova fonona ili može biti rasejan na nekom drugom fononu.

Pokazalo se da su impulsi i energije termalnih neutrona u odgovarajućoj oblasti, odnosno da se iz eksperimenata neutronskog rasejanja mogu dobiti važne informacije o fononskoj disperziji. Kod ovih eksperimenata, korišćenjem Bragove (Bragg) refleksije vrši se monohomatizacija i kolimacija i dobija se snop sa definisanom energijom i impulsom. Prilikom njegovog rasejanja na uzorku, zadatak je da se izmere ugaona i energetska distribucija rasejanog zračenja.

Najjednostavniji slučaj interakcije jeste transformacija fotona u fonon i obrnuto. Kako je rečeno, može se desiti da nastali fonon raspadne na dva nova fonona, a da se jedan od njih transformiše u foton. Na taj način od inicijalnog fotona, nastaju novi foton i fonon. Ovo se sa fizičkog aspekta može posmatrati kao neelastično rasejanje fotona. S druge strane, fonon koji je u prvom koraku nastao od fotona može se spojiti sa već postojećim fononom sistema nastalim iz termičkog pobuđenja i tako dati novi fonon, a koji se potom može transformisati u foton. Ovo odgovara neelastičnom rasejanju praćenom apsorpcijom fonona. Prvi mehanizam interakcije predstavlja *Briluenovo rasejanje*, a drugi *Ramanovo rasejanje*.

2. Termičke osobine metala

Posebnu i najbrojniju grupu materijala u Periodnom sistemu elemenata čine metali. U pogledu kristalne strukture koju grade, pakovanje se kod metala prilikom izgradnje kristalne rešetke realizuje prema geometrijskom principu i na taj način se dobijaju gusta pakovanja u formi heksagonalne gusto pakovane ili kubne gusto pakovane rešetke što je posledica posebnog tipa veze – *metalne veze*. Prilikom formiranja čvrstog stanja dolazi do promena zauzetosti i distribucije elektronskih energetskih nivoa. Pri tome valentni elektroni se pomeraju sa atomskih energijskih nivoa na energetske nivoa kristala, odnosno u odgovarajuće zone. Jačina metalne veze se menja sa međuatomskim rastojanjem i valencom atoma. Metali se karakterišu nizom specifičnih fizičkih osobina. Sa izuzetkom natrijuma i kalcijuma oni poseduju značajnu tvrdoću, veliku gustinu, otporni su na kidanje, kovni su, po pravilu su neprozirni i poseduju karakterističan metalni sjaj. Ono što čini njihovu najizraženiju osobinu jeste dobra toplotna i električna provodnost. Kao i svi drugi kondenzovani sistemi provode toplotu putem oscilacija kristalne rešetke. Međutim, njih karakteriše i jedna specifičnost, a to je prisustvo slobodnih nosilaca naelektrisanja, elektrona, koji učestvuju ne samo u prenosu naelektrisanja već i u prenošenju toplote – *elektronska toplotna provodljivost*.

2.1. Drudeov model

Prvi značajan pokušaj da se teorijski razume dobra toplotna i električna provodnost metala potiče od Drudea (Drude). Da bi postavio svoj model 1900. godine Drude je pošao od otkrića Zemana (Zeeman) i Tomsona (J. J. Thomsona). Zeman je proučavao mogući uticaj magnetnog polja na zračenje emitovano iz natrijuma postavljenog između polova elektromagneta i otkrio je da se spektralne linije dele na razdvojene komponente u jakom polju, a smatrao je da se svetlost emituje kao posledica oscilacija električnog naboja koji osciluje kao harmonijski oscilator unutar atoma. Praktično u isto vreme (1897. godine) Tomson je svojim eksperimentima pokazao postojanje katodnih zraka sačinjenih od negativno naelektrisanih čestica i odredio je odnos njihovog naelektrisanja *e* i mase *m*. Kada je nezavisno određeno naelektrisanje mogla se potvrditi pretpostavka o veoma maloj masi tih čestica, oko 2000 puta manjoj od mase atoma vodonika. Na bazi svojih rezultata Tomson je zaključio da te čestice, koje su kasnije dobile naziv *elektroni* moraju postojati kao deo atoma. Nakon Tomsonovih otkrića Zeman i Lorenc (Lorentz), analizom cepanja natrijumovog dubleta uspeli su da pokažu da je odnos naelektrisanja i mase naelektrisanja odgovornog za cepanje isti kao i za Tomsonove naelektrisane čestice. Ovo je bila prva direktna demonstracija da su elektroni bili uključeni u proizvodnju emisionih spektralnih linija. Svoju spektroskopsku analizu Zeman je izveo mnogo pre postavljanja Borovog (Bohr) modela atoma.

Dakle, imajući ova saznanja s jedne strane i nemajući nikakve predstave o strukturi atoma, Drude je razvio teoriju metalnog stanja po kojoj najslabije vezani elektroni postaju slobodni u čvrstom stanju i mogu slobodno da se kreću unutar pozitivno naelektrisane sredine formirane od strane nepokretnih, mnogo težih čestica smeštenih u čvorovima rešetke. Budući da se ti elektroni slobodno kreću u metalu prirodno je da se posmatraju kao gas, *elektronski gas*, a s obzirom na prirodu slobodnog kretanja koristi se termin *slobodni elektronski gas*. U ovoj slici elektroni ne vide jone od kojih su odvojeni, osim na prosečan način kao neki pozitivno naelektrisani kontinuum, a takođe ne trpe ni Kulonovo međusobno odbijanje. Elektroni se posmatraju i kao *slobodne* (zanemaruje se efekat potencijala jona-jezgara) i kao *nezavisne* (zanemaruje se elektron-elektron interakcija) čestice. Toplotno pravolinijsko kretanje elektrona prekida se elastičnim sudarima sa jonima rešetke. Sudari su trenutni događaji u kojima elektroni naglo

menjaju svoju brzinu i potpuno "zaboravljaju" kakav je njihov smer kretanja bio neposredno pre sudara. Uspostavljanje toplotne ravnoteže događa se samo u procesu sudara; nakon sudara, iako ima potpuno slučajni smer, brzina elektrona odgovara temperaturi regije u kojoj je došlo do sudara. Ovu teoriju je dalje unapredio H. A. Lorenc, dajući precizniji opis provodnih osobina metala 1905. godine. Zato se često koristi naziv *Drude-Lorencov model*.

Slobodni elektroni, budući da nose elementarno naelektrisanje i imaju kinetičku energiju mogu da prenose struju i toplotu. U odsustvu pokretačke sile svi pravci elektrona su jednako verovatni i tada je srednja brzina njihovog kretanja jednaka nuli i nema prenosa ni naelektrisanja ni toplote. Da bi ovi prenosi postojali neophodno je postojanje razlike potencijala duž materijala, odnosno temperaturnog gradijenta.

Primenom električnog polja elektroni se u vremenskom intervalu između dva sudara ubrzavaju i stiču srednju driftovsku brzinu:

$$v(t) = -\frac{e\varepsilon}{m}t + v(0)$$
(2.1)

gde je v(0) brzina elektrona neposredno posle sudara. Ovim sudarima elektron se vraća u lokalnu termičku ravnotežu. Srednja brzina elektron data je izrazom:

$$\bar{v} = -\frac{e\varepsilon}{m} \int tP(t)dt = -\frac{e\varepsilon}{m} \int t\frac{e^{-t/\tau}}{\tau}dt = -\frac{e\tau}{m}\varepsilon$$
(2.2)

U relaciji 2.2, P(t) predstavlja verovatnoću da će elektron koji nije u vremenskom intervalu t pretrpeo sudar, doživeti sudar u vremenskom intervalu t + dt, a τ je parametar koji se naziva *relaksaciono vreme*.

Ukoliko je srednja brzina kretanja svih elektrona \bar{v} , a njihova koncentracija n za neki vremenski interval dt naelektrisanje Q koje prođe kroz poprečni presek S iznosiće:

$$Q = -ne\bar{v}Sdt \tag{2.3}$$

odnosno gustina struje je:

$$j = -ne\bar{\nu} \tag{2.4}$$

Kombinujući sa jednačinom (2.2), dobija se:

$$j = \frac{ne^2\tau}{m}\varepsilon = \sigma\varepsilon \tag{2.5}$$

gde je σ električna provodljivost.

S druge strane, kako je već pokazano (relacije 1.124 i 1.129), klasična teorija pokazuje da se gustina toplotne struje koja potiče od elektrona može izraziti u obliku:

$$q_S = -\lambda_e \nabla T = -\frac{1}{3} c_{\nu e} \bar{\nu} l_e \nabla T \tag{2.6}$$

pri čemu je $l_e = \bar{v}\tau$ srednji slobodni put elektrona, c_{ve} specifični toplotni kapacitet elektrona po jediničnoj zapremini, a λ_e koeficijent specifične termičke provodnosti elektrona. Klasična statistička mehanika predviđa da slobodnoj čestici odgovara toplotni kapacitet od $\frac{3}{2}k_B$, odakle bi sledio zaključak da je:

$$c_{ve} = \frac{3}{2}nk_B \tag{2.7}$$

Kada se ova vrednost uvrsti u izraz za koeficijent toplotne provodnosti dobija se:

$$\lambda_e = \frac{nk_B\bar{\nu}l_e}{2} \tag{2.8}$$

Na kraju ako se napravi odnos koeficijenta termičke provodnosti λ_e i električne provodljivosti σ , uzimajući da je iz Maksvel-Bolcmanove statistike srednja kvadratna brzina određena temperaturom i da iznosi $3k_BT/m$ dobija se:

$$\frac{\lambda_e}{\sigma} = \frac{3}{2} \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 T = 1.1 \cdot 10^{-8} \,\mathrm{V}^2 \,\mathrm{K}^{-2} \cdot T \tag{2.9}$$

Ova relacija predstavlja veliki uspeh Drude-Lorencove teorije. Naime, usled dobrih provodnih osobina vršena su mnoga eksperimentalna ispitivanja na bakru, zlatu, srebru i drugim metalima više decenija pre nego što su postojala bilo kakva znanja o postojanju elektrona. Na osnovu njih 1853. godine Gustav Videman (Gustav Wiedemann) i Rudolf Franc (Rudolph Franz) su publikovali da je odnos $\frac{\lambda_e}{\sigma} = const.$ aproksimativno nezavisan od vrste metala na konstantnoj temperaturi i na ne suviše niskim temperaturama, što je Drude-Lorencova teorija potvrdila. Kasnije, 1872. godine, Ludvig Lorenc je otkrio da je ta konstanta proporcionalna temperaturi T i po njemu ta konstanta nosi naziv *Lorencov broj*:

$$\frac{\lambda_e}{\sigma} = L_o T \tag{2.10}$$

Izvođenje oblika Omovog (Ohm) zakona i utvrđivanje veze između toplotne i električne otpornosti značajni su uspesi Drude-Lorencove teorije. Međutim, mnoge eksperimentalne činjenice ova teorija nije mogla da objasni. Ona doživljava neuspeh u pokušajima da objasni toplotni kapacitet i paramagnetni susceptibilitet, električnu provodnost poluprovodnika, činjenicu da se na niskim temperaturama termička i električna provodnost ponašaju na različite načine, kao ni činjenicu da je na niskim temperaturama i u veoma čistim materijalima dužina srednjeg slobodnog puta oko 1 cm, odnosno oko 10⁸ međuatomskih rastojanja. Iz Drude-Lorencove teorije, budući da je:

$$\frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2}k_B T \to \bar{v} \sim 10^7 \text{ cm s}^{-1}; \ \tau \sim 10^{-15} \text{ s}$$
(2.11)

dobija se da je srednji slobodni put:

$$l_e = \bar{v} \cdot \tau \sim 1 \,\dot{A} \tag{2.12}$$

2.2. Kvantni model slobodnog elektronskog gasa

Dalji napredak u razvoju modela slobodnog elektroskog gasa povezan je sa drastičnim promenama u fizici i pojavom nove oblasti fizike - *kvantne fizike*. Uslov za stvaranje kvantne fizike bile su nove radikalne ideje i radovi Planka (Planck), Ajnštajna, de Brolja (de Broglie), Šredingera (Schrödinger), Hajzenberga (Heisenberg) i Diraka (Dirac), koji su se pojavili u kratkom vremenskom periodu od 30 godina (1900.-1930.). Za objašnjenje pojava u metalima od presudnog značaja bila je pojava *Fermi-Dirakove statistike* i *Paulijevog principa isključenja*. Novonastale ideje u fizici primenio je Zomerfeld (Sommerfeld) na Drudeov model. Elektrone tretira primenom kvantne mehanike. U okviru Zomerfeldovog modela i dalje se periodični potencijali jezgara zanemaruju kao i Kulonova elektronelektron interakcija, a odsustvo potpune nezavisnosti elektrona ogleda se u činjenici da se podvrgavaju Paulijevom principu isključenja. Ovaj model posmatra elektronski gas u kristalu metala (kocka dužine L) kao kolekciju od N elektrona u trodimenzionoj potencijalnoj jami beskonačne barijere, što odgovara

pretpostavci da elektroni ne mogu da napuste metal. Provodni elektroni se modeluju sistemom koji prati Fermijevu statistiku i otud naziv *Fermijev gas slobodnih elektrona*.

Uspesi ove teorije uz navedene aproksimacije čine se na prvu ruku pravom misterijom. Naime, pokazuje se da je energija elektron-elektron interakcije nekoliko eV, što je istog reda veličine kao energija elektrona u gasu. Slično razmatranje važi i za interakciju slobodnog elektrona sa jonima rešetke. Mnogo kasnije postalo je jasno zašto takve aproksimacije nisu dale mnogo lošije rezultate. Jedan deo odgovora daje *Blohova (Bloch) teorema* koja kaže da ukoliko potencijal jona nije suviše velik dominantni deo talasne funkcije elektrona je deo koji odgovara ravnom talasu. Elektron-jon interakcija je uobičajeno slaba, zaklonjena elektron–elektron interakcijom. To je razlog zašto se ova interakcija može zanemariti čineći Somerfeldov model tačnijim. S druge strane, termalno pobuđeni elektroni nemaju dovoljno energije da izazovu pobuđenja kolektivnih oscilacija gustina slobodnog elektronskog gasa, tako da ona postaju irelevantna. U tom smislu elektron-elektron interakcija igra malu ulogu u kretanju termalnih elektrona. Elektron–elektron interakcija igra važnu ulogu u vremenu života elektrona. Teorija pokazuje da je ono za termalno pobuđene elektrone veoma dugačko i oni se ponašaju kao slobodni. To je drugi razlog za uspeh Zomerfeldovog modela.

Dakle, elektroni u ovom modelu su kvantne čestice koje se podvrgavaju Fermi-Dirakovoj statistici koja je osnova ovog modela i zadovoljavaju Šredingerovu jednačinu.

Prilikom izgradnje kristalne rešetke atomi, koji se sastoje od jezgra, unutrašnjih elektrona i jednog ili više valentnih elektrona van tih jezgara, se međusobno približavaju. Tada je neophodno odrediti svojstvene vrednosti energije sistema valentnih elektrona, koji se kreću u polju jona. Talasne funkcije valentnih elektrona nisu strogo koncentrisane oko izolovanih atoma već su proširene na čitav kristal. Matematički, problem se može definisati kao:

$$\sum_{i} \frac{1}{2m} p_i^2 + \sum_{i} U(r_i) + \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \psi(r_1, \dots, r_N) = E\psi(r_1, \dots, r_N)$$
(2.13)

što je vremenski nezavisna Šredingerova jednačina. Prvi član opisuje kinetičku energiju elektrona, drugi potencijalnu energiju u električnom polju koje potiče od jona, a treći energiju koja odgovara Kulonovoj interakciji između elektrona. Najjednostavnija aproksimacija je ona kod koje se zanemaruje sve osim kinetičke energije, a to je *Zomerfeldov model slobodnih elektrona*.

Pri rešavanju problema, kako je već rečeno, polazi se od Šredingerove jednačine za slobodnu česticu unutar kocke stranice *L* sa beskonačno visokim zidovima. Jednačina za jedan elektron ima oblik:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi_k(r) = E_k \psi_k(r)$$
(2.14)

Kvantni nivoi E_k se popunjavaju u skladu sa Paulijevim principom isključenja. Rešenje je talasna funkcija:

$$\psi_k(r) = A e^{ik \cdot \vec{r}} \tag{2.15}$$

Jedan od načina rešavanja problema je metod periodičnih graničnih uslova: neka se sredina posmatra kao neograničena, ali se zahteva da rešenja budu periodična po velikom rastojanju *L*.

$$\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y, z)$$
 (2.16)

Ovaj uslov važi i za y i z koordinate i iz njega proizilazi:

Termičke i mehaničke osobine materijala

$$e^{ik_{x}L} = e^{ik_{y}L} = e^{ik_{z}L} = 1$$
(2.17)

pri čemu komponente talasnog vektora zadovoljavaju uslov:

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \qquad k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, \qquad k_z = \frac{2\pi n_z}{L}$$
 (2.18)

gde su n_x , n_y i n_z celi (pozitivni i negativni) brojevi.

Zamenom u Šredingerovu jednačinu dobijaju se svojstvene vrednosti energije:

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m}k^2 = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$
(2.19)

Svaka konkretna kombinacija k_x , k_y i k_z , odnosno svaka tačka k predstavlja kvantno stanje koje elektron može okupirati, slika 2.1. Dakle, postoji jedan dozvoljeni talasni vektor u elementu zapremine $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$.



Slika 2.1. Šematski prikaz rasporeda kvantnih stanja u k prostoru i površine sfere energije E. Svaka presečna tačka predstavlja jedno stanje, a svaki gradivni blok zauzima zapreminu $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$

U sferi zapremine $\frac{4}{3}\pi k^3$ ukupan broj dozvoljenih stanja je:

$$2\frac{\frac{4}{3}\pi k^{3}}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^{3}} = \frac{L^{3}}{3\pi^{2}}k^{3} = \frac{V}{3\pi^{2}}k^{3}$$
(2.20)

Broj 2 potiče od toga što se na svakom stanju mogu naći po dva elektrona suprotnih spinova.

Polazeći od izraza (2.19) može se odrediti i procena razlika energija između energijskih nivoa. Ukoliko se posmatra jednodimenzioni slučaj, za kristal sa N elementarnih ćelija i parametrom ćelije a, tada je:

$$L = Na$$

$$E_{k,n} = \frac{\hbar^2}{2m}k^2 = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{Na}n\right)^2$$
(2.21)

Energijska razlika dva susedna nivoa:

$$E_{k,n+1} - E_{n,k} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{Na}\right)^2 \left[(n+1)^2 - n^2\right]$$
(2.22)

Kako važi da je $n \approx N \gg 1$, za razliku energija se dobija:

$$E_{k,n+1} - E_{n,k} \approx \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{2\pi}{Na}\right)^2 n = \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \frac{1}{N}$$
 (2.23)

Razlika energijskih nivo je dakle veoma mala, a analogno važi i za talasne vektore \vec{k} :

N 7

$$k_{n+1} - k_n \approx \frac{2\pi}{a} \frac{1}{N} \tag{2.24}$$

što čini opravdan prelaz sa sumiranja po stanjima na integraciju.

Pokazano je kako se elektronska kvantna stanja mogu prebrojavati pod periodičnim graničnim uslovima. Svrha je odrediti gustinu stanja.

Broj stanja u intervalu E, E + dE iznosi:



Slika 2.2. Gustina stanja čestice za slobodni elektronski gas u tri dimenzije

$$\frac{dN(E)}{dE} = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{3}{2} E^{1/2}$$
(2.25)

odnosno, gustina stanja koja daje broj dozvoljenih elektronskih energijskih stanja po jediničnom energijskom intervalu oko energije E i po jedinici zapremine je:

$$g(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{1/2}$$
(2.26)

i grafički je prikazana na slici 2.2.

Koncept temperaturne ravnoteže koji je primenjen kod sistema fonona, može se analogno primeniti i na sistem elektrona. Sistem se može podeliti na dati kvantni nivo kao podsistem i ostatak sistema. Taj podsistem može da razmenjuje energiju i čestice sa ostatkom sistema kako bi dostigao termičku ravnotežu na nekoj temperaturi. Osnovni problem je i ovde pronalaženje funkcije raspodele elektrona na dozvoljenim kvantnim stanjima. Elektroni se pokoravaju Fermi-Dirakovoj funkciji raspodele, za razliku od fonona koji se pokoravaju Plankovoj raspodeli. Ovo proizilazi pre svega iz činjenice da za elektrone važi Paulijev princip isključenja po kome bilo koja dva elektrona ne mogu imati iste sve kvantne brojeve, te se u datom kvantnom stanju mogu naći samo dva elektrona sa suprotnim spinovima. Ovo nije slučaj kada je reč o fononima. Postoji još jedna bitna razlika između fonona i elektrona, a ona se ogleda u činjenici da je u datom uzorku broj elektrona fiksiran, određen, dok je broj fonona neograničen.

Da bi se došlo do izraza za Fermi-Dirakovu funkciju raspodele mora se iskoristiti statistička fizika. Posmatra se uopšten slučaj sistema sa N čestica, pri čemu svaka od njih može zauzeti jedno od M

stanja, pri čemu je $M \gg N$. Ukoliko je reč o fermionima iste vrste (u ovom slučaju elektronima) broj mikro stanja je broj načina kako se može izabrati N stanja od raspoloživih M stanja, odabrana stanja su u tom smislu zauzeta fermionima. U slučaju da je $M \gg N \gg 1$, taj broj stanja aproksimativno iznosi:

$$C_N^M = \frac{M!}{N! (M-N)!} \approx \frac{M^N}{N!}$$
(2.27)

Za gasove na normalnim temperaturama i pritiscima pretpostavljeni uslovi su zadovoljeni. Međutim postoje sistemi koji se mogu smatrati gasovima čestica čak i na nultoj temperaturi, a jedan od takvih sistema su i slobodni elektroni u metalima.

Određivanje broja mikro stanja za fermione kada je ukupan broj čestica konstantan je komplikovan proces. U ovom slučaju posmatra se podsistem (označen sa podsistem I) koji se nalazi u toplotnom rezervoaru (označenom sa podsistem II). Rezervoar ima fiksnu vrednost temperature i hemijskog potencijala. Najpre treba odrediti verovatnoću $f(E_I, N_I)$ da se podsistem I nađe u mikrostanju sa energijom E_I i brojem čestica N_I . Da bi se ova verovatnoća odredila mora se posmatrati ukupni sistem (sistem II). Ukupna energija E_T i ukupan broj čestica N_T su konstantni. Verovatnoća je proporcionalna broju mikrostanja ukupnog sistema u kojima je podsistem I u mikrostanju sa energijom E_I i brojem čestica N_I . Ekvivalentno, ova verovatnoća biće proporcionalna broju mikrostanja rezervoara sa energijom $E_T - E_I$ i brojem čestica $N_T - N_I$:

$$f(E_I, N_I) = \frac{\Omega_{II}(E_T - E_I, N_T - N_I)}{\Omega_{II}(E_T, N_T)} \approx exp\left[\frac{1}{k_B}\left\{-E_I\frac{\partial S_{II}}{\partial E} - N_I\frac{\partial S_{II}}{\partial N}\right\}\right]$$

$$= exp\left[-\frac{1}{k_BT}(E_I - \mu N_I)\right]$$
(2.28)

Veličina μ naziva se hemijski potencijal i definisana je sa:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T} \tag{2.29}$$

S je entropija sistema. Hemijski potencijal rezervoara "kontroliše" verovatnoću, a samim tim i broj molekula u podsistemu I. Budući da je totalna verovatnoća da se sistem nađe u nekom mikrostanju jednaka jedinici potrebno je izvršiti normalizaciju. Normalizovana verovatnoća data je izrazom:

$$f(E,N) = \frac{1}{Z} exp\left[-\frac{1}{k_B T}(E - \mu N)\right]$$
(2.30)

pri čemu je:

$$Z(T,\mu) \equiv \sum_{N=0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} exp\left[-\frac{1}{k_{B}T}(E-\mu N)\right] \Omega_{I}(E,N) dE$$
(2.31)

Integral ima oštar pik oko minimuma argumenta eksponencijalne funkcije i sistem bi trebalo da je uvek u vrednostima E i N kojima se taj minimum ostvaruje. Kako su podsistem I i podsistem II u toplotnoj ravnoteži oni imaju istu temperaturu T i hemijski potencijal μ . Kada se ovo primenjuje na slobodni elektronski gas svaka čestica se tretira kao nezavisna izuzev što se primenjuje Paulijev princip isključenja. U ovom slučaju mogu se definisati stanja pojedinačne čestice za dati sistem u smislu stanja na kojima se individualne čestice mogu smestiti i sa energijama koje odgovaraju svakom stanju. Mikro stanje sistema više čestica se opisuje određivanjem koja su od tih stanja okupirana česticama. Kao pogodna za opisivanje stanja fermiona pokazala se reprezentacija okupacionog broja, prema kojoj se određuje broj stanja pojedinačne čestice i broj čestica u svakom od datih stanja. U tom smislu svako stanje pojedinačne čestice sa energijom E_i se može posmatrati kao podsistem I i za fermione takvo stanje može sadržati najviše jednu česticu. Tada je funkcija normiranja za dato stanje pojedinačne čestice data sa:

$$Z_i = e^0 + e^{-\beta(E_i - \mu)}$$
(2.32)

Verovatnoća da to stanje bude prazno je:

$$\frac{e^0}{Z_i} = \frac{1}{1 + e^{-\beta(E_i - \mu)}}$$
(2.33)

a da sadrži jednu česticu:

$$\frac{e^{-\beta(E_i-\mu)}}{Z_i} = \frac{1}{e^{\beta(E_i-\mu)}+1}$$
(2.34)

Srednja (očekivana) vrednost broja čestica u tom stanju je:

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(E_i - \mu)} + 1}$$
 (2.35)

Ako se posmatra desna strana jednačine kao funkcija energije dobija se *Fermijeva funkcija raspodele*:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\beta(E_i - \mu)} + 1}$$
(2.36)

Neka su poznata stanja pojedinačne čestice u sistemu. Radi jednostavnosti neka postoje 2 čestice i neka postoje samo dva stanja pojedinačne čestice. U slučaju Maksvel-Bolcmanove statistike čestice se međusobno razlikuju i mogu se obeležiti sa A i B. Neka postoje samo dva stanja u kojima se pojedinačna čestica može naći: 1 i 2. U ovom slučaju mogu se dobiti četiri stanja u kojima se može naći ceo sistem (AB, 0), (0, AB), (A, B) i (B, A). Kod čestica koje se pokoravaju Boze-Ajnštajnovoj (Bose-Einstein) statistici čestice se ne mogu razlikovati pa su moguća stanja (AA, 0), (0, AA) i (A, A). Kod čestica koje se pokoravaju Fermi-Dirakovoj statistici u jednom stanju se ne može nalaziti više od jedne čestice koje se ne mogu razlikovati i ovde je moguća samo jedna realizacija (A, A). Za sistem koji sadrži n_i čestica u stanju *i*, tada je energija datog stanja sistema:

$$E_R = \sum_i n_i E$$

Pri čemu važi da je:

$$\sum_{i} n_i = N$$

Funkcija normiranja data je sa:

$$Z=\sum_{R}e^{-\beta E_{R}}$$

Problem se može dalje analizirati ukoliko se smatra da stanju energije E_R odgovara neki srednji broj čestica n_s . Srednji broj čestica u stanju s je:

$$\langle n_s \rangle = \sum_R n_s P_R = \frac{\sum_R n_s e^{-\beta E_R}}{Z}$$

gde je P_R verovatnoća da se gas nađe u određenom stanju sa n_i čestica u stanju *i* odnosno stanju sa ukupnom energijom E_R .

Kod fermiona važi da je $n_s = 0$ ili 1. Ako postoji samo jedno stanje koje odgovara jednoj čestici u sistemu tada je:

$$\langle n_s \rangle = \frac{\sum_{n_s} n_s e^{-\beta E_s n_s}}{\sum_{n_s} e^{-\beta E_s n_s}}$$

Pri čemu suma ima sam dva člana te je:

$$\sum_{n_{s}=0,1} n_{s} e^{-\beta E_{s} n_{s}} = 0 + e^{-\beta E_{s}}$$
$$\sum_{n_{s}=0,1} e^{-\beta E_{s} n_{s}} = 1 + e^{-\beta E_{s}}$$

Dobija se da je:

$$\langle n_s \rangle = \frac{e^{-\beta E_s}}{1 + e^{-\beta E_s}} = \frac{1}{1 + e^{\beta E_s}}$$

Kada se zahteva za realne sisteme sa mnogo stanja koja odgovaraju pojedinačnoj čestici i sa mnogo čestica, tada važi:

$$\sum_{S} \langle n_{S} \rangle = N$$

i veličina koja zadovoljava ovaj uslov je Fermi-Dirakova funkcija raspodele:

$$\langle n_s \rangle = \frac{1}{e^{\beta(E_s - \mu)} + 1}$$

Na T = 0 K, N slobodnih elektrona popunjavaju dozvoljena kvantna stanja počevši od najnižeg i pokoravajući se Paulijevom principu. Sva stanja do energije E (određene izabranom vrednosti talasnog vektora k) biće popunjena, odnosno na njih će biti raspoređeno N(E) elektrona. Kada se svi raspoloživi elektroni raspodele, najviši okupirani energijski nivo se naziva *Fermijev nivo*, a njegova energija je *Fermijeva energija*, E_F .

$$\frac{V}{3\pi^2}k_F^3 = N(E) \to k_F^3 = \left(\frac{3\pi^2 N(E)}{V}\right)^{1/3}$$
(2.37)

$$E_{F0} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N(E)}{V}\right)^{2/3} \to N(E) = \left(\frac{2mE_{F0}}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{V}{3\pi^2}$$
(2.38)

U *k* pristoru Fermijevoj eneriji odgovara površina sfere koja se još naziva *Fermijeva površ*, slika 2.3.



Slika 2.3. Grafički prikaz Fermijeve površi

Drugi način da se opiše Fermijeva energija je uvođenje *Fermijeve temperature* definisane izrazom:

$$T_F = \frac{E_{F0}}{k_B}$$

Ova temperatura nema nikakve veze sa temperaturom posmatranog uzorka. Ona je ekvivalent Fermijeve energije i posledica je činjenice da elektroni i na apsolutnoj nuli, rukovodeći se Paulijevim principom isključenja zauzimaju energijske nivoe sve do E_{F0} . Kada ne bi važio Paulijev princip materijal bi trebalo zagrevati do oko 10⁴ K da bi elektroni dostigli Fermijevu energiju. Ako je poznata valenca metala, poznato je koliko svaki od atoma metala donira elektrona slobodnom elektronskom gasu i može se izračunati gustina provodnih elektrona.

Primer: Odrediti položaj Fermijevog nivoa kod natrijuma (na T = 0 K) čiji parametar elementarne ćelije iznosi a = 0.42 nm.

Natrijum ima zapreminski centriranu strukturu koja sadrži dva atoma po elementarnoj ćeliji čija je zapremina a^3 . Takođe, Na je jednovalentan pa je broj slobodnih elektrona jednak broju atoma. Iz ovog razmatranja sledi da je koncentracija atoma (elektrona):

$$n = \frac{N}{V} = \frac{2}{a^3} = 2.7 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$$

Polazeći od izraza (2.38) i uzimajući da je:

$$m_0 = 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$
, $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.055 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$

dobija se da je $E_{F0} = 3.29$ eV.

Fermijeva temperature za većinu metala je oko $10^4 - 10^5$ K. (Cu $8.12 \cdot 10^4$ K, Ag $6.36 \cdot 10^4$ K, Au $6.39 \cdot 10^4$ K, Al $13.49 \cdot 10^4$ K).



Slika 2.4. Fermi-Dirakova funkcija raspodele na apsolutnoj nuli (a); šematski prikaz zauzetih i slobodnih stanja na apsolutnoj nuli (b) i grafički prikaz određivanja ukupnog broja elektrona na toj temperaturi (c)

Termičke i mehaničke osobine materijala

Na apsolutnoj nuli Fermi-Dirakova funkcija raspodele je stepenasta funkcija (slika 2.4. a i b) koja oštro odvaja okupirana stanja od slobodnih stanja, sa Fermijevom energijom koja čini granicu. U ovom slučaju hemijski potencijal je jednak Fermijevoj energiji i ova funkcija se može napisati u obliku:

$$f(E) = \begin{cases} 1, & E \le E_{F0} \\ 0, & E \ge E_{F0} \end{cases}$$
(2.39)

Koristeći se Fermi-Dirakovom raspodelom i gustinom stanja ukupan broj elektrona se može izračunatu kao (slika 2.4. c):

$$N = 2 \int_0^{\mu} g(E) f(E) dE = \frac{V}{3\pi^2 \hbar^3} (2m\mu)^{3/2}$$
(2.40)

Ukupna unutrašnja energija sistema iznosi:

$$U = \int_{0}^{E_{F}} Ef(E)g(E)dE = \frac{3}{5}NE_{F0}$$
(2.41)

Pre nego što se pređe na razmatranja ponašanja slobodnog elektronskog gasa neophodno je pojasniti stabilnost metala u kojima postoji slobodni elektroski gas, odnosno samu prirodu metalne veze.

2.3. Metalna veza

Kako je već rečeno metali u čvrstom stanju mogu se posmatrati kao more slobodnih elektrona u kojima se nalaze pravilno raspoređeni joni u čvorovima kristalne rešetke i ovakvu konfiguraciju karakteriše dejstvo posebnog tipa veze - metalna veza čija se jačina menja sa međuatomskim rastojanjem i valencom atoma i to na taj način da njen intenzitet raste sa porastom valence i smanjenjem međuatomskih rastojanja. To ukazuje da se metali u kristalnom stanju drže zajedno dominantno usled Kulonove interakcije delokalizovanih elektrona i pozitivno naelektrisanih jona.



Slika 2.5. Grafički prikaz nastajanja energijskih zona pri formiranju kristalne rešetke metala

Izolovani atomi poseduju različite orbitale sa odgovarajućim energijama koje popunjavaju elektroni $(1s^2, 2s^2, 2p^6,...)$. U skupu od velikog broja atoma situacija je identična. Promene nastaju kada se rastojanje između atoma smanjuje. U jednom momentu oni počinju da osećaju prisustvo susednih atoma, odnosno talasne funkcije koje ih opisuju počinju da se preklapaju između susednih atoma. Naravno, preklapanje nastaje između spoljašnjih orbitala i one se pomeraju u energetskom smislu tako da poseduju nešto drugačiju energiju. Na taj način se najviši energijski nivoi izlovanih atoma rasplinjuju u kvazi-kontinuirani skup energijskih nivoa formirajući *energijsku zonu* (slika 2.5). Niži energijski nivoi ostaju degenerisani. Ovo preklapanje znači da elektroni iz spoljašnjih, valentnih orbitala postaju zajednički. Za objašnjenje mnogih pojava kod metala koristi se na ovaj način uvedena *zonska struktura*. Ovo je najočiglednije objasniti na primeru Na. Elektronska konfiguracija izolovanog atoma natrijuma je takva da sadrži 1 elektron u spoljašnjoj ljusci $(1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^1)$. Kada se npr. 1 mol atoma natrijuma približe na dovoljno malo rastojanje 3s orbitale formiraće kvazi-kontinuiranu zonu od $6.023 \cdot 10^{23}$ energetskih nivoa, odnosno zonu.

Ova zona biće polupopunjena, a popunjavanje se realizuje u skladu sa Paulijevim principom. Drugim rečima, usled ovoga samo dva elektrona biće na najnižem energijskom nivou, dok se ostali raspoređuju na više energijske nivoe i more elektrona posedovaće veliki iznos kinetičke energije prema relaciji (2.41) $(U = \frac{3}{5}NE_F)$.

S druge strane sa smanjenjem rastojanja između atoma opadaće vrednost potencijalne energije formirane zone do neke minimalne vrednosti koja odgovara ravnotežnom rastojanju. Da bi metali formirali kristalnu strukturu neophodno je da za neko ravnotežno rastojanje zbir ova dva energijska doprinosa bude niži od vezivne energije valentnih elektrona u izolovanim atomima, odnosno niži od energije jonizacije. Ove energetske promene u funkciji međuatomskog rastojanja prikazane su na slici 2.6.



Slika 2.6. Koheziona energija metalne veze

Posmatrajući samo energijske promene, odnosno porast

kinetičke energije slobodnog elektroskog gasa, ne bi trebalo očekivati formiranje kristalne stukture metala. Dakle, neophodno je da postoji i privlačna interakcija koja bi delovala između mora slobodnih elektrona i pozitivnih jona. Može se smatrati da svakom jonu odgovara z slobodnih elektrona koji su ravnomero raspoređeni unutar sfere čiji poluprečnik odgovara dimenzijama atoma. Joni su tačkasta naelektrisanja i ne postoji interakcija između susednih atoma (elektroni interaguju samo sa najbližim jezgrom). Tada se može izračunati Kulonova elektrostatička energija U_c interakcije (po jonu) koja uključuje pored interakcije između elektrona i pozitivnih jona i odbijanje između elektrona:

$$U_{c} = -\int_{0}^{\vec{r}_{a}} \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r} = -4\pi \int_{0}^{r_{a}} r^{2} \rho(r) V(r) dr$$
(2.42)

gde je $\rho(\vec{r})$ gustina elektronskog oblaka, a $V(\vec{r})$ električni potencijal. Električni potencijal se može razložiti na tri konponente: potencijal koji odgovara interakciji elektrona i jezgra $\frac{ze}{r}$, potencijal od naelektrisanja unutar sfere poluprečnika r i potencijal spoljašnjeg dela sfere između r i r_a . Ukoliko je $\rho(\vec{r}) = \rho = const.$, tada je:

$$V(r) = \frac{Ze}{r} - \frac{1}{2} \left[\frac{4}{3} \pi \rho r^2 + 2\pi \rho (r_a^2 - r^2) \right]$$
(2.43)

Faktor $\frac{1}{2}$ ispred potencijala koji odgovaraju samom elektronskom oblaku potiče od činjenice da se svaka interakcija uračunava dva puta.

Za energiju se dobija izraz:

$$U_c = -4\pi \int_0^{r_a} r^2 \rho \left[\frac{ze}{r} - \frac{1}{2} \left[\frac{4}{3} \pi \rho r^2 + 2\pi \rho (r_a^2 - r^2) \right] \right] dr = -\frac{9}{10} \frac{(ze)^2}{r_a}$$
(2.44)



Slika 2.7. Elektrostatički potencijal elektron-jon interakcije kada su joni zanemarljivih dimenzija (a) i kada nisu zanemarljivih dimenzija (b)

pri čemu je $r_a \equiv a = \sqrt[3]{\frac{9\pi z}{4}} \frac{1}{k_F}$. Ovaj izraz se može dobiti iz izraza (2.37) uzimajući da je N = z, jer se proračuni vrše po jednom jonu, što odgovara činjenici da postoji z elektrona, gde je z valentnost datog atoma.

U aproksimaciji postojanja interakcije elektrona samo sa najbližim jezgorom dobija se da je energija nezavisna od realizovane strukture. Dalje rešavanje problema podrazumeva da se gornji izraz napiše u obliku:

$$U_c = -\frac{\alpha z^2 e^2}{r_0} \tag{2.45}$$

gde je $r_0 = 2r_a$ rastojanje između susednih atoma (jona), a α konstanta analogna Madelungovoj konstanti i zavisi od tipa kristalne strukture. Najstabilnijim strukturama odgovara najveća vrednost za α , ali su razlike u vrednostima ovog parametra za različite strukture veoma male, odakle se može reći da je stabilnost pre svega određena vrstom metala, a ne

realizovanom kristalnom strukturom (tipom kristalne rešetke).

Za preciznije proračune potrebno je uraditi dodatne korekcije. Prvo, neophodno je uraditi popravke na pretpostavku da je gustina elektronskog oblaka konstantna. Elektroni se međusobno izbegavaju usled interakcije razmene koja sprečava dva elektrona istog spina da se približe jedan drugom, ali i usled Paulijevog principa isključenja. Usled toga kretanja elektrona nisu nezavisna i gustina elektronskog oblaka nije homogena. Ova nehomogenost dovodi do snižavanja energije u kondenzovanom stanju za vrednost energije razmene:

$$U_r = -\frac{3ze^2k_F}{4\pi} \tag{2.46}$$

Dodatna popravka proizilazi iz činjenice da joni nisu tačkasta naelektrisanja, oni zauzimaju određenu zapreminu (odgovara im poluprečnik r_c) koja nije dostupna elektronima. Time ujedno i vrsta jona, odnosno njihova veličina određuje ukupnu energiju interakcije. Elektrostatička energija prazne oblasti oko jona je:

$$U_j = \int_0^{\vec{r_c}} \rho(r) \frac{ze^2}{r} d\vec{r} = 2\pi n z e^2 r_c^2 = \frac{2}{3\pi} z e^2 r_c^2 k_F^3$$
(2.47)

Grafički prikaz ove popravke dat je na slici 2.7. Totalna energija je tada:

$$U = -\frac{\alpha z^2 e^2}{d} + \frac{3}{5} E_F - \frac{3z e^2 k_F}{4\pi} + \frac{2}{3\pi} z e^2 r_c^2 k_F^3$$
(2.48)

Ovde opisani postupak predstavlja osnove metode čvrste veze za opisivanje zonske strukture metala i on kao osnovu koristi atomske talasne funkcije za konstrukciju realnih talasnih funkcija elektrona. Pored ovog modela za opisivanje zonske strukture razvijeni su i model približno slobodnih elektrona i **Kronig-Peni** (*Kronig-Penney*) *model*. Poslednji je najjednostavniji i daje kompletna analitička rešenja.

2.3.1. Blohova (Bloch) teorema

Ponašanje elektrona u kristalima je komplikovano sa stanovišta teorijskog objašnjenja budući da se u njima elektroni nalaze u periodičnom potencijalnom polju koje prati periodičnost kristalne rešetke. U tom slučaju rešenje Šredingerove jednačine nisu čisti ravanski talasi već su prema *Blohovoj (Bloch) teoremi*, modulisani funkcijom koja ima istu periodičnost koja odgovara potencijalu, odnosno kristalnoj rešetci. Ta funkcija se naziva *Blohova talasna funkcija* i ima oblik:

$$\Psi(\vec{k},\vec{r}) = e^{(i\vec{k}\cdot\vec{r})}u(\vec{k},\vec{r})$$
(2.49)

gde je \vec{k} talasni vektor , a $u(\vec{k}, \vec{r})$ je prostorno zavisna amplituda koja zadovoljava uslov da je:

$$u(\vec{k}, \vec{r} + \vec{R}) = u(\vec{k}, \vec{r})$$
(2.50)

odnosno za bilo koji vektor rešetke može se napisati:

$$\Psi(\vec{k},\vec{r}+\vec{R}) = e^{(i\vec{k}\cdot\vec{r})}\Psi(\vec{k},\vec{r})$$
(2.51)

Ovo je najlakše razumeti u jednodimenzionom slučaju. Neka su joni rešetke (u ovom slučaju niza) raspoređeni na nekom međusobnom rastojanju a i neka je uočeni jon u koordinatnom početku x = 0. Jonski potencijal V(x) je definisan u intervalu $-\frac{a}{2} < x \le \frac{a}{2}$. Njegov najbliži sused se nalazi u položaju x = a i njegov potencijal je V(x + a). Pri tome važi da je:

$$V(x) = V(x+a) \tag{2.52}$$

ili uopšteno za sistem od N atoma:

$$V(x) = V(x+a) = \dots = V(x+(N-1)a)$$
(2.53)

Primenom periodičnih graničnih uslova, koji u ovom slučaju označavaju da se atom (jon) u koordinatnom početku poklapa sa jonom na poziciji Na dobija se da je V(x) identično sa V(x + Na).

Sada se, prelaskom na potencijalnu energiju U(x) može napisati Šredingerova jednačina za svaki jon, odnosno uslovno rečeno za svaku elementarnu ćeliju u obliku:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U(x)\psi(x) = E\psi(x)$$
(2.54)

za uočeni atom, a redom za poslednji atom bi glasila:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x+(N-1)a)}{dx^2} + U(x+(N-1)a)\psi(x+(N-1)a) = E\psi(x+(N-1)a)$$
(2.55)

Usled periodičnosti talasna funkcija u x mora biti identična sa onom u x + a u smislu da poseduju iste svojstvene vrednosti energije odnosno mora da važi:

$$\psi(x+a) = \kappa \psi(x) \tag{2.56}$$

ili prolaskom kroz sve elementarne ćelije:

$$\psi(x + Na) = \kappa^N \psi(x) \tag{2.57}$$

Usled periodičnih graničnih uslova sledi da je:

$$\psi(x+Na) = \psi(x) \rightarrow \kappa^{N} = 1 \rightarrow \kappa = e^{\left(\frac{2\pi ni}{N}\right)}, n = 0, \dots, N-1$$
(2.58)

U jednodimenzionom slučaju Blohova teorema se može iskazati na sledeći način: talasna funkcija elektrona koji se prostire u periodičnom potencijalu sa periodom *a* može se napisti u obliku:

$$\psi(x) = e^{\left(\frac{2\pi nxi}{Na}\right)} u(x) \tag{2.59}$$

pri čemu je funkcija u(x) periodična funkcija i zadovoljava relaciju:

$$u(x+ma) = u(x) \tag{2.60}$$

gde je *m* neki pozitivan broj.

Veličina $\frac{2\pi n}{Na}$ se može, već prema relaciji (2.28), zameniti talasnim vektorom za slobodni elektron, čime se talasna funkcija može zapisati u obliku:

$$\psi(x) = e^{(ikx)}u(x) \tag{2.61}$$

tj. može se posmatrati kao ravan talas modulisan sa u(x).

Značaj Blohove teoreme ogleda se pre svega u činjenici da se talasna funkcija u makroskopskom kristalu sa ogromnim brojem atoma može dobiti rešavanjem Šredingerove jednačine u kojoj će figurisati informacije iz samo jedne elementarne ćelije.

2.3.2. Kronig-Peni (Kronig-Penney) model

Prema Kronig-Peni modelu kristal se posmatra kao beskonačna struktura, a potencijal u kojem se kreće elektron se umesto približnog oblika prikazanog na slici 2.7. uzima da je periodična kvadratna jama prikazana na slici 2.8. Šredingerova jednačina data relacjom 2.53, se može napisati u obliku:

$$\frac{d^2\Psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} \left(E(x) - U(x) \right) \Psi(x) = 0$$
(2.62)

pri čemu je U(x) = U = const. za -b < x < 0 i U(x) = 0 za 0 < x < d, tako da talasna funkcija koja je rešenje Šredingerove jednačine ima dve odvojene komponente koje opisuju stanje elektrona u odgovarajućim oblastima prostora, odnosno mogu se napisati dve Šredingerove jednačine za te oblasti:

$$\frac{d^2 \Psi_1(x)}{dx^2} + \alpha^2 \Psi_1(x) = 0, -b < x < 0$$

$$\frac{d^2 \Psi_2(x)}{dx^2} + \beta^2 \Psi_2(x) = 0, 0 < x < d$$
(2.63)

Ovde su uvedene smene $\alpha^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (E(x) - U(x))$ i $\beta^2 = \frac{2m}{\hbar^2}$. Rastojanje između jona je a = b + d.



Slika 2.8. Potencijalna energija valentnog elektrona u izolovanom atomu (a). Potencijalna energija elektrona u periodičnom okruženju (b) Periodična potencijalna energija prema Kronig-Peni modelu (c)

Opšta rešenja ovih jednačina su:

$$\Psi_1(x) = A_1 \sin\alpha x + B_1 \cos\alpha x$$

$$\Psi_2(x) = A_2 \sin\beta x + B_2 \cos\beta x$$
(2.64)

Primenom graničnih uslova koji zahtevaju da na granici dve zone funkcija ne trpi diskontinuitet sledi da je:

$$\Psi_1(0) = \Psi_2(0) \,\mathrm{i} \, \frac{d\Psi_1(0)}{dx} = \frac{d\Psi_2(0)}{dx} \tag{2.65}$$

Prema Blohovoj teoremi za periodična potencijalna polja postoji veza između talasnih funkcija u tački x = d i x = -b:

$$e^{ik(d+b)}\Psi_{1}(-b) = \Psi_{2}(0) i e^{ik(d+b)} \frac{d\Psi_{1}(-b)}{dx} = \frac{d\Psi_{2}(d)}{dx}$$
(2.66)

Ubacivanjem opštih rešenja (relacija 2.64) u ove uslove dobija se sistem dve jednačine sa dve nepoznate, koji će imati netrivijalna rešenja kada je determinanta sistema jednaka nuli, odakle sledi relacija:

$$\cos k(d+b) = -\frac{\alpha^2 + \beta^2}{2\alpha\beta} \sin(\alpha b)\sin(\beta d) + \cos(\alpha b)\cos(\beta d) = f\left(\frac{E}{U_0}\right)$$
(2.67)



Slika 2.9. Grafički prikaz zavisnosti $f(E/U_0)$ od E/U_0 (desna strana relacije (2.67))

koja povezuje talasni vektor k sa svojstvenim vrednostima energije koje su sadržane u α i β . Jedina promenljiva sa leve strane je k, a sa desne strane E koja je na složen način sadržana u α i β .

Budući da ukoliko se problem posmatra na ovaj način, odnosno ukoliko je reč o beskonačnoj uređenoj strukturi ne primenjuju se periodični granični uslovi, što vodi do toga da k može uzimati kontinuirane vrednosti. Grafički prikaz zavisnosti $f\left(\frac{E}{U_0}\right)$ od $\frac{E}{U_0}$ dat je na slici 2.9.

Kako k uzima kontinuirane vrednosti tako i $\cos k(d+b)$, odnosno $f\left(\frac{E}{U_0}\right)$ uzima kontinuirane vrednosti u intervalu od +1 do -1,

dolazi se do zaključka da su samo one vrednosti energije E i one vrednosti k dozvoljene za koje je $f\left(\frac{E}{U_0}\right)$ u navedenim granicama. Oblasti (intervali) energije koje odgovaraju dozvoljenim vrednostima osenčene su na slici 2.9. i to su dozvoljene zone, dok se između njih nalaze zabranjene zone. Iz analize relacije (2.67) zaključuje se da jednoj vrednosti k, odgovara više vrednosti E. Disperziona relacija E = E(k)može se numerički izračunati i rezultati su prikazani grafički na slici 2.10 a. Može se uočiti odstupanje disperzione relacije od čiste parabolične zavisnosti dobijene iz razmatranja slobodnih elektrona (relacija 2.19.), što je prikazano na istoj slici. Ukoliko se razmatranje ograniči na prvu Briluenovu zonu, jer su u njoj sadržane sve relevantne informacije tada se zonska struktura koja daje vezu između E i k može prikazati kao na slici 2.10b.



Slika 2.10. (a) Veza između E i k kroz više zona u Kronig-Peni modelu (puna linija) i njihova veza prema relaciji (2.19) (isprekidana crvena linija) i (b) jednodimenziona veza između E i k u Kronig-Peni modelu unutar prve Briluenove zone

2.3.3. Efektivna masa elektrona

Uticaj periodičnog polja na kretanje elektrona može se posmatrati kroz još jednu veličinu – *efektivnu masu elektrona*. Pojam efektivne mase uvodi se kako bi se izbegao problem neposrednog određivanja potencijalne energije samousaglašenog polja u kristalu i kako bi se kretanje elektrona moglo posmatrati kao da su oni slobodni. Iz dualne prirode talas-čestica, energija elektrona povezana je sa frekvencijom, $E = hv = \hbar\omega$. Prema klasičnoj talasnoj teoriji brzina prenosa energije data je grupnom brzinom koja se definiše sa $v_g = \frac{d\omega}{dk}$ odakle se dobija:

$$v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{d\left(\frac{E}{\hbar}\right)}{dk} = \frac{1}{\hbar}\frac{dE}{dk} \to \frac{dE}{dk} = \hbar v_g$$
(2.68)

Kada električna spoljašnja sila deluje na elektron rad te sile dovodi do promene energije elektrona:

$$dE = Fdx = e\varepsilon dx = e\varepsilon \frac{dx}{dt} dt = e\varepsilon v_g dt$$
(2.69)

Poređenjem sa prethodnim izrazom dobija se:

$$\frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar}e\varepsilon \tag{2.70}$$

Ubrzanje koje elektron stiče pod dejstvom sile F iznosi:

$$a = \frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial E}{\partial k} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \frac{\partial k}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \frac{1}{\hbar} eE = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} eE = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} F$$
(2.71)

i poređenjem sa II Njutnovim zakonom F = ma dobija se:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k^2} \tag{2.72}$$

Ovako uvedena masa naziva se efektivna masa. Zonska struktura odražava se na efektivnu masu preko drugog izvoda energije od talasnog vektora i odgovarajući grafički prikaz dat je na slici 2.11. Dakle, u svim uvedenim izrazima umesto mase lektrona trebalo bi koristiti efektivnu masu elektrona.



Slika 2.11. Promena energije i mase elektrona sa promenom talasnog vektora unutar prve Briluenove zone

2.4. Elektroni u metalima na konačnoj temperature $T \neq 0$

Iznad 0 K unutrašnja energija kao i druge termodinamičke veličine se menjaju. Kada temperatura raste iznad apsolutne nule, u stanju termodinamičke ravnoteže elektroni ne popunjavaju jednostavno prvo stanja sa najnižom energijom. Pri porastu temperature raste kinetička energija elektrona i neka stanja koja su bila prazna na apsolutnoj nuli postaju popunjena, dok neka koja su bila popunjena sada postaju prazna.

Promena oblika Fermi-Dirakove raspodele date jednačinom 2.35 sa povišenjem temperature prikazana je na slici 2.12.
U skladu sa dosadašnjim razmatranjima koncentracija elektrona na nekoj konačnoj temperaturi data je izrazom:



Slika 2.12. Fermi-Dirakova raspodela na različitim temperaturama

$$n = \int_{0}^{\infty} g(E)f(E,T)dE$$

= $\frac{1}{2\pi^{2}} \left(\frac{2m}{\hbar^{2}}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{0}^{\infty} E^{\frac{1}{2}}f(E,T)dE$ (2.73)

Na slici 2.13 je grafički prikazan način određivanja broja elektrona u jedinici zapremine.

