de viscositeit van amorf $Pd_{40}Ni_{40}P_{40}$

Peter Duine

februari 1990

afstudeerdocent: prof. dr. ir. A. v.d. Beukel
Begeleiders: dr. ir. J. Sietsma en drs. G.W. Koebrugge

Technische Universiteit Delft
Faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde
Vakgroep Fysische en Chemische Metaalkunde
Sectie Metaalfysica

voorwoord

Er zijn veel mensen die hebben bijgedragen aan de resultaten van het onderzoek. Mijn afstudeerdocent, prof. van den Beukel, en mijn twee begeleiders, Jilt Sietsma en Gerald Koebrugge, hebben alle meetresultaten en conclusies daaruit kritisch gecontroleerd. Gerald heeft hiernaast veel tijd gestoken in het draaiend houden van de opstelling.

Mark Hollanders, Jilt en Barend Thijsse hebben de middelen aangereikt waarmee de uitspraken goed, slecht en overeenstemmend te kwantificeren waren. Met name heb ik veel geleerd van de begeleiding van Mark tijdens het fitten van de verandering van de viscositeit, de uitleg van Jilt over de fitstrategie van simplex en de publicatie van Barend over curve fitting.

De angst voor kristallisatie werd zeer behulpvaardig weggenomen door dhr. van Lent en ing. N. van de Pers die Debije Scherrer opnamen hebben gemaakt.

inhoudsopgave

paragraaf	omschrijving	pag. nr.
	voorwoord	2
	inhoudsopgave	3
	symbolenlijst	5
1	inleiding	8
2	de viscositeit van amorfe metalen	9
2.1	een thermodynamische beschrijving van een amorf metaal	9
2.2	relaxatieprocessen in amorfe metalen	10
2.3	defecten in amorfe metalen	11
2.4	de viscositeit en het vrij volume model	12
2.4.1	een algemene uitdrukking voor de viscositeit van een amorf metaal	12
2.4.2	de viscositeit en de evenwichtsdefectconcentratie	14
2.4.3	isoconfigurationele viscositeitsmetingen	15
2.4.4	de viscositeit tijdens relaxatie	16
2.5	de glasovergang	19
2.6	de legering PdNiP	20
3	meetmethode	21
3.1	het materiaal	21
3.2	de kruipopstelling	21
3.3	de ijking van de LVDT	23
3.4	de linttemperatuur	24
3.4.1	inleiding	24
3.4.2	het temperatuurprofiel	25
3.4.3	de opstelling	25
3.4.4	de temperatuur T_1	26
3.4.5	de linttemperatuur	28
3.4.6	de temperatuur T_5	29
3.4.7	samenvatting	30
3.5	de fout in de meting	30
4	de evenwichtswaarden van de viscositeit van PdNiP	32
4.1	inleiding	32
4.2	experimenten	32
4.3	het maximum in de viscositeit van een as quenched meting	34

4.4	beschrijving van de evenwichtswaarde van de viscositeit als functie van de temperatuur	36
4.4.1	inleiding	36
4.4.2	de beschrijving van de evenwichtswaarde van de viscositeit als functie van $T_{1,s}$ en T_w	37
4.4.3	de temperatuurgradiënt in het xy-vlak van de oven	39
4.4.4	de beschrijving van de evenwichtsviscositeit met de Fulcher-Vogel en de hybride vergelijking	41
5	de verandering van de viscositeit van PdNiP ten gevolge van struktuurrelaxatie	44
5.1	inleiding	44
5.2	de experimenten	44
5.3	de fitvergelijkingen	46
5.4	de fitmethode	49
5.4.1	de variantie in de viscositeit	49
5.4.2	de parameter $c_f(0)$	50
5.5	de fitresultaten	50
5.5.1	inleiding	50
5.5.2	de resultaten van de C-meting	51
5.5.3	de resultaten van experimenten A	52
5.5.4	resultaten van vergelijking 5.4 en enkele L-experimenten	55
5.6	het verschil tussen vergelijking 5.4 en 5.5	56
5.6.1	inleiding	56
5.6.2	de resultaten van vergelijking 5.4 en 5.5	57
5.6.3	de χ^2 test	58
5.6.4.	de Durban-Watson test	62
5.6.6.	conclusies	63
5.6.7	de resultaten van vergelijking 5.4 en 5.5 voor experiment A	64
5.7	vergelijkingen met andere metingen	65
6	conclusies	67
	samenvatting	70
	summary	71
	literatuurverwijzingen	72
	appendix I	73
	appendix II	75

A_E	constante in vergelijking 2.25	20
B	constante in vergelijking 2.14	14
c_f	defectconcentratie	11
c_{feq}	defectconcentratie in evenwicht	11
C	constante in vergelijking 2.16	14
C_0	frequentiefaktor voor de snelheidsconstante k_r	16
D^2	kwadraten som gedeeld door de variantie	50
E^2	kwadraten som	37
$F(\nu_1,\nu_2,\alpha)$	F-distributie met ν_1 en ν_2 vrijheidsgraden en significantie niveau α	41
$\dot{H}$	energie verandering per tijdseenheid	19
k	constante van Boltzman	13
k_f	sprongfrequentie zonder aanwezigheid van een schuifspanning	13
k_f^a	pogingsfrequentie	13
k_f	sprongfrequentie bij aanwezigheid van een schuifspanning	12
k_r	snelheidsconstante voor annihilatie en productie van defecten	16
K	constante in vergelijking 2.11	13
P	constante in vergelijking 2.19	17
P_1	potentiaalfunctie van de chromeldraad	26
P_2	potentiaalfunctie van de alumeldraad	26
$P(v_f)$	verdelingsfunctie van v_f	11
Q	aktiveringsenergie voor de annihilatie en productie van defecten	16
Q_f	aktiveringsenergie voor de sprong van een defect	13
Q_s	aktiveringsenergie voor het sprongvolume	13
$Q_\eta=2Q_s+Q$	deze aktiveringsenergie heeft geen aparte naam in het verslag	13
r	verhouding tussen in- en uit-gangsspanning van de LVDT	23
s	normaalspanning	22
$\hat{s}_{1,m}$	standaarddeviatie in $T_{1,s}$	27
$\hat{s}_{gat}$	standaarddeviatie in T_1 ten gevolge van het gat onderin de klok	29
$\hat{s}_{lint}$	standaarddeviatie in de linttemperatuur bij aanwezigheid van	
	het gat ondering de klok	29
$\hat{s}_{\ell,m}$	gemeten standaarddeviatie in de linttemperatuur	29
$\hat{s}_{reg}$	standaarddeviatie in T_1 ten gevolge van variaties in ΔT_{koper}	27
	en in de registratie van T_5	27
$\hat{s}_{tot}$	totale standaarddeviatie in de temperatuur T_1	29
$\hat{s}_T$	standaarddeviatie in de meetmethode om T_3 en T_4 te meten	27
$\hat{s}_{\Delta T}$	standaarddeviatie in de berekende temperatuur verschillen	37

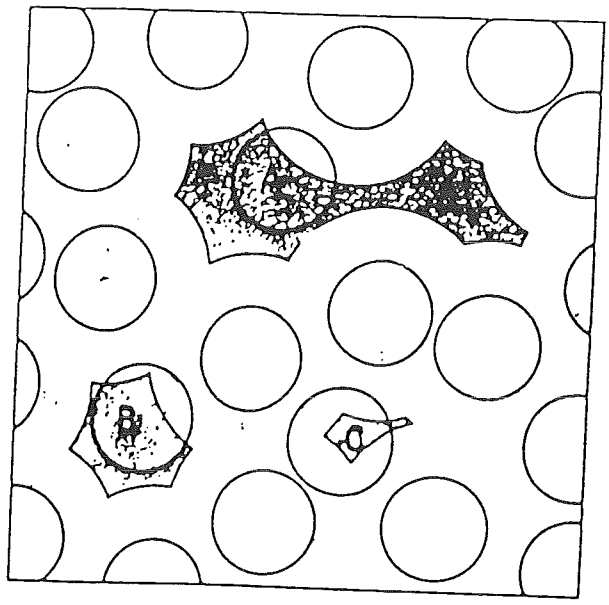
S	constante in vergelijking 2.21	17
$t_{\nu,\alpha}$	Student t-waarde met ν vrijheidsgraden en significantie niveau α	40
T_0	temperatuur aan de binnenzijde van de klok	26
T_0	temperatuur waarbij $\langle v_f \rangle_{eq}$ in de lineaire benadering gelijk aan nul is	10
T_1	temperatuur in de oven die door de ovenregelaar wordt geregeld	25
$T_{1,s}$	schatting van T_1 met V_a en T_3	27
T_3	temperatuur aan de buitenzijde van de ovenregelaar	26
T_3'	temperatuur aan de buitenzijde van de klok	26
T_4	omgevingstemperatuur van de millivoltmeter tijdens temperatuurmetingen	28
T_5	omgevingstemperatuur van de ovenregelaar	25
T_5'	temperatuur aan de binnenzijde van de ovenregelaar	26
T_g'	de temperatuur waarbij een glas tijdens een afkoelexperiment de metastabiele evenwichtstoestand verlaat	10
T_ℓ	linttemperatuur, tijdens de temperatuurmetingen wordt hiermee de temperatuur bedoeld van het meetkoppel op de plaats van het lint	28
T_w	wenswaarde van de temperatuur ingesteld op de ovenregelaar	25
v	celvolume	9
v_0	volume van een defect	12
v_c	kritische waarde voor het celvolume, als $v>v_c$ is er vrij volume	9
v_f	vrij volume	9
$\langle v_f \rangle$	gemiddelde hoeveelheid vrij volume per atoom	9
$\langle v_f \rangle_{aq}$	gemiddelde hoeveelheid vrij volume per atoom in de as quenched toestand	10
$\langle v_f \rangle_{eq}$	evenwichtswaarde van de gemiddelde hoeveelheid vrij volume per atoom	9
v^*	kritische waarde voor het vrij volume, als $v_f>v^*$ is atoomtransport mogelijk	9
V_a	thermospanning die door de schrijver wordt geregistreerd	26
V_{lint}	thermospanning die door het meetkoppel aan de millivoltmeter wordt aangeboden	28
V_{reg}	thermospanning die de ovenregelaar van het regelkoppel krijgt aangeboden	25
$V_{reg,koper}$	thermospanning die de ovenregelaar van het regelkoppel krijgt aangeboden wanneer de draden buiten de klok worden vervangen door koperdraden	26
$x = \frac{\langle v_f \rangle}{\gamma v^*}$	gereduceerd vrij volume	12
$x(t)$	gereduceerd vrij volume op tijdstip t	20
α	constante in vergelijking 2.1	10
α	significantie niveau	40
γ	overlapfaktor in de verdelingsfunctie $P(v_f)$	11

$\dot{\gamma}$	afschuifsnelheid	12
γ_0	lokale afschuiving	11
$\gamma_0 v_0$	sprongvolume	12
Δv^2	verandering in de geluidssnelheid	20
ΔT_{nikkel}	temperatuurgradiënt over de nikkel pinnetjes	26
ΔT_{koper}	temperatuurgradiënt over de koper pluggen	26
$\Delta T=T_w-T_{calc}$; T_{calc} de temperatuur die het meetpunt op de fit door de meetpunten brengt		37
$\Delta T_B=T_w-T_{calc}$; T_{calc} de temperatuur die het meetpunt van cycle-experiment B op de fit door de meetpunten van cycle-experiment A brengt.		38
$\varepsilon_{max\text{-}eind}$	rek die optreedt tijdens de verandering van de viscositeit van η_{max} naar η_{eind}	36
η	viscositeit	12
$\eta_0 = \frac{k\Omega}{K^2 k_f^a}$	constante in vergelijking 2.12	13
η_1	constante in vergelijking 2.15	14
η_{eq}	gemeten evenwichtswaarde van de viscositeit	37
τ	schuifspanning	12
Ω	het gemiddelde atoomvolume	10

1 inleiding

In dit verslag worden de resultaten gepresenteerd van onderzoek naar de verandering van de viscositeit van amorf $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$. Dit onderzoek betreft zowel de temperatuurafhankelijkheid van de viscositeit van de metastabiele evenwichtstoestand als de verandering in de viscositeit tijdens relaxatie naar de metastabiele evenwichtstoestand toe. Uit de resultaten van de viscositeitsmetingen zijn de parameters bepaald die struktuurrelaxatie als functie van de tijd en de temperatuur en die de metastabiele evenwichtstoestand als functie van de temperatuur beschrijven.

In hoofdstuk 2 wordt een overzicht gegeven van de beschrijving van de viscositeit van amorfe metalen met het vrij volume model. Dit hoofdstuk is een verkorte weergave van de literatuurstudie van Duine [1]. In hoofdstuk 3 wordt de meetmethode beschreven, in hoofdstuk 4 worden de resultaten besproken van viscositeitsmetingen aan PdNiP in metastabiel evenwicht en in hoofdstuk 5 worden de resultaten besproken van viscositeitsmetingen tijdens struktuurrelaxatie.



figuur 2.1: vrij volume in het DRP-model, het zwarte gebied is het oppervlak waarover het middelpunt van het atoom kan bewegen [5]

2 de viscositeit van amorfe metalen

2.1 een thermodynamische beschrijving van een amorf metaal

Over het algemeen wordt ervan uitgegaan dat een amorf metaal een al dan niet in metastabiel evenwicht verkerende onderkoelde vloeistof is [2]. De onderkoelde vloeistoftoestand kan thermodynamisch worden beschreven met het vrij volume model.

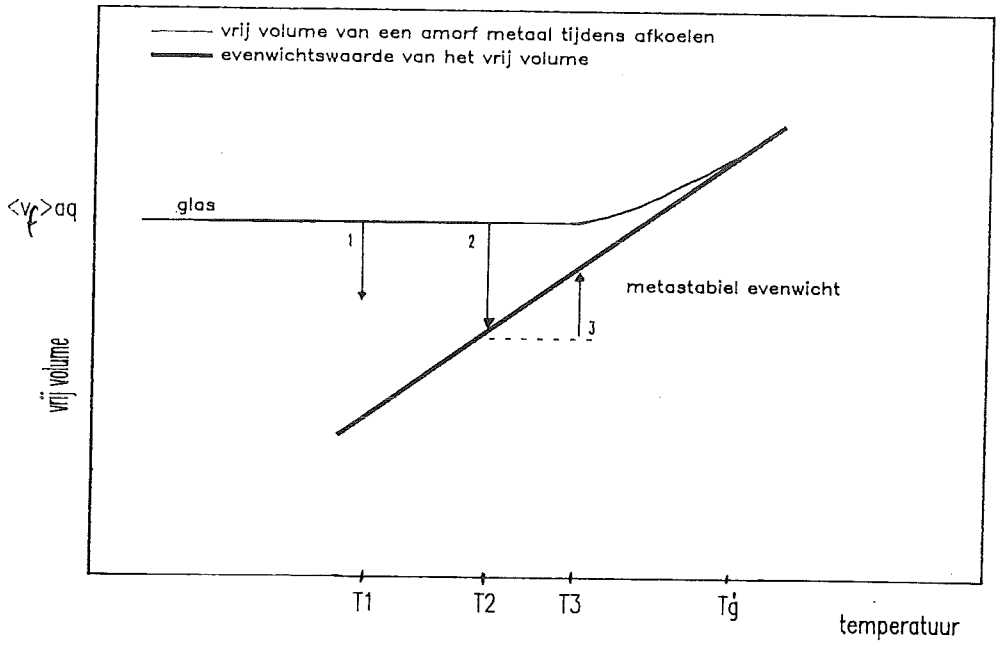
Het vrij volume model gaat ervan uit dat atoomtransport in een onderkoelde vloeistof te maken heeft met het voor een atoom beschikbare volume. Om atoomtransport met het vrij volume model te kunnen beschrijven zijn door Turnbull en Cohen [2 - 4] vier aannamen gemaakt:

- 1. Aan ieder atoom kan een celvolume v worden toegekend, van de orde van grootte van het atoomvolume, waarmee een benadering van de vrije energie van het atoom kan worden gemaakt.
- 2. Wanneer het celvolume v groter wordt dan een bepaalde kritische waarde v_c kan dit extra volume als vrij volume v_f worden beschouwd. Het vrij volume is in figuur 2.1 voor harde bollen weergegeven met het gearceerde gebied; dit gearceerde gebied geeft het voor het middelpunt van het atoom toegankelijke oppervlak aan. Voor v_f geldt: $v_f=v-v_c$.
- 3. Atoomtransport is alleen mogelijk wanneer het vrij volume de kritische waarde v^* overschrijdt, v^* is in de orde van grootte van het atoomvolume. Atomen met $v_f > v^*$, zoals atoom A in figuur 2.1, behoren tot een defect.
- 4. Een herindeling van vrij volume over de atomen kost, bij constante gemiddelde hoeveelheid vrij volume per atoom $\langle v_f \rangle$, geen vrije energie. Een amorf metaal wordt hiermee voorgesteld als een verzameling atomen met een continu fluctuerende verdeling van vrij volume over de atomen.

Met deze aannamen is het mogelijk de minimale vrije energie van een onderkoelde vloeistof te berekenen waarmee een uitdrukking kan worden gevonden voor de gemiddelde hoeveelheid vrij volume per atoom. Een benadering hiervoor is:

$$\langle v_f \rangle_{eq} = \alpha\Omega(T-T_0) \qquad 2.1,$$

met $\langle v_f \rangle_{eq}$ de gemiddelde hoeveelheid vrij volume per atoom in de metastabiele evenwichtstoestand, Ω het gemiddelde atoomvolume, α een constante, T de temperatuur en



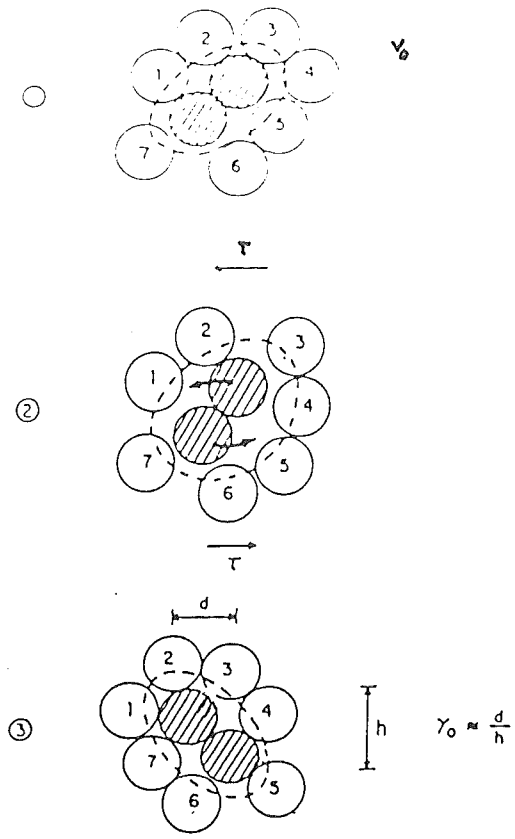
figuur 2.2, schematische weergave van het vrij volume als functie van de temperatuur

T_0 de temperatuur waarbij $<v_f>_{eq}$ gelijk aan nul is. De gemiddelde hoeveelheid vrij volume neemt in een onderkoelde vloeistof af bij toenemende onderkoeling, waardoor er minder defecten aanwezig zijn. De consequenties van het naar nul naderen van $<v_f>_{eq}$ voor T nadert naar T_0 en daarmee het onmogelijk worden van atoomtransport worden uitvoerig besproken door Cohen en Grest [6] en Cohen en Turnbull [7]. Deze aspecten zullen hier onbesproken blijven.

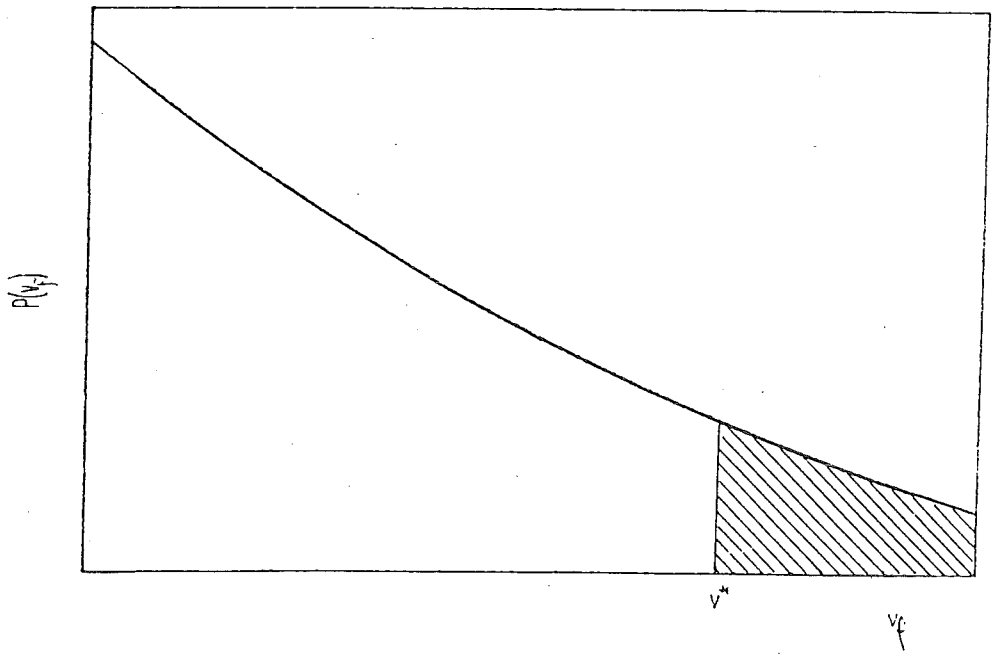
2.2 relaxatieprocessen in amorfe metalen

Wanneer een glas wordt geproduceerd, b.v. met de flitsgietmethode zoals besproken door Huizer [8], is dit niet in thermodynamisch evenwicht. In figuur 2.2 is weergegeven hoe het gemiddelde vrij volume per atoom in een onderkoelde vloeistof varieert als functie van de temperatuur. Het gemiddelde vrij volume per atoom van een glas tijdens de productie is weergegeven met de dunne lijn. Bij hoge temperaturen volgt de thermodynamische toestand van het glas de onderkoelde vloeistoftoestand, vanaf de temperatuur T_g' verlaat het glas de metastabiele evenwichtstoestand, waarbij de ingevroren hoeveelheid vrij volume $<v_f>_{aq}$ groter is dan de evenwichtswaarde. De toestand waarin het glas na productie verkeert is thermodynamisch niet stabiel en wordt de as quenched toestand genoemd.

Bij verhoging van de temperatuur van een as quenched preparaat kan de ingevroren extra hoeveelheid vrij volume worden geannihileerd (pijl 2 bij $T=T_2$), zodat na verloop van tijd de metastabiele evenwichtstoestand is bereikt. Dit proces van verandering van de hoeveelheid vrij volume gaat gepaard met een verandering in de struktuur en wordt daarom struktuurrelaxatie genoemd. De volledig gerelaxeerde toestand met vrij volume $<v_f>_{eq}$ kan over een beperkt temperatuurgebied worden bereikt (maximaal 50 K), bij lage temperaturen (pijl 1) is de relaxatietijd te lang en bij hoge temperaturen treedt voor het bereiken van de metastabiele evenwichtstoestand kristallisatie op. De verandering van vrij volume tijdens struktuurrelaxatie wordt in de literatuur topological short range ordering (TSRO) genoemd, dit om deze relaxatie te onderscheiden van chemical short range ordering (CSRO). CSRO is een verandering van de chemische omringing van de atomen naar de omringing met de laagste energie toe. Deze relaxatie gaat niet gepaard met een verandering in de hoeveelheid vrij volume. De rest van het verslag heeft slechts zijdelings betrekking op het CSRO proces daar dit proces, bij de hoge temperaturen waarbij TSRO is bestudeerd, zeer snel evenwicht bereikt.



figuur 2.3: het vloeidefect volgens het vrij volume model met v_0 het volume van het defect en de γ_0 afschuiving na de sprong [9]



figuur 2.4: $P(v_f)$, de arcering geeft de defectconcentratie c_f aan

Wanneer na volledige topologische ordening de temperatuur wordt verhoogd wordt er nieuw vrij volume aangemaakt (pijl 3), totdat de situatie in thermodynamisch metastabiel evenwicht is.

2.3 defecten in amorfe metalen

Een defect is volgens het vrij volume model gedefinieerd als een atoom met een hoeveelheid vrij volume groter dan v^* (zie figuur 2.1, atoom A). Een defect dat verantwoordelijk kan zijn voor afschuiving is weergegeven in figuur 2.3; wanneer het defect omklapt is er een lokale afschuiving in het materiaal opgetreden ter grootte van γ_0.

Met aanname 4. uit het vrij volume model is het eenvoudig de verdelingsfunctie van v_f voor een glas met gemiddeld vrij volume $<v_f>$ te berekenen. Dit levert:

$$P(v_f) = \frac{\gamma}{<v_f>}\exp\left(\frac{-\gamma v_f}{<v_f>}\right) \qquad 2.2,$$

met $P(v_f)$ de verdelingsfunctie van v_f en γ een overlap faktor. Deze verdeling is schematisch weergegeven in figuur 2.4. De defectconcentratie c_f is te berekenen door vergelijking 2.2 te integreren vanaf $v=v^*$ tot $v=\infty$. Hieruit volgt:

$$c_f = \exp\left(\frac{-\gamma v^*}{<v_f>}\right) \qquad 2.3.$$

Wanneer de gemiddelde hoeveelheid vrij volume in het glas bekend is kan de defectconcentratie worden berekend.

Wanneer het glas in thermodynamisch evenwicht is kan de gemiddelde hoeveelheid vrij volume per atoom worden gevonden met vergelijking 2.1. Hiermee wordt de defectconcentratie in een volledig uitgerelaxeerd glas:

$$c_{feq} = \exp\left(\frac{-\gamma v^*}{\alpha\Omega(T-T_0)}\right) \qquad 2.4.$$

De evenwichtsdefectconcentratie c_{feq} daalt bij toenemende onderkoeling.

Met vergelijking 2.4 is de afkoelkromme, zoals weergegeven in figuur 2.2, beter te begrijpen. Doordat er tijdens de productie van een glas bij toenemende onderkoeling steeds minder defecten aanwezig zijn en de atomen bij lagere temperatuur minder gemakkelijk bewegen, verloopt atoomtransport langzamer bij afname van de temperatuur. Vanaf een zekere temperatuur is atoomtransport te traag voor het volgen van de evenwichtstoestand

tijdens de verdere afkoeling, waardoor bij deze temperatuur (T_g') door een tekort aan defecten en te lage snelheid van de atomen een niet evenwichtstoestand wordt ingevroren.

2.4 de viscositeit en het vrij volume model

2.4.1 een algemene uitdrukking voor de viscositeit van een amorf metaal

Met de beschrijving van een amorf metaal als een verzameling atomen met $v_f < v^*$ en een verzameling defecten met $v_f > v^*$ is het eenvoudig de viscositeit van een amorf metaal te bepalen. Allereerst moet hiertoe de viscositeit η worden gedefinieerd:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \qquad 2.5,$$

met τ de aangelegde schuifspanning en $\dot{\gamma}$ de afschuifsnelheid. Voor de afschuifsnelheid heeft Spaepen [9] de volgende uitdrukking afgeleidt:

$$\dot{\gamma} = \frac{c_f \gamma_0 v_0 k_f'}{\Omega} \qquad 2.6,$$

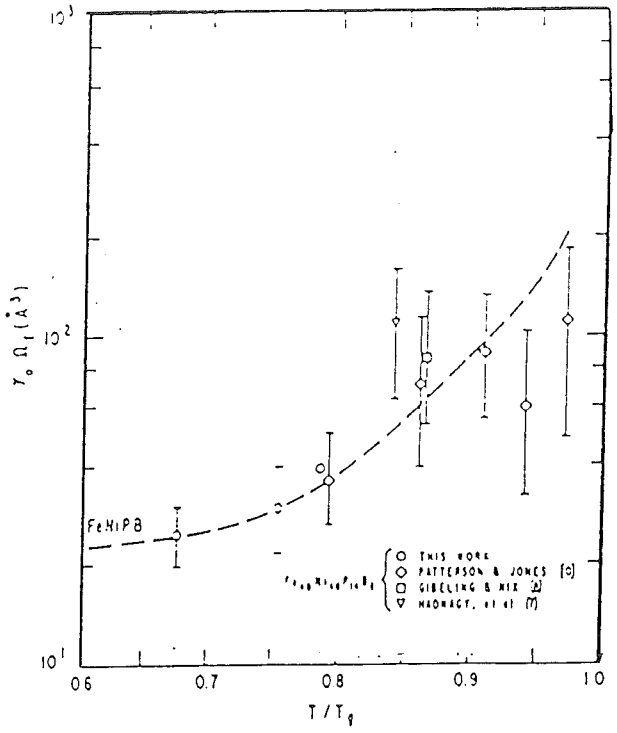
met k_f' de sprongfrequentie van een defect bij aanwezigheid van een schuifspanning, γ_0 de lokale afschuiving en v_0 het volume van het defect (zie figuur 2.3). In dit verslag wordt het product $\gamma_0 v_0$ het sprongvolume genoemd. De algemene vergelijking voor de viscositeit van een amorf materiaal met gemiddelde hoeveelheid vrij volume $<v_f>$ is hiermee:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\tau\Omega}{\gamma_0 v_0 k_f'} \exp\left(\frac{\gamma v^*}{<v_f>}\right) = \frac{\tau\Omega}{\gamma_0 v_0 k_f'} \exp(x^{-1}) \qquad 2.7,$$

met het gereduceerde vrij volume x gelijk aan $\frac{<v_f>}{\gamma v^*}$, en $\exp(-x^{-1})$ gelijk aan de defectconcentratie c_f.

De sprongfrequentie van een defect bij aanwezigheid van een schuifspanning kan via een verschil in thermodynamische potentiaal tussen de sprong "met de spanning mee" en een sprong "tegen de spanning in" worden berekend. De vergelijking die hiervoor wordt aangenomen is:

$$k_f' = k_f \sinh\left(\frac{\tau \gamma_0 v_0}{kT}\right) \qquad 2.8,$$



figuur 2.5: het sprongvolume $\gamma_0 v_0$ van FeNiPB [18]

met k_f de sprongfrequentie van een defect zonder de aanwezigheid van een schuifspanning. Voor de sprongfrequentie k_f wordt in het algemeen een eenvoudig thermodynamisch geactiveerd proces verondersteld:

$$k_f = k_f^a \exp(\frac{-Q_f}{kT}) \qquad 2.9,$$

met k_f^a de pogingssprongfrequentie van het defect, Q_f de aktiveringsenergie voor de sprong van een defect en k de constante van Boltzmann. De viscositeit voor een amorf metaal onder kleine spanning, waarbij de $\sinh(\frac{\tau\gamma_0 v_0}{kT})$ kan worden benaderd door z'n argument, is:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{kT\Omega}{(\gamma_0 v_0)^2 k_f} \exp(x^{-1}) \text{ , met } k_f = k_f^a \exp(\frac{-Q_f}{kT}) \qquad 2.10.$$

Een amorf metaal vertoont voor kleine spanningen Newtons gedrag, de viscositeit is geen functie van de aangelegde spanning.

Van den Beukel e.a. [10] argumenteren dat het sprongvolume van het defect in bepaalde gevallen een functie van de temperatuur is. Wanneer de chemische omringing van de atomen in evenwicht is, is het sprongvolume een functie van de temperatuur volgens:

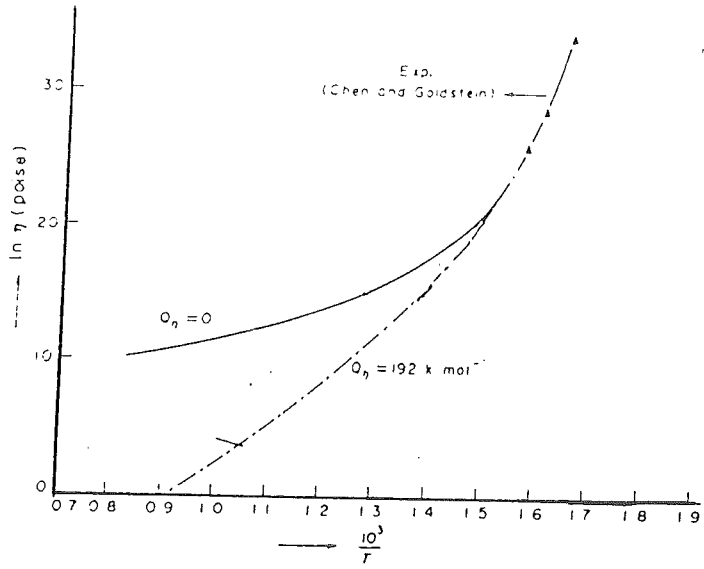
$$\gamma_0 v_0 = K\exp(\frac{-Q_s}{kT}) \qquad 2.11,$$

met Q_s een aktiveringsenergie en K een evenredigheidsconstante. Dit betekent dat het sprongvolume groter is bij hogere temperatuur, hetgeen door van den Beukel e.a. wordt verklaard uit de lossere stapeling bij een minder geordende chemische omringing. Voor de legering FeNiPB is het sprongvolume gemeten en weergegeven in figuur 2.5, bij toenemende temperatuur stijgt het sprongvolume.

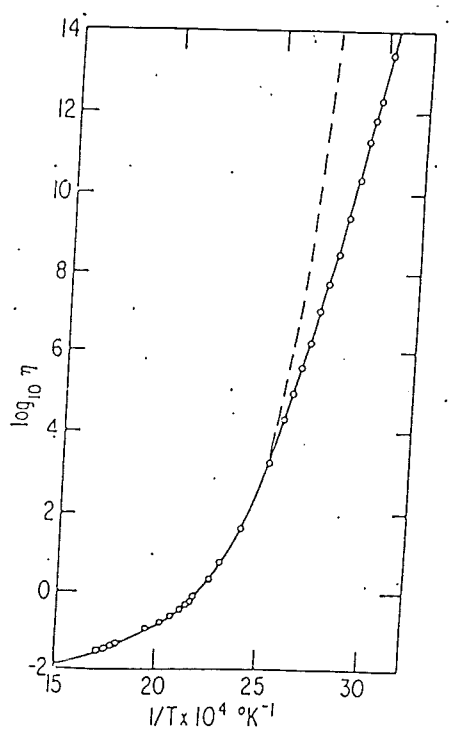
Wanneer de uitdrukking voor het sprongvolume in vergelijking 2.10 wordt ingevuld levert dit de uitdrukking voor de viscositeit van een amorf metaal onder kleine schuifspanning en wanneer de chemische omringing van de atomen in evenwichts is:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{kT\Omega}{K^2 k_f^a} \exp(\frac{Q_\eta}{kT}) \exp(x^{-1}) = \eta_0 T \exp(\frac{Q_\eta}{kT}) \exp(x^{-1}) \qquad 2.12,$$

met Q_η gelijk aan $2*Q_s+Q_f$ en η_0 gelijk aan $\frac{k\Omega}{K^2 k_f^a}$. Wanneer de temperatuur te laag is om binnen de meettijd de chemische omringing van de atomen op evenwicht te brengen, d.i. $\gamma_0 v_0$ constant, reduceert vergelijking 2.12 tot:



figuur 2.6: de evenwichtswaarde van de viscositeit van PdSi berekend met vergelijking 2.15, dit is Q_η gelijk aan 0 kJ/mol, met vergelijking 2.14, dit is Q_η gelijk aan 192 kJ/mol, en gemeten [11]



figuur 2.7: de evenwichtswaarde van de viscositeit van tri-α–naphtylbenzeen, de getrokken curve is een fit met vergelijking 2.16, de gestreepte curve een fit met vergelijking 2.15 [6]

$$\eta = \frac{kT\Omega}{\gamma_0 v_0 k_f^a} \exp(\frac{Q_f}{kT}) \exp(x^{-1}) \text{ met } \gamma_0 v_0 \text{ constant} \qquad 2.13.$$

2.4.2 de viscositeit en de evenwichtsdefectconcentratie

Wanneer een amorf metaal volledig is gerelaxeerd kan voor $<v_f>_{eq}$ vergelijking 2.1 worden gebruikt. Tevens geldt dat, wanneer TSRO compleet is de chemische omringing op evenwicht is, waarmee voor de viscositeit van een volledig gerelaxeerd glas geldt:

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} = \eta_0 T \exp(\frac{Q_\eta}{kT}) \exp(\frac{\gamma v^*}{\alpha\Omega(T-T_0)}) = \eta_0 T \exp(\frac{Q_\eta}{kT}) \exp(\frac{B}{T-T_0}) \qquad 2.14,$$

met B gelijk aan $\frac{\gamma v^*}{\alpha\,\Omega}$. Deze vergelijking wordt in de literatuur de hybride vergelijking genoemd.

Spaepen [9] verwaarloost de temperatuurafhankelijkheid van het sprongvolume (Q_s=0) en stelt dat de aktiveringsenergie Q_f voor de sprong van een defect laag is zodat de temperatuurafhankelijkheid hiervan ten opzichte van de temperatuurafhankelijkheid van de evenwichtsdefectconcentratie kan worden verwaarloosd. Hiermee wordt de viscositeit van een uitgerelaxeerd glas bij kleine schuifspanning:

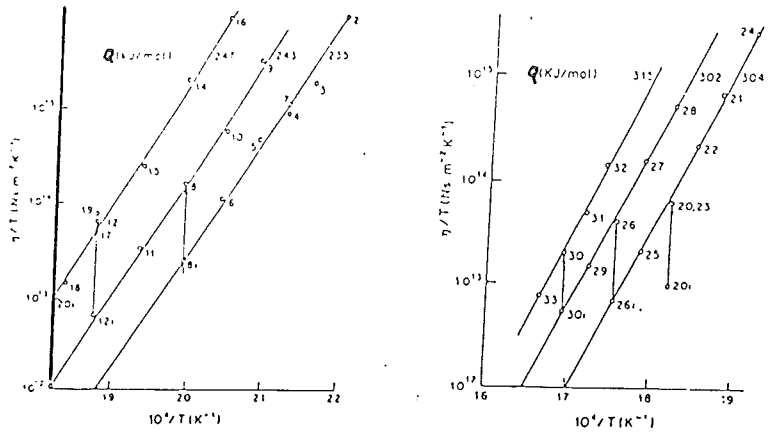
$$\eta = \eta_1 \exp\frac{B}{T-T_0} \qquad 2.15,$$

met η_1 een constante. Deze vergelijking wordt in de literatuur de Fulcher-Vogel vergelijking genoemd.

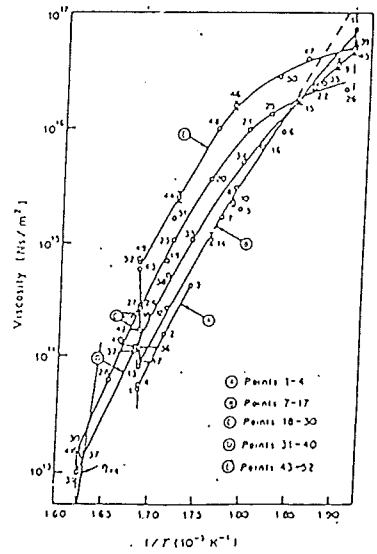
In figuur 2.6 zijn beide vergelijkingen samen met meetwaarden van de evenwichtsviscositeit van PdSi weergegeven. Van den Beukel en Radelaar concluderen dat op grond van de evenwichtswaarden van de viscositeit van PdSi het niet mogelijk is een keuze te maken tussen de Fulcher-Vogel vergelijking (vergelijking 2.15) en de hybride vergelijking (vergelijking 2.14) voor de beschrijving van de evenwichtswaarden van de viscositeit. Deze conclusie geldt voor alle onderzochte amorfe metalen, hierop zal in paragraaf 2.5 worden teruggekomen.

Cohen en Grest [6] zijn in staat om over een groot temperatuurgebied de viscositeit van uitgerelaxeerd tri-α–naphtylbenzeen te meten, waardoor de lineaire benadering voor het gemiddelde vrij volume per atoom (vergl. 1) niet meer kan worden gebruikt. Een juiste beschrijving van $<v_f>_{eq}$ is:

$$\frac{<v_f>_{eq}}{\gamma v^*} = x_{eq} = (2B)^{-1} * ((T-T_0) + \sqrt{(T-T_0)^2 + CT}) \qquad 2.16.$$



figuur 2.8: resultaten van isoconfigurationele viscositeitsmetingen aan FeNiB, voor lage temperaturen (linker figuur) wordt een aktiveringsenergie gelijk aan Q_f gevonden, voor hoge temperaturen wordt een aktiveringsenergie gelijk aan Q_η gevonden [10]



figuur 2.9: resultaten van isoconfigurationele viscositeitsmetingen aan PdCuSi [12]

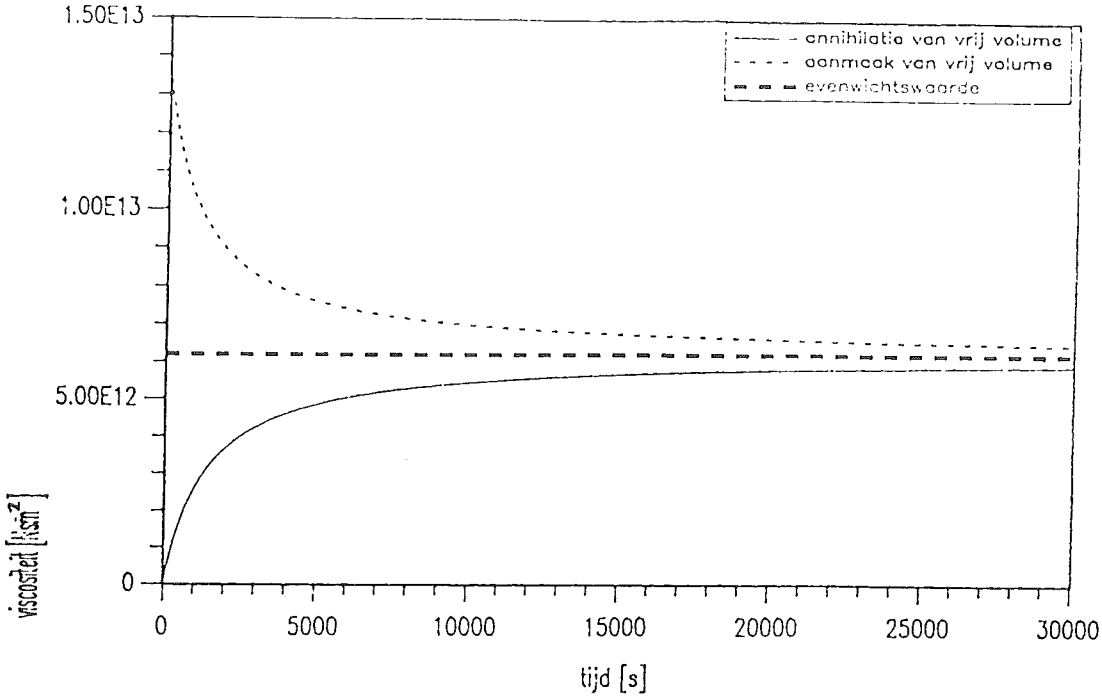
In figuur 2.7 zijn de beide uitdrukkingen voor $<v_f>_{eq}$ vergeleken door de viscositeit in de beide gevallen te berekenen. Het is duidelijk dat vergelijking 2.16 de resultaten beter beschrijft dan vergelijking 2.14. Daar voor amorfe metalen het temperatuurgebied waarover de evenwichtswaarde van de viscositeit kan worden gemeten klein is, is een dergelijke uitgebreide vergelijking voor amorfe metalen niet nodig.

2.4.3 isoconfigurationele viscositeitsmetingen

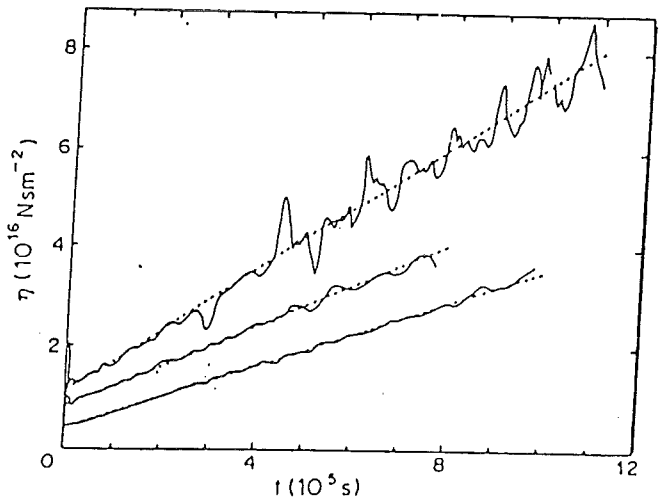
Het is mogelijk de viscositeit als functie van de temperatuur te meten zonder dat de defectconcentratie verandert. Wanneer de viscositeit wordt beschreven met vergelijking 2.14 is de viscositeit bij constante defectconcentratie van de temperatuur afhankelijk met aktiveringsenergie gelijk aan $2*Q_s+Q_f$ wanneer CSRO de evenwichtswaarde volgt. De viscositeit is afhankelijk van de temperatuur met aktiveringsenergie gelijk aan Q_f wanneer de chemische omringing constant is. Dergelijke isoconfigurationele metingen zijn door van den Beukel e.a. [10] uitgevoerd aan $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$, zie figuur 2.8, waarbij voor temperaturen waarbij de chemische omringing op evenwicht is een aktiveringsenergie gelijk aan Q_η wordt gevonden, en waarbij voor temperaturen en meettijden waarop de chemische omringing niet op evenwicht is een aktiveringsenergie gelijk aan Q_f wordt gevonden.

Tsao en Spaepen [12] twijfelen aan een dergelijke verklaring en stellen voor isoconfigurationele veranderingen in de viscositeit te beschrijven met reversibele veranderingen in vrij volume. Bij een korte verhoging van de temperatuur verandert de relaxatietoestand van het amorfe metaal niet, maar is het vrij volume reversibel toegenomen. Door deze reversibele toename daalt de viscositeit zoals is aangegeven in figuur 2.9. Dit betekent dat Tsao en Spaepen de viscositeit volledig beschrijven met vergelijking 2.15, waarbij in het isoconfigurationele geval slechts een deel van de in evenwichtssituatie bepaalde verandering in vrij volume optreedt. Welk gedeelte moet worden toegeschreven aan de isoconfigurationele bijdrage is onduidelijk.

