

UNIVERZITET U NOVOM SADU PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET DEPARTMAN ZA FIZIKU



Analiza mikrotvrdoće uzoraka stakala iz sistema Ag-As-S-Se primenom različitih modela

- master rad -

Mentor: dr Mirjana Šiljegović

Kandidat: Aleksandra Plačkić

Novi Sad, 2018

Veliko hvala

doc. dr Mirjani Šiljegović, docentu Prirodno – matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentoru ovog master rada na vremenu, strpljenju, korisnim savetima, sugestijama pri izradi rada i prenesenom znanju.

prof. dr Svetlani Lukić – Petrović, redovnom profesoru Prirodno – matematičkog fakulteta u Novom Sadu, šefu katedre za Eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije na ukazanom poverenju i pruženoj prilici, kao i na prenesenom znanju, savetima i razgovorima.

doc. dr Goranu Štrbcu, docentu Prirodno – matematičkog fakulteta u Novom Sadu na znanju i savetima.

Radenku Kisiću, stručnom saradniku na katedri za Eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije na savetima tokom eksperimentalnih merenja, kao i korisnim sugestijama prilikom obrade rezultata.

Stefanu, kolegi i partneru, na bezuslovnoj podršci, razumevanju i ljubavi, koji su moj stalni podstrek za dalje.

S A D R Ž A J

1. Uvod2
1.1 Amorfno stanje materije21.2 Strukturni modeli staklastog stanja materije41.3 Klasifikacija stakala81.4 Osnovna svojstva halkogenidnih stakala i mogućnosti primene9
2. Sinteza halkogenidnih stakala11
2.1 Kaskadno zagrevanje132.2 Kontinualno zagrevanje
3. Mehaničke osobine halkogenidnih materijala15
3.1 Pregled opštih mehaničkih osobina
3.2.1 Statičke metode određivanja tvrdoće
3.3 Oliver – Phaar – ova metoda određivanja tvrdoće26
 3.3.1 Osnovne postavke metode
3.4 Određivanje mikrotvrdoće amorfnih halkogenida
 3.4.1 Fischerscope HM2000 S – princip rada mernog instrumenta.33 3.4.2 Rezultati merenja mehaničkih karakteristika halkogenidnih stakala sistema Ag_x(As₄₀S₃₀Se₃₀)_{100-x}
3.4.4 Model elasticno – plasticne deformacije (EPD)42 3.4.5 Model "otpora proporcionalnog uzorku" $Li = ia i Bradt = a$
3.4.6 Modifikovani model "otpora proporcionalnog uzorku"
Zaključak
Reference54

1. Uvod

Istraživanje amorfnih materijala tj. materijala sa neuređenom unutrašnjom strukturom zauzima posebno mesto što u nauci današnjice, prevashodno u fizici kondenzovane materije gde je porast interesovanja za ispitivanje ovakvih materijala počeo da se javlja još sredinom XX – og veka, usled niza neobičnih i kompleksnih svojstava u odnosu na kristalne strukture. U poređenju sa kristalnim materijalima, neuređeni sistemi analogne strukture su po brojnim fizičkim karakteristikama superiorniji te, shodno tome, polako ih zamenjuju u određenim tradicionalnim praktičnim primenama. Tako se npr. halkogenidna stakla odlikuju širokom oblašću transparencije u vidljivom, izuzetno u infracrvenom području spektra, izuzetnom stabilnošću na spoljašnje faktore, visokim vrednostima indeksa prelamanja, niskom fononskom energijom, mogućnostima fotoindukovanih promena, zbog čega nalaze primenu u optičkim uređajima, optoelektronici, IC tehnici, skladištenju informacija, vojnoj tehnici, u procesu izrade određenih elemenata za kosmička istraživanja, akusto – optičkim uređajima,... Stalni razvoj tehnologije dovodi do konstantnog razvoja novih metoda kojima se mogu dobiti amorfni i staklasti materijali sa poboljšanim osobinama [1].

1.1 Amorfno stanje materije

Uobičajen pristup u definisanju amorfnog stanja materije jeste karakterizacija stukture date materije, te shodno tome postoje materijali sa idealnom unutrašnjom uređenošću i materijali sa idealnom unutrašnjom neuređenošću strukturne mreže. Idealni kristali se odlikuju geometrijski pravilno raspoređenim gradivnim elementima, kao što su atomi, joni ili molekuli, u prostoru, i za njih je karakteristična dugodometna uređenost (eng. *long range order* – LRO). Dakle, kod idealnih kristala su dužine i uglovi između hemijskih veza očuvani u čitavoj prostornoj rešetki. Realni kristali su po pravilu neidealni i poseduju određene defekte u strukturi koji mogu biti tačkasti (vakancije, intersticijski), linijski (dislokacije – ivične i vijak) i ravanski (granice zrna...).

Za razliku od idealnih kristala, idealne neuređene strukture predstavljaju sistem atoma (jona ili molekula) koji su raspoređeni statistički ravnomerno i bez ikakve periodične uređenosti u neprekidnoj prostornoj mreži, odnosno za njih je karakteristična topološka neuređenost.

Međutim, amorfna tela i stakla su realna neuređena čvrsta tela koja se odlikuju određenim stepenom uređenosti, naročito u prvoj koordinacionoj sferi, odnosno za njih je karakteristična tzv. kratkodometna uređenost (eng. *short range order* – SRO) čija se topologija opisuje koordinacionim brojem, tipom atoma koji okružuju posmatrani atom, dužinom hemijskih veza, međuatomskim rastojanjima kao i valentnim uglovima [2]. Takođe, značajno je naglasiti da se u prvoj koordinacionoj sferi dužina hemijskih veza kao i uglovi između strukturnih jedinica gotovo i ne razlikuju od istih u kristalima analognog sastava. Međutim, sa udaljavanjem od prve koordinacione sfere nagomilavaju se deformacije u smislu rasporeda

strukturnih elemenata, te uređenost prestaje da egzistira čak i u aproksimativnom smislu. Navedeno odsustvo prostorne uređenosti upravo je uzrok izotropnosti strukture stakala, odnosno nezavisnosti njihovih fizičkih osobina od pravca.

Dobijanje nekristalnih čvrstih tela, u masivnoj (tzv. balk) formi ili u obliku tankih filmova, moguće je ostvariti na razne načine. Uobičajen pristup jeste naglo hlađenje rastopa, ali se u primeni nalaze i druge metode kao što su katodno raspršivanje, delovanje udarnim talasima, ozračivanje, hemijsko taloženje gasovite faze, sol – gel ili procesi amorfizacije čvrste faze.

Za stakla kao nekristalna čvrsta tela karakteristično je [1]:

- > na prelomu poseduju površinu proizvoljnog oblika koji je najčešće školjkast,
- > odsustvo kristalne faze u kompaktnom i u dispergovanom obliku,
- > nezavisnost fizičkih osobina od pravca, odnosno izotropnost strukture,
- veća unutrašnja energija sistema od odgovarajućih kristalnih struktura analognog sastava,
- egzistencija temperaturne oblasti ostakljavanja, odnosno omekšavanja (poznato je da stakla pri zagrevanju ne prelaze u tečnu fazu na nekoj tačno definisanoj temperaturi, već umesto toga ona postepeno i kontinualno menjaju svoje osobine počev od krtog, preko viskozno – plastičnog i konačno do kapljično – tečnog stanja).

Primena stakla kao materijala datira još od davnina, kada su ga pre oko 3500 - 4000 godina u starom Egiptu koristili za izradu nakita, ali je proces istraživanja ovakvog oblika kondenzovanog stanja materije započet tek u XIX-om veku. Nemački naučnici O. Schott i E. Abbe ispitivali su većinom oksidna stakla, u smislu povezanosti sastava sa osobinama stakla. Mnogi naučnici su pokušali da definišu staklasto stanje pa je tako Д. И. Менделеев tvrdio da su stakla zapravo karakteristični oblik tečnosti (rastopa) iz kojeg su dobijena [3], dok je početkom XX-og veka Tammann predstavio ideju identičnosti strukture stakla i pothlađenog rastopa iz kojeg se dobija [4], a čije poreklo se zapravo zasniva na metodi dobijanja stakla. Mackenzie je tvrdio da je staklo materijal organskog ili neorganskog porekla koji ne poseduje dugodometno uređenje strukture, a odlikuje se viskoznošću većom od 10^{12} - 10^{13} Pa s [5]. Γ . M. Бартенев [6] je definisao staklasto stanje kao neravnotežno, preciznije metastabilno stanje tečnosti sa zamrznutom strukturom tj. stanje koje poseduje geometrijsku strukturu tečnosti a mehaničke osobine čvrstog tela, gde pritom moraju biti zadovoljeni sledeći uslovi: u sistemu ne sme postojati dugodometna uređenost strukture, a kretanje efektivnih kinetičkih jedinica mora biti toliko usporeno da se za vreme delovanja mehaničkog stresa ne dolazi do izmene strukture sistema (vreme relaksacije $\tau \ge 10^{12} s$).

Takođe je poslednjih godina načinjeno nekoliko novih definicija staklastog stanja materije, a ovde će biti navedene najznačajnije. *Elliott* [7] i *Zarzycki* [8] su se složili da su stakla amorfna čvrsta tela koja ne poseduju translaciono dugodometno uređenje (tzv. periodičnost) i ispoljavaju fenomen ostakljavanja. *C. B. Немилов* [9] dao je sledeću definiciju staklastog stanja: staklasto stanje je posebno stanje tečne faze koje poseduje sposobnost postepene stabilizacije termodinamičkog potencijala (propratno i svih osobina koje zavise od njega) bez ikakvih izmena sastava faze.

Najpotpunija definicija postavljena je od strane *O. B. Мазурин* – a: staklo je amorfna, termodinamički nestabilna ali kinetički stabilna materija koja nastaje kao rezultat zamrzavanja strukture tečnosti (rastopa) pri snižavanju njene temperature ili povećanju pritiska [10].

1.2 Strukturni modeli staklastog stanja materije

Razvoj niza sofisticiranih eksperimentalnih tehnika kao što su metode difrakcije X – zračenja, neutronska difrakcija na jezgrima materijala, difrakcija elektrona, elektronska mikroskopija, infracrvena i Raman spektroskopija, fotoelektronska spektroskopija (rendgenska i UV), nuklearna magnetna rezonanca NMR, *Mössbauer* spektroskopija i ispitivanje magnetne susceptibilnosti, metode ispitivanja fine strukture spektara rendgenske apsorpcije u blizini kraja apsorpcije (EXAFS), hemijske metode (rastvaranje stakala i analiza)..., omogućio je ispitivanje unutrašnjeg rasporeda atoma i molekula u čvrstim telima, te samim tim i u staklima [1, 2].



Slika 1: Šematski prikaz kristalita u staklu SiO₂ [13]

Postoji nekoliko teorija strukture stakala od kojih je gledano hronološki, prva značajnija teorija o kristalitima A. A. Лебедев – a (1921.) a potom i teorija neprekidne mreže Zachariasen – a (1932.). Zanimljivo je da su se ove dve teorije pojavile i razvijale u gotovo isto vreme, kao i da su obe utemeljene na ispitivanjima oksidnih stakala. A. A. Лебедев је smatrao da staklo predstavlja skup visokodispergovanih "mikrokristalnih oblasti" tzv. kristalita veličine 0.8 do 1.5 nm [11]. Prema ovoj teoriji staklo se može posmatrati kao heterogena smeša građe sa neuređenom strukturom elemenata i submikroskopskim delićima kristalne faze (slika 1).

Nehomogenost strukture i sastava je posledica postojanja mikrokristalita tj. deformisanih strukturnih elemenata koji u izvesnoj meri odgovaraju strukturi normalne kristalne rešetke. Teorija o kristalitima je potvrđena od strane *Randall* – a [12], kao i *H. H. Валенков* – a i *E. A. Порай* – *Kouuų* – a [13], i ustanovljeno je da pruža objašnjenja pojave kolebanja na krivama zavisnosti određenih svojstava kod nekih stakala. Najveća uređenost kristalita je upravo u centru, slično uređenosti strukture kristala, i dalje ka periferiji ona opada da bi se konačno na kraju javio prelaz u amorfizovan međusloj koji ima ulogu povezivanja kristalita. No, kako teorija o kristalitima ne rešava pitanje rasporeda granica među kristalitima, ona nije opšte prihvaćena.



Slika 2: Šematski prikaz četiri tipa mreže: (a) kristalna, (b) kvazikristalna, (c) nekristalna topološki uređena i (d) nekristalna topološki neuređena [17]

Teorija neprekidne neuređene mreže Zachariasen – a (eng. continuous random network – CRN) [14] bila je od najvećeg značaja za razvijanje teorija strukture stakala, a takođe je i potvrđena nizom difrakcionih analiza [15, 16]. Ovde mreža označava skup "rogljeva" tj. centara atoma koji su povezani jakim kratkodometnim kovalentnim vezama na takav način da između bilo koja dva centra atoma postoji linija veze [17]. Mreže mogu biti kristalne (karakteriše ih translaciona periodičnost koja je specijalna forma pozicionog uređenja dugog dometa), kvazikristalne (za njih je karakteristično poziciono uređenje dugog dometa uz odsustvo translacione periodičnosti) ili nekristalne (karakteriše ih odsustvo pozicionog uređenja dugog dometa i mogu biti topološki uređene ili neuređene). Pomenuti tipovi mreža ilustrovani su na slici 2.

Prema CRN teoriji struktura stakla predstavlja topološki neuređenu mrežu hemijskih veza između atoma koja ne poseduje makro – i mezoskopske praznine, zbog čega je vrednost gustine slična gustini kristala analognog sastava. Struktura neuređenih sistema sa dominirajućom kovalentnom vezom slična je strukturi odgovarajuće kristalne mreže iako je mreža kristala po pravilu periodično pravilna, a stakla nepravilna. Supstance koje karakteriše tendencija ka formiranju neuređene mreže takođe poseduju količinu energije sistema koja je uporediva sa količinom energije kristala analognog sastava, što je posledica sličnosti koordinacionih poliedara kod stakla, odnosno kristala [17].

Zachariasen tvrdi da će sistem formirati neuređenu kontinualnu (neprekidnu) mrežu ukoliko su zadovoljeni sledeći uslovi:

- 1. kratkodometna uređenost u neuređenom telu jednaka je kratkodometnoj uređenosti u kristalu,
- 2. nekristalno čvrsto telo je topološki neuređeno.

Takođe važi i sledeće:

3. ukoliko je kratkodometna uređenost stakla jednaka kratkodometnoj uređenosti prisutnoj u rastopu tada je nekristalno čvrsto telo staklo.

Ukoliko jedan od navedenih uslova nije zadovoljen sistem teško formira nekristalnu strukturu. U slučaju ispunjena sva tri uslova supstanca se smatra dobrim staklotvorcem, a u slučaju neispunjavanja prva dva uslova radi se o supstanci koja ima izraženu tendenciju ka kristalisanju [17].

Dalji razvoj CRN teorije doveo je do niza novih modela među kojima je najznačajniji



Slika 3: Šematski prikaz klastera koji se sastoji od 20 Si ili Ge atoma sa osom simetrije 5. reda [1]

polimerni koncept [18-21] utemeljen na polimernoj građi staklotvornih materijala, takođe i eksperimentalno potvrđen.

Klasterni model čiji je autor *C.H.L. Goodman* predstavlja alternativu CRN teoriji. Ovaj model predviđa da tokom hlađenja rastopa dolazi do nastajanja niskomolekulskih strukturnih konfiguracija okarakterisanih niskom simetrijom tzv. klastera (slika 3) kao i formiranja staklastog stanja materije [22].

Takođe su razvijeni i pristupi koji povezuju topološku neuređenost u amorfnim čvrstim telima sa postojanjem karakterističnih elemenata strukture tzv.

disklinacija [23-25] gde je amorfno telo po definiciji telo sa uređenom unutrašnjom strukturom u deformisanom prostoru.

Značajno je naglasiti da CRN teorija iako predstavlja jednu od centralnih strukturnih i radnih hipoteza ne objašnjava diskontinuitete nekih svojstava stakala.

U cilju objašnjenja i boljeg razumevanja povezanosti osobina stakala sa njihovim sastavom uveden je model hemijski uređene mreže (eng. *chemically ordered network model* - CONM model) tzv. model hemijski uređene kovalentne mreže (eng. *chemically ordered covalent network model* - COCN model) koji tvrdi da je ostvarivanje heteropolarnih veza između strukturnih jedinica favorizovano u odnosu na homopolarne veze [26]. Prema ovom modelu, osobine stakala se razmatraju sa aspekta hemijskog sastava odgovarajućeg sistema, gde se pritom pretpostavlja da je struktura načinjena od trodimenzionalno umreženih strukturnih jedinica. Sastavi u kojima su ostvarene samo heteropolarne veze smatraju se hemijskim pragovima posmatranih sistema (eng. *chemical threshold*) i njima na krivama zavisnosti određenih fizičkih svojstava od udela elemenata u sastavu odgovaraju promene nagiba ili tzv. "ekstremne tačke".

Model koji su razvili *Phillips* i *Thorpe* je značajan jer uzima u obzir dinamiku topologije amorfne mreže. Krutost stakla se odnosi na dimenzionalnost i krutost njegove strukturne mreže i zavisi od srednjeg koordinacionog broja sistema [27]. Npr. ako u mreži u

smislu sadržaja dominiraju atomi koji su dvostruko koordinisani (npr. S, Se) takva mreža je veoma fleksibilna i ne trpi spoljašnji pritisak pa je modul elastičnosti jednak nuli. Promenom hemijskog sastava, odnosno porastom udela četvorostruko koordinisanih atoma (npr. Ge) raste i krutost mreže te vrednosti modula elastičnosti zadobijaju vrednosti koje odražavaju intenzitet interakcija među susedima. Ovo ima za posledicu deformaciju mreže tj. promenu dužina hemijskih veza kao i uglova.

1979. godine *Phillips* [28] je u svojoj teoriji predložio vezu između sposobnosti ostakljavanja materijala i njegovog koordinacionog broja, koja je zasnovana na ideji da je tendencija obrazovanja stakla maksimalna ukoliko je broj mehaničkih ograničenja N_c po svakom atomu jednak raspoloživom broju stepeni slobode N_d .