Slika 2.13a šematski prikazuje raspored elektrona na nekoj konačnoj temperaturi različitoj od nule. Vidi se da su neki elektroni ekscitovani i pobuđuju

se na stanja iznad Fermijevog nivoa. Slika 2.13b prikazuje izgled funkcije g(E), dok je u delu slike pod c) dat konkretan oblik Fermijeve funkcije za datu temperaturu. Proizvod g(E) i f(E,T) daje broj elektrona u jedinici zapremine po jedinici energijskog intervala i predstavljen je krivom na slici 2.13d. Ukupan broj elektrona po jedinici zapremine dat relacijom 2.73 predstavlja površinu ispod krive u odnosu na energijsku osu.



Određivanje ove koncentracije je daleko složeniji matematički postupak nego u slučaju kada je T = 0 K, odnosno kada je f(E) = 1 za $E < E_F$. Integral oblika:

$$I = \int_0^\infty b(E)f(E) \, dE \tag{2.74}$$

gde je b(E) monotona funkcija za koju važi da je b(0) = 0, a f(E) je Fermi-Dirakova raspodela i naziva se *Fermi integral.*

Prilikom rešavanja integrala po definiciji se uvodi funkcija F(x):

$$F(x) = \int_0^E b(x)dx \tag{2.75}$$

Integral se rešava parcijalnom integracijom, pri čemu je:

$$u = f(E) \qquad du = \frac{\partial f}{\partial E} dE \qquad (2.76)$$
$$dv = b(E)dE \qquad v = \int_0^E b(E)dE$$

Nakon parcijalne integracije dobija se:

$$I = f(E)F(E) \Big|_{0}^{\infty} - \int_{0}^{\infty} F(E) \frac{\partial f}{\partial E} dE$$
(2.77)

pri tome smenom granica prvi član postaje 0.

$$f(\infty) = 0, F(0) = \int_0^0 b(x) dx = 0$$
(2.78)

Kako je $\frac{\partial f}{\partial E}$ različito od 0 samo u okolini E_F , tada se F(E) može razviti u red u okolini E_F .

$$F(E) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (E - E_F)^n F^{(n)}(E_F)$$
(2.79)

$$I = -\int_0^\infty \sum_{n=0}^\infty \frac{1}{n!} (E - E_F)^n F^{(n)}(E_F) \frac{\partial f}{\partial E} dE$$
(2.80)

$$I = -\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} F^{(n)}(E_F) \int_0^{\infty} (E - E_F)^n \frac{\partial f}{\partial E} dE = -\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} F^{(n)}(E_F) I_n$$
(2.81)

$$I_n = \int_{-\frac{E_F}{kT}}^{\infty} \left(-\frac{1}{(1+e^x)^2} e^x \frac{1}{k_B T} \right) (k_B T)^n x^n k_B T dx = \left\{ \frac{e^x}{(1+e^x)^2} = \frac{e^{-x}}{(1+e^{-x})^2} \right\}$$
$$= -(k_B T)^n \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^n e^{-x}}{(1+e^{-x})^2} dx$$
(2.82)

Daljim postupkom za rešenje Fermi integrala dobija se izraz:

$$I = -F(E_F)I_0 - \frac{1}{2!}F^{(2)}(E_F)I_2 = F(E_F) + \frac{1}{6}(\pi kT)^2 F^{(2)}(E_F)$$
(2.83)

Poređenjem izraza za rešenje Fermi integrala i izraza za koncentraciju elektrona jasno je da važi:

$$b(E) = E^{\frac{1}{2}} \tag{2.84}$$

$$F(E) = \int_0^E E^{\frac{1}{2}} dE = \frac{2}{3} E^{\frac{3}{2}} \to F^{(1)}(E) = E^{\frac{1}{2}} \to F^{(2)}(E) = \frac{1}{2} E^{-\frac{1}{2}}$$
(2.85)

Odnosno koncentracija elektrona može se napisati u obliku:

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \left[\frac{2}{3} E_F^{\frac{3}{2}} + \frac{(\pi k_B T)^2}{12} \frac{1}{E_F^{\frac{1}{2}}} \right]$$
(2.86)

Ovde je koršćena oznaka E_F , a zapravo je reč o hemijskom potencijalu μ , pri čemu egzaktno važi samo da je $\mu \equiv E_{F0} \equiv E_F(0 \text{ K})$. Ovo se često sreće u literaturi. Budući da je Fermijeva funkcija raspodele izražena kao funkcija hemijskog potencijala, potrebno je odrediti kako se ova veličina menja sa temperaturom. Pri tome se najpre razmatra slučaj kada je reč o niskim temperaturama. Za slobodni gas to su temperature za koje je $T \ll T_F$. Imajući u vidu red veličine Fermijeve temperature može se reći da za metale na sobnim temperaturama važe naredna razmatranja.

Pod pretpostavkom da se koncentracija elektrona nije promenila od one na T = 0 K, važi:

$$n(T) = n(0 \text{ K})$$
 (2.87)

$$\frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E_{F0}^{3/2} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \left[\frac{2}{3} E_F^{\frac{3}{2}} + \frac{(\pi k_B T)^2}{12} \frac{1}{E_F^{\frac{1}{2}}}\right] = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{3} E_F^{\frac{3}{2}} \left[1 + \frac{(\pi k_B T)^2}{8E_F^2}\right]$$
(2.88)

$$E_{F0}^{3/2} = E_F^{\frac{3}{2}} \left[1 + \frac{(\pi k_B T)^2}{8E_F^2} \right]$$
(2.89)

Odavde se dobija:

$$E_{F0} = E_F \left[1 + \frac{(\pi kT)^2}{8E_F^2} \right]^{2/3}$$
(2.90)

Kako je $(1 + x)^n = 1 + nx$ za $x \ll 1$,

$$E_{F0} \approx E_F \left[1 + \frac{2}{3} \frac{(\pi k_B T)^2}{8E_F^2} \right]$$
 (2.91)

 $\operatorname{Za} E_F^2 \approx E_{F0}^2$

$$E_{F0} \approx E_F \left[1 + \frac{(\pi k_B T)^2}{12E_{F0}^2} \right]$$
 (2.92)

$$E_F \approx E_{F0} \left[1 + \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_{F0}} \right)^2 \right]^{-1}$$
(2.93)

Razvojem po $\frac{k_BT}{E_{Fo}}$ konačno se dobija:

$$\mu \equiv E_F \approx E_{F0} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_{F0}} \right)^2 \right]$$
(2.94)



Slika 2.14 Promena normalizovanog hemijskog potencijala sa normalizovanom temperaturom

Hemijski potencijal monotono opada sa porastom temperature, slika 2.14. Međutim kako je $\left(\frac{k_BT}{E_{F0}}\right)^2$ veoma malo za uobičajene temperature može se umesto hemijskog potencijala koristiti Fermijeva energija. Strogo govoreći Fermijeva energija na Fermijevoj površini ima značenje samo na apsolutnoj nuli.

Na nekoj konačnoj temperaturi za stanja koja su duboko ispod Fermijeve sfere važi da je $E \ll \mu, exp((E - \mu)/k_BT) \sim 0, f(E) = 1$. Ova stanja, dakle ne trpe uticaj temperature i uvek ostaju popunjena. Za stanja visoko iznad Fermijevog nivoa, važi da je $E \gg \mu, f(E) \sim exp(-(E - \mu)/\mu)$

 k_BT)~0. Ovo odgovara visokoenergetskom repu distribucije i njemu odgovara Bolcmanova distribucija, što bi značilo da se elektroni ne ponašaju kao fermioni i Paulijev princip isključenja više nije toliko važan. Objašnjenje za ovakvo ponašanje leži u maloj elektronskoj gustini. Budući da ovde postoji mali broj elektrona, koji na raspolaganju imaju ogroman broj kvantnih stanja, razređenost elektrona je velika i samim tim verovatnoća njihovog nalaženja u bliskim kvantnim stanjima je zanemarljiva. Elektroni praktično ne mogu da isključuju jedan drugog i Fermi-Dirakova raspodela prelazi u Bolcmanovu.

Rešavanjem Šredingerove jednačine za slobodne elektrone, dolazi se do podataka o postojanju velikog broja energijskih nivoa iznad Fermijevog nivoa. Ova stanja su dostupna elektronima, ali su na apsolutnoj nuli prazna. Zagrevanjem materijala, oni elektroni koji se nalaze u blizini Fermijeve površine mogu se pobuditi u neka od tih stanja. Analiza termalnih energija pri uobičajenim temperaturama pokazuje da sobnoj temperaturi od 300 K odgovara energija od 26 meV dok je uobičajena Fermijeva energija 60000 K odnosno 5 eV. Ukoliko se uzorak ne zagreva do ekstremno visokih temperatura može se smatrati da je $k_BT \leq 0.01E_F$. Samo elektroni koji se nalaze ne dublje od $E_F - k_BT$ ispod Fermijeve površine imaće šanse da se pobude u raspoloživa stanja iznad te površine i na taj način ostaviti neka stanja ispod prazna. Pri tome se uspostavlja dinamički balans budući da pobuđeni elektroni teže da se vrate u osnovna stanja, ali termička energija nastavlja da pobuđuje elektrone. Kao rezultat ovog balansa dobija se karakteristična elektronska distribucija. Verovatnoća da se iznad Fermijeve sfere nađu elektroni sa energijama većim od $E_F + k_BT$ brzo se smanjuje. Ovo ukazuje da se termička aktivnost uglavnom svodi na tanku ljusku između između $E_F - k_BT$ i $E_F + k_BT$ oko Fermijeve površine. Ovo se može posmatrati kao termički razmazana Fermijeva površina debljine $2k_BT$.

Budući da se ukupna energija elektrona po jedinici zapremine definiše sa:

$$E_{ukpno} = \int_{0}^{\infty} Ef(E)g(E)dE = \frac{1}{2\pi^{2}} \left(\frac{2m}{\hbar^{2}}\right)^{3/2} \int_{0}^{\infty} E\sqrt{E}f(E)dE$$
(2.95)

Poređenjem sa Fermi integralom dobija se da je:

$$b(E) = E^{\frac{3}{2}} \tag{2.96}$$

$$F = \int_0^E x^{\frac{3}{2}} dx = \frac{2}{5} E^{\frac{5}{2}} \to F^{(0)}(E_F) = \frac{2}{5} E_F^{5/2} \to F^{(2)}(E_F) = \frac{3}{2} E_F^{1/2}$$
(2.97)

67

odnosno ukupna energija iznosi:

$$E_{ukpno} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{2}{5} E_F^{5/2} \left[1 + \frac{5}{8}\pi^2 \left(\frac{k_B T}{E_F}\right)^2\right] \approx E_{ukupno}(0) \left[1 + \frac{5}{12}\pi^2 \left(\frac{k_B T}{E_{F_0}}\right)^2\right]$$
(2.98)

U približnoj jednakosti uzeto je da se E_F menja sa temperaturom i to samo u prvom članu.

Ukupna energija sistema elektrona može se dobiti i na nešto drugačiji način zasnovan na razlici ukupne energije sistema elektrona na nekoj konačnoj temperaturi i odgovarajuće ukupne energije na 0 K, ukoliko se Fermijeva energija E_F ne menja značajno sa temperaturom. Promena ΔE_{tot} ukupne energije pri zagrevanju elektrona od 0 K do T može se uslovno podeliti na dva dela: energija potrebna za pobuđivanje elektrona do Fermijeve energije E_F i energija potrebna da pobudi isti elektron na neki energijski nivo iznad E_F . Kako su sva stanja na 0 K ispod Fermijevog nivoa puna, a iznad su prazna, dodatna kinetička energija elektronskog sistema na temperaturi T je u potpunosti posledica pobuđenja elektrona iz stanja ispod Fermijeve energije na stanja iznad. Energija potrebna da bi se elektroni pobudili da napuste stanja sa energijom nižom od E_F do E_F data je izrazom:

$$E_1 = \int_0^{E_F} g(E) [1 - f(E, T)] (E_F - E) dE$$
(2.99)

gde je 1 - f(E,T) verovatnoća da je stanje sa energijom E ispod Fermijeve energije na temperature T bude prazno.

Drugi deo energije koji opisuje pobuđenje elektrona iznad Fermijevog nivoa je:

$$E_2 = \int_{E_F}^{\infty} g(E) f(E,T) (E - E_F) dE$$
(2.100)

Ukupna promena energije $\Delta E_{tot} = E_1 + E_2$ koja je posledica zagrevanja sistema od 0 K do temperature T može se uz malo sređivanje napisati u obliku:

$$\Delta E_{tot} = E_1 + E_2 = \int_0^{E_F} g(E)(E_F - E)dE + \int_0^\infty g(E)f(E,T)(E - E_F)dE$$
(2.101)

Ukupna energija sistema na temperaturi T je suma energije sistema na 0 K (prvi član sa desne strane) i ukupne promene energije prilikom zagrevanja:

$$E_{tot} = \int_{0}^{E_{F}} g(E)EdE + \int_{0}^{E_{F}} g(E)(E_{F} - E)dE + \int_{0}^{\infty} g(E)f(E,T)(E - E_{F})dE$$

$$E_{tot} = \int_{0}^{E_{F}} g(E)E_{F}dE + \int_{0}^{\infty} g(E)f(E,T)(E - E_{F})dE$$
(2.102)

Ova relacija i relacija (2.95) su ekvivalentne u modelu idealnog gasa u kome je broj elektrona konstanta.

2.5. Toplotni kapacitet

Do sada je razmatran doprinos oscilacija kristalne rešetke odnosno fonona toplotnom kapacitetu materijala. Ovo razmatranje je dovoljno kada je reč o dielektričnim materijalima (izolatorima). Međutim,

postoje i drugi mehanizmi apsorpcije energije koje treba uključiti u razmatranje pri određivanju toplotnog kapaciteta čvrstih materijala. Ipak, mora se reći da su u većini slučajeva ovi doprinosi mnogo manji u poređenju sa oscilacijama rešetke.

Razmatranje toplotnog kapaciteta metala ukazalo je na problem u prvim postavljenim teorijama slobodnog elektronskog gasa. Početkom dvadesetog veka mnogi eksperimntalni podaci doveli su do potrebe za daljim unapređenjem Drudeove teorije. Bilo je misteriozno da slobodni elektroni učestvuju u električnom i toplotnom provođenju, ali ne i u toplotnom kapacitetu. Naime, klasični paradoks predstavljalo je predviđanje da metali treba da imaju najmanje 50 % veći toplotni kapacitet po atomu nego izolatori, a dostupni podaci ukazuju da je doprinos slobodnih elektrona toplotnom kapacitetu na sobnim temperaturama svega oko 1 % od predviđanja klasične teorije, odnosno toplotni kapaciteti metala i izolatora na sobnim temperaturama se ne razlikuju značajno. Klasična statistička mehanika predviđa da slobodna čestica ima toplotni kapacitet $\frac{3}{2}k_B$, te ukoliko je reč o N atoma koji daju po jedan valentni elektron u slobodni elektroski gas i ukoliko se elektroni slobodno kreću onda bi elektronski doprinos toplotnom kapacitetu iznosio $\frac{3}{2}Nk_B$. Iako je teorija Drudea imala odlične uspehe u objašnjenju dobre električne provodnosti bilo je jasno da ona ne može objasniti eksperimentalno dobijene podatke za toplotne kapacitete metala.

Objašnjenja za uočene pojave dobijena su tek postavljanjem Paulijevog principa isključenja i Fermi-Dirakove funkcije raspodele. Kako je već rečeno, na T = 0 K, sva stanja ispod Fermijeve energije su zauzeta, a iznad su prazna. Na nekoj konačnoj temperaturi raspodela elektrona po energijskim stanjima prikazana je na slici 2.13. Samo elektroni koji se nalaze u okolini Fermijeve energije mogu termički da se pobude.

Naime prema ovoj teoriji, ukoliko je N ukupan broj elektrona, samo jedan deo njih $\sim N \frac{k_B T}{E_F}$ se može termički pobuditi. Reč je o elektronima u okolini Fermijevog nivoa širine $\sim k_B T$. Svaki od tih elektrona imaće termičku energiju reda $k_B T$, te je ukupna termička kinetička energija:

$$E \approx \left(N\frac{k_BT}{E_F}\right)k_BT \tag{2.103}$$

Budući da je toplotni kapacitet definisan relacijom (1.59), dobija se:

$$C_{el} = \left(N\frac{k_B T}{E_F}\right)k_B \tag{2.104}$$

Ovakvo uprošćeno razmatranje već daje objašnjenje za eksperimentalne podatke. Prvo, da je toplotni kapacitet koji potiče od slobodnog elektronskog gasa proporcionalan prvom stepenu temperature. Drugo je činjenica da je taj doprinos na sobnim temperaturama više puta manji od onog koji predviđa Drudeova teorija.

Ukoliko se uzme u obzir činjenica da je za metale Fermijeva energija nekoliko eV, a na sobnoj temperaturi $T \approx 300 K$, $k_B T \sim \frac{1}{40} eV$ i uporedi relacija (2.104) sa toplotnim kapacitetom iz klasičnih razmatranja: $C_{el}^{kla} \sim Nk_B$, dobija se:

$$\frac{C_{el}}{C_{el}^{kla}} \approx \frac{k_B T}{E_F} \approx 0.01 \tag{2.105}$$

Da bi se odredila vrednost toplotnog kapaciteta slobodnog elektronskog gasa koja proističe iz dosledne teorijske analize može se poći od izraza za ukupnu energiju elektrona po jedinici zapremine na nekoj temperaturi T (relacija (2.98)) koja se može zapisati u obliku:

Termičke i mehaničke osobine materijala

$$E_{ukupno} = E_{ukupno}(0) \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{k_B T}{E_{F_0}} \right)^2 \right] = \frac{3}{5} n_e E_{F_0} \left[1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left(\frac{k_B T}{E_{F_0}} \right)^2 \right]$$
(2.106)

Ovaj izraz je posledica činjenice da se slobodni elektronski gas pokorava Fermi–Dirakovoj statistici. Iz definicije toplotnog kapaciteta dobija se da specifični toplotni kapacitet jedinice zapremine elektronskog gasa iznosi:

$$c_V^{elek} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{2} n_e \pi^2 \frac{k_B^2}{E_{F0}} T$$
(2.107)

Na osnovu dosadašnjih razmatranja može se zaključiti da za ne-magnetne metale ukupni toplotni kapacitet se može izraziti kao suma elektronskog toplotnog kapaciteta i toplotnog kapaciteta rešetke koji sledi iz Debajeve teorije. Na višim temperaturama elektronski kapacitet je zanemarljiv u poređenju sa toplotnim kapacitetom rešetke koji teži konstantnoj vrednosti (Dulon-Petijeva vrednost):

$$C_V^{reš} = 3Nk_B \tag{2.108}$$

Na nižim temperaturama toplotni kapacitet rešetke opada sa trećim stepenom temperature (relacija (1.90)):

$$C_{V} = \frac{12Nk_{B}\pi^{4}}{5} \left(\frac{T}{\theta_{D}}\right)^{3} = \alpha T^{3}$$
(2.109)

dok toplotni kapacitet elektronskog gasa opada sa prvim stepenom temperature u skladu sa relacijom (2.107):

$$C_V^{elek} = \gamma T \tag{2.110}$$

Na dovoljno niskim temperaturama doprinos slobodnog elektronskog gasa postaće uporediv, pa i veći od toplotnog kapaciteta rešetke. Ovo se za standardne metale dešava generalno na temperaturama ispod 10 K, odnosno daleko ispod Fermijeve T_F i Debajeve temperature θ_D i tada se može za nemagnetne materijale napisati:

$$C(T) = \alpha T^3 + \gamma T \tag{2.111}$$

Ako se iskoriste relacija (2.107) i (2.38) koeficijent γ može se za dati uzorak napisati u obliku:

$$\gamma = \frac{1}{2} N \pi^2 \frac{k_B^2}{E_{F0}} = \frac{1}{2} N \pi^2 \frac{k_B^2}{\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{2/3}} \sim m$$
(2.112)

Dakle γ je proporcionalno masi elektrona. Ukoliko se ubaci masa elektrona m_0 što bi odgovaralo primeni teorije idealnog slobodnog gasa dobijale bi se vrednosti za koeficijent γ koje se ipak nešto razlikuju od eksperimentalno dobijenih vrednosti γ_{exp} . S druge strane ukoliko se iz eksperimentalno dobijenih vrednosti za γ_{exp} izračunaju mase elektrona te mase se nazivaju *termičke efektivne mase elektrona* m_{th} . Više efekata doprinosi da odnos $\frac{m_{th}}{m_0}$ odstupa od jedinice. Pre svega to je interakcija provodnih elektrona sa periodičnim potencijalom koji potiče od čvrste kristalne rešetke. Ovi efekti su analizirani i da bi se taj uticaj uzeo u obzir uvedena je efektivna masa elektrona m^* koja se još naziva i *zonska efektivna masa*. U literaturi se pod terminom efektivna masa najčešće misli na ovu efektivnu masu. Ukoliko se ova masa iskoristi za izračunavanje γ_{zon} opet bi se uočile razlike sa eksperimentalno dobijenim vrednostima usled zanemarivanja interakcije provodnih elektrona sa fononima i interakcije između samih provodnih elektrona koja dovodi do porasta efektivne mase elektrona. Usled elektronfonon interakcije vrednosti γ_{zon} su za 10 – 40 % niže od γ_{exp} .

Ovde treba napomenuti da se na niskim temperaturama kod metala ne može zanemariti doprinos slobodnog elektronskog gasa ni linearnom koeficijentu termičkog širenja. Ukoliko se posmatra slobodni elektronski gas na 0 K, prema relacijama (2.38) i (2.41) ukupna unutrašnja energija sistema iznosi:

$$U = \frac{3}{5} N E_{F0} = \frac{3}{5} N \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 N)^{2/3} V^{-2/3}$$

Kako je pritisak definisan sa (1.115) dobija se:

$$p_{el} = -\frac{3}{5}N\frac{\partial E_{F0}}{\partial V} = -\frac{3}{5}N\frac{\hbar^2}{2m}(3\pi^2 N)^{2/3}\left(-\frac{2}{3}V^{-5/3}\right) = \frac{2}{5}\frac{NE_{F0}}{V} = \frac{2}{3}\frac{U}{V}$$

Sada se može pisati da je:

$$\frac{\partial p_{el}}{\partial T} = \frac{2}{3} \frac{1}{V} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{2}{3} c_V^{el}$$

Ukupni koeficijent termičkog širenja metala prema relaciji (1.112) i (1.114) dat je sa:

$$\alpha = \frac{1}{3B} \left[\gamma c_V^{ion} + \frac{2}{3} c_V^{el} \right]$$

Na niskim temperatrama, gde elektronski doprinos toplotnom kapacitetu prelazi fononski doprinos, koeficijent je proporcionalan sa T.

2.6. Termička provodnost

Iz iskustva je poznato da su metali dobri električni i toplotni provodnici. Kada se komad metala zagreva na jednom kraju srednja kinetička energija elektrona na tom kraju raste (slika 2.15). Zahvaljujući

svom intenzivnijem nasumičnom (slučajnom) kretanju, ovi energetski elektroni potom transferišu energiju u hladniji region sudarima sa atomskim vibracijama u hladnijoj oblasti. Na taj način elektroni deluju kao energetski nosioci. Zakon toplotnog provođenja opisan je u odeljku 1.5. i dat je Furijeovim (Fourier) zakonom:

$$\vec{q}_s = -\lambda \nabla T \tag{2.113}$$

Već je rečeno da je Bolcmanova kinetička jednačina opšta transportna jednačina koja opisuje neravnotežni transport i da je primenljiva za bilo koji sistem čestica.

Iz toga sledi da je i u slučaju elektrona koeficijent termičkog provođenja opisan relacijom:

$$\lambda_e = \frac{1}{3} c_{ve} \bar{v} l_e \tag{2.114}$$



Slika 2.15. Shematski prikaz

slobodnih elektrona i vibrirajućih

jona u metalu

Termičke i mehaničke osobine materijala

Za egzaktnije proučavanje efekta termičke provodnosti putem slobodnog elektroskog gasa može se krenuti od Bolcmanove kinetičke jednačina oblika (relacija (1.130)):

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r f + \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_p f = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{sudari}$$
(2.115)

Sama funkcija f označava funkciju distribucije. Sa oznakom prim (`) data je ova funkcija za stanje koje nije ravnotežno. Promene funkcije f nastaju pod dejstvom tri uticaja: elektroni se mogu kretati u ili van oblasti u blizini tačke r kao rezultat difuzije, na elektrone može da deluje pokretačka sila kao što su električno polje ili temperaturni gradijent i elektroni se mogu dovoditi u i van regiona u blizini tačke r kao posledica rasejanja na fononima i nesavršenostima kristalne rešetke.

Kulonova sila koja deluje na elektron u polju jačine ε iznosi:

$$F = m\frac{dv}{dt} = \hbar\frac{dk}{dt} = -e\varepsilon$$
(2.116)

pri čemu spoljašnje polje izaziva kretanje elektrona u suprotnom smeru. Bolcmanova jednačina primenjena na elektron ima oblik:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla_r f - \frac{e\varepsilon}{\hbar} \cdot \nabla_k f = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{sudari}$$
(2.117)

U aproksimaciji relaksacionog vremena uzima se da je:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{sudari} = \frac{f - f}{\tau_{rel}}$$
(2.118)

Ukoliko je provodnik izotropan i gradijent polja i protok postoje duž x-pravca tada važi:

$$\frac{f - f}{\tau_{rel}} = v \frac{\partial f}{\partial E} \left(e\varepsilon + \frac{\partial E_F}{\partial x} + \frac{E - E_F}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right)$$
(2.119)

Ukoliko se pretpostavi da je $E_F = E_F(x)$ i T = T(x) i da su nezavisni od vremena diferencijal od distribucione fukcije može se napisati u obliku:

$$df = k_B T \frac{\partial f}{\partial E} d\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) = k_B T \frac{\partial f}{\partial E} \left(-\frac{dE_F}{k_B T} - \frac{E - E_F}{k_B T^2} dT + \frac{dE}{k_B T}\right) = \frac{\partial f}{\partial E} \left(-\frac{\partial E_F}{\partial r} dx - \frac{E - E_F}{T} \frac{\partial T}{\partial r} dx + \frac{dE}{\partial k} dk\right)$$
$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial E} \left(-\frac{\partial E_F}{\partial x} v - \frac{E - E_F}{T} \frac{\partial T}{\partial x} v + \frac{dE}{\partial k} \dot{k}\right)$$
Kako je na osnovu relacije (2.116) $\dot{k} = -\frac{e\varepsilon}{h}, v = \frac{hk}{m}$ i relacije (2.19) $\frac{dE}{dk} = \frac{h^2}{m} k$ može se napisati da je:
$$\frac{df}{dt} = v \frac{\partial f}{\partial E} \left(-e\varepsilon - \frac{\partial E_F}{\partial x} v - \frac{E - E_F}{T} \frac{\partial T}{\partial x}\right)$$
što je relacija (2.119)

sto je relacija (2.119)

Gradijent Fermijeve energije $\frac{\partial E_F}{\partial x}$ može se posmatrati kao poseban oblik električnog polja ako je sistem u otvorenom kolu u stanju termičke ravnoteže. Temperaturni gradijent takođe prouzrokuje gradijent Fermijeve energije ukoliko je sistem u otvorenom kolu sa temperaturnim gradijentom. Ukupno električno polje ϵ je suma spoljašnjeg polja ϵ i gradijenta Fermijeve energije:

$$\epsilon = \varepsilon + \frac{1}{e} \frac{\partial E_F}{\partial x} \tag{2.120}$$

Sledeće prihvatljivo uprošćavanje transportnih problema postiže se linearizacijom Bolcmanove jednačine. To se postiže jednostavno zamenom distribucione funkcije stacionarnog stanja f` u desnoj strani jednačine (2.119) ravnotežnom funkcijom raspodele f. Ovo se čini prihvatljivim kada spoljašnje polje nije suviše jako, tako da distribucija stacionarnog stanja nije suviše daleko od ravnotežne.

$$f' = f + \tau_{rel} v \frac{\partial f}{\partial E} \left(e \left(\varepsilon + \frac{1}{e} \frac{\partial E_F}{\partial x} \right) + \frac{E - E_F}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right)$$
(2.121)

Dakle, ovo je oblik distribucione funkcije koja opisuje populaciju elektrona perturbovanu slabim električnim poljem i malim temperaturnim gradijentom.

U odsustvu spoljašnjeg polja relacija se svodi na:

$$f' = f + \tau_{rel} v \frac{\partial f}{\partial E} \left(\frac{\partial E_F}{\partial x} + \frac{E - E_F}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right)$$
(2.122)

Ukoliko n elektrona sa naelektrisanjem e se kreće u x –pravcu, gustina električne struje je:

$$j = nev_x = \int_0^\infty ev_x g(E) \hat{f}(E) dE$$
(2.123)

Budući da ravnotežna distribucija f ne proizvodi struju (ne postoji spontani tok struje) zamenom perturbovane distribucione funkcije f u prethodni integral dobija se:

$$j = \int_0^\infty e\tau_{rel} v_x^2 g(E) \frac{\partial f}{\partial E} \left(\frac{\partial E_F}{\partial x} + \frac{E - E_F}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right) dE$$
(2.124)

Ukoliko se iskoristi izraz za gustinu stanja (2.26) i da se za kubnu izotropsku strukturu može uzeti:

$$v_x^2 = \frac{2E}{3m}, v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$
(2.125)

gustina električne struje je:

$$j = \frac{2(2m)^{\frac{1}{2}}e}{3\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty E^{\frac{3}{2}} \tau_{rel} \frac{\partial f}{\partial E} \left(\frac{\partial E_F}{\partial x} + \frac{E - E_F}{T} \frac{\partial T}{\partial x}\right) dE$$
(2.126)

U odsustvu temperaturnog gradijenta električna provodnost data je izrazom:

$$\sigma = \frac{j}{\epsilon} = \frac{j}{\frac{1}{e}\frac{\partial E_F}{\partial x}} = \int_0^\infty \sigma(E)\frac{\partial f}{\partial E}dE$$
(2.127)

pri čemu je $\sigma(E) = \frac{2(2m)^{\frac{1}{2}e^2}}{3\pi^2\hbar^3}E^{\frac{3}{2}}\tau_{rel}$



Slika 2.16. Prvi izvod Fermi-Dirakove distribucije

Ovaj integral povezan je sa Fermi integralom, tako da važi:

$$\int_{0}^{\infty} b(E)f(E)dE = \int_{0}^{\infty} \mathcal{L}(E)\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)dE$$
(2.128)

 $\mathcal{L}(E)$ je neka glatka sporo promenljiva funkcija.

Integral ima jednu značajnu odliku budući da uključuje izvod Fermijeve funkcije. Izvod je značajno različit od nule samo u opsegu energija od nekoliko k_BT oko Fermijeve energije (slika 2.16). Poređenjem sa (2.127) može se zaključiti da je $\mathcal{L}(E) = \sigma(E)$. Ova funkcija u intervalu od nekoliko k_BT oko Fermijeve može se aproksimirati razvojem u Tajlorov (Taylor) red oko E_F :

$$\sigma(E) = \sigma(E_F) + \frac{d\sigma(E)}{dE} \bigg|_{E=E_F} (E - E_F) + \frac{1}{2!} \frac{d^2 \sigma(E)}{dE^2} \bigg|_{E=E_F} (E - E_F)^2 + \dots + \frac{1}{n!} \frac{d^n \sigma(E)}{dE^n} \bigg|_{E=E_F} (E - E_F)^n$$
(2.129)

Uz skraćeni zapis:

$$\left. \frac{d^n \sigma(E)}{dE^n} \right|_{E=E_F} = \frac{d^n \sigma(E_F)}{dE^n} \tag{2.130}$$

dobija se:

$$-\sigma = \sigma(E_F) \int_0^\infty \frac{\partial f}{\partial E} dE + \frac{d\sigma(E_F)}{dE} \int_0^\infty (E - E_F) \frac{\partial f}{\partial E} dE + \dots + \frac{1}{n!} \frac{d^n \sigma(E_F)}{dE^n} \int_0^\infty (E - E_F)^n \frac{\partial f}{\partial E} dE$$
(2.131)

Rešenje prvog integrala sa desne strane je $f(\infty) - f(0) \approx 0 - 1 = -1$.

Sledeći korak u rešavanju ovog problema je uvođenje nove funkcije:

$$\xi(E) = \frac{d\sigma(E)}{dE} \to \sigma(E_F) = \int_0^{E_F} \xi(E) dE$$
(2.132)

Iz niza matematičkih postupaka i aproksimacija dolazi se do rešenja oblika:

$$\sigma \approx \int_{0}^{E_{F}} \xi(E) dE + \frac{\pi^{2}}{6} (k_{B}T)^{2} \frac{d\xi(E)}{dE} \bigg|_{E=E_{F}}$$
(2.133)

$$\int_{0}^{\infty} \sigma(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE = \sigma(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left. \frac{d^2 \sigma(E)}{dE^2} \right|_{E=E_F}$$
(2.134)

Integral po svim energijama aproksimiran je integralom po energijama ispod Fermijeve i korekcionim članom koji je kvadratna funkcija temperature.

Ova aproksimacija ne mora se isključivo primenjivati na određivanje σ . Treba naglasiti da funkcija $\xi(E)$ i $\mathcal{L}(E)$ može biti skoro bilo koja funkcija sa fizičkim značenjem te je ova tehnika primenjiva na širok spektar statističkih karakteristika metala.

Uopšteno važi rešenje:

$$\int_{0}^{\infty} \mathcal{L}(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE = \mathcal{L}(E_F) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left. \frac{d^2 \mathcal{L}(E)}{dE^2} \right|_{E=E_F}$$
(2.135)

Ako se posmatra integral:

$$\frac{2(2m)^{\frac{1}{2}}e^2}{3\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty E^{\frac{3}{2}} \tau_{rel} \left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right) dE$$
(2.136)

njegovo uprošćavanje za metale može se objasniti činjenicom da je izvod $\frac{\partial f}{\partial E}$ značajno različit od nule samo u opsegu energija od nekoliko $k_B T$ oko Fermijeve energije. Funkcije $\tau_{rel}(E)$ i $E^{\frac{3}{2}}$ nisu oštre funkcije u tom malom opsegu $E^{\frac{3}{2}}\tau_{rel}$ se može zameniti sa $E_F^{\frac{3}{2}}\tau_{rel}$ ne menjajući značajno vrednost integrala. Sad se ovaj proizvod može izvući ispred integrala, a kako je već rečeno $\int_0^{\infty} \frac{\partial f}{\partial E} dE = -1$, upravo se dobija već prikazani izraz za $\sigma = \sigma(E_F)$:

$$\sigma = \sigma(E_F) = \frac{2(2m)^{\frac{1}{2}}e^2}{3\pi^2\hbar^3} E_F^{\frac{3}{2}} \tau_{rel}$$
(2.137)

Ovaj rezultat postaje sve egzaktniji na nižim temperaturama budući da $\frac{\partial f}{\partial E}$ dostiže negtivnu vrednost Dirakove delta funkcije kako temperatura teži nuli.

Termička provodnost putem elektrona data je relacijom:

$$\lambda_e = \frac{q_e}{-\frac{\partial T}{\partial x}} \tag{2.138}$$

gde je q_e gustina toplotne struje (toplotni fluks) koju pokreće toplotna energija $E - E_F$, a koja je višak energije jednog elektrona iznad ravnotežne energije E_F . Ona je jednaka proizvodu koncentracije, brzine i ukupne energije prenešene jednim elektronom, kada je struja nula.

$$q_e = nv_x(E - E_F) = \int_0^\infty v_x(E - E_F)g(E)f(E) dE$$
(2.139)

Slično kao kod električne provodnosti važi:

$$q_e = -\frac{1}{e^2} \int_0^\infty (E - E_F) \,\sigma(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) \left(\frac{\partial E_F}{\partial x} + \frac{E - E_F}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right) dE \tag{2.140}$$

Ovaj integral može se najpre prikazati u obliku:

$$-q_e = I_1 + I_2 = \frac{1}{e^2} \frac{\partial E_F}{\partial x} \int_0^\infty (E - E_F) \,\sigma(E) \frac{\partial f}{\partial E} dE + \frac{1}{e^2} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \int_0^\infty (E - E_F)^2 \,\sigma(E) \frac{\partial f}{\partial E} dE$$
(2.141)

Oba integrala rešavaju se na gore opisani način. U slučaju I_1 uzima se da je $\mathcal{L}(E) = (E - E_F)\sigma(E)$.

Sada važi da je:

$$\mathcal{L}(E = E_F) = 0 \tag{2.142}$$

$$\dot{\mathcal{L}}(E) = (E - E_F)\dot{\sigma}(E) + \sigma(E), \qquad \ddot{\mathcal{L}}(E = E_F) = \dot{\sigma}(E) + (E - E_F)\ddot{\sigma}(E) + \dot{\sigma}(E) = 2\dot{\sigma}(E)$$

Dakle, primenom (2.135) na I_1 dobija se:

$$I_1 = \frac{1}{e^2} \frac{\partial E_F}{\partial x} \frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2 \frac{\partial \sigma(E)}{\partial E} \bigg|_{E=E_F}$$
(2.143)

Po analogiji za I_2 važi:

$$\mathcal{L}(E) = (E - E_F)^2 \sigma(E), \qquad \mathcal{L}(E = E_F) = 0,$$

$$\dot{\mathcal{L}}(E) = 2(E - E_F)\sigma(E) + (E - E_F)^2 \dot{\sigma}(E) \qquad (2.144)$$

 $\ddot{\mathcal{L}}(E = E_F) = 2\sigma(E) + 2(E - E_F)\dot{\sigma}(E) + 2(E - E_F)\dot{\sigma}(E) + (E - E_F)^2\sigma(E) = 2\sigma(E)$

Stoga je:

$$I_{2} = \frac{1}{e^{2}} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \frac{\pi^{2}}{3} (k_{B}T)^{2} \sigma(E)$$
(2.145)

Konačno se dobija da je:

$$-q_e = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} T \left(T \frac{\partial E_F}{\partial x} \frac{\partial \sigma(E)}{\partial E} \Big|_{E=E_F} + \frac{\partial T}{\partial x} \sigma(E) \right)$$
(2.146)

Sada se iz definicije koeficijenta termičke provodnosti može napisati:

$$\lambda_{e} = \frac{\pi^{2} k_{B}^{2}}{3e^{2}} T \left(T \frac{\partial E_{F}}{\partial x} \frac{1}{\frac{\partial T}{\partial x}} \frac{\partial \sigma(E)}{\partial E} \Big|_{E=E_{F}} + \sigma(E) \right)$$
(2.147)

Zebekov (Seebeck) koeficijent

Pojava razlike električnog potencijala duž metalnog uzorka usled postojanja temperaturnog gradijenta na njegovim krajevima predstavlja termoelektrični Zebekov efekat. Ovaj efekat izražava se kvantitativno kroz Zebekov koeficijent *S* koji se definiše kao:

$$S = \frac{\epsilon}{\frac{\partial T}{\partial x}}$$
(2.148)

Postojanje električnog polja povezano je sa dva procesa: gustinom električne struje j i temperaturnim gradijentom ∇T :

$$\epsilon = \frac{j}{\sigma} + S\nabla T \tag{2.149}$$

pri čemu je σ električna provodnost, a *S* Zebekov koeficijent. Zebekov koeficijent direktno je povezan sa rezultujućim električnim poljem kada je j = 0.

Budući da je gustina struje u odsustvu spoljašnjeg polja data izrazom:

$$j = \frac{2(2m)^{\frac{1}{2}}e}{3\pi^{2}\hbar^{3}} \int_{0}^{\infty} E^{\frac{3}{2}} \tau_{rel} \frac{\partial f}{\partial E} \left(\frac{\partial E_{F}}{\partial x} + \frac{E - E_{F}}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right) dE =$$
$$= \frac{1}{e} \int_{0}^{\infty} \sigma(E) \frac{\partial f}{\partial E} \left(\frac{\partial E_{F}}{\partial x} + \frac{E - E_{F}}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right) dE$$
(2.150)

Integral se može rešiti na sledeći način:

$$-j = \frac{1}{e} \frac{\partial E_F}{\partial x} \int_0^\infty \sigma(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE + \frac{1}{e} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \int_0^\infty (E - E_F) \sigma(E) \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE$$
(2.151)

$$-j = \frac{1}{e} \frac{\partial E_F}{\partial x} \sigma(E_F) + \frac{1}{e} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{3} \frac{\partial \sigma(E)}{\partial E} \bigg|_{E=E}$$

Koristeći da je u odsustvu spoljašnjeg polja $\epsilon = \frac{1}{e} \frac{\partial E_F}{\partial x}$ i da je j = 0 iz definicije Zebekovog koeficijenta dobija se:

$$\frac{1}{e}\frac{\partial E_F}{\partial x}\sigma(E_F) = \frac{1}{e}\frac{1}{T}\frac{\partial T}{\partial x}\frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{3}\frac{\partial \sigma(E)}{\partial E}\Big|_{E=E_F}$$
(2.152)

$$\epsilon\sigma(E_F) = \frac{1}{e} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{3} \frac{\partial \sigma(E)}{\partial E} \bigg|_{E=E_F} \to \frac{\epsilon}{\frac{\partial T}{\partial x}} = \frac{1}{e} \frac{1}{T} \frac{\pi^2 k_B^2 T^2}{3} \frac{1}{\sigma(E_F)} \frac{\partial \sigma(E)}{\partial E} \bigg|_{E=E_F}$$
(2.153)

$$S = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \frac{\partial \ln(\sigma(E))}{\partial E} \bigg|_{E=E_F}$$
(2.154)

Ovo je Motova (Mott) formula.

Polazeći od izraza da je električna provodljivost:

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} = ne\mu \tag{2.155}$$

koja predstavlja Drudeov model može se dobiti druga verzija Zebekovog koeficijenta:

$$S = -\frac{2k_B^2}{3e\hbar^2}mT\left(\frac{\pi}{3n}\right)^{\frac{2}{3}}$$
(2.156)

Odavde se može lako doći do izraza za Lorencov broj L_0 i Videman-Francovog zakona.

Ako se izraz za koeficijent toplotnog provođenja (relacija (2.147)) malo drugačije napiše dolazi se do oblika:

$$\lambda_e = T \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \frac{\partial \sigma(E)}{\partial E} \bigg|_{E=E_F} \frac{1}{e} \frac{\partial E_F}{\partial x} \frac{1}{\frac{\partial T}{\partial x}} + \frac{\pi^2 k_B^2}{3e} T\sigma(E) = -T\sigma(E)S^2 + \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} T\sigma(E)$$
(2.157)

Kod metala prvi član je mali i može se zanemariti, tako da se dobija Videman-Francov zakon:

$$\frac{\lambda_e}{T\sigma(E)} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} \equiv L_0 \tag{2.158}$$

2.6.1. Relaksaciono vreme elektrona

Kako iz do sada izloženih razmatranja sledi, veliku ulogu u tumačenju pojava toplotnog i električnog provođenja putem slobodnog elektronskog gasa igra relaksaciono vreme elektrona. To je srednje vreme između dva uzastopna sudara ili rasejanja na rešetci ili nečistoćama. Elektroni u čvrstim

telima dominantno učestvuju u tri procesa interakcije: rasejanje na defektima rešetke, interakcija sa fononima i interakcija sa drugim elektronima. Brzina rasejanja je proporcionalna recipročnoj vrednosti relaksacionog vremena. Matisenovo (Matthiessen) pravilo, koje podrazumeva da su različiti mehanizmi rasejanja međusobno nezavisni i da je ukupno vreme relaksacije τ dato izrazom:

$$\frac{1}{\tau} = \sum_{i} \frac{1}{\tau_i} \tag{2.159}$$

ovde nije idealno ispoštovano i međusobni uticaji, a posebno između nečistoća i elektron-fonon interakcija, dovode do odstupanja od ovog pravila. Neznatna neaditivna priroda procesa rasejanja proizilazi iz energijske zavisnosti elektron-fononske interakcije. Ovo odstupanje od pravila utiče na toplotnu otpornost i taj uticaj bi mogao biti veći nego kod električne otpornosti budući da je ona osetljivija na male promene talasnog vektora elektrona.

2.6.1.1. Rasejanje na nečistoćama

Nečistoće i nesavršenosti predstavljaju prepreku toku elektrona. Rasejanje elektrona na nečistoćama je izraženije na nižim temperaturama gde je uticaj konkurentnih mehanizama rasejanja manji. U opštem slučaju nečistoće su teški objekti u poređenju sa elektronima i rasejanje na njima može se posmatrati kao čisto elestično.

Ukoliko se posmatra statička, jonizovana nečistoća valence Z koja okupira odgovarajući položaj u rešetci, elektroni će osećati njeno prisustvo preko zaklonjene, ekranirane, Kulonove interakcije. Ovo proizilazi iz činjenice da će se provodni elektroni rasporediti tako da na velikom rastojanju ponište električno polje nečistoće koje osećaju. Uticaj prisustva date nečistoće je najznačajniji, u smislu rasejanja slobodnih elektrona, na niskim temperaturama gde su efekti prisustva fonona mali. Relacija koja opisuje procese rasejanja na jonizovanim nečistoćama je Bruks-Heringova (Brooks-Herring) formula:

$$\tau_1 = \frac{(2m^*)^{\frac{1}{2}} \varepsilon_0^2 (k_B T)^{\frac{3}{2}}}{\pi N_1 (Ze^2)^2 \left[\ln(1+b) - \frac{b}{1+b} \right]}, \quad b = \frac{6\varepsilon_0 m^* (k_B T)^2}{\pi n e^2 \hbar^2}$$
(2.160)

gde je N_i koncentracija jonizovanih nečistoća, a n je koncentracija elektrona.

Statički defekti rešetke rasejavaju sve elektrone sa jednakom efikasnošću i nema temperaturne zavisnosti električne otpornosti usled statičkih defekata rešetke. Relaksaciono vreme je nezavisno od temperature. Naravno, različite statičke nesavršenosti kristalne rešetke (bilo da je reč o tačkastim defektima ili dislokacijama) rasejavaju slobodne elektrone različitom jačinom i efikasnošću. Sudari sa statičkim nesavršenostima dovode do dovoljno velikih promena talasnog vektora elektrona pa je isti stepen uticaja i na električne i na termičke procese. Odavde proizilazi i važenje Videman-Francovog zakona.

2.6.1.2. Elektron-fonon interakcija

Kako je u prethodnom odeljku rečeno elektroni se mogu rasejavati kada je prekinuta periodičnost rešetke usled prisustva nečistoća. Isto tako može se očekivati da elektron skreće sa puta i usled narušene periodičnosti rešetke usled vibracija motiva u njenim čvorovima.

Rasejanje elektrona na fononima nije čisto elastični proces i pri njemu dolazi do male promene energije elektrona. Složenost analize ovih procesa povezana je i sa činjenicom da je potrebno razmatrati dve različite distribucije. S jedne strane elektroni su Blochovi talasi i oni prate Fermi-Dirakovu statistiku, dok se motivi koji osciluju posmatraju kao harmonijski oscilatori koji prate Boze-Ajnštajnovu statistiku.

U osnovi postoje dva tipa elektron-fonon interakcije. Prva interakcija, koja se još naziva potencijal deformacije, posledica je efekta koji pomeranje jonskih potencijala prouzrokuje na energiju elektrona. Ova interakcija se još naziva nepolarna interakcija budući da elektroni ne osećaju nikakvo dugodometno električno polje, već osećaju perturbaciju prouzrokovanu činjenicom da joni nisu zamrznuti u ravnotežnim položajima. I akustični i optički fononi prouzrokuju ovu interakciju. Drugi tip interakcije je polarne prirode.

Talasna dužina slobodnog termalnog elektrona je velika u poređenju sa konstantom kristalne rešetke i takav elektron može interagovati samo sa akustičnim vibracionim modovima uporedive talasne dužine. Longitudinalni akustički fononi mogu da deformišu zonsku strukturu izazivajući potencijal deformacije određen pomeranjem energijskih zona i na kojem se mogu rasejavati elektroni. Prema Bardinu (Bardeen) i Šokliju (Shockley), relaksaciono vreme za rasejanje elektrona na akustičnom fononu dato je izrazom:

$$\tau_{e-af} = \frac{2\pi\hbar^4 v_s^2 \rho}{\Phi_a^2 (2m^* k_B T)^{\frac{3}{2}}} (E^*)^{-\frac{1}{2}}$$
(2.161)

gde je $E^* = \frac{E}{k_B T}$, ρ je gustina, a Φ_{α} je potencijal deformacije.

Fononi, a posebno optički fononi prouzrokuju dugodometno dipolno polje. Elektroni se rasejavaju ovim poljem koje osciluje u vremenu i prostoru. Rasejanje na polarnim optičkim fononima postaje značajno pri malim koncentracijama elektrona. Kada dva atoma u elementarnoj ćeliji nisu slična longitudinalni optički fononi proizvode polarizaciju kristala koja rasejava elektrone. Uopšteno gledano, interakcija optičkih fonona i elektrona ne može se analizirati kroz odgovarajuće relaksaciono vreme. U slučaju kada je reč o visokim temperaturama, daleko većim od Debajeve temperature i kada su promene energije elektrona nakon rasejanja male u poređenju sa samom energijom elektrona može se uvesti relaksaciono vreme, koje je dato izrazom:

$$\tau_{e-pf} = \frac{8\pi\hbar^2}{e^2 (2m^* k_B T)^{\frac{1}{2}} (\varepsilon_{\infty}^{-1} - \varepsilon_o^{-1})} (E^*)^{\frac{1}{2}}$$
(2.162)

gde su ε_0 i ε_{∞} statička dielektrična propustljivost i dielektrična propustljivost na visokim frekvencijama.

2.6.1.3. Elektron-elektron interakcija

Ograničenja usled važenja Paulijevog principa isključenja i dobre sposobnosti elektrona da ekraniraju naelektrisane nečistoće dovode do iznenađujuće neefikasnosti elektron-elektron procesa u metalima, posebno kada je reč o električnom provođenju, što se svakako ne bi očekivalo iz njihove koncentracije kao i intenziteta Kulonove interakcije između njih.

Kada bi interakcija dva elektrona odgovarala *N* procesima u kojima je ukupni moment elektrona očuvan, elektron-elektron interakcija ne bi vodila električnoj otpornosti. Otpornost je povezana sa prisustvom *U* procesa u elektron-elektron interakciji, ali ti procesi nisu tako česti zbog strogih uslova koje nameće Paulijev princip isključenja i pokoravanje Fermi-Dirakovoj raspodeli.

Ako se uzme u obzir efekat ekraniranja dobija se da je frekvencija sudara za čisto izotropno elektro-elektron rasejanje proporcionalna drugom stepenu temperature:

$$\frac{1}{\tau_{e-e}} \sim T^2 \tag{2.163}$$

Kako se slaba elektron-elektron interakcija menja sa T^2 , može se očekivati da će ona postati dominantna samo ukoliko se radi o veoma niskim temperaturama gde elektron-fonon procesi veoma brzo isčezavaju i ukoliko je reč o veoma čistim metalima, tako da se doprinos nečistoća otpornosti može zanemariti.

3. Diferencijalno skenirajuća kalorimetrija

3.1. Termička analiza

Jedan od najlakših testova/eksperimenata koji se mogu realizovati u cilju ispitivanja uzoraka materijala jeste da se oni zagrevaju, odnosno da im se dovodi toplota. Pri tome se prate promene brojnih fizičkih parametara materijala. Informacije koje se na taj način mogu dobiti su od izuzetnog značaja, kako za procene mogućnosti najrazličitijih primena, tako i za razumevanje same prirode ispitivanih materijala.

U najjednostavnijem slučaju, zagrevanjem materijala, njegova temperatura raste bez odigravanja bilo kakvih fizičkih transformacija kao što su topljenje, kristalizacija, razmekšavanje, isparavanje ili hemijskih reakcija. Ponašanje većine materijala sa dovođenjem toplote je daleko kompleksnije i oni ispoljavaju različite promene u različitim temperaturnim intervalima. Zagrevanjem leda, njegova temperatura najpre raste (skoro linearno sa dovedenom količinom toplote), do temperature topljenja, kada nastaje fazna transformacija prelaska u vodu i temperatura transformacije ostaje konstantna dok god se fazni prelaz ne završi. Daljim dovođenjem toplote temperatura vode nastavlja da raste (aproksimativno linearno) sve do temperature isparavanja. Tada nastupa fazna transformacija tečnost-gas, odnosno nastaje vodena para i pri ovoj transformaciji temperatura ostaje konstantna iako se nastavlja sa dovođenjem toplote, a što je posledica utroška energije na samu transformaciju. Uobičajeno, zagrevanje je praćeno porastom dimenzija tela, tj. smanjenjem gustine. Međutim, u intervalu od 0 °C do 4 °C, baš kod vode dolazi do paralelnog odvijanja dva procesa: intenzivnog raskidanja prisutnih vodoničnih veza, što omogućava bolje, gušće pakovanje s jedne strane i uobičajenog povećanja dimenzija s druge strane. Makroskopski rezultat je da u navedenom intervalu gustina vode raste. Ovo je jednostavan primer, ali u mnogim materijalima promene sa zagrevanjem su toliko složene da i dalje predstavljaju fokus naučnih istraživanja. Na primer, kod amorfnih materijala, materijala sa neuređenom strukturom, odigravaju se veoma složeni procesi razmekšavanja i kristalizacije (formiranje kristalnih klica i njihov rast) čije prirode ni do danas nisu u potpunosti razjašnjene. Njihovim proučavanjem dobijaju se izuzetno važne informacije koje govore o samoj prirodi ovih materijala: načinu povezevanja konstitenata u strukturu materijala, jačini i karakteru prisutnih hemijskih veza itd.

Ispitivanja u ovom smislu uključuju i eksperimente hlađenja u kojima se toplota odvodi od uzorka materijala i ona se moraju izdvojiti budući da ponašanje materijala pri zagrevanju i hlađenju ne mora biti identično.

Proučavanje uticaja toplote na materijale ima veoma dugu istoriju. U najranijim fazama istorije proučavane su fazne transformacije povezane sa dovođenjem toplote, a vezano sa prvim ljudskim pokušajima proizvodnje grnčarije i vađenja metala (oko 8000 godina pre nove ere) i dobijanja stakla (oko 3000 godina pre nove ere). Šema osnovnih elemenata koja potiče od antičkih grčkih filozofa uključivala je vatru kao jedan od četiri osnovna elementa, pored tri faze: vazduh/gas, voda/tečnost i zemlja/čvrsta faza. U drevnoj Kini (oko 600 godina pne) smatralo se da postoji pet osnovnih elemenata univerzuma: zemlja, drvo, metal, voda i vatra. Ovakva shvatanja ukazuju na najranija razumevanja veze između onog što se danas smatra naukom o materijalima i termičke analize.