Op de tegenstelling tussen van den Beukel c.s en Spaepen c.s. rond isoconfigurationele viscositeitsmetingen wordt in dit verslag verder niet doorgegaan, er zal worden verondersteld dat $\gamma_0 v_0$ voor hoge temperaturen een functie van de temperatuur is en dat de viscositeit van amorfe metalen onder isoconfigurationele omstandigheden moet worden beschreven met vergelijking 2.14.



figuur 2.10: verandering van de viscositeit tijdens relaxatie



figuur 2.11: de viscositeit van FeNiB tijdens isotherme relaxatie, $c_f >> c_{f(eq)}$ [10]

2.4.4 de viscositeit tijdens relaxatie

Zoals in figuur 2.2 is te zien neemt het gemiddelde vrij volume van een as quenched glas af wanneer men het laat relaxeren op verhoogde temperatuur. Door deze afname van het gemiddelde vrij volume daalt de defectconcentratie en hierdoor stijgt de viscositeit. De verandering van de viscositeit tijdens annihilatie van vrij volume kan worden berekend, een voorbeeld hiervan is weergegeven in figuur 2.10 (onderste curve). Wanneer een glas is uitgerelaxeerd neemt bij verhoging van de temperatuur het gemiddelde vrij volume toe en daardoor neemt de defectconcentratie toe. In figuur 2.10 is een berekening weergegeven van de verandering van de viscositeit van een amorf metaal wat tijdens een voorgloeibehandeling op de volledig gerelaxeerde toestand terecht is gekomen. Na verhoging van de temperatuur tot de temperatuur waarmee de onderste curve uit figuur 2.10 is berekend, daalt de viscositeit zoals is weergegeven in figuur 2.10 (bovenste curve).

In de literatuur zijn een aantal vergelijkingen voorgesteld voor de beschrijving van de verandering van de defectconcentratie als functie van de tijd. Wanneer een glas met een extra hoeveelheid vrij volume ver uit evenwicht is neemt de viscositeit lineair toe met de tijd (zie figuur 2.11) [10]. Dit betekent dat in dit limietgeval ($c_f >> c_{eq}$) de vergelijking voor annihilatie van defecten wordt gegeven door:

$$\frac{d\eta}{dt} = C^{te} \Rightarrow \frac{dc_f^{-1}}{dt} = k_r \quad \Rightarrow \frac{dc_f}{dt} = -k_r c_f^2 \qquad 2.17,$$

met k_r een snelheidsconstante gelijk aan $C_0 \exp\frac{-Q}{kT}$. Wanneer vergelijking 2.17 wordt geintegreerd en wordt ingevuld in vergelijking 2.14 geldt voor de helling van de lineair toenemende viscositeit ($c_f >> c_{feq}$):

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{kTk_r}{K^2 \exp(-2Q_s) k_f} \qquad 2.18.$$

Over het algemeen wordt de snelheidsconstante k_r gelijk gesteld aan de sprongfrequentie van de defecten k_f (d.i. $C_0 = k_f^a$ en $Q_f = Q$) zodat uit de helling van de lineair toenemende viscositeit de aktiveringsenergie Q_s kan worden gevonden. Voor FeNiB komt de hiermee gevonden waarde overeen met de waarde voor Q_s gevonden uit isoconfigurationele viscositeitsmetingen [10].

Van de Beukel [13] stelt voor vergelijking 2.17 voor de aanmaak van defecten uit te breiden met een productieterm met eveneens de snelheidsconstante k_r. Wanneer de productie van defecten op willekeurige plaatsen in het materiaal plaatsvindt wordt $\frac{dc_f}{dt}$:

$$\frac{dc_f}{dt} = -k_r c_f^2 + k_r P \qquad 2.19,$$

met P een constante. Wanneer het glas de metastabiele evenwichtstoestand heeft bereikt geldt $c_f = c_{feq}$ en $\frac{dc_f}{dt} = 0$. Dit betekent dat P gelijk moet zijn aan c_{feq}^2 waarmee voor $\frac{dc_f}{dt}$ geldt:

$$\frac{dc_f}{dt} = -k_r c_f^2 + k_r c_{feq}^2 \qquad 2.20.$$

Wanneer de productie van defecten plaatsvindt op plaatsen waar reeds een defect aanwezig is geldt er een productieterm die evenredig is met c_f. Hiermee wordt $\frac{dc_f}{dt}$:

$$\frac{dc_f}{dt} = -k_r c_f^2 + S c_f \qquad 2.21,$$

met S een constante en Sc_f de productieterm. Wanneer het glas de metastabiele evenwichtstoestand heeft bereikt geldt $c_f = c_{feq}$ en $\frac{dc_f}{dt} = 0$. Dit betekent dat S gelijk moet zijn aan c_{feq} en daarmee wordt $\frac{dc_f}{dt}$:

$$\frac{dc_f}{dt} = -k_r (c_f - c_{feq}) c_f \qquad 2.22.$$

Alleen deze laatste vergelijking is in de literatuur getest op de mogelijkheid de verandering van de viscositeit tijdens relaxatie te beschrijven [16].

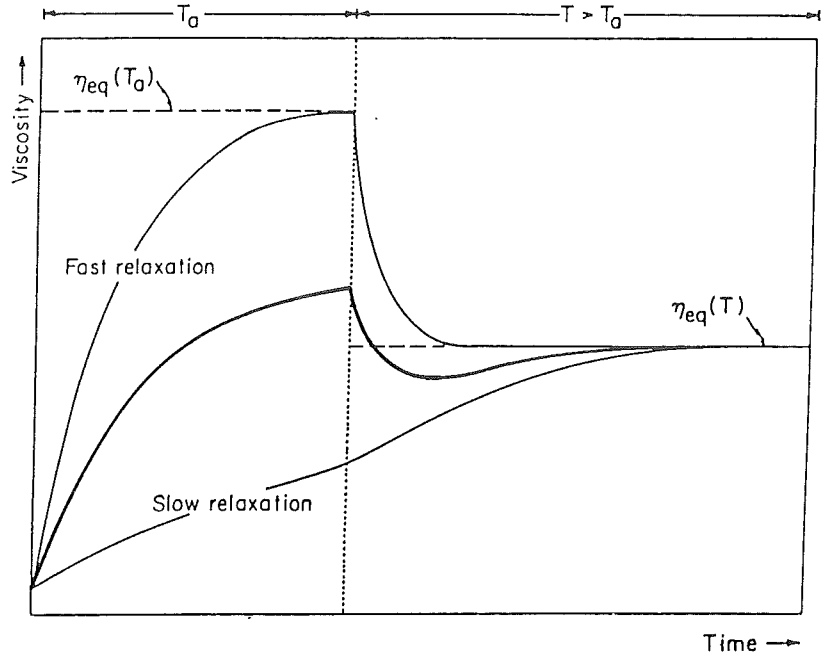
Tsao en Spaepen [14] stellen naast vergelijking 2.22 nog twee andere vergelijkingen voor de beschrijving van de verandering van de defectconcentratie voor:

$$\frac{dc_f}{dt} = -k_r (c_f - c_{feq}) \qquad 2.23$$

en

$$\frac{dc_f}{dt} = -k_r (c_f - c_{feq}) |c_f - c_{feq}| \qquad 2.24.$$

Deze vergelijkingen worden niet door Tsao en Spaepen aannemelijk gemaakt, zij merken eenvoudig op dat vergelijking 2.17 zodanig moet worden veranderd dat c_f tijdens annihilatie niet naar nul nadert maar uitkomt op c_{feq}. De laatste twee vergelijkingen zijn door Tsao en Spaepen [14] en Volkert en Spaepen [15] getest op de mogelijkheid de viscositeit van resp.



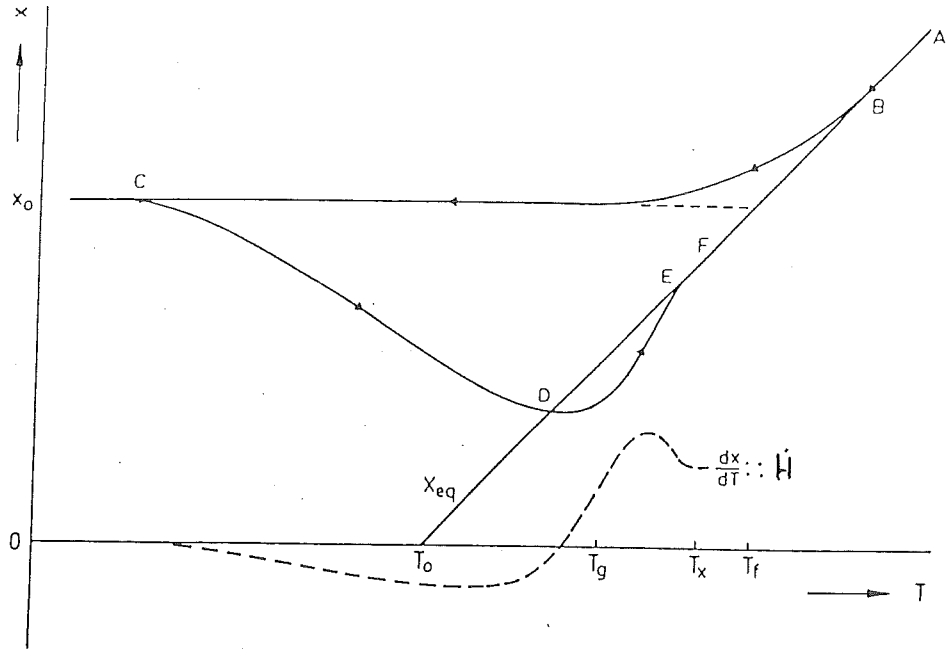
figuur 2.12 schematische weergave van een cross over experiment, de dikke lijn is de gemeten curve, de beide dunne lijnen geven de processen aan die zich afspelen tijdens de meting [16]

PdCuSi en PdNiPSi tijdens relaxatie te beschrijven, vergelijking 2.22 is door Volkert en Spaepen [16] getest op de mogelijkheid de viscositeit van PdNiPSi tijdens relaxatie te beschrijven. Hiertoe zijn vergelijking 2.22, 2.23 en 2.24 geïntegreerd waarmee drie vergelijkingen zijn gevonden voor de beschrijving van de defectconcentratie als functie van de tijd. In plaats van vergelijking 2.4 te gebruiken voor de evenwichtsdefectconcentratie is een vergelijking voor de viscositeit voorgesteld die als fitparameters de beginwaarde van de viscositeit, de eindwaarde van de viscositeit en de snelheidsconstante k_r heeft[1] . Spaepen c.s. zijn uiteraard niet in staat de beginwaarde van de viscositeit in een vergelijking weer te geven daar de isoconfigurationele bijdrage in het door Spaepen c.s. gebruikte model onbekend is. De metingen waarbij sprake was van annihilatie van vrij volume werden apart gefit van de metingen waarbij sprake was van aanmaak van vrij volume, wat betekent dat de snelheidsconstante k_r niet bedoeld is als materiaalconstante. De snelheidsconstante k_r mag voor de aanmaak van vrij volume anders zijn dan voor de annihilatie van vrij volume.

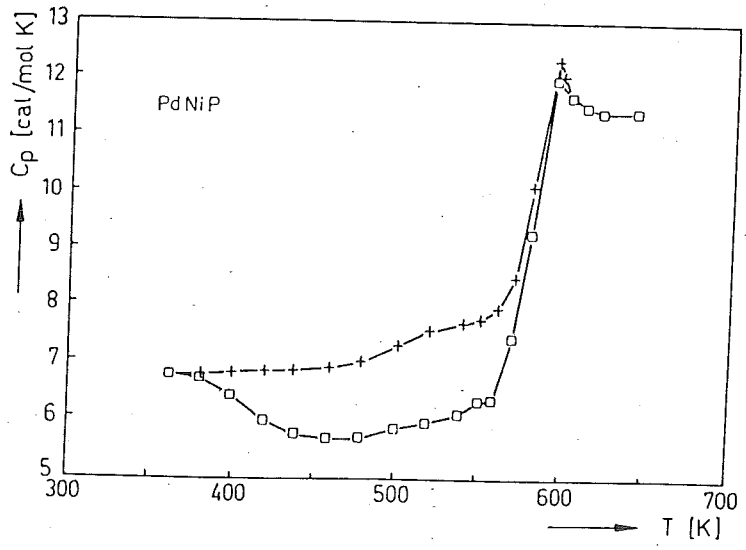
Spaepen c.s. geven geen duidelijkheid over de fitresultaten van de door hen geteste vergelijkingen. Zij vermelden in de drie genoemde artikels wisselende resultaten, in de eerste twee artikels vinden Spaepen c.s. dat aanmaak van vrij volume beter kan worden beschreven met vergelijking 2.23 en annihilatie van vrij volume beter kan worden beschreven met vergelijking 2.24. Een keuze tussen de vergelijkingen 2.22 en 2.24 wordt op grond van viscositeitsdata niet mogelijk geacht, daar vergelijking 2.22 tussen vergelijking 2.23 en 2.24 ligt. In het laatst genoemde artikel wordt vermeld dat aanmaak van vrij volume het beste kan worden beschreven met vergelijking 2.22 en dat annihilatie van vrij volume voor lage temperaturen het beste kan worden beschreven met vergelijking 2.24 en voor hoge temperaturen met vergelijking 2.22. Hoe goed de vergelijkingen de resultaten beschrijven in verhouding tot de verwachte ruis op de datapunten wordt in de artikels niet vermeld.

Volkert en Spaepen [16] vinden cross over gedrag wanneer relaxatie wordt onderbroken voordat de legering PdNiPSi is uitgerelaxeerd. Cross over gedrag wordt in het algemeen beschreven met behulp van verschillende relaxatieprocessen. In figuur 2.12 is dit voor twee relaxatieprocessen schematisch weergegeven. In de figuur zijn drie curves weergegeven, de dikke curve geeft de gemeten verandering van de viscositeit weer, de bovenste curve geeft de verandering van de viscositeit te gevolge van het snelle relaxatieproces weer, de onderste curve geeft de verandering van de viscositeit ten gevolge van het langzame relaxatieproces weer. Wanneer de beide processen worden gesommeerd wordt de gemeten curve verkregen. In het geval dat annihilatie van vrij volume wordt

[1] In feite fitten Tsao en Spaepen en later ook Volkert en Spaepen de rek als functie van de tijd. De reden hiervoor zal worden aangegeven in hoofdstuk 5.



figuur 2.13 schematische weergave van de verandering van vrij volume tijdens een isochroon DSC-experiment, $\frac{dx}{dT} :: \dot{H}$ [17]



figuur 2.14 a: experimentele DSC-curve voor PdNiP [17]

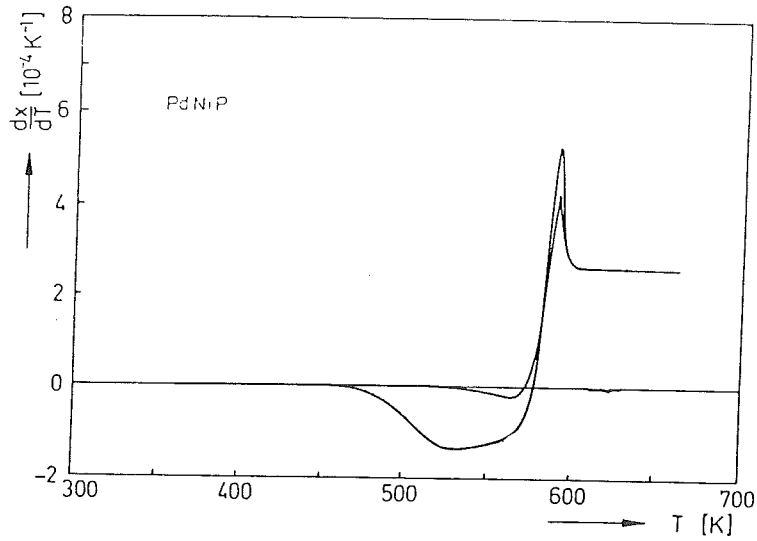
gemeten is bij een geschikte voorgloeibehandeling op temperatuur T_a het snelle proces op evenwicht gebracht (bovenste curve), waarna, na verhoging van de temperatuur, dit proces naar een andere evenwichtstoestand toe relaxeert, terwijl het langzame proces voortgaat in dezelfde richting als tijdens de voorgloeibehandeling (onderste curve). Door tegengesteld teken van de beide relaxatieprocessen wordt bij de gemeten viscositeit cross over waargenomen (dikke curve). Eenzelfde verschijnsel doet zich voor wanneer aanmaak van vrij volume wordt onderbroken voordat het langzame proces op evenwicht is gebracht. Dergelijke experimenten komen in dit verslag niet verder aan bod, in alle gevalllen is de relaxatie van een as quenched lintje onderzocht of is de relaxatie na een volledig uitgerelaxeerde voorgloeibehandeling onderzocht.

2.5 de glasovergang

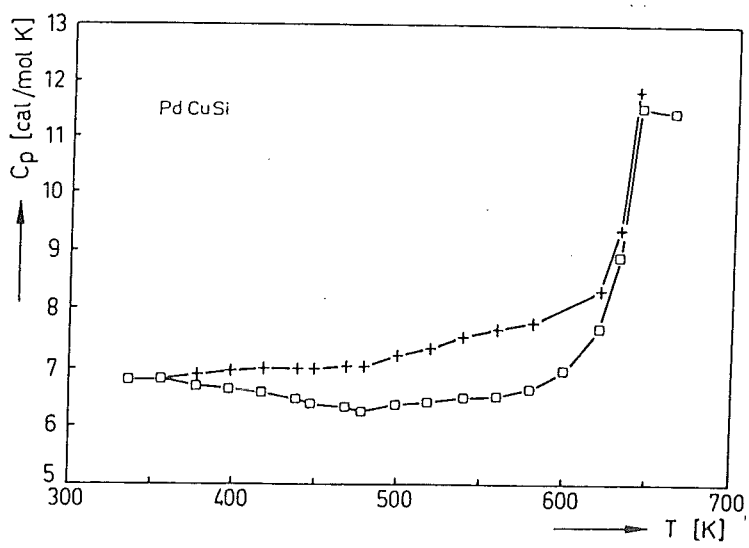
De glastemperatuur van een amorf metaal wordt in het algemeen bepaald uit een DSC-experiment. Wanneer de verandering in interne energie van een amorf metaal bij constante opwarmsnelheid wordt gemeten vindt men, per definitie, de glastemperatuur bij het buigpunt van de curve die de energieverandering per tijdseenheid ($\dot{H}$) weergeeft (zie figuur 2.13). Het betreft hier een definitie van de glastemperatuur die **niet** overeenkomt met de temperatuur T_g'. De temperatuur T_g' is gebruikt bij de bespreking van de verandering van het gemiddelde vrij volume per atoom van een glas tijdens de productie (zie figuur 2.2).

Het is van den Beukel en Sietsma [17] gelukt de DSC-curve te beschrijven door de verandering in de interne energie van een amorf metaal evenredig te stellen met de verandering in gereduceerd vrij volume. Een schematische weergave van de verandering in vrij volume tijdens een isochroon DSC-experiment is weergegeven in figuur 2.13. Het gereduceerde vrij volume verandert van x_{aq} naar x_{eq}, waarbij er door een hoge opwarmsnelheid hysteresis optreedt en het vrij volume onder de evenwichtslijn doorschiet. Vervolgens is er aanmaak van vrij volume nodig wat gepaard gaat met warmteabsorptie; de warmteabsorptie per tijdseenheid is maximaal in het buigpunt van de curve die de verandering van vrij volume beschrijft. Wanneer de verandering in de interne energie van een amorf metaal evenredig is met de verandering in gereduceerd vrij volume volgt dat de soortelijk warmte van een amorf metaal evenredig is met $\frac{dx}{dT}$. Het berekende resultaat voor de soortelijke warmte is weergegeven als een stippellijn in figuur 2.13, de berekende soortelijke warmte vertoont goede overeenkomst met wat in een DSC experiment wordt gemeten.

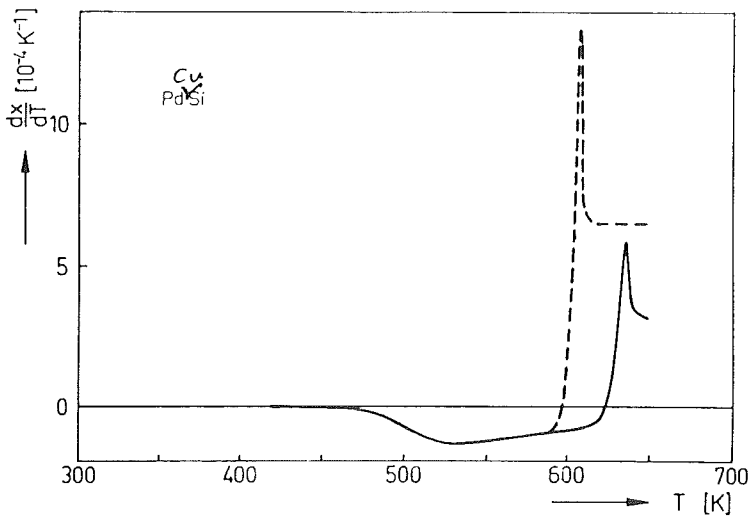
De kinetische parameters C_0 en Q (voor de beschrijving van k_r, zie vergelijking 2.17) en de evenwichtsparameters B en T_0 (voor de beschrijving van de



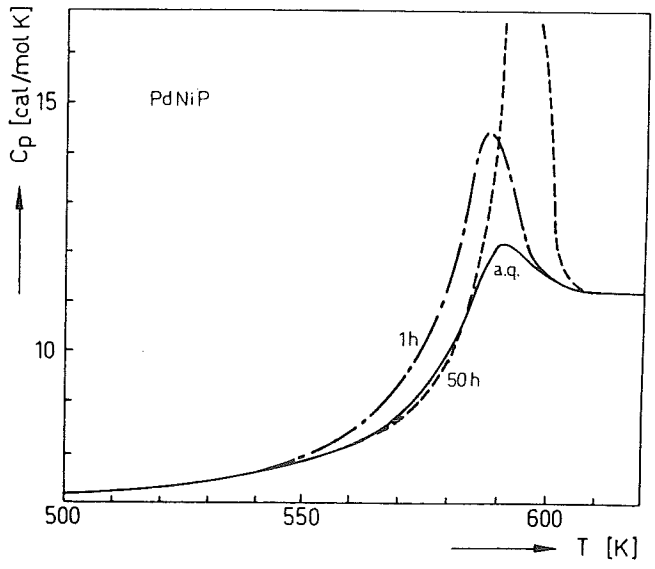
figuur 2.14 b: berekende DSC-curve voor PdNiP [17]



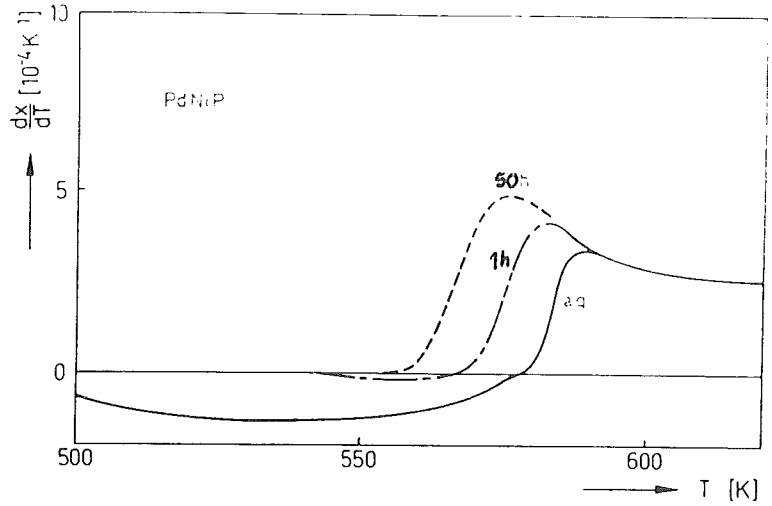
figuur 2.15 a: experimentele DSC curve voor PdCuSi



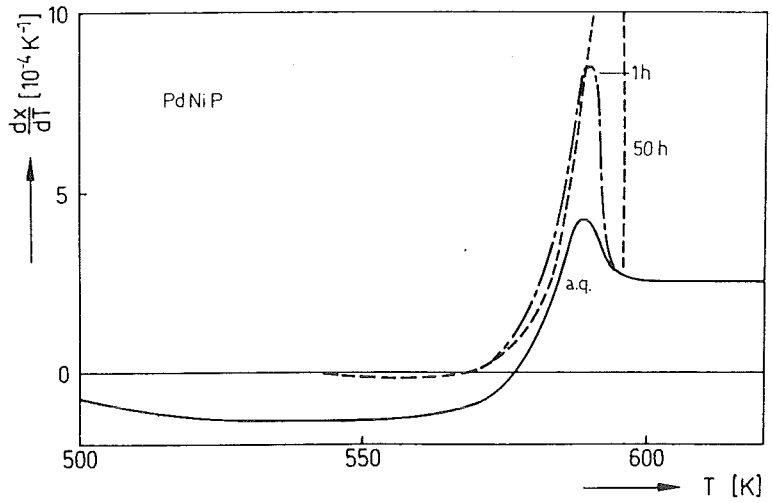
figuur 2.15 b: berekende DSC curve voor PdCuSi, getrokken lijn: B en T_0 bepaald uit fit met vergelijking 2.15 aan de evenwichtswaarden van de viscositeit, gestreepte lijn: B en T_0 bepaald uit een fit met vergelijking 2.14 aan de evenwichtswaarde van de viscositeit



figuur 2.16 a gemeten DSC-curve voor PdNiP na voorgloeien op T=540 K gedurende de aangegeven tijden [17]



figuur 2.16 b berekende DSC-curve voor PdNiP, vergelijking 2.24



figuur 2.16 c berekende DSC-curve voor PdNiP, vergelijking 2.22

evenwichtsdefectconcentratie, zie vergelijking 2.14) zijn bepaald uit de verandering van de geluidssnelheid in amorf PdNiP. De verandering in de geluidssnelheid wordt evenredig gesteld met de verandering in gereduceerd vrij volume:

$$\Delta v^2 = A_E(x(t)-x(0)) \qquad 2.25.$$

Met de parameters bepaald door Koebrugge [20] uit de geluidssnelheidsmetingen kan het DSC-signaal voor PdNiP worden beschreven; dit berekende signaal komt goed overeen met de gemeten waarden (zie figuur 2.14 a en b). Wanneer voor de berekening van de glasovergang voor PdCuSi dezelfde waarden voor C_0 en Q worden gebruikt en voor B en T_0 waarden worden gebruikt die gevonden zijn met fits met vergelijking 2.15 aan de evenwichtswaarden van de viscositeit van PdCuSi, wordt eveneens de gemeten DSC-curve goed beschreven. Wanneer voor B en T_0 waarden worden gebruikt die zijn bepaald uit fits met vergelijking 2.14 aan de evenwichtswaarden van de viscositeit van PdCuSi, wordt de DSC-curve niet goed beschreven (zie figuur 2.15 a en b). Op grond van de glasovergang concluderen van den Beukel en Sietsma dat voor de beschrijving van de evenwichtsniveaus van de viscositeit de Fulcher-Vogel vergelijking moet worden gekozen.

Van den Beukel en Sietsma concluderen verder dat een berekening van de glasovergang het mogelijk maakt voor de beschrijving van de verandering van vrij volume tussen vergelijking 2.22 en 2.24 te kiezen. Zij vinden dat voor de beschrijving van het DSC signaal tijdens annihilatie van vrij volume het niet uitmaakt of vergelijking 2.22 of 2.24 wordt gebruikt; tijdens de aanmaak van vrij volume beschrijft vergelijking 2.24 het DSC signaal, wanneer verschillende voorgloeibehandelingen worden gesimuleerd, niet goed (zie figuur 2.16b). Vergelijking 2.22 doet dit wel goed (zie figuur 2.16c). Van den Beukel en Sietsma kiezen hierom voor vergelijking 2.22 voor de beschrijving van aanmaak van vrij volume. Op dit aspect van de berekening van de glastemperatuur zal worden teruggekomen in hoofdstuk 5.

2.6 de legering PdNiP

Aan de legering $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ zijn niet eerder viscositeitsexperimenten gedaan. Wel is door Chen e.a. de lineaire uitzettingscoefficient bepaald [19] en zijn er in de sectie fcm1 door Koebrugge geluidssnelheidsmetingen verricht aan de legering die voor dit afstudeeronderzoek is gebruikt. De resultaten hiervan zullen in hoofdstuk 5 worden vergeleken de resultaten van de viscositeitsmetingen.

3 meetmethode

3.1 het materiaal

Het voor de experimenten gebruikte glas is de legering $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$. Deze legering is eenvoudig tot glas te maken; zelfs afgeschrikt aan lucht is het voor een deel amorf. De legering kan over een temperatuurgebied van 40 K op de volledig gerelaxeerde toestand worden gebracht zonder dat kristallisatie optreedt. De legering wordt in de sectie fcm1 niet alleen gebruikt voor viscositeitsmetingen maar ook voor relaxatieonderzoek met behulp van de geluidssnelheidsopstelling [21].

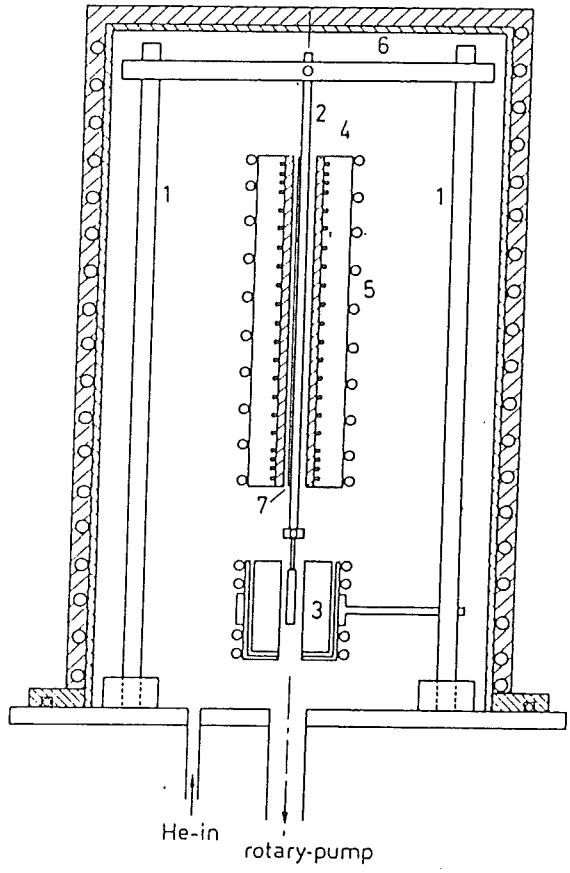
Van de legering is met de flitsgietmethode met een afkoelsnelheid van ongeveer 10^3 Ks^{-1} lint gemaakt. Het lint is met behulp van röntgendiffractie gecontroleerd op kristalliniteit en laat in de DSC een glasovergang zien met een glastemperatuur van 595 K bij een opwarmsnelheid van 20 K/min [22]. In tegenstelling tot de voorheen in de sectie fcm1 gebruikte materialen van Vacuumschmelze (o.a. FeNiB) zijn van dit zelf geproduceerde lint de doorsnede en de relaxatietoestand minder goed reproduceerbaar.

De matige reproduceerbaarheid van de doorsnede van het lint wordt veroorzaakt door variaties in de spuitdruk, oxides in de smelt die de doorstroming door de spuitopening beïnvloeden en de lage draaisnelheid van het koperen wiel. Deze lage draaisnelheid is gekozen om een werkbare dikte (~ 50 μm) en breedte (~ 1.5 mm) te verkrijgen. Om de fout in de berekende viscositeit te beperken is voor ieder preparaat na de meting op gemiddeld 20 plaatsen de doorsnede bepaald. De doorsnede kan met een imprecisie van ongeveer 5% worden bepaald. (In dit verslag wordt in alle gevallen met de imprecisie het 95% betrouwbaarheidsinterval van de normale verdeling bedoeld. Wanneer het aantal metingen kleiner of gelijk is aan 20 wordt het 95% betrouwbaarheidsinterval bepaald uit de Student t verdeling.) De gemeten doorsnedes en imprecisies worden in de hoofdstukken 4 en 5 vermeld.

De slechte reproduceerbaarheid van de relaxatietoestand van het materiaal is te wijten aan het opwarmen van het koperen wiel tijdens de produktie. Hierdoor zal de effectieve afkoelsnelheid variëren waardoor de relaxatietoestand varieert. Dergelijke problemen zijn reeds eerder opgemerkt door Kokmeier [23] die gemeten heeft aan zelf geproduceerd $Pd_{80}Si_{20}$ lint. De resultaten zijn mede hierom zodanig uitgewerkt dat het niet nodig was de hoeveelheid vrij volume in de as quenched toestand te kennen.

3.2 de kruipopstelling

De viscositeit van amorfe metalen wordt over het algemeen bepaald met behulp van kruipexperimenten. Wanneer het criterium van von Mises geldig is geldt voor de viscositeit:



figuur 3.1 schematische weergave van de kruipopstelling

1	kwarts staaf	2	lint
3	LVDT	4	oven
5	hitteschild	6	klok

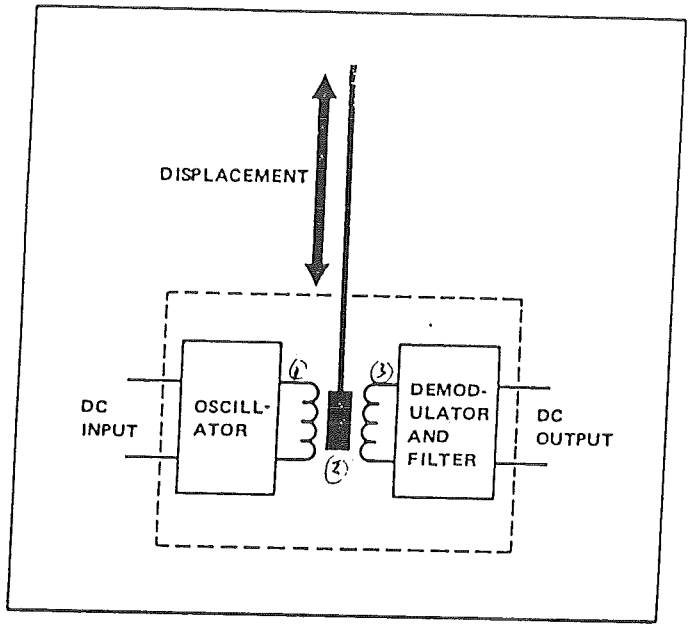
$$\eta = \frac{s}{3\dot{\varepsilon}} \qquad 3.1,$$

met s de normaalspanning en $\dot{\varepsilon}$ de reksnelheid.

Met de in figuur 3.1 schematisch weergegeven kruipopstelling is het mogelijk de verlenging van een amorf lint als functie van de tijd te bepalen. De opstelling bestaat uit een oven met thermocoax stookwikkelingen die is bevestigd aan een koperen staaf. Aan het bovenste punt van twee kwarts staven kan een lint worden bevestigd aan een brug met ophangpunt, aan het onderste punt van de kwarts staven is een watergekoelde verplaatsingsopnemer bevestigd (lineair variable displacement transducer, LVDT). Aan het uiteinde van het lint wordt een gewichthouder bevestigd waarop tijdens de proef een gewicht kan worden geplaatst. Aan de gewichthouder is de weekijzeren kern voor de LVDT bevestigd, de werking en ijking van de LVDT worden besproken in paragraaf 3.3.

De buitenkant van de oven is afgeschermd met een hitteschild (35 ^{0}C), waardoor de temperatuur van de kwarts staven niet hoog wordt. Door de geringe uitzettingscoëfficiënt van kwarts is de bijdrage aan de geregistreerde verlenging ten gevolge van het uitzetten van de kwarts staven verwaarloosbaar. De hele opstelling is in een klok geplaatst die met een pomp en een ventiel kan worden gevuld met een onderdruk helium; doordat de stookwikkelingen zijn vervaardigd van thermocoax kan de opstelling ook in lucht worden gebruikt. Uit eerdere metingen van de druk in de klok is gebleken [22] dat na 3 uur pompen en spoelen met helium de druk constant blijft op 16 Pa. Daar de drukmeter tijdens de experimenten stuk was kon de druk niet worden gemeten. De temperatuur in de oven wordt geregeld met een Thomson TC ovenregelaar met koude las compensator (West 2071). De ovenregelaar geeft op de graad nauwkeurig de te regelen temperatuur weer. Op de temperatuur in de oven wordt teruggekomen in paragraaf 3.4.

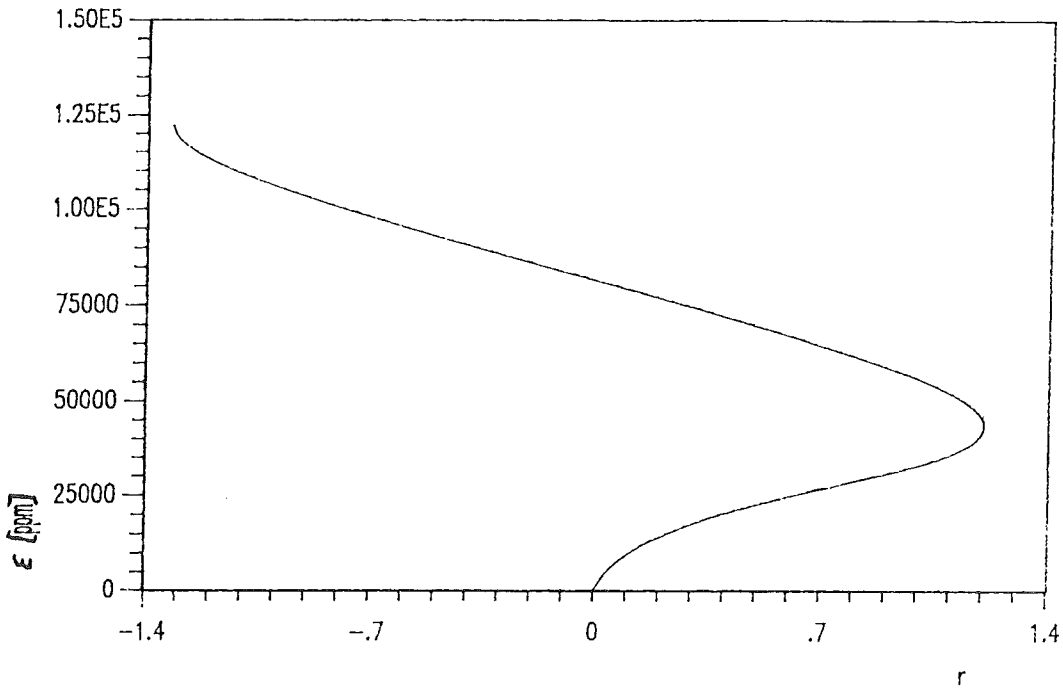
Een proef begint met een lint van ongeveer 40 cm lang, waaraan de gewichthouder en een weekijzeren kern is bevestigd, in het lood in de klok te hangen. De weekijzeren kern wordt in de LVDT gebracht, de klok wordt vervolgens gesloten en afgepompt onder gelijktijdig doorspoelen met helium. Na 3 uur pompen wordt een opwarmcyclus gestart waardoor de oven de gewenste temperatuur kan bereiken. Dit duurt gemiddeld 1000 seconden zodat bij hoge temperaturen niet meer sprake kan zijn van een as quenched lint. Nadat de gewenste temperatuur is bereikt wordt het gewicht op de gewichthouder gelegd en kan het meetprogramma worden gestart. Tijdens de proef blijft de pomp in werking en wordt de klok voortdurend met helium gespoeld.



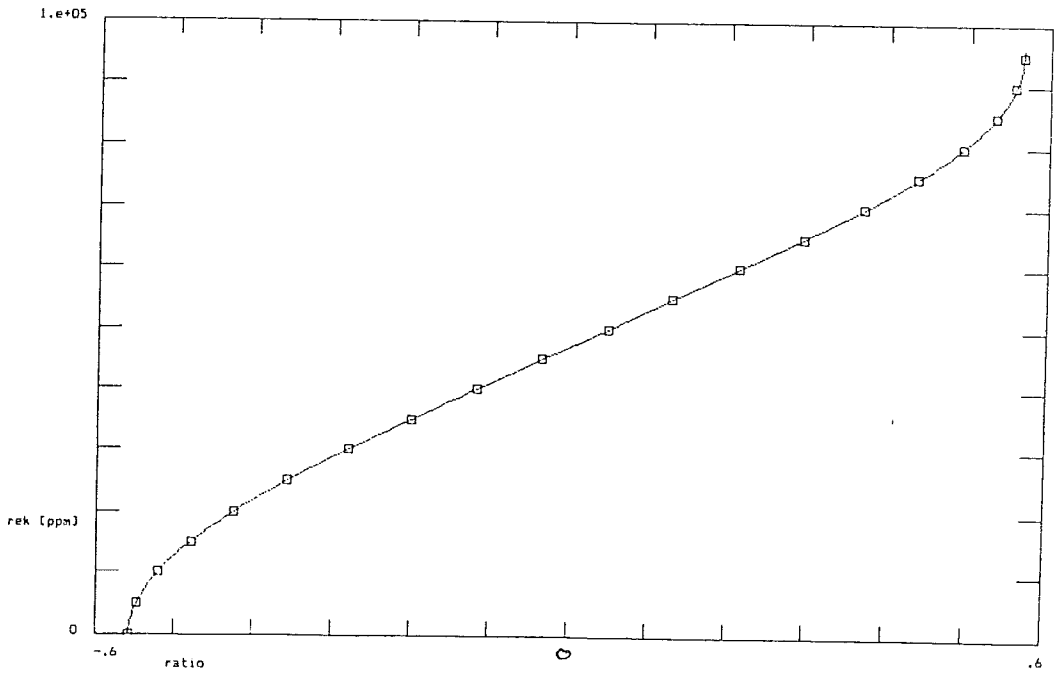
figuur 3.2 schematische weergave van een LVDT

1 primaire spoel 2 weekijzeren kern

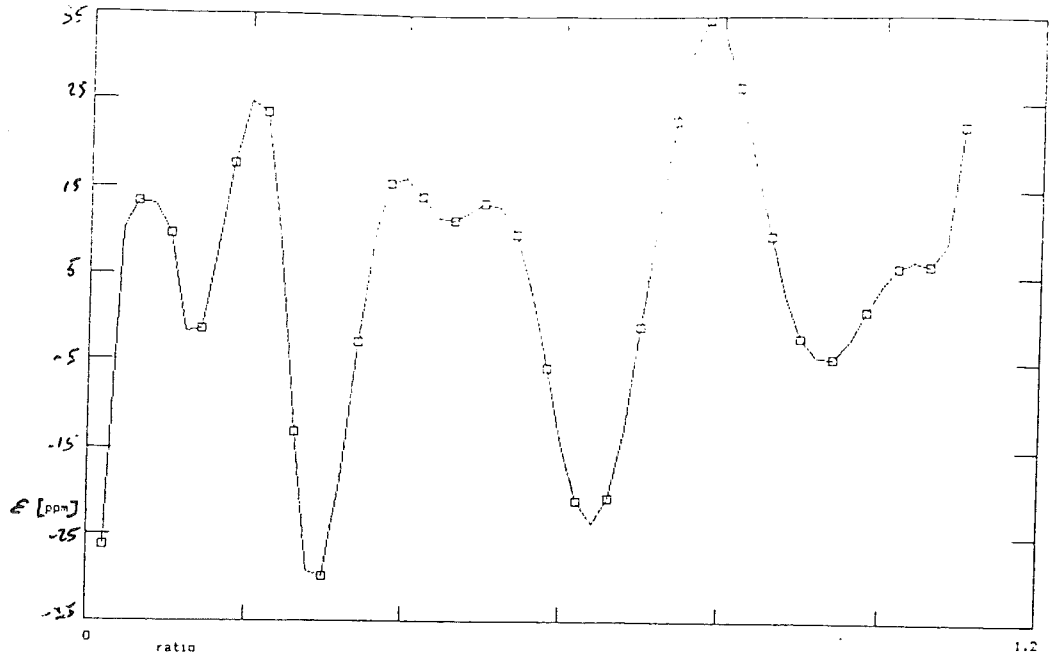
3 secundaire spoel



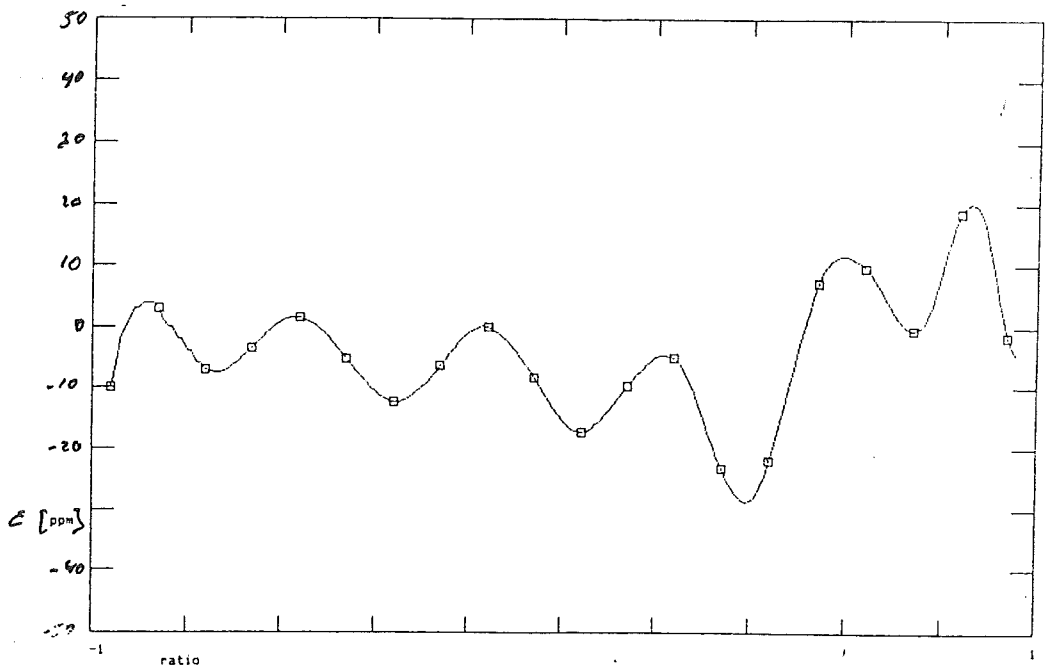
figuur 3.3, rek versus ratio voor de oude LVDT



figuur 3.4 De rek als functie van de ratio (r) voor de nieuwe LVDT



figuur 3.5 verschil tussen de eerste ijking en de tweede ijking van de oude LVDT voor $0.02<r<1.1$ ($\varepsilon<40.000$ ppm)



figuur 3.6 verschil tussen de eerste ijking en de tweede ijking van de oude LVDT voor $0.96<r<0.96$ ($\varepsilon>40.000$ ppm)

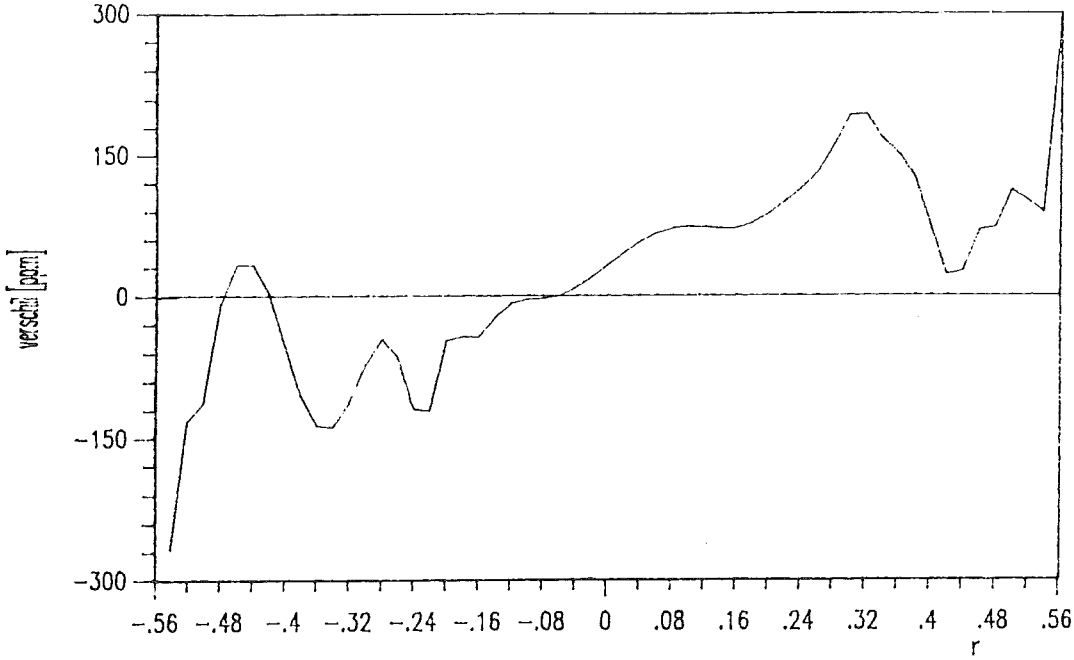
3.3 de ijking van de LVDT

Tijdens de experimenten zijn twee LVDT's gebruikt, een HP type 7 DCT-100 6VDC bij een ingangsspanning van 6.085 V (hierna wordt deze LVDT de 'oude LVDT' genoemd) en een Schlumberger type DF 5.0 bij een ingangsspanning van 24.032 V (hierna wordt deze LVDT de 'nieuwe LVDT' genoemd).