Thorpe je izračunao ukupan broj ograničenja N_c po atomu koordinacije r na osnovu *Phillips* – ovog rada i koristeći *Maxwel* - ov kriterijum o optimalnosti mehaničke napregnutosti rešetke u slučaju kada je broj ograničenja jednak broju stepeni slobode u čvorovima [29]. On je jednak zbiru doprinosa ograničenja usled istezanja veze tj. dejstva radijalne sile $N_{\alpha} = r/2$ (jer svaku vezu dele dva atoma) i broja ograničenja usled savijanja veze tj. dejstva ugaone veze $N_{\beta} = 2r - 3$ (jer se sa uspostavljanjem svake nove veze obrazuju dva nova ugla).

Kod stakala sa isključivo kovalentnim vezama i kratkodometnim uređenjem tj. stakla koja sadrže elemente iz V i VI grupe Periodnog sistema topološki prelaz (eng. *rigidity percolation threshold* - RPT) se odvija kada koordinacioni broj zadobije kritičnu vrednost za $r_c = 2.4$ [28 - 30]. No, eksperimentalnim istraživanjima je utvrđeno da se kod stakala koja sadrže elemente IV i VI grupe Periodnog sistema tj. stakala sa slojevitom strukturom i srednjedometnim uređenjem u račun mora uvrstiti i dejstvo *Van der Waals* – ovih sila između slojeva, što dovodi do toga da je kritičan koordinacioni broj koji odgovara njhovom toploškom pragu veći tj. $r_c = 2.67$ [31].

Nedostatak ovog modela jeste što razmatra isključivo ulogu atoma u doprinosu koordinacionom broju zanemarujući pritom stereohemijski aspekt strukturnih jedinica koje obrazuju ovi atomi. Utvrđeno je da nekovalentne interakcije koje su Phillips i Thorpe zanemarili u svom računu igraju značajnu ulogu u stabilizaciji mreže za niske vrednosti srednjeg koordinacionog broja $\langle r \rangle$.

Potpunije razmatranje topoloških pragova dao je *Boolchand*, analizirajući elastični i termički odziv stakala u funkciji koordinacionog broja sistema [32]. Utvrdio je postojanje tri faze stakla na osnovu eksperimentalnih rezultata: fleksibilna (flopi), prelazna i rigidna (napregnuta) faza (slika 4). Postojanje prelazne faze može se razmeti na osnovu razlike između krutog i napregnutog stanja amorfne mreže.

Pojam izostatički krute mreže označava odsustvo naprezanja što je aktuelan slučaj ukoliko se postojeće hemijske veze (ili uglovi među njima) moraju menjati pri uvođenju više atoma u strukturu.

Izostatički kruta i napregnuta mrežna struktura pokazuju različitost u ponašanju fizičkih karakteristika te je neophodno razmotriti dva prelaza: flopi stanje \rightarrow izostatički kruto stanje i izostatički kruto stanje \rightarrow napregnuto stanje, zavisno od sastava sistema [33].



Slika 4: Šematski prikaz mogućih stanja amorfne mreže

1.3 Klasifikacija stakala

Najčešće se klasifikacija stakala kao nekristalnih čvrstih tela čini na osnovu sastava, osobina ili načina dobijanja.

U smislu sastava stakla se dele na:

- materijali neorganskog porekla (elementarna; oksidna silikatna, boratna, fosfatna, germanatna, teluridna, aluminatna...; halogenidna BeF₂, hloridna, vodonično fluoridna; halkogenidna i mešovita stakla [34]) i
- materijali organskog porekla.

Halkogenidna stakla obavezno sadrže najmanje jedan od halkogenih elemenata odnosno S, Se i/ili Te, koji je u vezi sa elektropozitivnijim elementima, obično su to elementi III, IV i V grupe Periodnog sistema elemenata, kao i lantanidi i Na. Halkohalidna stakla dodatno sadrže i neki od halogenih elemenata [35].

Halkogenidna stakla u koja spadaju i stakla koja su predmet izučavanja u ovom radu, najčešće su [36]:

- \succ binarna: A^V-B^{VI}, A^{IV}-B^{VI}
- > trokomponentna: $A^{V}-B^{VI}-C^{VII}$, $M-A^{V}-B^{VI}$ ili $A^{V}-B_{1}^{VI}-B_{2}^{VI}$
- ≻ četvorokomponentna: M-A^V-B^{VI}-C^{VII} ili M-A^V-B₁^{VI}-B₂^{VI}
- \blacktriangleright složena: A^{IV}-A^V-B₁^{VI}-B₂^{VI}-C^{VII}

pritom su A^{IV} – Si, Ge, Pb; A^{V} – P, As, Sb; B^{VI} – S, Se, Te; C^{VII} – Cl, Br, I; M – bilo koji drugi element, najčešće metal.

Usložnjavanje sastava halkogenidnih stakala se vrši u cilju poboljšanja i povećanja mogućnosti menjanja fizičkih osobina od interesa za praktičnu primenu.

Prema dominirajućoj hemijskoj vezi, postoje stakla sa:

- ➢ metalnom,
- ➢ kovalentnom,
- ➢ jonskom,
- molekulskom i
- ➤ Van der Waals ovom vezom.

Značajno je naglasiti da su halkogenidna stakla, kojima i pripadaju stakla izučavana u ovom radu, stakla sa pretežno kovalentnom hemijskom vezom.

Na osnovu električnih osobina tj. tipa elektroprovodnosti, stakla se dele na:

- > superprovodna,
- ➤ metalna,
- poluprovodna i
- dielektrična.

gde se halkogenidna stakla karakterišu kao poluprovodnička.

1.4 Osnovna svojstva halkogenidnih stakala i mogućnosti primene

Kao što je već naglašeno, halkogenidna stakla su stakla koja u svom sastavu obavezno sadrže najmanje jedan od halkogenih elemenata (S, Se i/ili Te), koji je u vezi sa elektropozitivnijim elementima, i koja se u balk formi dobijaju isključivo hlađenjem rastopa. Za halkogenidna stakla je svojstveno da su ostvarene hemijske veze između strukturnih jedinica najčešće usmerene i kovalentne, dok je jonska komponenta zastupljena u veoma malom iznosu tj. do $\sim 30\%$ [2]. *Mott* – ovo pravilo "8-N" daje koordinacioni broj kovalentnih atoma gde je N broj elektrona spoljašnje elektronske ljuske datog kovalentnog atoma [37, 38]. Halkogenidna stakla karakteriše mogućnost proizvoljnog variranja odnosa sastavnih elemenata ali takav da mora ostajati unutar definisanih granica koje određuju oblast formiranja stakla u faznom dijagramu svakog sistema ponaosob zbog čega je uveden koncept srednjeg koordinacionog broja Z [39]:

$$Z = \sum_{i=1}^{n} x_i Z_i \tag{1}$$

gde je x_i atomski procenat pojedinačnog elementa u sastavu stakla, Z_i valenca ili koordinacioni broj datog elementa. Poslednjih godina se upravo srednji koordinacioni broj povezuje sa ponašanjem određenih fizičkih osobina ovih materijala (npr. širina optički zabranjene zone E_q^{opt} , temperatura razmekšavanja T_q).

Do intenzivnog istraživanja halkogenidnih stakala došlo je sredinom XX-og veka, kada su *Б. Т. Коломиец* i *H. А. Горюнова* [40] otkrili poluprovodničke karakteristike ovih materijala. Poluprovodnička svojstva posledica su kratkodometnog uređenja njihove strukture. S druge strane, mala i slučajna odstupanja parametara bliskog uređenja u odnosu na odgovarajuće vrednosti kristala kao i odsustvo dugodometne uređenosti dovode do značajnih razlika u osobinama halkogenidnih staklastih poluprovodnika (HSP) u odnosu na kristale. Neke od tih osobina su itekako aplikativno zanimljive, a ovde će biti navedene najznačajnije:

- široka oblast transparencije u vidljivom a izuzetno u infracrvenom području spektra što omogućava primenu halkogenidnih stakala u optičkim uređajima, optoelektronici, IC tehnici, skladištenju informacija, vojnoj tehnici... [41],
- visoke vrednosti indeksa prelamanja, takođe i manja zakrivljenost disperzionih krivih u odnosu na oksidna kao i fluoridna stakla [42]),
- postojanje nekoliko mehanizama transporta nosilaca naelektrisanja usled postojanja lokalizovanih elektronskih stanja (tj. stanja sa talasnom funkcijom lokalizovanom u oblastima dimenzija nešto većih od međuatomskih rastojanja),
- značajna termički aktivirana elektroprovodljivost, termo i fotoelektromotorna sila i fotoprovodljivost,
- > visoke vrednosti toplotnih koeficijenata širenja u odnosu na oksidna stakla,
- hemijska stabilnost na spoljašnje faktore kao što je voda, vodena para, kiseonik, rastvori kiselina, zračenje i promene temperature, je visoka (iako ih karakteriše malo manja otpornost u odnosu na rastvore baza) [1, 43],
- pojava efekta električnog proboja, odnosno pod dejstvom intenzivnog električnog polja neka halkogenidna stakla iz visokoomskog prelaze u niskoomsko stanje pri kritičnoj vrednosti električnog polja od 10⁴-10⁵ V/cm [43, 44],
- ➢ strukturne promene izazvane dejstvom svetlosti: fotokristalizacija, fotopolimerizacija, fotodekompozicija, svetlošću izazvane morfološke promene (fotokontrakcija), fotoisparavanje, fotorastvaranje metala, promena u lokalnim atomskim konfiguracijama [35]. Fotoindukovane promene određenih fizičkih osobina, naročito optičkih konstanti (npr. širina optički zabranjene zone E_g^{opt} tj. položaj kratkotalasne granice transparencije) manifestuju se fotozatamnjenjem ili fotoosvetljenjem materijala zavisno od smera pomeranja granice oblasti transparencije i koje se dele na reverzibilne i ireverzibilne. Upravo ovo omogućava primenu halkogenidnih stakala u uređajima za optičko holografsko zapisivanje tj. obradu informacija [45],
- mali akustički gubici što ih čini pogodnim za primenu u akusto optičkim uređajima [46].

Osobine halkogenidnih stakala mogu se menjati ili promenom sastava ili promenom tehnologije postupka dobijanja. Pored izmene međusobnog odnosa polaznih elementarnih komponenti, osobine je moguće izmeniti i dopiranjem matrice sa tzv. modifikatorima strukturne mreže, najčešće u veoma malom procentu. Navedeni modifikatori strukturne mreže dovode do izmene broja kao i rasporeda prekinutih hemijskih veza u matrici stakla što ima za posledicu promenu parametara električnih ili magnetnih svojstava datog halkogenidnog stakla. Trend dobijanja stakala koja sadrže u malim količinama elemente retkih zemalja uveden je u poslednjih desetak godina, s obzirom da je eksperimentalno ustanovljeno da retke zemlje poseduju zanimljive optičke osobine u smislu luminescencije, konverzije energije, itd... Pored već navedenog, takođe je moguće poboljšati fizičko – hemijske karakteristike kontrolisanom kristalizacijom stakala pri čemu se dobijaju tzv. staklo – keramike. Ovo podrazumeva sintetisanje sastava na granici amorfne faze u faznom dijagramu sistema (staklo sastava Ag₁₅ (As₄₀S₃₀Se₃₀)₈₅ ispitivano u okviru ovog rada sadrži kristalne centre). Kreiranjem kristalne faze ugrađene u amorfnu matricu u kontrolisanim uslovima moguće je povoljno uticati na termo – fizičke kao i hemijske osobine date matrice, te i na mogućnosti praktične primene.

Sam postupak sinteze halkogenidnog stakla je najčešće jednostavan tehnološki proces. Sinteza ovakvih materijala podrazumeva režim zagrevnja polaznih elementarnih komponenti smeštenih u evakuisane kvarcne ampule do neke tačno određene maksimalne temperature, potom zadržavanje neki period vremena na toj temperaturi i konačno naglo hlađenje [47, 43] (više reči o procesima sinteze halkogenidnih stakala u poglavlju 2).

Na širinu optički zabranjene zone E_g^{opt} ili granicu oblasti transparencije moguće je uticati brzinom hlađenja kao i maksimalnom temperaturom sinteze, što se odražava na mogućnosti primene halkogenidnih stakala u regulacionim filterima, termooptičkim sredinama, mernim pretvaračima temperature...

2. Sinteza halkogenidnih stakala

Amorfni materijali uopšteno se dobijaju nekim od sledeća dva postupka:

- 1. hlađenja iz rastopa,
- 2. kondenzacijom iz gasovite faze (pri toplotnom isparavanju, pražnjenjem kroz gasove ili raspršivanjem).

Hlađenjem iz rastopa se dobijaju masivni uzorci, dok kondenzacija iz gasovite faze kao rezultat daje tanke filmove. Utvrđeno je da, ukoliko je moguće dobiti amorfni materijal iz rastopa, tada se odgovarajućim tehnološkim postupkom takođe može dobiti i odgovarajući film putem naparavanja. Amorfni materijali dobijeni iz rastopa nazivaju se stakla ili balk – ovi (eng. *bulk* – masivan).

Osnovni problem tokom tehnologije dobijanja amorfnog materijala jeste očuvanje homogenog i izotropnog stanja rastopa u procesu hlađenja tj. onemogućavanje formiranja kristalizacionih klica i sprečavanje procesa kristalizacije. Eksperimentalno je utvrđeno da ukoliko je veća viskoznost tečne faze u blizini temperature likvidusa tada postoji veća sklonost ka formiranju amorfnog stanja tokom očvršćavanja rastopa. To je takođe slučaj i ukoliko viskoznost ispoljava brži trend rasta pri snižavanju temperature. Prelaz iz plastičnog neuređenog pothlađenog rastopa u čvrsto staklasto stanje koje odlikuje elastično očuvanje oblika se javlja u oblasti temperatura ostakljavanja. Sa stanovišta termodinamike, pothlađeni rastop je metastabilan u odnosu na kristalno stanje što omogućava da se staklo smatra "zaleđenom" formom takvog rastopa [43].

U postupku dobijanja stakla hlađenjem rastopa glavni fokus je na sprečavanju pojave i/ili daljeg rasta kristalnih centara odnosno klica, kao i na očuvanju homogenog i izotropnog stanja rastopa u procesu hlađenja, što je već navedeno. Veoma važnu ulogu u postupku dobijanja staklastih struktura ima upravo brzina hlađenja jer je ona glavni faktor koji određuje da li će se u procesu očvršćavanja pojaviti kristalni oblici. Dakle, uslov za formiranje stakala je prema jednoj grupi naučnika potpuno odsustvo kristalizacionih klica, a prema drugoj grupi reč je o koncentraciji centara nukleacije ispod neke određene granične vrednosti [48].

Brzina hlađenja rastopa, određena težnjom datog rastopa ka kristalizaciji, i brzina zagrevanja polaznih komponenti, određena karakteristikama polaznih elementarnih komponenti tj. odgovarajućim temperaturama topljenja elementarnih komponenti [49], su najznačajniji faktori u tehnološkom procesu dobijanja stakala.

Sinteza halkogenidnih stakala se sastoji od tri faze:

- 1. odmeravanje elementarnih komponenti visoke čistoće i smeštanje u kvarcne ampule,
- 2. termički tretman i homogenizacija i
- 3. hlađenje.

Izbor sastava odnosno maseni udeo pojedinačnih komponenti u sastavu koji se sintetiše određuje se na osnovu faznog dijagrama sistema, u smislu kretanja u okvirima granica koncentracione oblasti u kojoj sistem ostakljava. Pre smeštanja elementarnih komponenti u kvarcnu ampulu, ampula se prvobitno izlaže dejstvu hrom-sumporne kiseline u trajanju od najmanje 24 h u cilju otklanjanja svih mehaničkih nečistoća, a nakon toga i višestrukom ispiranju u destilovanoj vodi i alkoholu. Konačno, ampule se suše nekoliko sati u sušnici na temperaturi t = 600°C kako bi se odstranile eventualno prisutne OH - grupe iz kvarcnog stakla. Elementarne komponente visoke čistoće (99.999 %) odmeravaju se na analitičkim terazijama METTLER B-6 sa tačnošću od 10^{-8} kg i potom smeštaju u prethodno pripremljene kvarcne ampule. Kako bi se izbegla reakcija gasovite faze iznad halkogenidnog rastopa sa kiseonikom na povišenim temperaturama, kvarcne ampule se zatopljavaju u uslovima visokog vakuuma. Potom se izlažu termičkom tretmanu u peći u skladu sa odgovarajućim temperaturskim dijagramom koji se za svaki sistem konstruiše na osnovu temperatura topljenja i ključanja kako elementarnih komponenti, tako i strukturnih jedinica za koje se očekuje da će se formirati

tokom postupka sinteze. Potom se ampula vadi iz peći i kali na vazduhu u prahu glinice, što obezbeđuje dovoljno brz režim hlađenja i smanjenje mehaničkih naprezanja prisutnih u uzorku. S obzirom da se halkogenidna stakla karakterišu većim termičkim širenjem u poređenju sa kvarcnim staklom, za halkogenidna stakla je karakteristično postojanje unutrašnjih napona koji mogu imati negativan uticaj na njihove mehaničke i optičke osobine.

Zagrevanje polaznih supstanci u procesu sinteze može se ostvariti na dva načina:

- 1. kaskadnim zagrevanjem i
- 2. kontunialnim zagrevanjem.

2.1 Kaskadno zagrevanje

Kaskadni (etapni) način zagrevanja podrazumeva postojanje nekoliko temperaturskih platoa koji su određeni temperaturama topljenja i ključanja elemenata u sastavu materijala čija sinteza se želi realizovati. Slika 5. ilustruje tipičan primer temperaturskog dijagrama sinteze višekomponentnog halkogenidnog stakla. Sukcesivno zagrevanje odgovarajućom brzinom kao i održavanje ampule na odgovarajućim temperaturskim platoima određen period vremena ima za cilj potspešivanje međusobnih interakcija polaznih komponenti kao i postizanje veće homogenosti rastopa koji se održava na maksimalnoj mogućoj temperaturi sinteze. Temperaturski plato se definiše na osnovu odgovarajuće temperature koja je pogodna za odvijanje reakcija među komponentama u cilju formiranja odgovarajućih strukturnih jedinica [50]. Nakon dostizanja maksimalne temperature moguće je odvijanje jednog od sledećih procesa:

- postoji mogućnost da se ampula relativno sporo hladi u peći ukoliko se sintetišu stakla koja se odlikuju malom težnjom ka kristalizaciji, kao što su npr. stakla As₂S₃ i As₂Se₂,
- može se vršiti kaljenje stakla i to vađenjem ampule iz peći sa maksimalne temperature na sobnu temperaturu ili stavljanjem ampule u smešu vode i leda.