Dalji značajan razvoj nauke na polju toplote i njenog uticaja na materijale povezuje se sa radovima Farenhajta (Fahrenheit-1714., živin termometar i temperaturna skala), Celzijusa (Celsius-1742., temperaturna skala), Bleka (Black-1760., kalorimetar sa ledom), Vidžvuda (Wedgwood-1782.,

pirometar), Zebeka (Seebeck-1822., termoelektrični efekat) i mnogih drugih. Tek krajem 19. veka eksperimenti su se izvodili pod većom kontrolom i dobijani su značajni kvantitativni podaci. Naravno, napredak je bio povezan sa razvojem i drugih oblasti nauke i tehnike, pri čemu posebno treba istaći razvoj analitičkih vaga. 1887. godine, Le Šatelje (Le Chatelier) uvodi upotrebu krive brzine zagrevanja za identifikaciju glina, 1899. godine Roberts-Ostin (Roberts-Austen) razvija diferencijalno-terrmički metod, dok Taman (Tammann) 1903. godine prvi koristi termin termička analiza. Zatim je usledila pojava još nekoliko značajnih pronalazaka gde se mogu istaći: uvođenje termovaga i postavljanje širokih temelja savremene termogravimetrije od strane Honde (Honda) 1915. godine i razvoj diferencijalno skenirajuće kalorimetrije od strane Votsona (Watsona) i saradnika. Brz razvoj nauke uslovio je i osnivanje prvih organizacija iz ove oblasi (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC, 1919.) i International Confederation for Thermal Analysis (ICTA, 1968.) koja je preimenovana u International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC)), održavanje konferencija (Prva internacionalna konferencija termičke analize (Aberdee, 1965.) i pokretanje međunarodnih časopisa (Journal of Thermal Analysis (1969), Thermochimica Acta (1970), Journal of the Society of Thermal Analysis and Calorimetry (1975)).

3.1.1. Terminologija

Pre daljih razmatranja veoma je važno da se formalizuje značenje pojedinih termina, a pre svega toplote, unutrašnje energije i temperature.

Najpre treba razlikovati toplotu od unutrašnje energije.

Unutrašnja energija U je celokupna energija sistema povezana sa mikroskopskim komponentama (atomima i molekulima) gledano iz referentnog sistema u mirovanju, a vezano za centrar mase sistema. Unutrašnja energija uključuje kinetičku energiju slučajnog translatornog, rotacionog i vibracionog kretanja, potencijalnu energiju unutar molekula i između molekula, ali ne uključuje kinetičku energiju kretanja sistema u prostoru.

Toplota Q je energija koja prolazi kroz granice sistema usled temperaturne razlike između sistema i okoline. Toplota je toplotna energija u kretanju.

Prvi zakon termodinamike, koji predstavlja zakon održanja energije povezuje unutrašnju energiju i toplotu:

$$dU = dQ - dW \tag{3.1}$$

dW je rad koji može da vrši sistem ili se može vršiti nad sistemom. Unutrašnja energija sistema može se promeniti čak i kad nema transfera energije putem toplote. Energija se može predati ili oduzeti od sistema vršenjem rada.

Džulovi (Joule) eksperimenti slobodne ekspanzije idealnog gasa pokazali su da je unutrašnja energija takvog sistema funkcija samo temperature, što je za realne gasove samo aproksimativno tačno. S druge strane, kondenzovani sistemi su praktično nestišljivi, odnosno zavisnost zapremine od promene unutrašnje energije je zanemarljiva, pa se i kod njih unutrašnja energija može smatrati funkcijom samo temperature. U tom smislu se unutrašnja energija može smatrati termičkom energijom povezanom sa kretanjem konstituenata. Temperatura se uvodi kao jedinica koja ukazuje na termičku energiju sistema. Ona predstavlja veličinu koja određuje da li su dva objekta u termičkoj ravnoteži. *Dva objekta u termičkoj ravnoteži imaju iste temperature.* U tom smislu treba obratiti pažnju da iako je zgodno

napraviti vezu između unutrašnje energije i temperature, ta veza je ograničena budući da se mogu opaziti promene unutrašnje energije u odsustvu temperaturnih promena.

Na kraju treba navesti da postoji veza između protoka toplote i temperature i ona je data Furijeovim (Fourie) zakonom koji je već razmatran u prethodnim poglavljima (relacije (1.124)).

Da bi se obezbedila precizna komunikacija i razumevanje između naučnika koji rade na polju termičke analize ICTAC je definisala sam pojam termičke analize:

Termička analiza (TA) je proučavanje veza između karakteristika uzorka i njegove temperature pri kontrolisanom zagrevanju ili hlađenju uzorka.

Za svaku karakteristiku, odnosno fizičku veličinu koja se meri u funkciji temperature postoji i odgovarajuća eksperimentalna tehnika. Pregled nekih od ovi tehnika prikazan je u tabeli 3.1.

Fizička veličina	Naziv eksperimentalne tehnike	Uobičajene skraćenice eksperimentalne tehnike
Temperatura	termometrija	
Toplota	skenirajuća kalorimetrija	
Temperaturna razlika	diferencijalna termička analiza	DTA
Razlika u protoku toplote	diferencijalna skenirajuća kalorimetrija	DSC
Masa	termogravimetrija	TG
	diferencijalna termogravimetrija	DTG
Dimenzije i mehaničke osobine	dinamička mehanička analiza	DMA
	termo-mehanička analiza	ТМА
	termodilatometrija	TD
Električne osobine	dielektrična termička analiza	DEA
	termički stimulisana struja	TSC
Magnetne osobine	termomagnetometrija	ТМ
Protok gasa	analiza izdvojenog gasa	EGA
Pritisak	termomanometrija	
	termobarometrija	
Optičke osobine	termooptometrija	
Akustične osobine	termoluminescencija	TL
	termoakustometrija	
	termosonimetrija	TS
Struktura	termodifraktometrija	
	termospektrometrija	

Tabela 3.1. Pregledan prikaz najčešće korišćenih tehnika termičke analize

Primenjeni temperaturni programi mogu biti različiti, uzorak se može: zagrevati konstantnom brzinom zagrevanja ($\frac{dT}{dt} = \beta$), održavati izotermnim ($\beta = 0$), izlagati modulisanom temperaturnom

programu (sinusoidalne ili neke druge promene temperature superponirane na osnovnu brzinu zagrevanja), zagrevati prema specijalnom industrijskom ili nekom drugom procesu.

Kalorimetrija predstavlja merenje toplota koje se opažaju u toku procesa. Ova merenja se izvode pod specifičnim, kontrolisanim uslovima i obuhvatuju veoma veliki broj tehnika.

Fizičke promene koje se prate termičkom analizom dele se u dve osnovne grupe: **promene prvog reda** koje se karakterišu naglom promenom entalpije, entropije ili zapremine sistema praćene apsorpcijom ili oslobađanjem latentne toplote (topljenje, sublimacija, isparavanje, polimorfne transformacije) i **promene drugog reda** okarakterisane naglom promenom specifičnog toplotnog kapaciteta, c_p , izotermalne stišljivosti i koeficijenta termičkog širenja (staklo prelaz koji je povezan sa promenom molekularne pokretljivosti i relaksacionog vremena).

Kada je reč o hemijskim reakcijama, primenom metoda termičke analize moguće je odrediti temperature početka spontanog odigravanja reakcija, temperaturne intervale u kojima se one odvijaju, toplotu reakcija, stehiometriju određenih reakcija, stepen reagovanja, kao i kinetičke podatke.

U kvalitativnoj i kvantitativnoj analizi termičke metode se često kombinuju sa drugim fizičkohemijskim i hemijskim metodama (spektroskopske metode, rendgenostrukurna analiza,...). Metode termičke analize primenjuju se u mnogim oblastima nauke i industrije, a između ostalog su izuzetno važan izvor informacija unutar fizike materijala.

3.2. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija

Razvoj diferencijalno skenirajuće kalorimetrije započinje 1966. godine kada su Votson (Emmet S. Watson), Ridžefild (Ridgefield) i O' Nil (Michael J. O Neill) patentirali diferencijalni mikrokalorimetar. Smatra se da su termin diferencijalna skenirajuća kalorimetrija prvi put upotrebili Votson i koautori da bi opisali instrumentalnu tehniku razvijenu od strane Perkin-Elmer korporacije 1963. godine.

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija, između ostalog kao i diferencijalna termička analiza iz koje se razvila, predstavlja najčešće i najšire korišćenu tehniku termičke analize. Obe tehnike počivaju na jednostavnom konceptu: da bi se dobile informacije o promenama u uzorku (S) prilikom zagrevanja/hlađenja merenja se vrše paralelno u odnosu na neku inertnu, referentnu supstancu (R). Referentna supstanca je ona supstanca koja u temperaturnom intervalu od interesa ne podleže nikakvim transformacijama. I uzorak i referentna supstanca se izlažu identičnom temperaturnom programu i dokle god nema nikakvih promena u uzorku ne detektuje se nikakav signal. Kada u uzorku dođe do nekih termički indukovanih transformacija, javlja se apsorpcija (endotermni proces) ili emisija (egzotermni proces) određene količine toplote i uspostavlja se temperaturna razlika između S i R, a iz nje se vrši dalja karakterizacija procesa. Sam termin "diferencijalna" u nazivu tehnike odražava značajnu karakteristiku tehnike, a to je da se koriste dva identična merna senzora jedan sa strane uzorka, drugi sa strane referentnog materijala te je sigmal proporcionalan razlici. Za razliku od DTA metode, kod DSC metode temperaturni senzori su ugrađeni u samu mernu ćeliju uzorka, a njihova konstrukcija omogućava upotrebu male količine uzorka, svega oko 5 mg.

Praktična razlika između DTA i DSC je u prirodi izlaznog signala. U slučaju DTA izlazni signal je upravo temperaturna razlika između *S* i *R*:

$$\Delta T = T_S - T_R \tag{3.2}$$

Kod DSC tehnike izlazni signal je propreionalan razlici u toplotnoj snazi $\frac{d\Delta q}{dt}$ isporučenoj između



Slika 3.1. DSC snimak stakla sastava Sb₃₇S₄₈I₁₅ pri brzini zagrevanja od 30 K min⁻¹

S i R. Prema načinu kako se temperaturna razlika transformiše u razliku u toplotnim snagama, postoje različite konstrukcije DSC uređaja o čemu će nešto više reči biti kasnije.

Rezultat DSC eksperimenata se prikazuje kao kriva koja predstavlja instrumentalni signal u funkciji temperature (najčešće temperature uzorka, mada može biti i temperatura peći) ili vremena. Tipičan snimak nekog amorfnog materijala na nižim temperaturama prikazan je kao primer na slici 3.1. Na slici je instrumentalni signal razlika u toplotnoj snazi između *S* i *R*

obračunata po jedinici mase uzorka. Mogu se uočiti tri karakteristična procesa: razmekšavanje (1), kristalizacija određenih strukturnih jedinica (2) i topljenje iskristalisanih strukturnih jedinica (3). Sa jednog ovakvog snimka može se dobiti veliki broj značajnih termičkih parametara koji karakterišu ispitivani materijal, a naročito ukoliko se snimanja vrše sa različitim brzinama zagrevanja. Analiza dobijene krive vrši se uglavnom pomoću ugrađenih instrumentalnih programa.

Pri DSC merenjima, kao i u slučaju drugih tehnika potrebno je pre svega poznavati terminologiju vezanu za dobijene krive na snimku. Ovde je potrebno pre svega obratiti pažnju na sledeće pojmove:

Nulta linija je DSC kriva dobijena pri merenjima sa praznim uređajem ili sa praznim držačima (penovima) bez uzorka i referentnog materijala u njima. Ovakva merenja potrebno je izvesti jer će se izlazni signal pojaviti usled neizbežne asimetrije u samom uređaju između pozicije uzorka i pozicije reference, što je pri razmatranju konačnog snimka uzorka potrebno uzeti u obzir. Ova merenja ukazuju na kvalitet samog DSC instrumenta.

Bazna linija je deo DSC krive koja se dobija pri merenjima sa prisutnim uzorkom i referencom, ali u onom delu gde se u uzorku ne odvijaju nikakve transformacije (u oblasti stacionarnog stanja). Ovaj deo linije posledica je razlika toplotnih kapaciteta uzorka i reference superponiranih na nultu liniju.

Interpolisana bazna linija je linija koja se konstruiše u oblasti gde postoje transformacije u uzorku pri kojima se apsorbuje ili emituje određena količina toplote, a koja je povučena tako da spaja početak i kraj tog procesa na način na koji bi se ponašala kriva da u toj oblasti nema transformacije.

Pik je deo merene krive u oblasti temperatura/vremena gde dolazi do narušavanja stacionarnog stanje usled termički indukovanih procesa, ali onih procesa u kojima dolazi do apsorpcije ili emisije toplote, što ima dodatni uticaj na temperaturu uzorka. Ovaj deo krive je superponiran na baznu i nultu liniju u toj oblasti

Na slici 3.2. dat je grafičkih prikaz uvedenih pojmova. Uz to, na istoj slici prikazane su i neke karakteristične temperature:

inicijalna temperatura pika, T_i – je temperatura koja odgovara tački u kojoj merena kriva počinje da odstupa od bazne linije

ekstrapolisana onset temperatura pika, T_{onset} – temperatura koja odgovara tački preseka tangente povučene na merenu krivu u tački prevoja i bazne linije

temperatura maksimuma pika, T_p – temperatura koja se odnosi na vrh pika, koji predstavlja najveće rastojanje pika od ekstrapolirane bazne linije

Termičke i mehaničke osobine materijala

ekstrapolisana temperatura pika, T_{peak} – temperatura koja odgovara tački preseka tangenti povučenih na prevojne tačke krive sa jednii druge strane pika

ekstarpolisana endset temperatura pika, T_{endset} – temperatura koja odgovara tački preseka tangente povučene na krivu u prevojnoj tački nakon temperature pika i bazne linije

krajnja temperatura pika, T_f – predstavlja temperaturu pri kojoj se završava odstupanje merene krive od bazne linije

Danas postoji čitav niz različitih konstrukcija diferencijalno skenirajućih kalorimetara koji se prema principu rada mogu podeliti na dve osnovne grupe: DSC sa toplotnim fluksom i DSC sa kompenzacijom snage.



Slika 3.2. Karakteristične krive i temperature u DSC merenjima

3.2.1. DSC sa toplotnim fluksom

Ovaj tip kalorimetara je u praktičnoj upotrebi mnogo češći i on suštinski podseća na klasične DTA uređaje. Razlike u principu rada ovog tipa DSC uređaja u odnosu na DTA uređaje biće istaknute pri analitičkoj analizi njihovog rada. Razlika se, pored ranije navedene u pogledu rasporeda termoparova, ogleda u činjenici da se preciznom kalibracijom detektovana temperaturna razlika pretvara u informaciju

o toplotnom fluksu. U zavisnosti od konstrukcije u okviru ovog tipa DCS kalorimetara se može razlikovati više podtipova: sistem za merenje u obliku diska, sistem za merenje u obliku kupole i sistem za merenje u obliku cilindra (slika 3.3)

Svaki od ovih podtipova ima svoje mane i prednosti, a razlikuju se u količini materijala koji se može koristiti za merenja, načinu postavljanja detektora u smislu prostornog razmeštaja termoparova što značajno utiče na veličinu izlaznog signala, brzini odgovora sistema odnosno termičkoj inertnosti sistema, dužini termičkog puta i slično.



Slika 3.3 Različiti tipovi DSC uređaja: a) uređaj sa mernim sistemom u obliku diska, b) uređaj sa mernim sistemom u obliku kupole, c) uređaj sa mernim sistemom u obliku cilindra

Budući da je DSC uređaj sa mernim sistemom u obliku diska najčešća izvedba o njoj će biti nešto više reči.

Što se tiče DSC uređaja sa sistemom merenja u obliku kupole njegova osnovna karakteristika je da protok topote prolazi od dna peći kroz omotač dva cilindra sa tankim zidom koji služe kao nosač uzorka i referentnog materijala do vrha. Kao neke prednosti u odnosu na uobičajeni disk tip DSC-a mogu se izdvojiti: mala veličina i masa sistema, kratak put toplotnog toka, direktni kontakt uzorka i referentnog materijala sa peći. Ovaj tip konstrukcije omogućava upotrebu manjih peći sa kratkim vremenom odziva.

DSC uređaj sa sistemom merenja u obliku cilindra sadrži dve cilindrične šupljine u kojima se nalaze fiksirani cilindrični nosači uzorka i referentnog materijala, pri čemu sami kontejneri mogu biti direktno povezani sistemom termoparova. Kod ovog sistema na raspolaganju je mnogo veća korisna zapremina, ali ga zato karakteriše i velika termička inercija. Upotreba velikog broja termoparova dovodi do toga da su izlazni signali veliki sa relativno niskim šumom.

3.2.1.2. DSC sa sistemom za merenje u obliku diska

Kod ove konstrukcije glavni tok toplote iz peći do uzorka i referentnog materijala prolazi simetrično kroz disk dobre termičke provodnost koji je ujedno i nosač uzorka i reference. Temperaturni senzori (termoparovi) su integrisani u disk. Na slici 3.4. predstavljen je disk sa termoparovima FRS proizvođača Mettler Toledo. Pomenuti senzor sadrži 28 (Au-Au/Pd) termoparova povezanih serijski i sa strane uzorka i sa strane reference. Termoparovi se postavljaju tako da pokrivaju određenu površinu na koju se postavljaju posude u kojima se nalazi uzorak



Slika 3.4. Fotografija Mettler Toledo FRS 6+ DSC senzora i njegov shematski prikaz

(penovi). Čvrsta keramička prevlaka diska pruža visoku hemijsku stabilnost kao zaštitu za termoparove. Merenja se mogu realizovati u temperaturnom opsegu od -150 °C do 700 °C. Radi obezbeđivanja što bolje simetrije između položaja reference i uzorka, kao i identične pozicije samog uzorka pri ponavljanju merenja obično sam disk ima sitne otvore u koje naležu male iglice na dnu penova i one se vide na fotografiji senzora (slika 3.4.).

U idelanom slučaju pri zagrevanju peći uređaja toplota se kroz disk prenosi idealno simetrično do uzorka i reference. Razlika u temperaturama tada ne postoji. Ukoliko uzorak prolazi kroz neku transformaciju praćenu oslobađanjem ili apsorbovanjem toplote pojavljuje se temperaturna razlika koja je proporcionalna razlici količina toplote u jedinici vremena dovedenih do uzorka i reference:

$$q_{FS} - q_{FR} \sim -(T_S - T_r), \qquad \Delta T = (T_S - T_r)$$
(3.3)

Naravno, ni u odsustvu bilo kakve transformacije u uzorku signal nikad nije nula, odnosno uvek postoji izvesna temperaturna razlika, što zbog nesavršenosti aparature (asimetrije), što zbog razlika u toplotnim kapacitetima između uzorka i refrence, te je zbog toga neophodno snimiti nultu i baznu liniju i raditi korekcije u odnosu na njih.

Detektovana temperaturna razlika se programski unutar uređaja pretvara u vrednost brzine toplotnog toka q_m i one su povezane preko kalibracione kostante k:

 $q_m = -k\Delta T \tag{3.4}$

Ovo se postiže kalibracijom uređaja, za šta se najčešće koristi safir, kao material sa precizno određenim i kontrolisnim toplotnim kapacitetom.

S druge strane, potrebno je naći vezu između q_m i stvarne vrednosti za neku transformaciju, što se može uraditi na dva načina:

merenjem površine ispod pika transformcije (integracija) što odgovara ukupnoj količini toplote i njenim poređenjem sa poznatom (tabličnom) vrednošću za tu transformaciju:

$$Q_{tab} = K_Q \int (q_m - q_{bl}) dt \tag{3.5}$$

merenjem q_m za uzorak poznatog kapaciteta u odsustvu bilo kakve transformacije primenom konstantne brzine zagrevanja β . Tada je:

$$C_{tab}\beta = q_{tab} = K_q q_m \tag{3.6}$$

3.2.2. DSC sa kompenzacijom snage

Ovaj tip DSC uređaja predstavlja DSC uređaje u užem smislu reči. Njihov princip rada odgovara samoj ideji diferencijalno skenirajuće kalorimetrije. Toplota transformacije u uzorku koja se meri gotovo u potpunosti se nadoknađuje/kompenzuje, podešavanjem povećanja ili smanjenja oslobođene Džulove (Joule) toplote za zagrevanje peći. Šematski prikaz DSC uređaja sa kompenzacijom snage prikazan je na slici 3.5. Merni sistem sastoji se od dve identične mikro peći (u jednu se postavlja uzorak, a u drugu referenca) koje su međusobno odvojene tako što su ugrađene u termostatirano kućište.



Slika 3.5. Shematski prikaz DSC uređaja sa kompenzacijom snage

Prilikom zagrevanja kontrolnim delom uređaja ista toplotna snaga se preko grejača isporučuje obema mikro pećima, već u skladu sa postizanjem željene eksperimentalne brzine zagrevanja. U slučaju idealne termičke simetrije temperature obe mikro peći su jednake (ukoliko su i toplotni kapaciteti uzorka i reference identični). Međutim ukoliko se u uzorku na nekoj temperaturi odvijaju egzo- ili endotermne reakcije nastupa temperaturna asimetrija i pojavljuje se temperaturna razlika između dve mikropeći. Detektovana temperaturna razlika je direktno mereni signal i ona se drugim, kontrolnim delom uređaja, kompenzuje povećanjem (u slučaju endotermnih reakcija) ili smanjenjem (u slučaju egzotermnih reakcija) snage zagrevanja mikropeći sa uzorkom. Promena snage zagrevanja proporcionalna je detektovanoj temperaturnoj razlici. Dakle detektovana temperaturna razlika ΔT povezana je sa kompenzacionom snagom zagrevanja ΔP , a ova sa brzinom toplotnog toka q_m koja predstavlja izlazni signal iz uređaja:

$$\Delta P = -k_1 \Delta T$$

$$\Delta q_m = -k_2 \Delta T$$
(3.7)

3.2.3. Analitički opis principa rada DSC kalotimetara

Za analitički opis i razumevanje osnovnih principa rada DSC kalorimetara najbolje je krenuti od opšteg razmatranja, zatim dobijene rezultate primeniti na pojedine tipove uređaja. Zbog sličnog principa rada iz opštih razmatranja u ovom slučaju mogu se rezultati primeniti i na DTA analizu.

Pre analize neophodno je definisati veličine koje će biti korišćene u potonjem razmatranju:

 T_F temperatura peći (izvora toplote)

T_{sm} temperatura u tački gde se ona meri sa strane uzorka (temperatura nosača pena sa uzorkom)	T_{rm} temperatura u tački gde se ona meri sa strane reference (temperatura nosača pena sa referencom)
T_s temperatura samog uzorka	T_r temperatura reference
C_{sm} je toplotni kapacitet nosača pena sa uzorkom	C_{rm} je toplotni kapacitet nosača pena sa referencom
C_s je toplotni kapacitet uzorka (zajedno sa penom)	C_r je toplotni kapacitet reference (zajedno sa penom)
R_{sm} termička otpornost između peći i nosača uzorka	R_{rm} termička otpornost između peći i nosača reference
R_s termička otpornost između nosača i samog uzorka	R_r termička otpornost između nosača i reference
q_{sm} brzina toplotnog toka od peći ka uzorku	q_{rm} brzina toplotnog toka od peći ka referenci
q_s brzina toplotnog toka od nosača ka uzorku	q_r brzina toplotnog toka od nosača ka referenci

Šematski prikaz pojedinih tokova toplote i uvedenih veličina dat je na slici 3.6.



Slika 3.6. Shematski prikaz toplotnih tokova i odgovarajućih temperatura kod DSC-a sa sistemom za merenje u obliku diska

Ukoliko se primeni Furijeov zakon toplotnog provođenja (relacija (1.124)) na desnu i levu stranu DSC sistema dobija se:

$$\frac{q_{sm}}{S} = -\lambda \frac{(T_F - T_{sm})}{\Delta l}, \quad \frac{q_{rm}}{S} = -\lambda \frac{(T_F - T_{rm})}{\Delta l}$$
(3.8)

Zakon toplotnog provođenja (relacija (1.124)) može se napisati u obliku:

$$q = \lambda S \frac{\Delta T}{l} = \frac{\Delta T}{R}, \qquad T > 0$$
(3.9)

gde je $R = \frac{l}{\lambda S}$ koeficijent termičke otpornosti.

U idealnom sistemu može se smatrati da su pozicija uzorka i pozicija reference konstruisane identično, tako da je $C_{rm} = C_{sm}$, $R_{sm} = R_{rm} \equiv R$, $R_s = R_r \equiv R_1$. S druge strane R i R_1 nisu identični, kao ni C_s i C_r , i neka je u ovoj analizi $C_s > C_r$. Zbog jednostavnosti smatraće se da su C_s , C_r , R i R_1 u uskim temperaturnim intervalima konstantni, što svakako ne važi za čitav temperaturni interval merenja. Takođe, aproksimacija je i činjenica da nije uvedena još jedna termička otpornost koja bi karakterisala termički otpor između pena i samog uzorka, odnosno pena i reference.

Ukupni toplotni tok do uzorka dovodi do dva efekta, zagrevanje dela uređaja nosača pena sa uzorkom i zagrevanja samog uzorka u penu tako da važi:

$$q_{sm} = C_{sm} \frac{dT_{sm}}{dt} + C_s \frac{dT_s}{dt}$$
(3.10)

$$q_s = C_s \frac{dT_s}{dt} \tag{3.11}$$

$$\frac{1}{R}(T_F - T_{sm}) = C_{sm}\frac{dT_{sm}}{dt} + C_s\frac{dT_s}{dt}$$
(3.12)

$$\frac{1}{R_1}(T_{sm} - T_s) = C_s \frac{dT_s}{dt}$$
(3.13)

Po analogiji može se napisati sistem jednačina koji se odnosi na stranu reference:

$$q_{rm} = C_{rm} \frac{dT_{rm}}{dt} + C_r \frac{dT_r}{dt}$$
(3.14)

$$q_r = C_r \frac{dT_r}{dt} \tag{3.15}$$

$$\frac{1}{R}(T_F - T_{rm}) = C_{rm}\frac{dT_{rm}}{dt} + C_r\frac{dT_r}{dt}$$
(3.16)

91

$$\frac{1}{R_1}(T_{rm} - T_r) = C_r \frac{dT_r}{dt}$$
(3.17)

Ova dva sistema jednačina mogu se kombinovati na različite načine da bi se dobile specifične jednačine karakteristične za svaku tehniku. Ovakav pristup je dobar da se njime ukaže na specifičnosti pojedinih tehnika iako nijedan ne odgovara egzaktno ovako uprošćenom prikazu.

3.2.3.1. DTA

Kod metode diferencijalne termčke analize uzorak i referenca se zagrevaju pomoću jednog izvora. Termoparovi se nalaze u samom uzorku, odnosno referenci, a temperaturna razlika između termoparova se meri kao funkcija vremena/temperature. Smatrajući da je između materijala i termoparova idealan termički kontakt može se uzeti da je:

$$T_{sm} = T_s; \ T_{rm} = T_r; \ R_1 = 0$$
(3.18)

Oduzimanjem jednačine (3.12) od (3.16) dobija se:

$$\frac{1}{R}(T_r - T_s) = C_{sm}\frac{dT_{sm}}{dt} - C_{rm}\frac{dT_{rm}}{dt} + C_s\frac{dT_s}{dt} - C_r\frac{dT_r}{dt}$$
(3.19)

Prilikom merenja, kada se dostigne dinamička ravnoteža brzine promena svih temperatura su jednake i jednake su zadatoj brzini grejanja $\beta = \frac{dT}{dt}$. Smatrajući da je $C_{sm} = C_{rm}$ dolazi se do:

$$T_r - T_s = R\beta(C_s - C_r) \tag{3.20}$$

Razlika $T_r - T_s$ predstavlja mereni signal i direktno je proporcionalna razlici u toplotnim kapacitetima uzorka i reference.

Ova razmatranja odnose se na slučaj kada se u uzorku ne odigrava nikakva transformacija praćena emisijom ili apsorpcijom toplote.

3.2.3.2. DSC sa kompenzacijom snage

Kako je već rečeno, kod ovog tipa DSC uređaja uzorak i referentni materijal imaju zasebne grejače i termometre. Kontrolni deo uređaja prati ta dva termometra odnosno temperature T_{sm} i T_{rm} i varira snagu koju isporučuju individualni grejači u cilju da se ove dve temperature održe jednakim. Usled takve konstrukcije u aproksimaciji može se uzeti da je:

$$T_F = T_{sm} = T_{rm}; R = 0 (3.21)$$

Razlika u snagama dva grejača može se dobiti oduzimanjem jednačine (3.15) od (3.11):

$$q_s - q_r = C_s \frac{dT_s}{dt} - C_r \frac{dT_r}{dt}$$
(3.22)

Kada nema egzotermnih/endotermnih reakcija u uzorku brzine zagrevanja i uzorka i reference su jednake i jednake su primenjenoj eksperimentalnoj brzini zagrevanja tako da je izlazni signal dat jednačinom:

$$q_s - q_r = \beta(C_s - C_r) \tag{3.23}$$

Treba obratiti pažnju da u ovom slučaju izlani signal $q_s - q_r$ ne zavisi od bilo koje termičke otpornosti.

Za primenu diferencijalne skenirajuće kalorimetrije značajno je poznavanje razlike između merene i temperature uzorka izražene relacijom (3.13) napisane u obliku:

$$(T_{sm} - T_s) = R_1 C_s \frac{dT_s}{dt}$$
(3.24)



Slika 3.7. Shematski prikaz DSC snimka topljenja izrazito čiste kristalne supstance

U datoj relaciji C_s i $\frac{dT_s}{dt}$ se relativno lako mogu odrediti, dok se R_1 može odrediti iz analize pika topljenja neke veoma čiste kristalne supstance. Kada se toplotni tok predstavi u funkciji merene temperature T_{sm} tada važi sledeće: kod onset pika topljenja T_s postaje konstantna na temperaturi topljenja, dok toplotni kapacitet C_s postaje beskonačan budući da uzorak apsorbuje energiju za odvijanje transformacije bez promene temperature. Kako T_{sm} nastavlja da se menja, slika 3.7, uočava se razvoj uzorak-temperatura kašnjenje (sampletemperature lag).

Kod DSC sa kompenzacijom snage ordinata je proporcionalna toplotnom fluksu između T_{sm} i T_s , smislu može se piseti da je:

dok se na apscisi direkto meri $T_{sm} - T_s$. U tom smislu može se pisati da je:

$$\frac{dq_s}{d(T_{sm} - T_s)} = \frac{1}{R_1}$$
(3.25)

Budući da kod DSC uređaja ovog tipa kontrolni deo uspostavlja režim u kojem je brzina promene $\frac{dT_{sm}}{dt}$ skoro jednaka primenjenoj eksperimentalnoj brzini zagrevanja $\beta = \frac{dT}{dt}$ i tada je:

$$\frac{d(T_{sm} - T_s)}{dt} = \frac{dT_{sm}}{dt} \approx \frac{dT}{dt}$$
(3.26)

U slučaju da se signal meri u funkciji vremena, a ne temperature T_{sm} , važi:

$$\frac{dq_s}{dt} = \frac{1}{R_1} \frac{dT}{dt}$$
(3.27)

Usled izmeštanja termoparova javiće se razlika između merene temperature T_{sm} i stvarne temperature (tzv. uzorak-temperatura kašnjenje) koje se može izraziti iz jednačine (3.13).

3.2.3.3. DSC sa toplotnim fluksom

Kod ovog tipa DSC uređaja, kako je već rečeno, termoparovi se ne nalaze u samom uzorku, odnosno referenci već su integrisani u specijalno dizajniranim nosačima. Boersma je ukazao da ovo izmeštanje termoparova dovodi do značajnih poboljšanja merne tehnike. Termička otpornost koju je bilo teško odrediti u klasičnom pristupu ovde se može podeliti na dva zasebna doprinosa, pri čemu jedan zavisi od karakteristika uređaja, a drugi od osobina materijala.

U slučaju DSC uređaja sa toplotnim fluksom uzima se da je:

$$T_F \neq T_{sm} \neq T_s; \ R \neq R_1 \neq 0 \tag{3.28}$$

Kao i u slučaju DTA merenja oduzimanjem jednačine (3.16) od (3.12) dobija se:

$$\frac{1}{R}(T_{rm} - T_{sm}) = \beta(C_s - C_r)$$
(3.29)

Ovde treba naglasiti da R(T) zavisi samo od karakteristika uređaja (kod DTA zavisi i od osobina uzorka i reference), tako da je njegova vrednost unapred određena od strane proizvođača. Zato je gornja relacija napisana baš u tom obliku budući da je podešeno da izlazni signal $\frac{1}{R}(T_{rm} - T_{sm})$ ima jedinice snage. I u ovom slučaju uzorak-temperatura kašnjenje dato je relacijom (3.24).

Kod DSC sa toplotnim fluksom ordinata je proporcionalna ne q_s već q_{sm} , a takođe nema kompenzacije koja bi obezbeđivala $\frac{dT_{sm}}{dt} \approx \frac{dT}{dt}$. U ovom tipu DSC uređaja postoje različite izvedbe.



Slika 3.8 Grafički prikaz kalibracionih podešavanja merne ćelije DSC uređaja

U većini slučajeva temperatura koja se direktno meri je temperatura peći (pomoću Pt senzora). Vremensko kašnjenje između merene temperature (u ovom slučaju T_F) i referentne temperature javlja se kao posledica toplotnog kapaciteta i termičke otpornosti nosača sa DSC senzorom i penova. Ono je karakteristični parametar merne ćelije i zavisi od njenog dizajna i za svaku ćeliju se određuje iz

kalibracionih eksperimenata. Temperatura uzorka T_s se programski preračunava i bez obzira što je reč o malim količinama uzorka njihov toplotni kapacitet se ne može zanemariti i temperatura uzorka malo kasni za referentnom temperaturom. Referentna temperatura se definiše kao temperatura na poziciji uzorka sa praznom referentnom posudom (penom). Da bi se obezbedilo da referentna temperatura T_{ref} bude jednaka temperaturi koja je zadata temperaturnim programom T_{prog} , temperatura peći T_F mora unapred odgovarati referentnoj temperaturi u toku hlađenja ili grejanja. Podešavanja koja je potrebno uraditi na modulu treba da obezbede slaganje između T_{prog} , T_{ref} i T_s (slika 3.8).

Relacija koja povezuje razliku temperatura T_{ref} i T_F s jedne strane i vremensko kašnjenje τ_{lag} je:

$$\Delta T_{lag} = T_{ref} - T_F = \beta \tau_{lag} \tag{3.30}$$

pri čemu je β brzina zagrevanja u K min⁻¹.

Da bi se uradila podešavanja merne ćelije potrebno je izvesti seriju merenja temperature topljenja



Slika 3.9 Onset temperature topljenja kao funkcija brzine zagrevanja

neke izuzetno čiste supstance (za kalibracione postupke za temperature kod DSC uređaja najčešće se koriste indijum i cink). Onset temperatura topljenja je karakteristika materijala i ne sme da zavisi od primenjene brzine zgrevanja. Ukoliko parametri ćelije nisu dobro podešeni dobija se linearna zavisnost čiji koeficijent pravca prema relaciji (3.30) predstavlja τ_{lag} . Dobra podešavanja τ_{lag} dovođe do nezavisnosti onset temperature od brzine zagrevanja (slika 3.9). Budući da τ_{lag} zavisi od temperature gasa u čijoj se atmosferi

vrše merenja i korišćenih penova, potrebno je uraditi i korekcije ovog parametra koristeći materijale sa različitim temperaturama topljenja, kao i za svaki gas i tip pena posebno.

Temperatura uzorka T_s se programski određuje korišćenjem podataka iz merenja toplotnog toka, tako što se preračunava temperaturna razlika između T_s i T_{ref} na osnovu signala DSC senzora ΔT :

$$T_s = T_F + \Delta T(T) - \beta \tau_{lag}(T)$$
(3.31)

3.2.3.4. Analiza procesa u kojima se emituje/apsorbuje toplota

Drugi važan korak u analitičkoj analizi odnosi se na procese u kojima se temperaturna razlika između uzorka i referentnog materijala ($\Delta T = T_s - T_r$) menja u toku vremena (slika 3.10). To se dešava kada se u uzorku odvija proces u kome se apsorbuje ili emituje toplota, pri čemu toplotna promena u jedinici vremena varira sa temperaturom. Ovo može biti posledica neke reakcije u uzorku ili pak procesa transformacije kao što su kristalizacija, topljenje ili neki drugi. Za jasnije razumevanje korisno je zadržati se na sledećim aproksimacijama: samo se temperaturna otpornost između peći i uzorka uzima u obzir bez interakcije između uzorka i reference, samo se kapaciteti uzorka i reference uračunavaju, temperatura uzorka i temperatura merenja se smatraju jednakim i nema razmene toplote sa okolinom. Ukoliko se primeni Furijeov zakon toplotnog provođenja (relacija 3.9.) na desnu i levu stranu DSC sistema pod ovakvim aprokimacijama dobija se: Termičke i mehaničke osobine materijala

$$\frac{q_{sm}}{S} = -\lambda \frac{(T_F - T_s)}{l}, \quad \frac{q_{rm}}{S} = -\lambda \frac{(T_F - T_r)}{l}$$
(3.32)

Ako se sa $q_r(t)$ označi vremenski zavisan toplotni tok proizveden unutar uzorka usled reakcije ili transformacije, tada za uzorak toplotnog kapaciteta C_s važi veza između brzine promene temperature i količina toplote u jedinici vremena koja stiže do uzorka i dodatne količine toplote u jedinici vremena koja se u njemu apsorbuje/emituje usled nekog procesa:

$$C_s \frac{dT_s}{dt} = q_{sm} - q_r(t) \tag{3.33}$$

 $q_r(t)$ je pozitivno za endotermne i negativno za egzotermne procese. U referentnom materijalu se u posmatranom temperaturnom intervalu od interesa ništa ne dešava stoga je:

$$C_r \frac{dT_r}{dt} = q_{rm} \tag{3.34}$$

Ukoliko važi da je $q_{sm} = \frac{(T_F - T_S)}{R_{su}}$ i $q_{rm} = \frac{(T_F - T_r)}{R_{ru}}$, i u slučaju termičke simetrije, ako se sa R_{su} označi ukupna termička otpornost između peći i uzorka, a sa R_{ru} ukupna termička otpornost između peći i reference ($R_{su} = R_{ru} = R_u$) tada se iz jednačina (3.33) i (3.34) dobija:

$$q_r = -\frac{\Delta T}{R} - (C_s - C_r)\frac{dT_R}{dt} - C_s\frac{d\Delta T}{dt}$$
(3.35)

Analogija sa strujnim kolom, koja pokazuje da se ovo može posmatrati kao punjenje i pražnjenje kondenzatora kapaciteta C, omogućava uvođenje vremenske konstante $\tau = C_s R$. Sada se jednačina može napisati u obliku:

$$q_r(t) = \frac{\Delta T}{R} - (C_s - C_r)\beta - \frac{\tau}{R}\frac{d\Delta T}{dt}$$
(3.36)

Ukupna toplota u toku procesa dobija se integraljenjem $q_r(t)$ u intervalu vremena unutar kojeg se proces odvija: od početnog (t_1) do krajnjeg trenutka (t_2) :

$$Q_r = \int_{t_1}^{t_2} q_r(t) dt = -\frac{1}{R} \left[\int_{t_1}^{t_2} \Delta T(t) dt - \int_{t_1}^{t_2} -R\Delta C\beta dt \right] - \int_{t_1}^{t_2} \frac{\tau}{R} \frac{d\Delta T}{dt} dt$$
(3.37)

Temperaturna razlika $\Delta T(t)$ je direktno mereni signal. Prvi integral predstavlja ukupnu toplotu unutar vremenskog intervala odvijanja procesa, dok drugi integral odgovara doprinosu toplote usled asimetrije sistema ukuljučujući i razlike u toplotnim kapacitetima uzorka i reference. To je površina ispod bazne linije (u okviru koje je sadržana i nulta linija) na DSC snimku. Kada se razlika između toplotnih kapaciteta uzorka i reference ne menja u toku merenja i ukoliko je brzina zagrevanja konstantna, kao i veličina R, tada je bazna linija paralelna apscisi. Uglasta zagrada odgovara površini pika između merene krive i bazne linije. Treći član u gornjem integral uzima u obzir i termičku inerciju sistema i opisuje kašnjenje između $\Delta T(t)$ i q_r , odnosno Q_r . On određuje nagib pika na grafiku. Naime, kada se ΔT meri u nekom konkretnom momentu mora se uzeti u obzir i treći član. Ukoliko je bazna linija paralelna sa apscisom pre i nakon odvijanja procesa u uzorku treći član je u tim oblastima jednak nuli i tada on nestaje integracijom po čitavom piku. Ukoliko to nije slučaj ili ukoliko se radi parcijalna integracija ovaj član se mora uzeti u obzir. Parcijalna integracija je inače veoma značajna u analizi kinetičkih parametara brojnih fizičkih procesa koji se odigravaju u uzorku. Parcijalnom integracijom može se odrediti koji deo procesa se odigrao u svakom konkretnom trenutku vremena $t_1 < t < t_2$.



Slika 3.10. Shematski prikaz DSC krive sa odgovarajućim toplotama emitovanim/apsorbovanim u toku čitavog procesa (a) ili dela procesa – parcijalna integracija (b)

Ova razmatranja daju uvid u način detektovanja signala pri DSC merenjima i u njegovu analizu. Što se više smanjuje broj aproksimacija sa kojima se radi, naravno i analiza postaje komplikovanija. Sledeći korak koji treba uzeti u obzir je činjenica da se kod DSC merenja termoparovi ne nalaze u uzorku i referenci već se oni nalaze u samom nosaču senzora. Dakle između uzorka i reference s jedne strane i termoparova postoji određena putna razlika (dno penova i određena debljina nosača), a samim tim i termička otpornost što bi trebalo uzeti u obzir pri daljem računu. Ovaj uticaj je analiziran ranije kada je bilo reči o oblastima merenja u kojima ne dolazi do odvijanja nekih egzotermnih/endotermnih procesa u uzorku.

3.2.4. Primena DSC metode

Diferencijalno skenirajući kalorimetri predstavljaju uređaje koji su sastavni delovi gotovo svake hemijske laboratorije i laboratorije za ispitivanje materijala. Ova metoda postala je univerzalni standardni alat za karakterizaciju termodinamičkih kinetičkih osobina materijala i faznih transformacija. S obzirom na veoma široku primenu ovde će biti izdvojene samo neke od njih. Najpre će biti opisano merenje toplotnog kapaciteta. Nakon toga biće prikazana primena DSC metode na opisivanje termički stimulisanih procesa kod stakala: staklo prelaz (razmekšavanje) i kristalizacija.

3.2.4.1. Merenje specifičnog toplotnog kapaciteta

Merenje toplotnog kapaciteta materijala moguće je relativno lako izvesti primenom DSC metode.

U cilju dobijanja dobrih eksperimentalnih vrednosti treba obratiti pažnju na eksperimentalne postavke. Najpre potrebno je da su DSC ćelija i DSC senzor čisti. Pre samih merenja uobičajeno je zagrevanje ćelije do viših temperatura (oko 600 °C) i održavanje na maksimalnoj temperaturi nekoliko minuta kako bi se uklonile isparljive nečistoće. Takođe potrebno je oduvati sa senzora eventualno prisutni pepeo i prašinu. Merenja pokazuju da se bolji rezultati postižu sa penovima manje zapremine iako je i količina materijala koja se tada koristi manja. Penovi moraju biti dobro pozicionirani na odgovarajućim pozicijama na DSC senzoru. Merenja se izvode na vazduhu ili u atmosferi azota sa protokom od 50 ml min⁻¹. Uzorci treba da imaju dobar termički kontakt sa dnom pena. Najbolji rezultati, naravno, dobijaju se za tečnosti i uzorke u formi ravnih diskova. Dobri rezultati se dobijaju i za praškaste uzorke srednje veličine čestica. Manje dimenzije čestica praha mogu između sebe sadržati veću količinu vazduha što umanjuje pouzdanost merenja. Na tačnost rezultata utiče i termička provodljivost materijala. Masa uzorka se bira tako da signal bude minimalno 5 mW (maksimalno oko 10 mW). S druge strane, veća masa uzorka uslovljava veće temperaturno kašnjenje, a samim tim povećava mernu nesigrnost. U tom smislu i merenje mase igra značajnu ulogu i za to treba koristiti mikrovage. Uobičajena brzina zagrevanja je 10 K min⁻¹. Za precizna merenja neophodno je snimiti nulte linije i sve krive moraju biti korigovane u odnosu na njih.

Toplotni kapacitet može se odrediti *direktno* deljenjem toplotnog toka sa masom uzorka i brzinom zagrevanja.

$$C_p = \frac{q_{cor}}{m\beta} \tag{3.37}$$

Gde je q_{cor} korigovan toplotni tok dobijen iz merenog toplotnog toka oduzimanjem nulte linije, m je masa uzorka, a β je brzina zagrevanja. Ovaj način određivanja toplotnog kapaciteta prikazan je na slici 3.11.



Slika 3.11 DSC određivanje toplotnog kapaciteta direktnom metodom

Ipak, uobičajeno je merenje toplotnog kapaciteta primenom tzv. metode safira. DSC signal uzorka se poredi sa DSC signalom kalibracionog uzorka poznatog toplotnog kapaciteta – safira. Safir ima stabilan toplotni kapacitet koji je precizno određen. Pri tome obe krive su korigovane nultom linijom. U postupku određivanja toplotnog kapaciteta se izvode tri merenja: merenje sa praznim penom (blank kriva), merenje sa uzorkom safira pripremljenim u obliku diska i merenje samog uzorka. Temperaturni program sastoje se od tri segmenta: izotermnog segmenta (održavanje nekoliko minuta na početnoj temperaturi kako bi se dostiglo stanje dinamičke ravnoteže, zagrevanja konstantnom brzinom i još jednog izotermskog segmenta (održavanja uzorka na krajnjoj temperaturi isti vremenski interval kao i na početku merenja).

Toplotni kapacitet određuje se na osnovu formule:

$$C_p = \frac{qm_{saf}}{mq_{saf}} C_{p,saf} \tag{3.38}$$

gde je C_p toplotni kapacitet uzorka pri konstantnom pritisku, $C_{p,saf}$ toplotni kapacitet safira, q toplotni tok pri DSC merenju uzorka, q_{saf} toplotni tok pri DSC merenju safira, a m i m_{saf} su mase uzorka i safira, respektivno. Princip metode safira prikazan je na slici 3.12.



Slika 3.12 DSC određivanje toplotnog kapaciteta metodom safira

3.2.4.2. Proces staklo prelaza

Stakla čine materijale široko prisutne u svakodnevnom životu. Iako se čini da bi trebalo lako odgovoriti na pitanje šta je staklo, potpun odgovor na ovo pitanje predstavlja jednu od najdužih misterija u istoriji nauke, na koju ni savremena nauka nema sve odgovore. Amorfni materijali (u čvrstom stanju nazivaju se stakla) predstavljaju široku klasu materijala, koju karakterišu dva osnovna svojstva. Prvo je da ih mikroskopski karakteriše *kratkodometno uređenje strukture*, odnosno odsustvo trodimenzionalne
periodičnosti i veliki broj nezasićenih hemijskih veza. Osnovne jedinice karakteristične za čvrsto stanje, elementarne ćelije, kod amorfnog stanja su dezorijentisane, međusobno haotično raspoređene, dok dužine veza i uglovi između njih, iako bliski vrednostima odgovarajućih kristala, odstupaju od konstantnih vrednosti. Zbog tog odstupanja u uređenju dugog dometa dolazi do značajnih poremećaja koji se ne mogu aproksimirati, te se može govoriti samo o uređenosti u prvoj koordinacionoj sferi. Druga važna odlika svih stakala je pojava vremenski zavisnog ponašanja poznatog kao *staklo-prelaz*. Dakle, *stakla su amorfni materijali koji ispoljavaju karakteristično ponašanje poznato kao staklo-prelaz (glass transition, eng.), odnosno razmekšavanje, a koje se ogleda u manjim ili većim promenama izvoda termodinamičkih veličina sa porastom temperature.* Jedna od osnovnih karakteristika amorfnih tela je da pri zagrevanju postepeno prolaze od čvrstog, preko viskozno-plastičnog u kapljično-tečno stanje. Ovaj fazni prelaz naziva se staklo-prelaz i predstavlja veoma bitan fenomen koji određuje mogućnost primene mnogih materijala na različitim temperaturama i pri različitim temperaturnim programima.

Proces staklo prelaza se uglavnom opisuje pomoću dijagrama zavisnosti entalpije ili zapremine od temperature (slika 3.13). Da bi se očuvalo neuređeno stanje konstituenata pri prelazu iz rastopa u čvrsto stanje potrebno je obezbediti značajnu brzinu hlađenja. U principu svaki materijal se može dobiti u amorfnom stanju ukoliko se obezbedi dovoljna brzina hlađenja. Ukoliko se tečnost hladi suviše brzo, kristalizacija može biti izbegnuta, jer tada nema dovoljno vremena za molekularna pregrupisavanja i dobija se staklo, zaleđeno tečno stanje. Prilikom sporijeg hlađenja molekuli imaju više vremena na raspolaganju za pregrupisavanja, stanje je bliže kristalnom, a linija ravnoteže koja odgovara tečnosti se kasnije napušta, na nižim temperaturama. Kao posledica ovoga brzina hlađenja utiče na temperaturu staklo-prelaza. Temperaturna oblast između ravnotežne tečnosti i zamrznutog čvrstog stanja definiše se kao oblast staklo-prelaza.

Temperatura staklo-prelaza, strogo gledano se definiše za proces hlađenja. Prilikom zagrevanja promene ne prate isti put kao i kod hlađenja (slike 3.13 i 3.14).



Slika 3.13. Staklo-prelaz pri različitim brzinama hlađenja i zagrevanja

Prilikom snimanja DSC krivih stakala u oblasti staklo-prelaza uobičajena je pojava pika pregrevanja. Slika 3.14. pokazuje razlike između krivih grejanja i hlađenja na dijagramu zavisnosti entalpije od vremena. Kriva (1) je kriva hlađenja. Nikakvi efekti pregrevanja, odnosno entalpijski relaksacioni pikovi se ne opažaju. Temperatura razmekšavanja T_{g1} je tačka preseka ekstrapoliranih krivih tečnosti i stakla. Kriva (2) je odgovarajuća kriva zagrevanja kada su brzine zagrevanja i hlađenja iste. Na

ovoj krivoj se može primetiti samo relativno mali efekat pregrejavanja. Naime, povećana brzina zagrevanja dovešće do toga da brzina uspostavljanja ravnotežnog stanja bude manja od brzine zagrevanja. Entalpija počinje da odstupa od ravnotežnih vrednosti i nižim vrednostima entalpije odgovaraće više temperature, te se pojavljuju efekti pregrevanja, odnosno entalpijski relaksacioni pikovi. Temperatura razmekšavanja je T_{g1} . Kriva (3) se razlikuje od krive (2) samo po većoj brzini zagrevanja. To dovodi do većeg efekta pregrejavanja, ali temperatura razmekšavanja ostaje ista. Ako je brzina grejanja niža od brzine hlađenja, temperatura razmekšavanja se ne menja samo efekat pregrevanja postaje manji. Kriva (4) predstavlja merenja entalpije uzorka koji je zagrevan istom brzinom kao i u slučaju krive (2), ali koji je zadržan neko vreme na temperaturi T_a ispod temperature razmekšavanja. Dva efekta se mogu uočiti: temperatura razmekšavanja je niža T_{g2} i pik pregrevanja je veći za iznos jednak vrednosti entalpije relaksacije.



Slika 3.14. Teorijska kriva entalpije pri razmekšavanju stakla koja ilustruje razlike između krivih zagrevanja i hlađenja

stabilnosti i neosetljivosti u odnosu na spoljašnje uticaje. No, ovaj problem pruža amorfnim materijalima i niz prednosti u perspektivama njihove primene.

Pri hlađenju, uzorka koji karakteristično formira staklo, relaksaciono vreme au raste sa opadanjem temperature. To znači da kooperativno pregrupisavanje postaje sporije. Kao što se može videti na slici 3.15. jedan kontinuiran proces hlađenja podeljen je na seriju koraka. malih Na višim temperaturama relaksaciono vreme $\tau(T)$ je toliko kratko da se uzorak može u potpunosti relaksirati u

Uspostavljanje delimično barem neuređenog rasporeda konstituenata u nekom kondenzovanom stanju, dovodi do sistema koji neće biti u minimumu energije. On će tako biti u svojevrsnom metastabilnom stanju, sa, po pravilu, izraženom tendencijom ka spontanom preuređenju u dužem vremenskom periodu i sa teško ostvarljivom punom reproducibilnošću svih relevantnih parametara. Zamrznuto stanje koje karakteriše strukturu amorfnih materijala i koje bi bilo ravnotežno za neku višu temperaturu (u blizini temperature ostakljavanja) uslovljava da ovi materijali, na sobnoj temperaturi budu u neravnotežnom stanju, te se nikad ne nalaze u minimumu potencijalne energije. Iz tog razloga su amorfni materijali podložni naknadnim prostorno-strukturnim promenama koje vode daljoj stabilizaciji materijala, mada većina ovih materijala ispoljava visok stepen vremenske



Slika 3.15 Promena relaksacionog vremena sa opadanjem temperature

ravnotežno stanje u toku tog koraka. Tada je uzorak u ravnotežnom stanju (tečnost). Sa sniženjem temperature, relaksaciono vreme postaje znatno veće. Molekularna prestruktuiranja su i dalje dovoljno brza da uzorak dostiže ravnotežno stanje u toku koraka. Pri dovoljno niskim temperaturama, kooperativna prestruktuiranja su toliko spora da nema dovoljno vremena za uzorak da se relaksira u ravnotežno stanje. Molekularna prestruktuiranja se zamrzavaju. Toplotni kapacitet se na taj način smanjuje za iznos koji odgovara tim prestruktuiranjima (c_p korak). Samo kretanja specifična za čvrsto stanje preostaju. Sa ove tačke gledišta stakla se ponašaju kao čvrsti materijali, dok njihova struktura odgovara tečnosti – zamrznito tečno stanje.