De werking van de LVDT berust op de koppeling tussen de ingangsspanning over een primaire spoel, de uitgangsspanning over een secundaire spoel en de plaats van een weekijzeren kern (zie figuur 3.2). De in- en uit- gangsspanning wordt tijdens een experiment geregistreerd door 2 Keithley millivoltmeters (195A digitale multimeter) die in ratio worden ingelezen in een IBM computer. De verhouding tussen in- en uit-gangsspanning (r) is een functie van de plaats van de weekijzeren kern, van de temperatuur en van de primaire spanning. Deze beide laatste variabelen zijn tijdens de experimenten zorgvuldig constant gehouden zodat het mogelijk is de plaats van de weekijzeren kern te bepalen uit r.

Om uit de ratio r de plaats van de weekijzeren kern te kunnen bepalen zijn de beide LVDT's met een vaste primaire spanning geijkt op een draaibank. De weekijzeren kern werd hiertoe aan de gewichthouder bevestigd en met verplaatsingen van 200 μm in de gecenterde LVDT geschoven. De verplaatsingen werden opgemeten met een meetklok (afleesfout 50 μm), de in- en uit- gangsspanning werden gemeten met twee voltmeters. De gemeten rek als functie van r voor de oude en nieuwe LVDT is weergegeven in figuren 3.3 en 3.4. Voor de oude LVDT is er een lineair gebied voor $-0.6<r<0.6$, voor de nieuwe LVDT voor $-0.4<r<0.4$. Omdat voor de oude LVDT dit lineaire gebied te klein is (een verlenging van slechts 28.000 ppm) en omdat vòòr de ijking in het verkeerde gebied is gemeten ($0<r<1.1$ bij $0<\varepsilon<40.000$ ppm) is er voor $0.02<r<1.1$ ($\varepsilon<40.000$ ppm) en $-0.96<r<0.96$ ($\varepsilon>40.000$ ppm) een fitfunctie gezocht. Voor de fitfunctie is een spline weergave van een kubisch polynoom gekozen [24]. Hiermee kunnen de ijkpunten zonder systematische afwijkingen worden gefit. De met deze fit berekende standaarddeviatie tijdens de ijking bedraagt 11 ppm voor het gebied $0.02<r<1.1$ en 9 ppm voor het gebied $-0.96<r<0.96$. De ijkpunten van de nieuwe LVDT zijn ook gefit met kubische splines, de standaarddeviatie tijdens de ijking bedraagt voor de nieuwe LVDT 14 ppm voor het gebied $-0.56<r<0.57$. Met de nieuwe LVDT is het mogelijk de rek van een lintje tot 95.500 ppm te volgen.

Er zijn twee eisen waaraan de gekozen fits voldoen: er zijn geen trends in de datapunten die niet door de fit zijn gevolgd en er is geen ruis meegefit. In het ideale geval levert een dergelijk fit de ware ijkcurve van de LVDT. Om te controleren of er per meting variaties optreden in het signaal van de LVDT is voor beide LVDT's een tweede ijking uitgevoerd. Ook deze ijkingen zijn gefit met kubische splines en de berekende verschillen



figuur 3.7,verschil eerste ijking en tweede ijking van de nieuwe LVDT

met de eerste ijking zijn weergegeven in de figuren 3.5, 3.6 en 3.7. De grote periode waarover de beide ijkingen verschillen en het grote verschil tussen de berekende curves (vooral voor $0.02<r<1.1$ bij de oude LVDT en de nieuwe LVDT) wijzen erop dat de verschillen systematisch zijn. Een verklaring voor de opgemerkte verschillen kan worden gezocht in de verandering van de uitgangsspanning bij verplaatsing van de kern in het xy-vlak van de LVDT (de z-richting is de lengte richting van de LVDT). De herhalingsijkingen zijn uitgevoerd met een opnieuw gecentreerde LVDT, zodat een kleine verplaatsing van de weekijzeren kern in het xy-vlak niet onmogelijk is. Ervaring leert dat beweging "met de hand" van de weekijzeren kern in het xy-vlak een sterke verandering in het uitgangssignaal levert.

Doordat de uitgangsspanning een functie is van de x en y coördinaten van de weekijzeren kern is het niet mogelijk de ware ijkcurve te bepalen. Voor beide LVDT's is de eerste ijking gekozen voor de bepaling van de ijkcurve, een schatting van de fout die met deze keuze wordt gemaakt is door de moeilijke quantificeerbaarheid van de xy-afhankelijkheid van de uitgangsspanning niet gegeven.

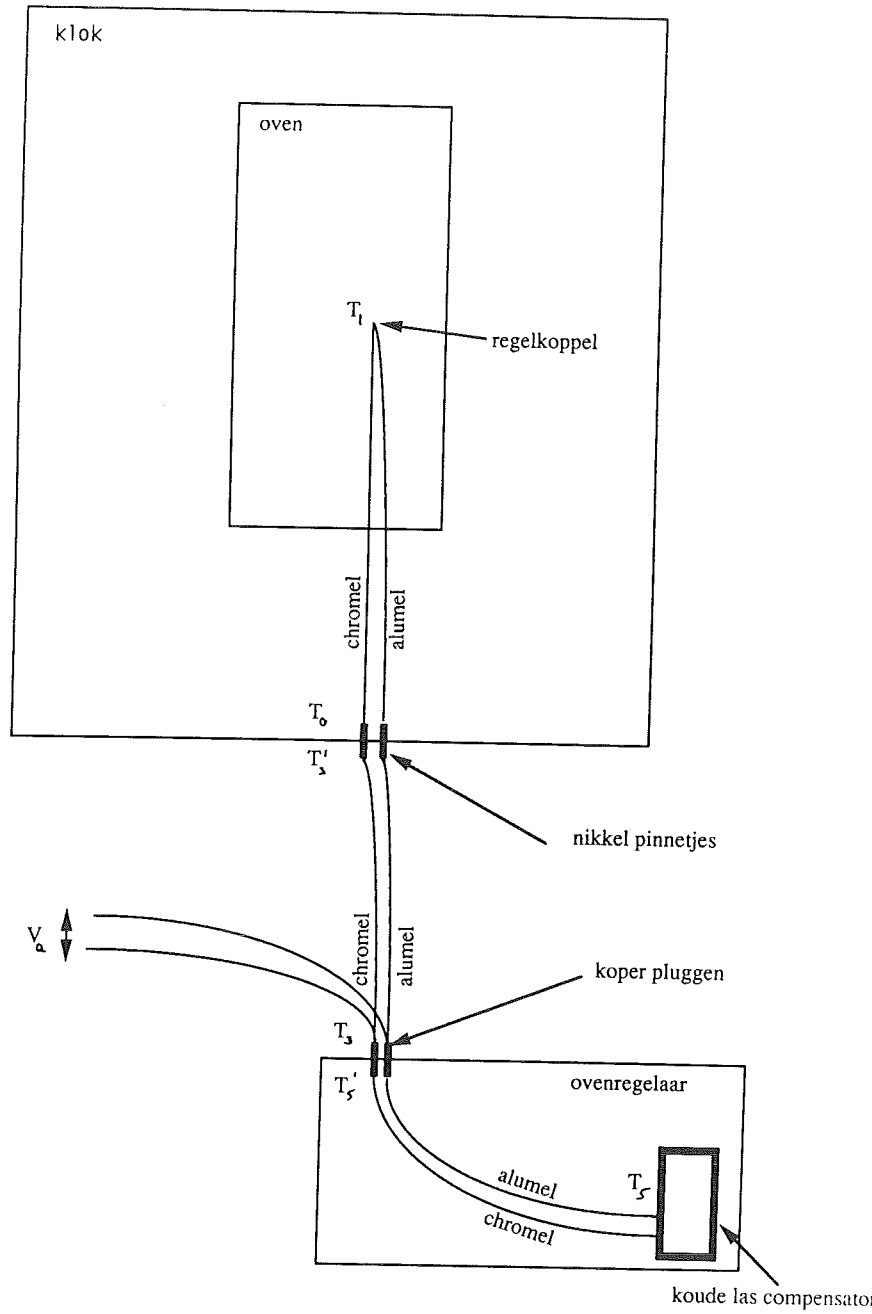
Met de ijkcurve kan, uit de tijdens een experiment gemeten r-waarden, de rek van een amorf lint als functie van de tijd worden berekend. Uit de afgeleide van de rek-tijd curve kan de viscositeit worden berekend.

3.4 de linttemperatuur

3.4.1 inleiding

Om de standaarddeviatie in de viscositeitsmetingen te bepalen is het belangrijk de temperatuurschommelingen tijdens een meting te kennen. Om experimenten onderling te kunnen vergelijken is het belangrijk de variaties in "de over de meettijd gemiddelde linttemperatuur" voor verschillende metingen te kennen. Over dit laatste aspect zal in deze paragraaf een inleiding worden gegeven, de resultaten hiervan met betrekking tot de resultaten van de viscositeitsmetingen en de temperatuurschommelingen tijdens een viscositeitsmeting zullen worden besproken in de hoofdstukken 4 en 5.

Er zijn drie oorzaken aan te geven voor variaties in de over de meettijd gemiddelde linttemperatuur: de reproduceerbaarheid van het temperatuurprofiel, de nauwkeurigheid waarmee de temperatuur van het regelkoppel wordt ingesteld en de grootte van de temperatuurgradiënt in het xy-vlak van de oven. De drie oorzaken zullen in de volgende paragrafen worden besproken.



figuur 3.8, de opstelling

3.4.2 het temperatuurprofiel

Het temperatuurprofiel in de oven kan worden ingesteld door middel van zogenaamde 'heat leaks' van de oven naar het hitteschild toe. De temperatuur in de oven is bij constante druk binnen een graad nauwkeurig constant over een lengte van 180 mm, buiten dit gebied daalt de temperatuur sterk (2 graden per mm) [22]. Het temperatuurprofiel is afhankelijk van de druk in de klok, een druk van 16 Pa helium geeft een goed instelbaar temperatuurprofiel bij een goede warmteoverdracht. Wanneer gedurende 3 uur de klok wordt afgepompt en gespoeld met helium is het temperatuurprofiel voldoende nauwkeurig reproduceerbaar [22].

In dit verslag zal ervan worden uitgegaan dat het temperatuurprofiel niet per meting verschilt, de lengte waarover het lint wordt verondersteld te verlengen op de ingestelde temperatuur is op 200 mm gesteld.

3.4.3 de opstelling

In figuur 3.8 is de opstelling weergegeven waarmee de kruipexperimenten zijn uitgevoerd en waarmee van Veldhuizen [25] de verandering in de rek tijdens kristallisatie van FeNiB heeft gemeten. Op de ovenregelaar wordt de wenswaarde T_w ingesteld. De temperatuur T_1 wordt geregeld door de ovenregelaar met behulp van een regelkoppel en de stookwikkelingen van de oven. De thermospanning die de ovenregelaar van het regelkoppel krijgt aangeboden (V_{reg}) wordt vergeleken met de thermospanning die met de wenswaarde T_w correspondeert. Dit kan doordat gebruik wordt gemaakt van gestandaardiseerd thermokoppel materiaal (Chromel en Alumel). Wanneer V_{reg} te hoog is wordt de stroom naar de stookwikkelingen afgeknepen, wanneer V_{reg} te laag is wordt de stroom naar de stookwikkelingen verhoogd. De ovenregelaar is in staat de thermospanning van het regelkoppel binnen 1000 seconden gelijk te maken aan de thermospanning die met de wenswaarde correspondeert. De thermospanning die de ovenregelaar van het regelkoppel krijgt aangeboden wordt in de ovenregelaar met een koude las compensator gecorrigeerd met de omgevingstemperatuur van de ovenregelaar (T_5).

Naast de temperatuurgradiënt T_1-T_5 wordt de thermospanning die de ovenregelaar van het regelkoppel krijgt aangeboden bepaald door twee extra temperatuurgradiënten: er is een temperatuurgradiënt over de twee nikkel pinnetjes die uit de klok steken en over de twee koper pluggen die in de ovenregelaar steken. De thermospanning die de ovenregelaar van het regelkoppel krijgt aangeboden V_{reg} is gelijk aan:

$$V_{reg}=\{[P_1(T_5)-P_2(T_5)]-[P_1(T_1)-P_2(T_1)]\}+\{[P_1(T_3)-P_2(T_3)]-[P_1(T_5')-P_2(T_5')]\}$$
$$+\{[P_1(T_0)-P_2(T_0)]-[P_1(T_3')-P_2(T_3')]\} \qquad 3.2,$$

met P_1 de potentiaalfunctie van de chromeldraad en P_2 de potentiaalfunctie van de alumeldraad, beiden zijn een functie van de temperatuur. In appendix I worden de verschillende bijdragen aan de thermospanning aannemelijk gemaakt.

Uit temperatuurmetingen blijkt dat de temperatuur T_3' kleiner is dan T_5'. Daar het zeer waarschijnlijk is dat T_0 groter is dan T_3' is het mogelijk dat de temperatuurgradiënten tegengesteld teken hebben en elkaar gedeeltelijk opheffen (zie vergelijking 3.2). De temperatuur T_1 is gelijk aan de wenswaarde T_w wanneer de verschillen tussen T_0 en T_3' (ΔT_{nikkel}) en tussen T_3' en T_5' (ΔT_{koper}) gelijk aan nul zijn en wanneer de temperatuur T_5 goed door de koude las compensator van de ovenregelaar wordt geregistreerd.

De thermospanning V_a wordt tijdens de meting door een schrijver geregistreerd. Deze thermospanning is gelijk aan:

$$V_a=\{[P_1(T_5)-P_2(T_5)]-[P_1(T_1)-P_2(T_1)]\}+\{[P_1(T_0)-P_2(T_0)]-[P_1(T_3')-P_2(T_3')]\} \qquad 3.3.$$

Wanneer de draden vanaf de nikkel pinnetjes tot aan T_5 worden vervangen door koperdraden is de thermospanning die de ovenregelaar krijgt aangeboden gelijk aan:

$$V_{reg,koper}=\{[P_1(T_0)-P_2(T_0)]-[P_1(T_1)-P_2(T_1)]\} \qquad 3.4.$$

De voorwaarden voor T_w gelijk aan T_1 zijn in dit geval: T_0 gelijk aan T_5 en een goede registratie van T_5.

In de volgende paragrafen zullen de resultaten worden besproken van experimenten waarbij is onderzocht of de koper pluggen en de nikkel pinnetjes als een isotherm blok kunnen worden opgevat (d.i. de temperatuurverschillen ΔT_{nikkel} en ΔT_{koper} gelijk aan nul) en of de temperatuur T_5 goed wordt geregistreerd.

3.4.4 de temperatuur T_1

De eerste serie temperatuurmetingen is uitgevoerd met de opstelling weergegeven in figuur 3.8. Met deze opstelling zijn 5 temperatuurmetingen uitgevoerd waarvan de gemiddelde meettijd gelijk is aan 80.000 seconde. Deze meettijd komt overeen met de meettijd tijdens een viscositeitsmeting. De resultaten die in dit hoofdstuk worden besproken zijn de variaties voor verschillende metingen van de over de meettijd gemiddelde

temperatuur. De fluctuaties in de temperatuur tijdens een meting zullen worden besproken in hoofdstuk 5.

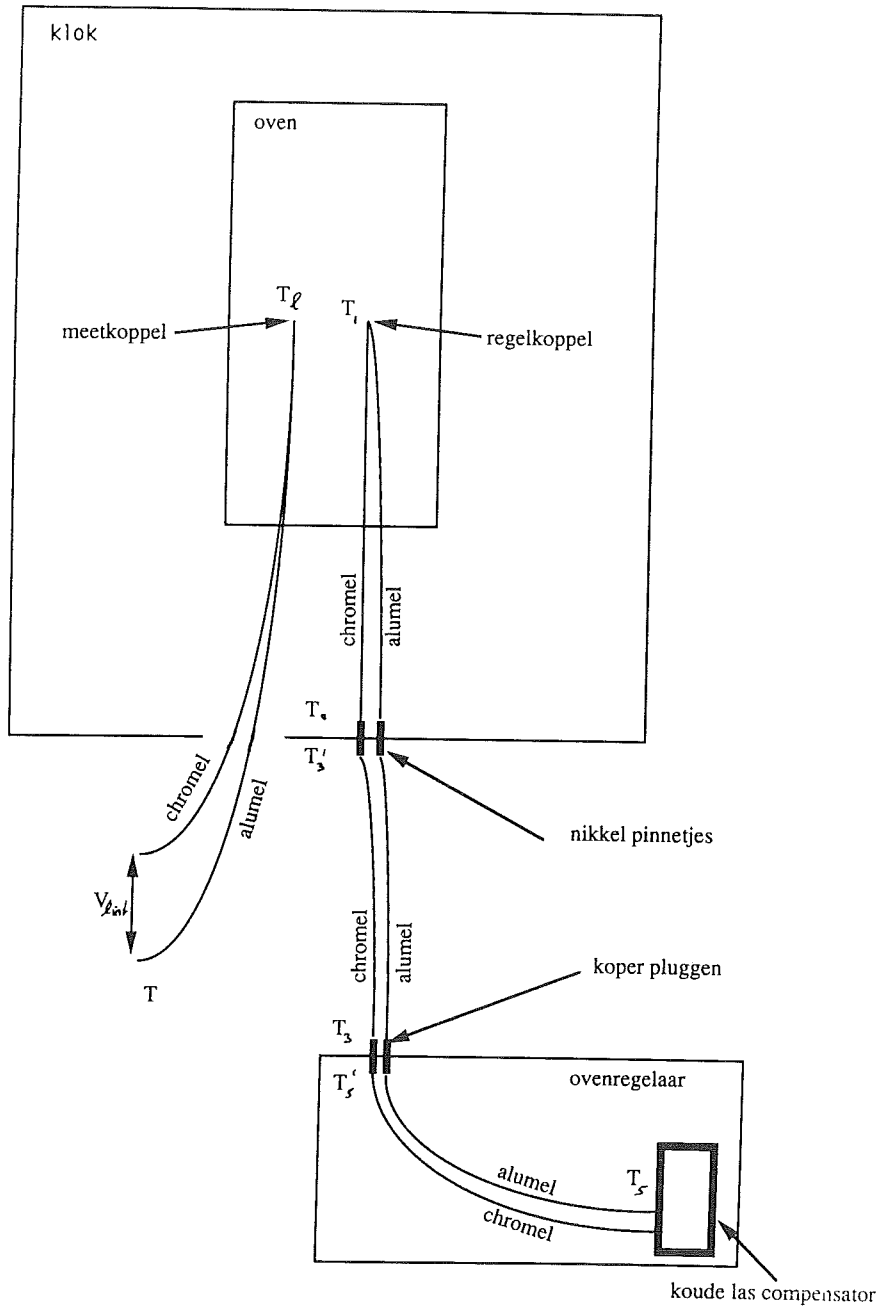
De thermospanning V_a en de temperatuur T_3 ten opzichte van smeltend ijs zijn met twee millivoltmeters gemeten, de door de millivoltmeters geregistreerde thermospanning wordt doorgegeven aan een computer, de temperatuur die met de som van de beide signalen correspondeert wordt $T_{1,s}$ genoemd. $T_{1,s}$ is alleen gelijk aan T_1 wanneer ΔT_{nikkel} gelijk is aan nul (zie vergelijking 3.3). De twee voorwaarden ΔT_{koper} gelijk aan nul en een goede registratie van T_5 zijn, ten opzichte van de condities voor T_w gelijk aan T_1, vervallen.

In dit verslag wordt aangenomen dat het verschil tussen de over de meettijd gemiddelde thermospanning die de ovenregelaar van het regelkoppel krijgt aangeboden en de thermospanning die met de wenswaarde T_w correspondeert gelijk aan nul is. Met andere woorden de stookcapaciteit van de oven en de regelende werking van de ovenregelaar is goed (de ovenregelaar is een PID-regelaar). Wanneer het bovengenoemde verschil gelijk aan nul is, leveren de variaties in de over de meettijd gemidelde temperatuur $T_{1,s}$ informatie over de variaties in ΔT_{koper} en in de registratie van T_5. Immers, wanneer de temperatuurgradiënt ΔT_{nikkel} ervoor zorgt dat de thermospanning die de ovenregelaar van het regelkoppel krijgt aangeboden hoger wordt zal de stroom naar de stookwikkelingen worden afgeknepen zodat T_1 lager wordt. Variaties in de temperatuurgradient ΔT_{nikkel} worden zo met T_1 door de ovenregelaar gecompenseerd. Omdat zowel de thermospanning van temperatuur T_1 als van de temperatuurgradiënt ΔT_{nikkel} in de thermospanning V_a voorkomen zal V_a hierdoor niet variëren. Variaties in ΔT_{koper} en in de registratie van T_5 worden door de ovenregelaar ook met T_1 gecompenseerd. Deze variaties kunnen, omdat de thermospanning die het gevolg is van ΔT_{koper} en van T_5 **niet** in V_a voorkomt, met V_a worden gemeten. Wanneer de variaties in ΔT_{koper} en in de registratie van T_5 onafhankelijk zijn geldt voor $\hat{s}_{reg}$, d.i. de standaarddeviatie in de temperatuur T_1 ten gevolge van variaties in ΔT_{koper} en ten gevolge van variaties in de registratie van T_5, de volgende vergelijking:

$$\hat{s}_{reg} = \sqrt{\hat{s}^2_{T_5} + \hat{s}^2_{\Delta T_{koper}}} \qquad 3.5.$$

(In dit verslag wordt in alle gevallen met een schatting van de standaarddeviatie de RMS-waarde met N-1 vrijheidsgraden $\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (<x>-x_i)^2}{(N-1)}}$ bedoeld, de in dit verslag gehanteerde korte notatie hiervoor is $\hat{s}$.)

Om de standaarddeviatie $\hat{s}_{reg}$ te bepalen is de standaarddeviatie van de meetmethode om T_3 te meten ($\hat{s}_T$) bepaald. Dit is gedaan door 5 maal de temperatuur van kokend water te meten met een opnieuw aangemaakte thermosfles met ijs. Hiermee werd gevonden dat $\hat{s}_T$ gelijk is aan 0.2 K. De in de temperatuur $T_{1,s}$ gemeten standaarddeviatie $\hat{s}_{1,m}$ is hiermee, na correctie met $\hat{s}_T$, gelijk aan $\hat{s}_{reg}$. Wanneer variaties in de meting van T_3 onafhankelijk zijn



figuur 3.9, de opstelling voor het meten van de linttemperatuur

van de variaties in de registratie van T_5 en variaties in ΔT_{koper} kan $\hat{s}_{reg}$ worden berekend met:

$$\hat{s}_{reg} = \sqrt{\hat{s}_{1,m}^2 - \hat{s}_T^2} \qquad 3.6.$$

De resultaten van de hierboven beschreven metingen zijn: $<T_w - T_{1,s}> = 3.4$ K, $\hat{s}_{1,m}$ is gelijk aan 0.4 K. Dit betekent dat $\hat{s}_{reg}$ gelijk is aan 0.3 K. De standaarddeviatie in de variaties in T_3 is, na correctie voor de meetmethode, gelijk aan 0.2 K, de gemiddelde waarde is 28 ^{0}C.

Wanneer ΔT_{nikkel} gelijk is aan nul is het mogelijk T_1 tijdens een viscositeitsmeting te bepalen door T_3 en V_a te registreren. Onder deze voorwaarde wordt T_1 nauwkeuriger bepaald dan wanneer T_1 gelijk wordt gesteld aan T_w, $\hat{s}_{reg}$ is immers ongelijk aan nul. Dit zal in hoofdstuk 4 aan de hand van viscositeitsmetingen verder worden onderzocht.

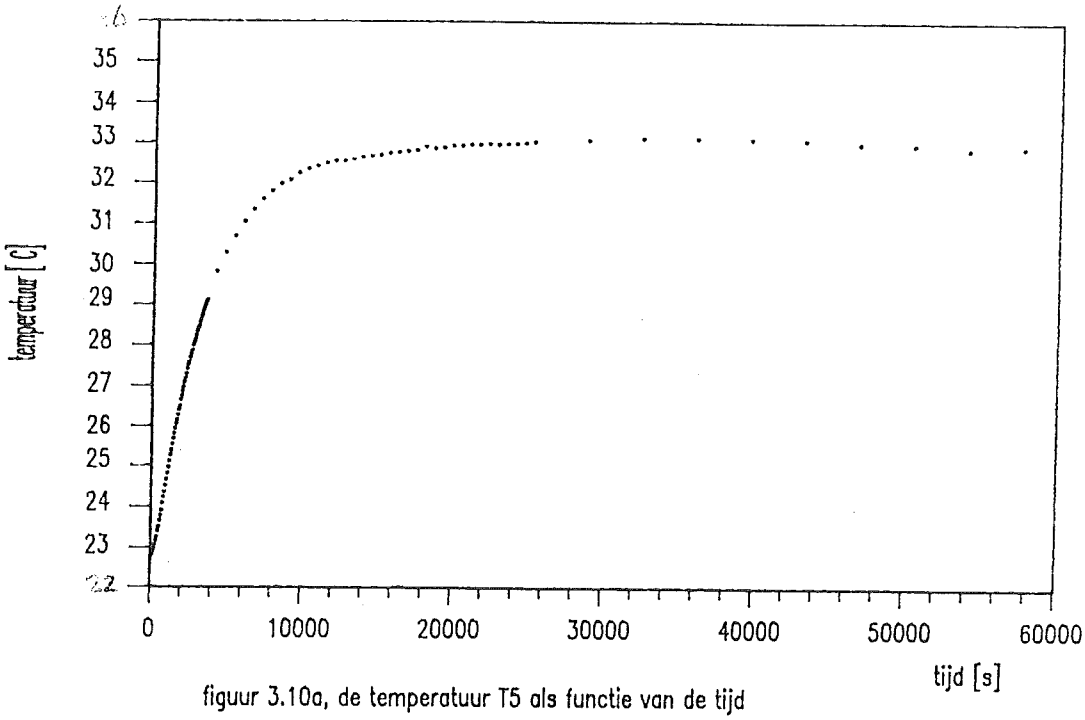
3.4.5 de linttemperatuur

In figuur 3.9 is de opstelling weergegeven waarmee de linttemperatuur T_ℓ kan worden gemeten. Met deze opstelling zijn 4 temperatuurmetingen uitgevoerd waarvan de gemiddelde meettijd gelijk is aan 80.000 seconde. Ook hier gaat het om de variaties voor verschillende metingen van de over de meettijd gemiddelde temperatuur. Naast het regelkoppel is een meetkoppel aanwezig wat via een gat in de onderkant van de klok op de plaats van het lint is aangebracht. De millivoltmeter die is aangesloten op het meetkoppel registreert de thermospanning V_{lint} met V_{lint} gelijk aan:

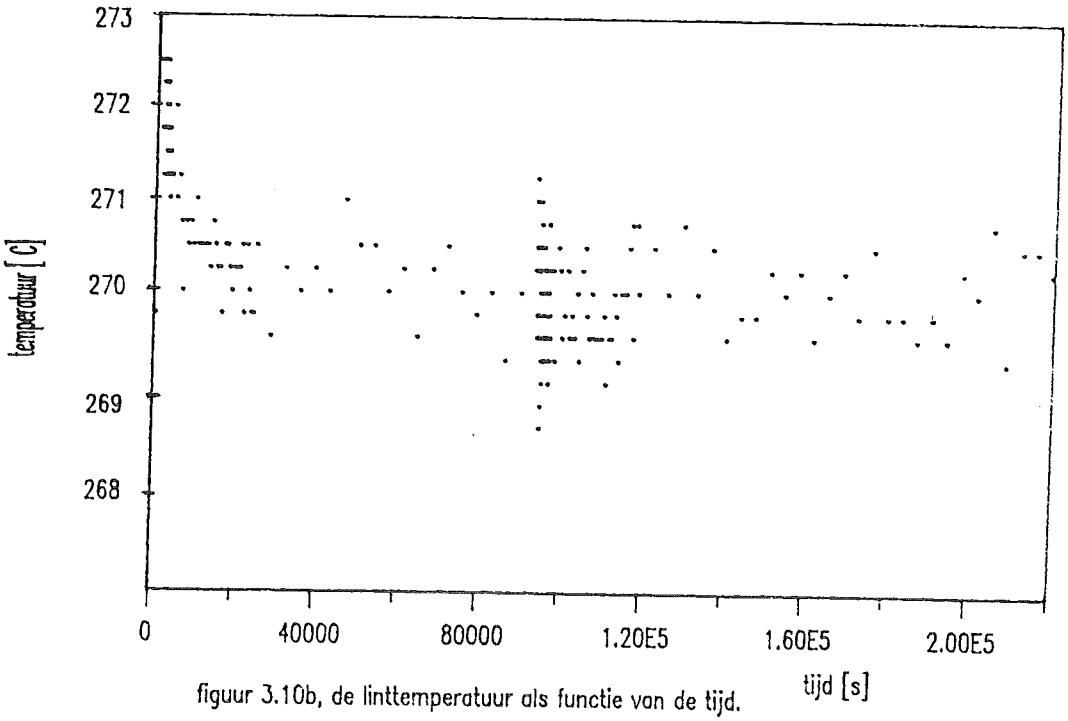
$$V_{lint} = [P_1(T_4) - P_2(T_4)] - [P_1(T_1) - P_2(T_1)] \qquad 3.7.$$

De temperatuur T_4 wordt ten opzichte van smeltend ijs met een millivoltmeter bepaald. De door de millivoltmeters geregistreerde waarde wordt doorgegeven aan een computer, de som van de beide signalen is gelijk aan T_ℓ.

Doordat de klok in dit geval niet meer kan worden afgepompt zijn het temperatuurprofiel en de warmteoverdrachtscoëfficiënt niet bekend. Hierdoor is het onzeker of de gemeten waarde van T_ℓ overeenstemt met de waarde die het lint zou hebben wanneer de klok kan worden afgepompt. Het is eveneens onzeker of de in de temperatuur T_ℓ aanwezige variaties met standaarddeviatie $\hat{s}_{lint}$ worden beïnvloed door het gat onderin de klok. Hierdoor geeft de gemeten standaarddeviatie $\hat{s}_{\ell,m}$, na correctie voor de standaarddeviatie ten gevolge van de meetmethode, een bovengrens aan voor de som van de standaarddeviaties in de registratie van T_5 en van de standaarddeviaties in ΔT_{nikkel} en



figuur 3.10a, de temperatuur T5 als functie van de tijd



figuur 3.10b, de linttemperatuur als functie van de tijd.

ΔT_{koper}, d.i. een bovengrens van de standaarddeviatie in T_1 ($\hat{s}_{tot}$). Voor $\hat{s}_{lint}$ geldt wanneer de druk in de klok onafhankelijk is van de variaties in de temperatuur:

$$\hat{s}_{lint} = \sqrt{\hat{s}^2_{tot} + \hat{s}^2_{gat}} \qquad 3.8,$$

met $\hat{s}^2_{gat}$ de bijdrage aan de standaarddeviatie ten gevolge van het gat in de klok. Voor $\hat{s}_{tot}$ geldt eveneens onder voorwaarde van onafhankelijkheid:

$$\hat{s}_{tot} = \sqrt{\hat{s}^2_{T_5} + \hat{s}^2_{\Delta T_{koper}} + \hat{s}^2_{\Delta T_{nikkel}}} = \sqrt{\hat{s}^2_{\Delta T_{reg}} + \hat{s}^2_{\Delta T_{nikkel}}} \qquad 3.9.$$

Wanneer variaties in de meting van T_4 onafhankelijk zijn van de variaties in de registratie van T_5 en variaties in ΔT_{nikkel} en ΔT_{koper} kan $\hat{s}_{lint}$ worden berekend met:

$$\hat{s}_{lint} = \sqrt{\hat{s}^2_{\ell,m} - \hat{s}^2_T} \qquad 3.10.$$

De resultaten van de hierboven beschreven meting zijn: $<T_w - T_\ell> = 6.8$ K, $\hat{s}_{\ell,m}$ is gelijk aan 0.75 K. De bovengrens van de standaarddeviatie in T_1 is gelijk aan 0.7 K, $\hat{s}_{lint} > \hat{s}_{reg}$. Het kan zijn dat deze hogere waarde volledig toe te schrijven is aan de onzekerheid in de linttemperatuur door de onbekende druk in de klok, de hogere waarde kan eveneens wijzen op variaties in ΔT_{nikkel}. Wanneer dit laatste het geval is zal, wanneer T_3 en V_a worden geregistreerd, de bepaling van T_1 nauwkeuriger zijn dan wanneer T_1 gelijk wordt gesteld aan T_w.

Het grote gemiddelde verschil tussen T_w en T_ℓ wordt voor een deel veroorzaakt door het gat onderin de klok. Hoe groot de temperatuurgradiënt in het xy-vlak van de oven is kan niet worden bepaald. Dit zal verder aan bod komen in hoofdstuk 4.

3.4.6 de temperatuur T_5

Om te controleren of T_5 goed wordt geregistreerd door de koude las compensator van de ovenregelaar is deze temperatuur met een thermokoppel met koude las in smeltend ijs gemeten. T_5 neemt gedurende lange tijd toe (~ 10 K in 3 uur, zie figuur 3.11a). Omdat door een stijging van T_5 de thermospanning die de ovenregelaar van het regelkoppel krijgt aangeboden kleiner zou worden wanneer T_5 niet wordt geregistreerd, zal de linttemperatuur alleen constant zijn wanneer T_5 goed wordt geregistreerd. In figuur 3.11b is T_ℓ als functie van de tijd weergegeven, de temperatuur T_ℓ neemt over dezelfde tijd waarin T_5 toeneemt af met 2 K. Het is zeer waarschijnlijk dat hieruit kan worden geconcludeerd dat T_5 goed wordt geregistreerd door de koude las compensator van de ovenregelaar en dat de ovenregelaar een overshoot heeft van 2 K. Deze conclusie is onjuist wanneer de feitelijke waarde van de

overshoot gelijk is aan 12 K. In dat geval wordt, wanneer de temperatuur T_5 niet goed wordt geregistreerd, de gemeten overshoot in de linttemperatuur 2 K. Dit is echter zeer onwaarschijnlijk.

Wanneer de chromel en de alumel draden buiten de klok worden vervangen door koperdraden wordt T_5 als schatting van T_0 gebruikt (zie vergelijking 3.4). Daar T_5 voor een groot deel wordt bepaald door het opwarmen van de elektronika in de ovenregelaar (T_5 is ongeveer 5 graden hoger dan T_3') is dit geen verstandige schatting van T_0.

3.4.7 samenvatting

Uit metingen van de linttemperatuur blijkt dat bij een vaste wenswaarde de over de meettijd gemiddelde waarde van de linttemperatuur varieert. Wanneer T_w wordt gebruikt als schatting van T_ℓ varieert de schatting rondom T_ℓ met een bovengrens van de standaarddeviatie gelijk aan 0.7 K. Het is mogelijk dat deze standaardeviatie kleiner wordt wanneer $T_{1,s}$ als schatting van T_ℓ wordt gebruikt, in dit geval is de standaarddeviatie gelijk aan 0.3 K.

Wanneer T_3 **niet** nauwkeurig is bepaald (dit geldt voor een aantal viscositeitsmetingen), zal geen gebruik worden gemaakt van het signaal van de schrijver, maar wordt T_w gebruikt als schatting van T_ℓ. Van Veldhuizen [25] stelt bij de uitwerking van zijn resultaten T_3 gelijk aan 25 ^{0}C en gebruikt in alle gevallen het signaal van de schrijver. Het is niet duidelijk of deze methode om T_ℓ te bepalen nauwkeuriger is dan met behulp van T_w.

De temperatuur T_5 wordt goed door de koude las compensator van de ovenregelaar geregistreerd.

In hoofdstuk 5 zal worden geprobeerd de temperatuurgradiënt in het xy-vlak van de oven te bepalen aan de hand van viscositeitsmetingen. De hier gepresenteerde resultaten geven, door het gat onder in de klok tijdens het meten van T_ℓ, over de temperatuurgradiënt in het xy-vlak geen uitsluitsel.

3.5 de fout in de meting

In deze paragraaf wordt als samenvatting van hoofdstuk 3 een foutenanalyse gegeven. Er zal voorlopig alleen een kwalitatieve foutenanalyse worden gegeven, in hoofdstuk 4 en 5 zal een kwantitatieve schatting van de fout worden gegeven.

Er zijn twee soorten fouten belangrijk: fouten die voor elk experiment gelijk zijn en fouten die per experiment verschillen en van belang zijn voor een onderlinge vergelijking van de experimenten.

In de eerste categorie komt de belangrijkste bijdrage van temperatuurschommelingen, verder zijn er bijdragen van de ijking van de LVDT en de afname van het oppervlak ten gevolge van de optredende verlenging. Deze laatste bijdrage is alleen constant wanneer alle experimenten als resultaat eenzelfde totale verlenging hebben. Hierop wordt teruggekomen in hoofdstuk 5. Naast deze meetmethode afhankelijke bijdrage in de fout zijn er bijdragen inherent aan de keuze van de grootheid voor de bestudering van het relaxatieproces. Zo zal de E-modulus toenemen en het volume van het preparaat afnemen ten gevolge van struktuurrelaxatie, waardoor de gemeten verlenging wordt beïnvloed.

De belangrijkste fout in de laatste categorie is de variatie in de over de tijd gemiddelde linttemperatuur. Verder is er een bijdrage van de variaties in gemiddelde doorsnede van de lintjes. Deze fouten komen in hoofdstuk 4 aan bod.

4 de evenwichtswaarden van de viscositeit van PdNiP

4.1 inleiding

In de hoofdstukken 4 en 5 zullen de resultaten worden gepresenteerd van viscositeitsmetingen aan PdNiP. In dit hoofdstuk zullen de resultaten aan bod komen van viscositeitsmetingen aan volledig gerelaxeerd PdNiP, in hoofdstuk 5 zal de verandering van de viscositeit van PdNiP tijdens relaxatie worden besproken.

4.2 experimenten

Er zijn totaal 52 viscositeitsexperimenten gedaan waarbij de metastabiele evenwichtstoestand is bereikt. De experimenten zijn uitgevoerd bij 11 verschillende temperaturen binnen het temperatuurgebied van 545 K tot en met 580 K. Voor de presentatie en bespreking van de resultaten zijn de experimenten in 2 groepen onderverdeeld; de L-experimenten en de cycle-experimenten. Bij de L-experimenten is alleen de viscositeit gemeten, bij de cycle-experimenten zijn zowel de viscositeit als de schatting van de regelkoppeltemperatuur $T_{1,s}$ nauwkeurig gemeten.

De meettijd en de ingestelde temperatuur van de L-experimenten zijn weergegeven in tabel 4.1. Experimenten waarvoor de lettercode gelijk is (b.v. de twee experimenten p004 en p011) zijn uitgevoerd zonder de klok open te maken. Dit betekent dat alleen voor een dergelijke serie experimenten het zeker is dat de plaats van het lint in het xy-vlak van de oven niet is veranderd.

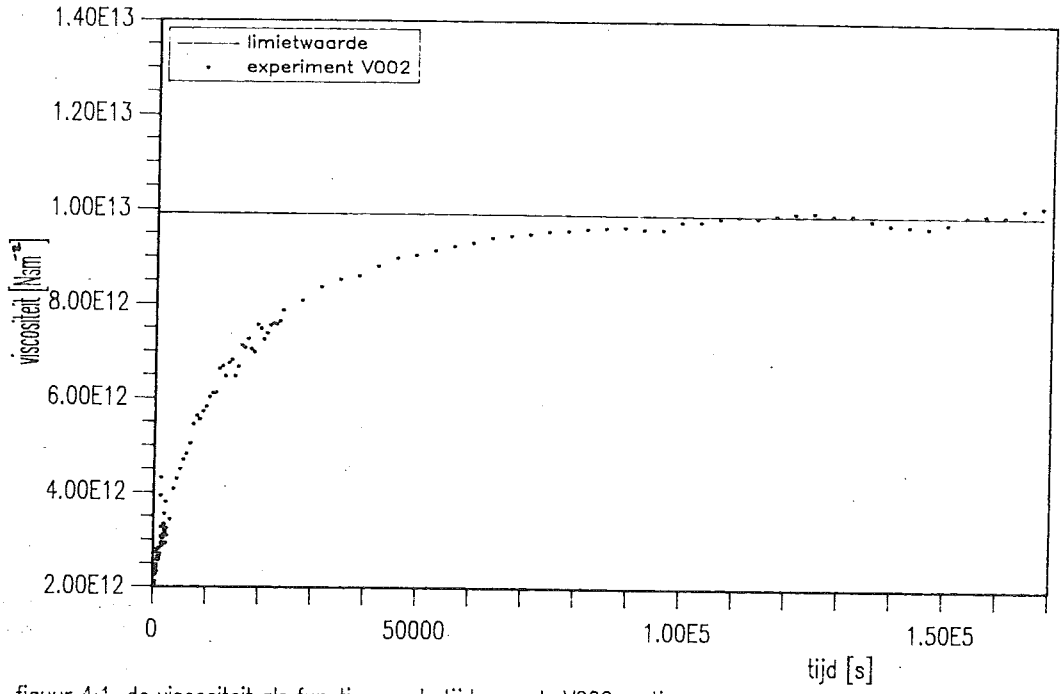
Zoals vermeld in paragraaf 3.1 is de doorsnede van het lint niet constant en is het voor een nauwkeurige bepaling van de viscositeit nodig de doorsnede van ieder lint afzonderlijk te bepalen. In tabel 4.1 zijn van ieder lint de doorsnede en de relatieve imprecisie hierin weergegeven. Met de doorsnede en het tijdens de meting aangebrachte gewicht is de normaalspanning s berekend.

tabel 4.1; de L-experimenten;

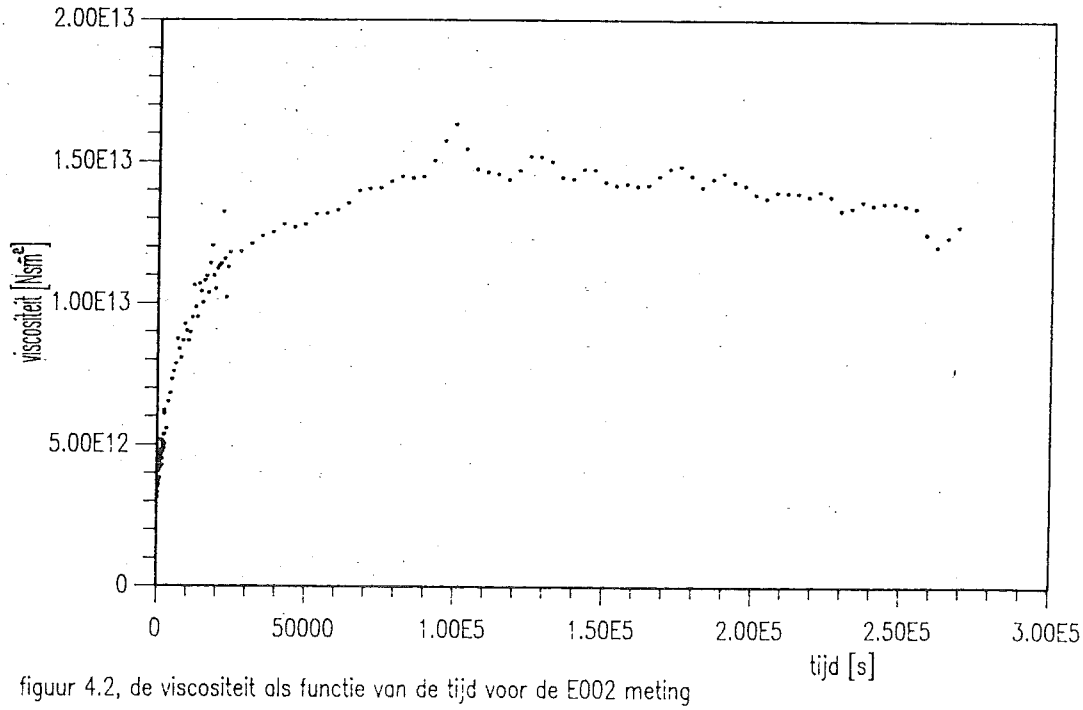
code	temperatuur	gloeitijd	voorgloeibehandeling	s	doorsnede(1)	$\delta A/\langle A\rangle$	η_{eq}
-	(K)	(s)	-	MPa	mm^2	%	$\frac{Ns}{m^2}$
a002	555	79.200	AQ-toestand	0.62	$8.07.10^{-2}$	3.07	$3.44.10^{12}$
d002	560	50.400	AQ-toestand	3.63	$7.68.10^{-2}$	5.18	$1.26.10^{12}$
e002	550	273.600	AQ-toestand	3.68	$7.58.10^{-2}$	7.31	$1.40.10^{13}$
f002	555	136.800	AQ-toestand	3.52	$7.93.10^{-2}$	3.80	$4.00.10^{12}$
g002	570	2.940	AQ-toestand	4.32	$6.97.10^{-2}$	4.34	$1.39.10^{11}$
h002	552	219.600	AQ-toestand	4.08	$7.38.10^{-2}$	3.58	$7.37.10^{12}$
i002	565	32.400	AQ-toestand	1.33	$7.69.10^{-2}$	3.36	$5.10.10^{11}$
j002	570	10.200	AQ-toestand	1.39	$7.38.10^{-2}$	3.48	$1.80.10^{11}$
m002	570	600	260.000 s op T=500 K	1.39	$7.34.10^{-2}$	3.64	$1.20.10^{11}$
m004	575	600	zie proef M002	1.39	$7.34.10^{-2}$	3.64	$4.60.10^{10}$
p004	555	72.000	AQ-toestand	0.73	$6.92.10^{-2}$	4.14	$3.35.10^{12}$
p006	560	32.400	zie proef P004	0.73	$6.92.10^{-2}$	4.14	$1.09.10^{12}$
p008	565	32.400	zie proef P006	0.73	$6.92.10^{-2}$	4.14	$3.76.10^{11}$
p010	555	28.800	zie proef P008	0.73	$6.92.10^{-2}$	4.14	$3.32.10^{12}$
p011	560	50.400	zie proef P010	0.73	$6.92.10^{-2}$	4.14	$1.07.10^{12}$
q004	553	201.600	36.000 s op T=553 K	1.57	$6.52.10^{-2}$	7.06	$1.00.10^{13}$
q006	563	36.000	zie proef Q004	1.57	$6.52.10^{-2}$	7.06	$9.76.10^{11}$
q008	553	133.200	zie proef Q006	1.57	$6.52.10^{-2}$	7.06	$9.99.10^{12}$
q011	563	54.000	zie proef Q008	1.57	$6.52.10^{-2}$	7.06	$9.82.10^{11}$
r002	565	12.000	AQ-toestand	0.70	$7.16.10^{-2}$	3.05	$5.53.10^{11}$
r004	575	2.000	zie proef R002	0.70	$7.16.10^{-2}$	3.05	$6.48.10^{10}$
s002	545	369.600	AQ-toestand	10.92	$6.78.10^{-2}$	4.47	$5.31.10^{13}$
s006	560	72.000	zie proef S002	1.51	$6.78.10^{-2}$	4.47	$1.73.10^{12}$
v002	550	172.800	AQ-toestand	3.98	$6.99.10^{-2}$	3.79	$9.91.10^{12}$
v004	555	61.200	zie proef V002	1.49	$6.99.10^{-2}$	3.79	$2.73.10^{12}$
x002	545	580.000	AQ-toestand	13.89	$6.53.10^{-2}$	8.10	$4.57.10^{13}$
mvisa[1]	550	0	AQ-toestand	4.21	$6.43.10^{-2}$	3.30	$9.15.10^{12}$
mvisa[1]	550	400.000	AQ-toestand	4.88	$5.55.10^{-2}$	3.70	$9.15.10^{12}$

(1) Het experiment met code mvisa is twee maal vermeld daar in dit geval de doorsnede zowel vòòr de meting als na de meting is bepaald. In alle overige gevallen is de doorsnede na de meting bepaald.