Postupak kaljenja ima za cilj otežavanje ili čak i onemogućavanje procesa formiranja kristalizacionih klica te i procesa kristalizacije.



Slika 5: Temperaturski režim sinteze višekomponentnog halkogenidnog stakla

2.2 Kontinualno zagrevanje

Kontinualni način zagrevanja se realizuje tako što se uzorak zagreva optimalnom brzinom do temperature na kojoj se sve polazne elementarne komponente nalaze u rastopljenom stanju i na toj temperaturi se održava nekoliko časova nakon čega se ampula vadi iz peći na sobnu temperature (ili u mešavinu vode i leda).

Ovakav način zagrevanja je sa tehničkog aspekta znatno jednostavniji od kaskadnog načina zagrevanja pa je i prihvatljiviji za realizaciju, ali zahteva dopunski postupak odgrevanja dobijenog amorfnog uzorka (usled pojave mehničkih naprezanja) u cilju homogenizacije strukture [51]. Odgrevanje materijala se vrši do temperature bliske temperaturi razmekšavanja i naknadnim sporim hlađenjem do sobne temperature.

Tehnološki proces dobijanja halkogenidnih stakala sistema $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ izveden je u posebno konstruisanoj peći oznake Vims Elektrik, u režimu kaskadnog zagrevanja i opisan je detaljno u [52].

3. Mehaničke osobine halkogenidnih materijala

3.1 Pregled opštih mehaničkih osobina

Mehanička karakterizacija materijala značajna je kako sa aspekta sagledavanja mogućnosti praktične primene materijala, tako i u smislu utvrđivanja jačine i tipa ostvarenih hemijskih veza u strukturi materijala te i modela pakovanja strukturnih jedinica [53, 54]. Kakve mehaničke osobine će materijal posedovati, odnosno da li će biti više ili manje otporan na spoljašnje uticaje kojima može biti izložen, da li će posedovati bolja ili slabija mehanička svojstva, određeno je primarno vrstom i jačinom hemijskih veza u strukturi datog materijala, potom kompleksnošću hemijskog sastava, te načinom pakovanja strukturnih elemenata, načinom dobijanja tj. sintezom itd.

Halkogenidna stakla se odlikuju relativno slabom mehaničkom otpornošću kao i visokom krtošću zbog čega je njihova praktična primena u značajnoj meri ograničena. Unutrašnja čvrstoća ovog tipa materijala može biti vrlo visoka, ali je eksperimentalno ustanovljeno da površinska oštećenja ovih materijala redukuju njihovu stvarnu čvrstoću čak i za nekoliko redova veličine u poređenju sa teorijski određenom vrednošću [55, 56].

U postupku mehaničke karakterizacije materijala, sam materijal se izlaže delovanju određene spoljašnje sile (odnosno opterećenju) što dovodi do pomeranja njegovih atoma i molekula iz njihovih ravnotežnih položaja. Međumolekulske sile se protive takvom kretanju tj. pomeranju, te potpomažu vraćanje datih atoma i molekula u ravnotežne položaje. Kada se materijal nađe u takvom stanju tada je to tzv. napregnuto stanje koje se karakteriše naponom koji je po intenzitetu jednak spoljašnjem, ali je suprotnog smera, i deformacijom, koja u suštini predstavlja promenu dimenzija materijala u odnosu na početno stanje materijala.

Klasične mehaničke osobine materijala uopšteno, pa tako i halkogenidnih stakala, jesu: elastičnost, unutrašnje trenje, čvrstoća, tvrdoća, krutost i žilavost loma. Elastičnost predstavlja sposobnost čvrstog tela da po prestanku delovanja spoljašnje sile na njega povrati svoj početni oblik. Elastičnost čvrstog tela određena je sledećim parametrima:

- ➢ Young − ov modul elastičnosti E,
- \succ modul smicanja G,
- ➢ modul stišljivosti B i
- ▶ *Poisson* ov koeficijent ν .

Pomenuti parametri su međusobno povezani i samo dva su nezavisna te je uobičajeno da se u opisu mehaničkih svojstava halkogenidnih stakala navode Young – ov modul elastičnosti E i *Poisson* – ov koeficijent ν .

Napon σ se definiše kao sila po jedinici površine zamišljenog preseka tela. Pri većim deformacijama čvrstog tela i značajnijoj promeni površine preseka tela, napregnuto stanje je

okarakterisano 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. Obično se pod naponom misli na nominalni napon, što je posledica lakšeg određivanja kao i većeg praktičnog smisla. Napon se izračunava za svaku vrstu naprezanja i oblik uzorka i to na osnovu sile čijem dejstvu je izložen uzorak i dimenzija istog uzorka.

Deformacija ε se takođe izračunava za svaku vrstu naprezanja ali samo na osnovu dimenzija uzorka tj. promene dimenzije i početne dimenzije. Jedinična deformacija po definiciji predstavlja odnos apsolutne deformacije i početne dimenzije čvrstog tela duž koje se vrši deformacija.

Young – ov modul elastičnosti *E* je određen merom naprezanja koje se javlja u elastično – deformisanom čvrstom telu na koje deluje određeno opterećenje pri istezanju ili sabijanju. Predstavlja se kao odnos normalne sile koja deluje po jedinici površine čvrstog tela koje je izloženo deformaciji tj. napona σ ($\sigma = F/S$) i relativne deformacije izduženja/ sabijanja ε ($\varepsilon = \Delta l/l$, gde je Δl apsolutno izduženje ili sabijanje, *l* početna dužina) koje prilikom deformacije nastaje:

Ε



Slika 6: Grafički prikaz krive zavisnosti napona od deformacije materijala

$$=\frac{o}{\varepsilon}$$
 (2)

Što je veća vrednost modula elastičnosti datog materijala neophodan je veći intenzitet sile za izazivanje iste deformacije. Zavisnost napona od deformacije materijala prikazana je na slici 6. Pravolinijski deo krive do tačke a predstavlja oblast važenja Hook ovog zakona u kojoj su napon i deformacija linearno zavisni. Tačka predstavlja granicu ove а proporcionalnosti, dok tačka b predstavlja granicu elastičnosti materijala tj. granicu nakon koje telo počinje trajno odnosno plastično da se deformiše.

Nakon tačke c počinje oblast tzv. olakšanih plastičnih deformacija, gde pritom olakšano deformisanje tela postaje primetno još od tačke b i postaje naglašeno u tački c - tzv. granici razvlačenja. Tačka d označava vrednosti napona i deformacija pri kojima dolazi do kidanja materijala te je to tzv. granica otpornosti materijala. Maksimalan napon koji je materijal mogao da izdrži označava čvrstoću materijala.

Modul smicanja G povezan je sa Young – ovim modulom elastičnosti E i Poisson – ovom koeficijentom v sledećim jednačinama [1, 3]:

$$E = 2G(1+\nu) \tag{3}$$

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \tag{4}$$

Poisson - ov koeficijent ν po definiciji predstavlja količnik relativne deformacije suženja šipke (obično se kao model razmatra ponašanje šipke) i njenog relativnog izduženja tokom dejstva normalne sile na nju:

$$\nu = \frac{\Delta d/d}{\Delta l/l} \tag{5}$$

Sa navedenim fizičkim veličinama takođe je povezan i koeficijent stišljivosti *B* i to sledećim jednačinama [1, 3]:

$$B = \frac{3(1-\nu)}{E} \tag{6}$$

$$B = \frac{3(1-\nu)}{2G(1+\nu)}$$
(7)



Slika 7: Grafički prikaz temperaturne zavisnosti Young - ovog modula E i parametra unutrašnjeg trenja Q^{-1}

Navedene veličine, kao i ostali parametri, su mehanički u osnovi određene sastavom kao i stepenom povezanosti strukturne ispitivanog materijala što njihova ispitivanja čini značajnim i sa aspekta naučne studije. Svakako da naprezanja i nehomogenosti građe, te deformacije strukturne matrice kao i toplotna relaksacija odnosno relaksacija mreže stakla u oblasti ostakljavanja (omekšavanja) [21] imaju značajnu ulogu u postupku karakterizacije stakala. Slika 7. prikazuje temperaturnu zavisnost parametra unutrašnjeg trenja Q^{-1} i Young - ovog modula elastičnosti E za

staklo sastava Ge₂₂As₂₀Se₅₈. Na njoj je uočljiva naglašena promena u oblasti omekšavanja uzorka [57, 58], što ispitivanje unutrašnjeg trenja kao osnovnog pokazatelja osobina građe i molekulsko – kinetičkih procesa u neorganskim staklima kao materijala koji se primenjuju u ultrazvučnoj tehnici [59] čini itekako bitnim.

Čvrstoća materijala označava otpor materijala prema mehaničkom razaranju i eksperimentalno je utvrđeno da je direktno proporcionalna površinskom naponu γ kao i *Young* – ovom modulu elastičnosti *E*. Razaranje mreže može imati različite forme, npr.: kidanje, sabijanje, savijanje, udar, uvrtanje..., što dovodi do toga da se i parametri čvrstoće koji se na njih odnose međusobno značajno razlikuju. Čvrstoća datog materijala je primarno određena njegovom povezanošću unutrašnjih gradivnih elemenata tj. vrstom i jačinom ostvarenih hemijskih veza, dok je sekundarno određena faktorima kao što su atmosferska (površinska) vlaga, oštećenja površine, režim termičke obrade materijala (kaljenje, odgrevanje...), oblik ispitivanog uzorka materijala, itd. Na osnovu navedenog jasno je da je za određivanje stvarne čvrstoće materijala neophodno preduzeti određene mere u smislu pripreme materijala za ispitivanje.

U ovom radu su merene neke od osnovnih veličina koje opisuju mehanička svojstva stakala sistema $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ gde je x = 10, 12 i 15 at.%, a na osnovu kojih je bilo moguće izvršiti procenu modula elastičnosti *E*.

3.2 Tvrdoća. Metode određivanja tvrdoće

Tvrdoća materijala predstavlja jedan od najznačajnijih parametara kojim je moguće odrediti mehaničke osobine materijala. Tvrdoća po definiciji predstavlja otpor koji površina materijala uzorka pruža pri prodiranju nekog drugog materijala. Telo kojim se ispituje tvrdoća tzv. utiskivač mora biti načinjen od izuzetno tvrdog materijala, precizno definisanog oblika kao i veličine. Utiskivanje pod dejstvom određene sile vrši se u propisanim uslovima u cilju upoređivanja rezultata dobijenih različitim metodama.

Prema načinu delovanja sile, metode određivanja tvrdoće materijala uzorka dele se na:

- statičke metode kod kojih sila kojom utiskivač deluje na površinu ispitivanog materijala uzorka ravnomerno raste do neke određene maksimalne vrednosti na kojoj se neko vreme zadržava te potom postepeno opada i
- 2. dinamičke metode kod kojih je dejstvo sile trenutno, odnosno, svodi se na udar ili elastični odskok utiskivača sa površine ispitivanog materijala uzorka.

3.2.1 Statičke metode određivanja tvrdoće

Statičke metode određivanja tvrdoće mogu se podeliti u dve grupe i to na osnovu načina određivanja tvrdoće:

- postupci određivanja tvrdoće preko odnosa sile i površine dobijenog otiska (određivanje tvrdoće po Meyer - u, Brinell - u i Vickers – u) i
- postupci određivanja tvrdoće kod kojih se tvrdoća određuje na osnovu trajne dubine dobijenog otiska (određivanje tvrdoće po *Rockwell* – u).

<u>3.2.1.1 Brinell – ova metoda za određivanje tvrdoće</u>

Brinell – ova metoda za određivanje tvrdoće za utiskivač koristi čeličnu kuglicu koja je prečnika *D*, odgovarajućih dimenzija i prethodno mehanički obrađena tj. polirana. Definicija tvrdoće po *Brinell* – u data je sledećom jednačinom [60]:

$$HB = \frac{F}{S} = \frac{2F}{\pi D \left(D - \sqrt{D^2 - d^2} \right)} \tag{8}$$

gde je F vrednost sile primenjene na čeličnu kuglicu prilikom utiskivanja, S je površina otiska,

Slika 8: Merenje tvrdoće utiskivanjem čelične kuglice

dok su D i d prečnici čelične kuglice i kruga otiska, respektivno. Izbor veličina F i D zavisi primarno od vrste ispitivanog materijala.

Uopšteno, tvrdoća po *Brinell* – u pokazuje određeni 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:

$$HB = \frac{2F_1}{\pi D_1 \left(D_1 - \sqrt{D_1^2 - d_1^2} \right)} = \frac{2F_2}{\pi D_2 \left(D_2 - \sqrt{D_2^2 - d_2^2} \right)}$$
(9)

Uzimajući u obzir geometriju predstavljenu na slici 8, odakle se vidi da je $\sin \frac{\varphi}{2} = \frac{d/2}{D/2}$ tj. $d = D \sin \frac{\varphi}{2}$, i primenom algebarskih transformacija za tvrdoću po *Brinell* – u dobija se konačan izraz:

Aleksandra Plačkić: "Analiza mikrotvrdoće uzoraka stakala iz sistema Ag-As-S-Se primenom različitih modela"

$$HB = \frac{2}{\pi \left(1 - \cos\frac{\varphi_1}{2}\right)} \frac{F_1}{D_1^2} = \frac{2}{\pi \left(1 - \cos\frac{\varphi_2}{2}\right)} \frac{F_2}{D_2^2}$$
(10)

Ukoliko važi $\varphi_1 = \varphi_2$ i $\frac{F_1}{D_1^2} = \frac{F_2}{D_2^2} = const.$ tada je to idealan slučaj, no prvi uslov koji zahteva da su načinjeni otisci geometrijski slični je veoma teško postići pri realnim merenjima, te se toleriše odstupanje od 0.2-0.6 za odnos d/D.

Tokom postupka određivanja tvrdoće podloga na kojoj se nalazi uzorak mora biti stabilna i ravna, a površina uzorka mora biti glatka kako bi se sa lakoćom merio prečnik otiska. Tokom merenja vrednost sile se postepeno povećava tako da se za neki određen vremenski interval dostiže maksimalna vrednost sile, gde pritom 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 debljina uzorka mora biti osam puta veća od dubine otiska, međusobno rastojanje između centara načinjenih otisaka mora biti najmanje 4d (za lake materijale uslov je 6d), dok rastojanje centra otiska od ivice materijala treba da je barem 2.5d (kod lakih materijala 3d).

<u>3.2.1.2 Meyer – ova metoda za određivanje tvrdoće</u>

Meyer – ova metoda za određivanje tvrdoće koristi isti utiskivač kao i *Brinell* – ova metoda. Definicija tvrdoće u ovom slučaju data je jednačinom [61, 62]:

$$HM = \frac{F}{S} = \frac{4F}{\pi d^2} \tag{11}$$

gde *F* i *d* imaju isti smisao kao na slici 8, a *S* predstavlja površinu projekcije otiska na ravan određenu nedeformisanom površinom uzorka (projekcija je krug prečnika *d*). Između *Brinell* – ove i *Meyer* – ove tvrdoće postoji jednostavna veza ukoliko se uvede bezdimenzioni parametar $\eta = d/D$:

$$\frac{HM}{HB} = \frac{2(1 - \sqrt{1 - \eta^2})}{\eta^2}$$
(12)

Svi uslovi navedeni kod *Brinell* – ove metode određivanja tvrdoće moraju biti ispoštovani i pri realizaciji *Meyer* – ove metode, a takođe je i proces merenja identičan kao za *Brinell* – ove metode.

<u>3.2.1.3 Vickers – ova metoda za određivanje tvrdoće</u>

Vickers – ova metoda određivanja tvrdoće za utiskivač koristi dijamantski vrh četvorostrane pravilne piramide sa kvadratnom osnovom i uglom od 136° koji zaklapaju naspramne bočne strane (slika 9).

Ugao od 136° je odabran kako bi bio zadovoljen uslov geometrijske sličnosti otisaka, jer za ovu vrednost ugla stranice piramide dodiruju kuglicu prečnika D u četiri tačke čije rastojanje iznosi d = 0.375D, što odgovara srednjoj vrednosti dozvoljenih prečnika otiska prema *Brinell* – u [61].

Na osnovu srednjih dužina dijagonala d ($d = \frac{(d_1+d_2)}{2}$) moguće je izračunati površinu otiska *S* koristeći jednačinu:

Slika 9: Merenje tvrdoće Vickers - ovom metodom

$$S = \frac{d^2}{2\cos 22^\circ} \tag{13}$$

Vickers - ova tvrdoća se definiše analogno kao i Brinell - ova, odnosno kao:

$$HV = \frac{F}{S} \tag{14}$$

gde *F* i *S* poseduju isti fizički smisao kao i u jednačini (10). Međutim, zbog različite geometrije utiskivača jednačina za računanje površine otiska ima drugačiji oblik. U slučaju otiska načinjenog *Vickers* – ovim utiskivačem projekcija otiska na ravan određenu nedeformisanom površinom uzorka je kvadrat stranice *a*, i dijagonale $d = a\sqrt{2}$. U skladu sa navedenim izraz za tvrdoću po *Vickers* – u postaje [61]:

$$HV = \frac{F}{\frac{d^2}{2\cos 22^\circ}} = \frac{1,8544F}{d^2}$$
(15)

Vrednost primenjene sile opterećenja zavisi od vrste ispitivanog materijala uzorka tj. od njegovih dimenzija. Kao i kod drugih metoda za određivanje tvrdoće, i ovde moraju biti ispunjeni određeni uslovi kako bi realizovana merenja bila uspešna:

sve četiri strane utiskivača moraju se seći u jednoj tački,

- površina uzorka koji se ispituje mora biti ravna i glatka da bi se obezbedila mogućnost merenja dijagonale otiska,
- u cilju izbegavanja očvršćavanja u blizini otiska usled deformacije na hladno debljina uzorka mora biti najmanje 1.2d (tj. 1.5d u slučaju mekih materijala), takođe rastojanje centra otiska od ivice materijala ili od centra drugog otiska mora iznositi najmanje 2.5d,
- odabir vrednosti sile koja će biti primenjena zavisi od vrste materijala dok vreme trajanja utiskivanja zavisi od tvrdoće te shodno tome za tvrde materijale vreme utiskivanja iznosi 10-15 s, a kod mekih 30 s [61, 62].