Temperatura staklo-prelaza, ili temperatura razmekšavanja T_g (glass transition temperature, eng.) je osnovni parametar faznog prelaza ostakljavanja rastopa, odnosno omekšavanja stakla. Ona predstavlja temperaturu iznad koje amorfna matrica može ispoljiti različite strukturne konfiguracije, a ispod koje je strukturna matrica zamrznuta i ne može lako doći do promene u drugu strukturu. Vrednost temperature staklo-prelaza T_g nije samo svojstvo materijala, već zavisi od mnogih parametara. Izbor eksperimentalne metode utiče na izmerenu vrednost tako da kalorimetrijska, mehanička ili električna i dielektrična merenja na istim uzorcima daju različite rezultate. Brzina grejanja stakla u eksperimentima, brzina hlađenja rastopa, fizičko starenje materijala praćeno opadanjem entalpijskog sadržaja takođe utiče na T_e. Kako je rečeno vrednost temperature razmekšavanja zavisi i od metode koja se koristi za njeno određivanje. U tom smislu definišu se i različite temperature razmekšavanja. Kalorimetrijska temperatura razmekšavanja okarakterisana je promenama toplotnog kapaciteta koje se opažaju prilikom postizanja ravnotežnog stanja zagrevanjem staklastog stanja. S druge strane, sve dinamičke promene koje određuju strukturu rezultujućeg stakla opažaju se u oblasti pothlađenja u blizini T_g . Zbog toga, istraživanje viskoznosti, odnosno relaksacionih vremena u oblasti pothlađenja, značajno doprinosi razumevanju staklo-prelaza. Ejndžel (Angell) je dao novu definiciju temperature staklo prelaza kao temperature na kojoj je relaksaciono vreme $\tau = 100$ s, odnosno viskoznost $\eta = 10^{12}$ Pa s.

Nakon ovog kratkog uvoda koji ukazuje na složenost efekta steklo prelaza, jasno je da je razvijen i različit broj tehnika za njegovu karakterizaciju i objašnjenje, već u skladu s time kroz prizmu koje transformacije se on želi opisati. Daleko najkorišćenija i najefikasnija je tehnika diferencijalno skenirajuće kalorimetrije, koja je ujedno najosetljivija na energetske fluktuacije u toku staklo prelaza i relaksacije. Primenom ove tehnike određuje se kalorimetrijska temperatura razmekšavanja i jedan od osnovnih izazova razjašnjavanju njenog porekla je merenje strukturne evolucije u toku same transformacije i relaksacionih procesa. U tom smislu, postignuti su važni pomaci u razumevanju kalorimetrijske temperature razmekšavanja.

Na slici 3.16 je dat primer DSC krive u oblasti razmekšavanja.

Budući da se razmekšavanje odnosi na čitavu oblast na DSC snimku za temperaturu razmekšavanja najčešće se uzimaju vrednosti temperature koje odgovaraju sledećim tačkama:

1. **Onset tačka** se definiše kao tačka preseka bazne linije pre razmekšavanja i tangete povučene na merenu krivu u tački prevoja.

2. *Bisektor tačka* koja se definiše kao tačka preseka merene krive i simetrale ugla između bazne linije pre i posle razmekšavanja (na slici 3.16. označeno sa STAR)

3. Tačka prevoja

4. *Ričardsonova (Richardson) tačka* koja se definiše kao tačka koja odgovara preseku merne krive i normale postavljene tako da važi jednakost površina A + C = B (slika 3.17.)

5. Tačka u kojoj DSC kriva deli promenu Δc_p na dve jednake polovine.

6. *Endpoint tačka* se definiše kao tačka preseka bazne linije nakon procesa razmekšavanja i tangente povučene na merenu krivu u tački prevoja.

7. *Endset tačka* se definiše kao tačka preseka bazne linije nakon procesa razmekšavanja i tangente povučene na merenu krivu nakon prolaska pika pregrevanja u procesu razmekšavanja

Ovi različiti pristupi pri determinaciji temperature razmekšavanja prikazani su na slici 3.16.

Oznake prikazane na slici (DIN, ASTM, STAR) odgovaraju različitim standardima koji se primenjuju u definisanju temperature razmekšavanja.





Slika 3.17. Šematski prikaz određivanja Richardsonove tačke

Slika 3.16. Šema različitih pristupa pri određivanju temperature razmekšavanja

Prilikom snimanja DSC krive nekog stakla najpre se uzorak zagreje iznad temperature razmekšavanja, zatim se hladi istom brzinom hlađenja koliko je iznosila i brzina prilikom zagrevanja, a zatim se ponovo zagreva u cilju određivanja T_g i drugih fizičkih parametara. Cilj ovog postupka je brisanje prethodne istorije stakla i smanjenje naprezanja prisutnih u uzorku kao posledica kaljenja prilikom sinteze.

U temperaturnom intervalu ostakljavanja, toplotni kapacitet trpi skokovitu promenu. Prilikom "zamrzavanja" kooperativnih prestruktuiranja dolazi do smanjenja toplotnog kapaciteta, smanjuju se stepeni slobode.

Toplotni kapacitet (c_p) može se predstaviti u vidu sume dva člana. Prvi predstavlja doprinos od staklastog stanja i u vezi je sa fononskim spektrom elastičnih čvrstih tela (c_{pg}) , a drugi član je doprinos formiranja vakancija, odnosno mikropraznina prilikom omekšavanja (Δc_p) :

$$c_p = c_{pg} + \Delta c_p \tag{3.39}$$

Veličina Δc_p karakteriše termodinamički aspekt klasifikacije rastopa koji ostakljavaju na "jake" i "slabe", odnosno "lomljive". Termodinamički jake rastope karakteriše mala promena specifične toplote u okolini temperature T_g , tj. za vreme prelaza rastop \leftrightarrow staklo (male vrednosti $\Delta c_p < 0.3 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Za razliku od njih, termodinamički slabi rastopi koji formiraju stakla pokazuju velike promene $\Delta c_p \ge 0.3 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ i oni

su daleko od njihove termodinamičke ravnoteže. Ovako velike vrednosti se objašnjavaju pojavom dopunskih translatornih i/ili rotacionih modova prilikom prekida hemijskih veza strukturne mreže. Zato se struktura slabih, lomljivih stakala brzo razara sa povišenjem temperature blizu ili iznad T_g . Može se reći da termini "jaki" i "slabi" ("lomljivi") opisuju stabilnost srednjedometnog uređenja u rastopu sa porastom temperature.

Promena specifičnog toplotnog kapaciteta (Δc_p) nakon procesa razmekšavanja se može odrediti sa DSC snimka, preko relacije:

$$\Delta c_p = \frac{\Delta q}{\beta m_u} \tag{3.40}$$

gde je Δq promena toplotnog fluksa pre i nakon procesa razmekšavanja. Slično kao i kod definisanja same temperature razmekšavanja, i ovde se vrednost za Δq može određivati u različitim tačkama samog procesa, te se dobijaju i različite vrednosti za Δc_p (slika 3.18.).



Sika 3.18. Različiti kriterijumi za određivanje promene specifičnog toplotnog kapaciteta pri razmekšavanju, zavisno od izabranog standarda (DIN, Rich., ASTM, STAR)

Pažljiva analiza promene viskoznosti prilikom staklo-prelaza u funkciji inverzne temperature dovela je do uvođenja *koncepta krhkosti*. Krhkost predstavlja meru otpora molekularne građe na termički indukovane lomove. Ejndžel je podelio tečnosti na čvrste, kojima odgovara Arenijusova (Arrhenius) zavisnost viskoznosti od temperature i **krhke**, kojima odgovara ne-Arenijusova zavisnost. Ejndželova klasifikacija tečnosti bazirana je na stepenu odstupanja zavisnosti log $\eta = f(T_g/T)$ od linearnosti (slika 3.19). Termini čvrsta i krhka nemaju nikakve veze sa mehaničkom čvrstinom. U slučaju krhkih stakala javlja se velika zakrivljenost posmatrane zavisnosti neposredno iznad staklo-prelaza, u veoma uskom temperaturnom intervalu, što ukazuje da viskoznost brzo opada kao i da se struktura stakla naglo kvari. Ova stakla ispoljavaju velike promene u toplotnom kapacitetu na temperaturi staklo-prelaza. Zbog toga kod ovih tečnosti se mogu očekivati velike konfiguracione promene tik iznad T_g . Indeks krhkosti opisuje brzinu promene viskoznosti tečnosti koje formiraju stakla sa temperturom



Slika 3.19 Arenijusov grafik viskoznosti u funkciji temperature računate u odnosu na T_g

na $T_{g.}$ U ovakvom prilazu temperatura razmekšavanja se definiše kao temperatura na kojoj viskoznost iznosi 10^{12} Pa s. Indeks krhkosti definiše nagib zavisnosti $log_{10}\eta$ u funkciji $\frac{T_g}{T}$ na temperaturi T_g :

$$m \equiv \frac{\partial \log_{10} \eta}{\partial \left(\frac{T_g}{T}\right)} \bigg|_{T=T_g}$$
(3.41)

Parametar krhkosti m je koristan poređenje parametar za ponašanja viskoznosti svih tečnosti koje obrazuju stakla. Ovaj parametar može se direktno odrediti merenjem viskoznosti i naziva se kinetički parametar krhkosti. Međutim, kristalizacija i isparavanje čine merenja viskoznosti na visokim temperaturama teškim, dok merenja na niskim

temperaturama zahtevaju dosta vremena. U tom smislu DSC tehnika se pokazala kao korisna tehnika za indirektno merenje parametra krhkosti, koji se u tom slučaju naziva *kalorimetrijski parametar krhkosti*. Mojnihan (Moynihan) i saradnici su pokazali da se aktivaciona energija za strukturnu relaksaciju određena DSC merenjima dobro slaže sa aktivacionom energijom viskoznosti. Parametar krhkosti može se odrediti iz relacije:

$$m = \frac{E_g}{ln10RT_g} \tag{3.42}$$

Iako T_g treba određivati, po definiciji pri hlađenju, uobičajena je primena DSC merenja pri zagrevanju različitim brzinama.

Kinetika procesa staklo-prelaza ogleda se u zavisnosti temperature staklo prelaza T_g od brzine zagrevanja. Postoji više predloženih modela za određivanje energije aktivacije procesa razmekšavanja na bazi ove zavisnosti. Uobičajena je primena relacije Kisindžera (Kissinger):

$$ln\frac{\beta}{T_g^2} = -\frac{E_g}{RT_g} + const.$$
(3.43)

i Mojnihana:

$$ln\beta = -\frac{E_g}{RT_g} + const.$$
(3.44)

Na primeru halkogenidnog stakla $Ag_2(As_2(S_{0.5}Se_{0.5})_3)_{98}$ (slika 3.20.) ilustrovana je primena DSC merenja na određivnje energije aktivacije procesa razmekšavanja.



Slika 3.20. DSC snimci stakla sastava $Ag_2(As_2(S_{0.5}Se_{0.5})_3)_{98}$ pri različitim brzinama zagrevanja (a), određivanje energije aktivacije razmekšavanja metodom Mojnihana (b) i Kisindžera (c)

Na slici a su prikazane DSC krive datog sastava sa primenjenim različitim brzinama zagrevanja. Iz nagiba grafičkih zavisnosti $ln\beta$ (slika b) i $ln\frac{\beta}{T_g^2}$ od $\frac{1}{T_g}$ (slika c) određene su energije aktivacije procesa razmekšavanja primenom Mojnihanove (3.44) i Kisindžerove (3.43) relacije. Primenom ovako dobijene energije aktivacije dobija se da se vrednost parametra krhkosti menja od m = 85.5(3) za onset do m = 24(3) za endset temperaturu razmekšavanja.

U skladu sa Ejndželovom teorijom ova vrednost parametra krhkosti ukazuje da je ovo staklo ne ispoljava velike konfiguracione promene neposredni iznad temperature razmekšavanja, ali ipak se ne mogu ubrojati u čvrsta stakla koja imaju vrednost ovog parametra oko 16.

3.2.4.3. Kristalizacija

Kristalizacija, budući da je praćena značajnim entalpijskim promenama, je još jedan od termički indukovanih procesa koji se može u značajnoj meri okarakterisati primenom DSC tehnike. Sam proces se sastoji od nukleacije (formiranja kristalnih nukleusa) i njihovog rasta.

Kada se rastop, koji obrazuje staklo, sporo hladi ispod temperature topljenja on kristališe. Nukleacija je korak u kojem se usled termičkih fluktuacija konstituenti spontano uređuju u male jedinice koji se nazivaju jezgra. Ta jezgra se ponovo spontano rastvaraju i taj proces se odvija dok one ne dostignu kritičnu veličinu, a jezgra kritične veličine nazivaju se nukleusi (centri nukleacije). Nukleusi veličine veće ili jednake kritičnoj r_c spontano rastu jer slobodna energija opada za $r > r_c$.

Sa termodinamičke tačke gledišta rastop kristališe spontano čim temperatura padne ispod ravnotežne temperature topljenja. Tada je Gibsova (Gibbs) slobodna energija kristala niža od tečne faze, odnosno rastopa. Razlika u odgovarajućim Gibsovim energijama je negativna vrednost i naziva se **zapreminska Gibsova energija** ΔG_V . Ukoliko je reč o homogenoj nukleaciji, kada nema prisutnih stranih centara kristalizacije, kristalizacija se opaža kada rastop u značajnoj meri bude pothlađen. Kašnjenje kristalizacije prouzrokovano je postojanjem barijere površinske energije povezane sa razvojem površine nukleusa i naziva se **površinska Gibsova energija** ΔG_S . Formiranje nukleusa uključuje dve promene u energiji sistema, što čini termodinamičku barijeru. Prvo, formiranje kristalnog uređenja snižava slobodnu energiju, s obzirom da kristal ima nižu slobodnu energiju od rastopa. To opadanje slobodne energije se suprostavlja porastu površinske energije u toku formiranja nove dodirne površine između različitih struktura, slika 3.21:

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V$$



Slika 3.21. Slobodna energija nukleacije kao funkcija radijusa jezgra

rastop će ostati bez nukleusa iako je temperatura ispod T_m . Ukoliko temperatura i dalje opada ΔG_{ν} će rasti i smanjivaće se vrednost kritičnog radijusa. Eventualni kritični radijusi postaće toliko mali (uobičajeno je nekoliko desetina nanometara) tako da je verovatnoća formiranja nukleusa dovoljno velika i nukleusi će se formirati u takvoj kvantitativnoj meri da ih je moguće detektovati. Budući da se određen stepen pothlađenja (koji može biti mali, svega neki mali deo stepena, ili veliki, nekoliko stotina stepeni) mora dostići pre nego što kritični radijus opadne do tačke kada se u rastopu formiraju količine nukleusa dovoljne za detekciju, postoji metastabilna zona pothlađenja (slika 3.22).

Kad temperatura hlađenja padne ispod donje granice metastabilne zone, termodinamička barijera će opadati sa Maksimum ove vrednosti ΔG predstavlja barijeru nukleacije. Veličina radijusa koja joj odgovara naziva se kritični radijus (ukoliko se smatra da su nukleusi sfernog oblika). Iznad ove vrednosti nukleusi postaju stabilni i mogu da rastu.

Dokle god se rastop drži na temperaturi iznad T_m neće se javiti nikakva tendencija ka formiranju centara nukleacije. Ukoliko se temperatura spušta ispod T_m promene slobodne energije sistema su takve da nukleusi mogu postati stabilni. Ako je temperatura bliska T_m vrednost ΔG_v je veoma mala. Tome odgovara da je kritični radijus za stabilne nukleuse velik. Budući da je verovatnoća za formiranje stabilnih nukleusa velikih dimenzija veoma mala,



Slika 3.22. Uticaj temperature na brzinu nukleacije i kristalni rast za rastope koji formiraju stakla

opadanjem temperature, dozvoljavajući nukleusima da se formiraju u sve većoj meri. Ukoliko je viskoznost rastopa mala, postojaće mala kinetička opstrukcija formiranju nukleusa i brzina nukleacije će rasti brzo sa opadanjem temperature i porastom ΔG_{ν} . Ne sme se zaboraviti da je i viskoznost veoma zavisna od temperature, tako da će kinetička barijera takođe naglo rasti sa opadanjem temperature. Kako raste kinetička barijera, ona će na kraju izazvati da brzina nukleacije počne da se smanjuje sve dok na kraju praktično ne padne na nulu. Promene brzine nukleacije izazvane kroz promene termodinamičke i kinetičke barijere, rezultiraće maksimumom na grafiku temperaturne zavisnosti brzine nukleacije (slika

(3.45)

3.22). Na slici 3.22. prikazane su promene brzine nukleacije i kristalnog rasta sa temperaturom. Oblast njihovog preklapanja, predstavlja kriti;nu oblast za formiranje stakla. U toj oblasti je proces kristalizacije konkurentan ostakljavanju, i ukoliko se želi dobiti staklo nju je potrebno brzo "prebrisati", odnosno potrebno je rastop dovoljno brzo ohladiti, kako bi se u datoj oblasti što kraće zadržao.

U stručnoj literaturi se može naći veliki broj jednačina koje opisuju rast kristala. Mnoge od ovih jednačina odgovaraju specifičnim modelima za različite mehanizme rasta kristala.

Brzina mnogih termički stimulisanih procesa se može opisati sledećom relacijom:

$$\frac{d\chi}{dt} = k(T)f(\chi) \tag{3.46}$$

 χ je stepen konverzije, t vreme, k(T) konstanta brzine, a $f(\chi)$ reakcioni model. Veličina k(T) data je Areniusovom jednačinom:

$$k(T) = Ae^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} \tag{3.47}$$

pri čemu je A predeksponencijalni factor, dok su E i R energija aktivacije i univerzalna gasna konstanta, respektivno. Kod homogenih procesa reakcioni model je dat funkcionalnom zavisnošću:



Slika 3.23. Određivanje stepena transformacije parcijalnom integracijom iz DSC merenja



n se naziva red reakcije.

Kod daleko brojnijih heterogenih transformacija situacija je daleko komplikovanija i tu postoji čitav niz reakcionih modela razvijenih pod različitim aproksimacijama.

Kinetika izotermske konverzije iz amorfne u kristalnu fazu se uobičajneo opisuje jednačinom:

$$\chi = 1 - exp[-k(T)t^m] \tag{3.49}$$

koja se naziva Džonson-Mel-Avrami (Johnson-Mehl-Avrami) (JMA) relacija i izvedena je polazeći od analize kristalizacije iz rastopa. U jednačini (3.49) t je vreme, χ je stepen transformacije iz amorfne u kristalnu fazu, a m predstavlja Avrami eksponent povezan sa kristalizacionim mehanizmom. Ukoliko se

smatra da je nukleacija homogena, bez nečistoća koje bi ubrzale proces, a kristalni regioni rastu kao sfere, parametar m uzima vrednost 4. U zavisnosti od pristupa procesu kristalizacije i korišćenim aproksimacijama njegova vrednost varira od 1 do 4.

Kod izotermskih DSC merenja u cilju određivanja mehanizma kristalizacije uzorak se izlaže programu koji se sastoji iz brzog zagrevanja do željene temperature, a zatim se na toj temperaturi održava u toku kristalizacije. DSC merenja se izvode na više različitih karakterističnih temperatura. Pri tome se, za svako pojedinačno merenje, prati kako se stepen transformacije menja sa vremenom.

Stepen transformacije se u svakom trenutku vremena iz DSC merenja određuje parcijalnom integracijom pika kristalizacije:

$$\chi = \frac{\int_{t_0}^t qdt}{\int_{t_0}^{t_f} qdt} = \frac{Q_{tek}}{Q}$$
(3.50)

Ovaj postupak je grafički prikazan na slici 3.23. Oblik promene stepena transformacije sa vremenom, dobijen iz opisanog postupka prikazan je na slici 3.24a.

Linearizovanjem jednačine (3.49) dobija se:

$$\ln[-\ln(1-\chi)] = \ln k + m \ln t \tag{3.51}$$

Zavisnost između $\ln[-\ln(1-\chi)]$ i $\ln t$ je prava čiji nagib određuje vrednost mehanizma kristalizacije *m*. Pri tome za svaku odabranu izotermsku temperaturu nagib krivih treba da je isti, odnosno mehanizam kristalizacije se ne menja (slika 3.24b).



Slika 3.24. Grafčki prikaz stepena transformacije od vremena (a) i JMA grafika (b)



Slika 3.25. Arenijusov grafik za određivanje energije aktivacije kristalizacije iz nagiba linearne zavisnosti

S druge strane presek pravih sa y-osom daje vrednost lnk. Ako se linearizuje Arenijusova jednačina:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_c}{RT} \tag{3.52}$$

Jasno je da će zavisnost između lnk i $\frac{1}{T}$ biti linearna, a nagib linearnog fita odgovara vrednosti $\frac{E_c}{R}$

Odnosno, odatle je moguće odrediti energiju aktivacije procesa kristalizacije (slika 3.25)

Neizotermska DSC merenja se mnogo lakše realizuju u odnosu na izotermska merenja. Primena JMA modela pod uslovima neizotermske kristalizacije podrazumeva da je brzina zagrevanja β konstantna. Razvijena su dva seta modela za analizu kristalizacione kinetike pod neizotermskim uslovima. Prva grupa modela se bazira na promenama temperatura koje odgovaraju piku (maksimumu) procesa kristalizacije T_p pri razlučitim primenjenim brzinama zagrevanja, pri čemu se sa porastom brzine zagrevanja pik kristalizacije pomera ka višim temperaturama, slika 3.26. Iz ove grupe posebno se izdvajaju modeli Kisindžera, koji predlaže određivanje energije aktivacije procesa kristalizacije E_c iz zavisnosti:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right) = \frac{E_c}{RT_p} + const. \tag{3.53}$$

i Mahadevana:

$$\ln(\beta) = \frac{E_c}{RT_p} + const. \tag{3.54}$$

DSC merenja se ponavljaju primenom različitih konstantnih brzina zagrevanja i iz nagiba linearnih zavisnosti $\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta}\right)$, odnosno $\ln(\beta)$ od $\frac{1}{T_p}$ određuje se vrednost E_c .



Slika 3.26. DSC snimak procesa kristalizacije halkogenidnog stakla sastava $Pb_1(As_2S_3)_{99}$

Druga grupa metoda uzima u obzir i oblik pika kristalizacije, a koji je uslovljen mehanizmom procesa kristalizacije. Čitav niz autora predložio je relacije za određivanje kako mehanizma kristalizacije tako i energije aktivacije uzimajući u obzir različite aproksimacije. Sve one mogu biti izvedene iz relacije koju su predložili Matusita (Matusita) i Saka (Sakka) i koja sledi iz razmatranja i nukleacije i kristalnog rasta:

$$\ln[-\ln(1-\chi)] = n\ln\beta - \frac{1.052mE_c}{RT} + const.$$
(3.55)

n i m su numerički faktori koji zavise od morfologije nukleacije i rasta, pri čemu važi da je n = m + 1 za kaljena stakla koja ne sadrže centre kristalizacije, a n = m za stakla koja sadrže značajno veliki broj ovih centara. Vrednosti parametara n i m za različite kristalizacione mehanizme dati su u tabeli 3.2. Energija koja se dobija primenom gornje relacije se smatra energijom aktivacije procesa kristalizacije iako je u originalnom izvođenju u pitanju samo energija kristalnog rasta, što je naročito opravdano u slučaju kada je n = m.

Mehanizam kristalizacije	п	т	k
Zapreminska nukleacija sa promenljivim brojem nukleusa ¹			
Trodimenzionalni rast	4	3	1
Dvodimenzionalni rast	3	2	1
Jednodimenzionalni rast	2	1	1
Zapreminska nukleacija sa konstantnim brojem nukleusa ²			
Trodimenzionalni rast	3	3	1
Dvodimenzionalni rast	2	2	1
Jednodimenzionalni rast	1	1	1
Površinska nukleacija	1	1	2/3

Tabela 3.2. Vrednosti koeficijenata n, m i k i mehanizmi kristalizacije koji im odgovaraju

¹ broj nukleusa je inverzno proporcionalan brzini zagrevanja

² broj nukleusa se ne menja sa brzinom zagrevanja

Polazeći od izraza (3.55.), red reakcije *n* može se odrediti preko nagiba linearne zavisnosti $\ln[-\ln(1-\chi)] = f(\ln\beta)$. Ova zavisnost se određuje za neke unapred odabrane fiksne temperature na kojim dolazi do kristalizacije pri svim odabranim brzinama zagrevanja.

Prethodna relacija (3.55.) se može iskoristiti i za nalaženje veličine mE_c , odnosno mE_c/n . Naime, ako se za odabranu brzinu grejanja predstavi funkcija $\ln[-\ln(1-\chi)] = f\left(\frac{1}{T}\right)$, nagib ove linearne zavisnosti daje $\frac{1.052mE_c}{R}$. Sa druge strane, iz nagiba funkcionalne zavisnosti $\ln\beta = f\left(\frac{1}{T}\right)$, pri odabranoj vrednosti kristalne frakcije može se odrediti veličina $\frac{mE_c}{n}$.

3.2.4.4. Izokonverziona analiza procesa kristalizacije

Osnovni problem svih do sada izloženih modela sadržan je u potrebi za određivanjem reakcionog modela $f(\chi)$ prema relaciji (3.46) i pri njihovom određivanju pristupa se pojednostavljivanju samih procesa. Mnogi od teorijski predloženih modela ne pokazuju značajne međusobne razlike pogotovo za određene vrednosti χ . Usled toga eksperimentalno dobijeni podaci se često nalaze između dva modela, ili se pri nižim vrednostima χ poklapaju sa jednim, a pri višim vrednostima χ sa drugim modelom. Takođe, veliki broj termički indukovanih procesa, pa i kristalizacije i razmekšavanja nisu jednostavni tzv. *single step* procesi već je reč o složenim procesima kod kojih se energija aktivacije menja u toku samog odvijanja. Naime nije reaktantima u svakom momentu potrebno saopštiti isti iznos energije da bi preskočili barijeru i stupili u reakciju.

Problem identifikacije odgovarajućeg reakcionog modela se usložnjava kada je reakcija neizotermna. U neizotermalnim uslovima, međutim, i stepen konverzije, i temperatura se istovremeno menjaju, usled čega je teško razdvojiti k(T) i $f(\chi)$. Pri tome nepreciznost u određivanju jednog parametra može biti kompenzovana nepreciznošću u određivanju drugog parametra.

Izokonverzioni princip se primenjuje u cilju eliminisanja reakcionog modela iz računa. Budući da je reakcioni model funkcija stepena konverzije χ , odnosno da je pri $\chi = const.$ i $f(\chi) = const.$, tada je njegov prvi izvod po T^{-1} pri konstantnom stepenu konverzije jednak nuli. Ukoliko se relacija logaritmuje i odredi njen prvi izvod dobija se da je brzina procesa pri konstantnom stepenu konverzije samo funkcija temperature:

Termičke i mehaničke osobine materijala

$$\left[\frac{\partial ln\left(\frac{d\chi}{dt}\right)}{\partial T^{-1}}\right]_{\chi} = \left[\frac{\partial lnk(T)}{\partial T^{-1}}\right]_{\chi} + \left[\frac{\partial lnf(\chi)}{\partial T^{-1}}\right]_{\chi} = \left[\frac{\partial lnk(T)}{\partial T^{-1}}\right]_{\chi}$$
(3.56)

Ukoliko se iskoristi Areniusova zavisnost za k(T) dobija se:

$$\left[\frac{\partial ln\left(\frac{d\chi}{dt}\right)}{\partial T^{-1}}\right]_{\chi} = -\frac{E_{c\chi}}{R}$$
(3.57)

Drugim rečima, iz temperaturne zavisnosti brzine izokonverzione transformacije može se odrediti izokonverziona energija aktivacije, energija aktivacije u svakom momentu odvijanja procesa. Temperaturna zavisnost brzine izokonverzione transformacije dobija se eksperimentalno izvođenjem eksperimenata pri različitim brzinama zagrevanja, pre svega primenom DSC metode. Princip određivanja brzine izokonverzione transformacije iz dva neizotermska merenja sa primenjene dve različite brzine



Slika 3.27. Shema određivanja brzine izokonverzione transformacije iz dva neizotermska mrenja

zagrevanja ilustrovan je na slici 3.27.

Prilikom DSC merenja promene mogu biti date u funkciji vremena ili u funkciji temperature kako je ranije navedeno, ali vezu je lako prikazati u obliku:

$$\left(\frac{d\chi}{dt}\right)_{\chi} = \left(\frac{d\chi}{dT}\right)_{\chi}\beta \tag{3.58}$$

Kada se odredi temperaturna zavisnost izokonverzione brzine iz primenjenih merenja sa različitim brzinama zagrevanja, tada se kombinacija jednačina (3.46) i (3.47) može napisati u obliku:

$$ln\left(\frac{d\chi}{dt}\right)_{\chi,i} = ln\left(A_{\chi}f(\chi)\right) - \frac{E_{\chi}}{RT_{\chi,i}}$$
(3.58)

Ukoliko se jednačina (3.46) integrali pri izotermskim uslovima dobija se:

$$g(\chi) \equiv \int_0^{\chi} \frac{d\chi}{f(\chi)} = A e^{-\frac{E}{RT}} t$$
(3.59)

Gde je $g(\chi)$ integralna forma reakcionog modela. Sam integralni izokonverioni model je oblik:

$$g(\chi) = A \int_{0}^{t} e^{-\frac{E}{RT}} dt = \frac{A}{\beta} \int_{T_{0}}^{T} e^{-\frac{E}{RT}} dT = \frac{A}{\beta} I(E,T)$$
(3.60)

Pretpostavljajući da reakcioni model $g(\chi)$ ostaje nepromenjen za dato χ prilikom promene brzine zagrevanja β , odnosno da je $g(\chi)$ nezavisno od programa zagrevanja, može se zapisati:

$$g(\chi) = \frac{A_{\chi}}{\beta_1} I(E_{\chi}, T_{\chi,1}) = \frac{A_{\chi}}{\beta_2} I(E_{\chi}, T_{\chi,2}) = \dots = \frac{A_{\chi}}{\beta_n} I(E_{\chi}, T_{\chi,n})$$
(3.61)

Prethodni izraz može se predstaviti u obliku:

$$\sum_{i=1}^{n} \sum_{j\neq i}^{n} \frac{I(E_{\alpha}, T_{\alpha,i})\beta_j}{I(E_{\alpha}, T_{\alpha,j})\beta_i} = n(n-1)$$
(3.62)

Pri merenjima nije moguće postići apsolutnu tačnost, te se striktna jednakost leve i desne strane ne može postići. Potrebno je razliku leve i desne strane svesti na minimum. Najmanja razlika se postiže za:

$$\Phi(E_{\chi}) = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j \neq i}^{n} \frac{I(E_{\alpha}, T_{\alpha,i})\beta_j}{I(E_{\alpha}, T_{\alpha,j})\beta_i} = min$$
(3.63)

Ponavljanjem postupka za svaki stepen konverzije može se pronaći zavisnost aktivacione energije od koeficijenta konverzije. Opisani postupak predstavlja Vjazovkinovu (Vyazovkin) metodu koja je u ovom obliku primenjiva samo na linearne programe zagrevanja.

Za određivanje minimuma funkcije $\Phi(E_{\chi})$ potrebno je rešiti i temperaturni integral $I(E_{\alpha}, T_{\alpha,i})$, a to se može postići ili numeričkim rešavanjem ili primenom odgovarajućih aproksimacija. Jednu, od najčešće korišćenih aproksimacija predložio je Gorbačev (Gorbachev):

$$I(E,T) = \int_{0}^{T} e^{-\frac{E}{RT}} dT = \frac{RT^{2}}{E} \left(\frac{1}{1 + \frac{2RT}{E}}\right) e^{-\frac{E}{RT}}$$
(3.64)

Za primenjene različite brzine zagrevanja određuje se, postupkom ilustrovanim na slici 3.23, stepen konverzije u funkciji temperature (slika 3.28a). Nakon tog se u pogodnom programu traži minimum fukcije $\Phi(E_{\chi})$ razvojem relacije (3.63) za odabrani stepen konverzije χ , a njegov položaj odgovara energiji aktivacije za dati stepen konverzije. Ponavljanjem postupka dobija se promena energije aktivacije od samog početka transformacije za $\chi = 0$ do potpune transformacije $\chi = 1$ (slika 3.28b).

Nakon razvoja, relacija 3.63, uz primenu aproksimacije Gorbačeva, je oblika:

$$\Phi(E_{\chi}) = \frac{\frac{RT_{1}^{2}}{E_{\chi}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{2RT_{1}}{E_{\chi}}} \cdot e^{-\frac{E_{\chi}}{RT_{1}}} \cdot \beta_{2}}{\frac{RT_{1}^{2}}{E_{\chi}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{2RT_{1}}{E_{\chi}}} \cdot e^{-\frac{E_{\chi}}{RT_{2}}} \cdot \beta_{1}} + \frac{\frac{RT_{1}^{2}}{E_{\chi}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{2RT_{1}}{E_{\chi}}} \cdot e^{-\frac{E_{\chi}}{RT_{2}}} \cdot \beta_{1}}{\frac{RT_{2}^{2}}{E_{\chi}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{2RT_{2}}{E_{\chi}}} \cdot e^{-\frac{E_{\chi}}{RT_{2}}} \cdot \beta_{1}} + \frac{\frac{RT_{2}^{2}}{E_{\chi}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{2RT_{2}}{E_{\chi}}} \cdot e^{-\frac{E_{\chi}}{RT_{2}}} \cdot \beta_{1}}{\frac{RT_{2}^{2}}{E_{\chi}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{2RT_{2}}{E_{\chi}}} \cdot e^{-\frac{E_{\chi}}{RT_{2}}} \cdot \beta_{3}} + \frac{RT_{2}^{2}}{\frac{RT_{1}^{2}}{E_{\chi}}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{2RT_{2}}{E_{\chi}}} \cdot e^{-\frac{E_{\chi}}{RT_{2}}} \cdot \beta_{3} + \frac{RT_{2}^{2}}{\frac{RT_{2}^{2}}{E_{\chi}}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{2RT_{2}}{E_{\chi}}} \cdot e^{-\frac{E_{\chi}}{RT_{2}}} \cdot \beta_{3} + \cdots = \min$$

$$(3.65)$$



Slika 3.28. Promena stepena konverzije sa temperaturom (a) i promena energije aktivacije sa stepenom konverzije (b) u procesu kristalizacije strukturne jedinice As_2Se_3 u staklu sastava $Cu_1(As_2Se_3)_{99}$

Izokonverziona analiza se može primeniti i na druge termički indukovane procese. U slučaju staklo-prelaza stepen konverzije se određuje prema relaciji:

$$\chi = \frac{(q - q_g)|_{T_1}}{(q_1 - q_g)|_{T_1}}$$

gde je q toplotni tok na temperaturi T_1 , a q_1 i q_g su toplotni tokovi koji odgovaraju tečnom stanju i staklu extrapolirani do temperature T_1 , respektivno.

Postupak je prikazan na slici 3.29.



Slika 3.29. Shematski prikaz načina određivanja stepena konverzije u toku procesa razmekšavanja

Prilikom zagrevanja stakala u trenutku dostizanja temperature razmekšavanja, unutar strukture odvijaju se dve vrste kretanja molekula staklastog stanja. Jedna vrsta su takozvana kooperativna kretanja, koja su moguća samo ukoliko se uočeni molekul kreće zajedno sa najbližim susedima i za ovakva

kretanja su potrebne visoke energije aktivacije, od nekoliko stotina kJ mol⁻¹. Ovi spori procesi nazivaju se α -procesi. Povećanjem temperature i porastom slobodne zapremine počinju da se odvijaju i slobodna kretanja molekula, koja su brza i zahtevaju energiju aktivacije od nekoliko desetina kJ mol⁻¹. Ovo su β -procesi. I kooperativna i nekooperativna kretanja se odvijaju paralelno, a dominacija jednog od njih zavisi od temperature odnosno stadijuma relaksacije. Kod stakala u toku procesa razmekšavanja uočava se pad energije aktivacije ovog procesa.

4. Mehaničke osobine materijala-osnovi

4.1. Uvod

Čovečanstvo je još od svog postanja bilo u potrazi za novim materijalima, u nameri da život učini lakšim i ugodnijim. Upotreba različitih materijala za izradu alatki vezana je za same početke ljudske civilizacije. Hronološki gledano, najpre je otkriveno zlato, a potom bakar i kovanje kao način njegove prerade (tzv. " bakarno doba "). Budući da su nalazili u površinskim slojevima zemlje, metali poput zlata, bakra, kalaja, cinka i srebra bili su u značajnoj meri dostupni drevnim narodima. Osim toga, pomenuti metali lako su se odvajali od nečistoća i lako prerađivali, što je bilo od suštinskog značaja za njihovu široku primenu. Gvozdeno doba počinje sa proizvodnjom gvožđa u Maloj Aziji 1500 godina p.n.e. U Evropi se gvožđe počinje proizvoditi tek 1000 godina kasnije, a njegova ekspolatacija aktuelna je sve do današnjih dana.

Kad je reč o ispitivanju materijala, odnosno proučavanju njihovih osobina, prvi pisani tragovi potiču od Leonarda da Vinčija, koji se 1519. godine bavio ispitivanjem zatezne čvrstoće žice. Potom su sledila sledeća značajna ispitivanja:

-1638.godine-Galileo Galilej, određivanje loma materijala savijanjem

-1807.godine-Thomas Young, određivanje modula elastičnosti

- 1867.godine-Tomas Woeler, ispitivanje materijala zamaranjem

Od XVI veka pa sve do danas kontinuirano se usavršavaju različite tehnike i postupci karakterizacije mehaničkih svojstava materijala. Razvoj tehnike i informatike omogućava unapređenje ovih postupaka.

Poznavanje materijala podrazumeva razumevanje međuzavisnosti unutrašnje strukture materijala, tehnologije obrade i funkcionalnih osobina materijala.

Sa aspekta strukture materijala značajni su sledeći nivoi:

- atomska struktura (raspored atoma, jona, molekula i njihove veze na lokalnom nivou)
- fina struktura (raspored atoma, jona, molekula u prostoru (kristalna i amorfna).
- mikrostruktura (raspored, oblik, veličinu i broj faza u materijalu) i
- makrostruktura (geometrijski oblici i agregatno stanje materijala).

Fizička svojstva materijala često su esencijalno zavisna od njegove mikrostrukture. Sastav takođe može uticati na mikrostrukturu određivanjem broja prisutnih faza. Ukoliko sva zrna u materijalu imaju isti hemijski sastav i istu kristalnu strukturu, material je jednofazan. Materijal se smatra višefaznim ako zrna imaju različit hemijski sastav i / ili kristalnu strukturu. Monokristali su često vrlo mekani, polikristalne čvrste supstance su tvrđe, a polikristalne legure još tvrđe.

Na osnovu hemijskog sastava i atomske strukture, materijali se mogu podeliti u četiri grupe:

•metalni materijali,

•keramički materijali i stakla,

•polimerni materijali i

•kompozitni materijali,

s tim da se kompoziti, dobijaju kombinacijom osnovnih materijala.

Pod metalnim materijalima podrazumevaju se čisti metali (gvožđe, aluminijum, bakar, nikl, titan, magnezijum, cink, kalaj, olovo) i njihove legure (čelik, mesing, bronza i dr.). Karakterišu ih dobra toplotna i električna provodljivost, relativno velika čvrstoća i krutost, dobra duktilnost (plastična svojstva i žilavost) i otpornost na udare. Nalaze praktičnu primenu u se izradi konstrukcija i visoko opterećenih elemenata, i to naročito legure, zbog preimućstva kombinatorike hemijskih elemenata u cilju poboljšanja određenih fizičkih svojstava.

Keramički materijali su neorganski materijali koje čine jedinjenja metalnih i nemetalnih elemenata međusobno povezana jonskim i/ili kovalentnim vezama. Za razliku od metala, keramike uglavnom imaju lošu toplotnu i električnu provodljivost. S druge strane, ovi materijali imaju veoma veliku čvrstoću i tvrdoću, ali su im duktilnost (sposobnost materijala da se plastično deformiše pre nastanka loma), obradljivost i otpornost na udar veoma niski. Zbog velike otpornosti na visokim temperaturama, dobre korozivne postojanosti u različitim sredinama i dobrih optičkih, toplotnih i dielektričnih osobina, keramike se koriste u različitim oblastima.

Polimeri su makromolekularni spojevi izgrađeni od iz velikog broja osnovnih jedinicamonomera, međusobno povezanih kovalentnim vezama. Polimeri su materijali sa malom gustinom, imaju lošu toplotnu i električnu provodljivost, malu čvrstoću, dobru otpornost prema koroziji, nisku cenu, ali nisu pogodni za primenu pri povišenim temperaturama. Inženjerski polimeri se mogu podeliti na:

-sintetičke (plastični materijali, lepkovi i gume) i

-prirodne polimere (kaučuk, vuna, celuloza...)

Plastika je jedan od najpoznatijih sintetičkih polimera. To je materijal organske prirode čiju strukturu čine dugački molekulski lanci, nastali spajanjem manjih molekula u procesu polimerizacije. Plastični materijali nalaze značajnu primenu u izradi delova koji su se ranije izrađivani od metala, iz više razloga: male gustine, velike otpornosti na hemijske uticaje, velike konstruktivne i proizvodne mogućnosti, prozračnosti i relativno niske cene. Ipak, treba imati u vidu da, u poređenju sa metalima, plastični materijali imaju malu čvrstoću i krutost, nisku električnu i toplotnu provodljivost, visok koeficijent toplotnog širenja i relativno mali opseg radnih temperatura (najviše do 300°C) uz čest gubitak dimenzione stabilnosti.

Kompoziti su materijali koji se dobijaju kombinacijom dva ili više materijala tako se postignute osobine razlikuju od odgovarajućih osobina materijala-konstituenata. Za kompozite je svojstvena mala gustina, velika čvrstoća, a neki kompoziti ispoljavaju i značajnu duktilnost, otpornost na udar, postojanost pri povišenim temperaturama i otpornost na dejstvo agresivnih radnih medijuma.

Od sredine dvadesetog veka do danas broj materijala beleži eksponencijalan rast. Prema procenama, danas je u funkcionalnom opticaju čak 70 000 do 100 000 različitih vrsta materijala. Iako je broj osnovnih vrsta značajno manji, raznovrsnost se postiže varijacijama sastava i strukture, bilo tokom postupka preparacije ili kao posledica naknadne obrade. Tek u novijoj istoriji, koristeći kvantitativna znanja iz matematike, fizike, hemije i iz ostalih naučnih oblasti, osmišljavaju se postupci za dobijanje savremenijih materijala, npr. legiranih čelika, aluminijumskih legura, polimernih materijala itd.

Pod mehaničkim osobinama materijala podrazumevaju se svojstva koja uključuju reakciju materijala na primenjeno opterećenje. Pomenuta svojstva određuju opseg praktične primene, a takođe se koriste za klasifikaciju i identifikaciju materijala. Naime, kvalitet mehaničkih karakteristika materijala pre

svega zavisi od jačine i tipa hemijskih veza u njegovoj strukturi i modela pakovanja strukturnih jedinica, pa je izučavanje mehaničkih svojstava bitno i sa aspekta naučne studije. Najčešće razmatrane mehaničke veličine u postupku selekcije materijala za njegovu primenu u praksi su: čvrstoća, duktilnost, tvrdoća, otpornost na udarce i žilavost loma.

U zavisnosti od trajanja, načina izlaganja i promenjivosti opterećenja kojem se izlaže ispitivani materijal, razlikujemo sledeće tipove opterećenja.

Podela opterećenja prema dužini trajanja:

•izuzetno kratkotrajna- kojima se materijal izlaže u trajanju od nekoliko delova do nekoliko celih sekundi

•kratkotrajna ili opterećenja normalnog trajanja- opterećenja koja traju najviše 2-3 sata i

•dugotrajna- opretećenja koja traju od nekoliko meseci do nekoliko godina.

Podela opterećenja prema promenljivosti u toku vremena:

•jednoznačna-jednokratna,

•naizmenična i

•ciklična.

U zavisnosti od brzine, opterećenje se, takođe, može nanositi:

•sporo i

•brzo

Treba istaći i da mehanička svojstva materijala nisu konstantna i često se menjaju u zavisnosti od temperature, brzine opterećenja i drugih uslova. Na primer, temperature ispod sobne temperature uglavnom uzrokuju povećanje svojstava čvrstoće metalnih legura; dok se duktilnost, žilavost loma i izduženje obično smanjuju.

Takođe treba napomenuti da često postoji značajna varijabilnost vrednosti dobijenih prilikom merenja mehaničkih svojstava, zbog čega je uobičajeno da se sprovode višestruka ispitivanja na istom uzorku.

Da bi se materijal deformisao pod primenjenom silom, atomi (molekuli ili joni) moraju se kretati, a hemijske veze sabijati, razvući ili prekinuti.

Prilikom ispitivanja neke od mehaničkih osobina, materijal se izlaže dejstvu spoljašnje sile usled čega se atomi i molekuli pomeraju iz ravnotežnog položaja i potencijalna energija sistema se povećava, odnosno uspostavlja se napregnuto stanje. Ovom pomeranju suprotstavljaju se međumolekulske sile, koje teže da atome i molekule vrate u ravnotežne položaje. Napregnuto stanje materijala je okarakterisano *naponom*, koji je po intenzitetu jednak spoljašnjem naponu ali je suprotnog smera, i *deformacijom*, koja predstavlja promenu dimenzija materijala u odnosu na prvobitne usled dejstva tog napona.

4.2. Napon/deformacija

Deformacija je pojava koja se dešava u slučaju izlaganja tela spoljašnjem naponu i manifestuje se promenom u njegovim dimenzijama. Ona zavisi od nekoliko faktora: tipa kristalne strukture materijala, odnosno strukturnog uređenja, grešaka u strukturi i intenziteta spoljašnjih sila. Dijagram stanja napondeformacija predstavlja ponašanje ispitivanog materijala na osnovu kojeg se određuju odgovarajuće mehaničke karakteristike i donosi sud o mogućnostima njegove upotrebe.

Napon σ definiše se kao sila *F* po jedinici površine zamišljenog preseka tela S_0 :

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \tag{4.1}$$

Pri većim deformacijama čvrstog tela i značajnijoj promeni površine preseka tela, napregnuto stanje okarakterisano je sa dve vrste napona:

- nominalnim naponom, koji je određen silom po jedinici početne površine, i

- **stvarnim naponom**, koji je određen silom po jedinici stvarne tj. povećane ili smanjene površine preseka tela.

Prilikom ispitivanja mehaničkih svojstava materijala obično se pod naponom podrazumeva nominalni napon, kako zbog lakšeg određivanja ove veličine, tako i zbog većeg praktičnog smisla. Napon se izračunava za svaku vrstu naprezanja i oblik uzorka materijala, na osnovu sile koja deluje na uzorak i njegovih dimenzija.

Napon koji se primenjuje može biti normalni (zatezni) σ ili smicajući τ , a vrste naprezanja, odnosno deformacija koje on može proizvesti su: zatezanje, pritiskanje, smicanje i uvijanje (torzija). Na slici 5.1 ilustrovani su pomenuti tipovi deformacija na primeru uzorka materijala cilindričnog oblika (slika 4.1, a), b) i d)), odnosno oblika paralelopipeda (slika 4.1, c)).

Zatezanje i pritiskanje spadaju u aksijalna naprezanja, odnosno naprezanja tokom kojih su oba kraja cilindra izložena dejstvu sistema spoljašnjih sila, od kojih se svaki svodi na rezultantu koja deluje u pravcu ose cilindra (slika 4.1, a) i b)). U zavisnosti od međusobnog smera rezultanti, cilindar je zategnut ili pritisnut. Ove rezultante su u ravnoteži, a u poprečnim presecima cilindra deluje samo normalne komponente unutrašnjih sila (odnosno normalni napon σ), dok su ostale komponente jednake nuli.

Ukupna unutrašnja sila N dobija se integracijom po površini poprečnog preseka cilindra elementarne unutrašnje sile:

$$N = \int_{S} \sigma dS = \sigma \int_{S} dS = \sigma S \tag{4.2}$$

Unutrašnja sila usled normalnih napona N i spoljašnja sile F koja indukuje naprezanje međusobno su jednake.



Slika 4.1. Vrste deformacije u materijalu: a) zatezanje,b) pritiskanje, c) smicanje i d) uvijanje

Posledica dejstva aksijalnih naprezanja u posmatranom cilindru je promena njegovih uzdužnih i poprečnih dimenzija, kao manifestacija deformacije.

Pod apsolutnom promenom dužine cilindra podrazumeva se tkz. podužna dilatacija, odnosno promena dužine cilindra l_1 u odnosu na prvobitnu dužinu *l* usled naprezanja:

$$\Delta l = l_1 - l \tag{4.3}$$

Relativna promena dužine cilindra ε definiše se kao:

$$\varepsilon = \frac{\Delta \ell}{\ell} = \frac{l_1 - l}{l} \tag{4.4}$$

Poprečna dilatacija cilindra predstavlja odnos apsolutne promene poprečne dimenzije preseka cilindra i njene prvobitne vrednosti:



Slika 4.2. Zavisnost potencijala od međuatomskog rastojanja

$$\varepsilon_p = \frac{\Delta a}{a} = \frac{a_1 - a}{a} \tag{4.5}$$

Poasonov zakon uspostavlja vezu između podužne i poprečne dilatacije na sledeći način:

$$\varepsilon_p = -\nu\varepsilon \tag{4.6}$$

gde je ν Poasonov koeficijent i karakterističan je za svaki materijal ponaosob.

Robert Huk (R. Hooke) je, proučavajući elastična svojstva materijala, ustanovio sledeću vezu između normalnog napona σ (u literaturi se koristi još i oznaka *R*, videti poglavlje 5) i dilatacije ε :

$$\varepsilon = \frac{\sigma \,(ili\,\,R)}{E} \tag{4.7}$$

gde je *E* modul elastičnosti (Jangov modul) i, poput Poasonovog koeficijenta, tipičan je za svaki materijal.



Slika 4.3. Definicija modula elastičnosti

Zavisnost opisana Hukovim zakon objašnjava se činjenicom da je je pri malim deformacijama zavisnost međuatomskih sila (odnosno potencijala) od rastojanja između atoma linearnog karaktera (slika 4.2). U tom smislu, Jangov modul se može definisati i na atomskom nivou kao nagib krive međuatomske sile u funkciji od rastojanja atoma u ravnotežnom položaju:

$$E \propto \left(\frac{dF}{dr}\right)_{r_0} \tag{4.8}$$

Modul elastičnosti označava otpor ispitivanog materijala elastičnoj deformaciji i određuje se iz nagiba krive zavisnosti napona od veličine deformacije, kako je prikazano na slici 4.3. Što je njegova vrednost veća, utoliko je za isti poprečni presek uzorka potrebna veća vrednost sile da bi se indukovala

materijal	Modul elastičnosti [MPa]
Aluminijum	70 300
Bakar	112 500
Molibden	330500
Čelik	210 000
Beton	240
Magnezijum	44300
Olovo	18280

Tabela 4.1.	Modul	elastično	osti nekih	
	mater	rijala		

odgovarajuća deformacija. Ako se u jednačini 4.7 uzme da je $\varepsilon = 1$, tj. $\sigma = E$, onda se, imajući u vidu jednačinu 4.4, modul elastičnosti može još interpretirati i kao napon koji udvostručuje početnu dužinu uzorka.

U cilju ilustracije raspona vrednosti koju ovaj paramater može imati, u tabeli 4.1 prikazane su brojne vrednosti modula elastičnosti za različite materijale.

Ako se Hukov zakon primeni na slučaj aksijalnog naprezanja, za podužnu dilataciju dobija se sledeći izraz:

$$\sigma = \frac{N}{S} = \frac{F}{S} = E \cdot \varepsilon = E \cdot \frac{\Delta \ell}{\ell} \Longrightarrow \Delta \ell = \frac{F \cdot \ell}{E \cdot S}$$
(4.9)

Pod **smicanjem** se podrazumeva tangencijalno delovanje dveju antiparalelnih sila istog intenziteta, pa u materijalu dolazi do tangencijalnih naprezanja (slika 4.1, c)). Takođe, tangencijalni naponi u svakoj tački smicajne površine imaju konstantnu vrednost. Jednačina ravnoteže unutrašnjih sila usled tangencijalnih napona i spoljašnje sile koja indukuje smicanje je oblika:

$$\int_{S} \tau dS - F_t = 0 \Longrightarrow \tau \int_{S} dS = F_t; \tau \cdot s = F_t \to \tau = \frac{F_t}{S}$$
(4.10)

gde je τ tangencijalni napon, a S smicajna površina.

U slučaju malih naprezanja, ova deformacija je elastična i moguće ju je opisati Hukovim zakonom:

$$\tau = G \cdot \gamma \tag{4.11}$$

Veličina G predstavlja konstanta proporcionalnosti i naziva se modul smicanja G, a γ je ugao klizanja.

Za materijale izotropne strukture (npr. kristale) moguće je uspostaviti korelaciju između triju konstanti elastičnosti:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}; \quad K = \frac{E}{3(1-2\nu)}$$
(4.12)

gde je K stišljivost materijala (K=1/B).

Torziono naprezanje predstavlja specijalan slučaj smicajnog naprezanja (slika 5.1, d)). Štap, kružnog ili kružno prstenastog poprečnog preseka, izložen je uvijanju ako na njega deluju samo spregovi koji leže u ravnima normalnim na osu štapa. Tokom ovog tipa deformacije štap se uvrće za ugao θ , koji je proporcionalan momentu spoljašnjih sila *M*:

$$\theta = \frac{M}{D} \tag{4.13}$$

gde je D torziona konstanta.



Slika 4.4. Torzija štapa posmatrana na nivou poprečnog preseka

Treba naglasiti da, za razliku od aksijalnih naprezanja koja proizvode uniformi napon duž poprečnog preseka uzorka, obrtni moment stvara raspodelu naprezanja po preseku. Zbog toga, tokom torzionog naprezanja, ne dolazi do distorzije poprečnih preseka štapa kao ni do promene poluprečnika, a svaki poprečni presek rotira kao kruta celina oko ose (slika 4.4).

Hukov zakon u ovom slučaju ima oblik:

$$\tau = G \cdot \gamma = G \cdot \frac{d\theta}{dx} \rho \tag{4.14}$$

gde je ρ radijalno rastojanje od ose štapa.