Alle cycle-experimenten zijn uitgevoerd aan één lintje met doorsnede $(6.75\pm0.21).10^{-2}$ mm^2 bij een spanning van 0.75 MPa, de temperatuur en de meettijd van de afzonderlijke metingen zijn weergegeven in tabel 4.2. De eerste 16 metingen worden in dit verslag cycle-experiment A genoemd, de laatste 8 metingen worden cycle-experiment B genoemd. Er wordt verschil gemaakt tussen de beide sets metingen daar de plaats van het lint in het xy-vlak van de oven voor de beide sets verschillen. Na het afkoelen van de laatste meting van cycle-experiment A is de klok geopend en het lint iets verplaatst. Zowel tijdens cycle-experiment A als tijdens cycle-experiment B hing het lint "op het oog" in het lood.



figuur 4.1, de viscositeit als functie van de tijd voor de V002 meting



figuur 4.2, de viscositeit als functie van de tijd voor de E002 meting

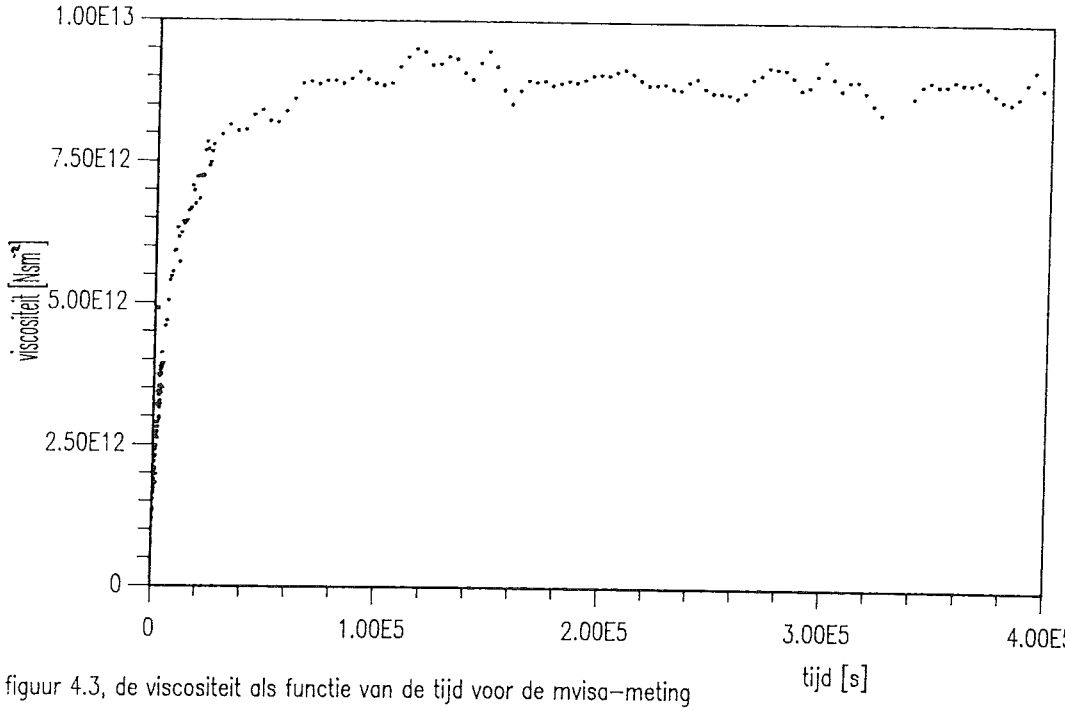
tabel 4.2; de cycle-experimenten

code	temperatuur	meettijd	η_{eq}	code	temperatuur	meettijd	η_{eq}
-	(K)	(s)	$\frac{Ns}{m^2}$	-	(K)	(s)	$\frac{Ns}{m^2}$
A002	555	36.000	$4.48.10^{12}$	B002	555	24.000	$4.02.10^{12}$
A004	560	10.200	$1.62.10^{12}$	B004	565	25.200	$4.86.10^{11}$
A006	565	10.200	$5.75.10^{11}$	B006	570	2.040	$1.77.10^{11}$
A008	570	4200	$2.06.10^{11}$	B008	575	1.020	$6.65.10^{10}$
A010	575	1.200	$8.54.10^{10}$	B010	580	1.500	$2.84.10^{10}$
A102	580	1.020	$3.45.10^{10}$	B102	560	9.000	$1.36.10^{12}$
A104	555	100.800	$5.23.10^{12}$	B104	580	1.500	$2.81.10^{10}$
A106	550	120.000	$1.89.10^{13}$	B106	550	302.400	$1.96.10^{13}$
A109	560	10.200	$1.85.10^{12}$				
A202	570	4.200	$2.19.10^{11}$				
A205	555	13.000	$3.72.10^{12}$				
A207	565	10.200	$4.89.10^{11}$				
A209	555	32.400	$4.32.10^{12}$				
A302	570	4.200	$1.66.10^{11}$				
A304	580	1.500	$2.74.10^{10}$				
A403	550	100.800	$1.53.10^{13}$				

4.3 het maximum in de viscositeit van een as quenched meting

De evenwichtswaarde van de viscositeit van PdNiP kan worden gemeten door de limietwaarde van de veranderende viscositeit tijdens relaxatie te bepalen. Als voorbeeld is de evenwichtswaarde voor het experiment v002 in figuur 4.1 met de getrokken lijn weergegeven. De evenwichtswaarden van de experimenten zijn vermeld in tabel 4.1 en 4.2.

In een aantal gevallen neemt de viscositeit van een as quenched meting na het bereiken van een maximum af. Een voorbeeld hiervan is weergegeven in figuur 4.2. In tabel 4.3 is de verhouding tussen de eindwaarde en de maximale waarde van de viscositeit voor de experimenten waarbij het maximum zich voordoet weergegeven.



figuur 4.3, de viscositeit als functie van de tijd voor de mvisa–meting

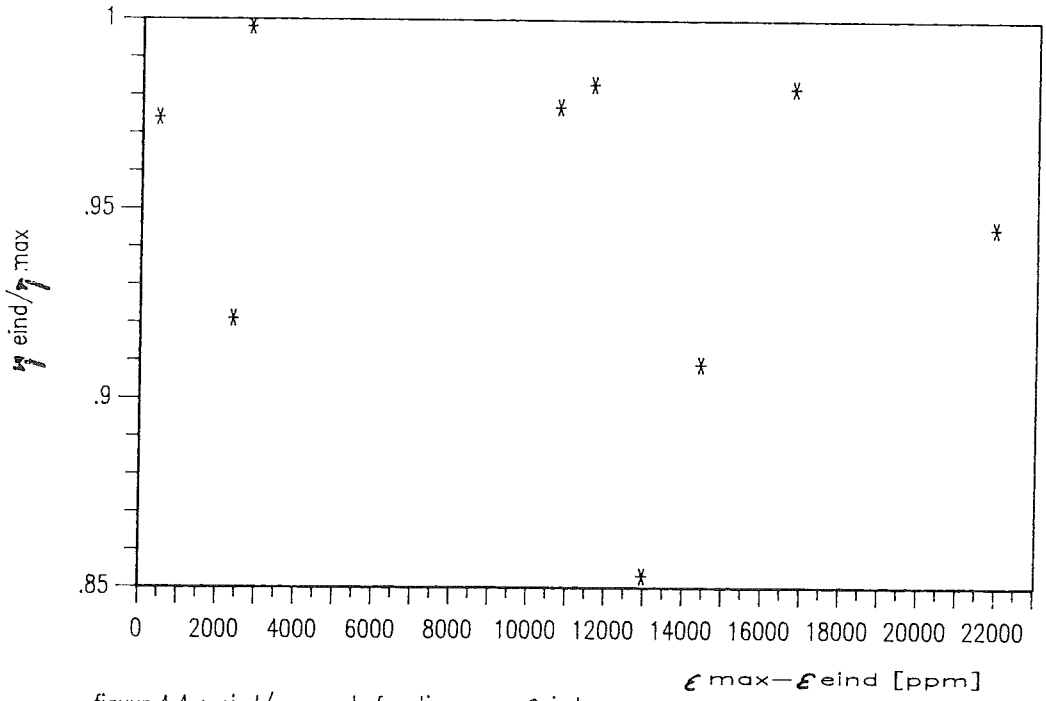
tabel 4.3; de verhouding tussen de eindwaarde en de maximale waarde van de viscositeit voor de experimenten waabij het maximum zich voordoet

code -	$\frac{\eta_{eind}}{\eta_{max}}$ -
d002	0.909
e002	0.853
f002	0.983
a002	0.921
h002	0.945
i002	0.982
q004	0.977
r002	0.998
A207	0.974

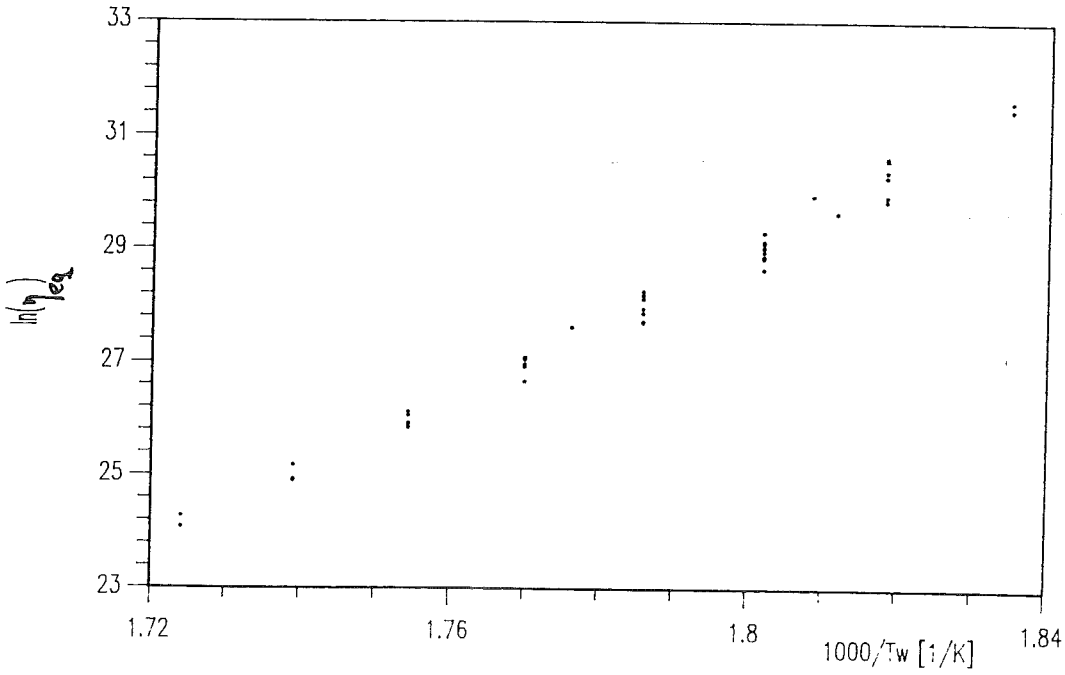
Wanneer een glas de onderkoelde vloeistoftoestand heeft bereikt is het alleen door kristallisatie mogelijk de energie verder te verlagen. Dit betekent dat, wanneer de viscositeit kan worden beschreven met het vrij volume model en er geen kristallisatie optreedt, de viscositeit van een as quenched preparaat door vrij volume annihilatie toeneemt tot een evenwichtsniveau en alleen afneemt wanneer vrij volume wordt aangemaakt. De in enkele gevallen opgemerkte afname van de viscositeit bij een as quenched meting zou het gevolg kunnen zijn van aanmaak van vrij volume wanneer T_ℓ, nadat de viscositeit de evenwichtswaarde heeft bereikt, toeneemt. In paragraaf 3.4.5 zijn enkele experimenten besproken waarbij T_ℓ is bepaald. De meettijd van deze temperatuurmetingen komt overeen met de meettijd van de as quenched metingen. Wanneer uit de afname van de viscositeit de daarmee overeen komende temperatuurstijging wordt berekend geldt er een maximale temperatuurstijging van 0.6 K. Alhoewel een dergelijke toename van de linttemperatuur niet is gemeten is deze verklaring wellicht mogelijk.

Afname van de viscositeit door kristalliniteit is onwaarschijnlijk daar voor alle onderzochte legeringen de viscositeit toeneemt bij kristallisatie [25].

Daar door dwarscontractie tijdens de verlenging van het lint de spanning op het lint toeneemt kan het optreden van het maximum in de viscositeit worden veroorzaakt door een afname van de doorsnede. De viscositeit neemt na het bereiken van het maximum maximaal met 15% af (e002, zie tabel 4.3) waardoor het mogelijk moet zijn de afname van de doorsnede te meten. Helaas is slechts in één geval de doorsnede van het lint vòòr de meting bepaald (mvisa experiment). De totale relatieve afname van de gemeten doorsnede voor dit



figuur 4.4, η eind/η max als functie εmax−εeind



figuur 4.5, de evenwichtswaarden van de viscositeit voor alle experimenten

experiment is 14%. Een dergelijke afname van de doorsnede komt redelijk overeen met de berekende waarde uit de gemeten rek en een poisson constante gelijk aan 1/2 (de totale rek tijdens het experiment is gelijk aan 90000 ppm).

Voor 100.000 s <t< 400.000 s bedraagt de rek voor het mvisa experiment 60000 ppm, hetgeen een afname van ~ 6% in de viscositeit zou betekenen. Een dergelijk grote afname in de viscositeit wordt echter niet gemeten (zie figuur 4.3).

Om te controleren of het mogelijk is de afname van de viscositeit na het bereiken van het maximum toe te schrijven aan een afname van de doorsnede is, in de gevallen waarvoor een maximum wordt waargenomen, de verhouding tussen η_{eind} en η_{max} uitgezet als functie van de rek die tijdens de afname van de viscositeit van de maximale waarde naar de eindwaarde is opgetreden ($\varepsilon_{max\text{-}eind}$). Wanneer na het optreden van het maximum geen struktuurrelaxatie plaatsvindt, zal de verhouding tussen η_{eind} en η_{max} moeten afnemen bij toename van $\varepsilon_{max\text{-}eind}$. Uit figuur 4.4 is alleen met zeer veel goede wil een dalende trend in de datapunten op te merken. Dit betekent dat ook deze verklaring zeer onwaarschijnlijk is.

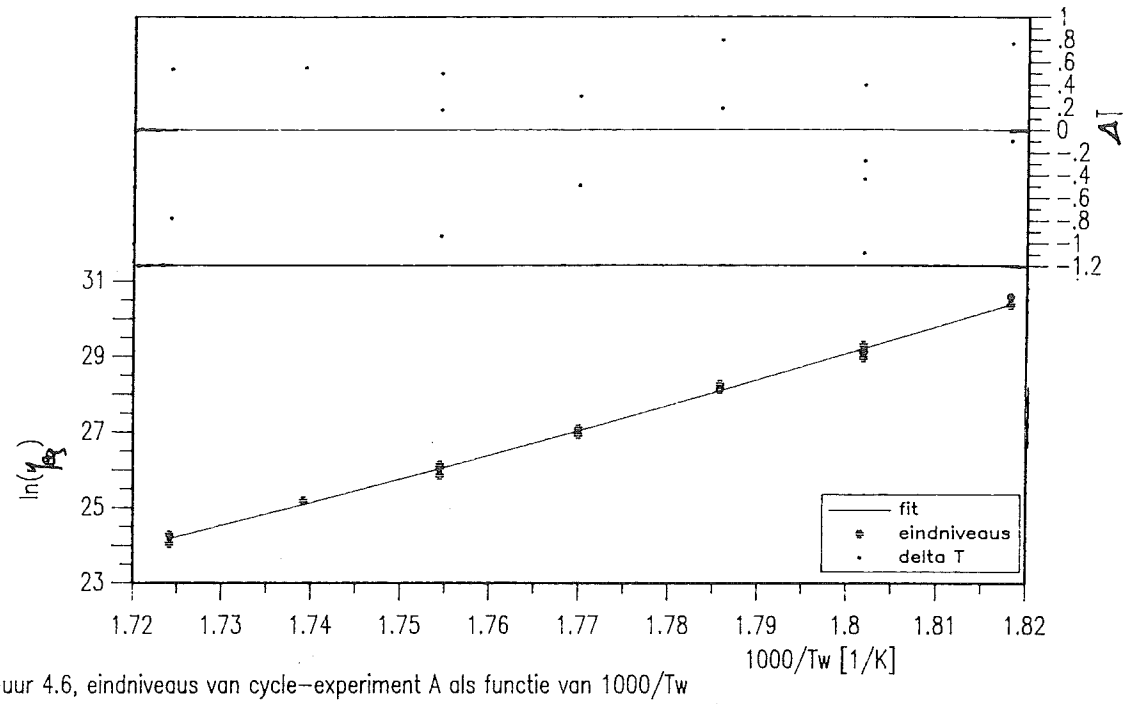
Het is niet duidelijk hoe de afname van de viscositeit van een as quenched experiment zou moeten worden beschreven. De meest waarschijnlijke verklaring is de toename van T_ℓ.

In dit verslag zal, wanneer een maximum wordt waargenomen, de evenwichtswaarde van de viscositeit worden gedefinieerd als de gemiddelde waarde van de meetpunten vanaf het maximum.

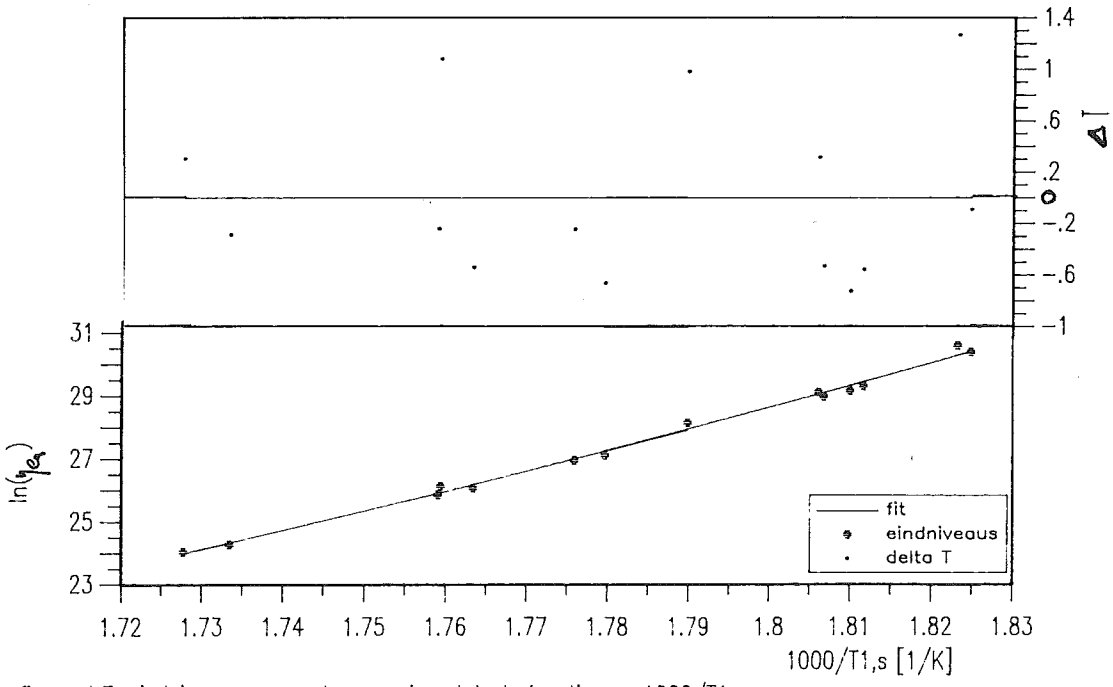
4.4 beschrijving van de evenwichtswaarde van de viscositeit als functie van de temperatuur

4.4.1 inleiding

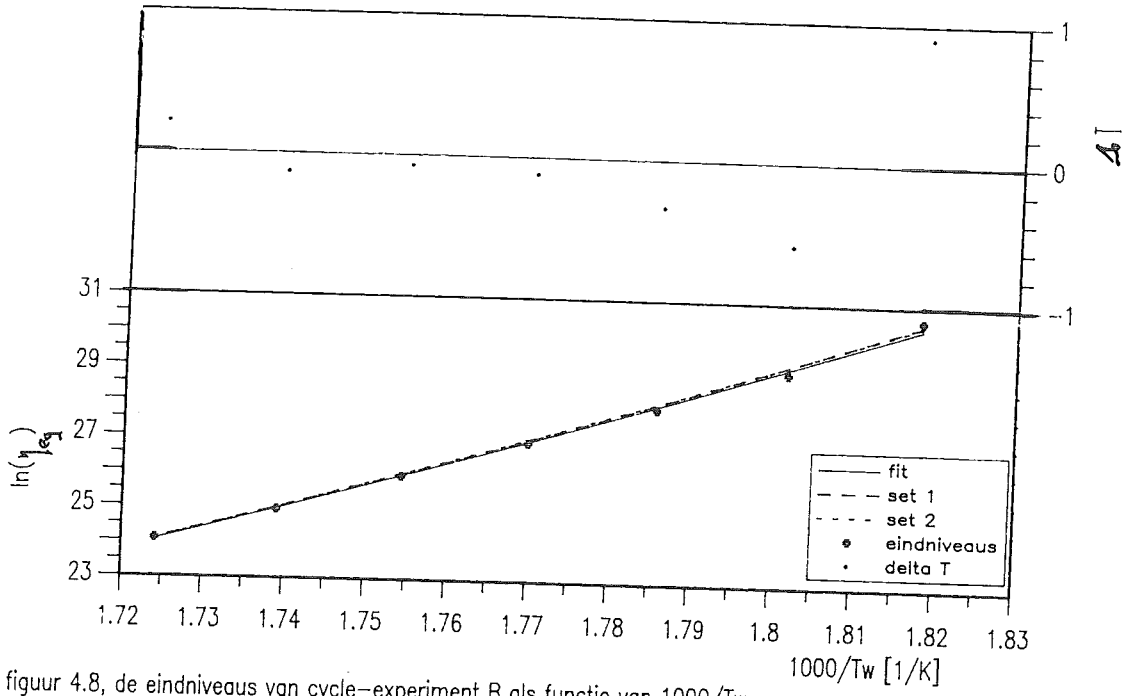
In figuur 4.5 is voor alle experimenten waarvoor de metastabiele evenwichtstoestand is bereikt de natuurlijke logaritme van de evenwichtswaarden van de viscositeit als functie van de reciproke temperatuur weergegeven. In paragraaf 4.4.2 zal worden bekeken of de eindniveaus van de viscositeit beter bij de schatting van de regelkoppeltemperatuur $T_{1,s}$ passen dan bij de gewenste temperatuur T_w. In paragraaf 4.4.3 zal worden onderzocht of het mogelijk is met de viscositeitsmetingen de temperatuurgradiënt in het xy-vlak van de oven aan te tonen. In paragraaf 4.4.4 zal worden onderzocht of het met de Fulcher-Vogel vergelijking en/of de hybride vergelijking (vergelijking 2.15 en 2.14) mogelijk is de evenwichtswaarde van de viscositeit als functie van de temperatuur te beschrijven.



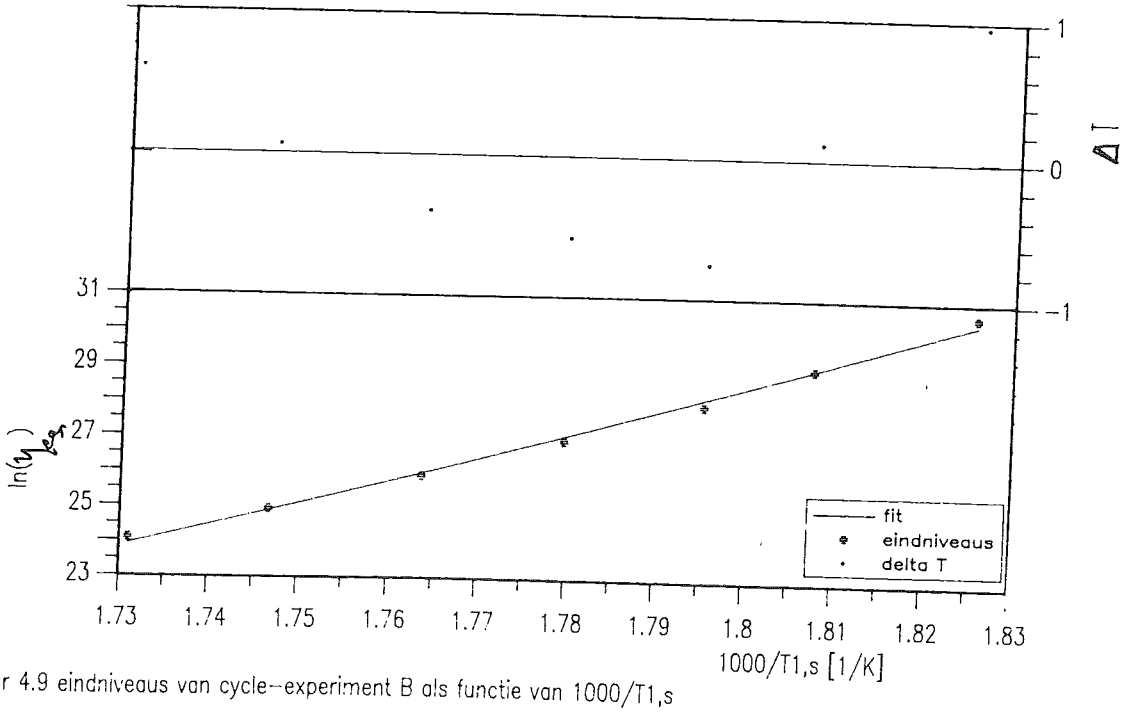
figuur 4.6, eindniveaus van cycle-experiment A als functie van 1000/Tw



figuur 4.7, eindniveaus van cycle-experiment A als functie van 1000/T1,s



figuur 4.8, de eindniveaus van cycle–experiment B als functie van 1000/Tw



figuur 4.9 eindniveaus van cycle–experiment B als functie van 1000/T1,s

4.4.2 de beschrijving van de evenwichtswaarde van de viscositeit als functie van $T_{1,s}$ en T_w

Zoals is opgemerkt in paragraaf 4.2 zijn de cycle-experimenten uitgevoerd om tegelijkertijd de viscositeit en de temperatuur $T_{1,s}$ te bepalen. Het gemiddelde verschil tussen T_w en $T_{1,s}$ is gelijk aan 2.2 K, $\hat{s}_{reg}$ is gelijk aan 0.7 K.

In de figuren 4.6 en 4.7 zijn de resultaten van cycle-experiment A samengevat. In figuur 4.6 is $\ln(\eta_{eq})$ samen met de Fulcher-Vogel fit als functie van $\frac{1}{T_w}$ weergegeven. De hiervoor gevonden parameters zijn weergeven in tabel 4.4. De fitparameters zijn bepaald door minimalisatie van de volgende kwadraten som:

$$E^2 = \sum_{i=1}^{N} (y_i - f(x_i, \bar{a}))^2 \qquad 4.1,$$

met $f(x_i,\bar{a})$ de berekende waarde en y_i de gemeten waarde. Daar deze som iteratief is geminimaliseerd en het aantal lokale minima voor E^2 zeer groot is, mag aan de getalswaarde van de parameters geen belang worden gehecht. In paragraaf 4.4.4 zullen enkele opmerkingen over de nauwkeurigheid van de fitparameters worden gemaakt. De fitparameters zijn bepaald met de Simplex fitmethode, op deze methode en op de fitcriteria zal worden teruggekomen in hoofdstuk 5.

Ten opzichte van de rechter y-as is in figuur 4.6 ΔT als functie van $\frac{1}{T_w}$ weergegeven. ΔT is het temperatuurverschil waarmee de wenswaarde moet worden gecorrigeerd opdat het meetpunt op de fit door de meetpunten terecht komt. ΔT is gelijk aan:

$$\Delta T = T_w - T_{calc} = T_w - \left(\frac{B}{(\ln(\eta_{eq}) - \ln(\eta_1))} + T_0\right) \qquad 4.2,$$

met η_{eq} de gemeten evenwichtswaarde en T_{calc} de temperatuur die het meetpunt op de fit door de meetpunten doet komen. De standaarddeviatie in de spreiding in ΔT ($\hat{s}_{\Delta T}$) is gelijk aan 0.6 K.

In figuur 4.7 is $\ln(\eta_{eq})$ samen met de Fulcher-Vogel fit als functie van $T_{1,s}$ weergegeven, de hiervoor gevonden parameters zijn vermeld in tabel 4.4. Ten opzichte van de rechter y-as is ΔT, met $\Delta T = T_w - T_{calc}$, weergegeven als functie van $T_{1,s}$. $\hat{s}_{\Delta T}$ is gelijk aan 0.65 K. Uit de figuren 4.6 en 4.7 en uit de beide standaarddeviaties in ΔT kan niet worden opgemaakt welke temperatuur de resultaten van cycle-experiment A beter beschrijft.

De resultaten van cycle-experiment B zijn op eenzelfde manier samengevat (figuren 4.8 en 4.9). De parameters voor de fit aan de eindniveaus als functie van de wenswaarde T_w en als functie van $T_{1,s}$ zijn weergegeven in tabel 4.4. Wanneer de evenwichtswaarde van de viscositeit voor het cycle-experiment B als functie van T_w wordt beschreven is $\hat{s}_{\Delta T}$ gelijk

aan 0.4 K, wanneer hiervoor $T_{1,s}$ wordt gebruikt is $\hat{s}_{\Delta T}$ gelijk aan 0.6 K. Ook hier geldt dat niet kan worden bepaald welke temperatuur het best kan worden gekoppeld aan de gemeten eindniveaus.

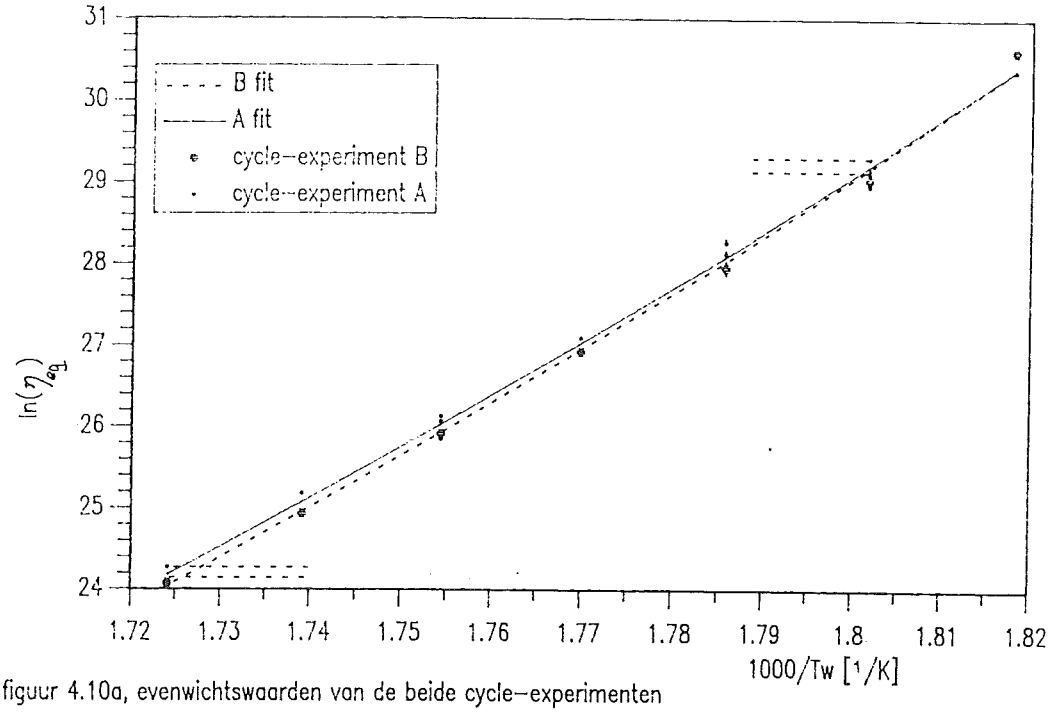
tabel 4.4; fitparameters van de Fulcher-Vogel vergelijking voor de cycle-experimenten

Omschrijving van de fit	η_1	B	T_0
-	$\frac{Ns}{m^2}$	K	K
cycle-experiment A als functie van T_w	$4.54.10^{-5}$	6643	385
cycle-experiment A als functie van $T_{1,s}$	$4.54.10^{-5}$	6613	384
cycle-experiment B als functie van T_w	$4.11.10^{-5}$	6537	389
cycle-experiment B als functie van $T_{1,s}$	$2.38.10^{-5}$	6555	388

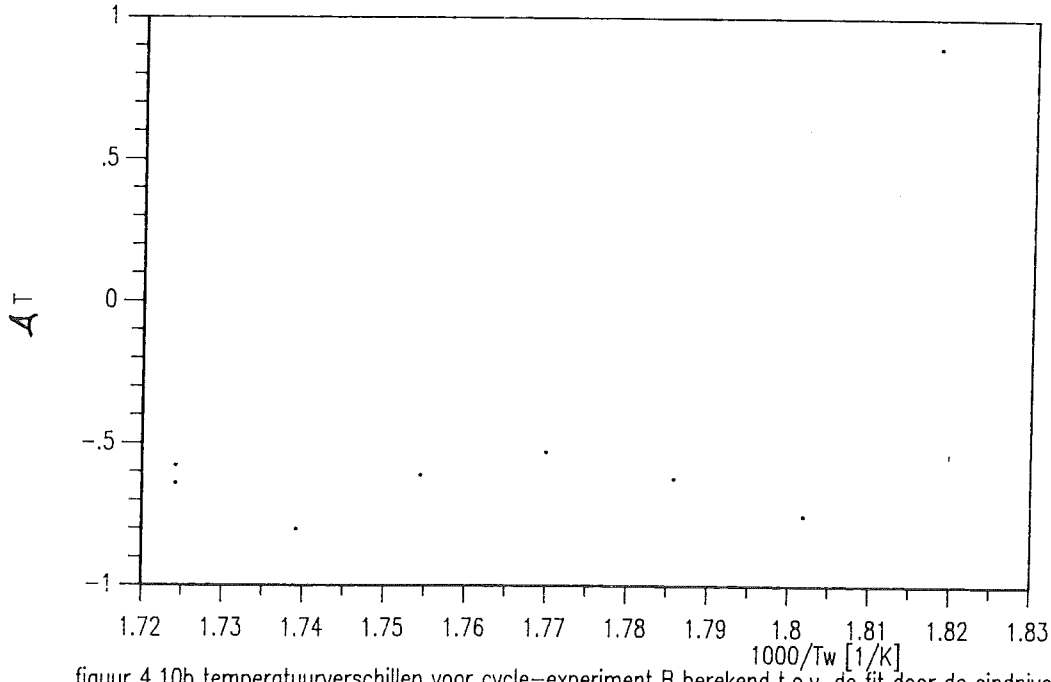
Er kan worden geconcludeerd dat het beschrijven van de eindniveaus met $T_{1,s}$ niet beter gaat dan met T_w. Het is onduidelijk hoe dit resultaat in overeenstemming kan worden gebracht met $\hat{s}_{reg} \neq 0$. Het feit dat $\hat{s}_{reg}$ ongelijk aan nul is wijst er immers op dat met een nauwkeurige bepaling van $T_{1,s}$ een deel van de onnauwkeurigheid in T_1 wordt omzeild (zie vergelijking 3.9).

Omdat de resultaten niet beter met $T_{1,s}$ kunnen worden beschreven dan met T_w zijn ΔT_{koper} en de registratie van T_5 door de koude las compensator niet de belangrijkste foutenbron voor de linttemperatuur. Hiermee komt ΔT_{nikkel} in aanmerking als belangrijkste foutenbron voor de linttemperatuur. Daar er naast de temperatuurvariaties fouten kunnen zijn verwaarloosd die de variaties in de eindniveaus van de viscositeit veroorzaken geeft de waarde van $\hat{s}_{\Delta T}$ ($\hat{s}_{\Delta T}$ is de berekende standaarddeviatie in de linttemperatuur waarbij wordt aangenomen dat alle variaties in de eindniveaus aan temperatuurvariaties zijn toe te schrijven, zie vergelijking 4.2) een bovengrens aan voor de standaarddeviatie in de variaties in ΔT_{nikkel}. De voor de cycle-experimenten A en B gevonden waarde voor $\hat{s}_{\Delta T}$ is respectievelijk gelijk aan 0.6 en 0.4 K. Dit zijn niet onredelijke waarden voor de bovengrens in de standaarddeviatie van de variaties in ΔT_{nikkel}. Welk gedeelte van $\hat{s}_{\Delta T}$ werkelijk aan variaties in de linttemperatuur is toe te schrijven is onbekend.

In de rest van het verslag zal T_w worden gehanteerd voor de beschrijving van de eindniveaus.



figuur 4.10a, evenwichtswaarden van de beide cycle–experimenten



figuur 4.10b temperatuurverschillen voor cycle–experiment B berekend t.o.v. de fit door de eindniveaus van cycle–experiment A

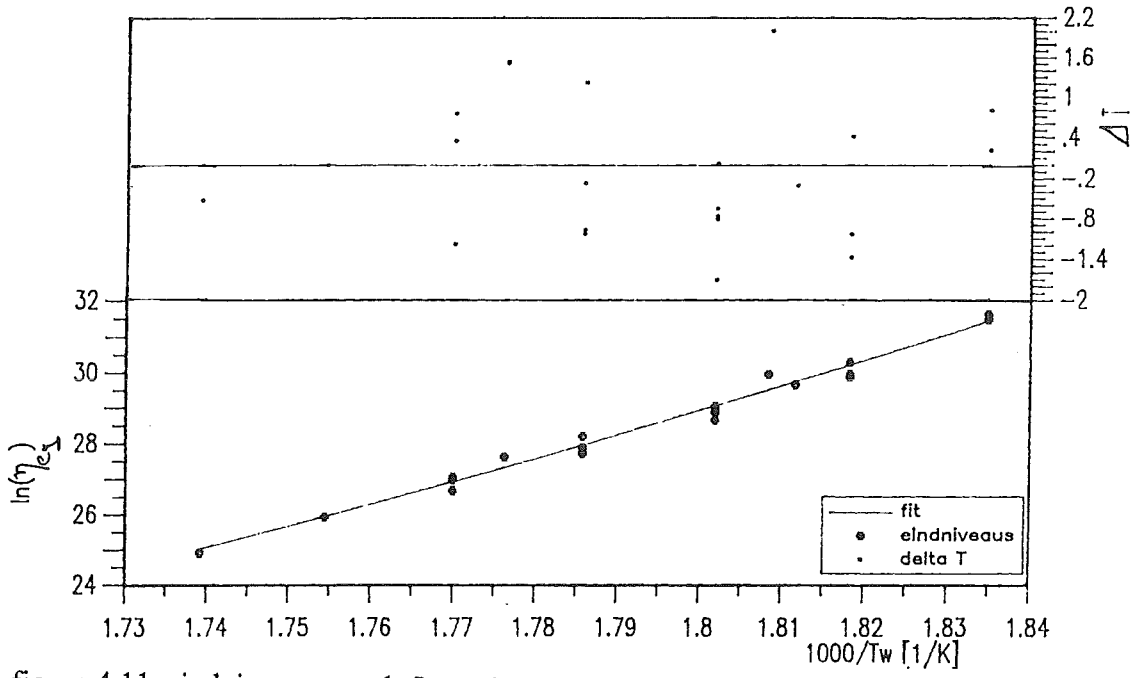
4.4.3 de temperatuurgradiënt in het xy-vlak van de oven

Om de invloed van de temperatuurgradiënt in het xy-vlak van de oven te onderzoeken is in figuur 4.10a de eindwaarde van de viscositeit voor de beide cycle-experimenten als functie van T_w weergegeven. De viscositeit van cycle-experiment B is in 90% van de gevallen lager dan de viscositeit van cycle-experiment A, hetgeen erop wijst dat de temperatuur van het lint tijdens cycle-experiment B hoger is geweest dan tijdens cycle-experiment A. Hierdoor is het gemiddelde van ΔT_B ($<\Delta T_B>$), met $\Delta T_B = T_w - T_{calc}$, en T_{calc} de temperatuur die het meetpunt van cycle-experiment B op de fit door de meetpunten van cycle-experiment A doet komen, negatief (zie figuur 4.10b).

De doorsnede van het lint, die gebruikt is voor de berekening van alle viscositeiten, is bepaald na de laatste meting van cycle-experiment B. Daarom is de viscositeit van cycle-experiment A te hoog bepaald. De doorsnede zal tijdens het cycle-experiment A immers groter zijn geweest dan tijdens cycle-experiment B. De negatieve waarde van $<\Delta T_B>$ zou daarom voor een deel het gevolg kunnen zijn van een afname van de doorsnede van het lint tijdens de cycle-experimenten. Wanneer de Poisson constante gelijk is aan 1/2, is de relatieve afname van het oppervlak tijdens cycle-experiment A en cycle-experiment B 18.4% (De totale rek tijdens cycle-experiment A en B bedroeg 184000 ppm.). Dit betekent dat, volgens deze berekening, de viscositeit van de eerste meting van cycle-experiment A moet worden verminderd met 18.4% van de in tabel 4.2 vermelde waarde. Deze bijdrage aan de afname van de viscositeit is voor de eerste meting van cycle-experiment A in figuur 4.10 a met de bovenste twee horizontale streeplijnen weergegeven. De bovenste lijn is de in tabel 4.2 weergegeven waarde, de onderste lijn geeft de waarde na correctie. Geconcludeerd kan worden dat de dwarscontractie niet te verwaarlozen is.

Als voorbeeld is de correctie voor de viscositeit van meting A304 aangegeven met de onderste twee horizontale streeplijnen. De bovenste lijn is de in tabel 4.2 weergegeven waarde, de onderste lijn is de gecorrigeerde waarde. Zoals uit dit voorbeeld kan worden opgemaakt is het zeer waarschijnlijk dat de dwarscontractie de hogere viscositeit van cycle-experiment A kan verklaren. Helaas is de juiste berekening van de dwarscontractie pas drie dagen voor het gereed komen van dit verslag uitgevoerd. Een volledige correctie is daarom achterwege gelaten. De hierna volgende beschouwing over de Student t-waarde is daarom min of meer overbodig.

De hypothese dat de negatieve waarde van $<\Delta T_B>$ het gevolg is van een verplaatsing van het lint is getest tegen de hypothese dat het werkelijke gemiddelde van ΔT_B gelijk is aan het gemiddelde van cycle-experiment A (d.i.$<\Delta T_B>$ gelijk aan nul). Het werkelijke gemiddelde van ΔT_B is het gemiddelde bij een oneindig aantal



figuur 4.11, eindniveaus van de L-metingen als functie van $1000/T_w$

viscositeitsmetingen. De negatieve waarde van $<\Delta T_B>$ kan een gevolg zijn van het feit dat het gemiddelde is berekend met slechts 8 metingen.