Postupak određivanja tvrdoće po *Vickers* - ovoj metodi je u principu isti kao po *Brinell* – u, osim što nije potrebno ostvariti ispunjenje uslova $F/_{D^2} = const.$ što znači da se dobija ista vrednost tvrdoće za ispitivani materijal bez obzira na vrednost primenjene sile opterećenja i dimenzije načinjenog otiska. Aparati za merenje tvrdoće po *Vickers* – u obično sadrže sistem sa dijamantskim vrhom čija je uloga da obezbedi pravilno utiskivanje uređaja za proizvodnju sile kao i optički sistem koji služi za posmatranje površine te i merenje dijagonale otiska.

Tup ugao (136°) između naspramnih strana piramida čini *Vickers* – ovu metodu posebno pogodnom za određivanje tvrdoće tankih slojeva materijala kao i pojedinačnih delova mikrostrukture. Zbog toga je i u postupku ispitivanja mehaničkih svojstava halkogenidnih stakala koja su predmet izučavanja ovog rada primenjen dijamantski utiskivač. Treba naglasiti da je u ovom radu određivana tzv. mikrotvrdoća obzirom da primenjena sila opterećenja iznosi manje od 1*N*. No, u mikropodručju je neophodno voditi računa o zavisnosti tvrdoće od sile opterećenja (tzv. *indentation size effect* ISE), koja se inače ne javlja u makropodručju, ali i od pripreme površine uzorka, trenja između utiskivača i uzorka, elastičnih osobina materijala itd. O tome više reči u poglavlju 3.4.

3.2.1.4 Rockwell - ova metoda za određivanje tvrdoće

Rockwell – ova metoda za određivanje tvrdoće materijala je najčešće korišćena metoda jer je najčešće lakše primenjiva i tačnija u poređenju sa drugim metodama. Pri ovoj metodi se kao utiskivač koristi čelična kuglica ili dijamantski konus. Ukoliko se koristi čelična kuglica tada je ona obično prečnika $\frac{1}{16}$ " (1" = 25.4 mm), mada može imati i sledeće vrednosti prečnika: $\frac{1}{8}$ ", $\frac{1}{4}$ ", $\frac{1}{2}$ ". Dijamantski utiskivač je oblika konusa koji poseduje na vrhu ugao od 120° ± 0.5° i na kraju se nalazi sfera poluprečnika 0.2 mm [61].

Određivanje tvrdoće *Rockwell* – ovom metodom je prilično jednostavno jer se vrednosti mogu očitavati direktno sa skale instrumenta bez dodatnog računa. Skala instrumenta poseduje dve kazaljke, veliku i malu, od kojih manja pokazuje vrednost primenjene sile predopterećenja,

a veća pokazuje vrednost merene tvrdoće. Uslov za primenu ove metode jeste da uzorak čija se tvrdoća određuje bude barem osam puta deblji od dubine otiska.

Princip *Rockwell* – ove metode određivanja tvrdoće se zasniva na merenju dubine prodora utiskivača pod dejstvom predopterećenja a potom i glavnog opterećenja. Obično se vrši nekoliko merenja i potom uzima njihova srednja vrednost (slika 10).

Slika 10: Određivanje tvrdoće primenom Rockwell - ove metode

3.2.2 Dinamičke metode određivanja tvrdoće

Kod statičkih metoda određivanja tvrdoće se rad sile utiskivanja troši isključivo na nastajanje otiska u materijalu, dok se kod dinamičkih metoda energija utiskivača troši kako na nastajanje otiska u materijalu tako i na energiju odskoka pri padu na uzorak kao i na zagrevanje ili rad oscilovanja uzorka [61, 62]. Posledično, mera tvrdoće kod dinamičkih metoda sem nastalog otiska može biti i visina odskoka utiskivača. Uređaji za određivanje tvrdoće dinamičkim metodama su lako pokretljivi što ih čini izuzetno pogodnim za određivanje tvrdoće velikih komada materijala [62].

Tri najčešće korišćene dinamičke metode za određivanje tvrdoće su:

- 1. Poldi jeva metoda,
- 2. Shore ova (tzv. skleroskopska) metoda i
- 3. duroskopska metoda.

<u>3.2.2.1 Poldi – jeva metoda za određivanje tvrdoće</u>

Slika 11: Šematski prikaz Poldijevog aparata: a - utiskivač, b - uzorak, c – etalon

Poldi – jeva metoda za određivanje tvrdoće je takođe poznata i kao metoda određivanja tvrdoće udarom.

Ova metoda se najčešće koristi za ispitivanje tvrdoće tvrdih materijala kao što su npr. metali i njihove legure. Utiskivač je metalna kuglica prečnika D = 10 mm i on se pri merenju postavlja između uzorka i etalona (tj. stalka čija je tvrdoća poznata) u položaju prikazanom na slici 11 [61]. Kuglica se utiskuje u uzorak udarom čekića ili udarom kuglice o površinu uzorka pod dejstvom zategnute opruge. Poldijev aparat funkcioniše po principu simultanog utiskivanja kuglice u ispitivani materijal i u etalon pri čemu se oba otiska dobijaju pod dejstvom iste sile na način identičan *Brinell* – ovoj metodi, te se izraz za tvrdoću materijala dobija prostim deljenjem tvrdoća po *Brinell* – u za ispitivani materijal i etalon:

$$H_u = \frac{2F}{\pi D \left(D - \sqrt{D^2 - d_u^2} \right)}$$
(16)
$$H_e = \frac{2F}{\sqrt{D^2 - d_u^2}}$$
(17)

$$l_e = \frac{1}{\pi D \left(D - \sqrt{D^2 - d_e^2} \right)} \tag{17}$$

$$H_{u} = H_{e} \frac{D - \sqrt{D^{2} - d_{e}^{2}}}{D - \sqrt{D^{2} - d_{u}^{2}}}$$
(18)

gde su H_e i H_u tvrdoće etalona i ispitivanog materijala uzorka, respektivno, a d_e i d_u prečnici otiska u etalonu i ispitivanom materijalu uzorka, respektivno. Uočljivo je da tvrdoća ispitivanog materijala ne zavisi od primenjene sile utiskivanja *F*.

<u>3.2.2.2 Shore – ova (skleroskopska) metoda za određivanje tvrdoće</u>

Shore – ova (skleroskopska) metoda za određivanje tvrdoće je takođe poznata i kao određivanje tvrdoće elastičnim odskakanjem.

Shore – ov skleroskop (slika 12) funkcioniše na principu elastičnog odskoka. Čelični teg sa dijamantskim vrhom se nalazi u staklenoj cevi koja se postavlja u vertikalan položaj pre merenja. Uz staklenu cev je postavljena skala sa podeocima (ili *Shore* – ovim jedinicama) [61]. Materijal čija se tvrdoća određuje se pozicionira ispod donjeg dela cevi i potom se sa određene visine pušta teg da slobodno pada i konačno se očitava visina odskoka na skali, koja je ujedno i mera tvrdoće ispitivanog materijala

Slika 12: Shore - ov skleroskop

Za određivanje tvrdoće nekih metala koristi se teg sa zatupljenim vrhom bez dijamantske završnice, te se u tom slučaju dobijene vrednosti množe određenim faktorom korekcije i daju u *Shore* – ovim jedinicama.

Ovaj metod za određivanje tvrdoće se, međutim, retko primenjuje jer daje vrednosti koje zavise od nekoliko faktora, kao što su: oblik vrha tega koji ima ulogu utiskivača, njegove mase, visine, pada te i veličine uzorka. S obzirom da upravo od elastičnih osobina ispitivanog materijala zavisi odskok tega koji pada na površinu uzorka sa neke određene visine jasno je da se rezultati ove metode mogu upoređivati samo za uzorke koji se odlikuju sličnim vrednostima modula elastičnosti.

3.2.2.3 Duroskopska metoda za određivanje tvrdoće

Duroskopska metoda za određivanje tvrdoće se zasniva na istom principu određivanja tvrdoće kao i *Shore* – ova metoda, jedina razlika je udarač oblika klatna koji se pre merenja

Slika 13: Šematski prikaz principa rada duroskopa: 1 - klatko (udarač), 2 - odbojnik, 3 – uzorak

izvodi iz ravnotežnog položaja do neke određene visine h_1 i potom pušta da slobodno pada (slika 13) [61].

Kada klatno dostigne ravnotežni položaj ono udara u odbojnik, čija je uloga da taj udar prenese na površinu uzorka. Zavisno od elastičnih svojstava površine ispitivanog uzorka kao i njene tvrdoće klatno će se odbiti do neke visine h_2 koju će pokazati kazaljka na skali instrumenta. Rezultati merenja ovom metodom se daju u duroskopskim jedinicama koje su, kao i *Shore* – ove, bezdimenzione.

3.3 Oliver – Phaar – ova metoda određivanja tvrdoće

Metoda koju su *W. C. Oliver* i *G. M. Phaar* uveli 1992. godine za merenje tvrdoće i elastičnog modula instrumentalizovanim tehnikama indentacije uveliko je prihvaćena i primenjuje se u postupku karakterizacije mehaničkog ponašanja materijala na malim skalama [63, 64]. Atraktivnost metode zasnovana je na mogućnosti određivanja mehaničkih svojstava direktno iz merenja indentacione sile opterećenja i izduženja, što uz opremu za testiranje visoke rezolucije značajno olakšava merenje mehaničkih svojstava na mikrometarskim i nanometarskim skalama [65 – 77]. Upravo zbog toga je ova metoda postala tehnika kojoj se najčešće pribegava pri određivanju mehaničkih svojstava tankih filmova kao i osobina malih struktura [78 - 85].

Slika 14: Tipična histerezisna kriva zavisnosti dubine otiska od opterećenja

Iako je metoda originalno razvijena za slučaj primene oštrog, geometrijski samosličnog utiskivača (npr. *Berkovich* trostrana piramida) tokom godina je uočeno da je primenjiva i na druge utiskivače asimetričnih geometrija, uključujući sferni utiskivač.

Slika 14. prikazuje tipičnu histerezisnu F - h krivu koja se dobija kada se materijal podvrgne dejstvu utiskivača. Pri tumačenju dobijenih eksperimentalnih podataka smatra se da je deformacija koja se javlja tokom ciklusa opterećenja i elastične i plastične prirode, s obzirom da dolazi do nastajanja trajnog otiska. Takođe se smatra da tokom ciklusa rasterećenja dolazi do isključivo elastičnog oporavka

što značajno olakšava odnosno pojednostavljuje tumačenje rezultata.

Sa dobijene krive F - h mogu se odrediti četiri značajne veličine:

- 1. maksimalno opterećenje Fmax,
- 2. maksimalna dubina otiska h_{max} ,
- 3. elastična kontaktna krutost $S = \frac{dF}{dh}$ i
- 4. konačna dubina otiska h_f , odnosno trajna dubina nakon potpunog uklanjanja utiskivača.

Tokom početnog opterećenja sa utiskivačem konusnog oblika aktuelne su kako elastična tako i plastična deformacija u materijalu, a oblik utiskivača i oblik otiska savršeno se poklapaju. No, u ciklusu rasterećenja, usled prisutnih reverzibilnih elastičnih deformacija, dolazi do određene promene oblika otiska, te otisak više nije savršeno konusnog oblika već

ispoljava određen stepen zakrivljenosti tj. blago konveksno zakrivljenje. Ukoliko bi se uzorak ponovo izložio elastičnom opterećivanju došlo bi do postepenog i kontinualnog rasta površine kontakta dok se konačno ne bi uspostavio potpun kontakt (slika 15). Nelinearnost krive rasterećenja koja se uočava na slici 14. uzrokuje upravo kontinualna promena površine kontakta.

Slika 15: Definisanje efektivnog oblika utiskivača

Princip analize kojom je moguće odrediti tvrdoću materijala H, kao i elastični modul suštinski Ε. predstavlja ekstenziju metode *Doerner* – a i Nix – a [86] koja uzima u obzir zakrivljenje krive rasterećenja. Doerner i Nix u svojoj metodi tvrde da način zakrivljenja navedenih krivih ne može biti pripisan aproksimaciji ravnog probojca prema kojoj površina kontakta ostaje nepromenjena nakon

potpunog uklanjanja utiskivača, te rezultujuća kriva rasterećenja biva linearnog oblika. No, suprotno aproksimaciji ravnog probojca, eksperimentalno je ustanovljeno da se različita zakrivljenja krivih rasterećenja mogu dovoljno dobro aproksimirati izrazom:

$$P = \alpha \left(h - h_f \right)^m \tag{19}$$

gde su α i *m* fitujuće konstantne, i obično *m* uzima vrednosti između 1.2 i 1.6 (za aproksimaciju ravnog probojca bi bilo m = 1).

Tvdoća ispitivanog materijala H kao i elastični modul E određuju se u skladu sa postupkom koji je šematski prikazan na slici 16. i koji se zasniva na procesima rasterećenja.

Pri ostvarivanju elastičnog kontakta dolazi do izvesnog savijanja materijala na dole na granici sa utiskivačem što je poznato kao *sink – in* efekat, odnosno efekat ulegnuća

materijala uzorka, a dubina otiska h_s koja odgovara sink – in data je jednačinom:

$$h_s = \varepsilon \frac{F_{max}}{S} \tag{20}$$

gde je ε konstanta koja zavisi od geometrije primenjenog utiskivača (u slučaju *Vickers* – a je 0.75). Geometrija prikazana na slici 16. daje vezu između kontaktne dubine h_c sa maksimalnom dubinom prodora utiskivača h_{max} i sink - in dubinom h_s kao $h_c = h_{max} - h_s$, te se konačno dobija:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{F_{max}}{S} \tag{21}$$

Ukoliko je F(d) "funkcija površine" koja opisuje projektovanu površinu ili površinu poprečnog preseka utiskivača na rastojanju d od vrha utiskivača, tada je površina kontakta (tzv. kontaktna površina) funkcija kontaktne dubine: $A = F(h_c)$.

Funkcija površine, takođe poznata i kao funkcija oblika utiskivača, mora se pažljivo kalibrisati nezavisnim merenjima na takav način da devijacije koje potiču od neidealnog oblika utiskivača budu uzete u obzir.

Kada je kontaktna površina *A* određena, moguće je proceniti tvrdoću ispitivanog materijala na osnovu izraza:

$$H = \frac{F_{max}}{A} \tag{22}$$

S obzirom da se ova definicija tvrdoće zasniva na kontaktnoj površini pod opterećenjem jasno je da može doći do određenih devijacija u odnosu na vrednosti tvrdoće određene na osnovu površine trajnog otiska zbog značajnog elastičnog oporavka materijala tokom ciklusa rasterećenja (značajno za materijale sa izuzetno malim vrednostima E/H [85]).

King [87] je ustanovio da je modul elastičnosti materijala *E* povezan sa kontaktnom površinom *A* kao i elastičnom kontaktnom krutosti *S* na sledeći način:

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_{eff} \sqrt{A} \tag{23}$$

gde je β faktor korekcije na izostanak simetrije utiskivača i uzima vrednosti $\beta = 1.000, 1.034, 1.012$ za kružni, trougaoni i kvadratni utiskivač, respektivno, a E_{eff} jeste efektivni elastični modul definisan izrazom:

Aleksandra Plačkić: "Analiza mikrotvrdoće uzoraka stakala iz sistema Ag-As-S-Se primenom različitih modela"

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - {\nu_i}^2}{E_i}$$
(24)

Efektivni elastični moduo se odnosi na elastične deformacije uzorka opisane Young - ovim modulom elastičnosti E i Poisson - ovim koeficijentom v, kao i elastične deformacije utiskivača, okarakterisane elastičnim konstantama E_i i v_i . Korekcioni faktor β za većinu materijala uzima vrednost od 1.07, ali može dostići i veće vrednosti u slučajevima materijala koje odlikuje velik odnos E/σ_y , takođe i u materijalima koji očvršćavaju. U slučaju Berkovich utiskivača korekcioni faktor uzima vrednost nešto veću od 1, te je moguće zaključiti da je vrednost 1.05 verovatno dobar izbor.

U slučaju primene sfernog utiskivača određivanje tvrdoće materijala H kao i modula elastičnosti E ostvaruje se na način identičan već navedenom, osim što se javljaju izvesne razlike u određivanju kontaktne dubine h_c i opterećenja F, zbog drugačije geometrije utiskivača. U ovom slučaju dubina otiska je manja od datog radijusa sfere R pa se kriva opterećenja može opisati sledećom zakonitošću:

$$F = \frac{4}{3}\sqrt{R}E_{eff}(h - h_f)^{\frac{3}{2}}$$
(25)

gde je R definisano na sledeći način:

$$R = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)^{-1}$$
(26)

Veličina R_1 je radijus sfernog utiskivača, a R_2 radijus sferne šupljine koja nastaje dejstvom utiskivača. Elastična kontaktna krutost S data je sa:

$$S = \frac{dF}{dh} = 2\sqrt{R}E_{eff}(h - h_f)^{\frac{1}{2}}$$
(27)

Stavljajući da je $h = h_{max}$ i imajući u vidu da je $\varepsilon = 0.75$ u slučaju primene sfernog utiskivača i uvrštavanjem jednačina (25) i (27) u jednačinu (21) dobija se izraz za kontaktnu dubinu:

$$h_c = \frac{h_{max} + h_f}{2} \tag{28}$$

3.3.2 Pile – up efekat kod konusnih utiskivača

Značajan nedostatak Oliver – Phaar – ove metode jeste ne uzimanje u obzir pile – up efekta, tj. podizanja materijala duž ivica utiskivača, a što je uočeno u mnogim elastično – plastičnim materijalima. Posledica pile – up fenomena je porast kontaktne površine u odnosu na vrednost koju predviđa ovaj metod. To ima za posledicu da su, u tom slučaju vrednosti tvrdoće H i elastičnog modula E određene Oliver – Phaar - ovim metodom precenjene, obično za oko 50%. Nemogućnost korektne interpretacije ovog efekta je direktna posledica korišćenja analize elastičnog kontakta za određivanje kontaktne dubine. S obzirom da materijali koji su elastično deformisani uvek uležu, odnosno ispoljavaju tzv. sink – in efekat, nemoguće je ispravno modelovati pile – up koji je najizraženiji kod materijala sa velikim odnosom modula elastičnosti i napona $\frac{E_{eff}}{\sigma}$ kao i kod materijala koji se odlikuju malom ili zanemarljivom sposobnošću očvršćavanja.