Slika 4.5. Torzija na elementarnom delu štapa

Tangencijalni napon u svakoj tački poprečnog preseka ima pravac koji je normalan na pravac koji spaja posmatranu tačku sa centrom štapa

O i smer koji odgovara smeru momenta uvijanja M_i:

$$M_{t} = \int_{S} \tau \cdot dS \cdot \rho \tag{4.15}$$

Ako se posmatra deformacija elementarnog dela štapa dužine dz (slika 4.5), njegov desni kraj se zaokreće za ugao $d\Theta$ u odnosu na levi, a uočene tačke C i D se pomeraju u položaje C' i D' opisujući pritom lukove. Ugao klizanja na rastojanju r od ose štapa ima vrednost γ_1 , a na rastojanju ρ vrednost γ . Ukoliko se tangencijalni naponi u tačkama C i D obeleže sa τ i τ_1 , prema Hukovom zakonu važi da je:

$$\gamma = \frac{\tau}{G}, \quad \gamma_1 = \frac{\tau_1}{G} \quad \Rightarrow \quad \frac{\gamma}{\gamma_1} = \frac{\tau}{\tau_1}$$
(4.16)

Imajući u vidu da važi:

$$CC' = \rho \cdot d\theta = \gamma \cdot dz \tag{4.17}$$

$$DD' = r \cdot d\theta = \gamma_1 \cdot dz \tag{4.18}$$

deljenjem jednačina 4.17 i 4.18, a s obzirom na 4.16, konačno se dobija:

$$\rho = \frac{\gamma}{\gamma_1} \Longrightarrow \frac{\rho}{r} = \frac{\tau}{\tau_1} \Longrightarrow \tau = \frac{\tau_1}{r} \cdot \rho \tag{4.19}$$

Prema tome, tangencijalni napon τ proporcionalno se povećava se sa udaljavanjem od centra poprečnog preseka O (slika 4.5).

Uvrštavanjem izraza 4.19 u 4.15 dobija se:

$$M_{t} = \frac{\tau_{1}}{r} \int_{S} \rho^{2} dS = \frac{\tau_{1}}{r} \cdot I_{0} \Longrightarrow \tau = \frac{M_{t}}{I_{0}} \cdot \rho$$
(4.20)

gde je I_0 polarni moment inercije površine poprečnog preseka štapa.

4.3. Elastična i plastična deformacija

Deformacija za koju je karakteristično da se ispitivani uzorak po prestanku dejstva spoljašnje sile vraća u prvobitno stanje i da su promene u obliku, dimenzijama i svojstvima tokom naprezanja reverzibilnog karaktera naziva se *elastična* deformacija. Ovaj tip deformacije uvek deluje u pravcu delovanja sile i ostvaruje se mehanizmom **normalnog naprezanja** do granice proporcionalnosti.

Posmatrano na atomskom nivou, elastična deformacija podrazumeva pomeranje atoma iz ravnotežnog položaja pod dejstvom sile za rastojanje koje je manje od međuatomskog rastojanja, takvo da se atomi po uklanjanju spoljašnjeg dejstva vraćaju u prvobitne položaje. Na slici 4.6 prikazana je kristalna rešetka pre i tokom elastične deformacije, a koja se manifestuje povećanjem ravnotežnog međuatomskog rastojanja za Δa , gde je *a* perioda rešetke. Granična vrednost za Δa je polovina konstante rešetke. Fizički razlozi za elastično ponašanje razlikuju se od materijala do materijala i zavise od njegove mikroskopske strukture.



Slika 4.6. Nedeformisana i elastično deformisana kristalna rešetka

Deformacija za koju je tipično da materijal trajno menja oblik i dimenzije (ali ne i zapreminu) usled raskidanja hemijskih veza između atoma i njihovog **trajnog** pomeranja u nove ravnotežne položaje

za udaljenost najmanje jednaku parametru rešetke predstavlja *plastičnu* deformaciju (slika 4.7). Ona se realizuje **mehanizmom tangencijalnog ili smicajnog naprezanja** i praćena je porastom temperature materijala usled pretvaranja potencijalne energije u kinetičku energiju sistema tokom naprezanja. Pored trajne promene oblika, posledice plastične deformacije jesu i promene mikroskopske i submikroskopske strukture. U zavisnosti od temperature na kojoj se odvija, razlikuju se hladna i vruća plastična deformacija. O tome više reči u poglavlju 4.7. Mikroskopski mehanizmi odgovorni za plastičnost materijala svojstveni su za svaki material ponaosob.





Slika 4.7. Plastična deformacija kristalne rešetke smicanjem

Granica iznad koje elastična deformacija prelazi u plastičnu ne zavisi samo od vrednosti primenjenog spoljašnjeg napona, već i od vrste materijala koji je podvrgnut opterećenju. svaki materijal Naime, ima svoju karakterističnu krivu naprezanja. Na slici 4.8 levo prikazana je tipična kriva naponnaprezanje.

Na njoj se uočava kontinualan prelaz iz oblasti linearne zavisnosti naprezanja od napona, odnosno oblasti u kojoj je aktuelna elastična deformacija u područje gde je odnos napona i naprezanja nelinearan i gde se za primenjeni napon odvijaju isključivo plastične deformacije. Materijal se nastavlja plastično deformisati sve dok naprezanje ne dostigne tačku loma. Međutim, kod materijala koji su čvrsti i krti (slika 4.8, desno), plastična deformacija u potpunosti izostaje, odnosno nakon elastične deformacije odmah sledi

lom u materijalu. Takođe je moguće, prvenstveno kod plastičnih materijala, da oblast elastičnih deformacija bude vrlo mala i da plastična deformacija bude dominatna već i za male vrednosti opterećenja. Materijali poput metala pokazuju postepeno smanjenje naprezanja sa rastućim naprezanjem, što znači da ih postaje lakše deformisati kako se vrednosti napona naprezanja približavaju tački loma.



Slika 4.8. Dijagram napon-naprezanje za različite materijale

Takođe, kod nekih materijala, a takav je na primer značajan broj polimera, zavisnost ni u delu krive koji odgovara elastičnoj deformaciji nije linearna, kako je prikazano na slici 4.9. U tom slučaju, materijal se karakteriše ili tangent modulom koji predstavlja nagib krive napon-deformacija u određenoj tački (pri određenom naponu) ili sekant modulom koji predstavlja nagib prave povučene kroz početnu tačku (naječešće koordinatni početak) i neku odabranu tačku (najčešće polovina pika krive napon-deformacija) na krivoj napon-deformacija.



Slika 4.9. Kriva napon-deformacija u slučaju nelinearnog elastičnog ponašanja

U cilju detaljnije ilustracije toka deformacije materijala u funkciji napona, na slici 4.10 prikazan je konvencionalni dijagram istezanja na primeru mekog čelika.

U području malih istezanja kriva odgovara linearnoj zavisnosti deformacije od spoljašnjeg napona, odnosno to je oblast u kojoj važi Hooke-ov zakon (4.2). U skladu s tim, tačka P predstavlja granicu proporcionalnosti između naprezanja i deformacije. Iznad nje istezanje ispoljava nešto brži, odnosno nelinearan rast u funkciji napona sve do tačke E koja označava granicu elastičnosti. Ona odgovara maksimalnom naprezanju do kojeg materijal može da se ponaša elastično. Za vrednosti istezanja veće od ove, materijal se po rasterećenju ne vraća u potpunosti na početne dimenzije, odnosno, osim elastičnih, nastaju i

trajne plastične deformacije. Napon pri kojem izduženje počinje primetno brže da raste naziva se *napon tečenja*. Njega karakterišu dve vrednosti: gornja (tačka T_g) i donja granica tečenja (tačka T_d). Za razvlačenje je karakteristično da pri malim povećanjima naprezanja nastaju velike deformacije u materijalu.

Kod materijala koji imaju kontinualan prelaz iz područja elastičnih u područje plastičnih deformacija utvrđuje se konvencionalna granica razvlačenja. To je ono naprezanje koje nakon rasterećenja ostavlja u materijalu izvesnu plastičnu deformaciju. Kod krtih materijala lom obično nastaje ubrzo iznad ove vrednosti, usled kidanja veza između atoma. Tačka M odgovara maksimalnoj vrednosti sile istezanja F_M , a njoj odgovarajuće naprezanje u materijalu predstavlja *maksimalnu zateznu čvrstoću* R_M . Površina preseka uzorka materijala od trenutka dostizanja sile F_M počinje da se smanjuje zbog čega



Slika 4.10. Dijagram istezanja mekog čelika

naprezanje, iako se sila smanjuje, nastavlja da raste. Zatezna čvrstoća je osnovna mehanička osobina na osnovu koje se materijali vrednuju prema svojoj mehaničkoj otpornosti. Tačka K obeležava granicu kidanja do kojeg dolazi pod dejstvom sile kidanja F_K .

Dijagram napon-deformacija prikazan na slici 4.10 naziva se inženjerski ili konvencionalni dijagram. Međutim, on ne odgovara realnom stanju u materijalu. Naime, vrednost naprezanja utvrđuje se deljenjem sile s početnom površinom poprečnog preseka, što je ispravno samo u području elastičnih eformacija. Stvarno naprezanje dobiva se deljenjem trenutne sile s trenutnom površinom. Na slici 4.11 dat je uporedni prikaz stvarnog i inženjerskog napona u funkciji jediničnog naprezanja.

Relacije koja daje vezu između stvarnog napona R, inženjerskog napona σ i deformacije ε su oblika:

$$R = \sigma \cdot (1 + \varepsilon) \tag{4.21}$$

$$\varepsilon_s = \ln(1 + \varepsilon) \tag{4.22}$$



Slika 4.11. Stvarni i inženjerski napon u funkciji naprezanja



Slika 4.12. Zavisnost mehaničkih karakteristika od temperature kod polimera i metala

Takođe treba naglasiti da u teoriji plastičnosti ne postoji jednoznačna veza između deformacije i naprezanja, zbog čega je neophodno poznavati istoriju deformacije. Osim toga, na oblik dijagrama istezanja utiču i brzina deformacije materijala i temperatura (slika 4.12). Naime, sa porastom temperature ispitivanja smanjuju se modul elastičnosti materijala, granica proporcionalnosti, granica tečenja, granica čvrstoće, a Poisson-ov broj, a zaostalo relativno produženje kod loma i poprečna kontrakcija se povećavaju.

U tabeli 4.2 istaknute su najznačajnije karakteristike po kojima se elastična i plastična deformacija međusobno razlikuju.

Elastična deformacija	Plastična deformacija
Privremena deformacija koja traje samo tokom dejstva sile.	Trajna deformacija
Po uklanjanju sile, telo se vraća u	Telo i nakon uklanjanja sile ostaje
prvobitan oblik.	trajno deformisano.
Po uklanjanju sile, atomi se vraćaju u	Po uklanjanju sile, atomi se ne vraćaju
prvobitne položaje u rešetki.	u prvobitne položaje u rešetki.
Elastična deformacija je kvantitativno mala, kao i sila koja je uzrokuje.	Plastična deformacija je kvantitativno velika, kao i sila koja je uzrokuje.
Energija apsorbovana u materijalu tokom	Energija apsorbovana u materijalu
elastične deformacije predstavlja modul	tokom plastične deformacije predstavlja
otpornosti.	modul žilavosti.
Elastičnu deformacije je moguće opisati Hook-ovim zakonom.	Plastičnu deformacije nije moguće opisati Hook-ovim zakonom.
Prilikom dejstva sile, materijal se najpre	Plastična deformacija se odvija tek
elastično deformiše. Mehaničke i	nakon elastične deformacije.
matalurške osobine materijala pritom	Mehaničke i matalurške osobine
ostaju nepromenjene.	materijala se pritom značajno menjaju.

|--|

4.4. Plastična deformacija-dislokacije

Još krajem devetnaestog veka bilo je poznato da se kristali deformišu mehanizmom klizanja. Početkom dvadesetog veka vršena su merenja naprezanja potrebnih da indukuju proklizavanje, pri čemu je ustanovljeno da su izmerene vrednosti bile daleko niže od onih izračunatih na osnovu jednostavnog modela klizanja. Još jedan problem teorijskih proračuna bio je taj što se smatralo se da se klizanje odnosi na atomsku ravan u celini. Sredinom 1930-ih G. I. Taylor, M. Polanyi i E. Orovan, nezavisno jedni od drugih, pretpostavili su da su za neusaglašenost između izmerenih i izračunatih čvrstoća odgovorni defekti, izvorno prisutni u strukturi kristala, koji predstavljaju granice između oblasti međusobno smaknutih za jedinicu klizanja - *dislokacije*. Prisustvo dislokacija ima za posledicu da su međuatomske veze slabije, zbog čega se jedan sloj atoma lakše pokreće. Sa pojavom elektronskog mikroskopa dve decenije kasnije bilo je moguće i vizuelno detektovati dislokacije.

Kretanje dislokacije u kristalu omogućava proklizavanje, odnosno deformaciju. Napon koji je potrebno primeniti da bi se dislokacija pomerila naziva se kritični napon za klizanje. Njegova vrednost značajno je manja nego kada bi se deformacija odvijala istovremenim pomeranjem svih atoma iznad ravni klizanja. Dakle, u bilo kojem trenutku klizanje se, umesto na celoj kliznoj ravni, odvija samo na dislokaciji. Za svaki elementarni akt, korak pomeraja dislokacione linije odgovara jednom međuatomskom rastojanju. Dislokaciono kretanje manifestuje se smicanjem dela kristala iznad ravni klizanja u odnosu na drugi deo kristala u iznosu koji odgovara periodi rešetke, odnosno kristal se deformiše.

Postojanje defekata objašnjeno je na osnovu termodinamičkog modela, prema kojem svaki kristal teži stanju minimalne slobodne energije (Gibsove energije). Uvođenjem i najjednostavnijeg oblika defekta u kristalnu rešetku, dolazi do male promene entalpije (*H*) i velikog porasta entropije (*S*), usled velikog broja mogućnosti smeštanja defekta u strukturu rešetke. Prema dobro poznatoj relaciji: $\Delta G = \Delta H$ - $T\Delta S$, porast konfiguracijske entropije dovodi do smanjenja Gibsove energije. Kako kristali teže stanju minimalne slobodne energije, pri određenoj temperaturi realni kristali će sadržavati izvestan, ravnotežni broj defekata.

Prema geometrijskom obliku strukturni defekti mogu grupisati na sledeći način:

Tačkaste defekte:	Linijske defekte:	Ravanske defekte:
a) vakancije	Dislokacije	a) granice subzrna,
b) Šotkijev (Schottky)		b) granice zrna i
defekt i		c) greške slaganja.
c) Frenkelov (Frenkel)		
defekt		

Tačkasti defekti predstavljaju najjednostavnije greške u kristalnoj rešetki. Pod njima se podrazumevaju:

* prazna mesta (vakancije), tj. nezaposednuti čvorovi kristalne rešetke (slika 4.13) i

* intersticijski atomi, tj. atomi smešteni van čvora rešetke (slika 4.14). Ovaj tip defekata manifestuje se kao Šotkijev (katjon-vakancija + anjon-vakancija) ili Frenkelov defekt (par vakancije i intersticijalne čestice).



Slika 4.13. Tačkasti defekt-vakancija



Slika 4.14. Tačkasti defekt-intersticijski atomi

Svi gore navedeni defekti imaju značajan uticaj na mehaničke i fizičke osobine materijala, ali će ovde akcenat biti stavljen na dislokacije budući da su one ključne za objašnjenje mehanizma plastične deformacije.

Dislokacija predstavlja tip linijske nesavršenosti u kristalu koji nastaje kao posledica nagomilavanja niza tačkastih defekata, a čiji se smer i pomeraj definišu preko **Burgersovog** (Johannes (Jan) Martinus Burgers) **vektora** *b*. Burgersov vektor najčešće je određen je rastojanjem između dva susedna atoma. Za definisanje vektora *b* neophodno je konstruisati Burgersovu petlju, tako što se na strukturi sa dislokacijom (odnosno u realnom kristalu) odabere jedan atom, pa se pomeranjem do susednih atoma zatvori petlja (slika 4.15, levo). Po zatvaranju petlje izbroji se broj pomeraja. U slučaju idealnog kristala (kristala bez dislokacija), za isti broj pomeraja nedostajaće još jedan kako bi se zatvorila petlja i upravo je on određen Burgerovim vektorom (slika 4.15, desno).

Burgerova petlja obilazi se u smeru kazaljke na satu, pa je vektor b onaj koji kreće iz početnog atoma (S) do završnog atoma (F).

Broj dislokacija u nekom materijalu izražava se na jedan od sledeća dva načina:

-preko dislokacione gustine (ukupne dislokacione dužine po jedinici zapremine) ili

-broja dislokacija koje presecaju jediničnu oblast (odnosno kroz posmatranu površ preseka kristala).

Primera radi, gustina dislokacija može se menjati od 10^5 cm⁻² u pažljivo pripremanim metalnim kristalima do 10^{12} cm⁻² u vrlo deformisanim metalima.



Slika 4.15. Definicija Burgerovog vektora

Dislokacije u kristalu mogu se obrazovati nekim od sledećih mehanizama:

- deformacijom kristala pod uticajem spoljašnje sile,
- termičkom obradom,

- pri neoptimalnim uslovima rasta kristala,
- kondenzacijom vakancija

Dislokacije u kristalu formiraju se proizvoljno, i prilikom premeštanja transportuju pomeraj



indukujući tako plastičnu deformaciju koja je proporcionalna njihovom kretanju. Veličina pomeraja u kristalima je kvantovana veličina i naziva se **Burgersov pomeraj**. Bitno je napomenuti da prilikom kretanja dislokacija važi pravilo očuvanja Burgersovog vektora (slika 4.16).

Naime, ako se dislokacija nađe u kontaktu sa susednim dislokacijama u čvoru, važi sledeće:

$$\vec{b}_1 = \vec{b}_2 + \vec{b}_3 \tag{4.23}$$

Slika 4.16. Sabiranje Burgersovih vektora

Na osnovu ovog pravila sledi da čvor dislokacija sadrži tri ili više dislokacija, jer dve dislokacije ne mogu zadovoljiti pravilo zatvaranja trougla Burgersovih vektora. Međutim, ukoliko se nađu dve dislokacije sa istim iznosom i smerom, ali različitom orijentacijom Burgerovog vektora, one se međusobno poništavaju i ponovo se uspostavlja idealna kristalna struktura.

Prema međusobnom položaju Burgersovog vektora b i dislokacione linije (granice između deformisanog, odnosno klizajućeg i nedeformisanog, odnosno neklizajućeg dela kristala), razlikuju se **ivične i spiralne** (zavojne) dislokacije.

Ivična dislokacija nastaje usled formiranja dodatne atomske ravni smeštene između redovnih vertikalnih ravni u kristalu, koje zbog toga postaju savijene u njenoj okolini (slika 4.17). Završni red atoma "ubačene" poluravni obrazuje dislokacionu liniju. Ona se najčešće obeležava sa simbolom \perp . Vodoravna crtica predstavlja položaj dislokacione ravni, a vertikalna crtica se odnosi na ekstra ravan. Atomi iznad dislokacione linije su sabijeni, a oni ispod istegnuti. Zbog toga u okolini ekstra ravni dolazi do promene naponskog polja, u smislu da se iznad ravni klizanja javlja oblast sa pritisnim naponima, a ispod nje oblast sa zateznim naponima (slika 4.18). Vrednost ove deformacije opada sa povećanjem udaljenosti od dislokacione linije.

Spiralna dislokacija nastaje mehanizmom smicanja



Slika 4.17. Ivična dislokacija

jednog dela kristala u odnosu na drugi pod dejstvom naprezanja duž ravni klizanja (slika 4.19). Formiranje ovog tipa dislokacije se može posmatrati kao istovremeno prosecanje kristala po odgovarajućoj ravni i smicanje u toj istoj ravni. Linija koja odvaja smaknutu od nesmaknute oblasti kristala naziva se linija zavojne dislokacije. Kod ivične dislokacije Burgersov vektor je normalan na dislokacionu liniju (slika 4.18), a kod spiralne je paralelan sa njom (slika 4.19). Ivične dislokacije mogu klizati samo po ravni klizanja u kojoj leži dislokaciona linija, dok zavojna dislokacija može klizati po bilo kojoj kliznoj ravni.



Slika 4.18. Naponsko polje u okolini ivične dislokacije

Ivična i zavojna dislokacija predstavljaju granične slučajeve linijskog tipa defekta u kristalima, što znači da postoje i mešane dislokacije koje sadrže i ivičnu i zavojnu komponentu.



Slika 4.19. Formiranje zavojne dislokacije

Prema tome da li u posmatranom redu ima više ili manje atoma od broja koji je karakterističan za rešetku bez defekata, razlikuju se pozitivne i negativne dislokacije.

Pravac klizanja g normalan je na ivičnu dislokaciju (slika 4.20, a)), zbog čega ovaj tip dislokacionog kretanja može dovesti do kompresije, zatezanja i smicanja rešetke. Zavojne dislokacije svojim kretanjem uzrokuju isključivo smicanje rešetke (slika 4.20, b). Bitno je naglasiti da mobilnost dislokacija zavisi od tipa kristalne rešetke i stepena jonizacije.

Kretanje dislokacije moguće je poistovetiti sa elastičnim talasnim širenjem. Elastični talas tela može se razložiti na primarni i sekundarni, odnosno *P* talas i S talas. P talasi predstavljaju talase kompresije jer čestice u čvrstom materijalu osciluju duž pravca širenja talasa. Kod *S* talasa čestice osciluju u pravcu normalnom na smer širenja talasa. Analogno, u slučaju ivične dislokacije, Burgersov

Termičke i mehaničke osobine materijala

vektor koji predstavlja kretanje atoma paralelan je smeru klizanja dislokacije, dok je kod zavojne dislokacije on normalan na smer klizanja. Dakle, ivična dislokacija odgovara longitudinalnom talasu, a spiralna je ekvivalentna talasu smicanja, odnosno transverzalnom talasu (slika 4.20, c) i d) respektivno). Takođe, brzina P talasa veća je od brzine S talasa, a kretanje ivične dislokacije je brže od kretanja spiralne.



Slika 4.20. Kretanje dislokacija kroz kristal; a) ivična dislokacija b) spiralna dislokacija, c) dislokacioni longitudinalni talas, d) dislokacioni transferzalni talas

Teorijska granica za brzinu prostiranja dislokacija je brzina zvuka u kristalu, budući da se se elastični talasi ne mogu kretati brzinom većom od te. S druge strane, eksperimentalno je ustanovljeno da se dislokacije kreću manjim, a ponekad i vrlo malim brzinama. Trenje koje "sputava" kretanje dislokacija javlja se usled interakcije dislokacija sa rešetkom, odnosno zbog dejstva Peierlsove (Rudolf Ernst Peierls) sile.

Naime, da bi se dislokacija mogla pomerati, neophodno je da se atomske veze između atoma oko dislokacije prekinu i ponovo uspostave, odnosno da se dislokacija, koja leži u lokalnom energijskom minimumu, podigne preko "energetskog brežuljka". Energija koja je potrebna za pomeraj dislokacija manifestuje se u obliku toplote. Peierls-ova sila je naročito velika u kovalentnim kristalima gde su veze jako usmerene, te je takve materijale praktički nemoguće plastično deformisati (npr. Si i Ge). U metalima se atomi drže na okupu preko interakcije s kvazi slobodnim elektronima, zbog čega je kretanje dislokacija olakšano. Takođe, u čistim metalima nema smicajnih veza na jezgrima dislokacija, pa je otpor tipa viskoznoznog otpora u tečnosti zanemarljiv (Kuhlmann - Vilsdorf, 1960). U kovalentnim kristalima, međutim, on je dominantan. Posledica delovanja Peierls-ove sile je da je klizanje favorizovano u ravnima

sa većim međuatomskim rastojanjem i manjim Burgersovim vektorom, kao i to da su ivične dislokacije mobilnije od spiralnih.



Slika 4.21. Cilindar sa spiralnom dislokacijom

Još jedna značajna karakteristika kretanja dislokacija je da je ono retko kada usklađeno, pa dislokacione linije ne teže da budu ravne, već su zakrivljene ili čak imaju oblik šiljka. Takođe, s obzirom na to da dislokacija predstavlja ivicu smicajne površine, njeno kretanje je obično trodimenzionalno. Naponska polja oko dislokacija uzrokuju njihovu međusobnu interakciju i to tako da se dislokacije suprotnog predznaka privlače jer se mogu poništiti (nestaje elastična energija), a dislokacije istog predznaka se odbijaju jer bi približavanje još više povećalo unutrašnje naprezanje (elastičnu energiju).

U cilju izračunavanja elastične energije pohranjene u kristalu, razmotrićemo cilindar, koji predstavlja polje naprezanja (slika 4.21), a koji sadrži spiralnu dislokaciju. Elastično smicanje u ovom slučaju iznosi:

$$\varepsilon = \frac{b}{2\pi r} \tag{4.24}$$

$$\sigma = G\varepsilon = G\frac{b}{2\pi}$$
(4.25)

Kako je prema definiciji $\sigma = \frac{dF}{dS}$ (gde je element površine dS = ldr), energija, potrebna da se izvrši smicanje za iznos Burgersovog vektora *b*, određena je relacijom:

$$dE = dFb = \sigma dSb = \sigma ddr \tag{4.26}$$

Imajući u vidu da je smicanje primenjeno samo na polovini kristala, i uzimajući u obzir izraz 4.25, dobija se:

$$dE = \frac{Gb^2l}{4\pi} dr \tag{4.27}$$

Nakon integracije, za sopstvenu elastičnu energiju pohranjenu u cilindru dužine l i poluprečnika R u okolini dislokacije dobija se:

$$E = \frac{Gb^2l}{4\pi} \ln \frac{R}{b_0} \tag{4.28}$$

Ukoliko se izraz 4.28 podeli sa l, dobija se elastična energija po jedinici dužine:

$$W(R) = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{b_0}$$
(4.29)

133

Sličan račun za ivičnu dislokaciju daje:

$$W(R) = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln\frac{R}{b_0}$$
(4.30)

gdje je v Poissonov koeficijent.

Za mešani tip dislokacije, čiji Burgersov vektor je pod uglom u odnosu na dislokacionu liniju, elastična energija predstavlja zbir spiralne dislokacije Burgersovog vektora $b\cos\theta$ i ivične dislokacije Burgersovog vektora $b\sin\theta$:

$$W_{mix}(R) = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \left(1 - \nu^2 \cos\theta\right) \ln\frac{R}{b_0}$$
(4.31)

Ako je posmatrani materijal monokristalne strukture, za R se uzima dimenzija kristala; za polikristalne materijale pod veličinom R podrazumeva se dimenzija polikristalnog zrna.

Uvrštavanjem odgovarajućih brojnih vrednosti u jednačinu 4.29 (ili 4.30), za energiju po jedinici međuatomskog rastojanja dobija se vrednost oko 3.3 eV, što je višestruko veća vrednost nego u slučaju tačkastih defekata. Naime, prilikom formiranja vakancija promena entalpije je zanemarljiva u odnosu na promenu konfiguracijske entropije, dok u slučaju dislokacija važi obrnuto, pa je broj dislokacija koji može postojati u termodinamičkoj ravnoteži u kristalu zapravo mali.

Ova energija se može smanjiti preraspodelom dislokacija na način da obrazuju tzv. dislokacijski zid (engleski "kink"). U tom slučaju ravni ostaju zakrivljene samo u blizini dislokacijskog zida, pa naprezanje dugog dometa nestaje. O tome više reči u narednom poglavlju.

Interkacija dislokacija s drugim defektima, kao što su tačkasti defekti, primesni atomi, druge dislokacije, granice zrna i međufazne granice podsredstvom dugodometnih naponskih polja, uzrokuje da se ti defekti ponašaju kao prepreke za kretanje dislokacija na kojima se one zaustavljaju, zbog čega su neophodna dodatna naprezanja da bi se one ponovo pokrenule.

4.5. Mehanizmi plastičnog tečenja

Kao što je već naglašeno poglavlju 4.3, neophodan uslov za nastanak plastične deformacije jeste da sila naprezanja dostigne odgovarajuću kritičnu vrednost (slika 4.10, tačka *E*). Kako se tokom ovog tipa deformacije ne menja gustina materijala niti njegova struktura, mehanizam plastične deformacije bilo je moguće objasniti tek sa uvođenjem pojma dislokacije. Bitno je naglasiti da samo smicajni napon može izazvati trajno pomeranje atoma, a da se pri tome sačuva veza između njih. Ovakva vrsta naprezanja izaziva klizanje, odnosno paralelno pomeranje tankih slojeva kristala u odnosu na susedne, te se jedan deo kristala pomera u odnosu na drugi. Tokom plastične deformacije dislokacije se kreću kroz kristalnu rešetku i to tako da se pomera jedan red atoma za drugim.

Posmatrano na atomskom nivou, plastična deformacija u monokristalima može se odvijati prema nekom od sledeća dva mehanizma:

- klizanje (dominanti mehanizam plastične deformacije),

- **dvojnikovanje** (mehanizam aktuelan pri niskim temperaturama, velikim brzinama deformacije i u slučaju malog broja kliznih sistema u metalu).

4.5.1. Klizanje

Klizanje spada u osnovni mehanizam plastične deformacije metala. Pod njim se podrazumeva proces smicanja jednog dela kristala po određenim kristalografskim ravnima i pravcima. Klizanje može da bude translatorno i složeno. Translatorno klizanje se odvija onda kada proces klizanja nije praćen dopunskim pojavama, kao što su: savijanje ravni klizanja, uvijanje, obrazovanje blokova, dvojnikovanje itd.

Mehanizam translacionog klizanja realizuje se pod dejstvom smicajnog napona, koji indukuje pomeranje dva dela kristala duž određenih kristalografskih ravni, na rastojanju koje odgovara vektoru rešetke, odnosno celom umnošku vektora rešetke. Ovaj tip klizanja ima dakle za posledicu da atomi klize po kliznim ravnima stvarajući klizne stepenice, a da njihov raspored u kristalnoj rešetki nakon svakog klizanja ostaje sačuvan. Treba naglasiti da prilikom klizanja (ivičnih ili spiralnih dislokacija) dolazi do postepenog premeštanja relativno malog broja atoma, a ne neke veće skupine (slika 4.22).



Slika 4.22. Kretanje ivične dislokacije kroz monokristal

Korak kretanja dislokacije po kliznoj ravni definisan je intenzitetom, smerom i orijentacijom Burgersovog vektora. Tokom klizanja dislokacije različite orijentacije kližu u suprotnom smeru, a smicajni napon deluje u smeru Burgersovog vektora na kliznu ravan. Klizanje je spontan proces jer su dislokacione linije područja u kristalu koja imaju veću energiju, pa se dejstvo relativno malih tangencijalnih napona sabira (superponira) sa unutrašnjim naponima u kristalu.



Slika 4.23. Kretanje dislokacija u monokristalu
U monokristalima postoje ravni sa povoljnim kristalografskim pravcima za kretanje dislokacija (*pravci klizanja*) (slika 4.23). To su istovremeno i ravni sa najvećom gustinom atomskog pakovanja. Budući da je međuatomsko rastojanje u ovakvim ravnima manje od prosečnog, rastojanje normalno na kliznu ravan je veće, zbog čega je i klizanje ovakvih ravni olakšano.

Različite kristalne rešetke imaju različit broj ravni klizanja (slika 4.24). Tako npr. površinski centrirana kubna rešetka ima pravac klizanja 110 i ravan klizanja 111 pa je broj kliznih sistema za ovaj tip kristalne rešetke 12. Pravac klizanja u zapreminski centriranoj kristalnoj rešetki je 111, a moguće klizne površine su 110, 112 i 123, što znači je u ovom slučaju broj potencijalnih kliznih sistema 48. To međutim ne znači da se oni svi mogu simultano pojaviti. Bitno je napomenuti da translaciono klizanje nema za posledicu promenu tipa kristalne rešetke.

Blokiranje kretanja dislokacija na nekim linijama klizanja usled nailaska na druge defekte u kristalnoj rešetki praćeno je povećanjem otpornosti na smicanje, odnosno rastom otpora protiv daljeg deformisanja. Ovaj proces se naziva deformaciono ojačanje. O njemu više reči u poglavlju 4.8.



Slika 4.24. Klizne ravni i sistemi u površinski centriranoj i zapreminski centriranoj rešetki

Osim klizanja, koje podrazumeva kretanje po ravni klizanja koja obuhvata dislokacijsku liniju i Burgersov vektor, dislokacije mogu i da se kreću normalno na Burgersov vektor, izlazeći iz klizne ravni, što se naziva *penjanjem*.

Penjanje dislokacija je proces koji je aktuelan tek na višim temperaturama, budući da je određen difuzijom atoma i tačkastih defekata. Dislokacije se kreću prema gore ili dole u zavisnosti od toga s koje strane je uklonjen ili dodat niz atoma, pa se razlikuju pozitivno i negativno penjanje. Dislokacijska linija često je neravna linija koja se sastoji od takozvanih dislokacijskih stepenica (slika 4.25). Ove tzv.



Slika 4.25. Dislokacione stepenice: džog i kink

stepenice nastaju difuzijom vakancija i grupe vakancija na dislokacijsku liniju. Stvaranje dislokacijskih stepenica je energetski favorizovano zbog rasta konfiguracijske entropije, što za posledicu ima smanjenje slobodne Gibsove energije. Naime, oduzimanje za i dodavanje atoma po stepenicama potrebno je manje energije nego po ravnoj liniji. Znači, penjanje i spuštanje će se odvijati parcijalno po određenim delovima.

Postoje dve vrste dislokacijskih stepenica: gurajuće, tkz. džogovi (eng. "jogs") i prelomljene, tzv. kinkovi (eng. "kinks"). One predstavljaju korake atomskih dimenzija u dislokacionoj liniji (slika 4.26, a)). Pritom se džogovi kreću se s jedne klizne ravni na drugu, dok se kinkovi kreću u okviru jedne klizne ravni (slika 4.25). Presek dve dislokacije sa različitim Burgersovim vektorom proizvodi po jedan džog po dislokaciji, a džog koji je van ravni klizanja usidrava dislokaciju (slika 4.26, b) i c)). U slučaju kada je zatezna sila dislokacione linije dovoljno velika, džog koji zauzima dislokaciju može da se kreće napred emisijom ili apsorpcijom vakancija.



Slika 4.26. Kretanje dislokacionih stepenica

4.5.1.1. Mehanizmi generisanja dislokacija

Kako je već napomenuto, osim izvorno prisutnih dislokacija u strukturi realnog kristala, ovaj tip defekata takođe može nastati i tokom mehaničke deformacije kristala. Mehanizam se bazira na procesu formiranja novih dislokacija iz već postojećih, a kojeg su predložili Frank i Rid (F.C. Frank i W. T. Read). U cilju njegovog objašnjenja, razmotrićemo dislokaciju Burgersovog vektora *b* u kristalnoj ravni klizanja zakačenu na dva kraja, A i B (slika 4.27).

Ako na ravan klizanja deluje smicajni napon τ , tada, usled naprezanja, na dislokacionu liniju deluje smicajna sila $F = \tau \cdot bx$, (gde x rastojanje između tačaka A i B). Ova sila deluje normalno na liniju, zbog čega dislokacija teži da se izduži i savije u luk. Njoj se suprotstavlja linijski napon dislokacije $G \cdot b^2$ koji deluje na svaki kraj dislokacije duž pravca dislokacione linije. Ako se dislokacija savije, krajevi dislokacije će obrazovati ugao sa pravom AB, pa linijski napon dobija vertikalnu komponentu koja deluje direktno protiv smicajne sile. Za dovoljno visok smicajni napon i savijanje dislokacije, vertikalna komponenta linijskog napona raste kako se dislokacija približava polukružnom obliku.

Kada dislokacija zadobije oblik polukruga, sav napon dislokacione linije deluje protiv sile savijanja jer je zatezanje linije normalno na pravu AB. Dakle, napon potreban za generisanje dislokacije iz Frank-Read-ovog izvora se dobija iz sledećeg uslova:

$$F = \tau \cdot bx = 2G \cdot b^2 \Longrightarrow \tau = \frac{2Gb}{x}$$
(4.32)

Ako se smicajni napon dalje poveća i dislokacija pređe polukružno ravnotežno stanje, spontano će nastaviti dalje da se savija i raste, sve dok se segmenti koji se spiralno vrte oko tačaka A i B ne sudare i



Slika 4.27. Frank-Ridov izvor dislokacije

međusobno ponište. Proces ima za rezultat formiranje dislokacione petlje oko A i B u ravni klizanja koja se širi na račun kontinualnog smicajnog napona, a takođe obrazuje i nova dislokaciona linija između A i B. Ona, pod obnovljenim ili kontinuiranim smicanjem, može generisati nove dislokacione petlje na upravo opisan način.

Važno je napomenuti da ukoliko napon τ ne dostigne vrednost definisanu jednačinom 4.32, i ako se dislokacija ne savije nakon polukružnog ravnotežnog stanja, izostaje formiranje dislokacione petlje jer se dislokacija vraća u prvobitno stanje.

Drugi mehanizam formiranja dislokacija se

(a)

(b)

(c)

(d)

zasniva na procesu višestrukog unakrsnog klizanja, kojeg su prvi predložili Kehler i Orovan (J.S.Koehler i E. Orowan) (1952 godine), a eksperimentalno su

(111)

۲b

(101)

(111)

ga potvrdili Džonston i Gilman (W.G. Johnston, J.J. Gilman) (1959 godine). Ovaj mehanizam karakterističan je isključivo za zavojne dislokacije,

jer je Burgersov paralelan liniji dislokacije pa je broj mogućih ravni klizanja beskonačan, za razliku od ivične ili mešovite dislokacije koja ima jedinstvenu ravan klizanja. Mehanizam se ostvaruje tako što se spiralna dislokacija prebacuje iz klizanja duž jedne klizne ravni u klizanje duž druge klizne ravni.

Na slici 4.28 a), b) i c) ilustrovan je nastanak unakrsnog klizanja na primeru FCC rešetke, korak po korak. Zavojna dislokacija se kreće u ravni {111}, ali može da se prebaci sa ravni tipa {111} na drugu ravan koja sadrži pravac Burgersovog vektora "b" (slika 4.28, d)).

Poprečno klizanje segmenta zavojne

da se prebaci sa ravni koja sadrži pravac (a 4.28, d)). Slika 4.28. Unakrsno klizanje u FCC rešetki segmenta zavojne prio dvo džega koji delviu kog zakožujuća tažko sližna tažkoma A i D na

dislokacije dovodi do formiranja dva džoga koji deluju kao zakačujuće tačke, slično tačkama A i B na slici 4.27. To dalje znači da segment može da se umnožava prema Frank-Ridovom mehanizmu, pod uslovom da mu je dužina L veća od kritične vrednosti:

$$L_c = \frac{Gb}{\tau} \tag{4.33}$$

Bitno je istaći da mehanizam dvostrukog ukrštanja obično dovodi do formiranja samo jedne dislokacione petlje, za razliku od Frank-Ridovog izvora koji emituje više dislokacija na istoj kristalnoj ravni.

Bez pomenutih mehanizama generisanja dislokacija bilo bi nemoguće objasniti veće plastične deformacije u homogenom kristalu jer bi izvorno prisutne dislokacije prilikom deformisanja napustile kristal i tako postale nedostupne za dalji tok deformacije.

4.5.2. Kritični napon klizanja

Kako je već napomenuto, nakon prolaska dislokacije kroz monokristal, deo monokristala u blizini klizne ravni pomeren je za jedan atomski razmak u odnosu na deo ispod klizne ravni. Dakle, kretanje dislokacija uzrokuje promenu oblika monokristala koji zbog toga ostaje trajno deformisan.

Koji će sistem klizanja najpre početi da se kreće zavisi od toga u kojoj će ravni i u kojem će pravcu delovati maksimalni tangencijalni napon, kao i kolika je njegova vrednost u odnosu na kritičan smicajni napon pri kojem monokristal počinje da se deformiše.

U cilju ilustracije kritičnog napona klizanja, uzmimo za primer monokristal na koji deluje zatezna sila F duž ose kristala (slika 4.29). Normala na ravan klizanja sa pravcem dejstva sile istezanja F obrazuje ugao φ , a pravac klizanja koji leži u ravni klizanja, gradi ugao λ sa osom monokristala. Sila F može da se izrazi preko napona σ_0 koji deluje na površini A_0 , kao i preko napona σ_1 u ravni klizanja na sledeći način:

$$F = \sigma_0 A_0 = \sigma_1 A \tag{4.34}$$

odakle sledi:

$$\sigma_1 = \sigma_0 \frac{A_0}{A} = \sigma_0 \cos\varphi \tag{4.35}$$

Tangencijalni napon τ u pravcu klizanja g, kao komponenta napona σ_1 , definisan je izrazom:

$$\tau = \sigma_1 \cos \lambda \tag{4.36}$$

odnosno:

$$\tau = \sigma_0 \cos \varphi \cos \lambda \tag{4.37}$$

Izraz 4.37 predstavlja **Šmitov** (E. Schmid)**zakon** i definiše napon koji je neophodno primeniti da bi došlo do kretanja dislokacija duž ravni klizanja.

Maksimalna vrednost za $(\cos\varphi\cos\lambda)$ se dobija u sledećem slučaju:

$$\varphi = \lambda = 45^{\circ} \Longrightarrow \cos \varphi \cos \lambda = 0.5 \Longrightarrow \sigma_1 = 2\tau \tag{4.38}$$

pa se klizanje najpre javlja u kliznim sistemima orijentisanim blizu ovih uglova ($\varphi = \lambda = 45^{\circ}$) u odnosu na primenjeni napon.

Idealni HCP metali poseduju samo jedan set paralelnih blisko upakovanih ravni (0001) i tri gusto pakovana pravca, dajući tako ukupno tri klizna sistema. Shodno tome, verovatnoća gusto pakovanih ravni i pravaca orijentisanih sa λ i φ blizu 45° vrlo je mala. Kod HCP metala sa malim odnosom c/a ili pravilno legiranih HCP metala drugi klizni sistemi postaju aktivni, što ih onda čini manje krtim.



Slika 4.29. Ilustracija definicije kritičnog napona klizanja

Metal	Kristalna rešetka	Ravan klizanja	Pravac klizanja	τ _c (MPa)
Zn	НСР	0001	1120	0.18
Mg	НСР	0001	1120	0.77
Ag	FCC	111	110	0.65
Cu	FCC	111	110	0.94
		110		
Fe	BCC	112	111	27.5
		123		

Tabela 4.3. Vrednosti kritičnog smicajnog napona za različite metale

Zagrevanje ovih materijala takođe se pozitivno odražava na njihovu duktilnost. S druge strane, FCC metali sadrže četiri neparalelne gusto upakovane ravni (111) i tri gusto pakovana pravca 110 unutar svake ravni, dajući ukupno dvanaest kliznih sistema (slika 4.24), od kojih je barem jedan povoljno orijentisan za klizanje. Konačno, BCC metali imaju čak 48 kliznih sistema koji su gusto pakovani. Nekoliko sistema klizanja je uvek pravilno orijentisano da bi došlo do klizanja, zbog čega su BCC metali značajno duktilni.

Treba istaći da i unakrsno klizanje dislokacija može uticati na duktilnost metala. Unakrsno klizanje je moguće u FCC i u BCC metalima zbog velikog broja kliznih preseka, dok u HCP metalima to

nije moguće jer su ravni klizanja paralelne, zbog čega se, u cilju favorizacije dislokacionog kretanja, oni termički tretiraju ili legiraju.

Iz veze između strukture kristala i geometrije deformacije klizanjem mogu se formulisati tri osnovna zakona klizanja:

1) ravan klizanja odgovara ravni kristala najgušće posednutoj atomima;

2) pravac klizanja odgovara pravcima kristala koji su najgušće posednuti atomima;

3) od datog skupa ravni i pravaca može se izdvojiti takva ravan i pravac, gde smičuća komponenta napona dostiže najveću vrednost (tzv. aktivna ravan i pravac klizanja; aktivacija nastaje po Schmid-om zakonu tečenja).

U tabeli 4.3 prikazane su vrednosti kritičnog smicajnog napona za različite metale, odnosno različite tipove kristalnih rešetki. Treba naglasiti da prisustvo primesa može značajno da se odrazi na vrednost ove veličine.

4.5.3. Dvojnikovanje

Dvojnikovanje predstavlja drugi mehanizam plastične deformacije koji se javlja u slučaju kada klizanje nije moguće. To je proces u kojem se deo kristala deformiše na način da formira sebi simetričan deo u odnosu na nedeformisani ostatak kristala (slika 4.30).



Slika 4.30. Dvojnikovanje u monokristalu

Dvojnikovanje se odvija duž ravni koja predstavlja kristalografsku ravan simetrije između deformisanog i nedeformisanog dela kristala (slika 4.31, tabela 4.4). Za razliku od translacionog klizanja, premeštanje atoma kod dvojnikovanja manje je od međuatomskih rastojanja u kristalnoj rešetki, a naprezanje koje se javlja je uniformno. U zoni smicanja, relativni pomeraj svakog sloja kristalne ravni paralelne sa ravni dvojnikovanja je konstantan i proporcionalan rastojanju te ravni od ravni dvojnikovanja.

Značajno je napomenuti da klizanje direktno uzrokuje plastičnu deformaciju, dok dvojnikovanje dovodi do promene kristalne orijentacije, što rezultuje novim sistemom klizanja i na taj način se indirektno odražava na plastičnu deformaciju. Tokom dvojnikovanja dolazi do privremenog narušavanja rasporeda atoma u kristalnoj rešetki, ali po završetku plastične deformacije kristalna građa metala ostaje očuvana.



Slika 4.31. Ilustracija procesa dvojnikovanja duž ose simetrije

Uslovi koji omogućavaju pojavu mehanizma dvojnikovanja su velike brzine odigravanja procesa deformisanja, kao i niske temperature. Za dvojnikovanje je potreban veći napon u odnosu na klizanje.

Metal	Kristalna rešetka	Ravan dvojnikovanja	Pravac dvojnikovanja
Ag, Au, Cu	FCC	111	112
α-Fe, Ta	BCC	112	111
Zn, Cd, Mg, Ti	НСР	1012	1011

Tabela 4.4. Ravni i pravci dvojnikovanja za različite kristalne rešeke

U tabeli 4.5 istaknute su glavne odlike mehanizama odvijanja plastične deformacije po kojima se oni razlikuju.

Klizanje	Dvojnikovanje	
Orijentacija duž klizne ravni je ista	Orijentacija duž ravni dvojnikovanja nije ista	
Pomeraj atoma jednak je međuatomskom rastojanju	Pomeraj atoma manji je od međuatomskog rastojanja	
Atomi se kreću samo u kliznoj ravni	Atomi se kreću u svim ravnima u oblasti dvojnikovanja	
Odvija se u periodu od ms	Odvija se u periodu manjem od µs	
Dešava se pri manjim naprezanjima	Dešava se pri velikim naprezanjima	
Nije praćen pojavom zvuka	Klik zvuk	

Tabela 4.5. Osnovne karakteristike klizanja i dvojnikovanja

4.6. Plastična deformacija u polikristalima

Kao što je poznato, polikristalnu strukturu čine kristalna zrna različite orijentacije koja u sebi sadrže defekte, zbog čega je plastična deformacija u ovakvim materijalima kompleksija nego u monokristalima. Naime, deformacija polikristala nije jednoznačan proces, već se sastoji iz:

- transkristalne deformacije: pomeranja atoma u svakom kristalnom zrnu ponaosob, i

- interkristalne deformacije: međusobnog pomeranja atoma unutar polikristalne strukture.

Koja od navedenih deformacija će biti više zastupljena zavisi od čvrstoće kristalnih granica. Tamo gde su kristalna zrna manje čvrsta dominira interkristalna deformacija.

Mehanizam odvijanja transkristalne deformacije analogan je onom u monokristalima, odnosno realizuje se klizanjem. Međutim, zbog različite orijentacije kristalnih zrna, kao posledica međusobne interakcije, indukuje se različita naponska stanja u njima pa plastična deformacija ne počinje u svim zrnima istovremeno. Najpre se plastično deformišu ona zrna koja su povoljno orijentisana, odnosno zrna čije se ravni klizanja podudaraju sa ravnima u kojima su tangencijalna naprezanja maksimalna. U zrnima drugih orijentacija prvo se odvija elastična deformacija. Da bi se plastična deformacija započela i na ovim zrnima, neophodno je povećanje spoljašnje sile kako bi se dostigla potrebna vrednost tangencijalnih naprezanja.

S druge strane, granice zrna predstavljaju prepreku kretanju dislokacija zbog čega na njima nastaju velike koncentracije naprezanja, a interkristalna deformacija postaje otežana (slika 4.32). Granice

sa velikim uglom između kliznih ravni susednih zrna predstavljaju mesta potencijalnog poništavanja dislokacija, zbog velikog otpora njihovom kretanju. Obrnuto, granice sa malim uglom između kliznih ravni susednih zrna su mesta na kojime je otpor dislokacionom kretanju manji. S tim u vezi, koncentracija naprezanja ispod ravni klizanja može biti uzrok nastajanja nove dislokacije u susednom zrnu.

U opisu mehanizma plastične deformacije u polikristalima najčešće korišćeni modeli su Zaksov (G. Sachs), Tejlorov (G. Tailor) i samokonzistentni (*eng. self-consistent* SC) model.

Zaksov model pretpostavlja da je deformacija svakog zrna u polikristalu slobodna, odnosno da su naponska stanja u polikristalu kontinualna. Međutim, u realnoj situaciji, primena napona dovesti istog mora do diskontinuiteta distribuciji u deformacija, to jest, deformacija neće biti koordinisana i time će dovesti do pukotina. Stoga je ovaj model primenljiv materijale sa samo na omekšanim zrnima.



Slika 4.32. Zavisnost otpora prema deformaciji od veličine zrna

Kroner (E. Kröner) je predložio samokonzistentnu (SC) metodu. Ovaj model uzima u obzir interakciju između zrna i zadovoljava i geometrijsku koordinaciju i uslove ravnoteže napona. U SC modelu sva zrna smatraju se aktivnim u beskonačno uniformnom medijumu.

1930-ih godina, Tejlor je predložio model koji polikristale posmatra kao aglomerate slučajno orijentisanih monokristala, pretpostavljajući krutu plastičnost. Prema ovom modelu, plastično naprezanje je uniformno i nezavisno od pravca zrna, tj. naprezanje u bilo kojem zrnu jednako je prosečnom naprezanju. Pretpostavka da u celoj strukturi postoji jednoznačno naprezanje zrna znači da postoji prekid naprezanja na granicama zrna.

Poput Zaksovog modela, u Tejlorovom modelu polikristali se smatraju aglomeratima krutih plastičnih monokristala, ali umesto da se isti napon pripisuje svim strukturnim elementima, Tejlor je predložio da se svim zrnima pripiše isto naprezanje. Iako nameće ograničenja da plastično naprezanje svakog zrna bude isto što i makroskopska deformacija, zanemarujući na taj način interakciju između zrna, Tailorov model je široko primenljiv u predviđanju teksture velikih deformacija.

Međutim, manjkavost Zaksovog i Tejlorovog modela se ogleda u tome da ne analiziraju heterogenost koja se javlja tokom polimorfne deformacije, tj. ne uzimaju u obzir intergranularne interakcije između zrna.

Lin (T. Lin) i saradnici uradili su ekstenziju Tejlorovog modela, u smislu da su uzeli u obzir i elastičnu deformaciju i pretpostavili da je tenzor deformacije svakog zrna jednak makroskopskom tenzoru brzine deformacije polikristalnog agregata i da je kritično smičuće naprezanje svakog sistema klizanja isto za svako zrno.

Mao (W. Mao) i saradnici predložili su model prema kojem se elastična izotropna zrna deformišu pod dejstvom unutrašnjih i spoljašnjih tenzora naprezanja, uzrokovanih mehaničkom interakcijom između čestica, a koji aktiviraju klizanje kroz zrno i granične oblasti.

Očigledno je da gore pomenuti modeli plastične deformacije u polikristalnim strukturama imaju svoje opsege primene, i još uvek ne mogu u potpunosti da simuliraju i objasne deformaciono ponašanje i evoluciju teksture svih zrna tokom deformacije izazvane različitim opterećenjima. Nekoliko je razloga za to: nedovoljno poznavanje korelacije između veličina koje opisuju deformaciju polikristala, problematika interakcije između zrna (uloga veličine zrna, ravnoteža napona između zrna i koordinacija deformacija), itd...zbog čega je deformacija u polikristalima i dalje otvorena tema.

4.7. Deformacija u neuređenim sistemima

Za razliku od polikristalnih materijala, u kojima je dislokaciono kretanje identifikovano kao jedinstven mehanizam koji pokreće deformaciju, u amorfnim sistemima, usled odsustva dugodometnog uređenja i naročito zbog prirode hemijskih veza, jednoznačno definisanje deformacionog ponašanja nije tako jednostavno.

U literaturi su zastupljena dva mehanizma koja opisuju kretanje atoma u amorfnim strukturama tokom dejstva spoljašnjeg napona. Prvi mehanizam je predložio Argon (A. Argon) i podrazumeva neelastičan odziv nekoliko desetina atoma na spoljašnje smicajno naprezanje (slika 4.33, a)), a zona transformacije smicanja (*eng. shear transformation zone STZ*) predstavlja jedinicu deformacije. Drugi mehanizam, čiji je autor Spepan (F. Spaepan), razmatra redistibuciju slobodne zapremine tokom deformisanja, odnosno preskok atoma iz oblasti sa manjom slobodnom zapreminom u područje sa većom



Slika 4.3.3 Jedinična deformacija u neuređenim sistemima prema modelu a) STZ, b) Spepana

slobodnom zapreminom, stimulisan dejstvom spoljašnjeg napona (slika 4.33, b). Iako se ovaj model pokazao korisnim za dobijanje deformacione mape metalnih stakala, manjkavost ovog mehanizma se ogleda u tome da pojedinačni atomski preskoci ne mogu relaksirati lokalni smicajni napon.

Važna odlika SZT-a je da on ne predstavlja trajnu karakteristiku u strukturi, poput dislokacija u kristalima, već transformaciju koji je moguće konstatovati samo upoređivanjem atomskih položaja pre i nakon deformacije, zbog čega ga je i teško detektovati. Fitovanjem eksperimentalnih podataka iz različitih studija ustanovljeno je da se zapremina SZT-a kreće u opsegu 0.5-3.7 nm³, a što odgovara proračunu koji je uradio Argon.