Deze hypothese kan worden getest door een statistische testgrootheid te berekenen met $<\Delta T_A>$, $<\Delta T_B>$ en de daarin voorkomende varianties. Als testgrootheid is de Student t-waarde gekozen. De Student t-waarde voor de twee meetseries kan worden bepaald uit de gecombineerde schatting van de standaarddeviatie $\hat{s}_D$ [26]:

$$\hat{s}_D = \sqrt{\frac{n_A s_A^2 + n_B s_B^2}{n_A + n_B - 2}} \sqrt{\frac{n_A + n_B}{n_A n_B}} \qquad 4.3,$$

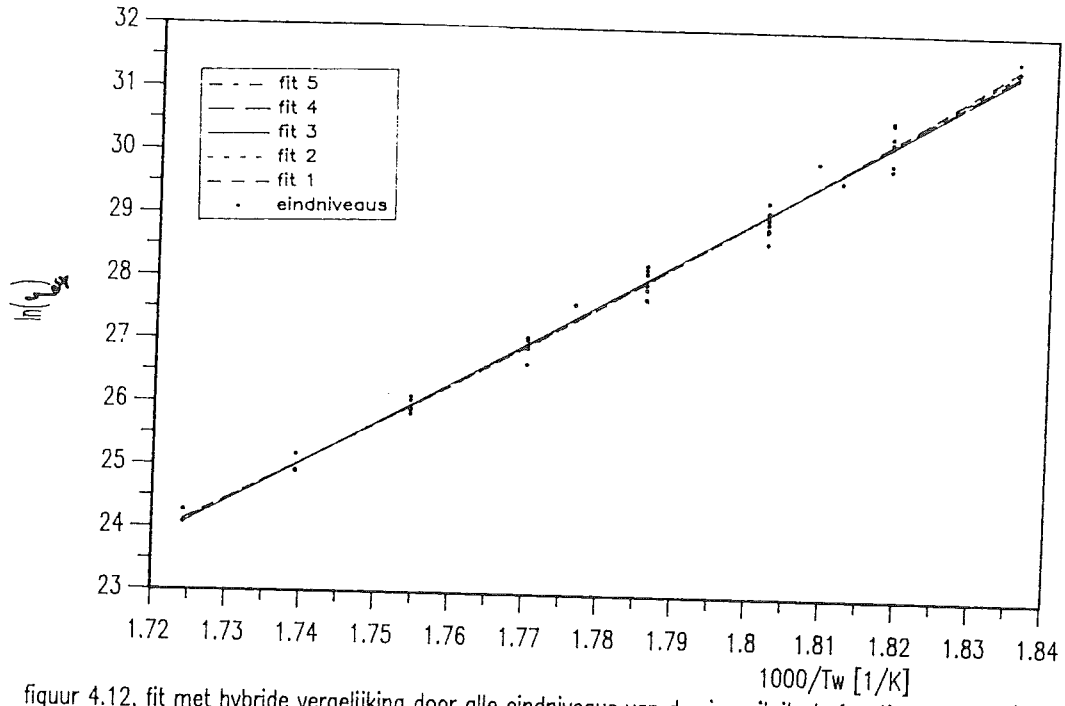
met n_A het aantal metingen tijdens cycle-experiment A, n_B het aantal metingen tijdens cycle-experiment B en s_A^2 en s_B^2 de RMS-waarden met N vrijheidsgraden voor de spreiding in ΔT bij de cycle-experimenten A en B. De Student t-waarde wordt hiermee:

$$t = \frac{\Delta T_A - \Delta T_B}{\hat{s}_D} \qquad 4.4.$$

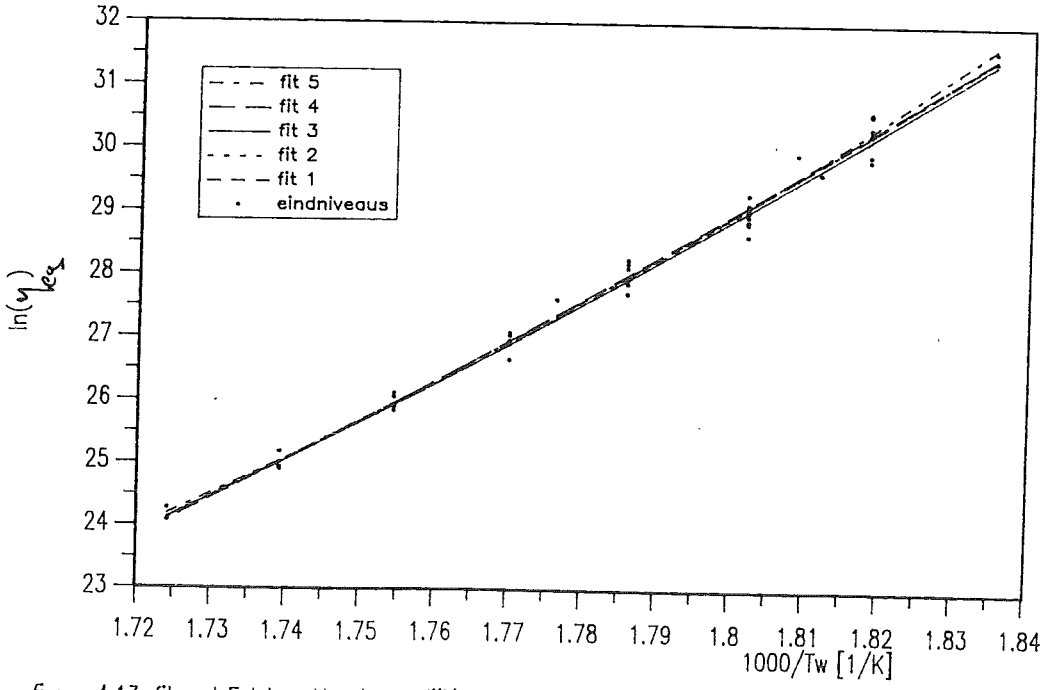
Wanneer het negatieve gemiddelde $<\Delta T_B>$ het gevolg is van een verplaatsing van het lint moet de Student t-waarde groter zijn dan $t_{\nu,\alpha}$. $t_{\nu,\alpha}$ wordt volledig bepaald door het aantal vrijheidsgraden ν (in dit geval n_A+n_B-2) en door het significantie niveau α. Het significantie niveau α is gelijk aan de kans dat het cycle-experiment B onterecht een negatief gemiddelde wordt toegekend; met andere woorden een kleine waarde voor α geeft, wanneer $t > t_{\nu,\alpha}$, meer zekerheid over het terecht toekennen van een negatief gemiddelde aan cycle-experiment B. Enkele waarden van $t_{\nu,\alpha}$ voor verschillende vrijheidsgraden en significantie niveaus zijn te vinden in [26].

Wanneer α gelijk wordt genomen aan 0.05 is de Student t-waarde voor de hier bepaalde gemiddelden kleiner dan $t_{\nu,\alpha}$. Dit betekent dat het gemiddelde van cycle-experiment B binnen het 95% betrouwbaarheidsinterval valt van het gemiddelde van cycle-experiment A. Er kan hiermee geen temperatuurgradiënt in het xy-vlak van de oven worden aangetoond.

Een andere mogelijkheid om de temperatuurgradiënt in het xy-vlak van de oven te onderzoeken is met behulp van de variantie in ΔT. Hiertoe zijn in figuur 4.11 de eindniveaus van alle L-experimenten en de Fulcher-Vogel fit weergegeven als functie van T_w. Tevens is op de rechter y-as ΔT weergegeven; de standaarddeviatie voor de spreiding in ΔT van deze metingen ($\hat{s}_{\Delta T}$ = 1.1 K) is duidelijk groter dan de standaarddeviatie voor de spreiding in ΔT van de beide cycle-experimenten. De grotere standaarddeviatie geeft aan dat het op verschillende plaatsen in de klok hangen van de lintjes verschillende waarden voor T_ℓ tot



figuur 4.12, fit met hybride vergelijking door alle eindniveaus van de viscositeit als functie van 1000/Tw



figuur 4.13, fit met Fulcher–Vogel vergelijking door alle eindniveaus van de viscositeit als functie van 1000/Tw

gevolg heeft. (Hierbij is aangenomen dat verschillen in de viscositeit alleen het gevolg zijn van variaties in de over de meettijd gemiddelde linttemperatuur, waarmee b.v. de fouten in de viscositeit ten gevolge van variaties in de doorsnede en ten gevolge van een afname van de viscositeit door dwarscontractie zijn verwaarloosd.) Over het verschil in varianties kan een kwantitatieve uitspraak worden gedaan wanneer de ratio F van de beide schattingen van de variantie wordt bepaald. Deze ratio kan als statistische testgrootheid dienen wanneer deze wordt vergeleken met de F-distributie $F(\nu_1,\nu_2,\alpha)$. Hierbij is F:

$$F = \frac{\hat{s}_L^2}{\hat{s}_{cycle}^2} \qquad 4.5$$

en $F(\nu_1,\nu_2,\alpha)$ de waarde van de F-distributie met ν_1 en ν_2 vrijheidsgraden en significantie niveau α. De uitspraak dat de variantie van de L-experimenten groter is dan de variantie van de cycle-experimenten kan worden getest tegen de uitspraak dat de varianties gelijk zijn. Wanneer F kleiner is dan dan $F(\nu_1,\nu_2,\alpha)$ valt de variantie van de L-experimenten binnen het $(100-\alpha)\%$ betrouwbaarheidsinterval van de variantie van de cycle-experimenten.

Het blijkt dat F voor de hier beschreven experimenten kleiner is dan $F(\nu_1,\nu_2,\alpha)$ met $\alpha=0.05$, hetgeen betekent dat de variantie van de L-experimenten binnen het 95% betrouwbaarheidsinterval van de variantie van de cycle-experimenten valt.

Omdat er gedurende het experiment gas door de opstelling stroomt dat kouder is dan de temperatuur van de ovenwand, is het waarschijnlijk dat er een temperatuurgradiënt in het xy-vlak van de oven aanwezig is. Aangezien het een zeer oneigenlijke manier is om met viscositeitsmetingen de temperatuurgradiënt te bepalen is het niet verwonderlijk dat deze niet kan worden aangetoond. Zonder grote veranderingen aan de opstelling is het echter onmogelijk de temperatuurgradiënt op een andere manier te bepalen.

4.4.4 de beschrijving van de evenwichtsviscositeit met de Fulcher-Vogel en de hybride vergelijking

Voor de Fulcher-Vogel vergelijking en voor de hybride vergelijking zijn de parameters bepaald door alle evenwichtsniveaus van de viscositeit als functie van T_w te fitten. Daar het gaat om twee vergelijkingen die beide niet in een lineaire combinatie van basisfuncties zijn om te schrijven kan E^2 (zie vergelijking 4.1) alleen iteratief worden geminimaliseerd. Omdat de imprecisie van de datapunten ongelijk aan nul is en omdat over een klein temperatuurgebied experimenten zijn gedaan, zijn er verschillende lokale minima voor E^2. Dit betekent dat het iteratieproces verschillende sets fitparameters kan leveren.

De resultaten van de fits zijn in de figuren 4.12 en 4.13 weergegeven, enkele sets parameters zijn weergeven in tabel 4.5a en 4.5b.

tabel 4.5 a; verschillende sets parameters voor de evenwichtswaarden van alle experimenten beschreven met de Fulcher-Vogel vergelijking (vergelijking 2.15)

set nr	η_1 $\frac{Ns}{m^2}$	B K	T_0 K
set 1	$8.27.10^{-5}$	6553	384
set 2	$1.12.10^{-5}$	7242	376
set 3	$5.03.10^{-6}$	7533	372
set 4	$1.09.10^{-7}$	9000	356
set 5	$1.36.10^{0}$	3500	433

tabel 4.5 b; verschillende sets parameters voor de evenwichtswaarden van alle experimenten beschreven met de hybride vergelijking (vergelijking 2.14)

set –	η_1 $\frac{N}{sm^2}$	B K	T_0 K	Q_η $\frac{kJ}{mol}$
set 1	-46.8	5100	369	195
set 2	-51.0	7643	328	185
set 3	-51.9	7175	332	196
set 4	-39.5	4025	396	170
set 5	-36.1	3022	418	170

Uit de figuren 4.12 en 4.13 en uit tabellen 4.5a en 4.5b volgt dat de dataset het niet mogelijk maakt de fitparameters volledig vast te leggen en dat de dataset het niet mogelijk maakt één van de vergelijkingen 2.14 en 2.15 te discrimineren voor de beschrijving van de evenwichtswaarden als functie van de temperatuur.

Omdat het met verschillende sets parameters mogelijk is de dataset te beschrijven is geprobeerd de "nauwkeurigheid" van de parameters te bepalen. Dit is gedaan door verschillende malen te fitten met de Fulcher-Vogel vergelijking waarbij de waarde van B is vastgehouden op telkens een andere waarde. Op deze manier zijn de extremen bepaald voor de parameter B, zowel voor de totale dataset als voor cycle-experiment B.

Wanneer de totale dataset met de Fulcher-Vogel vergelijking wordt gefit kan B zeer sterk variëren, de twee extremen zijn set 4 en set 5 van tabel 4.5 a.

Om te controleren of een zeer nauwkeurige set fitparameters kan worden bepaald, zijn er fits uitgevoerd aan cycle-experiment B. De verschillende metingen van cycle-experiment B zijn aan één lintje uitgevoerd wat gedurende het hele experiment op dezelfde

plaats in de oven heeft gehangen. Dit betekent dat voor cycle-experiment B de nauwkeurigheid van de evenwichtswaarden groter is dan wanneer de gehele dataset wordt gefit. Daarom kan worden verwacht dat parameter B minder sterk varieert.

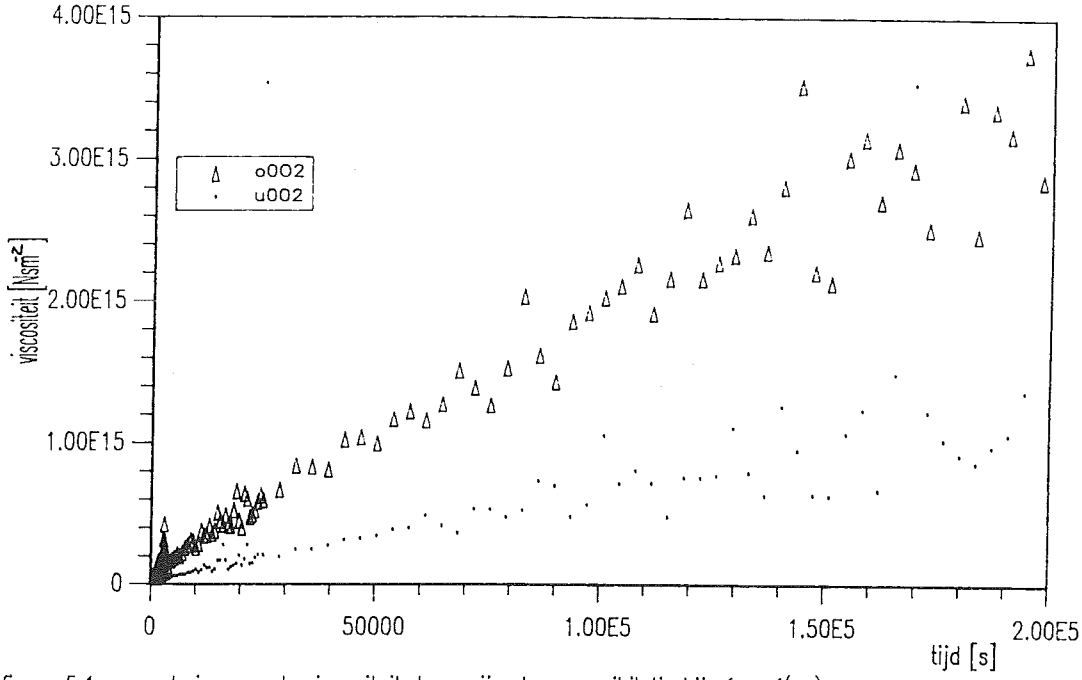
Wanneer alleen het extreem van de parameter B wordt bepaald kunnen de volgende twee sets parameters worden bepaald:

tabel 4.5 c; verschillende sets parameters voor de evenwichtswaarden van cycle-experiment B beschreven met de Fulcher-Vogel vergelijking (vergelijking 2.15)

set nr	η_1 $\frac{Ns}{m^2}$	B K	T_0 K
set 1	$7.54.10^{-4}$	5500	404
set 2	$2.50.10^{-6}$	7500	377

De fits zijn weergegeven in figuur 4.8. Het blijkt dat de parameter B minder sterk kan variëren dan in het geval waar de gehele dataset wordt gefit. De variatie is echter nog zeer groot. Ook blijkt dat T_0 en η_1 variëren bij variatie van B, hetgeen op afhankelijkheid van de parameters duidt.

Daar cycle-experiment B het meest nauwkeurige experiment is en de Fulcher-Vogel vergelijking minder parameters heeft dan de hybride vergelijking, is het niet mogelijk de parameters B en T_0 nauwkeurig te bepalen. In hoofdstuk 5 zal worden onderzocht of het mogelijk is om uit de verandering van de viscositeit tijdens struktuurrelaxatie en/of de glasovergang de parameters B en T_0 nauwkeuriger te bepalen.



figuur 5.1, verandering van de viscositeit door vrij volume annihilatie bij cf>>cf(eq)

5 de verandering van de viscositeit van PdNiP ten gevolge van struktuurrelaxatie

5.1 inleiding

In dit hoofdstuk zal de verandering van de viscositeit van amorf PdNiP als functie van de tijd en temperatuur worden besproken. Naast de in hoofdstuk 2 besproken vergelijkingen voor de viscositeit als functie van de defectconcentratie en de temperatuur zal een nieuwe vergelijking worden gebruikt voor de beschrijving van de verandering van de viscositeit. Deze vergelijking zal worden besproken in paragraaf 5.3. In paragraaf 5.2 zullen de experimenten worden beschreven en in paragraaf 5.4 en 5.5 de fitmethode en de resultaten hiervan. In paragraaf 5.6 zal dieper worden ingegaan op de keuze tussen twee vergelijkingen en in paragraaf 5.7 zullen de resultaten worden vergeleken met de resultaten van andere meettechnieken voor de bestudering van struktuurrelaxatie.

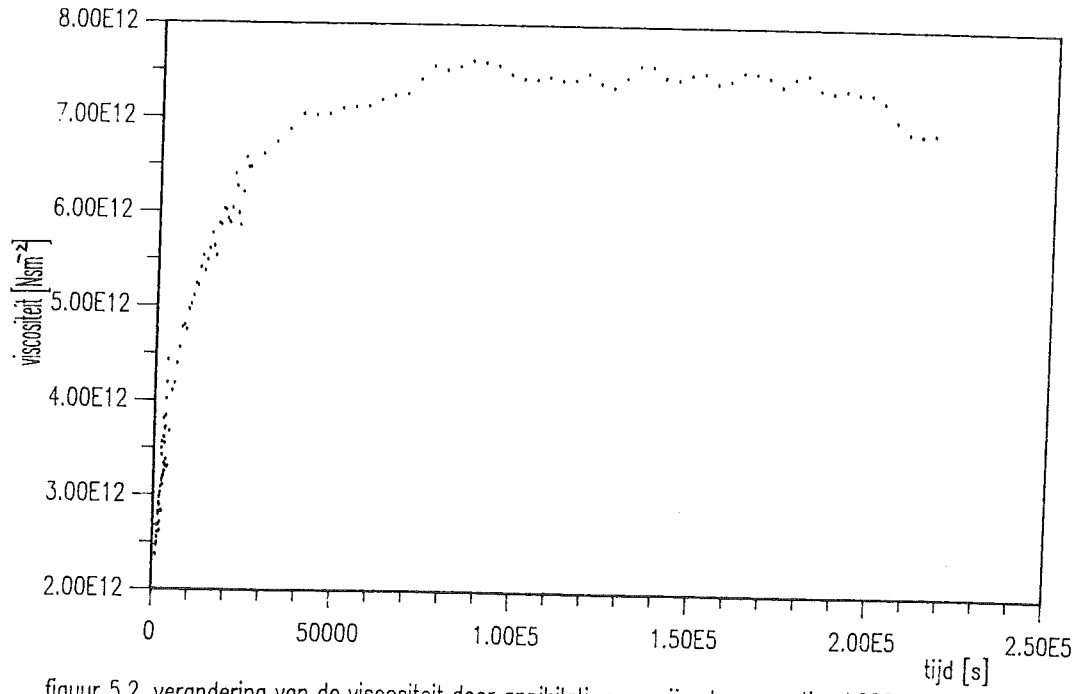
5.2 de experimenten

Zoals in figuur 2.2 is weergegeven kan bij verhoogde temperatuur de ingevroren hoeveelheid vrij volume van de as quenched toestand worden geannihileerd. Wanneer de relaxatietemperatuur laag wordt gekozen ($T \ll T_g'$) is het preparaat ver uit evenwicht ($c_f \gg c_{feq}$) en zal de relaxatie niet binnen de meettijd volledig zijn zodat de metastabiele evenwichtstoestand niet wordt bereikt (pijl 1). Er zijn vier experimenten op een dergelijk lage temperatuur gedaan, twee voorbeelden van de resultaten zijn weergegeven in figuur 5.1, in tabel 5.1 zijn de experimenten kort beschreven.

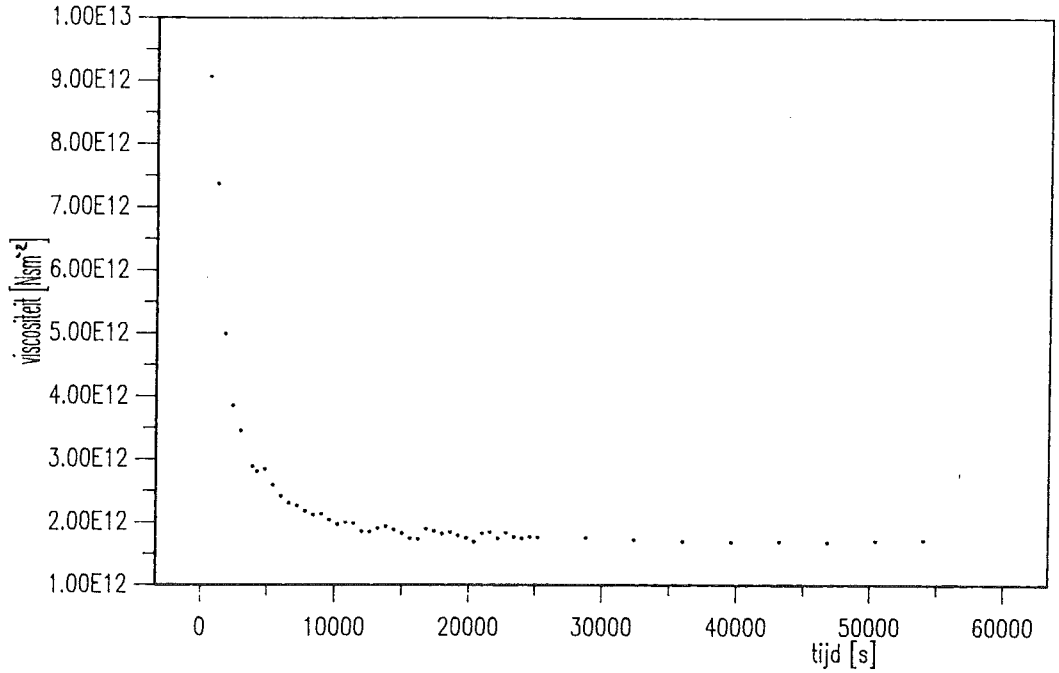
tabel 5.1; lage temperatuur experimenten

code	temperatuur	meettijd	begintoestand	s	doorsnede	$\delta A/\langle A \rangle$
- K	s	-	MPa	mm^2	%	
B002	525	420.000	as quenched toestand	8.80	$8.47.10^{-2}$	5.69
L002	500	259.200	as quenched toestand	10.09	$7.34.10^{-2}$	3.64
O002	475	410.400	as quenched toestand	40.90	$7.54.10^{-2}$	3.55
U002	510	237.600	as quenched toestand	11.48	$6.45.10^{-2}$	3.67

Dicht bij de glastemperatuur kan het glas volledig relaxeren en de evenwichtstoestand bereiken (zie pijl 2 in figuur 2.2). Bij een as quenched meting zal de viscositeit toenemen tot de evenwichtswaarde. Wanneer, nadat het glas volledig is gerelaxeerd, de temperatuur wordt verhoogd zal de viscositeit door de aanmaak van vrij volume dalen tot de nieuwe



figuur 5.2, verandering van de viscositeit door annihilatie van vrij volume, meting h002



figuur 5.3, verandering van de viscositeit door aanmaak van vrij volume, meting S006

evenwichtswaarde (zie pijl 3 in figuur 2.2). Dergelijke metingen zijn voor verschillende temperaturen uitgevoerd, de experimenten zijn samengevat in tabel 4.1 en 4.2. Een voorbeeld van de verandering van de viscositeit tot de evenwichtswaarde door annihilatie van vrij volume is weergegeven in figuur 5.2. Een voorbeeld waarbij de viscositeit afneemt tot de evenwichtswaarde door aanmaak van vrij volume is in figuur 5.3 weergegeven. In de rest van dit hoofdstuk zullen enkele andere resulaten worden gepresenteerd.

Omdat het niet mogelijk is de over de meettijd gemiddelde linttemperatuur nauwkeurig te reproduceren (zie de resultaten van paragraaf 4.4.2) zijn slechts drie experimenten gebruikt om de kinetiek van aanmaak en annihilatie van vrij volume nauwkeurig te bestuderen. In alle gevallen kan de verandering van de viscositeit voor deze experimenten volledig worden toegeschreven aan TSRO; op de laagst gekozen temperatuur is CSRO al na 10 seconden op evenwicht. De experimenten worden hieronder samengevat.

EXPERIMENT A:

Een voorgloeibehandeling gedurende 39.000 seconden bij een temperatuur van 553 K, gevolgd door vier metingen:

code -	T_W K	meettijd s
A1	553	201.600
A2	563	32.400
A3	553	172.800
A4	563	13.800

Er is voor deze 4 metingen weinig variatie in de over de meettijd gemiddelde linttemperatuur zodat de A4-meting de A2-meting zeer goed reproduceert en de A3-meting de A1-meting zeer goed reproduceert. Met de A3-meting kan de annihilatie van vrij volume worden bestudeerd, met de A2- en A4-metingen kan de aanmaak van vrij volume worden bestudeerd. Experiment A heeft in tabel 4.1 de code q004 t/m q011.

EXPERIMENT B:

Een as quenched lint dat is gegloeid gedurende 136.800 seconden bij een temperatuur van 555 K. Met deze meting is het mogelijk de annihilatie van vrij volume vanaf de as quenched toestand tot de evenwichtstoestand te bestuderen, de meting heeft in tabel 4.1 de code f002.

EXPERIMENT C:

Een as quenched lint dat is gegloeid gedurende 420.000 seconden bij een temperatuur van 525 K. Met deze meting is het mogelijk om ver uit evenwicht de annihilatie van vrij volume te bestuderen, de gekozen temperatuur is te laag om binnen de meettijd evenwicht te bereiken. De meting heeft in tabel 5.1 de code B002.

5.3 de fitvergelijkingen

In hoofdstuk 2 zijn voor de beschrijving van de verandering van de viscositeit als functie van de tijd en de temperatuur acht vergelijkingen besproken. Er zijn vier vergelijkingen voorgesteld die de verandering van de defectconcentratie als functie van de tijd beschrijven (vergelijkingen 2.20, 2.22, 2.23 en 2.24) en er zijn twee vergelijkingen voorgesteld voor de beschrijving van de verandering van de viscositeit als functie van de defectconcentratie, de hybride vergelijking (vergelijking 2.14) en de Fulcher-Vogel vergelijking (vergelijking 2.15). De vergelijkingen verschillen in de beschrijving van de isoconfigurationele bijdrage aan de viscositeit.

Zoals in hoofdstuk 2 is vermeld bestaan er over de parameter Q_η twee tegenstrijdige waarnemingen. Van den Beukel en Sietsma [17] concluderen dat de glasovergang, zoals deze zich tijdens een DSC-experiment voordoet, niet correct wordt voorspeld wanneer deze wordt berekend met waarden voor B en T_0 die bepaald zijn met fits met de hybride vergelijking (vergelijking 2.14) aan de eindniveaus van de viscositeit. Wanneer de glasovergang wordt berekend met parameters die bepaald zijn met fits met de Fulcher-Vogel vergelijking (vergelijking 2.15) aan de eindniveaus van de viscositeit levert dit een juiste voorspelling van de glasovergang (zie figuur 2.15 a en b). Hierom concluderen van den Beukel en Sietsma dat Q_η in de beschrijving van de evenwichtswaarde van de viscositeit niet gewenst is, zij kiezen voor de Fulcher-Vogel vergelijking voor de beschrijving van de evenwichtsviscositeit. Aan de andere kant is Q_η in de vergelijking voor de viscositeit noodzakelijk voor de beschrijving van isoconfigurationele viscositeitsmetingen en, wanneer de relaxatietoestand ver uit evenwicht is, voor de beschrijving van de verandering van $\dot{\eta}$ als functie van de temperatuur (zie figuur 2.8 en 2.11).

Van den Beukel [13] stelt daarom de volgende vergelijking voor de beschrijving van de verandering van de viscositeit voor, die beide eisen omtrent Q_η kan verenigen:

$$\eta = \frac{1}{K1c_{feq}+K2(c_f-c_{feq})\exp(\frac{-Q_\eta}{RT})} \qquad 5.1,$$

met K1 en K2 constanten. Wanneer de vloeidefectconcentratie gelijk is aan de evenwichtsconcentratie kan de viscositeit worden beschreven zonder aktiveringsenergie Q_η. Ver uit evenwicht en tijdens isoconfigurationele viscositeitsmetingen zijn de metingen van de temperatuur afhankelijk met aktiveringsenergie gelijk aan Q_η.

Naast de hierboven genoemde argumenten is er een derde argument om vergelijking 5.1 te gebruiken voor de beschrijving van de verandering van de viscositeit. Zoals beschreven in paragraaf 2.5 kan de verandering van de geluidssnelheid in amorfe metalen worden beschreven met het vrij volume model. De verandering van de geluidssnelheid wordt evenredig gesteld met de verandering in gereduceerd vrij volume, zie vergelijking 2.25. Koebrugge [21] heeft vergelijking 2.25, samen met de door Spaepen voorgestelde bimolekulaire vloeidefectvergelijking (vergelijking 2.24), gebruikt voor de beschrijving van de verandering in de geluidssnelheid van PdNiP. Dit betekent dat voor de verandering van de geluidssnelheid geldt:

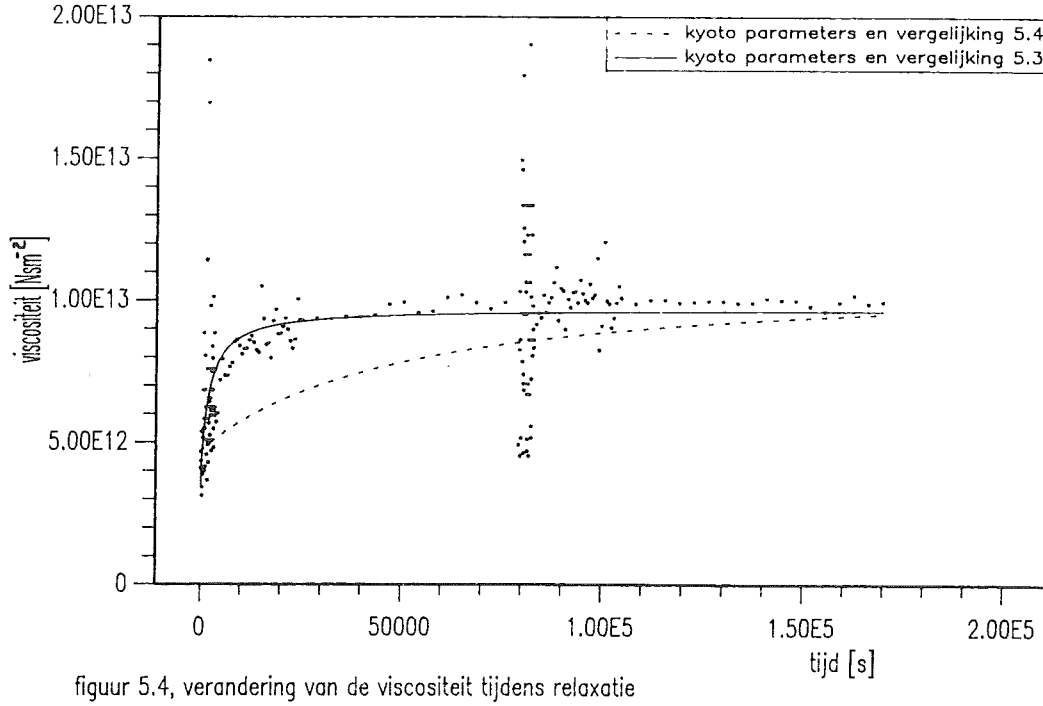
$$\Delta v^2 = A_E(x(t)-x(0)) \text{ met}$$

$$\frac{dc_f}{dt} = -k_r(c_f-c_{feq})|c_f-c_{feq}| \text{ en } k_r = C_0 \exp\frac{-Q}{kT} \qquad 5.2,$$

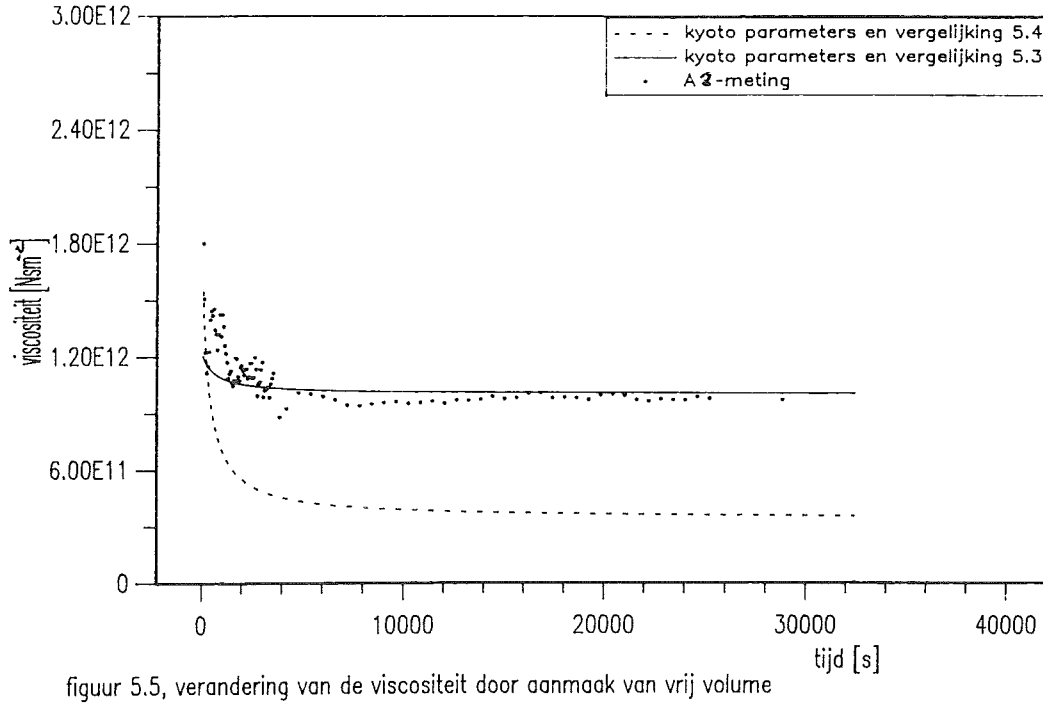
met $c_f^{-1} = \exp(x^{-1})$. Omdat de geluidssnelheidsmetingen alleen het verschil tussen beginwaarde en eindwaarde van het gereduceerde vrij volume leveren, is het absolute niveau van c_f en x niet te bepalen en dus zijn de parameters B en T_0 uit de evenwichtswaarden van de viscositeitsmetingen bepaald. Zoals uit tabel 4.5 b volgt zijn er zeer uiteenlopende sets parameters mogelijk voor de beschrijving van de evenwichtswaarden met de Fulcher-Vogel vergelijking. De voorwaarde om met B en T_0 zowel de geluidssnelheidsmetingen als de evenwichtswaarden van een deel van de viscositeitsmetingen (op het moment dat de parameters werden bepaald waren nog niet alle viscositeitsmetingen uitgevoerd) met de Fulcher-Vogel vergelijking te beschrijven leverde de in tabel 5.2 weergegeven parameters. De genoemde voorwaarde beperkt de vrijheid van B en T_0! Hierop wordt teruggekomen in paragraaf 5.3.3. De parameters worden in dit verslag de Kyoto parameters genoemd.

tabel 5.2; de Kyoto parameters

Q $\frac{kJ}{mol}$	C_0 $\frac{1}{s}$	B K	T_0 K
165	$2.4.10^{25}$	4300	422



figuur 5.4, verandering van de viscositeit tijdens relaxatie



figuur 5.5, verandering van de viscositeit door aanmaak van vrij volume

Wanneer voor de beschrijving van de verandering van de viscositeit ten gevolge van struktuurrelaxatie vergelijking 5.1 en vergelijking 2.24 worden gebruikt geldt voor de viscositeit:

$$\eta = \frac{1}{K1c_{feq}+K2(c_f-c_{feq})\exp(\frac{-Q_\eta}{RT})}$$
$$\text{met } \frac{dc_f}{dt} = -k_r(c_f-c_{feq})|c_f-c_{feq}| \text{ en } k_r = C_0\exp(\frac{-Q}{RT}) \qquad 5.3,$$

Wanneer de Kyoto parameters worden gebruikt kan de annihilatie meting van experiment A goed met vergelijking 5.3 worden beschreven. In figuur 5.4 is hiervan het resultaat voor de A3-meting weergegeven, K1 is gelijk aan 8.6 $\frac{m^2}{Ns}$, K2 is gelijk aan $2.1.10^{18}$ $\frac{m^2}{Ns}$ en Q_η is gelijk aan 195 $\frac{kJ}{mol}$. Q_η is tijdens de fit constant gehouden en is in overeenstemming met de waarde gevonden voor PdSi [11]. Het resultaat voor de A2-meting (een aanmaak meting van experiment A) en de beschrijving hiervan met vergelijking 5.3 en de Kyoto parameters is weergeven in figuur 5.5. De verandering van de viscositeit ten gevolge van aanmaak van vrij volume kan niet met vergelijking 5.3 en de Kyoto parameters worden beschreven. Dit laatste is ook niet mogelijk wanneer Q_η wordt vrij gelaten.

Wanneer voor de beschrijving van de verandering van de viscositeit ten gevolge van struktuurrelaxatie de hybride vergelijking en vergelijking 2.24 worden gebruikt geldt voor de viscositeit:

$$\eta = \eta_0 T\exp(\frac{Q_\eta}{RT})\frac{1}{c_f}$$
$$\text{met } \frac{dc_f}{dt} = -k_r(c_f-c_{feq})|c_f-c_{feq}| \text{ en } k_r = C_0\exp(\frac{-Q}{RT}) \qquad 5.4.$$

Wanneer de Kyoto parameters worden gebruikt voor vergelijking 5.4 kan zowel de annihilatie meting als de aanmaak meting van experiment A niet worden beschreven, zie figuur 5.4 en 5.5. Dit is het derde argument voor beschrijving van de viscositeit met vergelijking 5.1.

Voor de beschrijving van de verandering van de viscositeit zijn totaal drie vergelijkingen getest. Vergelijking 5.3 is getest vanwege de hierboven genoemde drie argumenten, vergelijking 5.4 is getest omdat Spaepen c.s. voor de viscositeitsveranderingen en Koebrugge voor de verandering van de geluidssnelheid vergelijking 2.24 gebruiken. Als derde vergelijking is een tweede hybride vergelijking gebruikt, in dit geval samen met vergelijking 2.22. Hier geldt voor de viscositeit:

$$\eta = \eta_0 T\exp(\frac{Q_\eta}{RT}).\frac{1}{c_f}$$
$$\text{met } \frac{dc_f}{dt} = -k_r(c_f-c_{feq})c_f \text{ en } k_r = C_0\exp(\frac{-Q}{RT}) \qquad 5.5.$$

Deze vergelijking is getest omdat vergelijking 2.22 de glasovergang bij een DSC-experiment in alle omstandigheden juist beschrijft (zie figuur 2.16c). Er is geen Fulcher-Vogel vergelijking gebruikt voor de beschrijving van de verandering van de viscositeit. Dit betekent dat er geen vergelijking getest is waarmee de isoconfigurationele bijdrage aan de viscositeit niet kan worden beschreven.

In paragraaf 5.5 zullen voor de drie vergelijkingen parameters worden bepaald voor de beschrijving van de verandering van de viscositeit zonder aandacht te besteden aan de eis met deze parameters de geluidssnelheidsmetingen of de glasovergang te kunnen beschrijven. Deze metingen komen pas weer ter sprake in paragraaf 5.7. Omdat de fitprocedure een belangrijke rol speelt wordt deze eerst besproken in paragraaf 5.4.

5.4 de fitmethode

5.4.1 de variantie in de viscositeit

De grootheid die wordt gemeten tijdens de proeven is de rek ε_{meas}, met absolute fout ter grootte $\Delta\varepsilon$:

$$\varepsilon_{meas} = \varepsilon_{true} + \Delta\varepsilon. \qquad 5.6.$$

De absolute fout $\Delta\varepsilon$ in ε_{meas} wordt verondersteld normaal verdeeld te zijn rond ε_{meas} met voor iedere waarde van de rek een constante variantie σ^2. De stapgrootte Δt wordt verondersteld exact bekend te zijn, waarmee $\dot{\varepsilon}_{meas}$ gelijk wordt aan:

$$\dot{\varepsilon}_{meas} = \frac{\varepsilon_{meas}(i+1)-\varepsilon_{meas}(i)}{\Delta t} = \frac{\varepsilon_{true}(i+1)-\varepsilon_{true}(i)+(\Delta\varepsilon(i+1)-\Delta\varepsilon(i))}{\Delta t} = \dot{\varepsilon}_{true} + \Delta\dot{\varepsilon} \qquad 5.7.$$

De absolute fout in $\dot{\varepsilon}_{meas}$ is eveneens normaal verdeeld met variantie $\frac{2\sigma^2}{\Delta t}$. Een kleine stapgrootte geeft aanleiding tot een grote absolute fout. Met deze uitdrukking voor $\dot{\varepsilon}_{meas}$ kan een uitdrukking voor η worden opgeschreven:

$$\eta_{meas} = \frac{s}{3\dot{\varepsilon}_{meas}} = \frac{s}{3(\dot{\varepsilon}_{true}+\Delta\dot{\varepsilon})} \approx \frac{s}{3\dot{\varepsilon}_{true}}\left(1-\frac{\Delta\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_{true}}\right) = \eta_{true}\left(1-\frac{3\eta_{true}}{s}\Delta\dot{\varepsilon}\right) \qquad 5.8,$$

met s de aangelegde spanning. Hieruit volgt dat de absolute fout in η_{meas} gelijk is aan:

$$\Delta\eta = \frac{3\eta_{true}^2}{s}\Delta\dot{\varepsilon} \approx \frac{3\eta_{meas}^2}{s}\Delta\dot{\varepsilon} \qquad 5.9.$$

De absolute fout $\Delta\eta$ is een functie van de stapgrootte Δt en van η_{meas}. Dit betekent dat wanneer de viscositeit als functie van de tijd wordt gefit de fit alleen juist is wanneer weegfaktoren,

overeenkomend met de variantie, aan de datapunten worden toegevoegd. Verder kan in dat geval een fit alleen juist worden beoordeeld wanneer rekening wordt gehouden met een variabele absolute fout. Om deze moeilijkheden te vermijden is de rek als functie van de tijd gefit en zullen kleine verschillen tussen de berekende waarde en de meetpunten worden besproken aan de hand van figuren waar de rek als functie van de tijd is uitgezet. De vergelijkingen 5.3, 5.4 en 5.5 zijn hiervoor geïntegreerd naar de tijd voor de beschrijving van de rek als functie van de tijd. Deze vergelijkingen zijn weergegeven in appendix II.

Omdat de fitvergelijkingen niet in een lineaire combinatie van basisfuncties zijn om te schrijven kan D^2 alleen iteratief geminimaliseerd worden. Hierin is:

$$D^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N} (y_i - f(x_i,\bar{a}))^2}{\sigma^2} \qquad 5.10,$$

met y_i de gemeten waarde en $f(x_i,\bar{a})$ de berekende waarde met de parameterset $\bar{a}$ en σ^2 de variantie. De methode die hiervoor is gebruikt is de simplex methode, beschreven door Caceci en Gacheris [27]. (In verband met de hieronder te bespreken statistische test wordt nu niet meer met E^2 (zie vergelijking 4.1) maar met D^2 gerekend.)

Ook hier is door de ruis op de datapunten sprake van het bestaan van meerdere minima voor D^2. Dit betekent dat het iteratieproces, wat D^2 minimaliseert, verschillende sets fitparameters kan leveren.

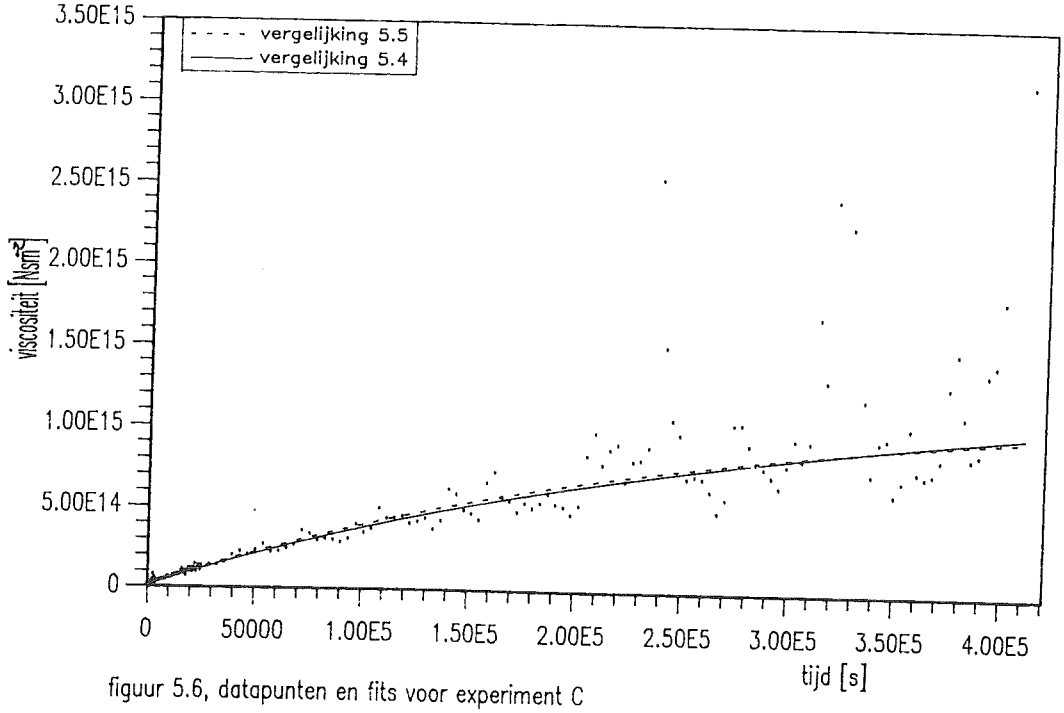
5.4.2 de parameter $c_f(0)$

Omdat de relaxatietoestand van de as quenched lintjes varieert en omdat er tussen de A-metingen ongeveer 1000 seconden voor opwarmen of afkoelen nodig is, zijn de fits uitgevoerd met variable beginconcentratie vloeidefecten $c_f(0)$. De fitfunctie is zodanig geschreven dat, in het geval van experiment A, de begindefectconcentraties van de vier A-metingen apart kunnen worden gevarieerd en de overige parameters (B, T_0, Q etc.) voor iedere meting hetzelfde zijn. Omdat de parameter $c_f(0)$ moet overeenkomen met de "thermische geschiedenis" van het amorfe metaal is deze parameter niet geheel vrij. Aanmaak en annihilatie van vrij volume kunnen hiermee in één keer gefit worden.