Sposobnost da materijala očvrsne dovodi do izostanka pile up efekta s obzirom da materijal na površini koja kontaktu je u sa utiskivačem zbog deformacije počinje da očvršćava što sprečava kretanje materijala na gore ka površini. Ponašanje materijala moguće je proceniti na osnovu odnosa konačne dubine h_{f} otiska i

Slika 17: Uticaj pile-up i sink-in efekata na veličinu kontaktne površine

maksimalne dubine otiska h_{max} koja odgovara maksimalnoj sili opterećenja tj. $\frac{h_f}{h_{max}}$ određuje ponašanje materijala. Ukoliko je odnos $\frac{h_f}{h_{max}}$ manji od 0.7 *pile – up* efekat je moguće zanemariti bez obzira na stepen očvršćavanja materijala, a što je ovaj odnos bliži 1 to je *pile – up* efekat izraženiji a stepen očvršćavanja materijala manji.

Već je naglašeno da *pile – up* efekat utiče na veličinu kontaktne površine između utiskivača i uzorka. Na slici 17. prikazana su dva nezavisna merenja kontaktne površine: jedno merenje je dobijeno na direktan način, drugo na osnovu *Oliver – Phaar –* ove metode. Rezultati merenja su normalizovani u odnosu na A_{af} tj. funkciju oblika utiskivača koja ne razmatra ni *pile – up* ni *sink – in* efekat. Ukoliko su vrednosti odnosa $A/A_{af} > 1$ tada one ukazuju na *pile – up* efekat, dok ukoliko važi $A/A_{af} < 1$ radi se o *sink – in* efektu. Slika 17. jasno pokazuje da je površina kontakta u slučaju materijala sa značajnim *pile – up* efektom veća od vrednosti

dobijene primenom *Oliver – Phaar –* ove metode, te je uobičajeno da se u slučaju ovakvih materijala tvrdoća *H* kao i modul elastičnosti *E* računaju u skladu sa jednačinama (22) i (24) koje potiču od *Oliver – Phaar –* ove metode, dok se kontaktna površina računa direktno. Metod daje prilično dobre rezultate u slučaju materijala koji se odlikuju značajnom sposobnošću očvršćavanja.

<u>3.3.2.1 Korekcija za pile – up efekat</u>

U kojoj meri će se javiti *pile – up* ili *sink – in* efekat zavisi od karakteristika očvršćavanja datog materijala, te je u tom smislu postojala potreba za uvođenjem odgovarajućih korekcija. *Cheng* i *Cheng* su ispitivali *pile – up* fenomen tokom indentacije upotrebom konusa ugla 68° na raznim elastično – plastičnim materijalima koji se odlikuju različitim sposobnostima očvršćavanja i to primenom simulacija konačnog elementa [88 - 91]. Metod koji su oni predložili za slučaj *pile – up* efekta zasnovan je na indentacionom radu koji se može odrediti na osnovu površina koje su obuhvaćene krivama opterećenja i rasterećenja tokom indentacije. Konkretno, ako je W_{tot} ukupan rad izvršen tokom indentacije, odnosno određen površinom ispod krive opterećenja, a W_u rad koji je oslobođen tokom ciklusa rasterećenja i koji je određen površinom ispod krive rasterećenja, tada je odnos ireverzibilnog rada sa ukupnim radom tj. $(W_{tot} - W_u)/W_{tot}$ jedinstvena funkcija odnosa $\frac{E_{eff}}{H}$ koja ne zavisi od karakteristika očvršćavanja materijala [88] i može se aproksimirati sledećim izrazom:

$$\frac{W_{tot} - W_u}{W_{tot}} \cong 1 - 5 \frac{H}{E_{eff}}$$
⁽²⁹⁾

Kombinovanjem ovog izraza sa jednačinama (23) i (24) i uzimajući za parametar β vrednost 1 dobija se izraz koji povezuje *H* i *E*_{eff} tj:

$$\frac{4}{\pi} \frac{F_{max}}{S^2} = \frac{H}{E_{eff}}^2 \tag{30}$$

Kako su W_{tot} , W_u , F_{max} , S veličine koje je moguće odrediti sa eksperimentalno dobijenih F - h krivih, tada jednačine (29) i (30) u suštini predstavljaju dve nezavisne jednačine koje se mogu rešiti po H i E_{eff} . Na osnovu dobijenih vrednosti H i E_{eff} moguće je potom izračunati stvarnu kontaktnu površinu u slučaju izraženog *pile – up* efekta.

Nedostatak *Cheng* i *Cheng* metode je pojava problema pri velikom *pile – up* efektu u slučaju materijala koje karakterišu relativno velike vrednosti odnosa ${E_{eff}}/{H}$ i ${E_{eff}}/{\sigma_y}$ (npr. meki metali) koji se ogleda u nepouzdanosti da li je $(W_{tot} - W_u)/W_{tot}$ u potpunosti nezavisan od karakteristika očvršćavanja ispitivanog materijala.

Odnos sile opterećenja i kvadrata kontaktne krutosti tj. $F/_{S^2}$ je parametar koji se određuje na osnovu dobijenih eksperimentalnih podataka. Kako je ovaj parametar nezavisan od dubine prodora utiskivača kao i kontaktne površine obezbeđen je uslov da se tvrdoća H, a ni moduo elastičnosti E ne menjaju sa dubinom otiska, odnosno:

$$\frac{F}{S^2} = \frac{\pi}{(2\beta)^2} \frac{H}{E^2}$$
(31)

S obzirom da parametar F/S^2 ne zavisi od *pile – up* i *sink – in* efekta jednačina (31) takođe može poslužiti za određivanje tvrdoće H materijala pod uslovom da je poznat njegov modul elastičnosti E, čak i u slučaju naglašenog *pile – up* efekta. Utvrđeno je da je moguće jednačinu (31) koristiti u slučajevima tankih filmova gde pritom mora biti zadovoljen uslov da su moduli filma i substrata na kom je film smešten sličnih vrednosti.

3.4 Određivanje mikrotvrdoće amorfnih halkogenida

3.4.1 Fischerscope HM2000 S – princip rada mernog instrumenta

Merenja mehaničkih parametara stakala sistema $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ za sastave sa x = 10, 12 i 13 at.% izvršena su na uređaju Fischerscope HM2000 S (slika 18). Princip rada ovog instrumenta zasnovan je na *Vickers* - ovom utiskivaču.

Fischerscope HM2000 S pruža mogućnost merenja raznih mehaničkih parametara testiranog materijala, tačnije:

> $HU_{pl}\left[\frac{N}{mm^2}\right]$ - plastična tvrdoća odnosno univerzalna tvrdoća određena bez udela elastične deformacije (moguće je pretvoriti u HV_{pl}),

HV_{pl} - plastična tvrdoća po *Vickers* – u,

> $H_M(h), H_M(F), H_M cr\left[\frac{N}{mm^2}\right] - Martens - ova tvrdoća nakon puzanja materijala na maksimalnoj sili opterećenja,$

Slika 18: Fischerscope HM2000 S

 $H_M \left[\frac{N}{mm^2}\right] Martens - ova tvrdoća pri maksimalnoj sili opterećenja i pri maksimalnoj dubini određuje se za svaku tačku$

krive F - h prema jednačini:

 \triangleright

$$H_M = \frac{F}{kh^2} \tag{32}$$

gde je k za Vickers – ov utiskivač 26,43. Izraz u imeniocu predstavlja zapravo površinu kontakta utiskivača i uzorka ostvarenog duž dubine h (tj. h_{max}),

> $H_{IT}\left[\frac{N}{mm^2}\right]$ - indentaciona tvrdoća pri maksimalnoj sili opterećenja i izračunava se na osnovu jednačine:

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A} \tag{33}$$

pritom je $A \approx 24,5 h_c^2$,

- > h_{max} maksimalna dubina pri maksimalnoj sili opterećenja izmerena nakon puzanja materijala,
- \succ h_c dubina kontakta utiskivača i uzorka,
- > h_p indentaciona dubina nakon uklanjanja opterećenja,
- *h_r* pomoćna veličina za računanje kontaktne dubine i ona zapravo predstavlja tačku preseka tangente krive rasterećenja i x ose (moguće je odabrati metod za određivanje *h_r*),
- > h_{maxl} indentaciona dubina pri maksimalnoj sili opterećenja bez puzanja materijala,

- > A_p projektovana površina kontakta utiskivača na rastojanju h_c od vrha,
- > n_{plast} [%] udeo plastične deformacije,
- > n_{lT} [%] odnos rada elastične deformacije i rada ukupne deformacije,
- > $E_{IT}(1-\nu^2)[GPa]$ indentacioni moduo tj. moduo elastičnosti i dobija se na pomoću jednačine:

$$E_{IT} = \frac{1 - {v_s}^2}{\frac{1}{E_{eff}} - \frac{1 - v^2}{E}}$$
(34)

gde su E i ν moduo elastičnosti i Poasonov broj, respektivno, dok E_{eff} predstavlja redukovani moduo elastičnosti sistema uzorak – utiskivač,

- \succ W_p rad plastične deformacije,
- ➢ W_t ukupan mehanički rad deformacije koji predstavlja zbir rada elastične i rada plastične deformacije i odgovara površini ispod krive opterećenja na grafiku zavisnosti F- h. Određen deo površine ispod krive rasterećenja jeste W_e tj. rad elastične deformacije odnosno energija elastične deformacije koja se oslobodi po uklanjanju opterećenja, dok rad plastične deformacije (W_p = W_t − W_e) odgovara upravo obuhvaćenoj površini krive zavisnosti F- h histerezisnom krivom i delom x − ose i
- \succ C_{IT} [%] puzanje materijala pri konstantnoj maksimalnoj sili opterećenja.

Za potrebe mehaničke karakterizacije halkogenidnih stakala iz sistema $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ prilikom merenja su odabrani sledeći parametri: *Martens* – ova, *Vickers* – ova i indentaciona tvrdoća, maksimalna i kontaktna dubina, indentacioni moduo, odnos rada elastične i ukupne deformacije i projektovana kontaktna površina kao parametri koji pružaju dovoljan broj informacija neophodnih za sprovođenje mehaničke analize. Navedeni parametri su izmereni sa standardnim devijacijama čije su maksimalne vrednosti sledeće: za *Martens* – ovu tvrdoću 12.26%, indentacionu tvrdoću 16.96%, maksimalnu dubinu 6.71%, kontaktnu dubinu 8.92%, projektovanu kontaktnu površinu 18.06%, indentacioni moduo 11.59% i odnos rada elastične i ukupne deformacije 10.13%.

3.4.2 Rezultati merenja mehaničkih karakteristika halkogenidnih stakala sistema

Agx(As40S30Se30)100-x

Za potrebe merenja mehaničkih parametera uzorci stakala iz sistema $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ su prvo zatapani u poliestersku smolu, a potom polirani abrazivnim praškovima odgovarajućih stepena granulacije u cilju postizanja ogledalskog sjaja.

Neposredno pre svakog merenja uređaj Fischerscope HM2000 S je kalibrisan u skladu sa DIN EN ISO 14577-3 standardu upotrebom referentnog bloka tipa BK7. Za svaku vrednost opterećenja načinjena su najmanje tri merna ciklusa (opterećenje – rasterećenje) radi utvrđivanja reproducibilnosti rezultata. Brzina promene sile (opterećenja) tokom ciklusa iznosila je 1 $\frac{mN}{s}$, sa odabranim puzanjem materijala u vremenskom intervalu od 10 *s*. Uzorci su izlagani opterećenjima u opsegu od 25 *mN* do 500 *mN*. Dobijene krive zavisnosti sile opterećenja od dubine otiska stakla sastava Ag₁₀(As₄₀S₃₀Se₃₀)₉₀, Ag₁₂(As₄₀S₃₀Se₃₀)₈₈ i Ag₁₅(As₄₀S₃₀Se₃₀)₈₅ prikazane su na slikama 19, 20 i 21.

Slika 19: Zavisnost sile opterećenja od dubine otiska za staklo sastava $Ag_{10}(As_{40}S_{30}Se_{30})_{90}$

Slika 20: Zavisnost sile opterećenja od dubine otiska za staklo sastava $Ag_{12}(As_{40}S_{30}Se_{30})_{88}$

Slika 21: Zavisnost sile opterećenja od dubine otiska za staklo sastava $Ag_{15}(As_{40}S_{30}Se_{30})_{85}$

Prikazani rezultati ukazuju na visoku reproducibilnost dobijenih rezultata kako u oblasti malih tako i za velika opterećenja. Na *F-h* krivama koje se odnose na stakla sa x=10 i 12 at.% Ag (slike 19. i 20.) moguće je uočiti određena "podrhtavanja" krivih koja se javljaju pri sporim brzinama promene sile opterećenja. Ona ukazuju na postojanje zone u kojoj dolazi do transformacije smicanjem čiji teorijski opis polazi od koncepta da lokalizovani deformabilni klasteri molekula tzv. defekti toka ili zone transformacije smicanjem, omogućavaju nekristalnim čvrstim telima da usled primenjenih napona podlegnu ireverzibilnim izduženjima smicanjem [92 - 94] (teorija amorfne plastičnosti STZ – *"shear transformation zone*" daje teorijsku osnovu ovakvih fenomena [95]) te i tokom procesa opterećivanja u indentacionom testu [96].

Izmerene vrednosti mehaničkih parametara za vrednost sile opterećenja od 300 mN za ispitivane sastave prikazane su u tabeli 1.

x [%]	$\left[\frac{H_M}{mm^2}\right]$	H _V [10 ⁷ Pa]	$\left[\frac{H_{IT}}{mm^2}\right]$	h _c [μm]	h _{max} [μm]	n_{lT} [%]	$\frac{E_{IT}}{(1-v_s^2)}$ [GPa]	A_p [μm^2]	h _f [μm]	s (H _V) [10 ⁷ Pa]
10	1051.82	162.48	1719.38	2.67	3.17	41.44	23.77	174.35	1.92	2.16
12	1108.39	175.07	1852.60	2.57	3.09	40.72	24.29	161.96	2.00	7.60
15	1091.88	159.49	1687.76	2.70	3.11	38.93	27.41	178.42	2.19	13.29

Tabela 1: Mehanički parametri stakala sistema $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ pri sili opterećenja od F=300 mN: Martensova, Vickers-ova i indentaciona tvrdoća tj. H_M , H_V i H_{IT} respektivno, kontaktna i maksimalna dubina, h_c i h_{max} respektivno, odnos rada elastične deformacije i rada ukupne deformacije n_{IT} , indentacioni moduo $E_{IT}(1 - v^2)$, projektovana površina kontakta utiskivača na rastojanju h_c od vrha - A_p i konačna dubina tj. h_f , s (H_V) standardna devijacija vrednosti Vickers – ove mikrotvrdoće

Na osnovu vrednosti h_f i h_{max} datih u tabeli 1 za odnos $\frac{h_f}{h_{max}}$ dobijene su vrednosti 0.60, 0. 65 i 0.70 za Ag₁₀(As₄₀S₃₀Se₃₀)₉₀, Ag₁₂(As₄₀S₃₀Se₃₀)₈₈ i Ag₁₅(As₄₀S₃₀Se₃₀)₈₅, respektivno. Dakle, efekat *pile - up* je prisutan u meri koja ne utiče na validnost analize rezultata mehaničkih svojstava tretiranih uzoraka te ga je moguće zanemariti. Takođe, dobijene vrednosti dubine otiska h_s pri ulegnuću materijala (jednačina (20)) odnosno *sink-in* efektu iznose 0.50, 0.52 i 0.41 za Ag₁₀(As₄₀S₃₀Se₃₀)₉₀, Ag₁₂(As₄₀S₃₀Se₃₀)₈₈ i Ag₁₅(As₄₀S₃₀Se₃₀)₈₅, respektivno, što potvrđuje da je i efekat *sink-in* zanemarljiv.

Na slikama 22. i 23. prikazana je funkcionalna zavisnost *Vickers* - ove mikrotvrdoće od sile opterećenja za ispitivana stakla gde se uočava značajno smanjenje mikrotvrdoće uzoraka sa povećanjem primenjene sile opterećenja do postizanja stanja saturacije u oblasti velikih opterećenja. Dakle, prikazane zavisnosti ukazuju na prisustvo ISE (eng. "*indentation size effect*") odnosno zavisnost mikrotvrdoće od sile opterećenja. Upravo zbog postojanja ISE fenomena kod sastava sa x=12 i 15 at.% Ag merenja su vršena u širem opsegu opterećenja. Takođe je primetna veća vrednost veličine H_V za sastav sa x= 12 at % Ag u odnosu na uzorak sa x = 10 at.% primesnih atoma. Kad je reč o sastavu sa maksimalnim sadržajem srebra, osim nižih vrednosti parametra H_V u oblasti gde je ISE zanemarljiv, treba istaći i veliku razuđenost eksperimentalnih tačaka u području malih opterećenja, što nije uobičajeno ponašanje, naročito kad se uzme u obzir visoka reproducibilnost rezultata merenja (slika 21). Ovu pojavu je stoga moguće jedino pripisati efektu narušenosti homogenosti strukture, budući da je ustanovljeno postojanje kristalnih centara u strukturi ovog stakla kao i izražena fazna separacija [97].

Krive zavisnosti $F/_{S^2} = f(h_c)$ za proučavane sastave prikazane su na slici 24. i ukazuju na to da je ovaj parametar moguće smatrati nezavisnim od dubine prodora utiskivača u oblasti većih opterećenja. Slika 25. prikazuje krive zavisnosti kontaktne krutosti S od kontaktne dubine h_c za ispitivana stakla sistema Ag_x(As₄₀S₃₀Se₃₀)_{100-x} koje je moguće opisati linearnim fitom.