Deformaciono ponašanje metalnih stakala je kompleksno i moguće ga je razložiti na homogeni odziv materijala, koji je aktuelan na visokim temperaturama i kim temperaturama i visokim naprezanjima

nehomogen odziv, koja se ispoljava na niskim temperaturama i visokim naprezanjima.

Na temperaturama iznad $\approx 0.8 T_g$, stakla se ponašaju se kao super-pothlađene tečnosti i homogeno se deformišu, pri čemu je deformacija njutnovska za mala naprezanja, a pri većim naprezanjima postaje ne-njutnovska. Ovakvo ponašanje se opisuje pomoću mikroskopskog STZ mehanizma pod pretpostavkom da se STZ aktiviraju nezavisno jedni od drugih. Naime, toplotna energija je dovoljna za aktivaciju STZ-a iznad bilo koje lokalizacije koja može nastati usled lokalizovanih unutrašnjih naprezanja.

U odzivu stakala u masivnoj formi (balk) na opterećenje ili tokom rasterećenja takođe se uočava prelazno područje. Na primer, pri opterećivanju iz neopterećenog stanja, staklo ispoljava maksimalno

naprezanje u momentu kada dođe do odstupanja od elastičnog ponašanja, a zatim "omekšava" odnosno prelazi u oblast gde dostiže stacionarnu brzinu deformacije.

Balk stakla na niskim temperaturama takođe se deformišu nehomogeno. Ova nehomogenost proizilazi iz činjenice da je gotovo svo plastično naprezanje lokalizovano u tzv. "smicajnim trakama" koje su nanometarskih dimenzija. Iako su ove trake tanke, one mogu da se, poput dislokacija, pomeraju mehanizmom kliznih stepenica. Mada se STZ i na niskim temperaturama smatra osnovnom jedinicom deformacije, teško je ustanoviti na koji način ove jedinice međusobno interaguju i tako dovode do lokalizacije smicanja. Ovo je posledica nestalne prirode STZ-a i odsustva dugodometnog uređenja, što otežava identifikaciju mikrostrukturnih promena, nastalih kao posledica pomeranja smicajnih traka.

Iako na lokalizaciju smicajnih traka prvenstveno utiču lokalna naprezanja i raspoloživa toplotna energija, nju takođe mogu afektirati i mnogi drugi faktori. Studija autora Šuha (C.Schuh) i saradnika je ukazala na korelaciju između temperature, odnosno brzine opterećenja i smicajnog ponašanja u metalnim staklima. Pritom je ustanovljeno da manje brzine opterećenja tokom utiskivanja dovode do veće nazubljenosti nego veće brzine, dok se veća nazubljenost manifestovala na višim temperaturama u odnosu na niže temperature. Smanjenje nazubljenosti u oba slučaja ukazuje na povećanje gustine smicajnih traka koje nose manju plastičnost. Iako je ovakvo deformaciono ponašanje još uvek nehomogenog karaktera, ono teži ka homogenom području u deformacionoj mapi na niskim temperaturama sa malim ili nikakvim nazubljenjem.

Tokom nanoindentacije metalnih stakala, pri cikličnoj upotrebi sfernog utiskivača na malim opterećenjima, detektovano je deformaciono ojačanje na nanoskali. Ovo ojačanje protivreči makroskopskom ponašanju metalnih stakala gde elastična viskoplastična priroda obično dovodi do omekšavanja stakla pod opterećenjem. Od naročitog značaja je činjenica da se ciklično opterećenje koje dovodi do ojačanja javlja znatno ispod opterećenja koje je obično potrebno za pokretanje smicanja. Dalje, ako bi se indentor uklonio nakon cikličnog opterećenja, ne bi bilo vidljivih ostataka ciklusa na površini uzorka. S obzirom da do ojačanja dolazi u režimu koji odgovara odzivu elastičnog materijala, to ukazuje na činjenicu da ojačanje mora da se odvija nekim mikroskopskim mehanizmom. Kako ovaj mehanizam trenutno nije moguće eksperimentalno detektovati na osnovu trenutno dostupne eksperimentalne opreme, razumevanje mikroskopskih detalja deformacionog ponašanja stakala je i dalje aktuelno pitanje.

4.8. Deformaciono ojačanje

Svaka nesavršenost u kristalu povećava unutrašnju energiju sistema na mestu gde se taj defekt nalazi. Primera radi, na slici 4.34, atomi ispod linije dislokacije u tački *B* su sabijeni, dok su atomi iznad dislokacije *B* previše razmaknuti. Ako se dislokacija *A* pomeri udesno i prođe blizu dislokacije *B*, dislokacija *A* nailazi na oblast u kojoj atomi nisu pravilno raspoređeni. Za održavanje druge dislokacije potrebna su veća naprezanja zbog veće lokalne energije, odnosno materijal je jači.

Povećanje broja dislokacija dodatno povećava čvrstoću materijala jer povećanje gustine dislokacija uzrokuje više mesta zaustavljanja za kretanje dislokacije. Gustina dislokacije značajno se povećava sa naprezanjem ili deformacijom materijala. Ovaj mehanizam povećanja čvrstoće materijala deformacijama poznat je pod nazivom deformaciono očvršćavanje, ili očvršćavanje na hladno.



Slika 4.34. Raspored atoma u okolini tačkastog defekta

Naime, pod dejstvom napona u zoni plastičnosti, odnosno pri naponu koji je veći od napona tečenja, dolazi do obrazovanja dislokacija i njihovog kretanja, kao posledica klizanja u povoljno orijentisanim ravnima. Sa porastom klizanja, dislokacije počinju međusobno da interaguju, gomilaju se i ukrštaju, što otežava daljnje klizanje. Zbog toga, pri naknadno uvedenom opterećenju-naprezanju, klizanje može da započne u onim ravnima koje zahtevaju napon $\sigma > \sigma_A$. To znači da je došlo do porasta granice elastičnosti i jačine budući da je onemogućeno kretanje atoma koje uslovljava klizanje.



Slika 4.35. Orijentacija zrna a) pre deformacije, b) nakon deformacije

Sa porastom stepena deformacije polikristala menja se i oblik zrna, kao i orijentacija rešetke u pojedinim zrnima. Kod nedeformisanih zrna orijentacija je najčešće slučajna (slika 4.35, a), a tokom deformacije se menja u usmerenu (slika 4.35, b). Na taj način polikristal se strukturno približava monokristalu, ali sa veoma velikom gustinom defekata u rešetki.

Zbog porasta gustine defekata usled promene submikrostrukture, povećavaju se otpor na deformaciju i napon tečenja. Uporedo sa naponom tečenja raste jačina na kidanje i tvrdoća, dok se plastičnost i žilavost smanjuju.

Navedene promene mehaničkih osobina tretiranog materijala (metala) uglavnom su poželjne, budući da nalaze primenu, pre svega u tehničkoj praksi. Međutim, deformaciono ojačanje može imati i negativan aspekt, npr može dovesti do smanjenja žilavosti i plastičnosti što onda onemogućava njegovu dalju preradu mehanizmom plastične deformacije.

Naknadnim odgrevanjem metala ojačanog na hladno moguće je eliminisati efekte prethodne deformacije i vratiti kristalnu građu u prvobitno stanje tako što zagrevanje podstiče difuziju dislokacionih atoma u položaje sa nižom energijom (slika 4.36).

U postupku obnove deformisane kristalne građe razlikuju se dve etape:

a) oporavljanje i

b) rekristalizacija

Pokretačku silu za odvijanje procesa oporavljanja deformisane kristalne građe predstavlja energija u metalu koja se akumulirala usled deformisanja. Proces oporavka najčešće se dešava na temperaturama ispod temperature rekristalizacije i u početnom stadijumu podrazumeva difuziju tačkastih defekata (vakancija i intersticijalnih atoma) nastalih prilikom deformacije. Sa porastom temperature počinje i preraspodela dislokacija (mehanizmom klizanja ili penjanjem) što dovodi do pokretanja



Slika 4.36. Raspored dislokacija a) pre deformacije, b) nakon deformacije

atomskih ravni rešetke. Ukoliko se premeštanje dislokacija odvija tako da se obrazuje pravilna mreža, elastična deformacija ravni, a time i slobodna energija metala se smanjuju. Pregrupisavanjem dislokacija u deformisanom zrnu nastaju blokovi (subzrna) čije se orijentacije rešetki neznatno razlikuju. Tokom oporavljanja mikrostruktura deformisanog metala se ne menja, kao ni gustina defekata. Oporavljanje se manifestuje smanjenjem unutrašnjih napona deformisanog metala, promenom fizičkih osobina (npr. smanjenjem električnog otpora) dok se mehaničke osobine ne menjaju značajnije.

Na određenoj temperaturi, a pod pretpostavkom da je stepen plastične deformacije dovoljan, započinje proces rekristalizacije. Ova temperatura je karakteristika metala koji se tretira i zavisi od energije njegovih međuatomskih veza, veličine prethodne deformacije i same čistoće metala. Naime, što je prethodna deformacija bila veća, to je i temperatura potrebna da izazove

rekristalizaciju niža i obrnuto. Primese otežavaju dislokaciono kretanje u metalu, pa time negativno utiču i na rekristalizaciju.

Rekristalizacija se odvija na račun energije uskladištene u metalu tokom deformacije, a koja se nije potrošila tokom procesa oporavka. Suštinska razlika između ova dva procesa ogleda se u tome da tokom rekristalizacije nestaju početno deformisana zrna i nastaju nova, a čiji se oblik, veličina i orijentacija rešetki razlikuju od početnih deformisanih zrna, dok se gustina defekata rešetke pritom smanjuje na veličinu koja odgovara nedeformisanom metalu. Takođe, rekristalizacija se manifestuje značajnom promenom mehaničkih svojstava, u smislu da materijal dobija sve početne osobine koje je imao pre obrade na hladno (manja jačina i tvrdoća, veća istegljivost i udarna žilavost). Ponekad, kao posledica ravnomernije strukture, neke osobine (npr. udarna žilavost) se mogu i povećati u odnosu na polazne vrednosti.

U cilju povratka elastičnih osobina metala i legura pristupa se tzv. podrekristalizacionom žarenju, koje podrazumeva žarenje na temperaturi nižoj od temperature rekristalizacije. Vrednost rekristalizacione temperature ima veliki praktičan značaj, jer ojačanje postignuto plastičnom deformacijom ostaje zadržano samo ako je obrađen materijal izložen delovanju temperature niže od temperature rekristalizacije. Ako se plastična obrada odvija na višim temperaturama ojačanje se ne pojavljuje jer se rekristalizacija dešava istovremeno sa plastičnom deformacijom; odnosno ojačanje izazvano deformacijom se eliminiše istovremenom rekristalizacijom.

Proces rekristalizacije se može podeliti na tri faze:

- a) pojava klica novih kristala i njihov rast,
- b) porast debljine kristala rekristalisanog metala i
- c) dodatni rast nekih kristala.

Klice novih kristala nastaju na mestima sa najvećom slobodnom energijom (na granicama deformisanih zrna) jer je energija potrebna za njihov nastanak na ovim mestima najmanja, a uslovi za nukleaciju najpovoljniji. Sa porastom stepena deformacije broj klica se povećava pa je krajnja struktura rekristalisanog metala sitnozrnasta. Nastali kristali imaju isti sastav i isti tip kristalne rešetke kao i okolna osnovna deformisana masa. Dakle, tokom rekristalizacije nema promene tipa kristalne rešetke.

Najveći uticaj na veličinu zrna rekristalisanog metala ima prethodni stepen prerade. Sa porastom stepena prerade raste broj oblasti koje su pogodne za pojavu klica, što se manifestuje većim brojem klica i sitnijim kristalima posle rekristalizacije. Grubozrnasta rekristalizacija se izbegava tako što se se materijal rekristalizaciono žari pri dovoljno niskoj temperaturi ili ako se prerađuje intenzivnije nego što to odgovara kritičnom stepenu deformacije. Imajući u vidu da veličina zrna nakon rekristalizacije značajno utiče na osobine metala, neophodno je uspostaviti odnos između stepena deformacije, temperature rekristalizacionog žarenja i veličine zrna nakon rekristalizacije, odnosno konstruisati rekristalizacioni dijagram.

Pod dodatnim rastom nekih kristala podrazumeva se pojava nepravilnog, odnosno diskontinualnog rasta pojedinačnih kristala u strukturi koji se javlja ukoliko tokom primarne rekristalizacije nije postignuto ravnotežno stanje i tipično je prvenstveno za čiste metale.

5. Čvrstoća materijala

5.1. Uvod

Čvrstoća (jačina) materijala definiše se kao svojstvo materijala da se odupre razaranju pod dejstvom spoljašnje sile.

Metali spadaju u čvrste i duktilne materijale koji se mogu istezati ili sabijati u nove oblike bez pucanja. Naime, za ovu klasu materijala je karakteristično da atomi mogu klizati jedni preko drugih bez potpunog prekida ili poremećaja metalne veze, pa se deformacija lako realizuje. Ovo je posledica činjenice da je energija potrebna za pomeraj dislokacija faktički zanemarljiva jer je energija pobuđivanja elektrona u metalima vrlo mala. Svi atomi su isti i međuatomske sile deluju u svim pravcima, a vezivanje u stanju deformisanja se ne razlikuje od početnog, osim što su atomi proklizali za jedno mesto. U jonskim kristalima, međutim, klizanje jedan sloja atoma preko drugog je otežano. Jonski kristal sastoji se od naizmenično poređanih pozitivnih i negativnih jona. Pomeranje jednog sloja jona za jedno mesto prekida jonsku vezu i postavlja istoimeno naelektrisane jone jedan pored drugog, zbog čega se kristal ovog tipa uređenja usled dejstva odbojne elektrostatičke sile raspada. Jonski kristali su čvrsti jer je jonska veza otporna na poremećaje, ali se lom javlja prilikom dostizanja odgovarajuće kritične tačke. Keramički materijali su obično čvrsti, tvrdi i krti. Kovaletno uređene keramike ponašaju se slično jonskim kristalima. Naime, kovalentna veza je jaka, usmerena i otporna na poremećaje, pa je uslov da dođe do da kretanja atoma i promene njihovog položaja prekid svih veza između dva sloja. U tom slučaju keramika se raspada na delove. Budući da su keramički materijali krti, rastavljene delove moguće je ponovo sastaviti. Polimeri su najčešće mekani, lako se deformišu, ali imaju tendenciju da se vrate u svoj prvobitni oblik, odnosno elastični su. Polimerni materijali sastoje se od velikih molekula (različitih veličina) međusobno povezanihVan der Valsovim vezama, zbog čega su su mekani, fleksibilni i prilično se lako protežu. U slučaju naprezanja, molekuli mogu lako da kliznu jedni preko drugih jer je ovakvo vezivanje slabo, ali se ono nikada ne prekida, osim ako se materijal ne izloži isuviše velikom naponu.

Prema načinu dejstva sile, mehanička ispitivanja sa razaranjem uzoraka dele se na dve grupe:

- ispitivanja statičkim dejstvom sile i
- ispitivanja dinamičkim dejstvom sile.

Za prvu grupu ispitivanja karakteristično je da sila deluje ravnomerno na ispitivani uzorak, odnosno odsustvuju udari i potresi uzorka. Dinamičko dejstvo sile podrazumeva da sila deluje promenljivo, odnosno menjajući intenzitet u jedinici vremena, usled čega su pri ispitivanju uzorci izloženi dinamičkim udarima i potresima.

Prema vrsti naprezanja koja se javljaju u materijalu, razlikuju se sledeće statičke metode određivanja čvrstoće: ispitivanje zatezanjem, ispitivanje pritiskanjem i ispitivanje savijanjem.

Uzorci materijala čije se mehaničke karakteristike ispituju pripremaju se u vidu epruveta oblika cilindra ili prizme. Pod uzorkom se podrazumeva odabrani komad materijala za ispitivanje, koji, kada se obradi na određenu meru i oblik prema standardu, predstavlja epruvetu. Oblik epruvete ima uticaj na vrednost i svojstva otpornosti, ali se odgovarajućim izborom njenih dimenzija ovi uticaji mogu svesti na dozvoljena odstupanja. Prilikom ispitivanja posebna se pažnja mora obratiti na oblik, dimenzije i tačnost

izrade ispitivanih uzoraka (epruveta), mesto i način njihovog uzimanja, pravac i način dejstva spoljne sile, temperaturu izvođenja eksperimenta itd.

5.2. Ispitivanje čvrstoće materijala zatezanjem

Ispitivanje čvrstoće materijala zatezanjem je statistički postupak koji pruža najpotpuniju sliku o njegovim mehaničkim svojstvima. Naime, ovu metodu moguće je izvoditi sve dok se u potpunosti ne iscrpi sposobnost deformacije materijala, pa se na taj način dobijaju brojni podaci o otpornosti i mogućnostima deformisanja. Postupak ispitivanja čvrstoće materijala zatezanjem izvodi se tako što se epruveta u podužnom pravcu izlaže zateznim silama sve do prekida, pri čemu se na odgovarajućem uređaju prati tok promene sile. Deformacije epruvete pod uticajem zatezne sile manifestuju se u vidu izduženja epruvete.

Ponašanje materijala pri ovoj vrsti ispitivanja moguće je predstaviti na dva načina. Prvi način podrazumeva direktan prikaz, odnosno preko dijagrama zavisnosti izduženja materijala od primenjene sile (slika 5.1) i on ima veliku praktičnu primenu u tehnologiji materijala i tehnici. Manjkavost ovakvog prikaza ogleda se u činjenici da ponašanje materijala zavisi od dimenzija epruvete. Da bi se to izbeglo, koristi se drugi način predstavljanja, odnosno primenjivana sila se svodi na prvobitni presek epruvete, a izduženje epruvete na mernu dužinu.

Ispitivanje materijala zatezanjem epruvete ima za cilj određivanje svojstva otpornosti i sposobnosti deformacije pri zatezanju.

Pod svojstvima otpornosti podrazumevaju se sledeće veličine (slika 5.1): granica elastičnosti, (tačka E), granica proporcionalnosti (tačka P), granica tečenja (tačka T), zatezna čvrstoća R_M.



Slika 5.1. Zavisnost sile od izduženja (levo) i napona od deformacije (desno) pri ispitivanju zatezanjem

Sposobnost deformacije materijala prilikom zatezanja opisuje se sledećim parametrima:

-izduženje Δl

-relativno izduženje A i

-suženje-kontrakcija Z.

Napon na granici elastičnosti definiše se na sledeći način:

$$R_{0.01} = \frac{F_E}{S_0} \tag{5.1}$$

gde je S_0 – početna površina poprečnog preseka epruvete, a F_E vrednost sile u tački E (slika 6.1).

Napon na granici proporcionalnosti R_T predstavlja maksimalnu vrednost napona pri kojoj važi Hooke-ov zakon i određen je relacijom:

$$R_T = \frac{F_P}{S_0} \tag{5.2}$$

gde je F_P vrednost sile u tački P (slika 5.1).



Slika 5.2. Dijagrami zatezanja sa a) izraženom i b) neizraženom granicom tečenja

Kako je već napomenuto (poglavlje 4.3), granica tečenja može se smatrati prelazom od elastičnog ka plastičnom području ponašanja materijala. Prema teoriji dislokacije, sile u elastičnom području nisu dovoljno velike da pokrenu dislokacije koncentrisanih stranih atoma. Dislokacije mogu da savladaju otpor, odnosno da započnu kretanje tek za onu vrednost sile koja odgovara granici tečenja $F_{\rm T}$. Takođe, jednom započeto kretanje dislokacija može se dalje nastaviti i pri manjim vrednostima sile. Naponi na gornjoj i donjoj granici tečenja definišu se na sledeći način:

$$R_{eH} = \frac{F_T}{S_0}$$
 $R_{eL} = \frac{F_{Td}}{S_0}$ (5.3)

Granica tečenja od velikog je značaja ne samo kod tehnički važnih materijala (npr. ugljeničnih čelika i njima sličnih materijala), nego i za materijale kod kojih dijagram napon-jedinično izduženje ne pokazuje izraženo područje razvlačenja (slika 5.2).

Upravo kod takvih materijala (tvrdi i krti materijali), umesto granice razvlačenja, određuje se tzv. konvencionalni napon tečenja $R_{p0.2}$, odnosno napon pri kojem trajno izduženje iznosi 0.2 % od prvobitne dužine epruvete:

$$R_{p_{0,2}} = \frac{F_{0,2}}{S_0} \tag{5.4}$$

On se može odrediti na dva načina. Prvi se izvodi tako što se epruveta pod minimalnim predopterećenjem stepenasto izlaže zateznim silama i rasterećuje do predopterećenja, uz očitavanje trajne dužine u svakom



Slika 5.3. Određivanje konvencionalnog napona tečenja R_{p0,2}

koraku merenja.

Drugi način predstavlja određivanje konvencionalnog napona tečenja grafičkim putem. Ovaj postupak ilustrovan je na slici 5.3. Na rastojanju od 0.2 % merne dužine povlači se prava paralelna sa linearnim delom krive napon-jedinično izduženje, a ordinata preseka te prave sa krivom napon-jedinično izduženje predstavlja konvencionalni napon tečenja $R_{p0.2}$.

Sila u momentu prekida epruvete F_K ne mora se poklapati sa maksimalnom zateznom silom F_M . U tom slučaju, epruveta se ravnomerno deformiše po celoj dužini sve dok sila ne dostigne vrednost F_M , a od tog trenutka nastaje kontrakcija preseka epruvete na ograničenom delu merne dužine te su sve deformacije pri daljnem istezanju uglavnom skoncentrisane u ovom

području.

Zatezna čvrstoća R_M definiše se kao napon koji proizvodi maksimalna sila zatezanja F_M po jedinici površine prvobitnog preseka epruvete:



Slika 5.4. Ilustracija veličina pre i nakon loma

$$R_M = \frac{F_M}{S_0} \tag{5.5}$$

Nakon dostizanja stanja koje odgovara tački M (slika 5.1), deformacija epruvete nije više ravnomerna, već se lokalizuje na relativno malu dužinu oko mesta budućeg prekida.

Pod izduženjem epruvete pozdrazumeva se razlika između merne dužine epruvete posle loma i njene početne merne dužine (slika 5.4):

$$\Delta l = l_k - l_0 \tag{5.6}$$

Da bi prekid nastao u srednjem, odnosno mernom delu epruvete, potrebno je da on ima manju površinu poprečnog preseka od krajeva.

Relativno izduženje A predstavlja količnik između izduženja epruvete i njene početne merne dužine izražen u procentima:



Slika 5.5. Različiti prekidi loma za različite materijale

 $A = \frac{l_k - l_0}{l_0} \cdot 100\%$ (5.7)

Kakav će biti oblik i izgled prekidne površine epruvete zavisi prvenstveno od vrste materijala koji se ispituje, njegovog sastava i strukture, ali i od postupka ispitivanja (slika 5.5). Izgled preloma na mestu prekida epruvete može poslužiti za kvalitativnu ocenu materijala na osnovu koje se može doneti grub sud o vrsti materijala, njegovoj plastičnosti i strukturi. Na primer, kod mekih čelika je smanjenje poprečnog preseka na mestu prekida i oko njega veoma primetno (duktilni prelom - konusni krajevi prekinute epruvete, slika 5.5, levo). Epruvete izrađene od čelika sa više ugljenika, legiranih i termički obrađenih čelika, kao i livenih gvožđa kidaju se bez primetne kontrakcije, a prekid je manje-više ravan (krt prelom, slike 5.5, desno).

Kontrakcija predstavlja suženje poprečnog preseka ispitivanog uzorka pri zatezanju-kidanju. Do najveće kontrakcije dolazi na mestu prekida uzorka i pokazuje njegovu sposobnost deformisanja u bočnom pravcu. Kontrakcija preseka se izračunava prema relaciji:

$$Z = \frac{S_0 - S_u}{S_0} \cdot 100\%$$
(5.8)

gde je S_0 prvobitna površina poprečnog preseka, S_u - površina najmanjeg poprečnog preseka na mestu prekida, a Z procentualno smanjenje površine preseka na mestu prekida.



Slika 5.6. Stvarna kriva zatezanja

Kao što je već istaknuto, ponašanje materijala pri ispitivanju zatezanjem je, umesto krivom silaizduženje, podesnije prikazati dijagramom smanjenja preseka epruvete u funkciji napona, kako zbog nezavisnosti ovakvog prikaza od dimenzija epruvete, tako i zbog fizičkog tumačenja pojava u materijalu. Naime, u području malih deformacija, sile svedene na prvobitni presek epruvete uglavnom odgovaraju naponima u epruveti, ali pri većim deformacijama suženje preseka više nije moguće zanemariti, pa silu treba svesti na trenutni, najviše deformisani poprečni presek. U tom slučaju dobija se stvarna kriva zatezanja (slika 5.6).

Budući da je sila F u svakom trenutku jednaka proizvodu stvarnog napona R i trenutnog preseka S:

$$F = R \cdot S \tag{5.9}$$

za promenu sile važi:

$$dF = R \cdot dS + S \cdot dR \tag{5.10}$$

Maksimalna sila zatezanja se dobija iz uslova da je promena sile jednaka nuli:

$$R_M \cdot dS + S_M \cdot dR = 0 \tag{5.11}$$

$$\left(\frac{dR}{dS}\right)_{\substack{R=R_M\\S=S_M}} = -\frac{R_M}{S_M}$$
(5.12)

Prema tome, za tangentu krive napon-poprečni presek (ili krive napon-suženje poprečnog preseka) u tački koja odgovara maksimalnoj sili zatezanja F_M važi:

$$R - R_{M} = \frac{R_{M}}{S_{M}}(S_{M} - S)$$
(5.13)

Za S = 0 dobija se $R = 2R_M$, što znači da tangenta stvarne krive napona u tački najveće sile seče ordinatu za S = 0 na visini jednakoj dvostrukom stvarnom naponu $R = 2R_M$ (slika 5.6, levo). U slučaju kada je R = 0 tangenta seče apscisu na rastojanju S_M od tačke koja odgovara najvećoj sili (slika 5.6, desno).

Prvi član u jednačini 5.10 uvek ima negativnu vrednost zbog kontinualnog opadanja poprečnog preseka pruvete, dok je drugi član pozitivan usled rasta čvrstoće uzrokovanog deformacijom materijala. Sve do dostizanja maksimalne sile zatezanja, u jednačini 5.11 dominantan je drugi član, pa epruveta može podneti veću silu na jače deformisanom delu nego na manje deformisanom delu i deformacija se ravnomerno širi po celoj dužini epruvete. Nakon dostizanja maksimalne sile zatezanja F_M , prvi član jednačine 5.11 počinje da preovlađuje i poprečni presek najjače deformisanog dela opada brže nego što njegova nosivost usled deformisanja raste. Zbog toga se deformacija više ne širi ravnomerno po celoj epruveti, već se javlja lokalno suženje koje traje sve do prekida.

Pod modulom elastičnosti *E* materijala podrazumeva se odnos napona i jediničnog izduženja u području elastičnosti:

$$E = \frac{R}{\varepsilon}$$
(5.14)

Ako se umesto R i ε uvrsti $\frac{F}{S}$ i $\frac{\Delta l}{l_0}$ respektivno, i pod pretpostavkom da je $\Delta l = l_0$, dobija se da

je:

$$E = \frac{F}{S} \tag{5.15}$$

odnosno, proizilazi da je modul elastičnosti napon potreban da se dužina epruvete dvostruko poveća.

Kako je iz prakse poznato da je granica elastičnosti mnogih materijala znatno ispod ove vrednosti napona, to se za definiciju modula elastičnosti usvaja otpornost materijala prema deformaciji. Ovaj parametar određuje se grafički kao tangens ugla koji zaklapa pravolinijski deo krive napon- izduženje (slika 4.3) (kod materijala sa linearnom zavisnošću napona od jediničnog izduženja) odnosno kao tangenta krive napon- izduženje (kod materijala sa nelinearnim odnosom napona i izduženja) sa apscisom (slika 4.9).

5.1.1. Instrumenti za merenje zatezanja

Tenzometri predstavljaju instrumente za merenje zatezanja koji deformaciju u epruveti, nastalu pri naponima u području elastičnosti, povećavaju do granice merljivosti. Prema mehanizmu rada dele se na mehaničke, optičke, akustične i električne tenzometre. Prilikom izbora odgovarajućeg tenzometra neophodno je voditi računa o usklađenosti mernog područja tenzometra s deformacijom koja se očekuje.

5.1.1.1. Mehanički tenzometri

Princip rada mehaničkih tenzometara može biti ilustrovan na primeru Martens-Kenedijevog (Matrens-Kennedy) tenzometra (slika 5.7). On radi na principu poluge, a koristi se za merenje malih linearnih deformacija.

Martens-Kenedijev tenzometar pričvršćen je odgovarajućom oprugom na epruvetu preko dva sečiva S_1 i S_2 koja su postavljena na rastojanju jednakom mernoj dužini epruvete. Sama sečiva su međusobno spojena nosačem N. Pritom je sečivo S_1 obrtno oko osovine O, a sa njim i kazaljka r, dok je sečivo S_2 nepomično. Istezanje epruvete uzrokuje obrtanje sečiva S_1 oko svoje osovine, pa povećanju merne dužine epruvete odgovara veličini skretanja kazaljke r za n podeoka.



Slika 5.7. Šema Martens-Kenedijevog tenzometra

5.1.1.2. Optički tenzometri

Preimućstvo merenja deformacija optičkim tenzometrom u odnosu na mehaničke tenzometre ogleda se u većoj preciznosti, usled minimalnog trenja i mrtvog hoda ovog tipa uređaja. Mehanizam rada optičkog tenzometra može se ilustrovati na Martensovom tenzometru (odnosno Martensovom ogledalu) (slika 5.8).

On se sastoji se od nosača sa pokretnim i nepokretnim noževima. Pokretni nož ima oblik prizme i na njega je pričvršćeno Martensovo ogledalo. Uloga ogledala kod ovog instrumenta analogna je ulozi kazaljke kod Martens-Kenedijevog tenzometra. Pri pojavi deformacija u epruveti Martensovo ogledalo menja svoj položaj. Izduženje epruvete određuje se na osnovu pomeranja svetlosnog traga na lenjiru, na koji svetlosni zrak iz izvora *S* pada nakon refleksije na ogledalu.

Izduženju epruvete Δl , koje se može izraziti preko dijagonale poprečnog preseka prizme r (slika 5.8):

$$\Delta l = r \sin \alpha \tag{5.16}$$

odgovara pomeranje svetlosnog traga a za iznos:

$$a = A \cdot tg 2\alpha \tag{5.17}$$

gde je A rastojanje od Martensovog ogledala do lenjira.

Kombinovanjem jednačina 5.16 i 5.17, za izduženje epruvete se dobija:

$$\Delta l = \frac{r \sin \alpha}{A \cdot tg 2\alpha} \cdot a \tag{5.18}$$

Budući da je ugao α mali, može se uvesti aproksimacija $tg\alpha = \sin \alpha = \alpha$, pa je konačno:

$$\Delta l = \frac{r \cdot \alpha}{A \cdot 2\alpha} \cdot a = \frac{r}{2A} \cdot a \tag{5.19}$$



Slika 5.8. Šema Martensovog ogledala

5.1.1.3. Akustični tenzometri

Rad akustičnih tenzometara zasniva se na promeni frekvencije žice koja je izložena opterećenju u funkciji njenog naprezanja. Određivanje deformacije ε vrši se na osnovu merenja sopstvene frekvencije žice *f* pre i posle izlaganja odgovarajućem opterećenju σ .

$$f = \frac{1}{2l} \sqrt{\frac{\sigma}{\rho}}$$
(5.20)

gde je ldužina žice,
a ρ gustina materijala od kojeg je napravljena žica.

Opterećenje kojem se žica izlaže je:

$$\sigma = 4l^2 \rho f^2 \tag{5.21}$$

pa je:

$$\Delta \sigma = \sigma_2 - \sigma_1 = 4l^2 \rho \left(f_2^2 - f_1^2 \right)$$
(5.22)

Za promenu dužine žice Δl se, na osnovu Hooke-ovog zakona, dobija:

$$\Delta l = \frac{\Delta \sigma}{E} l = \frac{4l^3 \rho \left(f_2^2 - f_1^2\right)}{E}$$
(5.23)

a deformaciju žice ε :

$$\varepsilon = \frac{\Delta\sigma}{E} = \frac{4l^2\rho(f_2^2 - f_1^2)}{E}$$
(5.24)

5.1.1.4. Električni tenzometri

Od električnih tenzometara najčešće se koriste električne merne trake (slika 5.9). Pod njima se podrazumevaju instrumenti konstruisani tako da se svaka deformacija tijela na kojem su postavljene manifestuje proporcionalnom promenom električne karakteristike trake.

Merne trake rade na principu merenja izduženja epruvete preko promene električnog otpora žice *R* prilepljene uz tu epruvetu.

Naime, sa promenom dužine epruvete l menja se i poprečni presek žice d, a time i njen električni otpor prema relaciji:

$$R = \frac{\rho\ell}{Cd^2} \tag{5.25}$$

gde je ρ specifični otpor materijala, a C konstanta.



Slika 5.9. Folijska merna traka

U opštem slučaju, pod dejstvom odgovarajuće sile F veličine l, d i R mogu pretrpeti promenu, pa se jednačina 5.25 treba diferencirati:

$$dR = \frac{Cd^2(ld\rho + \rho dl) - 2C \cdot d \cdot \rho \cdot l \cdot dd}{(Cd^2)^2}$$
(5.26)

Ako se jednačina 6.26 podeli sa jednačinom 6.25, dobija se:

$$\frac{dR/R}{dl/l} = 1 - 2\frac{dd/d}{dl/l} + \frac{d\rho/\rho}{dl/l}$$
(5.27)

Član sa leve strane jednačine 5.27 predstavlja relativnu promenu električnog otpora provodnika sa njegovim relativnim izduženjem i naziva se faktorom trake K. Prvi razlomak na desnoj strani jednačine 5.27 predstavlja Poasonov koeficijent μ . Drugi razlomak označava odnos relativne promene specifičnog otpora sa relativnim izduženjem, odnosno opisuje pojavu piezoelektričnog efekta u materijalu. Ako se ovaj član obeleži sa *m*, jednačina 5.27 dobija oblik:

$$K = \frac{dR/R}{dl/l} = \frac{dR/R}{\varepsilon} = 1 + 2\mu + m$$
(5.28)

odakle se konačno dobija jednačina na osnovu koje se računa izduženje materijala:

$$\varepsilon = \frac{1}{K} \frac{\Delta R}{R} \tag{5.29}$$

5.3. Ispitivanje čvrstoće materijala pritiskanjem

Ispitivanje čvrstoće materijala pritiskivanjem izvodi se izlaganjem epruvete aksijalnim silama čiji je smer suprotan smeru zatezanja, pa se deformacija manifestuje u vidu smanjenja visine uzorka. Pri ovoj vrsti ispitivanja u uzorku se obrazuje ravnomerno jednoosno naponsko polje sa normalnim naponima u ravnima normalnim na podužnu osu uzorka i smičućim naponima u svim drugim ravnima.

Deformacije epruvete pod dejstvom pritisne sile ispoljavaju se u vidu *skraćenja* (razlike između prvobitne i dužine epruvete u trenutku loma) i *raširenja* (razlike između površine poprečnog preseka epruvete u trenutku loma i prvobitne površine). Ispitivanje se prekida kada se postigne visina epruvete:

- $L_0/3$ – za vruće stanje epruvete,

 $-L_0/2$ – za hladno stanje epruvete.

Kao i kod ispitivanja zatezanjem, ponašanje materijala pri ispitivanju pritiskanjem predstavlja se dijagramom zavisnosti skraćenja epruvete Δl od pritisne sile F_P (slika 5.10, a)), odnosno napona R_P u funkciji deformacije (slika 5.10, b)). Ispitivanje materijala pritiskanjem ima za cilj određivanje svojstava otpornosti i sposobnosti deformacije pri zatezanju.

Pod svojstvima otpornosti podrazumevaju se sledeće veličine:

-P - granica proporcionalnosti,

- -E granica elastičnosti.
- -T granica gnječenja,
- -M maksimalna sila
- R_{pM} pritisna čvrstoća



Slika 5.10. a) Dijagram sila-skraćenje, b) dijagram napon-skraćenje

Odnos pritisne sile u trenutku loma F_{pM} i prvobitne površine poprečnog preseka epruvete S_0 predstavlja pritisnu čvrstoću R_{pM} :

$$R_{pM} = \frac{F_{PM}}{S_0} \tag{5.30}$$

Kod plastičnih materijala, budući da ne dolazi do loma epruvete, otpornost prema pritisku se definiše kao granica gnječenja – R_{pe} .

Granica gnječenja je nominalni napon u poprečnom preseku epruvete kada dolazi do značajne deformacije epruvete i bez povećanja vrednosti sile pritiska:

$$R_{pe} = \frac{F_{Pe}}{S_0} \tag{5.31}$$

Napon gnječenja analogan je naponu tečenja kod ispitivanja zatezanjem i označava prelaz iz područja pretežno elastičnih deformacija u područje plastičnih deformacija. Ako se po dostizanju napona gnječenja nastavi sa pritiskivanjem, deformacije epruvete postaju izražene, a kao posledica tangencijalnih napona koji nastaju pri proširivanju epruvete javljaju se radijalne pukotine po njenom obimu. Međutim, ove pukotine ne izazivaju smanjenje sile, pa se njihova pojava ne može tretirati kao znak da je dostignuta pritisna čvrstoća materijala.

Kod manje plastičnih materijala, umesto radijalnih pukotina dolazi do razdvajanja epruvete na par delova kao posledica smičućih napona. Sila u trenutku razdvajanja svedena na prvobitni poprečni presek epruvete predstavlja pritisnu čvrstoću ovih materijala.

Kod materijala, kod kojih nije jasno izražena granica gnječenja, otpornost prema pritisku se definiše kao konvencionalna ili tehnička granica gnječenja – $R_{p0,2}$.

F

$$R_{p.02} = \frac{T_{p0.2}}{S_0} \tag{5.32}$$



Slika 5.11. Zona ometane deformacije (šrafirana oblast)

Materijali koji nemaju izražen napon gnječenja odlikuju se zonom ometanih deformacija kao posledicom ometanog širenja na čeonim površinama epruvete usled trenja na pritisnim pločama mašine. Plastična deformacija je zbog toga ograničena na delove epruvete izvan ove zone, a sama epruveta ima oblik bureta (slika 5.11).

Naponi koji stvarno deluju u epruveti (slika 5.12, kriva 1) manji su od napona dobijenih svođenjem pritisne sile na prvobitnu površinu poprečnog preseka (slika 5.12, kriva 2). Da bi se dobila realna slika o ponašanju materijala pri pritiskivanju, potrebno je pritisnu silu svoditi na trenutnu površinu poprečnog

preseka. Vrednosti stvarnih napona zavise od odnosa visine i prečnika epruvete. Što je je ovaj odnos manji, trenje na čeonim površinama je veće, a time je veća i zona ometanih deformacija. Ravnomernija

raspodela napona pri pritiskivanju se može postići ako se čeone površine epruvete i pritisne ploče obrade konično, međutim, pritom treba voditi računa da ugao nagiba čeonih površina bude što manji jer je zbog nejednake visine epruvete stepen deformacije veći u jezgru nego u ivičnim vlaknima.

Ispitivanje materijala pritiskivanjem najčešće se vrši na epruvetama oblika valjka, prečnika između 10 i 30 mm. Za razliku od ispitivanja zatezanjem, u ovom slučaju cela visina epruvete služi kao merna dužina. Za precizna merenja deformacija koriste se epruvete čija je visina 2.5-3 puta veća od prečnika. U ovom slučaju merna dužina je visina epruvete umanjena za polovinu prečnika jer se time eliminiše uticaj trenja na čeonim površinama. Pritisne ploče treba da su ravne (ukoliko se ne zahteva konični oblik), ispolirane i veće tvrdoće od tvrdoće samog uzorka.



Slika 5.12. Stvarna (1) i procenjena (2) kriva pritiskanja

Sposobnost deformacije epruvete prilikom pritiskanja opisuje se sledećim veličinama:

- -trenutno skraćenje-jedinično skraćenje-lomno skraćenje
- -jedinično lomno skraćenje i
- -lomno proširenje

Trenutno skraćenje predstavlja razliku između trenutne i početne merne visine epruvete:

$$\Delta L = L_0 - L_t \tag{5.33}$$

Termičke i mehaničke osobine materijala

Jedinično skraćenje označava trenutno skraćenje svedeno na vrednost početne visine epruvete:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L_0 - L_t}{L_0} \tag{5.34}$$

Pod lomnim skraćenjem podrazumeva se nepovratno ili trajno skraćenje visine epruvete. Izračunava se kao razlika početne i krajnje merne visine epruvete:

$$\Delta L_u = L_0 - L_u \tag{5.35}$$

Jedinično lomno skraćenje predstavlja lomno skraćenje svedeno na vrednost početne merne visine epruvete izraženo u procentima:

$$\delta = \frac{\Delta L_u}{L_0} \cdot 100\% \tag{5.36}$$

Po analogiji, lomno proširenje se definiše kao nepovratno ili trajno proširenje epruvete, odnosno kao razlika krajnje i početne površine poprečnog preseka epruvete:

$$\Delta S_u = S_u - S_0 \tag{5.37}$$

5.4. Ispitivanje čvrstoće materijala savijanjem

Ispitivanje čvrstoće materijala savijanjem je postupak određivanja mehaničkih osobina prvenstveno krtih materijala, s obzirom da se, po pravilu, lom kod žilavih materijala pri ovoj vrsti ispitivanja ne javlja.

Za ispitivanje ponašanja materijala prilikom savijanja uglavnom se primenjuju dva slučaja:

1) greda na dva oslonca opterećena jednom silom na sredini i

2) greda opterećena sa dve jednake sile simetrično postavljene.

U slučaju 1 (slika 5.13), sile oslonaca su jednake i iznose F/2. One obrazuju spreg sa momentom čija površina ima oblik trougla.



Slika 5.13. Greda na dva oslonca opterećena silom na sredini

Najveći moment savijanja nastaje u sredini grede i iznosi:

$$M_{s_{\max}} = \frac{Fl_s}{4} \tag{5.38}$$

U bilo kom drugom preseku grede moment savijanja je srazmeran njegovom odstojanju x od oslonca:

$$M_s = \frac{Fx}{2} \tag{5.39}$$

Prema tome, savojni napon σ_s ima najveću vrednost u sredini grede:

$$\sigma_{s_{\max}} = \frac{Fl_s}{4W} \tag{5.40}$$

gde je W aksijalni otporni moment za kružni poprečni presek.

Otporni moment je karakteristika poprečnog preseka i za epruvetu kružnog poprečnog preseka iznosi:

$$W = \frac{\pi D^3}{32} \tag{5.41}$$

Najveći ugib se javlja na sredini grede i iznosi:

$$f = \frac{1}{48} \frac{Fl_s^3}{E \cdot I} \tag{5.42}$$

gde je E modul elastičnosti, a I moment inercije.

Odnos ugiba i rastojanja oslonaca predstavlja meru savitljivosti materijala $\varphi = f/l_s \cdot 100\%$.

Savojna čvrstoća je svojstvo otpornosti koja se određuje pri ispitivanju savijanjem prema izrazu:

$$R_{sm} = \frac{M_{s\max}}{W}$$
(5.43)

Faktor savijanja K_s koristi se kao dodatni pokazatelj svojstva otpornosti i predstavlja odnos savojne čvrstoće prema zateznoj čvrstoći:

$$K_s = \frac{R_{sM}}{R_M} \tag{5.44}$$

Ako je greda simetrično opterećena sa dve jednake sile (slika 5.14), sile u osloncima su po intenzitetu jednake spoljašnjim silama, a momentna površina ima oblik trapeza.

U svim presecima između napadnih tačaka sila, moment savijanja ima maksimalnu vrednost koja iznosi:

$$M_{s_{max}} = Fm \tag{5.45}$$

pa je i napon u tim presecima maksimalan:

$$\sigma_{s_{\max}} = \frac{Fm}{W} \tag{5.46}$$

U presecima između napadnih tačaka sila i oslonaca, vrednost momenta savijanja zavisi od rastojanja tog preseka od oslonca:

$$M_s = Fx \tag{5.47}$$

pa odgovarajući napon iznosi:

$$\sigma_s = \frac{Fx}{W} \tag{5.48}$$



Slika 5.14. Greda na dva oslonca opterećena simetrično sa dvema silama

U području između napadnih tačaka sila, pod dejstvom napona, neutralna osa se savija po obliku kružnog luka, pa se najveći ugib javlja na sredini između napadnih tačaka sila:

$$f = \frac{Fm}{24EI} \left(3l_s^2 - 4m^2 \right)$$
(5.49)

U području elastičnih deformacija, za gredu opterećenu jednom silom na sredini (slika 5.13), važi jednačina:

$$tg\beta = \frac{Fl_s^2}{16EI} \tag{5.50}$$

gde je $\,\beta\,$ ugao nagiba krajeva grede.

U tom slučaju, za najveći ugib u sredini grede se prema 5.42. dobija:

$$f = \frac{l_s \cdot tg\beta}{3} \tag{5.51}$$

To znači da se merenjem ugla nagiba krajeva epruvete β može direktno odrediti najveći ugib, a time i mera savitljivosti materijala.

Ugao β se određuje na osnovu pomeranja svetlosnog traga na zastoru, a pomoću aparature prikazane na slici 5.15.



Slika 5.15. Shema aparature za merenje ugla nagiba krajeva epruvete

Prema geometriji na slici 5.15, sledi da je:

$$tg \ 2\beta = \frac{a}{A} \tag{5.52}$$

gde a odgovara pomeranju svetlosnog traga na zaklonu, a A rastojanju ogledala od zaklona.

Eksperimentalno izvođenje postupka savijanja vrši se na epruvetama kružnog ili pravougaonog oblika, koje se postavljaju na obrtne oslonce u obliku valjaka i opterećuju jednom ili dvema silama. U toku ispitivanja se mora voditi računa o brzini priraštaja sile savijanja i o priraštaju napona koji ne sme

prekoračiti 30 N/mm² sekundi. Sa porastom opterećenja (vrednosti sile savijanja) dolazi do sve većeg savijanja epruvete. Ispitivanje se završava lomom epruvete kod krtih materijala ili nakon dostizanja maksimalnog ugla savijanja kod izrazito deformabilnih materijala.

Rezultati ispitivanja čvrstoće savijanjem prikazuju se u formi zavisnost momenta savijanja od ugiba (slika 5.16). Krti materijali se lome pri relativno malom uglu savijanja pa su kod njih vrednosti trajnog ugiba male (slika 5.16, kriva 1). Kod žilavih materijala moment savijanja posle dostizanja maksimalne vrednosti ponovo pada pri čemu se trajni ugib jako povećava, što je jasno vidi na slici (slika 5.16, kriva 2). Žilavi materijali se savijaju obično bez loma.



Slika 5.16. Zavisnost momenta savijanja od ugiba kod (1) krtih odnosno (2) žilavih materijala

Termičke i mehaničke osobine materijala

6. Tvrdoća materijala

6.1. Uvod

Tvrdoća materijala jedan je od najvažnijih parametara kojim se utvrđuju njegova mehanička svojstva. Tvrdoća se definiše kao otpor koji površina materijala pruža pri prodiranju nekog drugog materijala. Ova otpornost određena je težinom smicanja jednog dela materijala u odnosu na drugi. Smicanje je lokalizovano na linijama dislokacija i na pregibima duž ovih linija. Posmatrano na atomskom nivou, da bi došlo do međusobnog smicanja atoma neophodno je da dođe do rearanžmana hemijske veze duž ravni smicanja. Ako je veza između atoma lokalizovana, svaka pojedinačna veza mora biti prekinuta i potom ponovo uspostavljena tokom smicanja. Ako veza nije lokalnog karaktera (kao što je slučaj u metalima i jonskim kristalima), smicanje će ipak poremetiti hemijsku vezu, stvarajući otpor na smicanje. Poremećaj može podrazumevati promenu lokalne atomske gustine ili postavljanje jona istog znaka jednih uz druge zbog čega se uspostavlja lokalna elektrostatička odbojnost.

Dakle, da bi se razumela tvrdoća kao mehanički parametar, neophodno je poznavati ne samo strukturu materijala koji se ispituje, već i prirodu vezivanja njegovih konstitutivnih jedinica.

6.2. Metode ispitivanja tvrdoće materijala

Merenje tvrdoće materijala je postupak koji se primenjuje prilično dugo, budući da su prva merenja realizovana još u 17 veku (1637. godine), kada je Barba (A. Barba) procenio tvrdoću čelika pomoću turpije. Zatim je 1722 Rejmur (R. A. Réaumur) razvio metodu "grebanja" površine minerala pomoću čelika. 1812. godine, nemački mineralogy Fridrih Mos (Friedrich Mohs) napravio je prvu skalu tvrdoće zasnovanu na brazdanju. Nju čini niz od deset minerala poredanih po tvrdoći, na način da mineral iz višeg razreda može zagrebati onaj u nižem razredu. Najveća vrednost tvrdoće pridružena je dijamantu i iznosi 10, a najmanja talku-1. U tabeli 6.1 prikazani su minerali iz Mosove skale poređani od najmekšeg ka najtvrđem.

Treba napomenuti da Mosova skala tvrdoće nije proporcionalna. Naime, tvrdoća korunda dva puta je veća od tvrdoće topaza, a dijamant je gotovo četiri puta tvrđi od korunda, dok se na Mosovoj skali oni razlikuju samo za jedno mesto.

Razvojem tehnika ispitivanja nastali su različiti postupci merenja tvrdoće, ali je samo nekoliko od njih našlo širu primenu u svakodnevnoj praksi. Zahvaljujući Hajnrihu Herzu (Heinrich Hertz), koji je 1881 godine modelovao linearni elastični kontakt utiksivača sa materijalom, merenja tvrdoće unapređena su u indentacione metode:

-1900 godine: Brinel (J. Brinell) razvio je metodu ispitivanja tvrdoće pomoću sfernog utiskivača.

-1920 godine: Rokvel (S. Rockwell) osmislio je metodu određivanja tvrdoće sa predopterećenjem.

-1925 godine razvijena je Vikersova metoda određivanja mikrotvrdoće od strane Šmita i Sandala (R. Smith i G. Sandland)

-1939 godine: Knup, Peters I Emerson (F. Knoop, C. G. Peters i W. B. E. Emerson) razvili su tzv. Knupov model ispitivanja tvrdoće.

O svim gore pomenutim metodama biće dato više detalja u narednom poglavlju.

Mineral	Mosova tvrdoća	
Talk	1	
Gips	2	
Kalcit	3	a.
Fluorit	4	S
Apatit	5	
Feldspat	6	
Kvarc	7	
Topaz	8	
Korund	9	
Dijamant	10	(e

Tabela 6.1. Mosova skala tvrdoće

Kako je već rečeno, većina aktuelnih metoda određivanja tvrdoće materijala bazira se na merenju veličine otiska ili dubine prodiranja utiskivača (indentora). Utiskivač za ispitivanje tvrdoće treba da je izrađen od naročito tvrdog materijala, definisanog oblika i veličine, a utiskivanje izvršeno pod dejstvom određene sile u tačno propisanim uslovima, kako bi se rezultati dobijeni različitim metodama mogli upoređivati. U eksperimentima se najčešće koriste indentori iz grupe piramidalnih utiskivača (Berkovich-ev trostrani i Vickers-ov četverostrani utiskivač) ili utiskivača sa sfernom površinom (sferni i konusni indentor).

Sferni utiskivač nalazi svoju primenu u ispitivanju mehaničkih svojstava krtih materijala budući da su kontaktna naprezanja kod ovog indentora inicijalno mala i indukuju samo elastičnu deformaciju, koja tek naknadno prelazi u plastičnu.

U postupku analize elastično-plastičnih karakteristika duktilnih materijala koristi se oštar konusni utiskivač. S obzirom da ne indukuje nikakvu vrstu anizotropije osim već postojeće u strukturi samog uzorka, vrlo je pogodan za utiskivanje kristalnih materijala, Ukoliko se želi postići veći nivo naprezanja u ispitivanom materijalu, što je slučaj kod tankih filmova, za ispitivanje mehaničkih karakteristika upotrebljava se piramidalni utiskivač.

Prema načinu delovanja sile, postupci ispitivanja tvrdoće se dele u dve grupe:

- 1. statičke metode-kod kojih se sila postepeno povećava tokom ispitivanja i
- 2. dinamičke metode-kod kojih je dejstvo sile trenutno

S obzirom na vrednost primenjene sile utiskivanja, tvrdoća se može sistematizovati na makro-, mikro-i nanotvrdoću. Makrotvrdoća se ispituje statičkim i dinamičkim metodama. Statičke metode imaju prednost jer se lakše ponavljaju, dok se dinamičke metode izvode ručno uz pomoć jednostavnijih uređaja.

Merenje makrotvrdoće se primenjuje za kontrolu kvaliteta materijala i predstavlja ispitivanje tokom kojeg je sila opterećivanja $F \ge 49.03$ N. Mikrotvrdoća je tvrdoća određena pod delovanjem manjih sila utiskivanja (F < 1.96 N). Otisci nastali pri ovim uslovima najčešće su vrlo mali i moraju se meriti mikroskopom. Merenjem mikrotvrdoće moguće je odrediti tvrdoću pojedinih kristalnih zrna u mikrostrukturi materijala, odnosno tvrdoću različitih mikrostrukturnih konstituenata. Nanotvrdoća se koristi kod ispitivanja tvrdoće različitih faza, uključaka u mikrostrukturi kao i vrlo tankih prevlaka i filmova, takođe uz pomoć mikroskopa. Nanoindentori rade na principu kontinualnog merenja primenjenog opterećenja, dubine i vremena prodiranja utiksivača u uzorak. Nanotest omogućava merenje tvrdoće sa penetracijom jako malih sila ($F \approx 1$ nN) pomoću specijalnih uređaja.

Za merenje tvrdoće materijala koji imaju malu ili nikakvu mogućnost trajne deformacije (polimeri, guma...) razvijen je niz mernih postupaka kod kojih se deformacija materijala meri u trenutku dejstva sile.

6.3. Statičke metode ispitivanja tvrdoće

Prema načinu određivanja tvrdoće, statičke metode ispitivanje tvrdoće dele se u dve grupe:

- 1. postupke kod kojih je tvrdoća definisana odnosom sile i površine dobijenog otiska i
- 2. postupke kod kojih se tvrdoća određuje na osnovu trajne dubine otiska.