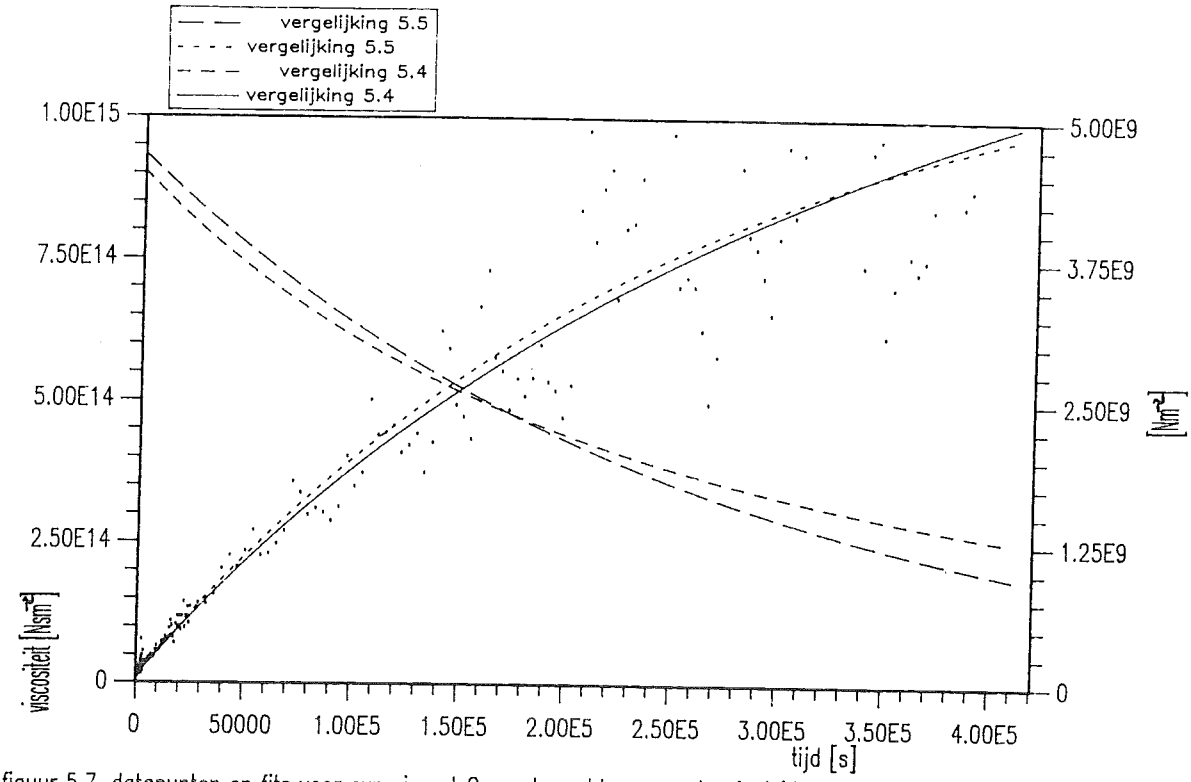
5.5 de fitresultaten

5.5.1 inleiding

In deze paragraaf zullen de resultaten van de kinetiekfits worden besproken. In paragraaf 5.5.2 zullen de resultaten van experiment C worden besproken, in paragraaf 5.5.3 de resultaten



figuur 5.6, datapunten en fits voor experiment C



figuur 5.7, datapunten en fits voor experiment C, op de rechter y-as de afgeleide van de fit

van experiment A. In paragraaf 5.5.4 zullen met de in paragraaf 5.5.3 gepresenteerde parameters enkele resultaten van andere metingen worden beschreven.

5.5.2 de resultaten van de C-meting

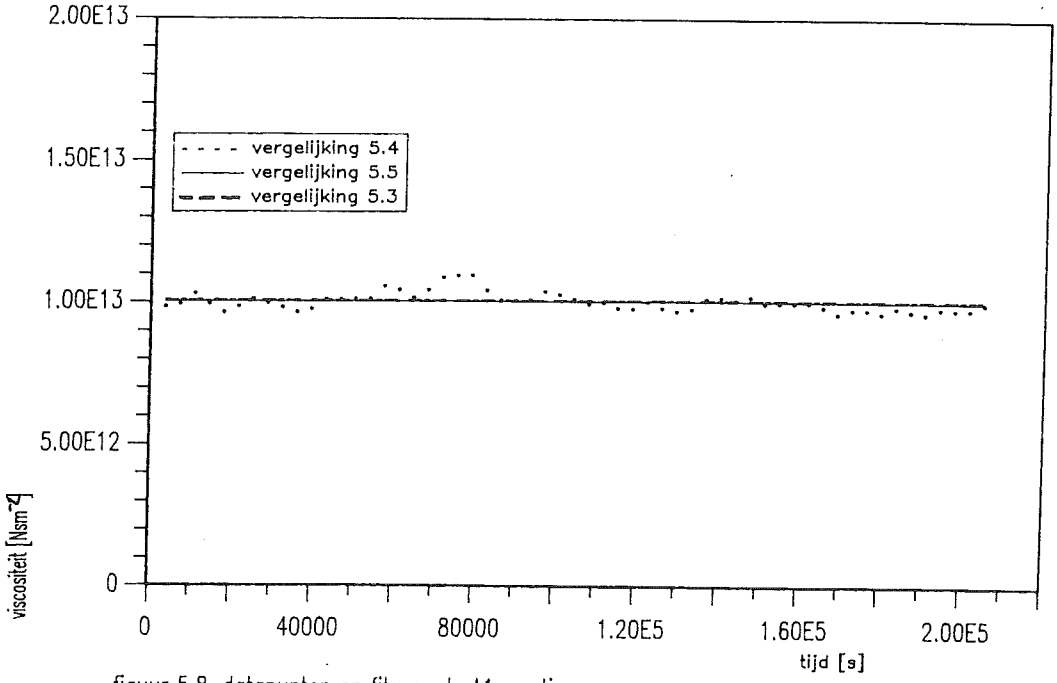
In figuur 5.6 zijn de fit en datapunten van experiment C weergegeven, alleen vergelijking 5.4 en vergelijking 5.5 zijn aan deze meting gefit. Een zeer willekeurige set fitparameters is weergegeven in tabel 5.3. Deze enkele meting is uiteraard niet in staat de parameters volledig vast te leggen, zodat de parameters sterk kunnen verschillen van de werkelijke parameters. De parameters zijn slechts voor de volledigheid vermeld.

tabel 5.3; de fitparameters voor experiment C

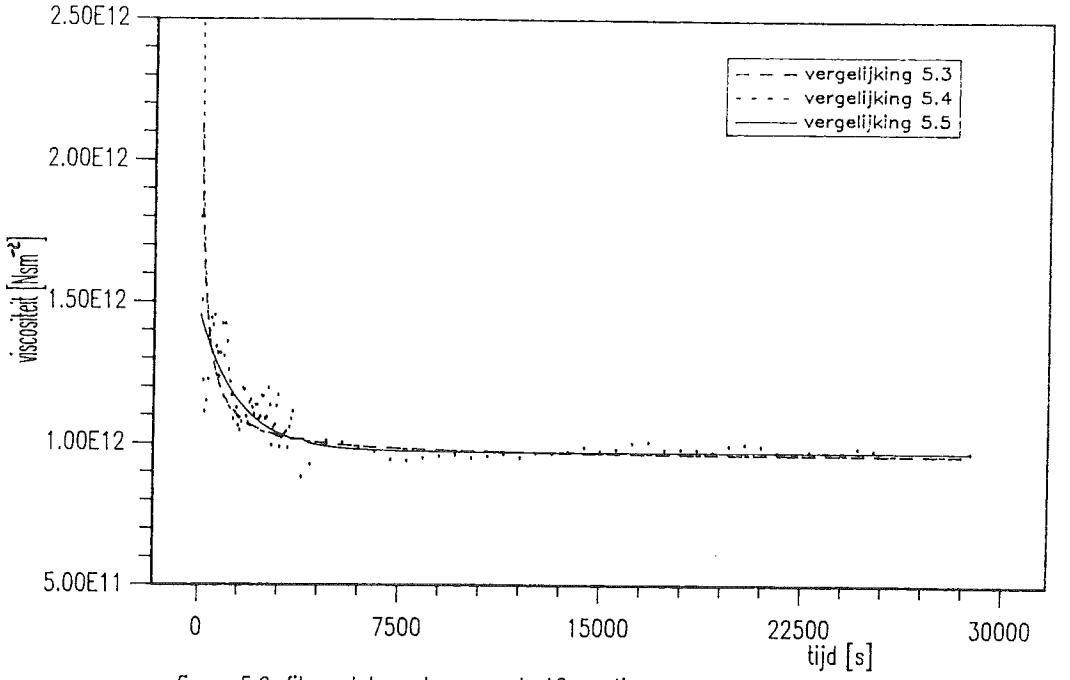
fitvergelijking	Q_η	Q	C_0	$c_f(0)$	B	T_0	η_0
-	$\frac{kJ}{mol}$	$\frac{kJ}{mol}$	$\frac{1}{s}$	-	K	K	$\frac{Ns}{m^2}$
5.4	220	192	$7.5.10^{26}$	$7.12.10^{-12}$	6108	328	$2.0.10^{-23}$
5.5	196	158	$4.3.10^{25}$	$5.36.10^{-14}$	5875	358	$3.6.10^{-23}$

Uit vergelijking 5.9 volgt dat de absolute fout in de viscositeit toeneemt bij toenemende viscositeit en dat de spreiding niet normaal verdeeld is rond de uit de rekdata berekende fit. Dit is in figuur 5.6 te zien.

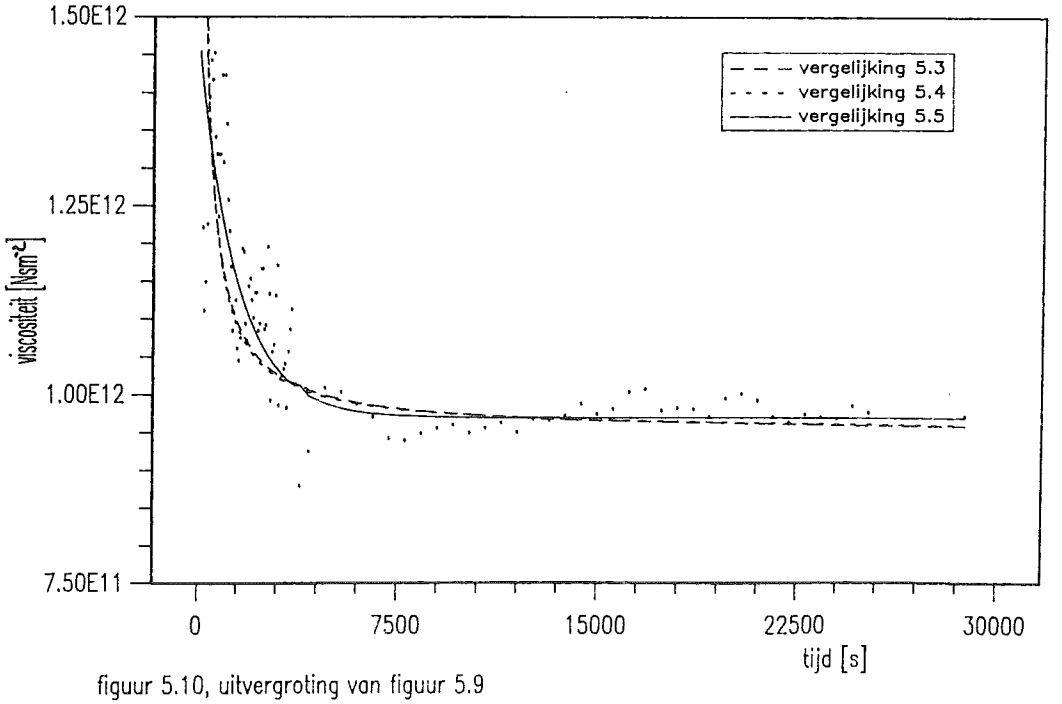
Een belangrijk resultaat is dat de helling van de meting ($\dot{\eta}$) daalt tot ~25% van de beginwaarde van de helling (zie figuur 5.7). Het is duidelijk dat dit resultaat betekent dat, ondanks dat niet binnen de meettijd evenwicht kan worden bereikt, de voorwaarde van vergelijking 2.17 voor dit experiment niet geldig is ($c_f >> c_{feq}$). De helling is in dit geval immers een functie van de tijd. Dit betekent dat, wanneer uit dit experiment en uit de andere lage temperatuur metingen uit tabel 5.1, de aktiveringsenergie Q_s (deze beschrijft de temperatuurafhankelijkheid van het sprongvolume, zie vergelijking 2.18) wordt bepaald, deze toeneemt bij toenemende temperatuur. Omdat niet is uitgezocht voor welke temperatuur de voorwaarde van vergelijking 2.17 geldig is, is de aktiveringsenergie Q_s niet uit de overige lage temperatuur metingen bepaald. De aktiveringsenergie zal verder alleen nog aan bod komen bij de bespreking van experiment A. Daar dit experiment met twee temperatuurwaarden een temperatuurgebied van slechts 10 K beschrijft kan in dit verslag echter geen nauwkeurige waarde van Q_s worden gegeven.



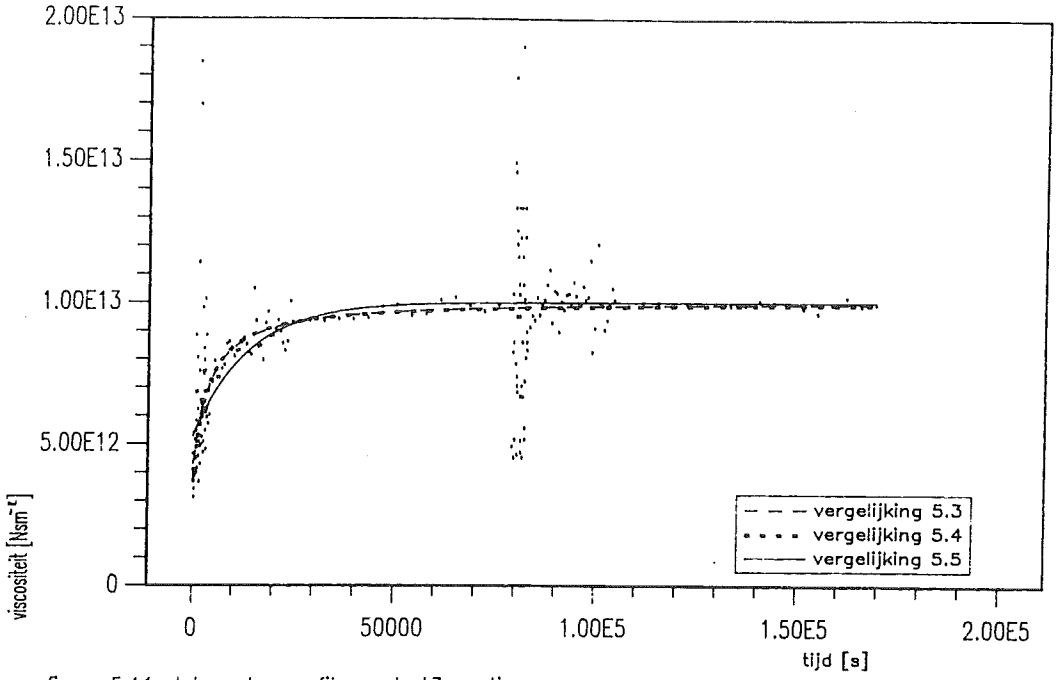
figuur 5.8, datapunten en fit van de A1–meting



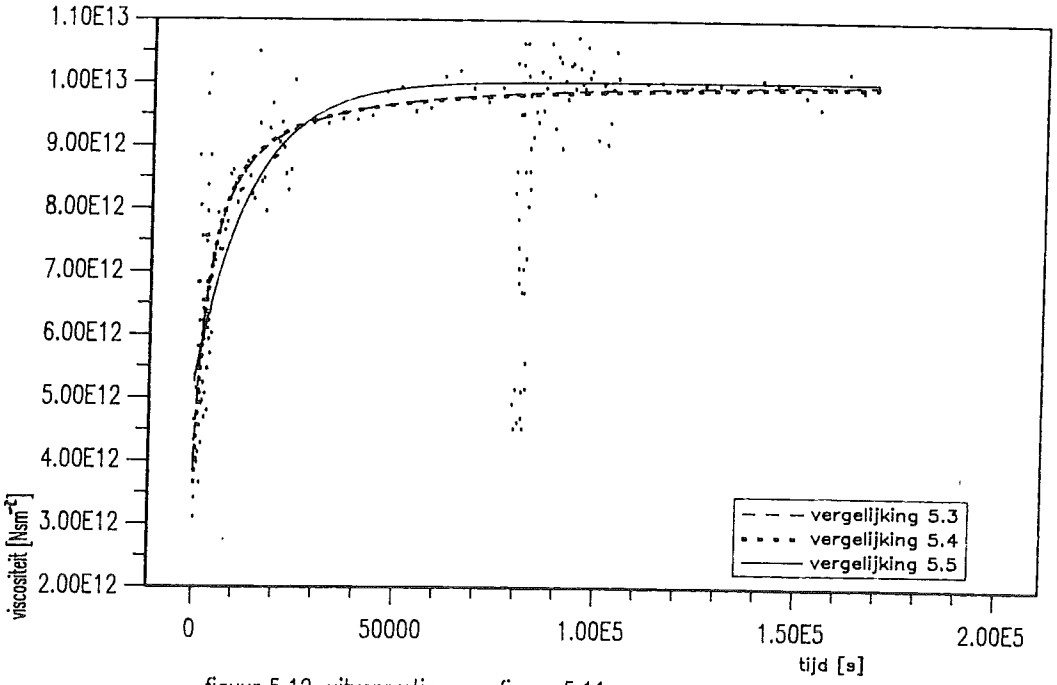
figuur 5.9, fit en datapunten voor de A2–meting



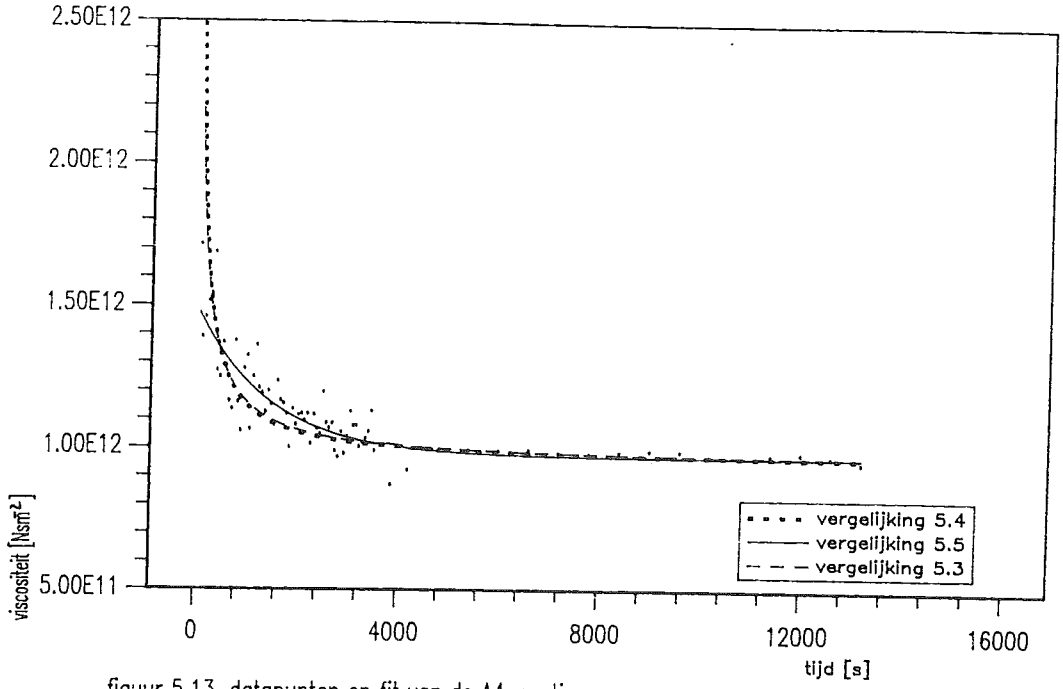
figuur 5.10, uitvergroting van figuur 5.9



figuur 5.11, datapunten en fit van de A3–meting



figuur 5.12, uitvergroting van figuur 5.11



figuur 5.13, datapunten en fit van de A4–meting

5.5.3 de resultaten van experimenten A

In de figuren 5.8 tot en met 5.13 zijn de fits met de drie vergelijkingen 5.3, 5.4 en 5.5 en de datapunten van experiment A weergegeven. Het gaat hier om fits waarbij alle metingen van experiment A ineens zijn gefit en elke meting een andere $c_f(0)$ heeft gekregen. De gevonden parameters zijn weergegeven in tabel 5.4, 5.5 en 5.6. De parameters zijn verkregen door tijdens een fit alle parameters vrij te laten.

tabel 5.4; fitparameters van vergelijking 5.3

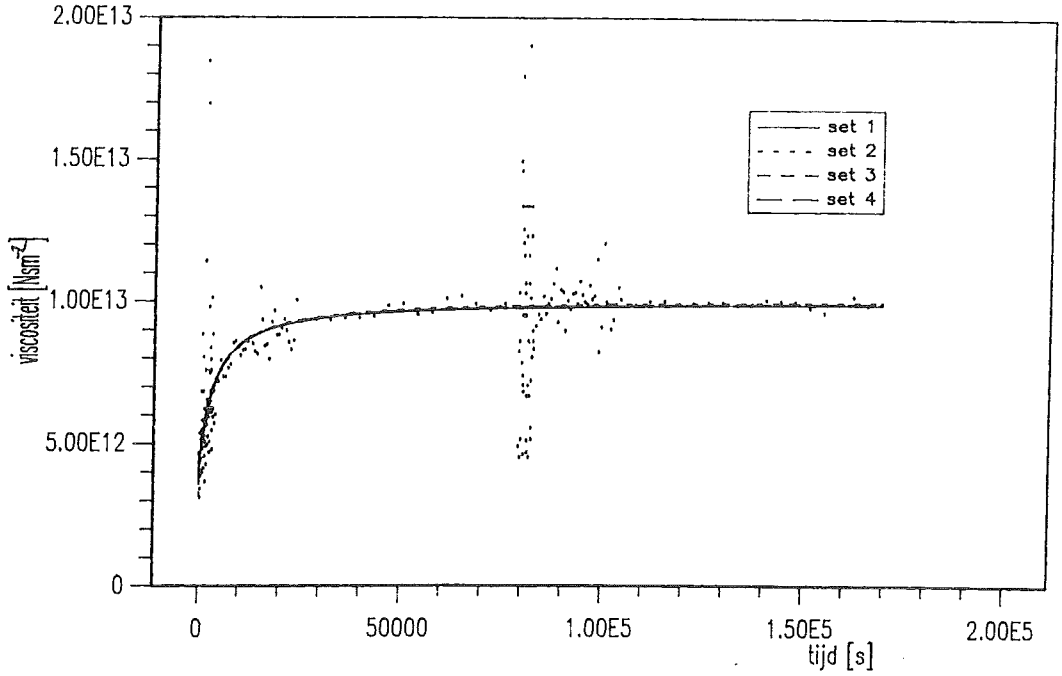
meting	K1 $\frac{m^2}{Ns}$	Q_η $\frac{kJ}{mol}$	Q $\frac{kJ}{mol}$	C_0 s^{-1}	cf(0) -	B K	T_0 K	K2 $\frac{m^2}{Ns}$
A1	$0.11.10^2$	192	158	$1.27.10^{25}$	$0.95.10^{-14}$	4087	427	$4.4.10^{18}$
A2	$0.11.10^2$	192	158	$1.27.10^{25}$	$0.49.10^{-14}$	4087	427	$4.4.10^{18}$
A3	$0.11.10^2$	192	158	$1.27.10^{25}$	$0.59.10^{-13}$	4087	427	$4.4.10^{18}$
A4	$0.11.10^2$	192	158	$1.27.10^{25}$	$0.23.10^{-14}$	4087	427	$4.4.10^{18}$

tabel 5.5; fitparameters van vergelijking 5.4

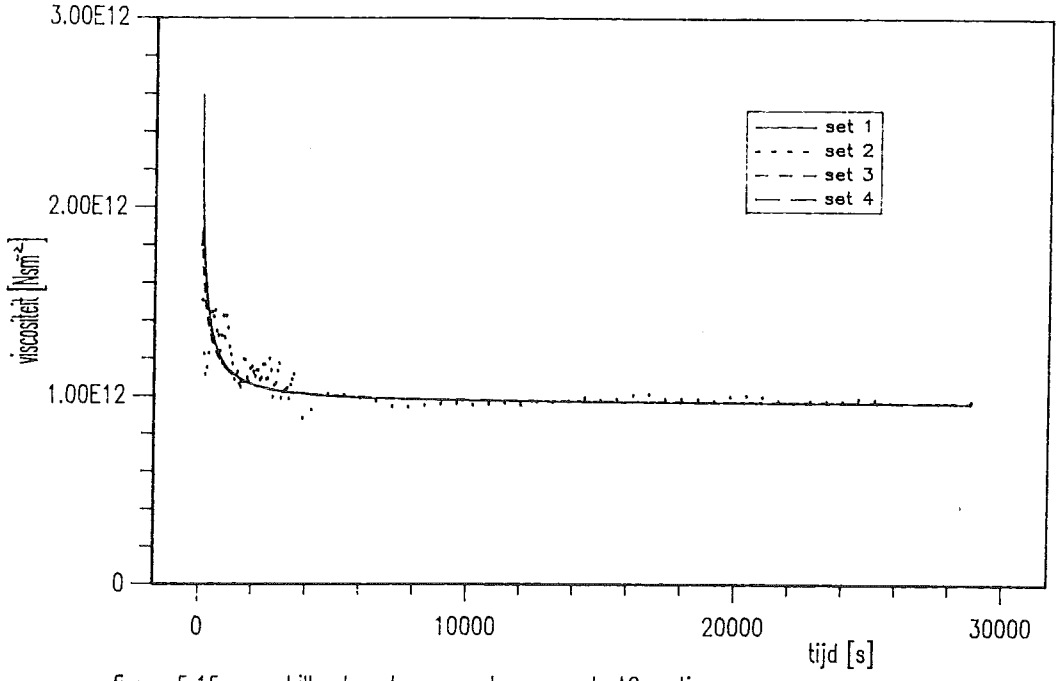
meting -	Q_η $\frac{kJ}{mol}$	Q $\frac{kJ}{mol}$	C_0 $\frac{1}{s}$	$c_f(0)$ -	B K	T_0 K	η_0 $\frac{Ns}{m^2}$
A1	197	163	$1.8.10^{26}$	$6.66.10^{-15}$	6267	361	$2.8.10^{-23}$
A2	197	163	$1.8.10^{26}$	$8.87.10^{-15}$	6267	361	$2.8.10^{-23}$
A3	197	163	$1.8.10^{26}$	$1.90.10^{-14}$	6267	361	$2.8.10^{-23}$
A4	197	163	$1.8.10^{26}$	$8.82.10^{-15}$	6267	361	$2.8.10^{-23}$

tabel 5.6; fitparameters van vergelijking 5.5

meting -	Q_η $\frac{kJ}{mol}$	Q $\frac{kJ}{mol}$	C_0 $\frac{1}{s}$	$c_f(0)$ -	B K	T_0 K	η_0 $\frac{Ns}{m^2}$
A1	193	160	$3.4.10^{25}$	$3.11.10^{-15}$	6600	355	$3.3.10^{-23}$
A2	193	160	$3.4.10^{25}$	$1.02.10^{-14}$	6600	355	$3.3.10^{-23}$
A3	193	160	$3.4.10^{25}$	$5.96.10^{-15}$	6600	355	$3.3.10^{-23}$
A4	193	160	$3.4.10^{25}$	$1.00.10^{-14}$	6600	355	$3.3.10^{-23}$



figuur 5.14, verschillende sets parameters voor de A3 meting



figuur 5.15, verschillende sets parameters voor de A2 meting

Tijdens de A3-meting (zie figuur 5.11) is na 79.200 seconden door een storing het meetprogramma gedurende enkele seconden onderbroken. Het meetprogramma registreerde op dat moment meetwaarden met stapgrootte Δt gelijk aan 3.600 seconden. Het opnieuw opgestarte meetprogramma begint met stapgroottes Δt gelijk aan 60 s meetwaarden te registreren, na een uur meten wordt overgegaan op Δt gelijk aan 600 seconden. Zoals vergelijking 5.9 voorspelt is de spreiding in de viscositeit gedurende deze periode veel groter dan de spreiding vòòr en na de onderbreking.

De waarde van C_0, de frequentie faktor voor k_r, is erg groot. In amorfe metalen is dit eerder waargenomen voor $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$, waar C_0 gelijk is aan $1.6.10^{25}\ \frac{1}{s}$ [8].

Uit de figuren 5.8 tot en met 5.13 is op te maken dat de vergelijkingen 5.3, 5.4 en 5.5 over het algemeen genomen de resultaten goed beschrijven, vergelijking 5.4 en 5.3 zijn zelfs vrijwel identiek. Er zijn een aantal aspecten die verschillen tussen vergelijking 5.4 en 5.5, in paragraaf 5.6 zullen deze verschillen verder worden beschreven.

De parameters van vergelijking 5.3 zijn verschillend van de Kyoto parameters (zie tabel 5.2). Koebrugge heeft de hier gepresenteerde parameters (tabel 5.4) gebruikt voor de beschrijving van de geluidssnelheidsmetingen. Voor deze set parameters wordt een goed resultaat verkregen in de beschrijving van de geluidssnelheidsmetingen. Hierop zal kort worden teruggekomen in paragraaf 5.7.

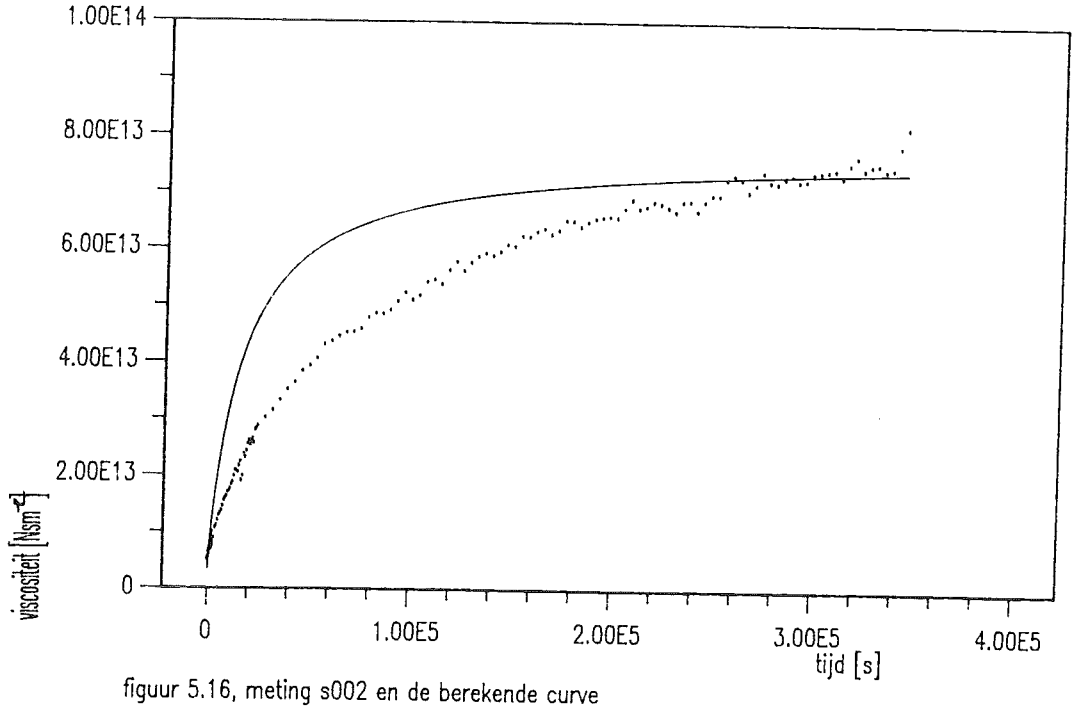
Zoals voor de fits met vergelijking 2.14 en 2.15 aan de evenwichtswaarden van de viscositeit geldt is het ook hier niet mogelijk de parameters van PdNiP te bepalen. Er zijn verschillende sets parameters voor vergelijking 5.4 bepaald door verschillende malen te fitten waarbij telkens één parameter een vaste waarde heeft gekregen. De parameters zijn weergegeven in tabel 5.7 (zie figuur 5.14 en 5.15 voor de resultaten).

tabel 5.7; enkele sets fitparameters voor vergelijking 5.4

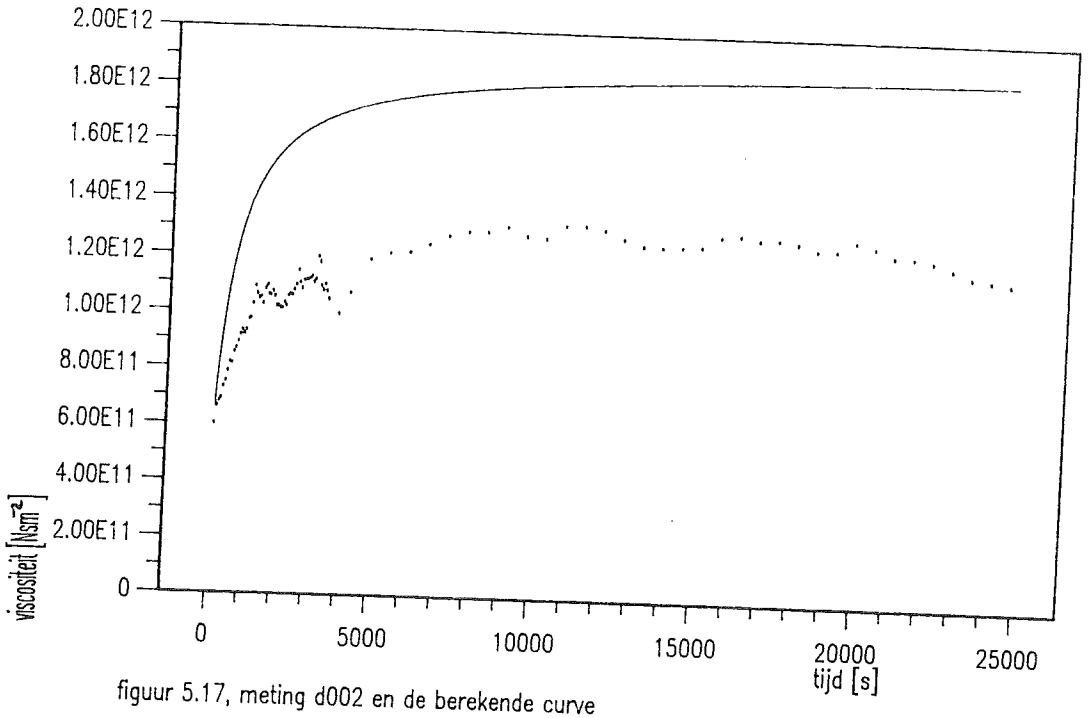
Set nr	meting	Q_η	Q	C_0	$c_f(0)$	B	T_0	η_0
-	-	$\frac{kJ}{mol}$	$\frac{kJ}{mol}$	$\frac{1}{s}$	-	K	K	$\frac{Ns}{m^2}$
1	A1	197	151	$1.26.10^{26}$	$0.73.10^{-14}$	6247	361	$3.0.10^{-23}$
1	A2	197	151	$1.26.10^{26}$	$0.89.10^{-14}$	6247	361	$3.0.10^{-23}$
1	A3	197	151	$1.26.10^{26}$	$0.20.10^{-13}$	6247	361	$3.0.10^{-23}$
1	A4	197	151	$1.26.10^{26}$	$0.88.10^{-14}$	6247	361	$3.0.10^{-23}$
2	A1	182	163	$1.47.10^{26}$	$0.74.10^{-14}$	5991	369	$8.3.10^{-22}$
2	A2	182	163	$1.47.10^{26}$	$0.12.10^{-13}$	5991	369	$8.3.10^{-22}$
2	A3	182	163	$1.47.10^{26}$	$0.24.10^{-13}$	5991	369	$8.3.10^{-22}$
2	A4	182	163	$1.47.10^{26}$	$0.96.10^{-14}$	5991	369	$8.3.10^{-22}$
3	A1	202	160	$1.23.10^{26}$	$0.51*10^{-14}$	6477	356	$6.6.10^{-24}$
3	A2	202	160	$1.23.10^{26}$	$0.11*10^{-13}$	6477	356	$6.6.10^{-24}$
3	A3	202	160	$1.23.10^{26}$	$0.15.10^{-13}$	6477	356	$6.6.10^{-24}$
3	A4	202	160	$1.23.10^{26}$	$0.67.10^{-14}$	6477	356	$6.6.10^{-24}$
4	A1	197	165	$2.64.10^{26}$	$0.62.10^{-14}$	6296	361	$2.5.10^{-23}$
4	A2	197	165	$2.64.10^{26}$	$0.12.10^{-13}$	6296	361	$2.5.10^{-23}$
4	A3	197	165	$2.64.10^{26}$	$0.19.10^{-13}$	6296	361	$2.5.10^{-23}$
4	A4	197	165	$2.64.10^{26}$	$0.69.10^{-14}$	6296	361	$2.5.10^{-23}$

Set 2 en set 3 geven de extremen van parameter B aan, set 1 en set 4 geven twee daartussen liggende waarden voor B. Belangrijk is dat wanneer B wordt gevarieerd de parameters C_0, Q etc., naast de parameter T_0, ook variëren. Dit betekent dat de hoeveelheid vrij volume de kinetische parameters beïnvloedt. (Met andere woorden de parameters zijn onderling afhankelijk. De invloed van B en T_0, d.i. de hoeveelheid vrij volume, is zuiver mathematisch!)

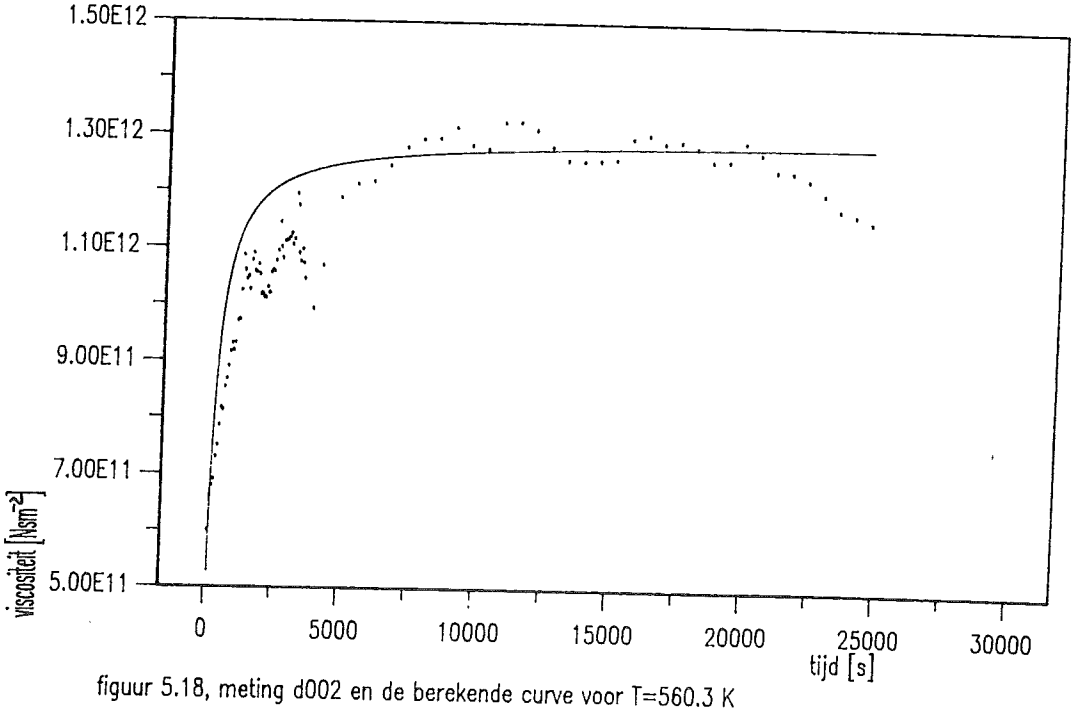
Met name de spreiding in de parameter B is sterk terug genomen ten opzichte van de spreiding die mogelijk is bij de beschrijving van de evenwichtsniveaus met de Fulcher-Vogel of met de hybride vergelijking. De voorwaarde dat in dit geval naast de evenwichtswaarden van de viscositeit ook de kinetiek moet worden beschreven geeft een extra beperking voor de parameters B en T_0.



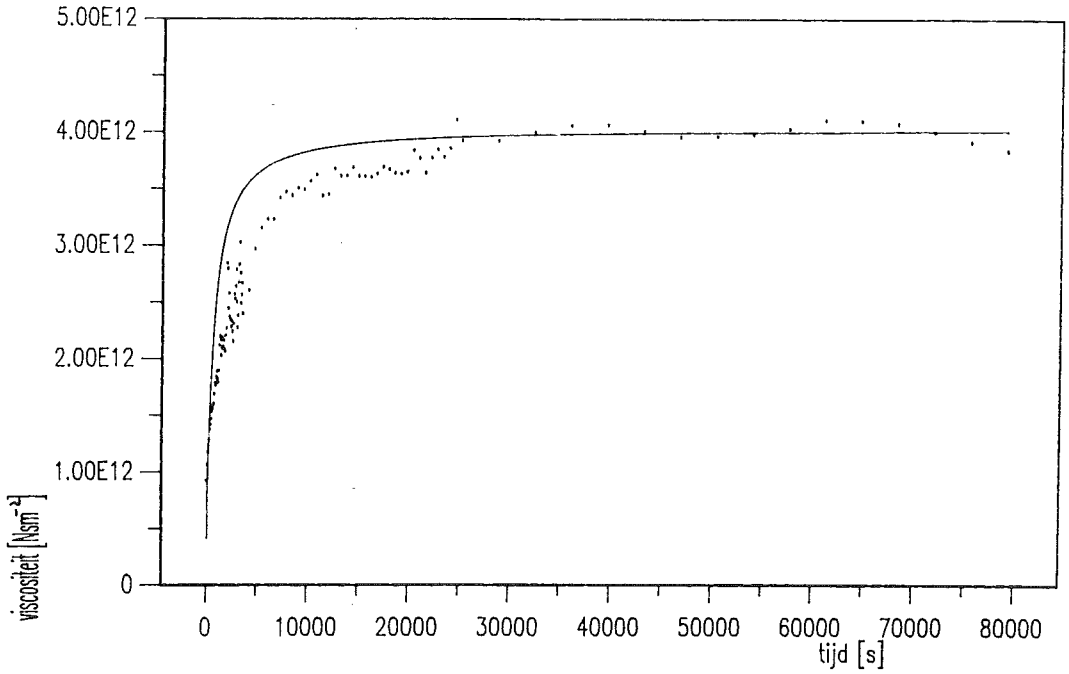
figuur 5.16, meting s002 en de berekende curve



figuur 5.17, meting d002 en de berekende curve



figuur 5.18, meting d002 en de berekende curve voor T=560.3 K



figuur 5.19, meting f002 en de berekende curve voor T=555 K

Alhoewel niet uitvoerig en niet systematisch is getest of de hier gepresenteerde sets parameters de totale variatie in alle parameters aangeven, is het waarschijnlijk dat de hier op te merken spreiding een goede maat aangeeft voor de totale spreiding. Het moet mogelijk zijn met de hier beschreven techniek het gebied aan te geven voor de mogelijke spreiding in de parameters. Dit is niet gebeurd.

Daar alle sets fitparameters experiment A goed beschrijven levert experiment A niet de mogelijkheid één van de sets te discrimineren. In paragraaf 5.7 zal worden onderzocht of het mogelijk is met de glasovergang of met de geluidssnelheidsmetingen één van de sets te discrimineren.

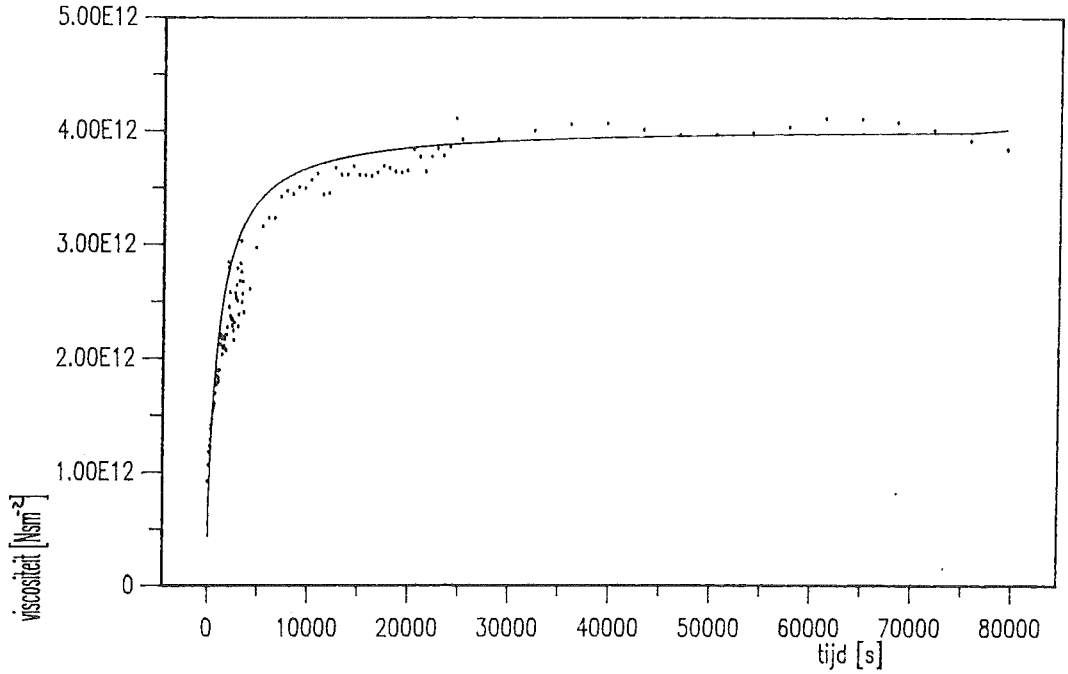
5.5.4 resultaten van vergelijking 5.4 en enkele L-experimenten

Met vergelijking 5.4 is gecontroleerd of de parameters die zijn bepaald uit experiment A kunnen worden gebruikt voor de beschrijving van andere viscositeitsmetingen. Hiertoe zijn voor verschillende temperaturen de berekende verandering van de viscositeit vergeleken met de gemeten verandering van de viscositeit.