Slika 22: Zavisnost Vickers - ove mikrotvrdoće od primenjene sile opterećenja za stakla sastava Ag10(As40S30Se30)90, Ag12(As40S30Se30)88

Slika 23: Zavisnost Vickers - ove mikrotvrdoće od primenjene sile opterećenja za staklo sastava $Ag_{15}(As_{40}S_{30}Se_{30})_{85}$

Slika 24: Zavisnosti F/S^2 od kontaktne dubine h_c za ispitivana stakla sastava Ag_{10} ($As_{40}S_{30}Se_{30})_{90}$, $Ag_{12}(As_{40}S_{30}Se_{30})_{88}$ i $Ag_{15}(As_{40}S_{30}Se_{30})_{85}$

Slika 25: Krive zavisnosti kontaktne krutosti S od kontaktne dubine h_c za ispitivana stakla sastava za Ag₁₀ (As₄₀S₃₀Se₃₀)₉₀, Ag₁₂(As₄₀S₃₀Se₃₀)₈₈ i Ag₁₅(As₄₀S₃₀Se₃₀)₈₅

Imajući u vidu nezavisnost veličine $F/_{S^2}$ od kontaktne dubine h_c u oblasti velikih opterećenja indentora (slika 24), na osnovu jednačine (31) izvršena je procena modula elastičnosti ispitivanih sastava Ag₁₀(As₄₀S₃₀Se₃₀)₉₀, Ag₁₂(As₄₀S₃₀Se₃₀)₈₈ i Ag₁₅(As₄₀S₃₀Se₃₀)₈₅ za primenjenu silu opterećenja 250 mN, 400 mN i 400 mN, respektivno. Dobijene vrednosti odgovaraju vrednostima modula elastičnosti karakterističnim za halkogenidna stakla [98, 99].

<i>x</i> [<i>at</i> .%]	10	12	15	
E[GPa]	27.06	26.30	28.42	

Tabela 2: Procenjene vrednosti elastičnog modula ispitivanih stakala sistema $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$

3.4.3 ISE – "indentation size effect"

Poznato je da mikrotvrdoća čvrstih tela zavisi od primenjene sile opterećenja u toku indentacionog testa, i ova pojava se naziva efekat veličine otiska ili ISE (eng. *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 tokom indentacionog testa.

Utvrđeno je da su indentacione krive zavisnosti napon – izduženje duktilnih i polukrtih materijala slične krivama zavisnosti kod balk kristala zbog čega ih je moguće zajednički analizirati. Pri malim silama opterećenja deformacija indentacijom se odvija u smislu formiranja rozete dislokacija usled pokretljivosti dislokacija duž linija klizanja i ravni klizanja (tzv. sistema klizanja). Kako se povećava sila opterećenja tako i sistem klizanja više učestvuje u deformaciji te je kretanje dislokacija ometeno usled prelaženja iz jednog sistema klizanja u drugi. Daljim povećanjem sile opterećenja, usled međusobne interakcije ovih defekata višak dislokacija formiran tokom deformacije se delimično anihilira, a delimično preuređuje u smislu formiranja nisko – energetskih konfiguracija kao što su npr. poligonizacija subzrna kao i rekristalizacija.

Ako se plastična deformacija posmatra kao trajna deformacija i ukoliko nije određena generisanjem, kretanjem i množenjem dislokacija samo u plastično deformisanoj zoni, tada se razni fenomeni odgovorni za poreklo ISE uočenog u plastičnim i krtim materijalima mogu podeliti u dve grupe. U prvoj grupi ISE je povezan sa formiranjem dislokacija i njihovim kretanjem duž ravni klizanja, dok je u drugoj grupi ISE prouzrokovan nastankom pukotina u području indentacije [100].

Postoji nekoliko pristupa opisivanju ponašanja normalnog i obrnutog ISE kristalnih materijala i oni su zasnovani na konceptu generisanja i kretanja dislokacija ispod utiskivača u površini monokristala na kojoj je načinjena indentacija. No, generisanje kao i kretanje dislokacija je moguće ukoliko je indentacija načinjena na površini duktilnog materijala ili polukrtih monokristala, dok je u staklima veoma teško zamisliti dislokacione linije sa vektorima izduženja (npr.*Burgers* vektorima) slično onima koje se razmatraju u slučaju kristala te se ISE u kristalnim materijalima ne može pripisati odvijanju plastične deformacije koja uključuje dislokacije [101].

Fenomen ISE može biti uzrokovan eksperimentalnim greškama koje se javljaju prilikom merenja malih otisaka i sila opterećenja [102], ali takođe i osobinama ispitivanog materijala tj. izvršenog rada prilikom utiskivanja, elastičnog oporavka otiska, kombinovane reakcije plastično – elastične deformacije materijala, oštećenja površine uzorka pri njegovom poliranju, dislokacione aktivnost, efekata brzine naprezanja i otpora trenja između uzorka i utiskivača [102 - 104].

U literaturi postoji nekoliko modela kojima se može analizirati ISE, a u ovom radu biće ispitane mogućnosti kvalitativne analize efekta veličine otiska pomoću tri modela čija je upotreba česta.

3.4.4 Model elastično – plastične deformacije (EPD)

Model elastično – plastične deformacije (EPD) u literaturi je takođe poznat i kao model elastičnog oporavka. S obzirom da se pri indentacionim merenjima mikrotvrdoće veličina otiska meri po uklanjanju utiskivača sa uzorka, zbog izvesnog smanjenja otiska, odnosno elastičnog oporavka materijala [101], vrednost izmerene tvrdoće je veća. *Tarkanian* i saradnici [105] su predložili korigovanje izraza za tvdoću materijala H_T :

$$H_T = k \frac{F}{(d+d_0)^2}$$
(35)

gde je d_0 korekcija dijagonale otiska, odnosno susceptibilnost materijala u pogledu ISE, a k konstanta koja zavisi od oblika utiskivača (u slučaju *Vickers* - ovog utiskivača iznosi 1,8544). Drugi autori su, u cilju poboljšanja analize ISE, uveli slične korekcije gde su razmotrili pojavu elastičnog oporavka novonastalih slojeva plastične deformacije [106] i/ili tupost upotrebljenog utiskivača [107] i došli do jednačine:

$$F = B(d + d_0)^2$$
(36)

pritom je $B = \frac{H_T}{k}$ konstanta koja zapravo predstavlja "pravu" tvrdoću i ne zavisi od opterećenja. Budući da je d_0 zapravo razlika dužine dijagonale otiska pre i posle elastičnog oporavka materijala ona se smatra svojstvom materijala kao i veličinom koja ne zavisi od primenjene sile opterećenja tokom indentacionog testa.

Na slici 26. ilustrovana je primena EPD modela na eksperimentalne podatke za stakla sistema Ag_x(As₄₀S₃₀Se₃₀)_{100-x}. Odgovarajuće vrednosti parametara fita prikazane su u tabeli 3:

Slika 26: Zavisnost $F^{1/2}$ od d za stakla sistema $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$

<i>x</i> [<i>at</i> .%]	<i>B</i> [10 ⁸ <i>Pa</i>]	$d_0[10^{-6}m]$	$H_T = kB [GPa]$	СС
10	0.782	0.863	1.45(3)	0.998
12	0.846	1.077	1.57(2)	0.998
15	0.728	1.769	1.35(5)	0.990

Tabela 3: Parametri B i d_0 izračunati na osnovu EPD modela ISE za stakla sistema $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$

Uočljivo je da su vrednosti veličine d_0 pozitivne kao i da rastu sa porastom sadržaja srebra u ispitivanim staklima, te je moguće zaključiti da je za materijale sa većim udelom primesnih atoma, odnosno za sastave složenije strukture karakterističan veći elastični oporavak.

Poređenjem eksperimentalno izmerenih vrednosti mikrotvrdoće (H_V) (tabela 1., kolona 3.) sa vrednostima stvarne tvrdoće (H_T) (tabela 3., kolona 4.) izračunatim na osnovu modela elastično – plastične deformacije utvrđeno je da su vrednosti "stvarne" tvrdoće manje od eksperimentalno izmerenih vrednosti za 10.76 %, 10.32 % i 15.34 % za stakla sastava Ag₁₀ (As₄₀S₃₀Se₃₀)₉₀, Ag₁₂(As₄₀S₃₀Se₃₀)₈₈ i Ag₁₅(As₄₀S₃₀Se₃₀)₈₅, respektivno. Moguće je takođe zapaziti da najvećem odstupanju kalkulisanog parametra H_T od eksperimentalno utvrđenog H_V

odgovara najveća vrednost veličine elastičnog oporavka d_0 . Ipak, na ovom mestu nije moguće izvesti zaključak o isključivo uticaju elastične deformacije na vrednosti mikrotvrdoće jer je, kako je već naglašeno, u pitanju sastav složenije strukture.

3.4.5 Model "otpora proporcionalnog uzorku" Li – ja i Bradt – a

U cilju poboljšanja analize ISE razvijeni su još neki modeli od kojih je jedan i model "otpora proporcionalnog uzorku" (eng. *proportional specimen resistance -* PSR) čiji su tvorci *Li* i *Bradt*.

Model "zakona održanja energije" (*energy – balance model*) i PSR model polaze od iste jednačine koja podrazumeva zavisnost primenjene sile opterećenja na utiskivač od dimenzija načinjenog otiska koji veoma dobro opisuje polinomni red, originalno predložen od strane *Bückle* - a [108]:

$$F = a_0 + a_1 d + a_2 d^2 + \dots + a_n d^n$$
(37)

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. Neki istraživači, kao što su *Li* i *Bradt* [109], *Fröhlich* [110], *Bernhardt* [111], su smatrali da se red dat jednačinom (37) može ograničiti na dva člana tj. da se može koristiti aproksimiran oblik:

$$F = a_1 d + a_2 d^2 (38)$$

Model održanja energije tvrdi 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:

$$Fd = \frac{Hd^3}{k} = \beta Hd^3 \tag{39}$$

gde je veličina Fd direktno srazmerna izvršenom radu na utiskivač. Realna situacija je da ipak uvek postoji određeni gubitak energije tokom obrazovanja otiska usled nagomilavanja materijala blizu otiska (*pile – up* efekat), povećanja površine uzorka na mestu kontakta utiskivača i materijala uzorka, pojave mikropukotina u produžetku dijagonala i/ili ispod otiska, migracija granica zrna, deformacija pora [112], pojavljivanja unutrašnjih defekata tokom samog procesa indentacije itd. [113]. Prva aproksimacija daje da je povećanje površine uzorka na mestu kontakta sa utiskivačem upravo proporcionalno d^2 , te zakon održanja energije dobija oblik:

$$Fd = \alpha d^2 + \beta H_T d^3 \tag{40}$$

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. No, ni ovaj model nije baš sasvim adekvatan za tumačenje ISE jer ne uzima u obzir eksperimentalne greške i daje precenjene vrednosti doprinosa promeni površinske energije α .

Kada je u pitanju tumačenje ISE, *Li* i *Bradt* su pošli od stanovišta modela *Hays* – a i *Kendall* – a [104] gde su pritom pretpostavili postojanje efektivne sile opterećenja koja je prema *Kick* – ovom zakonu ($F_{eff} = F - W = Kd^2$) [114] povezana sa d^2 i koja ustvari predstavlja razliku primenjene sile opterećenja i određenog parametra *W*. Ono što njihov model razlikuje od modela *Hays* – a i *Kendall* – a jeste činjenica da ovaj parametar *W* nije konstanta nego je veličina direktno proporcionalna dimenziji otiska, te važi:

$$F_{eff} = (F - a_1 d) = a_2 d^2 \tag{41}$$

Ukoliko se preuredi jednačina (41) dolazi se do izraza modela zakona održanja energije *Bernhardt* – a i *Fröhlich* – a. Ono što ih razlikuje jeste upravo fizička interpretacija parametara tj. konstanti a_1 i a_2 . U modelu Li – ja i *Bradt* – a član a_1d predstavlja tzv. "otpor proporcionalan uzorku" ispitivanog materijala i posledica je dva efekta:

- 1. elastičnog otpora uzorka i
- 2. trenja između pljosni piramidalnog utiskivača i uzorka.

U prvoj aproksimaciji se a_1d predstavlja kao elastični otpor opruge, ali suprotnog znaka od znaka primenjene sile opterećenja, gde je pritom dijagonala otiska povezana sa dubinom otiska preko geometrije utiskivača (za *Vickers* – ov utiskivač važi relacija $d = 7h_c$). Član a_2d^2 je povezan sa tvrdoćom koja ne zavisi od opterećenja, odnosno sa "stvarnom" tvrdoćom H_T .

Parametri a_1 i a_2 mogu se dobiti putem analize veličine $\frac{F}{d}$ u funkciji od d u obliku:

$$\frac{F}{d} = a_1 + a_2 d \tag{42}$$

Na slici 27. ilustrovana je primena PSR modela na eksperimentalne podatke za stakla sistema $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$. Odgovarajuće vrednosti parametara fita prikazane su u tabeli 4.

Slika 27: Grafik zavisnosti F/d od d za ispitivana stakla sistema $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$

<i>x</i> [<i>at</i> .%]	$a_1[10^2 Nm^{-1}]$	$a_2[10^8 Pa]$	$H_T = ka_2[GPa]$	СС
10	1.497	0.77	1.44 (5)	0.991
12	2.020	0.84	1.56 (4)	0.995
15	2.908	0.72	1.33 (10)	0.951

Tabela 4: Parametri a_1 i a_2 dobijeni na osnovu PSR modela za ispitivana stakla sistema $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$

Vrednosti stvarne tvrdoće H_T su izračunate na osnovu jednačine $H_T = ka_2$, pritom je za *Vickers* – ov utiskivač uzeto da je k = 1,8544. Utvrđeno je da su vrednosti stvarne tvrdoće manje od izmerenih vrednosti mikrotvrdoće H_V , i to za 11.37 %, 10.89% i 15.36% za za stakla sastava Ag₁₀(As₄₀S₃₀Se₃₀)₉₀, Ag₁₂(As₄₀S₃₀Se₃₀)₈₈ i Ag₁₅(As₄₀S₃₀Se₃₀)₈₅, respektivno. Vrednosti H_T dobijene primenom PSR modela u poređenju sa vrednostima H_T dobijenim primenom EPD modela (tabela 3) razlikuju se za manje od 1% što ukazuje na jednaku uspešnost oba modela u postupku analize ISE ispitivanih stakala.

Na ovom mestu bitno je naglasiti da je u postupku analize eksperimentalnih podataka kod nekih materijala moguće ustanoviti postojanje dva opsega vrednosti indentacione dijagonale d. U tom smislu, kritična vrednost dijagonale d_c je ona vrednost kojoj odgovara promena nagiba na grafiku $\frac{F}{d} = f(d)$. Prelazi na graficima zavisnosti $\frac{F}{d} = f(d)$ su uočeni kod keramika [106, 112, 114 - 118] kao i legura kobalta [119].

Nekoliko istraživača [109 – 111, 119 - 121] sugerisalo je da je pojavu normalnog ISE moguće opisati jednačinom:

$$F = ad + bd^2 \tag{43}$$

u kojoj parametar *a* karakteriše zavisnost tvrdoće od primenjene sile opterećenja, dok je parametar *b* konstanta koja je nezavisna od sile opterećenja. Parametre *a* i *b* moguće je dobiti kao parametre linearnog fita grafika zavisnosti $\frac{F}{d} = f(d)$ za ispitivane uzorke stakala.

Poreklo kritične dijagonale d_c moguće je objasniti na osnovu fizičkih značenja parametara a i b [122 - 124] u jednačini (43). *Li* i *Bradt* [125] su ukazali na povezanost parametara a i b sa elastičnim i plastičnim osobinama materijala, respektivno. Oni su ustanovili dva doprinosa koja sadrži parametar a, tj.:

- 1. elastična kompresija uzorka i
- 2. frikciona otpornost tj. otpor trenju koji se razvija na kontaktu utiskivač uzorak.

Ukoliko je uzorak monokristal, utvrđeno je da je u tom slučaju prvi doprinos direktno proporcionalan Jangovom modulu *E*, a drugi doprinos je u vezi sa efektima otpora kontakta utiskivač – uzorak. Takođe je ustanovljeno da su oba doprinosa anizotropne prirode, odnosno zavise od indentacione ravni i kristalografske orijentacije utiskivača na indentacionu ravan, ali takođe i drugi doprinos raste sa povećanjem primenjene sile opterećenja.

Prateći postavke modela Li - ja i Bradt - a [125] može se pretpostaviti da su vrednosti parametra a direktno proporcionalne Jangovom modulu E uzorka, dok su vrednosti parametra b zapravo mera njegove tvrdoće H, nezavisne od primenjene sile opterećenja. U tom slučaju odnos $\frac{E}{H}$ predstavlja meru veličine indentacionih rezidualnih napona koji su u suštini posledica nepoklapanja plastične zone razvijene ispod indentacije i okolne elastične matrice, što znači da ukoliko je prisutna samo elastična kompresija, tada se odnos $\frac{a}{b}$ može smatrati merom rezidualnih napona, i, on je konstantna veličina (tj. $\frac{a}{b} = c_1$). No, ovakva situacija je moguća samo pri malim opterećenjima tj. za male vrednosti indentacionih dijagonala. Ukoliko dolazi do povećanja primenjenog opterećenja (te i do povećanja vrednosti d) onog trenutka kada frikciona otpornost počinje da daje svoj doprinos parametru a, nagib $\frac{a}{b}$ počinje da raste u odnosu na nagib $\frac{a}{b}$ pri malim opterećenjima i tada važi da je $\frac{a}{b} = c_2$, pri čemu je $c_2 > c_1$. Bitno je naglasiti da se ovakav prelaz očekuje za vrednosti indentacione dijagonale d veće od kritične vrednosti d_c .

Gore navedeno tumačenje polazi od pretpostavke da su vrednosti parametra *b* nezavisne od primenjene sile opterećenja kao i orijentacije utiskivača i uzorka, te se očekuje

da se promene u nagibima grafika zavisnosti a = f(b) pri malim i velikim opterećenjima dešavaju na tačno definisanim vrednostima d_c . Takvi prelomi nagiba funkcionalne zavisnosti a = f(b) su tzv. oštri prelomi. No, do preloma takođe može doći i ukoliko je parametar anezavisan od primenjene sile opterećenja, odnosno kada nema frikcionog otpora, ali se parametar b menja zbog formiranja pukotina na inicijalno nastaloj plastičnoj deformaciji načinjenoj utiskivačem. Dakle, formiranje pukotina i plastična deformacija su jedan od glavnih razloga za pojavu naglog preloma u funkcionalnoj zavisnosti a = f(b) grafika pri velikim opterećenjima.