U prvu grupu metoda spadaju određivanje tvrdoće po Mejeru (Meyer), Brinelu (Brinell) i Vikersu (Vickers), a u drugu tvrdoća po Rokvelu (Rockwell).

6.3.1. Brinelova metoda za ispitivanje tvrdoće

Brinelova metoda se najčešće primenjuje u postupku određivanja tvrdoće mekših materijala. Za utiskivač koristi čeličnu kuglicu prečnika D (D=2.5, 5 ili 10 mm) i odgovarajuće tvrdoće, koja je prethodno mehanički obrađena tj. polirana. Tvrdoća po Brinelu definisana je sledećom jednačinom:

$$HB = \frac{F}{S} = \frac{2F}{\pi D \left(D - \sqrt{D^2 - d^2} \right)}$$
(6.1)

gde je F vrednost sile primenjene na čeličnu kuglicu prilikom utiskivanja, S je površina otiska, dok su D i



Slika 6.1. Merenje tvrdoće utiskivanjem čelične kuglice

d prečnici čelične kuglice i kruga otiska, respektivno (slika 6.1).

Izbor veličina F i D zavisi primarno od vrste ispitivanog materijala.

Tokom postupka određivanja tvrdoće, podloga na kojoj se nalazi uzorak mora biti stabilna i ravna, a površina uzorka glatka kako bi se sa lakoćom merio prečnik otiska. Tokom merenja vrednost sile se postepeno povećava tako da se za odgovarajući vremenski interval dostiže njena maksimalna vrednost. Vreme utiskivanja zavisi od tvrdoće ispitivanog materijala uzorka i ono za tvrđe materijale iznosi 10 - 15 s, za srednje tvrde do 30 s, a za meke materijale do 120 s. Kako bi se izbegli efekti stvrdnjavanja u okolini otiska, moraju biti zadovoljeni sledeći uslovi:

-debljina uzorka mora biti osam puta veća od dubine otiska,

-međusobno rastojanje između centara načinjenih otisaka mora biti najmanje 4 d (za meke materijale uslov je 6 d),

-rastojanje centra otiska od ivice materijala treba da je barem 2.5 d (kod mekih materijala 3 d).

Oblik otiska utiskivača zavisi od strukture ispitivanog materijala. Ako je materijal homogen i sačinjen od mnoštva sitnih kristala, otisak ima pravilan kružni oblik jer se različiti otpori deformisanja izjednačavaju nepravilnim položajem kristala. Ukoliko je materijal krupnozrnast, konture otiska neće biti dovoljno oštre, pa će i tačnost očitavanja biti ograničena. Otisak je nepravilnog oblika i ako površina uzorka nije ravna, pa se pri merenju tvrdoće po Brinelu uzima srednja vrednost prečnika otiska iz merenja prečnika u dva međusobno normalna pravca.

Oznaka tvrdoće po Brinelu *HB*, sem brojne vrednosti, sadrži i podatak o prečniku kuglice, sili utiskivanja i vremenu utiskivanja.

Određivanje tvrdoće materijala po Brinelu istovremeno omogućava i određivanje njegove zatezne čvrstoće, s obzirom na vezu:

$$R_M = k \cdot HB \tag{6.2}$$

gde je k koeficijent koji zavisi od vrste materijala.

Tvrdoća po Brinelu pokazuje izvestan rast sa porastom vrednosti primenjene sile pri utiskivanju, osim kod materijala koji su mekši i kod kojih se za veće vrednosti primenjene sile uočava određen pad tvrdoće. Stoga, da bi se pouzdano odredila tvrdoća ispitivanog materijala, potrebno je izvršiti merenja za barem dve različite vrednosti primenjene sile kao i upotrebom utiskivača različitih dimenzija, te je tada:

$$HB = \frac{2F_1}{\pi D_1 \left(D_1 - \sqrt{D_1^2 - d_1^2} \right)} = \frac{2F_2}{\pi D_2 \left(D_2 - \sqrt{D_2^2 - d_2^2} \right)}$$
(6.3)

Uzimajući u obzir geometriju predstavljenu na slici 6.1, odakle se vidi da je $\sin \frac{\varphi}{2} = \frac{d/2}{D/2} \rightarrow d = D \sin \frac{\varphi}{2}$ i primenom algebarskih transformacija za tvrdoću po *Brinell* – u dobija se konačan izraz:

$$HB = \frac{2F_1}{\pi \left(1 - \cos\frac{\varphi_1}{2}\right)D_1^2} = \frac{2F_2}{\pi \left(1 - \cos\frac{\varphi_2}{2}\right)D_2^2}$$
(6.4)

Da bi se se mogli upoređivati rezultati dobijeni za različite vrednosti sile utiskivanja ili različite prečnike utiskivača, potrebno je da otisci budu geometrijski slični, odnosno da važi $\varphi_1 = \varphi_2 \frac{F_1}{D_1^2} = \frac{F_2}{D_2^2} = const$.

Konkretno, pri određivanju tvrdoće po Brinelu, uslov za mogućnost poređenja rezultata je konstantan odnos F/D^2 . Pošto je u praksi nemoguće uvek održati isti ugao φ , to se toleriše izvesno odstupanje od 0.2-0.6 za odnos d/D.

U poređenju sa ostalim metodama ispitivanja tvrdoće, Brinelova kuglica ostavlja najdublji i najveći otisak, zbog čega narušava estetski izgled površine, ali se postižu tačniji rezultati kod materijala višefazne i mikrostrukture anizotropnih svojstava. Nedostatak Brinelove metode se ogleda u nemogućnosti merenja velikih tvrdoća, tvrdoća tankih prevlaka kao i u zavisnosti tvrdoće od opterećenja.

6.3.2. Mejerova metoda za ispitivanje tvrdoće

Mejerova metoda za određivanje tvrdoće koristi isti utiskivač kao i Brinelova metoda. Definicija tvrdoće u ovom slučaju data je jednačinom:

$$HM = \frac{F}{S} = \frac{4F}{\pi d^2} \tag{6.5}$$

gde F i d imaju isti smisao kao na slici 6.1, a S predstavlja površinu projekcije otiska na ravan određenu nedeformisanom površinom uzorka (projekcija je krug prečnika d).

Između Brinelove i Mejerove tvrdoće postoji jednostavna veza, ukoliko se uvede bezdimenzioni parametar $\eta = d/D$:

$$\frac{HM}{HB} = \frac{2\left(1 - \sqrt{1 - \eta^2}\right)}{\eta^2} \tag{6.6}$$

Svi uslovi navedeni kod Brinelove metode određivanja tvrdoće moraju biti ispoštovani i pri realizaciji Mejerove metode, a takođe je i proces merenja identičan.

6.3.3. Vikersova metoda za ispitivanje tvrdoće

Ova metoda kao utiskivač koristi piramidu sa kvadratnom osnovom i uglom između naspramnih strana od 136° (slika 6.2). Vrednost ugla od 136° ciljano je izabrana da bi bio ispunjen uslov o geometrijskoj sličnosti otisaka. Naime, pri ovoj vrednosti ugla, strane piramide dodiruju kuglicu prečnika D u tačkama čije rastojanje iznosi d=0.375 D, što odgovara srednjoj vrednosti dozvoljenih prečnika otiska po Brinelovoj metodi.

Površinu otiska S moguće je izračunati iz srednjih dužina dijagonala d prema obrascu:

$$S = \frac{d^2}{2\cos 22^\circ} \tag{6.7}$$

Relacija kojom je definisana tvrdoća po Vikersu je oblika:

$$HV = \frac{F}{S} = \frac{2F\cos 22^{\circ}}{d^2} \approx 1.854 \frac{F}{d^2}$$
(6.8)

U praksi, izračunavanje tvrdoće se svodi na očitavanje odgovarajuće vrednosti u tablicama za aritmetičku sredina obeju dijagonala otiska.

Kao i kod prethodne dve metode, da bi merenje bilo uspešno realizovano moraju biti ispunjeni odgovarajući uslovi. Najpre, sve četiri strane piramidnog utiskivača moraju se seći u jednoj tački. Takođe, površina ispitivanog uzorka mora biti ravna i glatka da bi se dijagonale otiska mogle izmeriti. Da bi se izbegao uticaj očvršćavanja u okolini otiska usled deformacije na hladno, potrebno je da debljina uzoraka iznosi najmanje 1.2 d (1.5 d kod mekih materijala), gde je d dijagonala otiska. Rastojanje centra otiska od ivice materijala ili od centra drugog otiska treba da je najmanje 2.5 d. Izbor sile utiskivanja zavisi od vrste materijala, a vreme trajanja utiskivanja od njegove tvrdoće, pa kod tvrdih materijala iznosi 10-15 s, a kod mekih 30 s.



Slika 6.2. Merenje tvrdoće Vikersovom metodom

Vikersova oznaka tvrdoće HV, pored brojne vrednosti, sadrži i podatak o sili utiskivanja i vremenu utiskivanja.

Ova metoda je zbog tupog ugla između strana utiskivača pogodna za ispitivanje tvrdoće prvenstveno tankih slojeva materijala ili pojedinačnih delova mikrostrukture, odnosno mikrotvrdoće (F<1 N).Međutim, u mikropodručju, za razliku od makropodručja, treba voditi računa o zavisnosti tvrdoće od sile opterećenja, ali i od pripreme površine uzorka, trenja između utiskivača i materijala, elastičnih osobina materijala, itd.

6.3.4. Rokvelova metoda za ispitivanje tvrdoće

Za razliku od svih prethodno opisanih statičkih metoda, Rokvelova metoda za merenje tvrdoće zasniva se na merenju dubine otiska umesto njegove površine. U slučaju ispitivanja tvrđih materijala, ova metoda za utiskivač koristi dijamantski konus sa zaobljenjem na vrhu i uglom konusa od 120°. Za analizu mekših materijala, za indentor se uzima čelična kuglica.
Tvrdoća se određuje na osnovu trajne dubine otiska i označava se se sa *HRC* ako je utiskivač konus, odnosno sa *HRB* ukoliko je utiskivač kuglica. Za ovu metodu je karakteristično da se materijal najpre izloži predopterećenju usled dejstva sile F_0 (oko 100 mN) što odgovara dubini prodora indentora h_1 , a nakon uspostavljanja ravnoteže optereti se glavnom silom F_1 pod kojom utiskivač prodire u ispitivani materijal na dubinu h_2 (slika 6.3).



Slika 6.3. Merenje tvrdoće Rokvelovom metodom

Po završetku tečenja materijala uklanja se samo glavna sila, a kazaljka komparatera-instrumenta za merenje dubine otiska se vraća za iznos koji odgovara elastičnom oporavku ispitivanog uzorka. Dubina otiska h_3 izmerena u ovom trenutku odgovara trajnoj dubini otiska u materijalu i uzima se kao mera njegove tvrdoće. Kako je dubina otiska manja što je materijal tvrđi, to se brojna vrednost tvrdoće po Rockwell-u dobija oduzimanjem dubine otiska od broja 100 za utiskivač oblika konusa, odnosno od broja 130 ako je utiskivač kuglica. Prema tome, tvrdoća po Rokvelu, u zavisnosti od vrste utiskivača se izražava kao:

$$HRC = 100 - \frac{h_3}{0.002} \tag{6.9}$$

$$HRB = 130 - \frac{h_3}{0.002} \tag{6.10}$$

Skala komparatera je konstruisana tako da jednom podeoku odgovara dubina otiska od 0.002 mm. Prilikom ispitivanja treba voditi računa da debljina uzorka bude najmanje 8 puta veća od dubine otiska h_3 , a da rastojanje centra otiska od ivice ili od centra susednog otiska bude barem 3 mm.

U tabeli 6.2. istaknute su osnovne karakteristike statičkih metoda merenja tvrdoće koje su obrađene u ovom tekstu.

Metoda merenja tvrdoće	Prednosti i nedostaci			
BRINELOVA METODA	 daje najtačnije vrednosti tvrdoće zbog jednostavnog očitavanja velikog otiska koristi se samo za velike preseke ima ograničenje jer se pri merenju može javiti deformacija kuglice: HB<450 za kaljenu kuglicu HB<650 za kuglicu od tvrdog metala 			
ROKVELOVA METODA	 ova metoda ima manju tačnost od Brinelove koristi se za tanje uzorke jednostavna je metoda ispitivanja HRB –za meke materijale HRC –za tvrde materijale (za kaljeni čelik) 			
VIKERSOVA METODA	 mali otisak koristi se za tanke uzorke, male i velike tvrdoće neophodna je priprema površine poliranjem ova metoda daje tačnije očitanje od Brinelove 			

Tabela 6.2. Pregled	' osnovnih	karakteristika	statičkih	metoda	merenia	tvrdoće
			~			

6.4. Dinamičke metode ispitivanja tvrdoće

Za razliku od statičkih metoda, gde se rad sile utiskivanja troši samo na nastajanje otiska u materijalu, pri dinamičkim metodama određivanja tvrdoće energija utiskivača se troši još i na energiju odskoka pri padu na uzorak i na zagrevanje ili rad oscilovanja uzorka. Upravo zbog toga, kao mera tvrdoće kod ovih metoda, sem nastalog otiska, može poslužiti i visina odskoka utiskivača. Uređaji za ispitivanje tvrdoće dinamičkim dejstvom sile su jednostavniji i jeftiniji od aparata za statička ispitivanja. Kao lako pokretljivi uređaji, podesni su, pre svega, za određivanje tvrdoće velikih komada i uopšte materijala na skladištima.

6.4.1. Ispitivanje tvrdoće padom

Ova metoda ispitivanja tvrdoće materijala izvodi se pomoću kugle odgovarajuće mase koja se pušta da pada sa izvesne visine na uzorak. Između prečnika nastalog otiska d i energije pada kuglice A postoji korelacija opisana izrazom:

$$A = a \cdot d^n \tag{6.11}$$

gde je n je funkcija otvrdnjavanja uzorka usled njegovog deformisanja na hladno.

S obzirom da n ima konstantnu vrednost 4, može se smatrati da je zapremina nastalog otiska V funkcija uložene energije A:

$$4 = a \cdot V \tag{6.12}$$

pa se tvrdoća padom HF može odrediti na osnovu odnosa ove dve veličine:

$$HF = \frac{A}{V} \tag{6.13}$$

Prilikom izvođenja ove metode ispitivanja treba voditi računa o činjenici da za jednake mase kugli sa povećanjem visine pada dobija manja vrednost tvrdoće, naročito ako su kugle manje.

6.4.2. Ispitivanje tvrdoće udarom

Postupak ispitivanja tvrdoće udarom izvodi se utiskivanjem kuglice u uzorak udarom čekića ili udarom kuglice o površinu uzorka pod dejstvom zategnute opruge. Princip rada ove metode moguće je ilustrovati na Poldijevom (Poldy) aparatu.

Pomenuti uređaj radi na principu istovremenog utiskivanja kuglice u ispitivani materijal i u etalon poznate tvrdoće (slika 6.4). Oba otiska dobijaju se pod dejstvom jedne iste sile, i to na način koji je

F C C C C

Slika 6.4. Shematski prikaz Poldy-evog aparata. autiskivač, b-uzorak, c-etalon

istovetan sa Brinelovom metodom, pa se izraz za tvrdoću materijala dobija deobom tvrdoća po Brinelu za ispitivani materijal i etalon:

$$H_{u} = \frac{2F}{\pi D \left(D - \sqrt{D^{2} - d_{u}^{2}} \right)}$$
(6.14)

$$H_e = \frac{2F}{\pi D \left(D - \sqrt{D^2 - d_e^2} \right)} \tag{6.15}$$

$$H_{u} = H_{e} \frac{D - \sqrt{D^{2} - d_{e}^{2}}}{D - \sqrt{D^{2} - d_{u}^{2}}}$$
(6.16)



6.4.3. Ispitivanje tvrdoće elastičnim odskakanjem

Ispitivanje tvrdoće elastičnim odskakanjem je retko primenjivan metod određivanja tvrdoće, s obzirom da dobijene vrednosti zavise od niza faktora: oblika vrha tega koji služi kao utiskivač, njegove mase, visine pada i veličine uzorka. Odskok tega koji sa izvesne visine pada na površinu uzorka itekako

zavisi od elastičnih svojstava ispitivanog materijala, pa se rezultati ove metode mogu upoređivati samo za uzorke sličnih vrednosti modula elastičnosti.

Šorov (Shore) skleroskop (slika 6.5) bazira svoj rad na ovoj metodi. Čelični teg sa dijamantskim vrhom nalazi se u staklenoj cevi uz koju je pričvršćena skala sa podeocima (ili Šorovim jedinicama). Teg se pušta da slobodno pada sa izvesne visine na površinu uzorka, a na pomenutoj skali se očitava visina njegovog odskoka, što je istovremeno i vrednost tvrdoće uzorka. Visina odskoka je uvek manja od početne visine pada za iznos utrošen na plastičnu deformaciju podloge i elastične deformacije u materijalu. Kod mekših materijala odskok je niži nego kod tvrđih. Visina odskoka u milimetrima se preko tablice preračunava u vrednost tvrdoće prema Brinellu.

Manjkavost skleroskopske metode, u smislu nedovoljne merne preciznosti, otklonjena je duroskopskom metodom (HD). Ona podrazumeva merenje tvrdoće isključivo na vertikalnim površinama.

Princip rada duroskopskog aparata baziran je na padu malog tega, obrtnog oko neke ose, sa početne visine h_1 i njegovom udaru u utiskivač, koji je naslonjen na površinu radnog predmeta čija se

pj vi). a, je k u d u u a a e e a a.

Slika 6.5 Šorov skleroskop

tvrdoća meri (slika 6.6). Kinetička energija tega troši se na utiskivanje utiskivača, izazivajući pritom delom plastičnu, a delom elastičnu deformaciju. Usled elastičnog odskoka teg se podiže do neke visine – h_2 . Ova visina predstavlja meru tvrdoće i očitava se pomoću kazaljke koja je, podešena tegom pri odskoku, ostala na toj visini.



Slika 6.6. Princip rada duroskopa

6.5. Nanoindentacija

U cilju određivanja tvrdoće i modula elastičnosti različitih klasa materijala indentacioni test se pokazao kao vrlo jednostavna i praktična eksperimentalna metoda. Pomenuti test se izvodi tako što se odgovarajući indentor utiskuje u površinu uzorka do dubine reda veličine nanometara ili mikrometara, uz istovremeno snimanje krive zavisnosti indentacione sile u funkciji dubine prodora utiskivača (slika 6.7). Izmerena kriva predstavlja funkciju mehaničkih karakteristika ispitivanog uzorka. Prednost indentacije u odnosu na druge tehnike mehaničke karakterizacije materijala ogleda se u mogućnosti mapiranja površinskih mehaničkih svojstava na lokalnom nivou, što je od fundamentalnog značaja za nehomogene materijale.





Merenje tvrdoće koristeći tehniku indentacije obično se realizuje pri stanju potpuno razvijene plastične zone jer unutar ove oblasti glavni kontaktni pritisak postaje nezavisan od opterećenja i zavisi samo od odgovora materijala. Pri ovim uslovima glavni kontaktni pritisak se definiše kao "indentaciona tvrdoća" $H_{\rm IT}$ uzorka materijala. U postupku nanoindentacionog testiranja meri se izduženje utiskivačem, a veličina kontaktne oblasti (pri punom opterećenju) procenjuje iz dubine prodora na osnovu poznate geometrije utiskivača.

Za ekstreman slučaj kruto-plastičnog čvrstog tela, gde postoji mali elastičan

oporavak materijala, glavni kontaktni pritisak pri stanju potpuno razvijene plastične zone je stvarna reprezentacija otpornosti materijala trajnoj deformaciji. U slučaju značajnog elastičnog oporavka, kao što je npr. u keramikama gde je odnos E/H vrednosno mali, glavni kontaktni pritisak pri stanju potpuno razvijene plastične zone nije stvarna mera otpornosti materijala plastičnoj deformaciji već pre mera otpornosti materijala kombinovanoj plastičnoj i elastičnoj deformaciji.

S obzirom na to da tokom postupka nanoidentacije dolazi do deformacije uzorka, koja je po prirodi elastično/plastična, na ovom mestu biće analizirane veličine koje karakterišu elastični kontakt.

Herc (H. Hertz) je ustanovio da je radijus kontaktnog kruga a proporcionalan opterećenju utiskivača F, radijusu indentora R i elastičnom odzivu sistema indentor-uzorak i može se opisati relacijom:

$$a^{3} = \frac{3}{4} \frac{FR}{E^{*}}$$
(6.17)

gde je E^* efektivni elastični modul definisan izrazom:

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - v^2}{E} + \frac{1 - v_i^2}{E_i}$$
(6.18)

Efektivni elastični modul odnosi se na elastične deformacije uzorka materijala opisane modulom elastičnosti *E* i *Poisson* - ovim koeficijentom v, kao i elastične deformacije utiskivača, okarakterisane elastičnim konstantama E_i i v_i .

Dubina deformisane površine u okolini utiskivača može se opisati profilom:

$$h = \frac{1}{E^*} \frac{3}{2} \frac{F}{4a} \left(2 - \frac{r^2}{a^2} \right) \qquad r \le a \tag{6.19}$$



Slika 6.8 Karakteristične veličine za

Naročito značajna veličina u postupku indentacije je glavni kontaktni pritisak $p_{\rm m}$. On se dobija deljenjem opterećenja utiskivača sa projektovanom oblasti kontakta:

$$p_m = \frac{F}{A_c} \qquad (6.20)$$

Za konusni utiskivač poprečni presek je krug, pa je:

$$p_m = \frac{F}{A_c} = \frac{F}{\pi a^2} \qquad (6.21)$$

sferni utiskivač

U slučaju sfernog utiskivača, radijus kontaktnog ugla *a* je dat sa (slika 6.8, takođe i slika 6.9 a)):

$$a = \sqrt{2R_i h_c - h_c^2} \approx \sqrt{2R_i h_c} \tag{6.22}$$

gde je R_i radijus utiskivača, a h_c dubina kontaktnog kruga.

Za konusni utiskivač, radijus kontaktnog ugla definisan je sledećom relacijom:

$$a = h_c t g \alpha \tag{6.23}$$

gde je α ugao strane.

Konusni utiskivači imaju prednost posedovanja aksijalne simetrije i projektovana oblast kontakta se u opštem slučaju može opisati relacijom:

$$A_c = \pi h_c^2 t g^2 \alpha \tag{6.24}$$



Slika 6.9 Karakteristične veličine za a) sferni utiskivač, b) konusni utiskivač, c)Vikersov utiskivač,

d) Berkovićev utiskivač

gde je h_c dubina prodora merena od ivice kruga ili oblasti kontakta (slika 6.9, b)).

Nanoindentacioni testovi tvrdoće se najčešće sprovode sa sfernim ili piramidalnim utiskivačima.

Vikersov utiskivač karakteriše kvadratna piramida sa naspramnim površima na uglu od 136° i uglom strane od 68°, dok ugao sa ravnom površinom uzorka iznosi $\theta = 22^\circ$ (slika 6.9, c)). Ugao θ je namenski biran u cilju uspostavljanja korelacije sa drugim metodama merenja tvrdoće. Naime, za kontaktni radijus *a*, radijus sfernog utiskivača *R* čije ivice se nalaze na tangenti tačke kontakta sa uzorkom, važi:

$$\sin\theta = \frac{a}{R}; \quad \theta = 22^{\circ} \Longrightarrow \frac{a}{R} = 0.375 \tag{6.25}$$



Slika 6.10. Berkovićev utiskivač





Vrednost a/R upravo predstavlja indentaciono istezanje na kojem se izvode Brinelovi testovi tvrdoće, prilikom upotrebe sfernog utiskivača.

Pod Berkovićevim utiskivačem podrazumeva se trostrana prizma gde svaka stranica sa zajedničkom osom zaklapa ugao od 65.3° (slika 6.10). U cilju izračunavanja kontaktne površine kod ovog tipa utiskivača, primenjen je sledeći račun, uzimajući u obzir geometriju prikazanu na slici 6.11:

$$tg60^\circ = \frac{l}{a/2} \Longrightarrow l = \frac{\sqrt{3}}{2}a$$
 (6.26)

pa je kontaktna površina A_c definisana sa:

$$A_c = \frac{al}{2} = \frac{\sqrt{3}}{4}a^2$$
 (6.27)

Takođe, s obzirom na trigonometrijski odnos:

$$\cos 65.3^\circ = \frac{h}{b} \tag{6.28}$$

za kontaktnu dubinu h_c se dobija sledeći izraz:

$$h_c = \frac{a\cos 65.3^\circ}{2\sqrt{3}\sin 65.3} = \frac{a}{2\sqrt{3}tg65.3} \Longrightarrow a = 2\sqrt{3}h_c tg65.3^\circ$$
(6.29)

pa je konačno:

$$A_c = \frac{\sqrt{3}}{4}a^2 = 3\sqrt{3}h_c^2 tg^2 65.3^\circ = 24.56h_c^2$$
(6.30)

Ovaj račun daje isti odnos projektovane oblasti sa dubinom kao i za Vikersov utiskivač. Naime, koristeći jednačinu 6.24, za Vikersov indentor se dobija (slika 6.12):



Slika 6.12 Projekcija otiska kod Vickers-ovog indentora

$$A_c = a^2 = 4h_c^2 tg^2 68^\circ = 24.504h_c^2 \tag{6.31}$$

Dužina dijagonale rezidualnog otiska d kod Vikersovog utiskivača je 7 puta veća od ukupne dubine prodora h_c . Geometrija Berkovichevog indentora nalaže da je dužina jedne strane rezidualnog otiska oko 7.5 veća od kontaktne dubine h_c .

Knupov (Knoop) utiskivač predstavlja četvorostrani piramidalni utiskivač sa dva različita ugla površi (slika 6.13). Preimućstvo njegove primene ogleda se u merenju nejednakih dužina dijagonala rezidualnog otiska, što je veoma značajno za ispitivanje anizotropije površine uzorka. Projektovana oblast kontakta za ovaj tip indentora data je jednačinom:

$$A_c = 108.21 h_c^2 \tag{6.32}$$

Odnos dužina duže dijagonale i ukupne dubine prodora utiskivača je 30.5.

Utiskivač ugao kocke je sličan je Berkovićevom utiskivaču, ali poseduje poluugao na površima od 35.26 °. Projektovana oblast kontakta je u ovom slučaju određena relacijom:

$$A_c = 3\sqrt{3h_c^2 tg^2 35.26^\circ} = 2.6h_c^2 \tag{6.33}$$



Slika 6.13 Geometrija i projekcija otiska kod Knupovog indentora

Dužina strane rezidualnog otiska je oko 2.6 puta veća od ukupne dubine prodora indentora.

U tehnikama indentacije osetljivim na dubinu, elastični modul uzorka može se odrediti iz nagiba rasterećenja krive opterećenje-izduženje. Modul meren na ovakav način se zove "indentacioni modul" uzorka materijala $E_{\rm IT}$. U idealnom slučaju, on bi imao isto značenje kao pojam elastični modul, međutim, to nije slučaj kod pojedinih materijala. Naime, na vrednost indentacionog modula može uticati ponašanje materijala tokom indentacije (npr. efekat nagomilavanja-tzv. *pile up*, o njemu više reči u narednom poglavlju) što nije uzeto u obzir pri analiziranju podataka opretećenje-izduženje. Zbog ovoga se mora voditi računa kada se upoređuju moduli materijala dobijeni različitim tehnikama testiranja i na različitim tipovima uzoraka (tabela 6.3)

Utiskivač	Projekcija kontaktne površine	Faktor e
Lopta	$A_c \approx 2\pi Rh_c$	0.75
Berkovich	$A_c = 3\sqrt{3}h_c^2 tg^2 \alpha$	0.72 (0.75)
Vikers	$A_c = 4h_c^2 tg^2 \alpha$	0.72
Knup	$A_c = 2h_c^2 tg \alpha_1 tg \alpha_2$	0.72
Ugao kocke	$A_c = 3\sqrt{3}h_c^2 tg^2 \alpha$	0.72
Konus	$A_c = \pi h_c^2 t g^2 \alpha$	0.72

Tabela 6.3. Pregled veličina $A_c i \varepsilon za$ različite utiskivače

6.5.1. Oliver-Farov (W. Oliver-G. Pharr) metod

Koristeći uređaje visoke rezolucije, primena Oliver-Farov modela omogućava merenje mehaničkih osobina na mikrometarskim i nanometarskim skalama, pa je ovaj metod postao osnovna tehnika za određivanje mehaničkih osobina tankih filmova. Iako je model originalno razvijen za slučaj primene oštrog utiskivača (npr. Berkovićeva trostrana piramida) tokom godina je uočeno da je primenjiv i na druge utiskivače asimetričnih geometrija, uključujući i sferni utiskivač.

Na slici 6.14 prikazana je tipična F-h histerezisna kriva nekog materijala u slučaju primene Berkovićevog utiskivača kao indentora. U postupku tumačenja eksperimentalnih podataka smatra se da je deformacija uzorka koja se javlja tokom opterećenja i elastične i plastične prirode, budući da dolazi do nastajanja trajnog otiska. Takođe se smatra da se tokom rasterećenja javlja isključivo elastični oporavak što značajno pojednostavljuje tumačenje rezultata.

Preimućstvo prikaza eksperimentalnih rezultata u formi *F-h* krive ogleda se u činjenici da je na ovaj način moguće odrediti sledeće značajne parametre:

-maksimalno opterećenje F_{max} ,

-maksimalnu dubinu otiska h_{max} ,

-elastičnu kontaktnu čvrstoću materijala S=dF/dh i

-konačnu dubinu otiska h_f koja označava trajnu dubinu po potpunom uklanjanju utiskivača.



Slika 6.14. Tipična kriva zavisnosti dubine otiska od opterećenja

Tokom inicijalnog opterećenja uzorka utiskivačem koničnog oblika, javljaju se elastične i plastične deformacije, a oblik utiskivača i oblik otiska savršeno se poklapaju. Međutim, tokom rasterećenja, povratnost elastičnih deformacija uzrokuje promenu oblika otiska. On više nije potpuno koničnog ispoljava oblika, već izvesnu zakrivljenost. Ukoliko se vrši ponovno, elastično opterećenje, kontaktna površina raste postepeno i kontinualno sve dok se ponovo ne uspostavi potpuni kontakt. Kontinualna promena kontaktne površine uzrokuje nelinearnost krive rasterećenja (slika 6.14). Pod pretpostavkom da se efekti plastičnosti u uzorku nakon inicijalnog opterećenja mogu zanemariti, može se reći da će se tokom rasterećenja desiti inverzan proces, tj. površina

kontakta uzorka i utiskivača će se postepeno i kontinualno smanjivati. Upravo ova okolnost odgovorna je za karakterističan oblik krive rasterećenja.

Princip analize kojom je moguće odrediti tvrdoću materijala H i modul elastičnosti E suštinski predstavlja ekstenziju metode Dernera i Niksa (M. Doerner i W. Nix) koja uzima u obzir zakrivljenje krive rasterećenja.

Eksperimentalni rezultati su pokazali da je krivu rasterećenja moguće opisati zakonom:

$$F = \alpha \cdot \left(h - h_f\right)^m \tag{6.34}$$

gde su α i *m* fitujuće konstante, a h_f konačna dubina otiska. Vrednost za *m* se kreće između 1.2 i 1.6.

Istraživanja su pokazala da na oblik krive rasterećenja u presudan uticaj ima oblik utiskivača, dok je zavisnost od mehaničkih osobina ispitivanog uzorka zanemarljiva. Pitanje izbora oblika utiskivača, koji bi teorijski najbolje objasnio oblik krivih rasterećenja, dobijenih u eksperimentima može se rešiti poredenjem eksperimentalno dobijenih vrednosti eksponenta *m*, i vrednosti istog eksponenta predviđene Sneddon-ovom teorijom.

Kako je već napomenuto, istraživanja sprovedena na velikom broju materijala su pokazala da se vrednost koeficijenta *m* kreće u intervalu od 1.2 do 1.6, sa srednjom vrednošću od 1.4. Poređenjem ove vrednosti sa eksperimentalno dobijenim vrednostima, ustanovljeno je da se da se oblik krive rasterećenja teorijski najbolje može objasniti ako se u analizi koristi parabolična geometrija utiskivača, t.j. ako se pri određivanju veličina h_s i h_c koristi vrednost $\varepsilon = 0.75$.

Elastičnu kontaktnu čvrstoću S moguće je proceniti diferenciranjem jednačine 6.34 u momentu kada indentaciona dubina dostigne svoj maksimum:

$$S = dF / dh = m \cdot \alpha \cdot (h_{\max} - h_f)^{m-1}$$
(6.35)

Međutim, činjenica da se u okolini kontakta sa utiskivačem javlja deformacija materijala čini postupak određivanja stvarne kontaktne dubine h_c prilikom opterećenja komplikovanijim. Naime, kod materijala sa velikom brzinom očvršćavanja, postupak utiskivanja izaziva dugodometnu plastičnost, zbog čega uzorak ispoljava plastičnu deformaciju dalje od kontaktnog otiska. Ovaj fenomen se naziva *sink-in* efekat i ima za posledicu da je kontaktna površina manja od originalne (slika 6.15, a)). S druge strane, materijali sa velikim odnosom modula elastičnosti i napona E_{eff}/σ , odnosno sa malom ili zanemarljivom sposobnošću očvršćavanja, prilikom utiskivanja trpe lokalnu deformaciju koja dovodi do izdizanja materijala duž ivica utiskivača, odnosno **pile-up efekta** (slika 6.15, b)). Ovaj fenomen dovodi do potcenjivanja stvarne kontaktne dubine, pa je projektovana kontaktna površina veća od originalne i kao rezultat toga, tvrdoća računata prema jednačini H=F/A postaje precenjena. Sposobnost očvršćavanja materijala sprečava pojavu *pile-up* efekta zbog činjenice da materijal na površini koja je u dodiru da utiskivačem usled deformacije počinje da očvršćava pa se time onemogućava njegovo kretanje na gore.



Slika 6.15. a) Sink-in efekat, b) pile-up efekat i njihov efekat na oblik kontaktne površine

Bolšakov i Far (A. Bolshakov i G. Pharr) pokazali su da postoji značajna korelacija između veličina E_{eff}/σ i h_f/h_{max} . Naime, što je odnos h_f/h_{max} bliži 1, to je *pile-up* efekat izraženiji, a stepen očvršćavanja materijala manji. Ukoliko je odnos h_f/h_{max} manji od 0.7, *pile-up* efekat prisutan je u sasvim maloj meri, bez obzira na sposobnost materijala u smislu očvršćavanja.

S obzirom da se zasniva na analizi elastičnih efekata tokom indentacije, Oliver–Farov model moguće je dakle koristiti za procenu tvrdoće i modula elastičnosti ispitivanog uzorka samo ako je zadovoljen uslov $h_f/h_{max} < 0.7$. U suprotnom, u postupku izračunavanja parametara H i E_{eff} neophodno je uračunati i doprinos efekta koji se odnosi na sposobnost očvršćavanja tog uzorka.



Slika 6.16. Karakteristične veličine prilikom utiskivanja konusnim indentorom

U slučaju primene konusnog utiskivača u postupku određivanja mehaničkih parametara ispitivanog uzorka, tvrdoća H i efektivni modul elastičnosti E određuju se prema postupku koji je ilustrovan na slici 6.16.

Za svaku trenutnu dubinu prodora indentora *h* važi uslov: $h = h_c + h_s$, kao i to da sve tri veličine iz ove jednačine zavise od trenutne sile kojom utiskivač deluje na uzorak. Tokom rasterećenja, materijal se elastično oporavlja, i nakon uklanjanja opterećenja u uzorku ostaje otisak dubine h_f .

Za određivanje modula elastičnosti uzorka koristi se izraz 6.18, ukoliko je poznat Poasonov koeficijent ispitivanog materijala v, i ukoliko se odredi efektivan modul elastičnosti sistema utiskivač - uzorak E_{eff} .

Kingova (R. King) relacija, uspostavlja korelaciju između efektivnog modula elastičnosti E_{eff} , projektovane kontaktne površine A_c kao i elastične kontaktne čvrstoće S koja je opisana izrazom:

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E^* \sqrt{A_c} \Longrightarrow E^* = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}}$$
(6.36)

gde je β faktor korekcije na izostanak simetrije utiskivača i uzima vrednosti β = 1.000, 1.034, 1.012 za kružni, trougaoni i kvadratni utiskivač, respektivno.

Površina kontakta između utiskivača i uzorka pri datom maksimalnom opterećenju prevashodno zavisi od geometrije utiskivača i od elastičnih osobina uzorka. Sa slike 6.16 se vidi da pri maksimalnom opterećenju važi relacija:

$$h_c = h_{\max} - h_s \tag{6.37}$$

a kako se h_{max} može odrediti direktno sa *F*-*h* krive, ostaje pitanje određivanja dubine h_{s} pri maksimalnom opterećenju uzorka.

Teorijskim proračunom za konusni utiskivač, Snedon (I. Sneddon) dobio je izraz koji povezuje veličinu h_s sa trenutnom dubinom otiska h:

$$h_s = \frac{\pi - 2}{\pi} \left(h - h_f \right) \tag{6.38}$$

Primenom izraza 6.34 i 6.35, imajući u vidu da je vrednost koeficijenta m u slučaju konusnog utiskivača m=2, dobija se:

$$h - h_f = 2\frac{F}{S} \tag{6.39}$$

U eksperimentima je značajna kontaktna dubina koja odgovara maksimalnom opterećenju, pa to važi i za veličinu h_s . Kombinacija gornjih jednačina daje:

$$h_s = \varepsilon \frac{F_{\text{max}}}{S} \tag{6.40}$$

gde je ε konstanta koja zavisi od geometrije primenjenog utiskivača (u slučaju konusnog utiskivača $\varepsilon \approx 0.73$, a za Vikersov utiskivač $\varepsilon = 0.75$).

Konačno je:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{F_{\max}}{S} \tag{6.41}$$

Ukoliko je utiskivač sferne geometrije, tvrdoća H i efektivni modul elastičnosti materijala E_{eff} se određuju na isti, gore opisani način, ali se zbog razlika u geometriji utiskivača, opterećenje i kontaktna dubina h_c računaju nešto drugačije. Naime, dubina otiska je u ovom slučaju relativno mala u odnosu na radijus sfere, pa se kriva opterećenja ponaša po zakonu:

$$F = \frac{4}{3}\sqrt{R}E_{eff}(h - h_f)^{\frac{3}{2}}$$
(6.42)

gde je R definisano sa:

$$R = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)^{-1}$$
(6.43)

 R_1 je radijus sfernog indentora, a R_2 radijus sferne šupljine koju stvara utiskivač.

Elastična kontaktna čvrstoća S je prema tome:

$$S = \frac{dF}{dh} = 2\sqrt{R}E_{eff}(h - h_f)^{\frac{1}{2}}$$
(6.44)

Zamena $h = h_{\text{max}}$ u poslednja dva izraza daje vrednosti za F_{max} i S koje se uvrštavaju u jednačine (6.42) i (6.44). Za h_s se konačno dobija:

$$h_s = \frac{2}{3}\varepsilon \left(h_{\max} - h_f \right) \tag{6.45}$$

Zamenjujući ovaj izraz u jednačinu (6.41) i imajući u vidu da se za sferne utiskivače pri malim dubinama prodora utiskivača uzima $\varepsilon = 0.75$, za kontaktnu dubinu h_c kod sfernog utiskivača dobija:

$$h_c = \frac{h_{\max} + h_f}{2} \tag{6.46}$$

U slučaju sfernog indentora kontaktnu površinu A_c moguće je odrediti prema relaciji:

$$A_c = \pi \cdot (2Rh_c - h_c^2) \tag{6.47}$$

Za Berkovićev utiskivač veza između opterećenja i dubine prodora pri elastičnom rasterećenju data je sa:

$$h = \sqrt{F} \left(\frac{\pi}{2E^*}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\pi}{3\sqrt{3}}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{tg\theta}$$
(6.48)

a indentacioni modul je definisan izrazom:

$$E^* = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{A_c}} \frac{dF}{dh}$$
(7.49)

6.6. ISE (indentation size effect) fenomen

Tokom postupka ispitivanja mikrotvrdoće zgušnjavanje odgovarajućeg uzorka materijala pod dejstvom utiskivača javlja se kao posledica lokalnih deformacija u njegovoj strukturi. Napregnuto stanje materijala lokalizuje se u zapremini čije su dimenzije manje od srednjih rastojanja između defekata, pa sami defekti nemaju većeg uticaja na rezultate merenja. Ovo je vrlo značajno jer se merenjem mikrotvrdoće može utvrditi realna struktura ispitivanog materijala. Međutim, otežavajući faktor pri merenju predstavlja zavisnost veličine merene mikrotvrdoće od sile opterećenja na indentor.

Pojava da mikrotvrdoća materijala zavisi od primenjene sile opterećenja u toku indentacionog testa naziva se efekat veličine otiska ili ISE (*indentation size effect*). On najčešće podrazumeva smanjenje mikrotvrdoće sa povećanjem sile opterećenja primenjene tokom testa i ova situacija predstavlja normalan ISE. Takođe, postoji i obrnut ISE koji se manifestuje povećanjem mikrotvrdoće sa povećavanjem primenjene sile opterećenja. Međutim, ovaj efekat obično se pripisuje eksperimentalnim omaškama poput kao što su vibracije instrumenta i grešaka u merenju kontaktne površine.

Fenomen ISE u slučaju polikristalnih struktura objašnjava se dislokacionim mehanizmom. Naime, pri malim silama opterećenja deformacija indentacijom odvija se u formi formiranja rozete dislokacija usled njihove pokretljivosti duž linija klizanja i ravni klizanja (sistema klizanja). Kako se povećava sila opterećenja, tako i sistem klizanja intenzivnije učestvuje u deformaciji pa kretanje dislokacija postaje otežano usled prelaženja iz jednog sistema klizanja u drugi. Daljim povećanjem sile opterećenja, zbog međusobne interakcije ovih defekata, višak dislokacija formiran tokom deformacije se delimično anihilira i preuređuje u smislu formiranja niskoenergetskih konfiguracija kao što su npr. poligonizacija subzrna kao i rekristalizacija.

Kod polimera, keramika i amorfnih metala pojava zavisnosti tvrdoće od opterećenja određena je zonama transformacije, faznim tranformacijama i pucanjem.

Ashbi je prvi uveo koncept geometrijski neophodnih dislokacija (GND). Naime, kristal "nastoji" maksimalno smanjiti elastičnu deformaciju, što je moguće obrazovanjem ivičnih dislokacija iste orijentacije, koje moraju ostati u kristalu nakon plastične deformacije. Dislokacije stvorene na takav način zovu se "geometrijski nužne". One se dakle formiraju kako bi se održala deformacija izazvana prodorom

utiskivača. Prema Nix-u i Gao-u, plastična deformacija površine praćena je stvaranjem geometrijski neophodnih dislokacionih petlji ispod kontaktne regije (slika 6.17).



Slika 6.17. Ilustracija rasporeda geometrijski neophodnih dislokacija

Broj ovih petlji je $\frac{h_p}{b}$, gde je h_p dubina prodora konusnog indentora, a *b* Burgersov vektor. Ukupna dužina dislokacionih petlji je:

$$\lambda = \frac{\pi h_p a_p}{b} \tag{6.50}$$

gde je a_p kontaktni radijus.

Pod pretpostavkom da su GND uniformno raspoređene u hemisferi zapremine $V = \frac{2\pi a_p^3}{3}$, za gustinu GND se dobija:

$$\rho = \frac{\lambda}{V} = \frac{3}{2bh_n} tg^2 \theta \tag{6.51}$$

Drugi tip dislokacija, koji se nazivaju statistički uskladištene dislokacije (SSD), je grupa dislokacija koje se međusobno i nasumično zarobljavaju.

Ukupna gustina dislokacija ρ_T u kristalu jednaka je zbiru gustina GND i SSD i proporcionalna je smicajnom naponu, prema relaciji:

$$\tau = \alpha G b \sqrt{\rho_T} \tag{6.52}$$

gde je α geometrijska konstanta, a G modul smicanja.

Pod pretpostavkom da je napon tečenja proropcionalan smicajnom naponu $\sigma = \sqrt{3}\tau$, a da je mikrotvrdoća proporcionalna naponu tečenja $H = 3\sigma$, relacija koja opisuje zavisnost mikrotvrdoće od dubine prodora utiskivača je:

$$H = H_0 \sqrt{1 + \frac{h^*}{h_p}}$$
(6.53)

gde je
$$H_0 = 3\sqrt{3}\alpha Gb\sqrt{\rho_{SSD}}$$
 tzv. makroskopska tvrdoća, a $h^* = \frac{3rtg^2\theta}{2b\rho_{SSD}}$.

Efekat povećanja mikrotvrdoće sa smanjenjem indentacione dubine h_p objašnjava se povećanjem gustine GND, a onda to utiče na dužinu i zapreminu uskladištene odnosno SSD dislokacije.

Model Niksa i Gaoa (W. Nix i H. Gao) moguće je, osim na konusni, primeniti i na sve utiskivače glatkog asimetričnog profila forme $h = Ar^n$ gde je A konstanta. Za 1 < n < 2 očekuje se da mikrotvrdoća raste sa smanjenjem dubine utiskivača. U slučaju paraboličnog indentora (n=2) mikrotvrdoća bi trebala biti nezavisna od dubine indentacije. Za geometriju utiskivača n > 2 mikrotvrdoća treba da opada sa smanjenjem dubine prodora.

Kod polikristalnih materijala uticaj granica zrna na veličinu tvrdoće zavisi od veličine zrna. U slučaju malih zrna, ustanovljeno je da granice zrna doprinose nukleaciji dislokacija, zbog čega se one javljaju i na manjim dubinama, a mikrotvrdoća se smanjuje. Ukoliko su zrna velika, granice zrna blokiraju kretanje dislokacija pa se mikrotvrdoća povećava.

Kad je reč o neuređenim sistemima, glavni nosilac procesa plastične deformacije u ovim strukturama su smicajne transformacije koje se manifestuju kao kooperativan rearanžman atomskih ili molekulskih klastera pod dejstvom smičućeg napona na račun termičkih fluktuacija. Koncept dislokacija u objašnjenju ISE fenomena kod ovih materijala nije direktno primenjiv, ali je moguće napraviti izvesnu analogiju u smislu egsistencije geometrijski nužnih i statističkih defekata. Naime, elementarna preuređenja u amorfnim čvrstim supstancama nisu strogo definisani topološki defekti kao dislokacije u kristalima, već su to lokalna nepovratna preuređenja nekoliko čestica, koja se označavaju kao transformacije smicanja. Budući da pojedinačna transformacija smicanja menja lokalni raspored čestica, ona generiše elastično polje naprezanja koje se širi čitavim sistemom. Rezultujuće promene lokalnih naprezanja u drugim oblastima sistema mogu zauzvrat pokrenuti više transformacija smicanja.

ISE fenomen, naročito pri nanoindentaciji, može biti posledica odnosa veličina jedinične transformacije smicanja i deformacione zone u oblasti ispod indentora. To znači da verovatnoća formiranja statističkih defekata zavisi od dubine utiskivanja. Pri manjim opterećenjima, napregnuto područje ispod utiskivača premalo je da primi dovoljan broj statističkih defekata prosečne veličine, pa se materijal ponaša kao idealna celina, a visoko opterećeni region trpi trajnu deformaciju. Međutim, pri većim opterećenjima, veća je i verovatnoća da će u velikoj zapremini deformacione zone dinamika SZT biti veća, što ima za posledicu protok materijala pod manjim naprezanjem (odnosno smanjenje tvrdoće).

U tekstu koji sledi dat je pregled svih aktuelnih modela zastupljenih u literaturi koji se bave analizom ISE fenomena.

Model elastično-plastične deformacije EPD zasniva se na korekciji dijagonale otiska, budući da se otisak u trenutku merenja razlikuje od otiska u trenutku utiskivanja upravo za iznos koji odgovara elastičnim deformacijama u materijalu. U skladu s tim, Tarkanian i saradnici su predložili korekcioni izraz za tvrdoću:

$$H_{T} = k \frac{F}{(d+d_{0})^{2}}$$
(6.54)

gde je k konstanta koja zavisi od oblika utiskivač, a d_o korekcija dijagonale otiska.

U cilju poboljšanja analize ISE, *model Hajsa i Kendala* (C. Hays i E. Kendall) uvodi efektivnu silu opterećenja F_{eff} koja predstavlja razliku između sile F, primenjene tokom utiskivanja, i parametra W koji označava minimalno opterećenje na utiskivač pri kojem se javljaju isključivo elastične deformacije.Efektivna sila opterećenja F_{eff} povezana je sa dijagonalom otiska preko relacije:

$$F_{eff} = F - W = Kd^2 \tag{6.55}$$

gde je K konstanta nezavisna od opterećenja.

Regresionom analizom dolazi se do vrednosti parametara K i W.

Kako su dosadašnji eksperimenti pokazali da se za parametar W dobijaju vrednosti mnogo veće od očekivanih, ovaj model ipak treba uzeti sa rezervom.

Neadekvatnost do sada pomenutih modela u objašnjenju ISE rezultirala je pojavom modela "otpora proporcionalnog uzorku" (eng. proportional specimen resistance - PSR) čiji su tvorci Li i Bradt (H. Li i R. Bradt). Oni su, poput Hajsa i Kendala, pretpostavili postojanje efektivne sile opterećenja, ali u ovom slučaju parametar W nije uzet kao konstanta već kao veličina direktno proporcionalna dimenziji otiska:

$$F_{eff} = (F - a_1 d) = a_2 d^2$$
(6.57)

Ovaj model polazi od jednačine koja podrazumeva zavisnost primenjene sile opterećenja na utiskivač od dimenzija načinjenog otiska koji veoma dobro opisuje polinomni red, originalno predložen od strane Buklea (Bückle):

$$F = a_0 + a_1 d + a_2 d^2 + \dots + a_n d^n \tag{6.58}$$

gde su a_i (*i* = 0, 1, 2, ..., n) konstante.

Parametar a_0 označava graničnu vrednost sile opterećenja pri kojoj ostaje trajni otisak u materiji uzorka i najčešće ima toliko malu vrednost da se obično može zanemariti.

Red definisan jednačinom (6.58) može se primenjivati u aproksimiranoj formi:

$$F = a_1 d + a_2 d^2 \tag{6.59}$$

Član a_1 d predstavlja tzv. "otpor proporcionalan uzorku" ispitivanog materijala i posledica je dva efekta:

-elastičnog otpora uzorka (pa je direktno proporcionalan modulu elastičnosti uzorka) i

-trenja između pljosni piramidalnog utiskivača i uzorka.

Član $a_2 d^2$ je povezan sa tvrdoćom koja ne zavisi od opterećenja, odnosno sa stvarnom tvrdoćom H_T .

Vrednosti parametara a_1 i a_2 mogu se odrediti (linearnim fitovanjem) na osnovu funkcionalne zavisnosti:

$$\frac{F}{d} = a_1 + a_2 d$$
 (6.60)

U postupku analize ISE fenomena, *model održanja energije* polazi od pretpostavke da u idealnom slučaju (kada nema gubitaka energije), ukupan izvršeni rad pri utiskivanju utiskivača u uzorak biva potrošen na formiranje trajnog (plastičnog) otiska.

S tim u vezi, osnovnu jednačinu za mikrotvrdoću $H = k \frac{F}{d^2}$ moguće je napisati u nešto drugačijem obliku:

$$Fd = \frac{Hd^3}{k} = \beta Hd^3 \tag{6.61}$$

gde je veličina Fd direktno srazmerna izvršenom radu na utiskivač.

Jednačina 6.61 u prvoj aproksimaciji daje da je povećanje površine uzorka na mestu kontakta sa utiskivačem upravo proporcionalno sa d^2 , te zakon održanja energije dobija oblik:

$$Fd = \alpha d^2 + \beta H_T d^3 \tag{6.62}$$

Član αd^2 predstavlja komponentu energije utiskivanja utiskivača potrošenu većinom na gubitke prilikom promene površine uzorka kao i stvaranje pukotina, dok član $\beta H_T d^3$ predstavlja doprinos stvaranju trajnog plastičnog otiska i on je povezan sa tvrdoćom H_T koja ne zavisi od opterećenja.

Pokazalo se da upotreba modela Lija i Bradta u cilju objašnjenja ISE kod keramičkih materijala u relativno širokom opsegu opterećenja može dovesti do nekoliko nekonzistentnosti. Najpre, ovaj model opisuje dva potpuno različita režima ponašanja tvrdoće: ISE, odnosno oblast zavisnosti tvrdoće od primenjenog opterećenja i oblast nezavisne tvrdoće. Eksperimentalni rezultati ukazuju na to da se barem u slučajevima nekih uzoraka, prethodno uvedena linearna zavisnost veličine F/d od d može uočiti samo u uskom delu primenjenih opterećenja u ispitivanom ISE režimu. Drugo, PSR model sugeriše da se faktor a_2 može dobiti na osnovu merenja nezavisne tvrdoće. Ovo nema smisla ako se uzme u obzir da se kod materijala mogu pojaviti različite vrednosti ovog faktora, ukoliko se ISE javlja u različitim oblastima primenjenih opterećenja, a poznato je da materijal ne može imati dve vrednosti "prave" tvrdoće. Odavde se može zaključiti da PSR model ne daje potpuno korektna objašnjenja ISE-a. Stoga se javila potreba za njegovom modifikacijom.

Modifikovani PSR model uvodi veličinu W na sledeći način:

$$W = F_0 + a_1 d \tag{6.63}$$

gde je F_0 rezidualni površinski napon.On može biti pozitivan ili negativan u zavisnosti od dominirajućih zaostalih napona, da li su sabijajući (blizu površine) ili istežući (ispod površinskih slojeva).

Jednačina koja opisuje ISE u ovom slučaju ima oblik:

$$F = F_0 + a_1 d + a_2 d^2 \tag{6.64}$$

Budući da se ovaj model dobija modifikacijom postojećeg PSR modela, fizičko značenje faktora a_1 i a_2 je isto kao i PSR modelu.