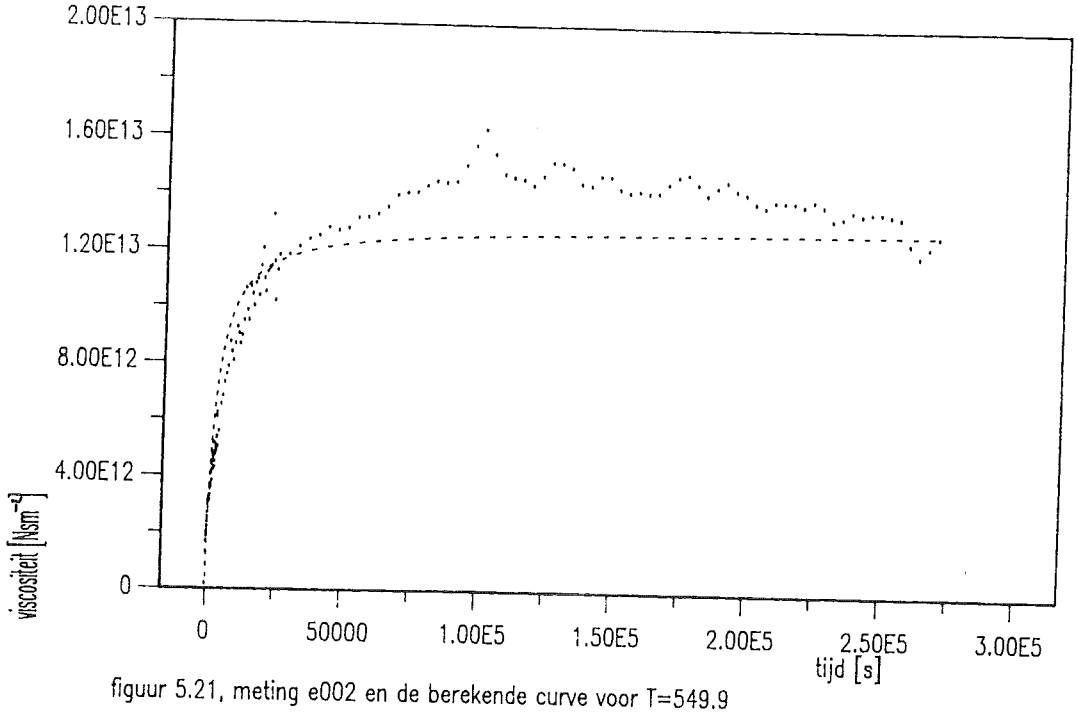
Wanneer de parameters uit tabel 5.5 worden gebruikt om de verandering van de viscositeit voor andere temperaturen te berekenen is het resultaat slecht. Zowel binnen het temperatuurgebied van experiment A (tussen 553 K en 563 K) als daarbuiten komt de berekende viscositeit niet overeen met de gemeten viscositeit (zie figuur 5.16 en 5.17). Op grond van de resultaten besproken in hoofdstuk 4 is dit niet verwonderlijk; er bestaan grote variaties in de eindwaarden van de viscositeit (zie figuur 4.3).

Zoals in paragraaf 4.4.1 is beschreven is het mogelijk het temperatuurverschil (ΔT) tussen de wenswaarde en de waarde die het evenwichtsniveau op de gefitte lijn terecht doet komen te berekenen (zie vergelijking 4.2 in paragraaf 4.4.2). De temperaturen van experiment A en van de hierna te bespreken L-experimenten zijn gecorrigeerd met ΔT [1]. Wanneer de parameters B, T_0, Q_η voor vergelijking 5.4 gelijk worden gesteld aan één van de hybride sets uit tabel 4.5 b, en de overige parameters van vergelijking 5.4 worden bepaald met experiment A, is het niet goed mogelijk de verandering van de viscositeit ten gevolge van struktuurrelaxatie te beschrijven. Experiment A kan met deze parameters niet goed worden beschreven en zowel experimenten buiten als binnen het temperatuurgebied van experiment A kunnen niet goed worden beschreven (zie figuur 5.18 en 5.19 voor twee experimenten binnen het temperatuurgebied van experiment A, de evenwichtswaarden van de viscositeit komen uiteraard goed overeen met de berekende waarden). Zoals eerder opgemerkt kunnen parameters die bepaald worden uit fits aan alléén de eindniveaus van de viscositeit sterker variëren dan in het

[1] De temperatuurcorrecties zijn: A1-meting $\Delta T = 2$ K, A2-meting $\Delta T = 1.5$ K, A3-meting $\Delta T = 2$ K en A4-meting $\Delta T = 1.5$ K. De temperatuurcorrecties voor de L-metingen kunnen worden bepaald uit de temperaturen die in de figuurtitel zijn vermeld.



figuur 5.20, meting f002 en de berekende cucrve voor T=555 K



figuur 5.21, meting e002 en de berekende curve voor T=549.9

geval waarbij tevens de kinetiek van de meting moet worden beschreven. De hier gekozen hybride parameters (in dit geval is set 4 uit tabel 4.5 b gekozen) kunnen daarom best een slechte keuze zijn geweest.

Dit probleem wordt omzeild wanneer alle parameters van vergelijking 5.4 worden vrij gelaten. In dit geval kan een goede fit aan experiment A worden verkregen. Binnen het temperatuurgebied van experiment A kunnen andere metingen redelijk met de verkregen set fitparameters worden beschreven. Buiten het temperatuurgebied kunnen de metingen niet met de set fitparameters worden beschreven (zie figuur 5.20 en 5.21). (Zowel voor experiment A als voor de L-metingen geldt de boven beschreven temperatuurcorrectie.)

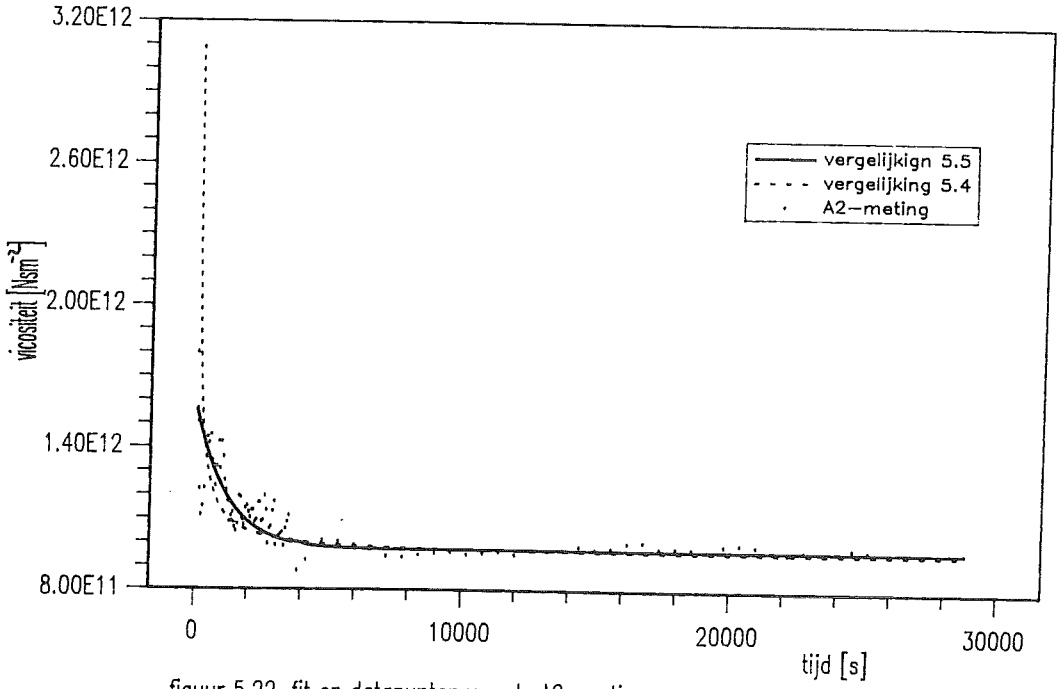
Waarschijnlijk lukt een volledige beschrijving van alle metingen alleen wanneer over het hele temperatuurgebied metingen, met aangepaste temperaturen, worden gefit. Dit is niet gebeurd.

5.6 het verschil tussen vergelijking 5.4 en 5.5

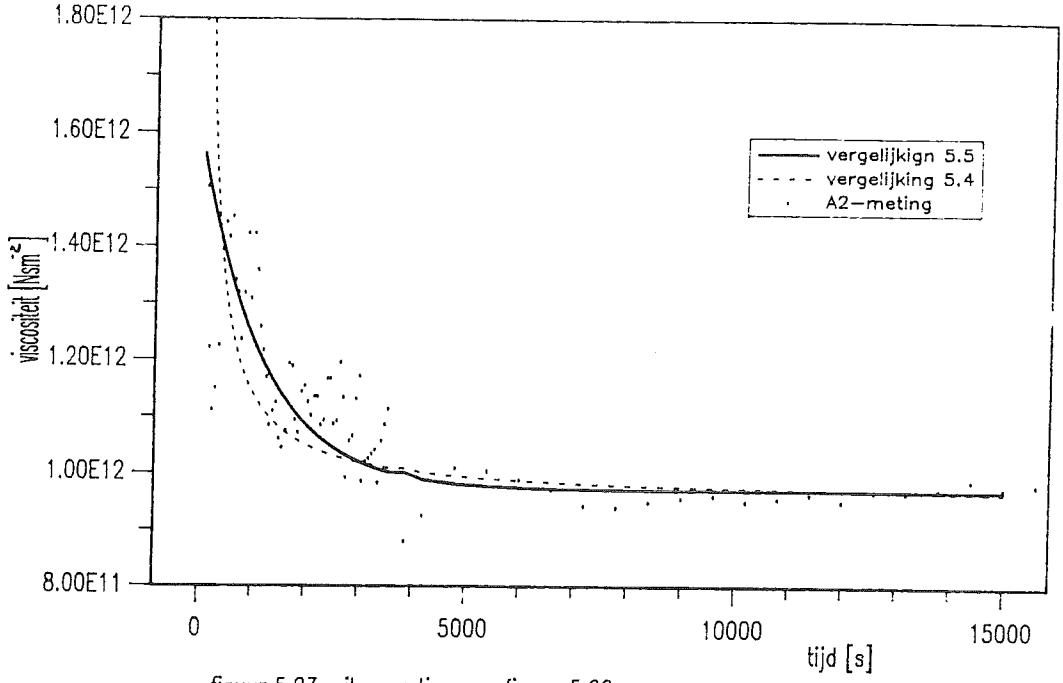
5.6.1 inleiding

De resultaten van de fits aan experiment A wijzen erop dat, wanneer experiment A in zijn geheel wordt beoordeeld, vergelijking 5.4 en 5.5 de verandering van de viscositeit even goed kunnen beschrijven. Wanneer wat nauwkeuriger naar de afzonderlijke metingen van experiment A wordt gekeken (zie figuur 5.10 en 5.12) dan lijkt het erop dat vergelijking 5.4 de verandering van de viscositeit ten gevolge van aanmaak van vrij volume iets slechter beschrijft dan vergelijking 5.5. Verder beschrijft vergelijking 5.5 de verandering van de viscositeit ten gevolge van annihilatie van vrij volume iets slechter dan vergelijking 5.4. Dit is verder onderzocht door annihilatie en aanmaak van vrij volume als aparte processen te onderzoeken.

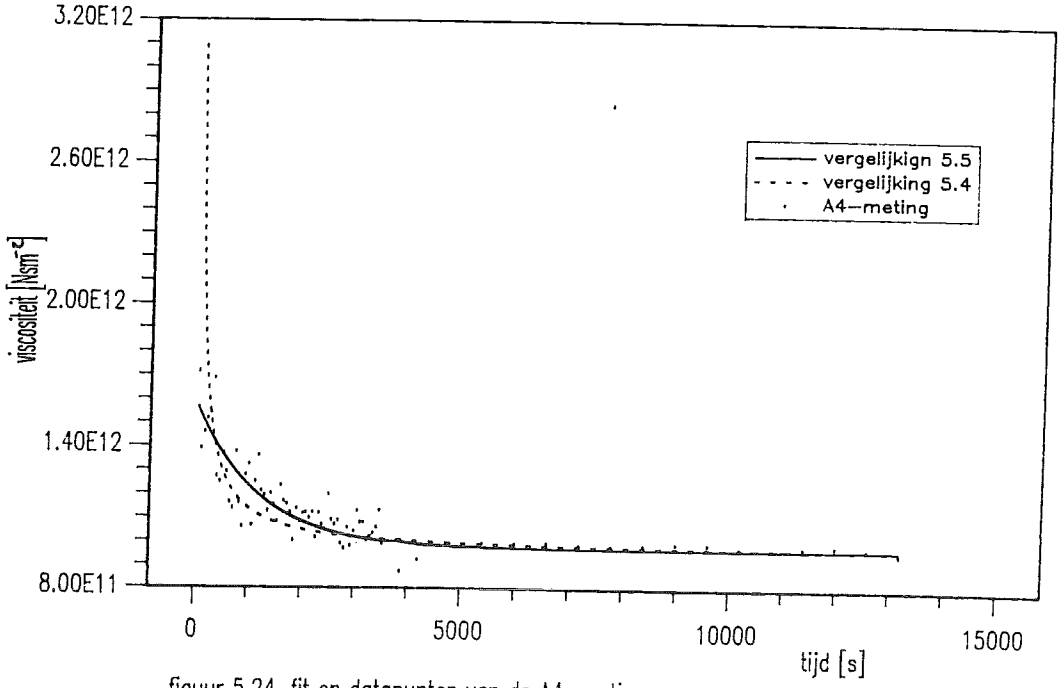
In de paragrafen 5.6.2 tot en met 5.6.6 zullen de resultaten worden besproken van fits waarbij de fitparameters (zoals Q en C_0 voor de beschrijving van de kinetiek en B en T_0 voor de beschrijving van de evenwichtswaarden en de kinetiek) van de aanmaak meting **niet** gelijk hoeven te zijn aan de fitparameters van de annihilatie meting. De aanmaak metingen (A2- en A4-meting) zijn **apart** gefit van de annihilatie meting (experiment B). Dit laatste experiment is gekozen omdat hier de defectconcentratie c_f meer verandert dan bij de A3-meting. In paragraaf 5.6.7 zal worden geprobeerd de aanmaak metingen van experiment A met vergelijking 5.5 te beschrijven en, met **dezelfde** parameters, de annihilatie meting van experiment A met vergelijking 5.4 te beschrijven.



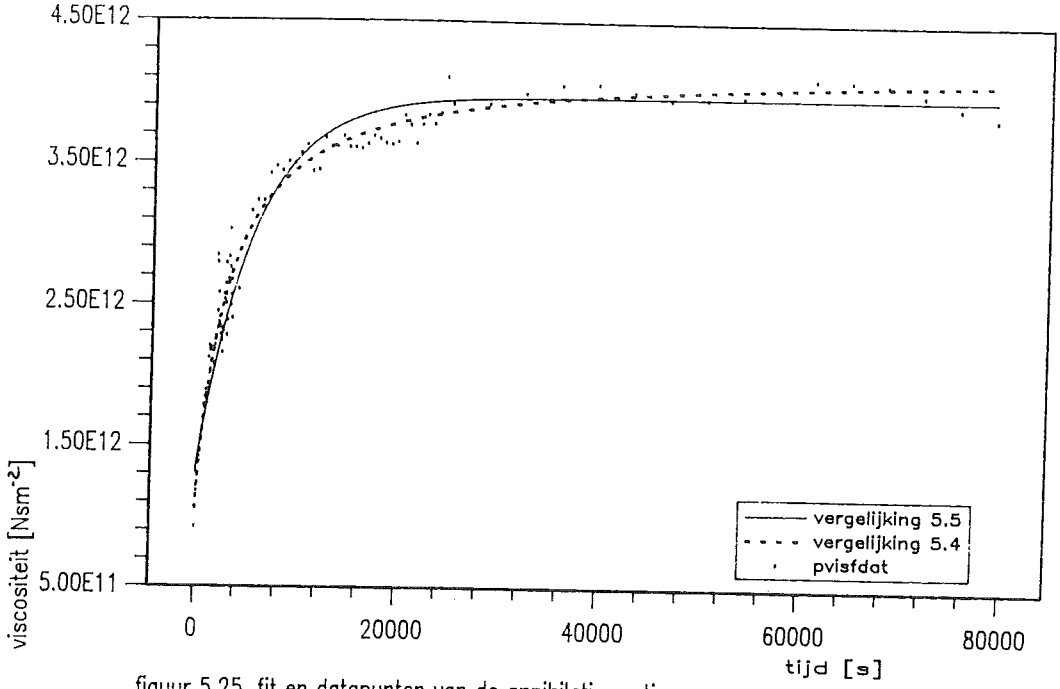
figuur 5.22, fit en datapunten van de A2–meting



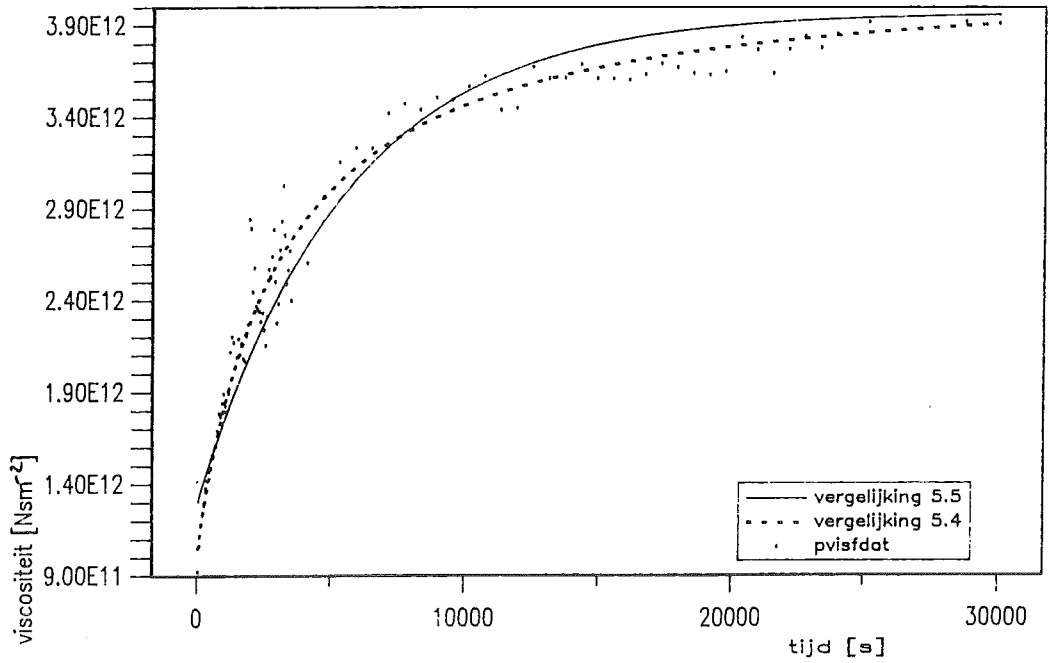
figuur 5.23, uitvergroting van figuur 5.22



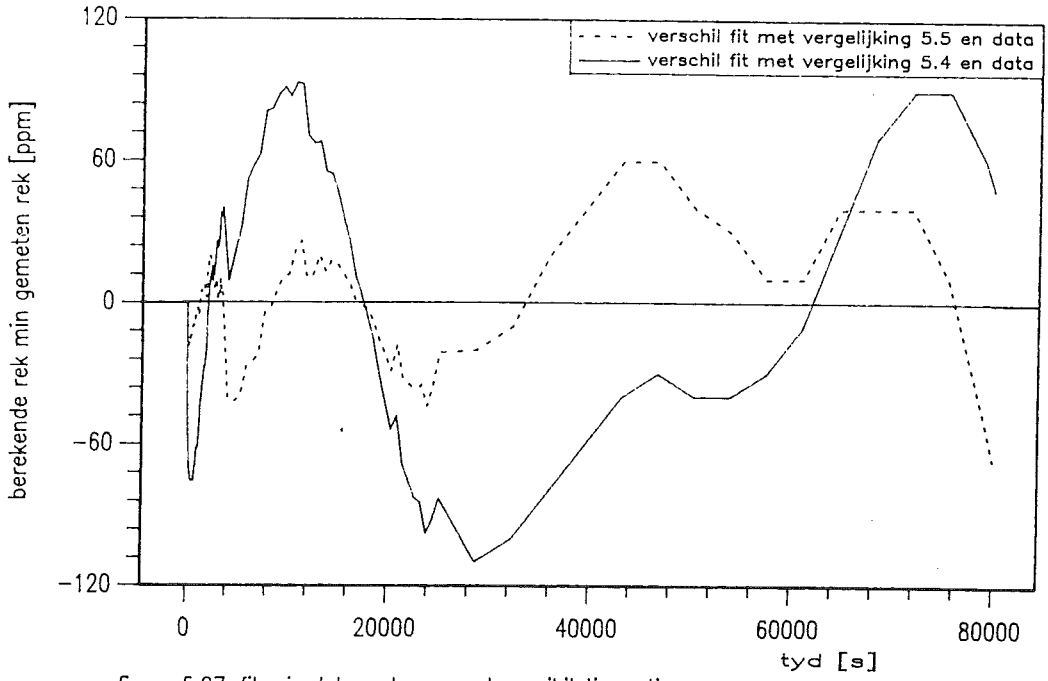
figuur 5.24, fit en datapunten van de A4–meting



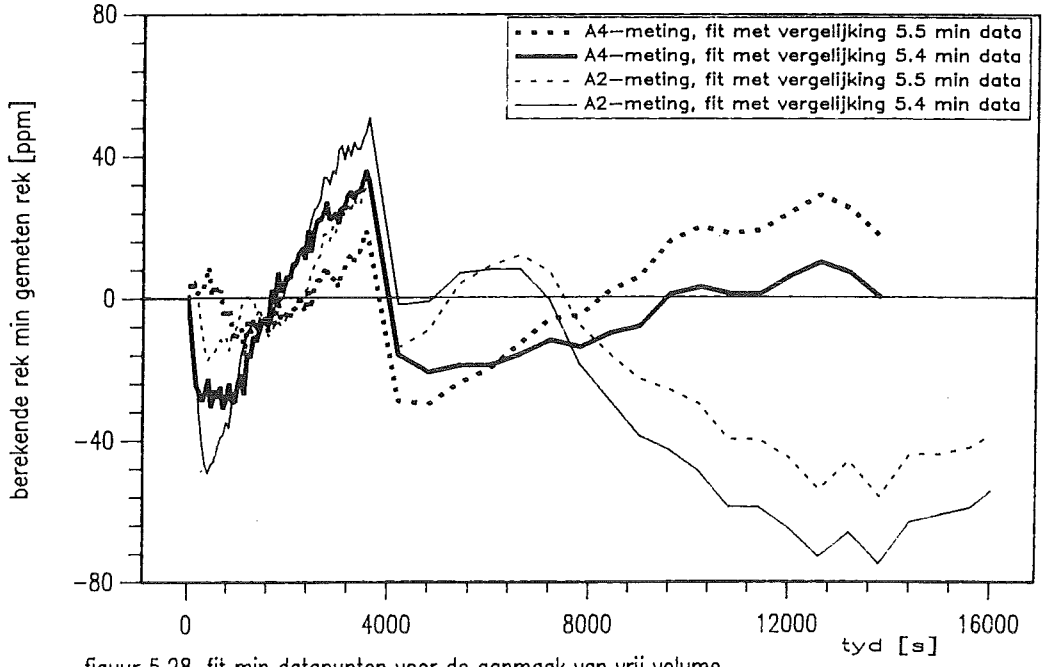
figuur 5.25, fit en datapunten van de annihilatie meting



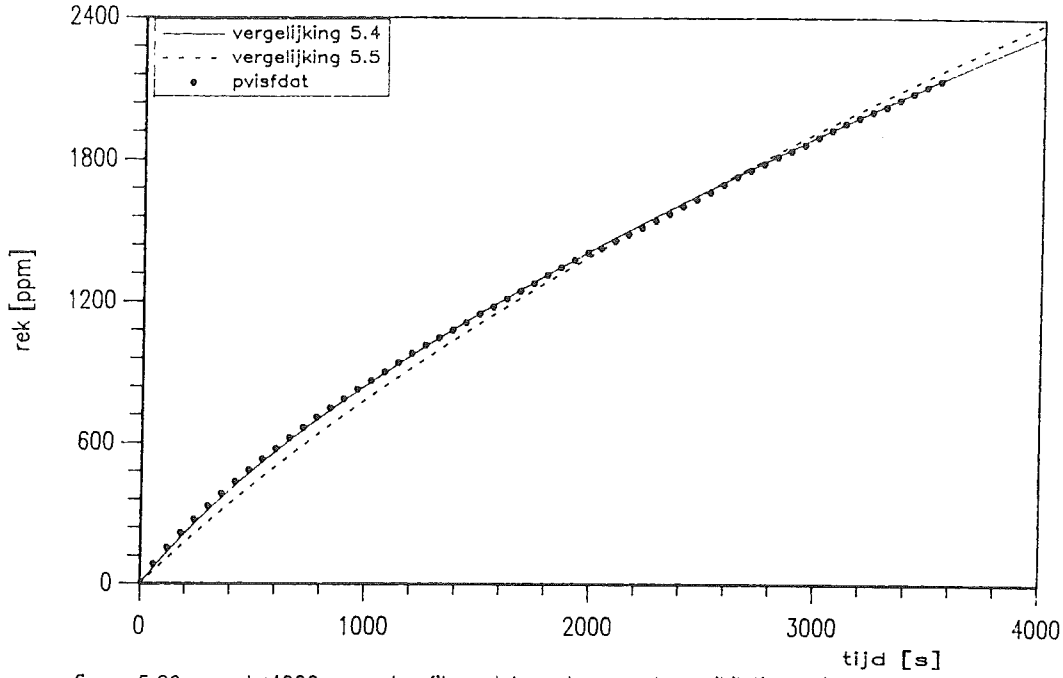
figuur 5.26, uitvergroting van figuur 5.25



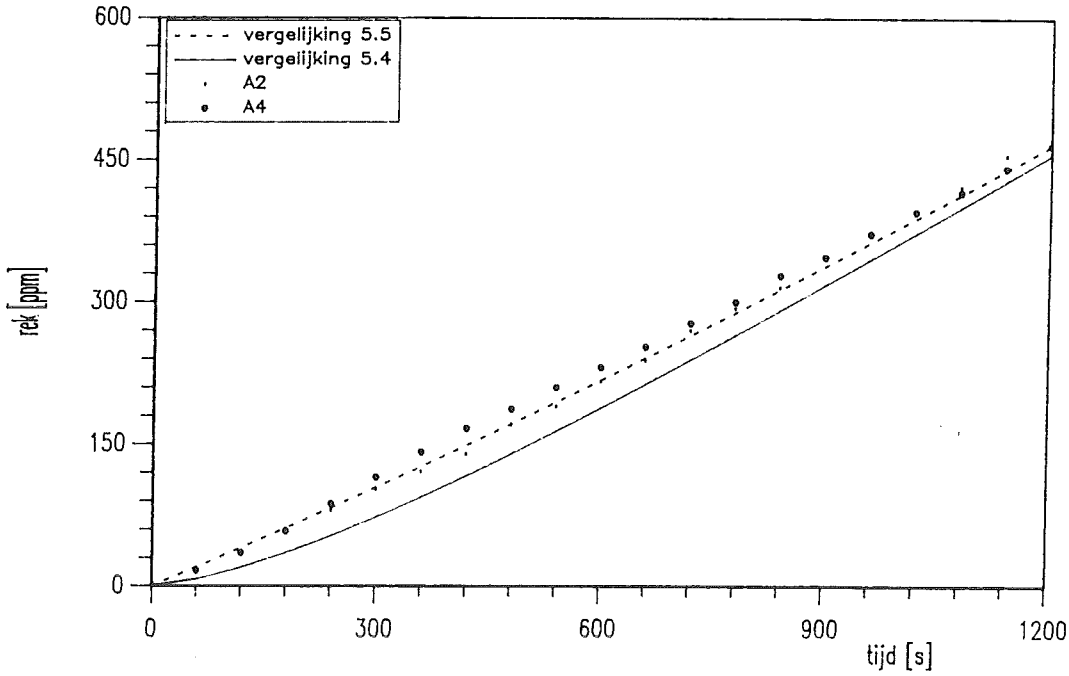
figuur 5.27, fit min datapunten voor de annihilatie meting



figuur 5.28, fit min datapunten voor de aanmaak van vrij volume
de A2-meting is voor t>16.000 seconde niet weergegeven



figuur 5.29, voor t<4000 seconden fit en datapunten van de annihilatie meting



figuur 5.30, voor t<1200 seconden fit en datapunten van de aanmaak metingen

5.6.2 de resultaten van vergelijking 5.4 en 5.5

In tabel 5.8 en in figuur 5.22 t/m 5.24 zijn voor de A2- en A4- meting de fitresultaten van vergelijking 5.4 en vergelijking 5.5 weergegeven. In tabel 5.9 en in figuur 5.25 en 5.26 zijn voor experiment B de fitresultaten van vergelijking 5.4 en vergelijking 5.5 weergegeven. (Het gaat hier om aparte fits, de fit uit tabel 5.8 heeft niets te maken met de fit uit tabel 5.9!)

tabel 5.8; fitparameters voor de A2- en A4- meting

fitvergl.	Q_η	Q	C_0	$c_f(0)$ van A2	$c_f(0)$ van A3	B	T_0	η_0
-	$\frac{kJ}{mol}$	$\frac{kJ}{mol}$	$\frac{1}{s}$	-	-	K	K	$\frac{Ns}{m^2}$
5.4	201	166	$1.8.10^{26}$	$9.06.10^{-15}$	$8.96.10^{-15}$	6235	357	$2.7.10^{-23}$
5.5	192	160	$3.4.10^{25}$	$1.11.10^{-14}$	$1.10.10^{-14}$	6632	353	$4.2.10^{-23}$

tabel 5.9; fitparameters voor experiment B

fitvergl.	Q_η	Q	C_0	$c_f(0)$	B	T_0	η_0
-	$\frac{kJ}{mol}$	$\frac{kJ}{mol}$	$\frac{1}{s}$	-	K	K	$\frac{Ns}{m^2}$
5.4	221	166	$7.5.10^{26}$	$7.06.10^{-12}$	6164	328	$1.8.10^{-23}$
5.5	197	166	$4.1.10^{25}$	$5.92.10^{-14}$	5909	368	$3.5.10^{-23}$

In de figuren 5.27 en 5.28 zijn de verschillen tussen de berekende rek met parameters uit tabel 5.8 en 5.9 en de gemeten rek als functie van de tijd weergegeven. Hieruit blijkt dat vooral in het begin van de meting de beide vergelijkingen verschillen. Om dit verschil duidelijker te laten uitkomen is in de figuren 5.29 en 5.30 voor het begin van de drie metingen de rek als functie van de tijd weergegeven. Voor de annihilatie meting geldt dat vergelijking 5.5 het over de eerste 1750 seconden slechter doet dan vergelijking 5.4, voor de aanmaak metingen geldt dat vergelijking 5.4 het over de eerste 1000 seconden slechter doet dan vergelijking 5.5.

Om over het verschil tussen fit en meetpunten een kwantitatieve uitspraak te kunnen doen zijn aan de fits een tweetal statistische tests gedaan. Allereerst zal hiervan de χ^2 test worden besproken, vervolgens de Durban-Watson test.

5.6.3 de χ^2 test

Voor lineaire fits is het mogelijk af te leiden dat, wanneer een fit juist is, de grootheid D^2 (zie vergelijking 5.10) χ^2_{N-m} verdeeld is, met N het aantal datapunten, m het aantal fitparameters en N-m het aantal vrijheidsgraden. De verwachtingswaarde van D^2 is gelijk aan het gemiddelde van de χ^2_{N-m} verdeling.

Om te testen of voor de in tabel 5.8 en 5.9 weergegeven fits de grootheid D^2 binnen het 95% betrouwbaarheidsinterval van de χ^2_{N-m} verdeling valt zal de variantie σ^2 moeten worden bepaald. De variantie kan op twee manieren worden bepaald:

(1) via een niet-statistische schatting van de fout.

Hiervoor is verondersteld dat temperatuurschommelingen tijdens de meting de grootste bijdrage in de meetfout leveren; de temperatuurschommelingen zijn bepaald uit metingen van de linttemperatuur T_ℓ als functie van de tijd. Een indruk van de temperatuurschommelingen kan worden verkregen uit figuur 3.10b. Alle berekeningen van de variantie zijn uitgevoerd met één temperatuurmeting.

De bijdrage van temperatuurschommelingen aan de variantie in de rek bestaat o.a. uit een verandering van de lengte van het lint door thermische uitzetting van het materiaal en uit de rek die het gevolg is van vloei bij een temperatuur ongelijk aan de gemiddelde temperatuur en bij een relaxatietoestand anders dan de relaxatietoestand voor de gemiddelde temperatuur. De vloeibijdrage aan de variantie is berekend door de relaxatietoestand wanneer het aanmaak van vrij volume betreft te berekenen met vergelijking 5.5, en wanneer het annihilatie van vrij volume betreft te berekenen met vergelijking 5.4.

Omdat de waarde van de lineaire uitzettingscoëfficiënt van zeer groot belang is bij de berekening van de variantie, zullen vijf berekeningen met verschillende „α_ℓ" worden gepresenteerd. Voorlopig moet deze parameter als fictieve uitzettingscoëfficiënt worden gezien die ongelijk kan zijn aan de werkelijke uitzettingscoëfficiënt α_ℓ. De vraag of de gekozen waarden voor „α_ℓ" reëel zijn zal verderop in deze paragraaf worden besproken.

De resultaten van de in tabel 5.8 en 5.9 weergegeven fits zijn voor verschillende waarden van de lineaire uitzettingscoëfficiënt weergegeven in tabel 5.10 en 5.11. Tevens is in de tabellen weergegeven of de fits kunnen worden af- of goed-gekeurd. Hiertoe is een vergelijking van D^2 gemaakt met het gemiddelde van de χ^2_{N-m} verdeling ($<\chi^2_{N-m}>$) en met $\chi^2_{N-m,\alpha}$. Het gemiddelde van de χ^2_{N-m} verdeling is gelijk aan N-m, $\chi^2_{N-m,\alpha}$ wordt bepaald door het aantal vrijheidsgraden (N-m) en het significantie niveau α. Het significantie niveau α is gelijk aan de kans dat een fit onterecht wordt afgekeurd. Met andere woorden een kleine waarde voor α geeft meer zekerheid over het terecht afkeuren van de fit. De waarde van $\chi^2_{N-m,\alpha}$ kan worden berekend met:

$$\chi^2_{N-m,\alpha} = \frac{1}{2}(Z_\alpha + \sqrt{2(N-m)-1})^2 \qquad 5.11,$$

met Z_α de normale verdeling met significantie niveau α. Wanneer D^2 groter is dan de waarde van $\chi^2_{N-m,\alpha}$ voor α =0.05 wordt i.h.a. een fit afgekeurd. De waarde van D^2 valt in dat geval buiten het 95% betrouwbaarheidsinterval van de χ^2_{N-m} verdeling. Wanneer D^2 gelijk is aan of kleiner is dan $\chi^2_{N-m,\alpha}$ wordt een fit goedgekeurd.

Tabel 5.10; de waarde van D_i^2 voor de annihilatie meting, de index i verwijst naar de vergelijking die is gebruikt, $\chi^2_{N-m,\alpha}$=130 bij α gelijk aan 0.05, $<\chi^2_{N-m}>$=105, (aantal vrijheidsgraden = 105)

„α_ℓ" $\frac{ppm}{K}$	σ^2 ppm^2	$D^2_{5.4}$ -	$D^2_{5.5}$ -	resultaat	
				vergelijking 5.4	vergelijking 5.5
45	657	93	508	goed	af
40	610	101	547	goed	af
37	584	105	571	goed	af
25	499	113	668	goed	af
15	452	136	738	af	af

Tabel 5.11; de waarde van D_i^2 voor de aanmaak metingen (A2 en A4), de index i verwijst naar de vergelijking, $\chi^2_{N-m,\alpha}$=199.0, $<\chi^2_{N-m}>$=168, (aantal vrijheidsgraden= 168)

„α_ℓ" $\frac{ppm}{K}$	σ^2 ppm^2	$D^2_{5.4}$ -	$D^2_{5.5}$ -	resultaat	
				vergelijking 5.4	vergelijking 5.5
45	305	495	168	af	goed
40	259	583	198	af	goed
37	234	646	219	af	af
25	152	994	337	af	af
15	107	1412	479	af	af

Voor de aanmaak metingen is de waarde van $D^2_{5.4}$ groter dan $D^2_{5.5}$, voor de annihilatie meting is de waarde van $D^2_{5.5}$ groter dan $D^2_{5.4}$. Dit betekent dat vergelijking 5.4 de verandering van de viscositeit ten gevolge van aanmaak van vrij volume slechter beschrijft dan vergelijking

5.5. Vergelijking 5.5 beschrijft de verandering van de viscositeit ten gevolge van annihilatie van vrij volume slechter dan vergelijking 5.4.

De waarde van $D^2_{5.4}$ voor de annihilatie meting is gelijk aan de verwachtingswaarde wanneer „α_ℓ" gelijk is aan 37 ppm/K. In dat geval moet de beschrijving van de verandering van de viscositeit ten gevolge van annihilatie van vrij volume met vergelijking 5.5 worden afgekeurd. De waarde van $D^2_{5.5}$ voor de aanmaak metingen is gelijk aan de verwachtingswaarde wanneer „α_ℓ" gelijk is aan 45 ppm/K. In dat geval moet de beschrijving van de verandering van de viscositeit ten gevolge van aanmaak van vrij volume met vergelijking 5.4 worden afgekeurd. In het eerste geval („α_ℓ"= 37 ppm/K) levert dit een zodanig lage schatting voor de variantie van de aanmaak metingen dat vergelijking 5.5 moet worden afgekeurd voor de beschrijving van de verandering van de viscositeit ten gevolge van aanmaak van vrij volume. Er is bij deze waarde van „α_ℓ" geen vergelijking die de aanmaak metingen kan beschrijven (zie tabel 5.11). In het tweede geval („α_ℓ"=45 ppm/K) wordt met deze bepaling van „α_ℓ" de variantie voor de annihilatie meting te hoog geschat, de waarde van $D^2_{5.4}$ is kleiner dan de verwachtingswaarde.

Bij „α_ℓ" gelijk aan 40 ppm/K moet vergelijking 5.5 worden afgekeurd en moet vergelijking 5.4 worden goedgekeurd voor de beschrijving van de verandering van de viscositeit ten gevolge van annihilatie van vrij volume en moet vergelijking 5.4 worden afgekeurd en moet vergelijking 5.5 worden goedgekeurd voor de beschrijving van de verandering van de viscositeit ten gevolge van aanmaak van vrij volume.

In de literatuur worden experimenten beschreven voor de bepaling van de lineaire uitzettingscoëfficiënt van PdNiP [19]. De waarde van α_ℓ varieert van 15 ppm/K bij kamertemperatuur tot 25 ppm/K voor temperaturen hoger dan de glastemperatuur. Er zijn slechts twee bruikbare eigen metingen voor de bepaling van de lineaire uitzettingscoëfficiënt; middelen van α_ℓ over het temperatuurgebied T=300 K tot T=550 K voor opwarmen voor het cycle-experiment a002 geeft α_ℓ gelijk aan 14 ppm/K, opwarmen voor het cycle-experiment a205 levert over hetzelfde temperatuurgebied α_ℓ gelijk aan 22 ppm/K.

Dit zou betekenen dat een waarde voor „α_ℓ" groter dan 25 ppm/K niet reëel is en dat de beide vergelijkingen 5.4 en 5.5 niet in staat zijn de aanmaak metingen te beschrijven (zie tabel 5.11), en dat alleen vergelijking 5.4 de annihilatie meting kan beschrijven. Echter, met de hier beschreven niet-statistische bepaling van de variantie wordt ervan uitgegaan dat <u>alle</u> ruis op de datapunten het gevolg is van vloei op temperaturen ongelijk aan de gemiddelde temperatuur en bij een relaxatietoestand ongelijk aan de relaxatietoestand voor de gemiddelde temperatuur en ten gevolge van thermische uitzetting. Doordat de eerste bijdrage aan de variantie niet is gevarieerd en vrij nauwkeurig is bepaald en doordat de amplitude van de temperatuurschommelingen niet is gevarieerd worden de onbekende fouten in de meting (bijvoorbeeld afname van de doorsnede, verkeerde ijking van de LVDT, krimp door vrij volume annihilatie etc.) volledig toegeschreven aan „α_ℓ" . Hierdoor zal „α_ℓ" groter zijn dan α_ℓ. Aan de andere kant zijn de temperatuurschommelingen die gebruikt zijn voor de berekening van de variantie niet

gecorrigeerd voor de bijdrage van de variantie van de meetmethode. Hoe groot deze bijdrage is, is onbekend.

Om de verandering van de viscositeit ten gevolge van aanmaak van vrij volume met vergelijking 5.5 te kunnen beschrijven moet „α_ℓ" minimaal gelijk zijn aan 40 ppm/K. Welk gedeelte van „α_ℓ" kan worden toegeschreven aan onbekende fouten in de meting is niet duidelijk.

(2) <u>via een statistische schatting van de fout</u>

Uit het vrij volume model volgt dat de viscositeit constant is wanneer de struktuur op de metastabiele evenwichtstoestand terecht is gekomen. Dit betekent dat er een schatting van de variantie kan worden gemaakt wanneer in dat geval een rechte lijn door de rek als functie van de tijd wordt gefit. Het probleem hierbij is dat de bijdrage van vloei op temperaturen ongelijk aan de gemiddelde temperatuur en bij een relaxatietoestand ongelijk aan de relaxatietoestand voor de gemiddelde temperatuur aan de variantie groter is wanneer de struktuur uit evenwicht is. Dit betekent dat met deze methode de variantie te laag kan worden geschat. Aan de andere kant neemt in sommige gevallen de viscositeit van een as quenched meting na het bereiken van een maximum af (zie paragraaf 4.3). Daar hierdoor de rek niet lineair met de tijd varieert kan de variantie te groot worden bepaald.

Voor twee metingen is de variantie op de hierboven beschreven wijze bepaald. In het eerste geval is de variantie gelijk aan 942 ppm^2 (A1-meting), in het tweede geval is de variantie gelijk aan 247 ppm^2 (A2-meting voor 15.000 s <t<30.000 s). Een dergelijke spreiding in de variantie levert niet de mogelijkheid om D^2 betrouwbaar te berekenen, daarom is deze methode om de variantie te bepalen ongeschikt om fits goed of af te keuren.

Met de fits aan de datapunten is het mogelijk om via een statistische schatting de variantie te bepalen. Dit kan door aan te nemen dat voor de beste fit de waarde van D_i^2 voldoet aan de verwachtingswaarde. Hiermee kan de variantie worden berekend (zie vergelijking 5.10)[1] .

Wanneer de standaarddeviatie voor de annihilatie meting berekend wordt met de fit met vergelijking 5.4 moet de fit met vergelijking 5.5 aan de annihilatie meting worden afgekeurd.

Wanneer de standaarddeviatie voor de aanmaak metingen berekend wordt met de fit met vergelijking 5.5 moet de fit met vergelijking 5.4 aan de aanmaak metingen worden afgekeurd.

---

[1] Deze methode komt in feite overeen met het zoeken van „α_ℓ" waarbij de waarde van D_i^2 overeenkomt met de verwachtijngswaarde („α_ℓ" is gelijk aan 37 ppm/K voor de annihilatie meting en 45 ppm/K voor de aanmaak meting)

5.6.4. de Durban-Watson test

De Durban-Watson test is een zeer handige test wanneer het gaat om het aantonen van systematische trends in een fit aan een dataset. Het voordeel van deze test t.o.v. een χ^2 test is dat er geen schatting nodig is van de variantie in de meting. Het nadeel is dat de verdelingsfunctie van de testgrootheid van de dataset en van de fitfunctie afhangt en dat, door het ontbreken van een schatting van de variantie, elke trend in de dataset als mispassing van de fit wordt gezien. Hierdoor kunnen bijvoorbeeld temperatuurschommelingen met periode groter dan Δt ervoor zorgen dat een fit op grond van de Durban-Watson test moet worden afgekeurd.

De testgrootheid R is gedefinieerd als:

$$R = \frac{\sum_{i=2}^{N} g_i^2}{\sum_{i=1}^{N} e_i^2} \quad \text{, met } g_i = e_i - e_{i-1} \text{ en } e_i = y_i - f(x_i, \bar{a}) \qquad 5.13.$$

De verwachtingswaarde van de testgrootheid is ongeveer gelijk aan 2, een kleinere waarde duidt op trends in de verschillen tussen de meetpunten en de berekende punten.

De resultaten van de test zijn :

Experiment B gefit met vergelijking 5.4: $R_{5.4}$=0.2919
Experiment B gefit met vergelijking 5.5: $R_{5.5}$=0.0498
De A2- en A4-meting gefit met vergelijking 5.4: $R_{5.4}$=0.1150
De A2- en A4-meting gefit met vergelijking 5.5: $R_{5.5}$=0.1783

De gevonden waarden voor de testparameter R zijn zeer veel lager dan de verwachtingswaarde, duidend op systematische mispassingen.

Door een rechte lijn te fitten door de gemeten rek als functie van de tijd in de situatie waarbij de viscositeit constant is kan een indruk worden verkregen over de bijdrage van temperatuurschommelingen en andere meetfouten aan de waarde van R. Wanneer voor 15.000 s < t< 30.000 s voor de A2-meting een rechte lijn wordt gefit door de rek als functie van de tijd is R gelijk aan 0.46. Voor de A1-meting geldt voor een fit met een rechte lijn door de rek als functie van de tijd dat R gelijk is aan 0.009. De zeer lage waarde voor R voor fits met vergelijking 5.4 of 5.5 is dus niet alleen het gevolg van "het niet passen" van de curves maar wordt ook veroorzaakt door oorzaken als bijv. temperatuurschommelingen met een periode groter dan de stapgrootte en afname van de viscositeit na het bereiken van een maximum.

Wanneer de verandering van de viscositeit ten gevolge van aanmaak van vrij volume wordt gefit is $R_{5.4}$ kleiner dan $R_{5.5}$. Dit duidt erop dat het verschil tussen fit en meetpunten

voor vergelijking 5.4 sterker een trend vertoont dan voor vergelijking 5.5. Het is op grond van figuur 5.29 duidelijk dat wanneer annihilatie van vrij volume wordt gefit $R_{5.5}$ kleiner is dan $R_{5.4}$, omdat het verschil tussen fit en meetpunten voor vergelijking 5.5, aan het begin van de meting (t<1750 s), een trend vertoont.