3.4.6 Modifikovani model "otpora proporcionalnog uzorku"

Uzroke promene nagiba krivih zavisnosti $\frac{F}{d} = f(d)$ moguće je ustanoviti primenom modela zakona održanja energije koji uzima u obzir eksperimentalne greške. 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 jednačinom:

$$F_0 d_0 = \alpha d_0^2 + \beta H_T d_0^3 \tag{44}$$

Osnovni uzroci ISE mogu biti efekti gubitka energije pri utiskivanju utiskivača (α) kao i eksperimentalnih grešaka.

Najjednostavnija i opšteprihvaćena metoda korekcije usled nastalih eksperimentalnih grešaka [126 - 128] 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 [112]:

$$F_0 = F + \eta \tag{45}$$

$$d_0 = d + \delta \tag{46}$$

Kada se uvrste jednačine (45) i (46) u jednačinu (44) dolazi se do novog oblika jednačine koja opisuje ISE:

$$F = c_0 + c_1 d + c_2 d^2 \tag{47}$$

$$c_0 = \beta H_T \delta^2 + \alpha \delta - \eta \tag{48}$$

$$c_1 = 2\beta H_T \delta + \alpha \tag{49}$$

$$c_2 = \beta H_T \tag{50}$$

(10)

Jednačina (47) je polinom od tri člana sa koeficijentima koji sadrže informacije o pravoj tvrdoći, površinskoj energiji i greškama merenja, i od kojih je samo parametar c_2 zavisan od prave tvrdoće ispitivanog materijala. Ukoliko se jednačina (47) uvrsti u jednačinu (15) dobija se:

$$H = k \left(\frac{c_0}{d^2} + \frac{c_1}{d}\right) + kc_2 = \Delta H + H_T$$
(51)

gde član ΔH predstavlja razliku između izmerene i prave tvrdoće i opada sa porastom sile opterećenja i dimenzije otiska.

Analizirajući nedostatke PSR modela *Gong* sa svojim saradnicima [129, 130] je došao do jednačine istog oblika. Značajan problem predstavlja određivanje parametra a_2 odnosno odgovarajuće vrednosti prave tvdoće ako je ustanovljena promena u nagibu krive zavisnosti $\frac{F}{d} = f(d)$. Moguć razlog navedene nelinearnosti u posmatranoj oblasti merenih veličina može biti neodgovarajuć opis otpora uzorka plastičnoj deformaciji u PSR modelu, s obzirom da se on zasniva na pretpostavci da je otpor materijala deformaciji sličan elastičnom otporu opruge. Uobičajeno je da se uzorci čija se mikrotvrdoća određuje indentacionim tehnikama prethodno mehanički obrađuju i poliraju, pa zbog mehaničkog skidanja slojeva materijala upravo može doći do plastičnih deformacija i pukotina tj. napona koji je zaostao u uzorku i koji može biti kompresivan ili otpuštajući [131]. Ukoliko je pretpostavka o otporu materijala kao elastičnom otporu opruge, neposredno pre indentacionog merenja, takva opruga mora biti pre u sabijenom ili istegnutom stanju nego u stanju bez napona. Shodno tome, predložena je korekcija u smislu otpora materijala:

$$F_{otp} = a_0 + a_1 d \tag{52}$$

gde je a_0 konstanta koja se odnosi na zaostali površinski napon u ispitivanom materijalu. Modifikovani PSR model zasniva se na jednačini koja povezuje primenjenu silu opterećenja sa dijagonalom načinjenog otiska i oblika je:

$$F = a_0 + a_1 d + a_2 d^2 \tag{53}$$

Fizički smisao parametara a_1 i a_2 apsolutno je isti kao i u početnom PSR modelu tj. a_1 određuje doprinos površinskoj energiji ili otpor uzorka elastičnoj deformaciji kao i trenje koje se javlja između utiskivača i uzorka, a a_2 je mera prave tvrdoće ispitivanog materijala. Parametar a_0 može biti pozitivan ili negativan u zavisnosti od toga da li su dominirajući zaostali naponi sabijajući (blizu površine) ili istegljujući (ispod površinskih slojeva) [131].

Razmatranjem eksperimentalnih podataka prikazanih u obliku krivih zavisnosti $\frac{F}{d} = f(d)$ (slika 28.) uočljiva su određena odstupanja od linearnosti krivih i to za sve ispitivane uzorke. Dakle, moguće je odrediti oblasti opterećenja u kojima kriva zapravo menja svoje

ponašanje, odnosno nagib. Uzroci koji dovode do preloma funkcija $\frac{F}{d} = f(d)$ mogu biti razni. Ukoliko se menja isključivo nagib linearne funkcije tada je uzrok formiranje pukotina oko otiska pri nekim graničnim (tj. kritičnim) vrednostima primenjene sile opterećenja F_c , tj. veličine kritične dijagonale otiska d_c kada zapravo mikrotvrdoća prelazi u oblast vrednosti koje ne zavise od opterećenja. Takođe je moguće i javljanje određenog zakrivljenja funkcije $\frac{F}{d} = f(d)$.

Slika 28: Krive zavisnosti F/d od d za stakla sistema Ag_x(As₄₀S₃₀Se₃₀)_{100-x}

Mesta označena strelicama na slici 28 predstavljaju tzv. prevojne tačke u kojima kriva menja svoj nagib i one određuju kritične vrednosti d_c kao i F_c . Značajno je naglasiti da je za stakla sastava Ag₁₀(As₄₀S₃₀Se₃₀)₉₀ i Ag₁₂(As₄₀S₃₀Se₃₀)₈₈ ustanovljena promena u nagibu, dok je kod uzorka sa x = 15 at.% u pitanju prevojna tačka, odnosno zakrivljenje.

Slika 29: Krive zavisnosti F/d od d za stakla sistema $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ u oblastma primenjene sile opterećenja manje i veće od kritične

Primena modifikovanog modela otpora proporcionalnog uzorku na eksperimentalne podatke za ispitivana stakla sistema $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$ prikazana je na slici 29, a odgovarajući parametri prikazani su u tabeli 5.

x		$F < F_c$		$F > F_c$		
[at .%]	$\begin{bmatrix} a_1 \\ [10^2 N/m] \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} a_2 \\ 10^8 N / m^2 \end{bmatrix}$	H _T [GPa]	$\begin{bmatrix} a_1 \\ [10^2 N/m] \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} a_2 \\ 10^8 N / m^2 \end{bmatrix}$	H _T [GPa]
10	2.25	0.68	1.26(11)	0.01	0.87	1.61(8)
12	1.65	0.89	1.65(12)	2.61	0.81	1.50(9)
15	0.52	0.98	1.82(8)	7.16	0.50	0.93(26)

Tabela 5: Parametri a₁ i a₂ dobijeni u saglasnosti sa modifikovanim PSR modelom ISE za stakla sistema Ag_x(As₄₀S₃₀Se₃₀)_{100-x}, dati za oblasti primenjene sile opterećenja manje i veće od kritične

Značajna razlika u vrednostima parametra a_1 u oblastima $F < F_c$ i $F > F_c$ kod uzoraka sa x=12 i 15 at.% Ag ukazuje na povećanje otpora elastičnoj deformaciji kao i veće trenje koje se javlja između utiskivača i uzorka pri opterećenjima većim od kritičnog. Kad je reč o veličini

 H_T , poređenjem ovde dobijenih vrednosti sa vrednostima prema prethodnim modelima (tabele 3 i 4) moguće je zaključiti da za sve ispitivane sastave modifikovani PSR modelom daje vrednosti čija aritmetička sredina gotovo identično odgovara vrednosti koju daju EPD, odnosno PSR model. Ova zanimljiva činjenica ne samo da ukazuje na očigledno dobar izbor mesta na kojem kriva $\frac{F}{d} = f(d)$ menja svoj nagib, već i ukazuje na preimućstvo u primeni modifikovanog PSR modela u analizi ISE fenomena kod halkogenidnih stakala u slučaju opsežnije analize eksperimentalnih podataka.

Zaključak

Predmet izučavanja ovog master rada bila je mehanička karakterizacija halkogenidnih stakala sistema $Ag_x(As_{40}S_{30}Se_{30})_{100-x}$. Merenjem odabranih mehaničkih parametara odnosno *Martens* – ove tvrdoće, *Vickers* – ove mikrotvrdoće, indentacione tvrrdoće, kontaktne dubine, maksimalne dubine, odnosa rada elastične i rada ukupne deformacije, modula elastičnosti i projektovane površine kontakta na uređaju Fischerscope HM2000 S, uzorci stakala sastava $Ag_{10}(As_{40}S_{30}Se_{30})_{90}$, $Ag_{12}(As_{40}S_{30}Se_{30})_{88}$ i $Ag_{15}(As_{40}S_{30}Se_{30})_{85}$ su mehanički okarakterisani. Na osnovu izmerenih veličina, bilo je moguće zaključiti da su efekti *pile – up -* a i *sink – in -* a kod ispitivanih materijala prisutni u meri koja ne utiče na validnost analize rezultata njihovih mehaničkih svojstava i da ih je moguće zanemariti. Takođe je izvršena i procena vrednosti modula elastičnosti, a dobijene vrednosti upravo odgovaraju vrednostima koje su karakteristične za halkogenidna stakla.

Na funkcionalnim zavisnostima *Vickers* - ove mikrotvrdoće od sile opterećenja za sva ispitivana stakla uočeno je značajno smanjenje mikrotvrdoće uzoraka sa povećanjem primenjene sile opterećenja do postizanja stanja saturacije u oblasti velikih opterećenja. Dakle, konstatovano je prisustvo efekta veličine otiska (ISE fenomena). Takođe je primećena veća vrednost veličine H_V za sastav sa x= 12 at % Ag u odnosu na uzorak sa x = 10 at.% primesnih atoma. Kad je reč o sastavu sa maksimalnim sadržajem srebra, osim nižih vrednosti parametra H_V u oblasti gde je ISE zanemarljiv, veća razuđenost eksperimentalnih tačaka u području malih opterećenja pripisana je efektu narušenosti homogenosti strukture, budući da je ustanovljeno postojanje kristalnih centara u strukturi ovog stakla kao i izražena fazna separacija.

U postupku analize mikrotvrdoće i efekta veličine otiska primenjeni su: model elastično – plastične deformacije (EPD), model otpora proporcionalnog uzorku Li – ja i Bradt – a (PSR) i modifikovani PSR model.

Model elastično – plastične deformacije (EPD) i model otpora proporcionalnog uzorku Li – ja i Bradt – a (PSR) dali su vrednosti mikrotvrdoće ispitivanih sastava koje su manje od eksperimentalno izmerenih vrednosti *Vickers* – ove mikrotvrdoće za približno 10 – 15%. Budući da se vrednosti veličine H_T dobijene primenom PSR modela u poređenju sa vrednostima H_T dobijenim primenom EPD modela, razlikuju se za manje od 1% konstatovana je jednaka uspešnost oba modela u postupku analize ISE ispitivanih stakala. Primena modifikovanog PSR modela na eksperimentalne rezultate uzoraka stakala sastava Ag₁₀(As₄₀S₃₀Se₃₀)₉₀, Ag₁₂(As₄₀S₃₀Se₃₀)₈₈ i Ag₁₅(As₄₀S₃₀Se₃₀)₈₅, omogućila je uvrđivanje vrednosti kritične dijagonale i kritičnog opterećenja. Takođe, vrednosti veličine H_T dobijene ovom modelom su takve da njihova aritmetička sredina odgovara vrednostima koju daju EPD, odnosno PSR model.

Reference

- [1] Feltz A., Amorphe und glasartige anorganische festkörper, Akademie-Verlag, Berlin, (1983)
- [2] Сморгонская Э.А., Цэндин К.Д., u: Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках, ред.: Цэндин К.Д., Наука, Санкт-Петербург, (1996)
- [3] Сандитов Д.С., Бартенев Г.М., Физические свойства неупорядоченных структур, Наука, Новосибирск, (1982)
- [4] Тамман Г., Стеклообразное состояние, Москва, ОНТИ, (1935)
- [5] Mackenzie J.D., Modern aspects of the vitreous state, London, (1960)
- [6] Бартенев Г.М., Зеленев Ю.В., Курс физики полимеров, Ленинград, Химия, (1976)
- [7] Elliott S.R., Physics of amorphous materials, Longman, London, (1990)
- [8] Zarzycki J., Glasses and the vitreous state, Cambridge University, Cambridge, (1991)
- [9] Немилов С.В., Физика и химия стекла, 17, 3, 511, (1991)
- [10] Мазурин О.В., Физика и химия стекла, 17, 3, 514, (1991)
- [11] Лебедев А.А., Труды госуд. опт. инст., 2, 10, 57, (1921)
- [12] Randall I.T., Rooksby H.P., Cooper B.S., Z. Krist., 75, 196, (1930)
- [13] Walenkow N.N., Porai-Koshits E.A., Z. Krist., 95, 195, (1936)
- [14] Zachariasen W.H., J. Am. Ceram. Soc., 54, 3841, (1932)
- [15] Wright A.C., u: Amorphous insulators and semiconductors, eds.: Thorpe M.F., Mitkova M.I., Kluwer, (1997)
- [16] Chubynsky M.V., Thorpe M.F., Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 5, 525, (2001)
- [17] Gupta P.K., J. Non-Cryst. Solids, 195, 158, (1996)
- [18] Stevels J.M., Progress in the theory of the physical properties of glass, New York, (1948)
- [19] Стевелс Дж., Электрические свойства стекол, Москва, (1961)
- [20] Тарасов В.В., Проблемы физики стекла, Москва, (1979)
- [21] Бартенев Г.М., Строение и механические свойства неорганических стекол, Наука, Москва, (1966)
- [22] Goodman C.H.L., Proc. Conf. Structure of Non-Cryst. Mat., Cambridge, 197, (1976)
- [23] Kleman M., Sadoc J.F., J. Physique Lett., 40, 6, 569, (1979)
- [24] Kleman M., J. Physique Lett., 43, 3, 1389, (1982)
- [25] Лихачев В.А., Волков А.Е., Шудегов В.Е., Континуальная теория дефектов, ЛГУ, Ленинград, (1986)
- [26] G. Lukovsky, F.L.Galeener, R.C. Keezer, R.H Geils, H. Six, Phys Rev B 10, 5134, (1974)
- [27] J.C. Phillips, M.F. Thorpe, Solid. State. Commun. 53, 699 (1985)
- [28] J.C. Phillips, J. Non-Cryst. Solids 34, 153, (1979)
- [29] J. C. Maxwell, Phil. Mag. 27, 294 (1864)
- [30] M.F. Thorpe, J. Non Cryst. Solids 57, 355 (1983)
- [31] K. Tanaka, Phys. Rev. B 39, 1270 (1989)

- [32] P. Boolchand, D.G. Georgiev, B. Goodman, J. Optoelectron. Adv. Mater. 3, 703 (2001)
- [33] P. Boolchand, P. Chen, D.I. Novita, B. Goodman, Rigidity Transitions and Boolchand Intermediate Phases in Nanomaterials, INOE, Bucharest, (2009)
- [34] Аппен А.А., Химия стекла, Химия, Ленинград, (1970)
- [35] Seddon A.B., J. Non-Cryst. Solids, 184, 44, (1995)
- [36] Борисова З.У., Химия стеклообразных полупроводников, ЛГУ, Ленинград, (1972)
- [37] Mott N.F., Philos. Mag., 19, 835, (1969)
- [38] Mott N.F., Davis E.A., Electronic processes in non-crystalline materials, 2nd ed., Clarendon, Oxford, (1979)
- [39] Varshneya A.K., J. Non-Cryst. Solids, 273, 1, (2000)
- [40] Горюнова Н.А., Коломиец Б.Т., Новые стеклообразные полупроводники, Известия АН СССР, Физика, 20, 12, (1956)
- [41] Сморгонская Э.А., Шпунт В.Х., u: Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках, ред.: Цэндин К.Д., Наука, Санкт-Петербург, (1996)
- [42] Katsuyama T., Matsumura H., Infrared optical fibres, Adam Hilger, Bristol, (1989)
- [43] Lukić R.S., Petrović M.D., Složeni amorfni halkogenidi, Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, (2002)
- [44] Борец А.Н., Химинец В.В., Туряница И.Д. и др., Сложные стеклообразные халькогалогениды, Вища школа, Львов, (1987)
- [45] Skuban F., Halkogenidne staklo-keramike u sistemu Sb-As-S-Se-I, doktorska disertacija, Novi Sad, (2007)
- [46] Ovshinsky S.R., Phys. Rev. Lett., 21, 20, 1450, (1963)
- [47] Свечников С.В., Химинец В.В., Довгошей Н.И., Сложные некристаллические халькогениды и халькогалогениды и их применение в оптоэлектронике, Наукова думка, Киев, (1992)
- [48] Skuban S., Halkogenidna stakla tipa (As₂S₃)_{100-x}(AsSe_{0.5}Te_{0.5}I)_x, doktorska disertacija, Novi Sad, (2003)
- [49] D. Lezal, J. Pedlíková, M. Poulain, Infrared Glass Optical Fibers and Their Aplication, Proceedings of SPIE 3416, 43, Quebec, Canada, (1998)
- [50] M. Watanabe, R.V. Caporali, R.E. Mould, Phys Chem Glasses 2, 12 (1961)
- [51] Sehgal J., Ito S., J. Non-Cryst, Solids, 253, 126, (1999)
- [52] Čajko K.O., Lukić-Petrović S.R., Štrbac D.D., Absorption Edge and Optical Band Gap of Ag-As₄₀S₃₀Se₃₀ Amorphous Samples, Acta Physica Polonica A, 127, 4, (2015)
- [53] Doremus R.H., Glass Science, Wiley, New York, (1973)
- [54] Яворский Б.М., Детлаф А.А., Справочник по физике, Наука, Москва, (1990)
- [55] Le Bourhis E., Gadaud P., Guin J.-P., Tournerie N., Zhang X.H., Lucas J., Rouxel T., Scripta Mater., 45, 317, (2001)
- [56] Samudrala K., Devarasetty S.B., The influence of Ge on optical and thermo-mechanical properties of S-Se chalcogenide glasses, Mater. Res. Express 5, 055205 (2018)
- [57] Vassilev V., Vassilev G., Fidancevska E., Chalcogen. Lett. 5, 415 (2008)
- [58] Д.С. Сандитов, Г.М. Бартенев, Физические Свойства Неупорядоченных Структур. Наука. Новосибирск (1982)