Uzroke promene nagiba krivih zavisnosti $\frac{F}{d} = f(d)$ moguće je ustanoviti analizom modela zakona održanja energije koji uzima u obzir eksperimentalne greške do kojih neminovno dolazi usled korišćenja aparature. U tom smislu je neophodno definisati prave vrednosti primenjene sile opterećenja F_0 , kao i konačne dimenzije dijagonale načinjenog otiska d_0 , čija je veza data sledećom relacijom:

$$F_0 d_0 = \alpha d_0^2 + \beta H_T d_0^3 \tag{6.65}$$

Najjednostavnija i opšte-prihvaćena metoda korekcije usled nastalih eksperimentalnih grešaka jeste modifikacija merenih vrednosti F i d sa konstantnim greškama η i δ , respektivno, a koje su definisane ispitivanim materijalom, mernim uređajem kao i uslovima merenja:

$$F_0 = F + \eta \tag{6.66}$$

$$d_0 = d + \delta \tag{6.67}$$

Uvrštavanjem jednačina (6.66) i (6.67) u jednačinu (6.65) dobija se novi oblik jednačine koja opisuje ISE:

$$F = c_0 + c_1 d + c_2 d^2 \tag{6.68}$$

$$c_0 = \beta H_T \delta^2 + \alpha \delta - \eta \tag{6.69}$$

$$c_1 = 2\beta H_T \delta + \alpha \tag{6.70}$$

$$c_2 = \beta H_T \tag{6.72}$$

Jednačina (6.65) predstavlja polinom od tri člana sa koeficijentima koji sadrže informacije o pravoj tvrdoći, površinskoj energiji i greškama merenja, a od kojih je samo parametar c_2 zavisan od prave tvrdoće ispitivanog materijala.

Konačno, ukoliko se jednačina (6.65) uvrsti u jednačinu (6.54) dobija se:

$$H = k \left(\frac{c_0}{d^2} + \frac{c_1}{d}\right) + kc_2 = \Delta H + H_T$$
(6.73)

gde član ΔH predstavlja razliku između izmerene i prave tvrdoće i opada sa porastom sile opterećenja i dimenzije otiska.

7. Žilavost materijala. Krti i duktilni lom

Žilavost predstavlja sposobnost materijala da mehanizmom plastične deformacije eliminiše naprezanja i na taj način poveća sopstvenu otpornost na lom. Žilavost se definiše kao energija koja se apsorbuje u ispitivanom uzorku tokom udarnog opterećenja. Što je energija veća, materijal je žilaviji i



Slika 7.1. Šarpijevo klatno

obrnuto. Ova osobina dolazi do izražaja u slučaju kada je materijal izložen naglom i učestalom dejstvu spoljašnje sile. Naime, dinamička opterećenja materijali daleko teže podnose od statičkih opterećenja. Materijali sa većom žilavošću pokazuju veću otpornost prema razaranju-lomu u slučaju dinamičkih opterećenja.

Pod merom žilavosti materijala podrazumeva se tzv. temperatura nultne duktilnosti, odnosno temperatura na kojoj mikropukotina počinje da raste i prodire kroz čitav presek ispitivanog uzorka. Mikrostruktura materijala ima značajan uticaj na žilavost.

Merni uređaj na kojem se najčešće ispituje žilavost materijala je Šarpijevo (G. Charpy) klatno (slika 7.1). Princip rada zasniva se utrošku kinetičke energije kretanja tega na lom uzorka (epruvete) koja se nalazi na osloncima. Šarpijevo klatno se sastoji iz uređaja sa postoljem, poluge ili šipke klatna, elementa za blokiranje klatna u početnom položaju, epruvete,

oslonca za epruvetu i skale sa kazaljkom. U početnom položaju klatno poseduje potencijalnu energiju, a sa padom klatna dolazi do njenog pretvaranja u kinetičku energiju. Deo kinetičke energije se troši na udarni lom epruvete, a sa preostalom energijom klatno nastavlja otklon do odgovarajuće visine. Merenjem ugla otklona klatna moguće je proračunati udarni rad loma, odnosno parametre žilavosti epruvete. Savremenija verzija Šarpijevog klatna sadrži izbaždarenu skalu sa energetskom podelom i omogućava diretno očitavanje utrošenog rada.

7.1. Karakteristične veličine u opisu loma materijala

Materijal se može lomiti krto ili žilavo, što zavisi od niza faktora: karaktera naponskog stanja, brzine primene opterećenja, temperature ispitivanja, uticaja okolne sredine i dr. Fizički uzrok loma je delovanje naprezanja koje zajedno s uticajem sredine razara atomsku (molekulsku) vezu, te na taj način formira slobodnu površinu.

Pod krtim lomom podrazumeva se lom praćen odsustvom plastične deformacije gde se inicijalna mikropukotina iz unutrašnjosti kristala širi duž kristalne ravni i karakteriše se niskom vrednošću utrošene energije. Krti lom se, po pravilu, javlja u unutrašnjosti kristala, a širi se duž kristalografske ravni pojedinih zrna polikristala koja se naziva *ravan loma*.

Termičke i mehaničke osobine materijala

Žilavi lom se odvija u prisustvu intenzivne plastične deformacije u svim etapama loma i nastaje pri malim brzinama naprezanja i pri naprezanju koje je znatno iznad granice razvlačenja. Osnovna razlika između žilavog i krtog loma je što kod žilavog loma pri rasprostiranju centralne pukotine mora postojati intenzivna plastična deformacija, dok kod krtog loma prostiranje pukotine nije uslovljeno plastičnom deformacijom. Međutim, teško je uspostaviti oštru granicu između krtog i žilavog loma budući da tokom loma u svakom materijalu postoji plastična deformacija u određenoj meri.



Slika 7.2. Kriva puzanja pri dejstvu a) pritisne sile, b) sile zatezanja

Lom usled puzanja takođe nastaje mehanizmom stvaranja i rasta pukotine. Puzanje predstavlja plastičnu deformaciju metala koji je duži vremenski period izložen konstantnom opterećenju ili opterećenju koje se sporo menja i koje je po vrednosti manje od napona tečenja. Ako se metal podvrgne opterećenju koje je dovoljno da izazove deformaciju, to će se stepen plastične deformacije u toku vremena povećati. Ovo važi kako za napone koju su manji od napona tečenja i granice elastičnosti, tako i za napone koji momentalno indukuju značajnu plastičnu deformaciju u metalu.

Ako je metal podvrgnut sabijajućem naponu, deformacija koja se odigrava u materijalu uzrokuje proširenje preseka napregnutog dela. Pod dejstvom konstantnog opterećenja povećanje preseka neprekidno smanjuje vrednost

stvarnih napona. Lom usled puzanja pri pritisnom opterećenju se ne događa, a brzina puzanja se smanjuje dovoljno brzo da razvijanje plastične deformacije koje je uočljivo ubrzo prestaje. Dakle, puzanje pri sabijanju predstavlja ozbiljan problem samo u slučajevima kada je neophodno održati sasvim tačne dimenzije komada. S druge strane, deformacija pri zatezanju izaziva smanjenje poprečnog preseka, što slabi efekat ojačavanja. U tom slučaju lom usled puzanja predstavlja običnu pojavu i suprotstavljanje puzanju u uslovima zatežućeg opterećenja često se mora uzeti kao osnovni zadatak pri projektovanju mašina i konstrukcija. Zbog toga su sva razmatranja u vezi puzanja vezana za delovanje zatežućeg opterećenja.

Na krivoj puzanja (slika 7.2) mogu se uočiti 3 faze u kojima se dešavaju sledeći procesi:

Prva faza: Plastična deformacija se odvija mehanizmom klizanja i poprečnog klizanja sa dinamičkim oporavljanjem.

Druga faza: Aktivira se proces kretanja dislokacija mehanizmom penjanja i spuštanja (mehanizam puzanja dislokacija). U ovoj fazi brzine ojačavanja i oporavljanja su međusobno izbalansirane pa je brzina puzanja konstantna (stacionarna faza). Paralelno sa deformacijom mehanizmom puzanja dislokacija u okviru druge faze počinju i mehanizmi difuzionog puzanja i klizanja po granicama zrna. Kada se nagomilane dislokacije mehanizmom puzanja premeste u samu granicu, klizanje se nastavlja.

Treća faza: Dominantan je mehanizam klizanja po granicama zrna. Ovo klizanje izaziva stvaranje mikropukotina. Rast mikropukotina i njihov srast dovodi do loma. Mikropukotine mogu imati sferan i klinast oblik.

S obzirom da je većina materijala pri svojoj upotrebi izložena udarnim opterećenjima, od velike je važnosti poznavati ponašanje materijala u takvim uslovima, odnosno da li se javlja lom kod tih materijala, i ako se javlja, koje su kritične temeperature ili brzine opterećivanja tog materijala.

Lom uglavnom nastaje povećanjem već postojeće mikropukotine u komadu materijala, što u krajnjem dovodi do njegovog razdvajanja na dva ili više delova. Uslov za pojavu mikropukotine predstavlja nagomilavanje dislokacija. Ukoliko dislokacije, pokrenute spoljašnjim silama, naiđu na prepreku u vidu stranog atoma u rešetki ili ako u ravni klizanja nailaze na dalje dislokacije, doći će do



Slika 7.3. Napon u okolini pukotine

njihovog zaustavljanja i nagomilavanja. Na vrhu takve skupine dislokacija nastaje velika koncentracija napona, koji, ukoliko je veći od čvrstoće materijala, dovodi do pojave mikropukotine.

Pojava pukotine uzrokuje da se primenjeni napon neravnomerno raspodeljuje po poprečnom preseku (slika 7.3), zbog čega bi na vrhu pukotine on trebao biti beskonačno veliki. Međutim, kod većine materijala tu se stvara ograničena plastična zona u kojoj se naponski vrhovi smanjuju, pa intenzitet napona u delu sa pukotinom zavisi od sposobnosti materijala da plastičnim deformisanjem uspori rast pukotine. Prema Irwin-ovom modelu, ova plastična zona je kružnog oblika i da je u njoj dominantno ravno stanje napona.

Faktor (koeficijent) intenziteta napona K je osnovna veličina kojom se opisuje naponskodeformaciono stanje u okolini vrha pukotine, uzrokovano dejstvom udaljenog opterećenja ili postojanjem zaostalih napona u strukturi. Vrednost faktora intenziteta napona K je funkcija primenjenog napona, oblika površine loma, veličine i položaja pukotine, kao i geometrije dela na kom je pukotina detektovana.

Kod izotropnih materijala razlikuju se tri osnovna oblika pomeranja površina pukotine (slika 7.4) (E. Orowan):

-**Oblik I ("istezanje")**: pukotina nastaje cepanjem, tj. razdvajanjem površina loma duž *y*-ose, simetrično u odnosu na prvobitnu ravan prsline (ravan *xz*). Pri tome, površine loma se odvajaju jedna od druge. Ovaj oblik je ujedno i najzastupljeniji.

-**Oblik II ("smicanje u ravni")**: razvoj pukotine klizanjem predstavlja pomeranje jedne površine loma prema drugoj u istoj ravni (ravan *xz*). Kod ovog oblika, površine kližu jedna po drugoj i to u pravcu *x*-ose, ali u suprotnim smerovima.

-Oblik III ("smicanje van ravni"): pukotina se obrazuje bočnim smicanjem i to pomeranjem jedne površine loma po drugoj duž čela prsline (z-osa). Nakon obrazovanja pukotine, tačke koje su pre njenog nastanka bile u istoj vertikalnoj xy-ravni, raspoređuju se sada u različitim vertikalnim ravnima. Kod ovog oblika dolazi do međusobnog klizanja površina u pravcu z-ose.



Slika 7.4. Oblici pomeranja površina pukotine: istezanje (levo), smicanje u ravni (u sredini) i smicanje van ravni (desno)

Koncentracija napona na vrhu pukotine K_i zavisi od spoljašnjeg napona i dužine pukotine, odnosno raste sa njihovim porastom, prema Irvinovoj (R. Irwin) relaciji:

$$K_i = \sigma Y \sqrt{\pi c} \tag{7.1}$$

gde je gde je *Y* bezdimenzioni faktor koji zavisi od geometrije pukotine i materijala, konfiguracije u kojoj se vrši opterećenje i količnika dužine pukotine i visine ispitivanog uzorka, a *c* dužina pukotine.



Slika 7.5. Uticaj odnosa delova prelomne površine epruvete f/d na veličinu K_c

Kada vrednost intenziteta napona K_i postane kritična, male pukotine rastu, što dovodi do loma (slika 7.5). Vrednost K_i pri kojoj dolazi do nestabilnog rasta pukotine za određenu vrednost spoljašnjeg napona σ naziva se kritični faktor intenziteta napona K_c .

Za određivanje veličine K_c koriste se epruvete sa inicijalnom pukotinom koje se ispituju zatezanjem ili savijanjem. Merenjem kritičnog napona pri kojem nastaje naglo povećanje mikropukotine i poznavajući njenu početnu dužinu c i faktor Y, prema relaciji 7.1 lako se određuje kritični faktor intenziteta napona K_c .

Na slici 7.5 moguće je uočiti da napon K_c iznad jedne, najmanje debljine epruvete dostiže najnižu i konstantnu vrednost K_{ic} koja se naziva *žilavost loma*. Ona predstavlja otpor materijala lomljenju koje je započelo u prethodno formiranoj mikropukotini. Od svih karakteristika koje opisuju žilavost materijala,

jedino žilavost loma predstavlja veličinu koju je moguće proračunati. Za određivanje žilavosti loma K_{lc} najčešće se koristi relacija:

$$K_{lc} = \Phi \sqrt{a} H \left(\frac{E}{H_V}\right)^{0.4} f\left(\frac{c}{a}\right)$$
(7.2)

gde je Φ geometrijski faktor ograničenja, H_V Vikersova tvrdoća, a E modul elastičnosti.

Pri određivanju žilavosti loma stakala, u nedostatku informacija o modulu materijala, primenjuje se relacija koju su uveli Evans i Čarls (A.Evans i E. Charles) za radijalno/središnji tip pukotina:

$$K_{I_{c}} = 0.15 \left(H_{V} \sqrt{a} \left(\frac{c}{a} \right)^{-1.5} \right)$$
(7.3)

gde je H_V Vikersova tvrdoća, a *a* i *c* su eksperimentalni parametri.



Slika 7.6. Poređenje (a) radijalno/središnjih i (b) Palmkvistovih pukotina oko Vikersovog otiska

Vikersova metoda za merenje žilavosti loma zasniva se na merenju dužine pukotina stvorenih oko otiska prilikom utiskivanja indentora odgovarajućim opterećenjem. Konkretno, meri se dužina c od sredine otiska do vrha prsline (slika 7.6, a)). Pukotine koje se javljaju samo u produžetku dijagonala otiska Vikersovog indentora su radijalne Palmkvistove (M. Palmqvist) pukotine i ne prostiru se ispod samog otiska. Njihova dubina često ne prevazilazi dubinu samog otiska. U tom slučaju meri se dužina l od kraja otiska do vrha pukotine (slika 7.6, b)). Generalno, radijalno-središnji tip pukotina se javlja kod materijala sa niskim vrednostima žilavosti loma; dok materijali sa velikom žilavošću ispoljavaju Palmqvist-ov tip pukotina. No, u zavisnosti od primenjene sile, kod većine materijala će se javiti oba tipa pukotina. Jedan od jednostavnijih načina za identifikaciju pukotina je postupak poliranja površinskog sloja. Središnje pukotine će uvek ostati povezane sa otiskom, dok će Palmkvistova pukotina postepeno nestajati. Drugi način je računanje odnosa dužine pukotine i polovine dužine dijagonale otiska c/a za svaki napravljeni otisak. Empirijski, ako je c/a veće od 2.5, pukotine se mogu svrstati u grupu radijalno-središnjih, a ispod te vrednosti u Palmkvistov tip pukotina.

Uslovi koji dovode do pojave loma u materijalu mogu se odrediti i sa energetskog stanovišta (Grifinov (L. Griffin) kriterijum). Ako je materijal uniformno elastično deformisan, veze između molekula su izdužene, a rad spoljašnjeg napona je konvertovan u elastičnu energiju razvučenih međumolekulskih veza. Veličina elastične energije po jedinice zapremine iznosi:

$$U_{elast} = \frac{1}{2}\varepsilon\sigma = \frac{1}{2}\frac{\sigma^2}{E}$$
(7.4)

Ukupna energija paralelopipeda zapremine V_0 izloženog uniformnom naponu σ se zbog elastične deformacije uvećava za iznos:

$$U = U_0 + V_0 U_{elast} = U_0 + \frac{V_0 \sigma^2}{2E}$$
(7.5)

U prisustvu pukotine dužine c na površini uzorka, deo zapremine oko nje se relaksira, pa je energija deformacije uzorka u prisustvu pukotine data izrazom:

$$U_{def} = U_0 + \frac{V_0 \sigma^2}{2E} - \frac{\sigma^2}{2E} \left[\frac{\pi c^2 t}{2} \right]$$
(7.6)

gde je t debljina ploče.

Treći član sa desne strane označava energiju deformacije utrošenu u relaksiranoj zapremini. Energija koju je potrebno utrošiti da bi se formirala pukotina dužine *c* iznosi:

$$U_{povrs} = 2\gamma ct \tag{7.7}$$

gde je γ unutrašnja energija površine materijala. Faktor 2 se javlja jer se pri nastajanju pukotine formiraju dve površine (vrh i dno).

Ukupna energija promene sistema pri pojavi pukotine je dakle zbir prethodne dve relacije:

$$U_{tot} = U_0 + \frac{V_0 \sigma^2}{2E} - \frac{\sigma^2}{2E} \left[\frac{\pi c^2 t}{2} \right] + 2\gamma ct$$
(7.8)

Imajući u vidu da površinska energija raste sa c, a energija deformacije sa c^2 , očigledno je da U_{tot} mora proći kroz maksimum za izvesnu kritičnu dužinu pukotine c_{crit} . To znači da je istezanje pukotine, ukoliko je ona dužine manje od c_{crit} , energetski favorizovano u odnosu na oslobađanje energije, dok je stanje sa pukotinom dužine veće od c_{crit} nestabilno.

Iz uslova maksimuma za U_{tot} dobija se uslov za pojavu loma u materijalu:

$$\sigma_f \sqrt{\pi c_{crit}} = 2\sqrt{\gamma E} \tag{7.9}$$

gde $\sigma \sqrt{\pi c_{crit}}$ predstavlja koncentraciju napona na vrhu pukotine K_i a $\sqrt{2\gamma E}$ žilavost loma K_{ic} .

Međutim, uslovi za pojavu loma itekako zavise i od načina delovanja spoljašnje sile. Naime, pukotine pri savijanju teže da rastu stabilno i da skreću sa originalnog pravca tako da bi pravac njihovog rasta bio paralelan sa osom savijanja. Lom u tom slučaju nije posledica nestabilnog rasta jedne pukotine, kao kod pritisne sile, već je rezultat postepenog širenja i povezivanja više pukotina koje formiraju zonu loma.

Kao što je već naglašeno, krtom lomu ne prethodi nikakva ili sasvim mala trajna deformacija materijala. Ovo se objašnjava činjenicom da je napon potreban za nastajanje loma utoliko manji što je pukotina veća, tako da pri određenim dužinama pukotine nastaje lom, a da nije dostignut napon tečenja. Pojava krtog loma je uzrokovana ili strukturom samog materijala ili njegovim geometrijskim oblikom. Naime, nekristalni materijali (stakla i staklasti polimeri) su potpuno krti, a kod kristalnih materijala postoji izvesna plastična deformacija pre nastanka krtog loma. Žilavi, odnosno duktilni lom nastaje tek posle značajne plastične deformacije materijala i to pod dejstvom napona većeg od napona tečenja materijala.

Koji će se od ova dva tipa loma javiti kod ispitivanog materijala zavisi od više faktora: temperature i brzine opterećenja, od odnosa smicajnih i normalnih napona i postojanja makroskopskih zareza. Tako se snižavanjem temperature pri jednakom opterećenju ili povećanjem brzine dejstva opterećenja smanjuje plastična deformacija, odnosno povećava napon tečenja materijala, a time raste i njegova tendencija ka krtom lomu. Istraživanja sklonosti materijala ka krtom lomu su naročito dobila na značaju sa sve većom upotrebom materijala veće čvrstoće, jer je po pravilu porast tvrdoće povezan sa smanjenjem žilavosti. Sem toga, mnogi kristalni materijali imaju tzv. prelaznu temperaturu na kojoj nastaje prelaz od žilavog ka krtom lomu. Na osnovu brojnih ispitivanja, postavljena je empirijska zavisnost između tzv. kritične temperature materijala T_E , tj. temperature ispod koje su registrovane havarije usled krtog loma i prelazne temperature T_P . Ako je $\Delta T = T_E - T_P$ negativno, ne postoji opasnost od krtog loma materijala i obrnuto.

Kao što je već istaknuto, za krte materijale je karakteristično odsustvo formiranja plastične zone na vrhu pukotine tj. odsustvo generisanja dislokacija i njihovog kretanja. Budući da se dislokacije stvaraju i kreću pod uticajem smicajnih napona, moguće je razmatrati dva granična slučaja:

1. Ako je kohezioni zatezni napon manji od kohezionog smicajnog napona, važi Grifinov kriterijum.

2. Ako je kohezioni zatezni napon veći od kohezionog smicajnog napona, dolazi do emisije dislokacija sa vrha pukotine uz apsorpciju energije što uzrokuje istupljivanje pukotine i smanjenje žilavosti loma.

Odnos ova dva napona zavisi od tipa hemijske veze. Npr. kod materijala sa kovalentnim vezama veća je tendencija stvaranja pukotina prema modelu cepanja (slika 7.4, levo), dok je kod metala, usled niskog unutrašnjeg smičućeg napona, gotovo neizbežno nastajanje pukotine čeonim smicanjem, odnosno

klizanjem (na sobnim temperaturama) (slika 7.4, u sredini). Većina materijala sa kovalentnim i jonskim vezama je krta na sobnim temperaturama. Međutim, povećanjem temperature inicira se kretanje dislokacija, čime se povećava plastičnost materijala. Prema tome, materijal je krt ako je energetska barijera za kretanje dislokacija veća od termičke energije koju poseduje dati materijal.

Dislokaciona aktivnost nije jedini mehanizam za nastajanje pukotine. Naime, na temperaturama iznad temperature ostakljavanja, viskozno kretanje je takođe aktuelan mehanizam. Zbog toga je neophodno prilikom izučavanja mehaničkih osobina materijala imati u vidu i njihovu funkcionalnu zavisnost od temperature.

Termomehanička analiza materijala pruža mogućnost određivanja niza parametara čije su vrednosti funcionalno zavisne od sastava materijala, njegove termičke istorije kao i unutrašnje strukture, odnosno broja i veličine strukturnih jedinica. Eksperimentalno, ona podrazumeva detekciju termičkog širenja materijala kao fenomena koji je posledica anharmonijskih oscilacija atoma, odnosno molekula strukturne mreže. O tome više reči u narednom poglavlju.

8. Termomehanička analiza i termodilatometrija

8.1. Osnove termomehaničke analize i termodilatometrije

Za široku praktičnu upotrebu materijala od izuzetne važnosti je poznavanje stabilnosti njihovih dimenzija kao i mehaničke stabilnosti sa promenom temperature. S toga i ne čudi da je danas u upotrebi širok spektar eksperimentalnih tehnika koje prate promene dimenzija/zapremine i mehaničkih karakteristika materijala pri njihovom izlaganju željenom temperaturnom programu, a za koje se koristi zajednički naziv *termomehanometrija*. U termomehanometriju se ubrajaju termodilatometrija (TD) kod koje se zanemaruje dejstvo dodatnih sila na uzorak, termomehanička analiza statičkom silom (sf-TMA ili jednostavno TMA), termomehanička analiza dinamičkom silom (df-TMA koja je poznatija pod nazivom dinamička mehanička analiza DMA) i termomehanička analiza modulisanom silom (mf-TMA). TMA merenja se najčešće izvode pod dejstvom statičke sile/opterećenja (koje se mogu zanemariti u slučaju merenja promena dimenzija sa temperaturom) pri čemu se koriste sonde različitog oblika i kostrukcija za merenje dimenzija uzoraka prilikom sabijanja, istezanja ili savijanja.

Zvanične definicije termodilatometrije i termomehaničke analize su (ASTM E473):

Termomehanička analiza (TMA) je tehnika u kojoj se deformacije supstance pod statičkim opterećenjem mere kao funkcije temperature ili vremena kada se supstanca izlaže kontrolisanom temperaturnom program u specificiranoj atmosferi.

Termodilatometrija (TD) je tehnika u kojoj se dimenzije supstance pod zanemarljivim opterećenjem mere u funkciji temperature pri čemu se supstanca izlaže kontrolisanom temperaturnom programu u specificiranoj atmosferi.

TMA podrazumeva primenu konstantne statičke sile na materijal i prati promene dimenzija (linearne ili zapreminske) kao funkcije temperature ili vremena.

Dinamička mehnička analiza (DMA) je termin koji podrazumeva primenu promenljive oscilujuće sile, a prati se pre svega promena mehaničkih osobina materijala. Za razliku od TMA koja kao izlaz daje koeficijent termičkog širenja, DMA kao izlaznu informaciju pruža vrednost odgovarajućeg modula i energetske gubitke. DMA prati promene molekulskih kretanja unutar materijala i najčešće se koristi za merenje temperature razmekšavanja kao i drugih promena u materijalima ili pak za praćenje promena mehaničkih svojstava prouzrokovanih hemijskim reakcijama. Obe tehnike mogu da detektuju tranzicije u materijalima, ali je DMA u tom smislu osetljivija tehnika.

Polazeći od ovih definicija TMA i TD, može se zaključiti da se kod ovih tehnika koristi jedan uređaj koji se naziva termomehanički analizator, a koji se u slučaju minimalnog opterećenja na sondu, dovoljnog za ostvarivanje stalnog kontakta sonde i uzorka, može koristiti za praćenje promena dimenzija sa temperaturom i predstavlja dilatometer.

Kako je već istaknuto u poglavlju 4, pod dejstvom primenjenog napona materijali se deformišu, pri čemu deformacija zavisi od vrste materijala, veličine napona i temperature. Značajne promene u deformacijama nastaju kada dođe do faznih promena u materijalu, na primer prilikom topljenja kristala ili prolaska kroz proces razmekšavanja polimernih i amorfnih materijala. Takođe, neki materijali mogu sadržati izvesna naprezanja u svojoj strukturi, pre svega kao posledicu načina sinteze. Tipičan primer za

to su stakla, koja nastaju naglim hlađenjem sa maksimalne temperature sinteze pri čemu materijal nema dovoljno vremena na raspolaganju da se njegova struktura relaksira, odnosno kaže se da je izvesno naprezanje "zamrznuto" unutar njegove strukture. Prilikom zagrevanja promene dimenzija nastaju kao posledica relaksacije ovih naprezanja.

Iako TMA merenja podrazumevaju određivanje pre svega linearnog koeficijenta termičkog širenja i karakterističnih temperature na kojima se dešavaju neke transformacije, kao što je temperatura razmekšavanja na primer, primenom različitih modova merenja (savijanje, istezanje, smicanje i torzija) i dodataka mogu se dobiti podaci o relaksacionim procesima, puzanju, zapreminskom širenju, elastičnim osobinama, reverzibilnim i ireverzibilnim promenama dimenzija i slično.

Za merenje linearnog koeficijenta termičkog širenja i odgovarajuće temperature transformacija prilikom sabijanja, koristi se merna sonda koja je prikazana na slici 8.1. Dodirne površine sonde i uzorka su ravne, što zahteva odgovarajuću pripremu uzorka tako da on ima dve planparalelne strane. Time se obezbeđuje da se primenjena sila rasporedi na veću površinu uzorka. Zapreminsko širenje se može odrediti upotrebom cilindra i klipa, pri čemu je uzorak okružen inertnim materijalom (slika 8.1). Još jedan način merenja u kompresiji je upotreba sonde za penetraciju, odnosno utiskivanje. Pritom se meri temperatura na kojoj sonda prodire u uzorak do određene dubine i pri specifičnom opterećenju. Kod stakala i amorfnih polimera lakši prodor sonde odvija se u toku razmekšavanja, te se na ovaj način može detektovati temperatura razmekšavanja.



Slika 8.1. Izgledi mernih sondi i shematski prikaz eksperimentalnih realizacija različitih modova TMA

Merenja prilikom istezanja podrazumevaju da se dva slobodna kraja uhvate hvataljkama, a potom se primenjuje izvesni napon, kako je ilustrovano na slici 8.1. Na ovaj način mogu se meriti naponi i deformacije tankih filmova i vlakana, puzanje i koeficijent termičkog širenja. U modu savijanja mere se promene dužina materijala sa temperaturom tokom njegovog izlaganja savijanju i na taj način prati i

čvrstoća na savijanje. Najčešće se ova merenja realizuju kroz test savijanja u tri tačke. Pored toga mogu biti i realizacije sa fiksiranjem uzorka u jednoj ili dve tačke. Za merenje modula smicanja koristi se posebna merna sonda, takođe prikazana na slici 8.1. Dva uzorka su smeštena između dve obloge i obe strane pogonskog vratila. Merenja su posebno korisna kod materijala sa nižim vrednostima modula elastičnosti, kao što su na primer elastomeri. Na istoj slici shematski je prikazano torziono opterećenje uzorka.

Promene dimenzija materijala sa promenom temperature, bez dodatnog napona, razmatrane su u poglavlju 1. Sa makroskopskog stanovišta one su opisane relacijom (1.92). Promene dimenzija za konkretni materijal okarakterisane su linearnim koeficijentom termičkog širenja koji je u najopštijem slučaju funkcija temperature $\alpha_l = f(T)$.

Praćenjem promena dimenzija uzorka u funkciji od temperature, moguće je odrediti linearni koeficijent termičkog širenja iz nagiba funkcionalne zavisnosti:

$$\alpha_l = \frac{1}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right) \tag{8.1}$$

Temperatura koja se uobičajeno uzima kao referentna tačka je temperatura kojoj odgovara nulta ekspanzija: t = 20 °C.

Promena temperature dovodi do promene svih dimenzija tela što rezultira u promeni njegove zapremine, te se širenje tela još karakteriše i koeficijentom zapreminskog širenja α_V .

Ukoliko se krene od izraza za promenu zapremine čvrstog tela:

$$V = V_0 (1 + \alpha_V t) \tag{8.2}$$

i ako se uzme da je telo u obliku kocke, tako da je $V_0 = l_0^3$, $V = l^3$ i da se linearne dimenzije menjaju po zakonu $l = l_0(1 + \alpha_l t)$, može se pisati:

$$V_0(1 + \alpha_V t) = l_0^3 (1 + \alpha_I t)^3 \to 1 + \alpha_V t = 1 + 3\alpha_I t + 3\alpha_I^2 t^2 + \alpha_I^3 t^3$$
(8.3)

S obzirom da su brojne vrednosti koeficijenata linearnog i zapreminskog širenja male ($\sim 10^{-5} \circ C^{-1}$) i da navedene zakonitosti promena dimenzija sa temperaturom važe za temperature koje nisu mnogo velike, članovi sa drugim i trećim stepenom mogu se zanemariti, te je:

$$\alpha_{\rm er} = 3\alpha_{\rm e} \tag{8.4}$$

Veza između koeficijenata zapreminskog i linearnog širenja definisana na ovaj (jednostavan) način ne važi za sve uzorke. Pri njenom izvođenju podrazumevalo se da su promene dimenzija male u poređenju sa početnim dimenzijama, kao i da su promene dimenzija u svim pravcima jednake. Poslednje je ispunjeno za izotropne materijale, one sa kubnom strukturom ili za stakla. Polikristalni materijali, kod kojih kristalna zrna nisu izotropna, takođe ispoljavaju prostorno nezavisnu ekspanziju usled, usrednjeno posmatrano, slučajne orijentacije tih zrna. Uopšteno, kristalne materijale karakteriše anizotorpija fizičkih karakteristika i relacija (8.4) se ne može koristiti.

Koeficijenti α_l i α_V su funkcije temperature, a pre svega vrste materijala. Potpuno je jasno da promene dimenzija materijala sa promenom temperature moraju biti direktno povezane na mikroskopskom nivou sa međuatomskim silama i strukturom materijala. Kod materijala kod kojih između konstituenata deluju snažne kovalentne veze koeficijenti termičkog širenja su veoma malih vrednosti, dok su njihove vrednosti prilično velike kod Van der Waalsovih kristala.

Termičko širenje materijala sa porastom temperature povezano je sa atomskim vibracijama, istim onim vibracijama koje su odgovorne za skladištenje termičke energije izraženo kroz vrednost toplotnog kapaciteta. S tim u vezi, temperaturna zavisnost koeficijenata termičkog širenja prati promene toplotnog kapaciteta, što znači da brzo raste u oblasti niskih temperatura i dostiže približno konstantnu vrednost iznad Debajeve temperature.

Posmatrano na atomskom nivou, termičko širenje je posledica porasta srednjeg rastojanja između atoma što je relativno jednostavno objašnjeno razmatranjem potencijalne energije međuatomske interakcije sa promenom rastojanja u čvrstim telima (slike 1.3. i 1.15.). Potencijalna energija i njen oblik uslovljeni su dejstvom kako privlačne tako i odbojne interakcije između konstituenata. Budući da se odbojni član između konstituenata brže menja od privlačnog člana, potencijalna jama je nesimetrična. Najjednostavnije rečeno, usled asimetrije potencijalne jame u čijim granicama se vrše oscilacije konstituenata unutar kristalne strukture, sa povećanjem termičke energije (temperature) konstituenti mogu da se kreću unapred mnogo lakše nego što bivaju gurnuti nazad i srednje rastojanje između njih se povećava, što dovodi do širenja tela.



Slika 8.2. Shematski prikaz realizacije apsolutnog (a) i relativnog (b) TMA merenja

Danas različiti proizvođači nude veliki broj komercijalnih uređaja za termomehaničku analizu. Pri tome oni se mogu klasifikovati po više kriterijuma. Prvo, merenja termičkog širenja mogu biti apsolutna ili diferencijalna, kako je ilustrovano na slici 8.2. Što se tiče konstrukcije TMA uređaja, ona može biti realizovana u horizontalnoj ili vertikalnoj poziciji. Kod horizontalne konstrukcije mora se napraviti pogodan razmeštaj kako bi postojalo opterećenje opruge koje bi dovelo do detekcije pojave bilo koje kontrakcije. Kod vertikalnih konstrukcija težine pomične šipke i mernog sistema moraju biti kompenzovane kako bi se izbeglo sabijanje i deformacija uzorka.

Gotovo svi TMA uređaji imaju jedinstvene konstrukcione elemente koji su prikazani na slici 8.3 (a i b), među kojima pre svega treba izdvojiti:

-držač uzorka koji se zajedno sa uzorkom nalazi u peći kod koje se može kontrolisati proces zagrevanja ili hlađenja,

-sonda koja je sa jedne strane u kontaktu sa uzorkom, a sa druge je povezana na detektor pozicije,

-detektor pozicije koji prati pomeranje sonde i motora (u starijim izvedbama postolja za tegove) kojima se reguliše primenjeno opterećenje na uzorak.

Na slici 8.3, b) prikazan je varijanta uređaja sa plovkom uronjenim u fluid (amortizer) čime se obezbeđuje kontakt sonde sa uzorkom uz minimalno opterećivanje uzorka.



Slika 8.3. Shematski prikaz termomehaničkog analizatora sa motorom za opterećivanje uzorka (levo) i dilatometra sa plovcima i tegovima (desno)

Najčešće se za praćenje pomeranja sonde koristi linearno promenljivi diferencijalni transformator (linear variable differential transformer (LVDT)) (slika 8.4). On se nalazi izvan peći uređaja jer izlazni napon zavisi od temperature. Temperatura uzorka meri se pomoću termopara ili nekog drugog uređaja osetljivog na temperaturu koji se nalazi u neposrednoj blizini uzorka. Budući da se pri TMA merenjima koriste veći, masivniji uzorci, nego npr. kod DSC merenja, nije preporučljivo primenjivati programe okarakterisane visokim vrednostima brzina zagrevanja. Brzine zagrevanja ne bi trebalo da su veće od 5 °C min⁻¹.

Nosač uzorka kao i sonda izrađuju se od materijala kojeg karakterišu mala vrednost toplotnog kapaciteta, reproducibilnost i precizno određen linearni koeficijent termičkog širenja. Takođe, korišćeni materijal treba da ima i mali koeficijent termičkog provođenja kako bi se LVDT termički izolovao od temperaturnih promena unutar peći. Atmosfera oko uzorka se može kontrolisati propuštanjem najčešće helijuma ili azota sa odgovarajućim protokom kroz peć. Primena ovih gasova pri nekom konstantnom protoku je važna kako bi se izbegla turbulentna kretanja vazduha pri porastu temperature, kako bi se eventualni produkti dekompozicije iznosili iz peći i sprečilo njihovo taloženje, ali i za praćenje željenih pojava u inertnoj atmosferi u kojoj neće doći do oksidacionih procesa. Kalibracija sopstvene deformacije podrazumeva podešavanje takvo da, u slučaju primene velike sile na sondu (iznad 500 mN) koja dodiruje prazan nosač uzorka, uređaj treba da pokaže nulto pomeranje.

Termičke i mehaničke osobine materijala

Linerno varijabilni diferencijalni pretvarač (LVDT), slika 8.4 a), je senzor koji pomeraj pretvara u električni signal i čiji je izlaz proporcionalan poziciji pokretnog magnetnog jezgra i ubraja se u grupu elektromehaničkih pretvarača. Svojom konstrukcijom i načinom rada pruža visoku preciznost, linearnost, osetljivost i rezoluciju, kao i rad bez trenja i trajnost. Osnovni delovi LVDT su centralno postavljeni primarni kalem, dva spoljna simetrično postavljena sekundarna kalema i jezgra od feromagnetnog materijala koji predstavlja pokretni deo senzora. Kalemi su cilindričnog oblika. Primarni kalem se napaja iz izvora naizmeničnog napona. Napon indukovan na sekundarima zavisi od položaja jezgra.

Električna šema LVDT prikazana je na slici 8.4 b). Sekundarni kalemi su opozitno (u suprotnim fazama, diferencijalno) povezani jedan u odnosu na drugi i kada je jezgro centrirano-simetrično postavljeno, rezultujući izlazni napon je nula. Kada se jezgro pomeri iz ravnotežnog položaja, na sekundaru u čijem je pravcu pomeraj napon raste dok napon na drugom sekundaru opada. Simetričnim pomeranjem jezgra na suprotnu stranu indukuje se napon iste amplitude, ali suprotne faze. Na taj način, iz amplitude indukovanog napona na sekundarima dobija se informacija o veličini pomeranja jezgra, odnosno uzorka, a iz faze informacija o smeru pomeranja.



Upotreba pratećih programa koji preko računara kontrolišu procese ili konstrukciono korišćenje odgovarajućih detektora u samom uređaju kod TMA i TD uređaja omogućava dobijanje diferencijalnih krivih koje prate brzinu promene dimenzija. Diferenciranjem relacije (1.92) dobija se:

$$\frac{\mathrm{d}\Delta l}{\mathrm{d}\tau} = l_0 \frac{\mathrm{d}\alpha_l}{\mathrm{d}\tau} \Delta T + l_0 \alpha_l \frac{\mathrm{d}\Delta T}{\mathrm{d}\tau}$$
(8.5)

gde je $\frac{d\Delta T}{d\tau}$ primenjena brzina zagrevanja β .

Ukoliko se u nekom temperaturnom intervalu koeficijent α može smatrati konstantnim, tada je prvi član relacije 8.5 jednak nuli a, član $\frac{dl}{d\tau}$ je konstantan. Pri merenju efekata toplotnog širenja metodom derivacione termomehaničke analize (DTMA, ili DTD), promena na krivoj $\frac{d\Delta l}{d\tau}$ je u tom slučaju direktno srazmerna promeni koeficijenta toplotnog širenja. Situacija se menja kada nastupe transformacije u uzorku. Fazni prelaz I reda će na krivoj $\frac{d\ell}{d\tau} = f(t)$ biti izražen u vidu maksimuma (slika 8.5).

Za pouzdana i precizna merenja, u cilju smanjenja razlike između izmerenih i stvarnih vrednosti merenih parametara, potrebno je izvršiti kalibraciju uređaja koja podrazumeva kalibraciju položaja, sile, sopstvene deformacije (kalibracija sonde), temperature i ekspanzije. Kalibracije se izvode u skladu sa predviđenim međunarodnim standardima. Temperaturna kalibracija izvodi se pomoću kristalnih metalnih uzoraka čije su temperature transformacija precizno određene i koji se koriste kao standardi, Kao i u slučaju drugih termičkih merenja i ovde su to najčešće cink i indijum. Prilikom topljenja gubi se kontakt između uzorka i merne sonde, što se jasno detektuje. Slično, i za kalibraciju sile i dužine koriste se sertifikovani materijalu u pogledu mase i koeficijenta termičkog širenja.

Priprema uzoraka za merenja pre svega je određena vrstom uzoraka. Ono što je zajedničko kod pripreme bilo kojeg uzorka jeste obrada njegove površine kako bi se ostvario dobar kontakt sa nosačem uzorka i sondom. Za tu svrhu se vrši brušenje uzoraka takvo da ne izaziva promene u strukturi.

Imajući u vidu da su termičke osobine materijala (stakla, polimeri i polikristalni materijali) između ostalog, funkcije i termičke i mehaničke istorije, uslova čuvanja kao i brzine zagrevanja (odnosno hlađenja), da bi se izmerile svojstvene karakteristike ispitivanog materijala njegova termička istorija mora biti izbrisana, što se postiže zagrevanjem iznad temperature razmekšavanja. Kod polikristalnih materijala potrebno je pre merenja izvršiti zagrevanje iznad temperature topljenja. Takođe, kod nekih tipova materijala može biti prisutna voda u strukturi, čije isparavanje u toku eksperimenta utiče na kvalitet rezultata. Kod takvih materijala, pre TMA merenja neophodno je izvršiti sušenje materijala.

Važno je obratiti pažnju i na inicijalnu silu koja se primenjuje na uzorak. Bez obzira u kom modu se izvode TMA merenja, inicijalna sila mora postojati kako bi se osigurao kontakt uzorka sa sondom. Kod čistih TD merenja ta sila je minimalna moguća.



Slika 8.5. Izgled krivih pri TMA i DTMA ispitivanjima

8.2. Termodilatometrijska analiza halkogenidnih stakala

Stakla, kako je već rečeno, predstavljaju masivne (balk) forme amorfnih materijala, koje karakteriše kratkodometno uređenje strukture i odsustvo bilo kakve dugodometne uređenosti. Jedna od osnovnih karakteristika stakala jeste da prilikom zagrevanja prolaze kroz proces razmekšavanja, odnosno iz čvrstog prelaze u viskozno-plastično stanje, a tek daljim zagrevanjem u kapljično-tečno stanje. Tipičan dilatometarski snimak halkogenidnog stakla sastava $Ge_{20}As_{14}S_{18}Se_{34}I_{14}$ prikazan je kao primer na slici 8.6. Ekspriment je realizovan pod sledećim uslovima: brzina zagrevanja iznosila je 3 °C min⁻¹, a opterećenje sonde F=10 mN. U pravolinijskom delu zavisnosti promene dužine od temperature, materijal se nalazi u čvrstom stanju i iz nagiba ovog dela, prema relaciji (8.1) može se izračunati linearni koeficijent termičkog širenja čvrstog stanja α_g . Daljim povećanjem temperature, materijal prolazi kroz proces razmekšavanja uslovljava da temperature razmekšavanja nije određena samo prirodom materijala, već i eksperimentalnim uslovima i samom eksperimentalnom metodom koja se koristi za njeno merenje.

Već kod DSC merenja pokazano je da postoje različiti pristupi u određivanju ovog parametra. Kod dilatometrijskih merenja ovaj parametar se određuje na način grafički ilustrovan na slici 8.6. to je temperatura koja odgovara presečnoj tački tangente na TD krivu pri razmekšavanju i produžetka pravolinijskog dela TD krive koji odgovara viskozno-plastičnoj zoni. Iako se vrednosti T_g dobijene iz DSC i TD merenja razlikuju, odnosno entalpijske promene ne odigravaju se apsolutno sinhrono sa promenama dimenzija, jasno je da između njih postoji dobra korelacija. Iz nagiba TD pravolinijskog dela krive u viskozno-plastičnoj zoni može se odrediti linearni koeficijent termičkog širenja viskozno-plastične faze. Temperatura koja odgovara presečnoj tački pravolinijskog dela TD krive u viskozno-plastičnoj zoni može se temperatura deformacije pod sopstvenom težinom. Naime, u tom trenutku materijal prelazi u kapljično-tečno stanje, obrušava se pod sopstvenom težinom i gubi se kontakt

uzorka sa mernom sondom. To dovodi do naglog pada u toku TD krive i eksperiment se tada prekida.

Ovaj način određivanja temperature odnosi se isključivo na TD merenja, tj. kada je opterećenje na sondu, odnosno uzorak minimalno. Međutim, temperatura razmekšavanja TMA merenjima se može kompresionom odrediti i u reč modu, bilo da je 0 standardnom sabijanju ili utiskivanju/penetraciji, ali i u modu istezanja i savijanja.

Na slici 8.7 prikazane su TMA krive, dobijene tokom



Slika 8.6. TD snimak halkogenidnog stakla $Ge_{20}As_{14}S_{18}Se_{34}I_{14}$

snimanja u različitim modovima merenja. U zavisnosti od vrste materijala i eksperimentalnih uslova, između vrednosti karakterističnih temperatura odrđenih pri različitim merenjima postoji bolje ili lošije

slaganje. Da bi se naglasile razlike, ponekad se temperature određene iz TD merenja, kao i iz DSC merenja, nazivaju *temperaturama staklo-prelaza*, a temperature dobijene pri kompresiji, istezanju ili penetraciji *temperaturama razmekšavanja*.



Slika 8.7. Izgled promena dimenzija uzoraka sa temperaturom u različitim modovima TM analize
Termičke i mehaničke osobine materijala

9. Literatura

- 1. R. J. D. Tilley, Understanding Solids: the science of materials (Wiley, 2004.)
- 2. G. S. Rohrer, Structure and bonding in crystalline materials (Cambridge University Press, 2001.)
- 3. S. T. Thornton, A. Rex, Modern Physics for Scientists and Engineers (Brooks Cole, 2012.)
- 4. D. Yoshioka, Statistical physics an introduction (Springer, 2007.)
- 5. U. Mizutani, Introduction to the electron theory of metals (Cambridge University Press, 2003.)
- 6. M. Kaviany, Heat Transfer Physics (Cambridge University Press, 2008.)
- 7. S. O. Kasap, Principles of Electronic Materials and Devices (McGraw-Hill Education, 2005.)
- 8. HoSung Lee, Thermoelectrics: design and materials (Wiley, 2016.)
- 9. A. T. Fromhold Jr., Quantum Mechanics for Applied Physics and Engineering (Academic Press, 1981.)
- 10. G. D. Mahan, Condensed matter in a nutshell (Princeton University Press, 2011.)

11. J. Ma, W. Li, X. Luo, *Examining the Callaway model for lattice thermal conductivity*, Physical Review B, 90 (2014) 035203(8)

12. J. Solyom, Fundamentals of the Physics of Solids: Volume 1, Structure and Dynamics (Springer, 2007.)

- 13. A. Putnis, An Introduction to Mineral Sciences (Cambridge University Press, 1992.)
- 14. M. Razeghi, Fundamentals of Solid State Engineering (Springer, 2009.)
- 15. M. T. Dove, Introduction to lattice dynamics (Cambridge University Press, 1993.)
- 16. C. Klingshirn, Semiconductor Optics (Springer, 2005.)
- 17. L. M. Sander, Advanced Condensed Matter Physics (Cambridge University Press, 2009.)

18. J. M. Ziman, *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids* (Oxford University press, 1960.)

- 19. T. M. Tritt, Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications (Kluwer Academic, 2005.)
- 20. H. J. Goldsmid, The thermal properties of solids (Dover publications, 1965.)
- 21. D. B. Sirdeshmukh, L. Sirdeshmukh, K. G. Subhadra, *Micro- and macro-properties of solids:* thermal, mechanical and dielectric properties (Springer, 2006.)
- 22. Liang-Fu Lou, Introduction to phonons and electrons (World Scientific, 2003.)
- 23. W. D. Callister, Materials Science and Engineering. An Introduction (Wiley, 2006.)
- 24. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics (Wiley, 2005.)
- 25. P. Gabbott (ed.), Principles and Applications of Thermal Analysis (Blackwell publishing, 2008.)
- 26. G. Höhne, W. F. Hemminger, H. J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry* (Springer, 2003.)
- 27. R.Speyer, Thermal Analysis of Materials (Marcel Dekker, 1994.)

28. M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications* (Kluwer academic, 2001.)

29. J. D. Menczel, R. B. Prime (ed.), *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications* (Wiley, 2009.)

30. P. J. Haines (ed.), *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry* (The Royal Society of Chemistry, 2002.)

31. H. Guoa, C. B. Jiang, B. J. Yang, J. Q. Wanga, *On the fracture toughness of bulk metallic glasses under Berkovich nanoindentation*, Journal of Non-Crystalline Solids 481 (2018) 321-328

32. D. R. Askeland, P. P. Fulay, W. J. Wright, *The Science and Engineering of Materials* (Cengage Learning, 2010.)

33. J. J. Gilman, Chemistry and Physics of Mechanical Hardness (Wiley, 2009.)

34. G. Grimvall, Thermophysical Properties of Materials (Elsevier, 1999.)

35. E. A. Avallone, T. Baumeister III, A. M. Sadegh, (ed.), *Marks' Standard Handbook for Mechanical Engineers* (McGraw-Hill Education, 2007.)

36. C. L. Muhlstein, S. B. Brown, (ed.), *Mechanical Properties of Structural Film* (American Society for Testing and Materials, 2001.)

37. J. B. Wachtman, W. R. Cannon, M. J. Matthewson, *Mechanical Properties of Ceramics* (Wiley, 2009.)

38. W. F. Hosford, Mechanical Behavior of Materials (Cambridge University Press, 2009.)

39. E. E. Gdoutos, Fracture Mechanics: An Introduction (Springer, 2005.)

39. A. C. Fischer-Cripps, Nanoindentation (Springer, 2011.)

40. G. M. Pharr, W. C. Oliver, F. R. Brotzen, On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation, Journal of Materials Research 7(3) (1992) 613-617

41. S. Rešković, Teorija oblikovanja deformiranjem (Metalurški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2014.)

42. S. Carić, Uvod u fiziku čvrstog stanja, računski zadaci (Univerzitet u Novom Sadu, 1977.)

43. D. Petrović, S. Lukić, *Eksperimentalna fizika kondenzovane materije* (Univerzitet u Novom Sadu, 2000.)

44. L. M. Sander, Advanced condensed matter physics (Cambridge University press, 2009.)

45. P. M. Chaikin, T. C. Lubensky, *Principles of condensed matter physics* (Cambridge University press, 1995.)

46. W. A. Harrison, *Electronic Structure and the properties of solids-the physics of the chemical bond* (Dover publications Inc, 1989.)

47. P. Hofmann, Solid State Physics-an Introduction (Wiley, 2008.)

48. H. Ibach, H. Luth, Solid State Physic - An introduction to Principles of Materials Science (Springer, 1995.)

49. N. D. Ashcroft and N.W. Mermin, Solid State Physics (Thomson Learning, 1976.)

50. M. De Podesta, Understanding the properties of matter (CRC Press, 2002.)

51. D. Vuksanović, Uvod u metalurgiju i metale (Podgorica, 2018)

52. Michel W Barsoum, Fundamentals of ceramics, (Taylor and Francis group, CRP Press 2002)

53. W.C.Oliver, G.M.Pharr: *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology*, Yournal of Material Research 19 (2003), <u>https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.1.3</u>

54. Guijun Yang, Soo-Jin Park, *Deformation of Single Crystals, Polycrystalline Materials, and Thin Films*: A Review, Materials 12 (2019), <u>https://doi.org/10.3390/ma12122003</u>

55. T. Shimokawa, A. Nakatani, H. Kitagawa, *Grain-size dependence of the relationship between intergranular and intragranular deformation of nanocrystalline Al by molecular dynamics simulations,* Materials Science, Physical Review B 71(2005), 224110, doi:10.1103/PHYSREVB.71.224110

56. Eun Soo Park, *Understanding of the Shear Bands in Amorphous Metals* Applied Microscopy 45(2) (2005),63-73, doi:10.9729/AM.2015.45.2.63

57. Ivan Vitez, Mirsada Oruč, Raza Sunulahpašić, *Ispitivanje metalnih materijala - mehanička i tehnološka ispitivanja* (Univerzitet u Zenici, Fakultet za metalurgiju i materijale, 2006)

58. Anthony C. Fischer - Cripps: Nanoindentation, Third Edition, New York, USA, 2011.

59. G. M. Phaar, W. C. Oliver, F. R. Brotzen: On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation, J. Mater. Res.7, (1992), 613-617, doi: https://doi.org/10.1557/JMR.1992.0613

60. M. Hardiman, T.J. Vaughan, C.T. McCarthy, *The effects of pile-up, viscoelasticity and hydrostatic stress on polymer matrix nanoindentation*, Polymer Testing 52 (2016) 157-166, https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.04.003

61. George Z. Voyiadjis, Mohammadreza Yaghoobi, *Review of Nanoindentation Size Effect: Experiments and Atomistic Simulation*, Crystals 7 321 (2017), 1-28, doi:10.3390/cryst7100321

62. T. W. Clyne, *Mechanisms of Plastic Deformation in Metals*, 43-80 (Cambridge University Press 2021)

63. Aylin Sakar-Deliormanli, Mustafa Guden, *Microhardness and Fracture Toughness of Dental Materials by Indentation Method*, Acta Polytechnica CTU Proceedings 27 (2020), 6-12, doi:10.14311/APP.2020.27.0006

64. M. L. Arsenijević, A. Balčić, M. Brekić, *Fizičko-mehanička ispitivanja materijala* (Univerzitet u Beogradu, Beograd 1972).

65. P. Terzić, *Ispitivanje metala -mehanička ispitivanja* (Tehnološko–metalurski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd 1988).

66. A.X. Fischer-Cripps, Introduction to Contact Mechanics (Springer Verlag, New York 2000).

67. H. Li, R.C. Bradt, *The indentation load/size effect and the measurement of the hardness of vitreous silica*, J Non-Cryst Solids 146 (1992), 197-212, <u>https://doi.org/10.1016/S0022-3093(05)80492-2</u>

68. C. Hays, E.G. Kendall, *An analysis of Knoop microhardness*, Metallography 6 (1973), 275-282, https://doi.org/10.1016/0026-0800(73)90053-0 69. M.L. Tarkanian, J.P. Neumann, L. Raymond: *The Science of Hardness Testing and Its Research Applications* (J.H. Westbrook ASME, Metal Park, OH 1973).