5.6.6. conclusies

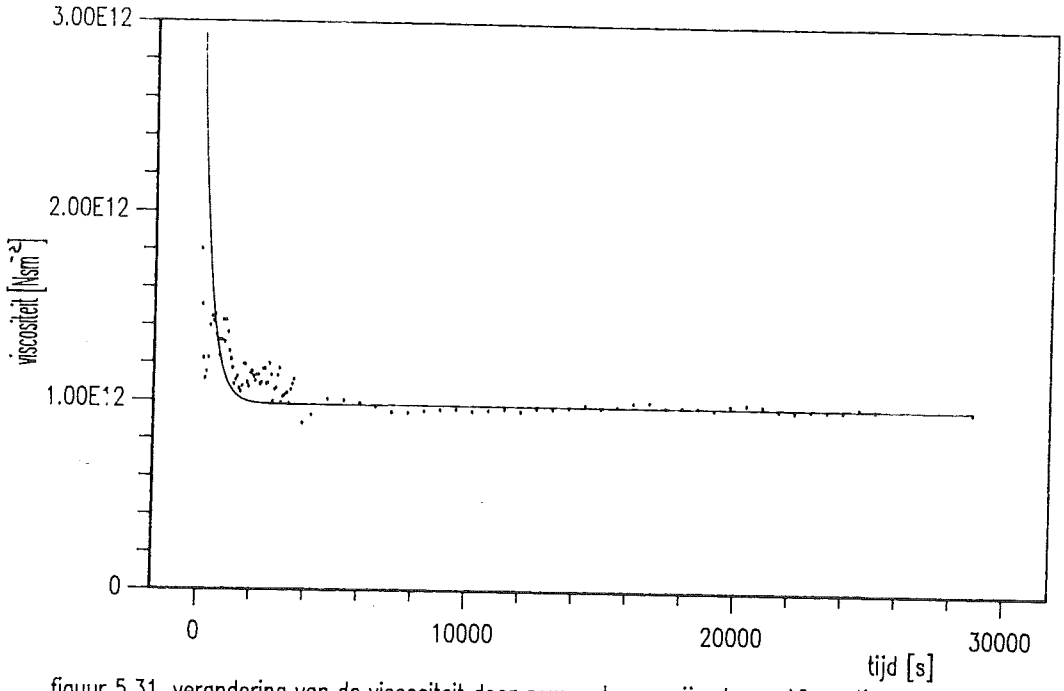
Uit de figuren 5.28 en 5.30, uit de resultaten van de Durban-Watson test en uit het verschil tussen $D^2_{5.5}$ en $D^2_{5.4}$ kan worden geconcludeerd dat vergelijking 5.5 de verandering van de viscositeit ten gevolge van aanmaak van vrij volume beter kan beschrijven dan vergelijking 5.4. Wanneer wordt verondersteld dat voor de beschrijving van de **aanmaak** metingen $D^2_{5.5}$ voldoet aan de verwachtingswaarde moet „α_ℓ" gelijk worden gesteld aan 45 ppm/K. In dat geval moet vergelijking 5.4 voor de beschrijving van de **aanmaak** metingen worden afgekeurd, $D^2_{5.4}$ valt buiten het 95% betrouwbaarheidsinterval van de χ^2 verdeling.

Uit de figuren 5.27 en 5.29, uit de resultaten van Durban-Watson test en uit het verschil tussen $D^2_{5.5}$ en $D^2_{5.4}$ kan worden geconcludeerd dat vergelijking 5.4 de verandering van de viscositeit ten gevolge van annihilatie van vrij volume beter kan beschrijven dan vergelijking 5.5. Wanneer wordt verondersteld dat voor de beschrijving van de **annihilatie** meting $D^2_{5.4}$ voldoet aan de verwachtingswaarde moet „α_ℓ" gelijk worden gesteld aan 37 ppm/K. In dat geval moet vergelijking 5.5 voor de beschrijving van de **annihilatie** meting worden afgekeurd, $D^2_{5.5}$ valt het 95% betrouwbaarheidsinterval van de χ^2 verdeling.

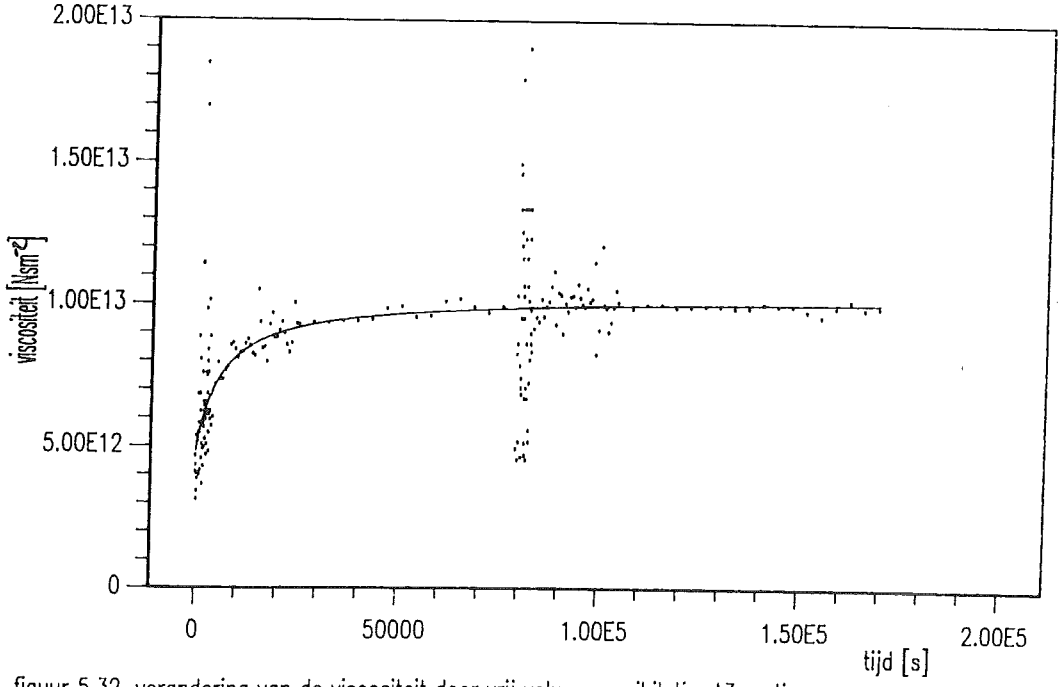
Wanneer de variantie zodanig wordt bepaald dat $D^2_{5.5}$ voor de aanmaak metingen gelijk is aan de 95% betrouwbaarheidswaarde van de χ^2 verdeling moet „α_ℓ" gelijk zijn aan 40 ppm/K. In dat geval moet vergelijking 5.5 worden afgekeurd en moet vergelijking 5.4 worden goedgekeurd voor de beschrijving van de verandering van de viscositeit ten gevolge van annihilatie van vrij volume en moet vergelijking 5.4 worden af gekeurd en moet vergelijking 5.5 worden goedgekeurd voor de beschrijving van de verandering van de viscositeit ten gevolge van aanmaak van vrij volume.

Wanneer voor de aanmaak metingen vergelijking 5.5 wordt gebruikt voor de berekening van de variantie moet vergelijking 5.4 worden afgekeurd voor de beschrijving van de verandering van de viscositeit ten gevolge van aanmaak van vrij volume.

Wanneer voor de annihilatie meting vergelijking 5.4 wordt gebruikt voor de berekening van de variantie moet vergelijking 5.5 worden afgekeurd voor de beschrijving van de verandering van de viscositeit ten gevolge van annihilatie van vrij volume.



figuur 5.31, verandering van de viscositeit door aanmaak van vrij volume, A2–meting



figuur 5.32, verandering van de viscositeit door vrij volume annihilatie, A3 meting

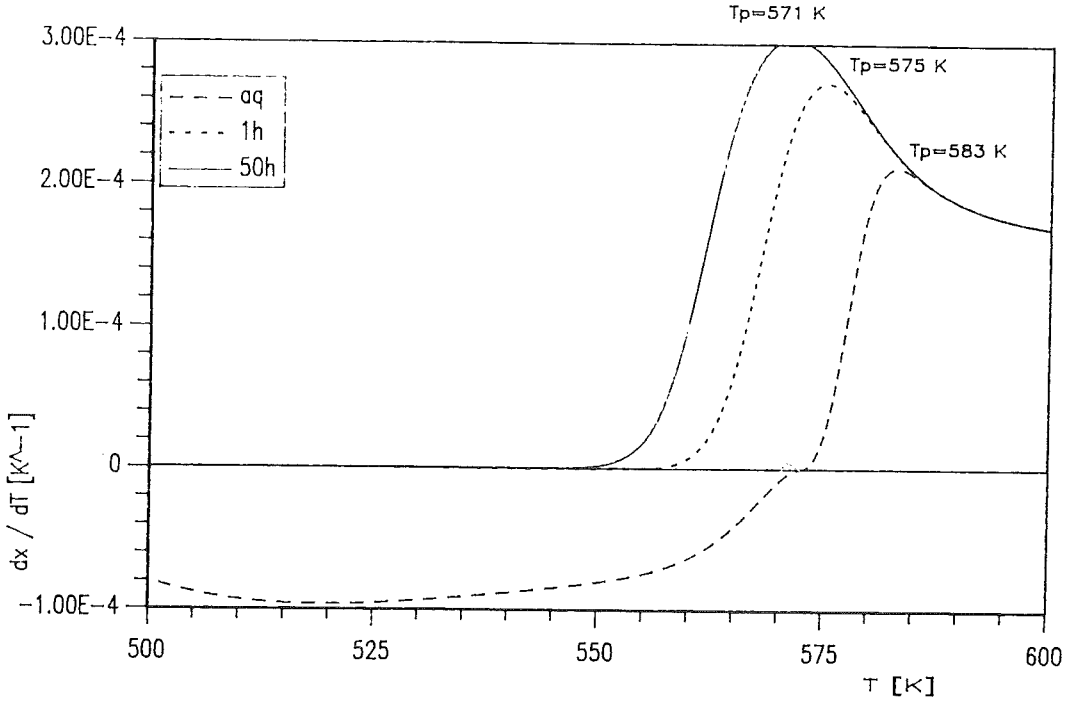
5.6.7 de resultaten van vergelijking 5.4 en 5.5 voor experiment A

Omdat kan worden geconcludeerd dat vergelijking 5.4 de verandering van de viscositeit ten gevolge van annihilatie van vrij volume beter beschrijft dan vergelijking 5.5 en vergelijking 5.5 de verandering van de viscositeit ten gevolge van aanmaak van vrij volume beter beschrijft dan vergelijking 5.4 is geprobeerd de parameters van vergelijking 5.4 en vergelijking 5.5 meer met elkaar in overeenstemming te brengen door de dataset te fitten met een functie die wanneer het aanmaak van vrij volume betreft gebruik maakt van vergelijking 5.5 en wanneer het annihilatie van vrij volume betreft gebruik maakt van vergelijking 5.4. Het beste resultaat hiervan is weergegeven in figuur 5.31 en 5.32. De parameters zijn voor de volledigheid weergegeven in tabel 5.12. In dit geval wordt de verandering van de viscositeit door annihilatie van vrij volume beter beschreven dan de verandering van de viscositeit door aanmaak van vrij volume. Uiteraard kan de verandering van de viscositeit door aanmaak van vrij volume met de hier voorgestelde vergelijking goed worden beschreven. Dit gaat echter ten koste van de beschrijving van de verandering van de viscositeit door annihilatie van vrij volume. Het is niet mogelijk de parameters zodanig in overeenstemming te brengen dat zowel de verandering van de viscositeit door annihilatie van vrij volume als door aanmaak van vrij volume goed wordt beschreven.

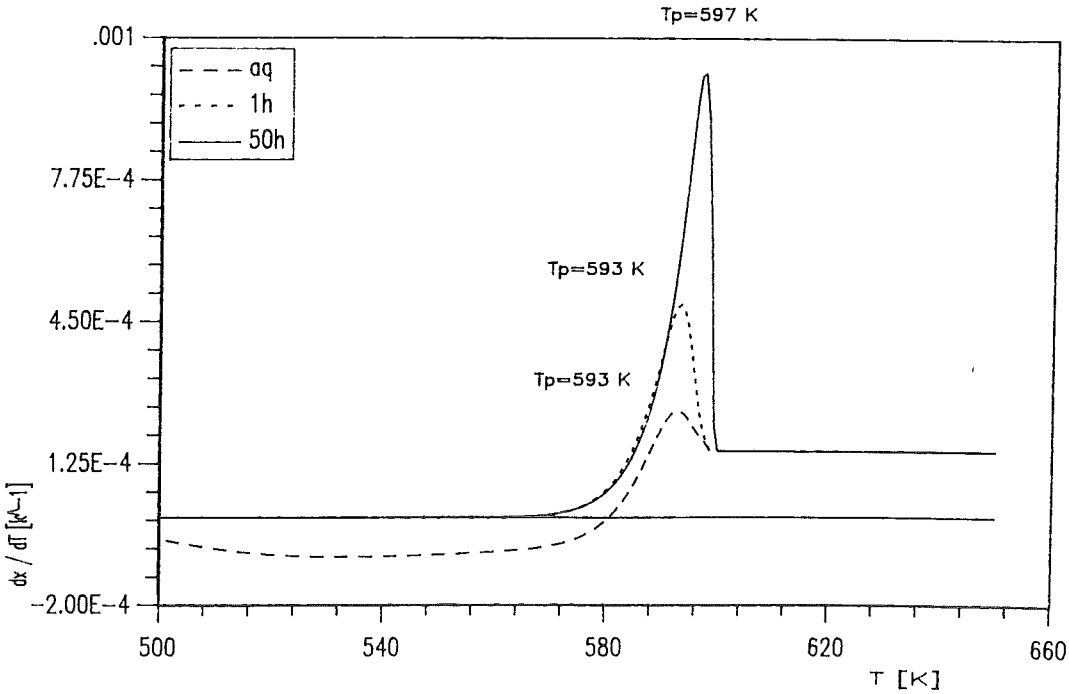
tabel 5.12; de parameters de hierboven beschreven fit

meting	Q_η	Q	C_0	$c_f(0)$	B	T_0	η_0
-	$\frac{kJ}{mol}$	$\frac{kJ}{mol}$	$\frac{1}{s}$	-	K	K	$\frac{Ns}{m^2}$
A1	194	155	$4.3.10^{25}$	$3.05.10^{-15}$	6564	357	$2.9.10^{-23}$
A2	194	155	$4.3.10^{25}$	$4.47.10^{-15}$	6564	357	$2.9.10^{-23}$
A3	194	155	$4.3.10^{25}$	$6.38.10^{-14}$	6564	357	$2.9.10^{-23}$
A4	194	155	$4.3.10^{25}$	$4.22.10^{-15}$	6564	357	$2.9.10^{-23}$

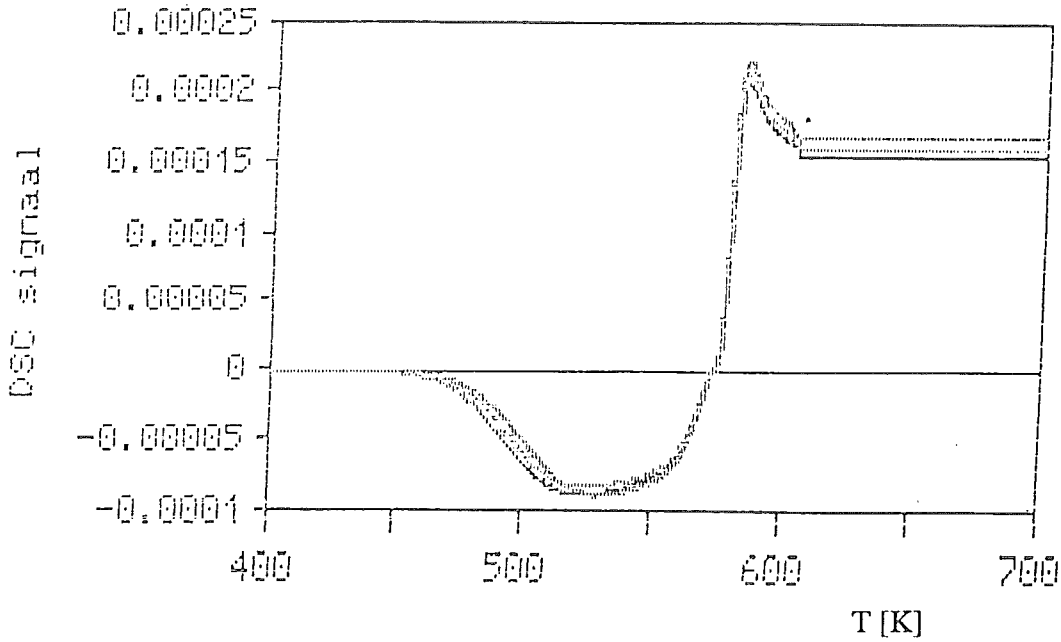
Er zal daarom moeten worden geprobeerd de vergelijkingen aan te passen opdat het mogelijk is met één B en één T_0 etc. het relaxatie gedrag te beschrijven. Hierbij valt te denken aan introductie van een sprongfrequentie voor annihilatie van vrij volume <u>en</u> een sprongfrequentie voor aanmaak van vrij volume. Wanneer het twee verschillende processen betreft is het niet ondenkbaar dat deze parameters hiervoor verschillen. Dit is niet onderzocht.



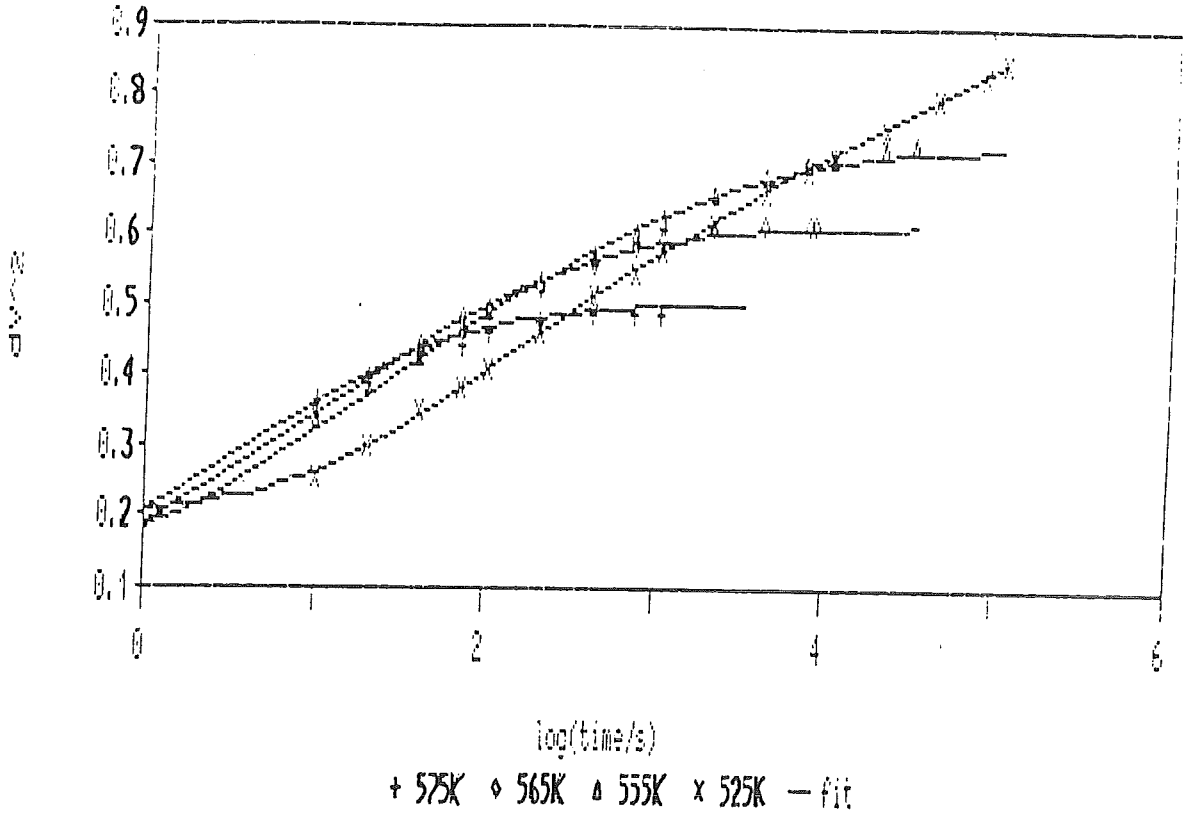
figuur 5.33, glasovergang berekend met vergelijking 2.24



figuur 5.34, glasovergang berekend met vergelijking 2.22



figuur 5.35, glasovergang berekend met de parameters uit tabel 5.7, T_{max} ligt tussen 583 K en 584 K



figuur 5.36, verandering van de geluidssnelheid berekend met de parameters uit tabel 5.5, de parameter Q=169 kJ/mol

5.7 vergelijkingen met andere metingen

Uit het voorgaande blijkt dat, wanneer de verandering van de viscositeit tijdens annihilatie van vrij volume met de twee vergelijkingen wordt beschreven, het verschil tussen de beide vergelijkingen groter is dan wanneer de verandering van de viscositeit tijdens aanmaak van vrij volume met de twee vergelijkingen wordt beschreven. Voor de annihilatie meting is de waarde van $D^2_{5.5}$ ongeveer 5 maal groter dan de waarde van $D^2_{5.4}$, voor de aanmaak meting is de waarde van $D^2_{5.4}$ "slechts" 3 maal groter dan de waarde van $D^2_{5.5}$. Dit betekent dat vergelijking 5.4 minder overtuigend kan worden uitgesloten voor de beschrijving van de verandering van de viscositeit door aanmaak van vrij volume.

Een extra argument om de verandering van de viscositeit tijdens aanmaak van vrij volume niet te beschrijven met vergelijking 5.4 is de glasovergang. Alhoewel de glasovergang voor een as quenched preparaat door vergelijking 2.24 goed wordt voorspeld (zie figuur 5.33), wordt het berekende DSC-signaal na voorgloeien anders dan het gemeten DSC-signaal. Wanneer de glasovergang in de DSC wordt berekend met vergelijking 2.22 wordt het DSC signaal na voorgloeien goed voorspeld (zie figuur 5.34). Dit resultaat komt overeen met de resultaten van van den Beukel en Sietsma [17].

Een belangrijk verschil met van den Beukel en Sietsma is echter dat de hier gebruikte parameters B en T_0 bepaald zijn uit fits met vergelijking 2.14 aan de eindnivieaus van de viscositeit. Van den Beukel en Sietsma concluderen dat met B en T_0 bepaald uit fits met vergelijking 2.14 aan de evenwichtswaarden van de viscositeit de glasovergang niet goed wordt voorspeld. Uit de hier gepresenteerde resultaten lijkt deze conclusie niet gerechtvaardigd. De misrekening die van den Beukel en Sietsma zeer waarschijnlijk hebben gemaakt is dat zij B en T_0 hebben gevarieerd zonder daarbij de parameters Q en C_0 te variëren. Uit tabel 5.7 blijkt dat bij variatie van B en T_0 de parameters Q en C_0 moeten worden aangepast. Pas dan wordt de glasovergang in alle gevallen goed voorspeld (zie figuur 5.35).

Uit figuur 5.35 valt op te maken dat het ook op grond van de glasovergang niet mogelijk is een keuze te doen uit de verschillende sets fitparameters genoemd in tabel 5.7.

Zoals uit vergelijking 2.25 is op te maken is het met geluidssnelheidsmetingen niet mogelijk de absolute waarde van de hoeveelheid vrij volume in een amorf materiaal te bepalen; alleen het verschil tussen begin- en eind-toestand kan worden bepaald. Deze extra vrijheidsgraad in de bepaling van de parameters is er niet voor de beschrijving van viscositeitsmetingen. Wanneer de in tabel 5.5 vermelde parameters worden gebruikt voor de beschrijving van de geluidssnelheidsmetingen, blijken de parameters te voldoen mits een kleine aanpassing van Q wordt toegelaten [22] (zie figuur 5.36). Dit is niet vreemd daar de parameter Q alleen uit het A-experiment is bepaald dat met twee temperaturen een temperatuurgebied beschrijft van slechts 10 K. De geluidssnelheidsmetingen bestrijken een veel groter temperatuurgebied (50 K).

Ook de verschillende sets parameters uit tabel 5.7 kunnen worden gebruikt voor de beschrijving van de geluidssnelheidsmetingen. Dit betekent dat ook deze metingen geen discriminatie voor één van de sets parameters kunnen aanbrengen.

Daar de glasovergang goed kan worden beschreven met B en T_0 bepaald met vergelijking 2.14 aan de eindniveaus van de viscositeit en daar de geluidssnelheidsmetingen in overeenstemming met de viscositeitsmetingen kunnen worden beschreven is er geen reden meer om vergelijking 5.3 te gebruiken voor de verandering van de viscositeit tijdens struktuurrelaxatie. Dat vergelijking 5.3 niet zo uitvoerig is getest als vergelijking 5.4 en 5.5 komt doordat de parameters voor vergelijking 5.4 die bepaald zijn aan experiment A (zie tabel 5.5) zowel de viscositeitsmetingen als de geluidssnelheidsmetingen als de glasovergang goed kunnen beschrijven. Daar er geen fysische reden is voor het gebruik van vergelijking 5.3 voor de beschrijving van de verandering van de viscositeit tijdens struktuurrelaxatie is het pas weer noodzakelijk vergelijking 5.3 verder te onderzoeken wanneer de parameters van vergelijking 5.4 falen in de beschrijving van struktuurrelaxatie.

6 conclusies

In dit hoofdstuk worden enkel conclusies kort samengevat:

De temperatuur van het lint:

Daar de schatting van de regelkoppeltemperatuur $T_{1,s}$ de resultaten niet beter beschrijft dan de gewenste temperatuur T_w is het zeer waarschijnlijk is dat variaties in de evenwichtswaarde van de viscositeit moeten worden toegeschreven aan de temperatuurgradiënt over de nikkel pinnetjes ΔT_{nikkel}. Voor de cycle-experimenten betekent dit dat, wanneer iedere variatie in de eindwaarde van de viscositeit wordt veroorzaakt door variaties in de linttemperatuur, de standaarddeviatie van de variaties in ΔT_{nikkel} maximaal gelijk is aan 0.6 K. Dit is een niet onredelijk hoge waarde. Het feit dat de temperatuur $T_{1,s}$ de resultaten van de cycle-experimenten niet beter beschrijft dan de temperatuur T_w, is niet in overeenstemming met het feit dat $\hat{S}_{reg}$ ongelijk aan nul is.

De temperatuurgradiënt in het xy-vlak van de oven is niet met de viscositeitsmetingen aan te tonen.

De evenwichtswaarden van de viscositeit:

De evenwichtswaarden van de viscositeit kunnen goed worden beschreven met de Fulcher-Vogel vergelijking en met de hybride vergelijking. Voor beide vergelijkingen zijn sterk verschillende sets parameters gevonden. Dit wordt veroorzaakt door de spreiding in de evenwichtswaarden en door het kleine temperatuurgebied waarover de evenwichtswaarden zijn bepaald.

Struktuurrelaxatie:

de resultaten van vergelijking 5.3, 5.4 en 5.5:

De drie vergelijkingen 5.3, 5.4 en 5.5 kunnen de verandering van de viscositeit voor het A experiment, wanneer het totale experiment wordt beoordeeld, alle drie even goed beschrijven. De beschrijvingen met vergelijking 5.3 en 5.4 geven zelfs vrijwel identieke resultaten. Beide vergelijkingen kunnen naast de verandering van de viscositeit tijdens struktuurrelaxatie met dezelfde parameters de verandering in de geluidssnelheid beschrijven.

De parameters voor vergelijking 5.4 die zijn bepaald aan experiment A (zie tabel 5.5) voldoen voor de beschrijving van de glasovergang van een as quenched preparaat. Het is

daarom niet noodzakelijk de evenwichtsniveaus van de viscositeit met de Fulcher-Vogel vergelijking te beschrijven om de glasovergang goed te voorspellen.

Daar er geen fysische reden is voor het gebruik van vergelijking 5.3 voor de beschrijving van de verandering van de viscositeit tijdens struktuurrelaxatie en daar de glasovergang en de geluidsnelheidsmetingen goed met de parameters voor vergelijking 5.4 zijn te beschrijven is het pas weer noodzakelijk vergelijking 5.3 verder te onderzoeken wanneer de parameters van vergelijking 5.4 falen in de beschrijving van struktuurrelaxatie.

Met de parameters die zijn bepaald uit fits met vergelijking 5.4 aan experiment A is het niet eenvoudig andere experimenten te beschrijven. Alleen wanneer de temperaturen worden gecorrigeerd is het mogelijk de experimenten die binnen het temperatuurgebied van experiment A liggen te beschrijven.

de nauwkeurigheid van de fitparameters:

Met experiment A is het goed gelukt de parameters voor vergelijking 5.4 vast te leggen. De nauwkeurigheid voor B en voor T_0 die wordt bereikt met fits met vergelijking 5.4 aan experiment A is véél groter dan wanneer alleen de eindniveaus worden gefit. Dit is het gevolg van de onderlinge afhankelijkheid van de parameters. Het is zeer waarschijnlijk dat de parameters voor vergelijking 5.4 binnen het volgende interval liggen:

Q_η	Q	C_0	B	T_0	η_0
$\frac{kJ}{mol}$	$\frac{kJ}{mol}$	$\frac{1}{s}$	K	K	$\frac{Ns}{m^2}$
182 - 202	151 - 165	$1.23.10^{26}$ - $2.64.10^{26}$	5990 - 6480	356 - 369	$6.6.10^{-24}$ - $8.3.10^{-22}$

Met de sets parameters voor vergelijking 5.4 vermeld in tabel 5.7 is het mogelijk de glasovergang van een as quenched lint en de geluidssnelheidsmetingen te beschrijven. Deze experimenten leveren dus niet de mogelijkheid één van de sets te discrimineren.

het verschil tussen vergelijking 5.4 en 5.5:

Wanneer de standaarddeviatie voor de annihilatie meting wordt berekend met de fit met vergelijking 5.4 kan de fit met vergelijking 5.5 aan de annihilatie meting worden afgekeurd.

Wanneer de standaarddeviatie voor de aanmaak metingen wordt berekend met de fit met vergelijking 5.5 kan de fit met vergelijking 5.4 aan de aanmaak metingen worden afgekeurd.

Wanneer de standaarddeviatie via een niet statistische schatting wordt bepaald moet, bij „α_ℓ" gelijk aan 40 ppm/K, vergelijking 5.5 worden afgekeurd en vergelijking 5.4 worden goedgekeurd voor de beschrijving van de verandering van de viscositeit ten gevolge van annihilatie van vrij volume. Met „α_ℓ" gelijk aan 40 ppm/K moet vergelijking 5.4 worden afgekeurd en vergelijking 5.5 worden goedgekeurd voor de beschrijving van de verandering van de viscositeit ten gevolge van aanmaak van vrij volume. Het is niet duidelijk welk gedeelte van „α_ℓ" kan worden toegeschreven aan onbekende fouten in de metingen.

Zoals ook van den Beukel en Sietsma concluderen is het niet mogelijk met vergelijking 2.24 de glasovergang na voorgloeien te beschrijven. Daar de berekende glasovergang voornamelijk wordt bepaald door de kinetiek voor de aanmaak van vrij volume, is dit niet verwonderlijk daar vergelijking 2.24 en 5.4 voor dat proces identiek zijn en vergelijking 5.4 ook de verandering van de viscositeits ten gevolge van aanmaak van vrij volume niet goed blijkt te beschrijven. De vergelijking 5.5 en de daarmee overeenkomenende vergelijking 2.22 doen dat wel; daarmee wordt ook de glasovergang goed beschreven.

Op grond van het bovenstaande is geprobeerd de kinetiek van de annihilatie en aanmaak van vrij volume te beschrijven met resp. vergelijking 5.4 en 5.5. Het lukt dan echter niet om dit met dezelfde set parameters te doen.

samenvatting

In dit verslag zijn resultaten besproken van viscositeitsmetingen aan amorf $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$. De resultaten van deze metingen zijn geanalyseerd met het vrij volume model.

De viscositeitsmetingen zijn uitgevoerd met de kruipopstelling waarmee eerder viscositeitsmetingen aan $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ zijn uitgevoerd. Deze opstelling is uitvoerig getest op de reproduceerbaarheid van de temperatuur van het amorfe lint. De resultaten van de tests wijzen erop dat een deel van de meetfout in de viscositeit kan worden toegeschreven aan de overgang van het thermokoppel van de klok naar de experimenteerruimte.

Met het vrij volume model zijn twee verschijnselen te beschrijven die zich onder andere voordoen als een verandering van de viscositeit van een amorf metaal.

Ten eerste is de viscositeit van een amorf metaal in metastabiel evenwicht een functie van de temperatuur en kan worden beschreven met twee in de literatuur voorgestelde vergelijkingen: de hybride vergelijking en de Fulcher-Vogel vergelijking. Beide vergelijkingen beschrijven de resultaten goed.

Ten tweede is de verandering van de viscositeit tijdens struktuurrelaxatie een functie van de tijd en de temperatuur. Er zijn in totaal 12 vergelijkingen voorgesteld voor de beschrijving van de verandering van de viscositeit tijdens struktuurrelaxatie. In dit verslag worden deze 12 vergelijkingen besproken. Drie vergelijkingen zijn getest voor de beschrijving van de verandering van de viscositeit tijdens struktuurrelaxatie. Er is zowel voor de verandering van de viscositeit ten gevolge van aanmaak van vrij volume als ten gevolge van annihilatie van vrij volume een vergelijking die de resultaten goed beschrijft.

Naast goede resultaten in de beschrijving van de viscositeit kunnen de in dit verslag genoemde parameters worden gebruikt voor de beschrijving van de glasovergang en de verandering van de geluidssnelheid. Beide eigenschappen kunnen goed met de parameters worden beschreven.

summary

This report describes the results of viscosity measurements on amorphous $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$. Measurements were performed with the experimental set-up which had been developed before for viscosity measurements on amorphous $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$. Reproducibility of the set-up was tested extensively with respect to the temperature of the specimen. The results show that part of the deviation in the measured values can be ascribed to unpredictable effects of the connections of the thermocouple in the bell-jar and the thermocouple connected to the temperature controller.

The free volume model describes two phenomena which cause a change in the viscosity of an amorphous metal:

1 From the results, it appears that the viscosity of the amorphous metal in metastable equilibrium is related to the temperature as formulated by the 'hybrid' or the Fulcher-Vogel equation. Both equations fitted the experimental results equally well.

2 Viscosity changes, due to structural relaxation, were observed in time and upon changing the temperature. Twelve equations, reported in literature, were evaluated for there suitability to describe changes in viscosity caused by structural relaxation. Three of them were tested with the here reported results. Both for the change in viscosity during creation as for annihilation of free volume an equation can be found which successfully describes the results.

The parameters which are mentioned in this report do not only successfully describe the results of the viscosity measurements but they are also well suited to calculate the glass transition and the change in the velocity of sound.

[1] P.A. Duine, literatuurstudie " Atoomtransport in metallische glazen; viscositeit en diffusie " januari 1989

[2] M.H. Cohen en D. Turnbull in J. Chem. Phys. 31, 1164 (1959)

[3] D. Turnbull en M.H. Cohen in J. Chem. Phys. 34, 120 (1961)

[4] D. Turnbull en M.H. Cohen in J. Chem. Phys. 52, 3038 (1970)

[5] R. Zallen, The physics of amorphous solids John Wiley & Sons (1983), p. 213

[6] M.H. Cohen en G.S. Grest in Phys. Rev. B 20, 1077 (1979)

[7] M.H. Cohen en D.Turnbull in Nature 203, 964 (1964)

[8] E. Huizer, Structural relaxation in some metallic glasses, proefschrift (1987)

[9] F. Spaepen in Lectures on Physics of defects, XXXV the Session of the Summer School for theor. phys Les Houches France, eds J.P. Poirier en M.Kleman p.137 (1980)

[10] A. van den Beukel, E. Huizer, A.L. Mulder en S. van der Zwaag in Acta metall. 34, 483 (1986)

[11] A. van den Beukel en S. Radelaar in Acta metall. 31, 419 (1983)

[12] S.S. Tsao en F. Spaepen Acta metall. 33, 891 (1985)

[13] Persoonlijk commentaar A. van den Beukel

[14] S.S. Tsao en F. Spaepen Acta metall. 33, 881 (1985)

[15] C.A. Volkert en F. Spaepen in Mat. Sci. Eng. 97, 449 (1988)

[16] C.A. Volkert en F. Spaepen in Acta Metall. 37 1355 (1989)

[17] A. van den Beukel en J. Sietsma ingezonden aan Acta metall. (1989)

[18] A.I. Taub in Acta metall. 30, 2117 en 2129 (1982)

[19] H.S. Chen, J.T. Krause en E.A. Sigety in J. Non Cryst. Solids 13 , 321 (1973/74)

[20] G.W. Koebrugge, ongepubliceerd werk

[21] G.W. Koebrugge, J. Sietsma en A. van den Beukel ingezonden aan J. Non Cryst. Solids

[22] G.W. Koebrugge, persoonlijk commentaar

[23] E. Kokmeier, afstudeerverslag "Isotherme weerstandsmetingen aan $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ en $Pd_{80}Si_{20}$", juni 1986.

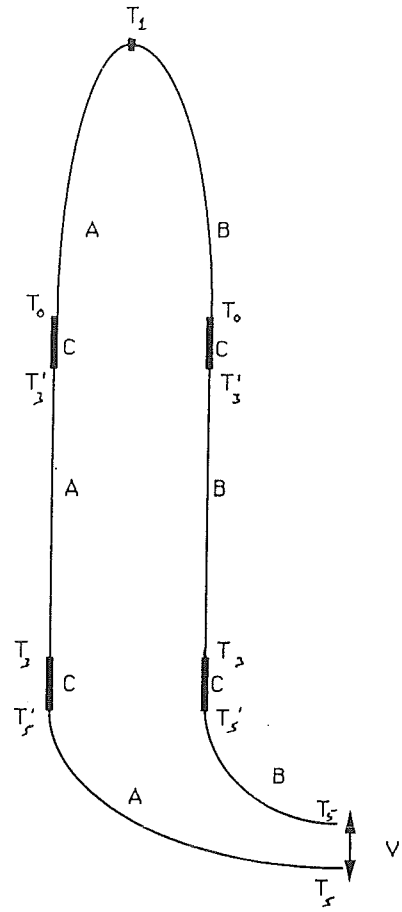
[24] B. J. Thijsse, a C,o,m,m,a,s, publication "curve fitting" (1989)

[25] H.B. van Veldhuizen, afstudeerverslag "Kristallisatie van amorf $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$", augustus 1989.

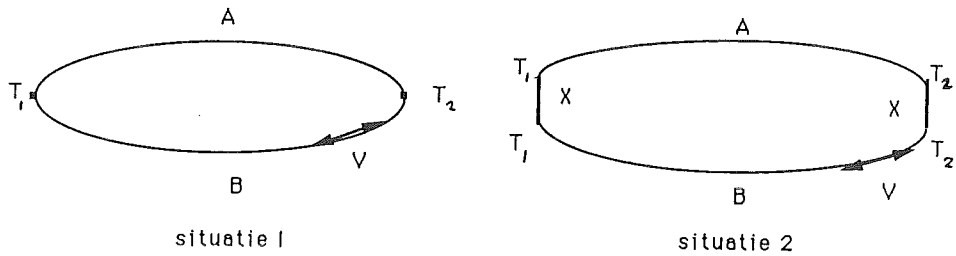
[26] Lincoln L. Chao Statistics: Methods end Analysis McGraw-Hill (1969)

[27] M.S. Caceci en W.P. Cacheris in Byte mei pp. 340-362 (1984)

[28] E. O. Doebelin, Measurement Systems: Application and Design McGraw-Hill (1966)



figuur I.1, de thermokoppels van de opstelling



figuur I.2, twee situaties met dezelfde thermospanning

appendix I

De thermokoppeldraden van de opstelling weergegeven in figuur 3.8 zijn schematisch weergegeven in figuur I.1. Voordat V kan worden bepaald moet een belangrijke eigenschap van thermokoppels worden verduidelijkt. Dit zal gebeuren aan de hand van een tweetal situaties waarin de thermospanning V wordt gemeten. Een goede inleiding over de eigenschappen van thermokoppels wordt gegeven door Doebelin [28].

In figuur I.2 zijn twee situaties weergegeven die beide **dezelfde** thermospanning V leveren. In situatie I zijn twee verbindingen van metaal A en B op verschillende temperatuur gebracht. In situatie II zijn tussen de draden A en B verbindingen aangebracht met behulp van metaal X. De contactpotentiaal van B naar X en de contactpotentiaal van X naar A (deze zijn verschillend!) zijn gesommeerd gelijk aan de contactpotentiaal van B naar A zolang de temperatuur van de verbinding van X naar A gelijk is aan de temperatuur van de verbinding van X naar B. In symbolische notatie is dit:

$$V_{sit\,II} = V_{sit\,I} = \Delta P_{BX}(T_1)+\Delta P_{XA}(T_1)+\Delta P_{AX}(T_2)+\Delta P_{XB}(T_2) = \Delta P_{BA}(T_1)+\Delta P_{AB}(T_2) \qquad \text{I.1}$$

Met $\Delta P_{IJ}(T_1)$ de contactpotentiaal van materiaal I naar J.

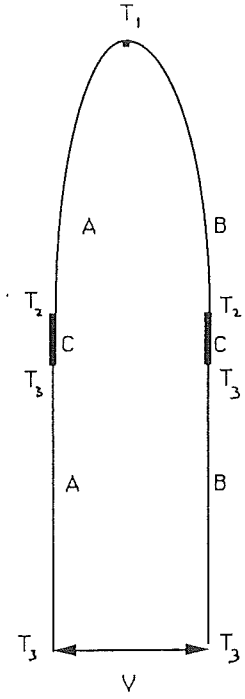
Dit betekent dat tussen een verbinding van materiaal A en B materiaal X kan worden gedacht **zonder** dat daarmee de thermospanning verandert. Hiermee kan de contactpotentiaal van X naar A en van X naar B als aftelniveau voor een "gewone" potentiaal worden beschouwd. Met andere woorden de thermospanning V is in de beide situaties van figuur I.2 gelijk aan:

$$V= -P_2(T_1)+P_1(T_1) - P_1(T_2)+P_2(T_2) \qquad \text{I.2}$$

In situatie II zijn P_1 en P_2 als contactpotentiaal bedoeld: $P_1(T_1) = \Delta P_{XA}(T_1)$ en $P_2(T_1) = \Delta P_{XB}(T_1)$. In situatie I kunnen P_1 en P_2 als potentialen worden gelezen: $P_1(T_1)$ is de potentiaal van het uiteinde van de A-draad en $P_2(T_1)$ is de potentiaal van het uiteinde van de B-draad. Deze potentialen zijn niet afhankelijk van het materiaal dat aan de draad wordt verbonden!

Deze eigenschap is gebruikt om de thermospanning voor de situatie weergegeven in figuur I.3 te bepalen:

$$V=P_1(T_3)-P_1(T_3)+P_3(T_3)-P_3(T_2)+P_1(T_2)-P_1(T_1)+P_2(T_1)-P_2(T_2)+P_3(T_2)-P_3(T_3)+P_2(T_3)-P_2(T_3) \qquad \text{I.3}$$



figuur i.3

met P_3 de potentiaal aan het uiteinde van de C-draad. Vereenvoudigen levert:

$$V=P_1(T_2)-P_1(T_1)+P_2(T_1)-P_2(T_2) \qquad \text{I.4}$$

Het thermokoppel dat in figuur I.3 is getoond is feitelijk een thermokoppel met warme las op temperatuur T_1 en koude las op temperatuur T_2. Dit betekent dat V gelijk is aan nul wanneer T_2 gelijk is aan T_1, ook wanneer het verschil tussen T_3 en T_1 zeer groot is!

Met de genoemde regel is het gemakkelijk de thermospanning voor figuur I.1 te bepalen:

$$\begin{aligned} V=&P_1(T_5)-P_1(T_5')+P_3(T_5')-P_3(T_3)+P_1(T_3)-P_1(T_3')+P_3(T_3')-P_3(T_0)+P_1(T_0)-P_1(T_1)+\\ &P_2(T_1)-P_2(T_0)+P_3(T_0)-P_3(T_3')+P_2(T_3')-P_2(T_3)+P_3(T_3)-P_3(T_5')+P_2(T_5')-P_2(T_5) \end{aligned} \qquad \text{I.5}$$

vereenvoudigen en herrangschikken levert:

$$\begin{aligned} V=&\left\{[P_1(T_5)-P_2(T_5)]-[P_1(T_1)-P_2(T_1)]\right\}+\left\{[P_1(T_3)-P_2(T_3)]-[P_1(T_5')-P_2(T_5')]\right\}\\ &+\left\{[P_1(T_0)-P_2(T_0)]-[P_1(T_3')-P_2(T_3')]\right\} \end{aligned} \qquad \text{I.6}$$

Deze vergelijking is gelijk aan vergelijking 3.2 uit hoofdstuk 3.

appendix II

Voor de rek van een amorf lint met defectconcentratie c_f geldt wanneer gebruik wordt gemaakt van de hybride vergelijking:

$$\varepsilon = \int \frac{s}{3\eta} dt = \frac{s.\exp\frac{Q_\eta}{RT}}{3\eta_0 T} \int c_f dt \qquad \text{II.1}$$

en wanneer gebruik wordt gemaakt van de door van den Beukel voorgestelde vergelijking (zie vergelijking 5.1):

$$\varepsilon = \int \frac{s}{3\eta} dt = \frac{s}{3}(K1 c_{feq} t - K2 c_{feq} t.\exp\frac{Q_\eta}{RT} + K2.\exp\frac{Q_\eta}{RT}\int c_f dt) \qquad \text{II.2}$$

Vergelijking 2.24 levert voor de defectconcentratie als functie van de tijd:

$$c_f(t) = c_{feq} + \frac{c_f(0) - c_{feq}}{1 + k_r t |c_f(0) - c_{feq}|} \qquad \text{II.3}$$

Vergelijking 2.22 levert voor de defectconcentratie als functie van de tijd:

$$c_f(t) = \frac{c_{feq}}{1 - (\frac{c_f(0) - c_{feq}}{c_f(0)})\exp(-k_r c_{feq} t)} \qquad \text{II.4}$$

Integratie van vergelijking II.3 levert:

$$\int c_f(t) dt = c_{feq} t + \frac{c_f(0) - c_{feq}}{k_r |c_f(0) - c_{feq}|} \ln(1 + k_r t |c_f(0) - c_{feq}|) \qquad \text{II.5}$$

integratie van vergelijking II.4 levert:

$$\int c_f(t) dt = c_{feq}[t + \frac{1}{k_r c_{feq}} \ln(1 - (\frac{c_f(0) - c_{feq}}{c_f(0)})\exp(-k_r c_{feq} t)) - \frac{1}{k_r} \ln \frac{c_{feq}}{c_f(0)} \qquad \text{II.6}$$

Invullen van vergelijking II.5 en II.6 in de vergelijkingen II.1 en II.2 levert de rek als functie van de tijd en de temperatuur. Er zijn drie combinaties getest voor de beschrijving van de rek als functie van de tijd: vergelijking II.1 en II.5, deze combinatie komt overeen met vergelijking 5.4, vergelijking II.1 en II.6, deze combinatie komt overeen met vergelijking 5.5 en vergelijking II.2 en II.5, deze combinatie komt overeen met vergelijking 5.3.