- [59] Д.С. Сандитов, С.Ш. Сангадиев, Новый Подход к Интерпретации Флуктуационного Свободного Объема Аморфных Полимеров и Стекол, Высокомолек. Соедин. (1999)
- [60] Arsenijević. L.M., Balčić A., Brekić M., Fizičko mehanička ispitivanja materijala, Univerzitet u Beogradu, Beograd (1972)
- [61] Tabor D., The hardness of Metals, Oxford University Press, Oxford, 7 (1951)
- [62] Terzić P., Ispitivanje metala mehanička ispitivanja, Tehnološko Metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd (1988)
- [63] W.C. Oliver and G.M. Pharr, J. Mater. Res. 7, 1564 (1992)
- [64] G.M. Pharr, W.C. Oliver, and F.R. Brotzen, J. Mater. Res. 7, 613 (1992)
- [65] J.B. Pethica, R. Hutchings., and W.C. Oliver, Philos. Mag. A 48, 593 (1983)
- [66] F. Frolich, P. Grau, and W. Grellmann, Phys. Status Solidi 42, 79 (1977)
- [67] D. Newey, M.A. Wilkins, and H.M. Pollock, J. Phys. E: Sci. Instrum. 15, 119 (1982)
- [68] G.M. Pharr and W.C. Oliver, MRS Bull. 17, 28 (1992)
- [69] G.M. Pharr, Mater. Sci. Eng. A 253, 151 (1998)
- [70] T.D. Shen, C.C. Koch, T.Y. Tsui, and G.M. Pharr, J. Mater. Res. 10, 2892 (1995)
- [71] D. Stone, W.R. LaFontaine, P. Alexopoulos, T.W. Wu, and C-Y. Li, J. Mater. Res. 3, 141 (1988)
- [72] W.D. Nix, Metall. Trans. 20A, 2217 (1989)
- [73] S.V. Hainsworth, H.W. Chandler, and T.F. Page, J. Mater. Res. 11, 1987 (1996)
- [74] M. Tabbal, P. Merel, M. Chaker, M.A. El Khakani, E.G. Herbert, B.N. Lucas, and M.E. O'Hern, J. Appl. Phys. 85, 3860 (1999)
- [75] S.V. Hainsworth, M.R. McGurk, and T.F. Page, Surf. Coat. Technol. 102, 97 (1998)
- [76] T.Y. Tsui and G.M. Pharr, J. Mater. Res. 14, 292 (1999)
- [77] T.Y. Tsui, J.J. Vlassak, and W.D. Nix, J. Mater. Res. 14, 2196 (1999)
- [78] S. Bec, A. Tonck, J-M. Georges, E. Georges, and J-L. Loubet, Philos. Mag. A 74, 1061 (1996)
- [79] N.X. Randall, Philos. Mag. A 82, 1883 (2002)
- [80] Y.Y. Lim and M.M. Chaudhri, J. Mater. Res. 14, 2314 (1999)
- [81] K. Miyahara, N. Nagashima, and S. Matsuoka, Philos. Mag. A 82, 2149 (2002)
- [82] R. Saha and W.D. Nix, Acta Mater. 50, 23 (2002)
- [83] J.A. Knapp, D.M. Follstaedt, S.M. Myers, J.C. Barbour, and T.A. Friedman, J. Appl. Phys. 85, 1460 (1999)
- [84] T.F. Page, G.M. Pharr, J.C. Hay, W.C. Oliver, B.N. Lucas, E. Herbert, and L. Riester, in Fundamentals of Nanoindentation and Nanotribology, edited by N.R. Moody, W.W. Gerberich, N. Burnham, and S.P. Baker (Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 522, Warrendale, PA, 53, (1998)
- [85] J. Mencik, D. Munz, E. Quandt, E.R. Weppelmann, and M.V. Swain, J. Mater. Res. 12, 2475 (1997)
- [86] Doerner M.F., Nix W.D., A method for intrepreting the data from depth-sensing indentation instruments, Journal of Materials Research, 1, 4, 601-609, (1986)
- [87] King R.B., Int. J. Solids Struct. 23, 1657 (1987)
- [88] A. Bolshakov and G.M. Pharr, J. Mater. Res. 13, 1049 (1998)
- [89] Y-T. Cheng and C-M. Cheng, J. Appl. Phys. 84, 1284 (1998)

- [90] Y-T. Cheng and C-M. Cheng, Int. J. Solids Structures 36, 1231 (1999)
- [91] Y-T. Cheng and C-M. Cheng, Appl. Phys. Lett. 73, 614 (1998)
- [92] Falk M.L., Langer J.S., Phys. Rev. E 57, 7192 (1998)
- [93] Falk M.L., Langer J.S., Pechenik L., Phys. Rev. E 70, 011507 (2004)
- [94] Langer J.S., Phys. Rev. E 77, 021502 (2008)
- [95] Kavetskyy T., Borc J., Sangwal K., Tsmots V., Indentation size effect and Vickers microhardness measurement of metal-modified arsenic chalcogenide glasses, Journal of optoelectronics and advanced materials 12, 10, 2082-2091 (2010)
- [96] Jinhong P., Zhangzhong W., Xiancong H., Yunqiang B., Hardness and Modulud of Cubased Bulk Metallic Glasses via Nanoindentation, Rare Metal Materials and Engineering 47, 2, 0479-0484 (2018)
- [97] Čajko K., Dobijanje i karakterizacija 2D i 3D funkcionalnih materijala iz klase halkogenida dopiranih srebrom, doktorska disertacija, Novi Sad, 2018
- [98] P. Gadaud, S. Pautrot, J. Non-Cryst. Sol. 316, 146 (2003)
- [99] E. Le Bourhis, P. Gadaud, J.P. Guin, N. Tournerie, X.H. Zhang, J. Lucas, T. Rouxel, Script. Mater., 45, 317 (2001)
- [100] Sangwal K., Review: Indentation size effect, indentation cracks and microhardness measurement of brittle crystalline solids – some basic concepts and trends, Cryst. Res. Technol. 44, 10, 1019-1037 (2009)
- [101] Lawn B.R., Howes V.R., J. Mater. Sci., 16, 2745, (1981)
- [102] B.W. Mott, Micro-indentation Hardness Testing, Butterworths Scientific Publication, London (1956)
- [103] H. Li, R.C. Bradt, J Non-Cryst Solids 146, 197 (1992)
- [104] C. Hays, E.G. Kendall, Metallography 6, 275 (1973)
- [105] Tarkanian M.L., Neumann J.P., Raymond L., in: The Science of Hardness Testing and Its Research Applications, Westbrook J.H., Conrad H. (Eds.), ASME, Metal Park, OH, (1973)
- [106] Weiss H.J., Phys. Status Solidi, 99, 491, (1987)
- [107] Bull S.J., Page T.F., Yoffe E.H., Phil. Mag. Lett., 59, 281, (1989)
- [108] Bückle H., "Mikrohärteprüfung", Berliner Union Verlag, Stuttgart, (1965)
- [109] H. Li and R. C. Bradt, J. Mater. Sci. 31, 1065 (1996)
- [110] F. Fröhlich, P. Grau, and W. Grellmann, Phys. Stat. Sol. (a) 42, 79 (1977)
- [111] E. O. Bernhardt, Z. Metallkde. 33, 135 (1945)
- [112] J. Gong and Y. Li, J. Mater. Sci. 35, 209 (2000)
- [113] Kokura S., Tomozawa M., MacCrone R.K., J. Non-Cryst. Solids, 111, (1989), 269
- [114] Kick F., Das Gesetz der Proportionalen Winderstande und Wissenschaftsanwendung, Felix Edition, Leipzig, (1885)
- [115] D. Tabor, The Hardness of Metals Clarendon Press, Oxford, (1951)
- [116] J. Gong, J. Wu, and Z. Guan, J. Eur. Ceram. Soc. 19, 2625 (1999)
- [117] J. Gong, Z. Zhao, Z. Guan, and H. Miao, J. Eur. Ceram. Soc. 20, 1895 (2000)
- [118] K. Sangwal, B. Surowska, and P. Blaziak, Mater. Chem. Phys. 80, 428 (2003)
- [119] Q. Ma, D. R. Clarke, J. Mater. Res. 10, 853 (1995)
- [120] Michels B. -D., Frischat G.H., J. Mater. Sci. 17, 329 (1982)

- [121] W. C. Oliver, R. Hutchings, J. B. Pethica, in: Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering, P. J. Blau and B. R. Lawn (Eds.), (ASTM, Philadelphia PA, 90, (1986)
- [122] K. Sangwal, B. Surowska, Mater. Res. Inov. 7, 91 (2003)
- [123] K. Sangwal, B. Surowska, and P. Błaziak, Mater. Chem. Phys. 77, 511 (2002)
- [124] K. Sangwal, B. Surowska, and P. Błaziak, Mater. Chem. Phys. 80, 428 (2003)
- [125] H. Li and R. C. Bradt, J. Mater. Sci. 28, 917 (1993)
- [126] Young T., Rhee S.K., J. Test. Eval., 6, 221, (1978)
- [127] Atkinson M., J. Test. Eval., 19, 368, (1991)
- [128] Atkinson M., J. Mater. Res., 10, 2908, (1995)
- [129] Gong J.H., Wu J.J., Guan Z.D., Mater. Lett., 35, 58, (1998)
- [130] Gong J.H., Wu J.J., Guan Z.D., J. Mater. Sci. Lett., 17, 473, (1998)
- [131] Samuel R., Chandrasekar S., Farris T.N., Licht R.H., J. Amer. Ceram. Soc., 72, 1960, (1989)

O autoru

Rođena je u Novom Sadu 3. decembra 1990. godine. Završila osnovnu školu "Miloš Crnjanski" i opštu gimnaziju srednje škole "22. oktobar" u Žablju. Osnovne akademske studije fizike završila 2017. godine na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu, i iste godine upisala master studije – smer istraživački, modul fizika materijala.

Jedan rad saopšten na Međunarodnoj konferenciji studenata (ICPS), sa naslovom "*Experimental* determination of refracting index of chalcogenide glass

*Ag*₄[*As*₄₀*S*₃₀*Se*₃₀]₉₆", u Hajdelbergu, 2014.godine, a drugi rad objavljen u zborniku radova "*Prva konferencija o nauci i delu Milutina Milankovića*", u Beogradu, 2011. godine.

Tokom osnovnih studija iskazala je interesovanje za fiziku materijala te se njen početak bavljenja ovom naučnom oblašću vezuje za naveden rad koji je saopšten na ICPS konferenciji. Nastavak bavljenja fizikom materijala usledio je izradom diplomskog rada pod naslovom *"Kristalizacija, optička i termička karakterizacija bakar (II) – sulfata pentahidrata"*, a konačno i master studijama, te i ovim master radom.

U periodu od 2016. do 2018. povremeno je radila kao zamena na mestu nastavnika/profesora fizike u osnovnoj školi u Sremskoj Kamenici, Ledincima, Šangaju, a takođe i u saobraćajnoj školi "Pinki" u Novom Sadu.

UNIVERZITET U NOVOM SADU PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:	
RBR	
Identifikacioni broj: TPD	
Tip dokumentacije:	Monografska dokumentacija
TD	inonografota dokumentacija
Tip zapisa:	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada:	Master rad
VR	
Autor:	Aleksandra Plačkić
AU	v
Mentor: MN	doc. dr Mirjana Siljegović
Naslov rada:	Analiza mikrotvrdoće uzoraka stakala iz sistema Ag-As-S-Se primenom
NR	različitih modela
Jezik publikacije:	srpski (latinica)
JP	
Jezik izvoda: JI	srpski/engleski
Zemlja publikovanja:	Republika Srbija
ZP	
Uže geografsko područje: UGP	Vojvodina
Godina:	2018
GO	
Izdavač:	Autorski reprint
IZ	
Mesto i adresa: MA	Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad
Fizički opis rada:	3 poglavlja/ 58 stranica/ 29 slika i grafikona/ 5 tabela/ 131 referenci
FO	
Naučna oblast: NO	Fizika
Naučna disciplina:	Fizika kondenzovane materije
ND	
Predmetna odrednica/ ključne reči:	halkogenidna stakla/ mikrotvdoća/ moduo elastičnosti/ efekat veličine
PO	otiska
UDK Č	
Cuva se: ČU	Biblioteka departmana za fiziku, PMF-a u Novom Sadu
CU Važna nanomena:	Rad je realizovan u okviru projekata finansiranih od strane MPNTR:
VN	"Fizika amorfnih i nanostrukturnih materijala" (ON171022) iz oblasti
	osnovnih istraživanja i "Materijali redukovane dimenzionalnosti za
	efikasnu konverziju energije" (III 45020) iz oblasti integralnih i inter
	disciplinarnih istraživanja i projekta koji finansira Vlada Autonomne
	Pokarjine Vojvodine: "Osobine i električna svojstva dopiranih amorfnih
Inved	hakogenidnih materijala i nanostrukturne keramike"
12voa. 17	karakteristika uzoraka halkoganidnih stakala iz sistema Ag As S Sa
12	Indentaciona merenia su realizovana mernim instrumentom Fischerscope
	HM2000 S, čiji se princip rada zasniva na <i>Vickers</i> - ovom utiskivaču. Za
	svaku vrednost opterećenja načinjena su najmanje tri merna ciklusa radi
	utvrđivanja reproducibilnosti rezultata. Uočen je porast vrednosti
	mikrotvrdoće uzorka sa x=12 at% srebra u odnosu na uzorak sa x=10 at.%
	srebra. Eksperimentalni podaci za uzorak sa x=15 at.% srebra ukazali su, na
	uticaj fazne separacije na vrednosti mikrotvrdoće, naročito u opsegu manjih
	vrednosti opterečenja. Etekat veličine otiska, odnosno ISE fenomen
	ispitivanih uzoraka primenom određenih teorijskih modela. Na osnovu
	isplatinin aborana primenoni oareaenin teorijokin modela. Na Oshova

modela elastično – plastične deformacije, modela otpora proporcionalnog uzorku i modifikovanog modela otpora proporcionalnog uzorku izračunate su vrednosti "stvarne" tvrdoće ispitivanih uzoraka, a i utvrđeno je i diskutovano odstupanje u odnosu na izmerene vrednosti. Na osnovu procenjenih vrednosti modula elastičnosti pretpostavljeno je da se uzorak sa x=15 at.% srebra karakteriše najgušćim atomskim pakovanjem.

Septembar 2018.

Datum prihvatanja teme od NN veća: **DP**

Datum odbrane: **DO**

Članovi komisije: KO

Predsednik:

član:

član:

dr Svetlana Lukić-Petrović, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu dr Mirjana Šiljegović, docent Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu dr Lazar Gavanski, docent Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

UNIVERSITY OF NOVI SAD FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number: ANO Identification number:	
INO	
Document type:	Monograph publication
DT	
Type of record: TR	Textual printed material
Content code: CC	Master thesis
Author: AU	Aleksandra Plačkić
Mentor/comentor: MN	dr Mirjana Šiljegović, assistant professor
Title:	Analysis of microhardness of the glass samples from system Ag-AsSSe by
TI	using various models
Language of text:	Serbian (Latin)
LT	
Language of abstract: LA	English
<i>Country of publication:</i> CP	Republic of Serbia
Locality of publication: LP	Vojvodina
Publication year: PY	2018
Publisher: PU	Author's reprint
Publication place: PP	Faculty of Science and Mathematics, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad
Physical description: PD	3 chapters/ 58 pages/ 29 pictures and graphics/ 5 tables/ 131 references
Scientific field: SF	Physics
Scientific discipline: SD	Condensed Matter Physics
Subject/ Key words: SKW	chalcogenide glasses/ microhardness/ modulus of elasticity/ indentation size effect
UC Holding data:	Library of Department of Physics, Tra Desiteia Obradovića 4
HD	Library of Department of Physics, Tig Dosheja Obradovica 4
Note: N	This work was supported by the Serbian Ministry, within projects "Physics of amorphous and nanostructural materials" (ON171022) and "Materials with reduced dimensions for efficient light absorption and energy conversion" (III45020) and by Government of the Autonomous Province of Vojvodina within project "Properties and electrical characteristics of doped amorphous chalcogenide materials and nanostructured ceramics"
Abstract: AB	In this master thesis are presented results of investigation of mechanical properties of the chalcogenide glass samples from system Ag-AsSSe. Indentation measurements are performed with measuring instrument Fischerscope HM2000 S whose principle of work is based on the Vickers indenter. For each value of load were performed at least three measuring cycles for the purpose of determining reproducibility of the results. It was spotted a certain increase of the value of microhardness for the sample with x=12 at.% Ag relative to the sample with x=10 at.% Ag. Experimental data for the sample with x=15 at.% Ag pointed out influence of the phase separation onto the values of microhardness, particularly in the range of smaller forces of load. Indentation size effect ie ISE phenomenon it is noticed for all three samples. Also, based on experimental data it was done analysis of microhardness of investigated glass samples by applying three

theoretical models. Based on model of elastic – plastic deformation, model of resistance proportional to the specimen and modified model of resistance proportional to the specimen are calculated the values of true hardness of investigated specimens, and it was founded and discussed deviation relative onto measured values. Based on estimated values of modulus of elasticity it was assumed that specimen with x=15 at.% Ag have the most dense atomic packing.

September, 2018.

Accepted by the Scientific Board: ASB Defended on: DE Thesis defend board: DB President:

Member:

Member:

dr Svetlana Lukić-Petrović, full professor at Faculty of Sciences University of Novi Sad

dr Mirjana Šiljegović, assistant professor at Faculty of Sciences University of Novi Sad

dr Lazar Gavanski, assistant professor at Faculty of Sciences University of Novi Sad