

Deformatiegedrag van amorfe
metalen in metastabiel evenwicht;
kruipexperimenten aan
 $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$

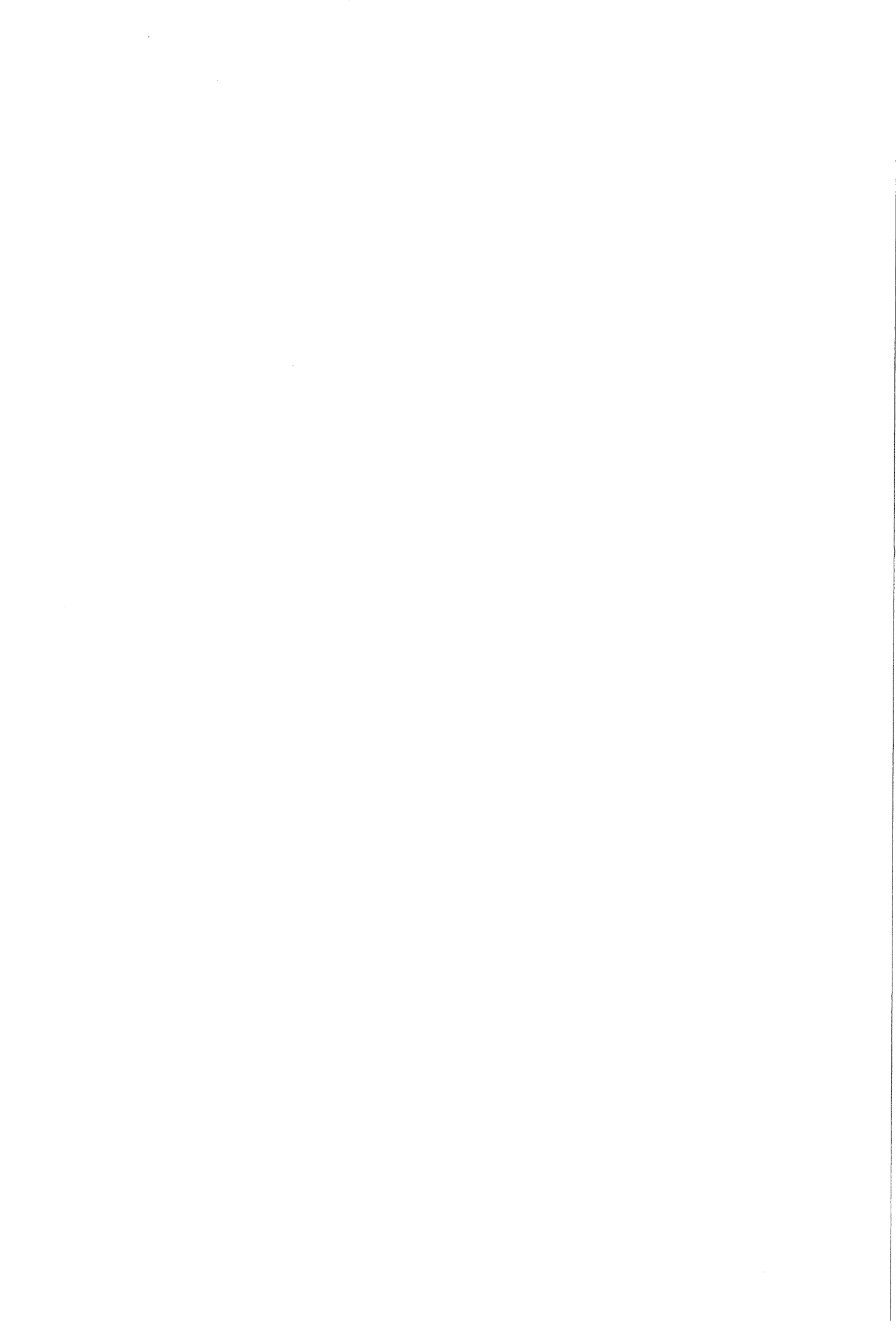
R.L. Kalis

Begeleiders

17 januari 1993

Dr ir J. Sietsma
Prof dr ir A van den Beukel

Vakgroep Fysische en Chemische Materiaalkunde
Faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde
TU Delft



Inhoud

1. Inleiding	1
2. Deformatie en viscositeit in amorfe metalen	2
2.1 Inleiding	3
2.2 Structurrelaxatie en het vrij volume voor amorfe metalen	3
2.2.1 Inleiding	3
2.2.2 Relaxatie	5
2.2.3 Het vrij volume model	5
2.3 Kinetiek van de afschuiving in een amorf metaal	9
2.3.1 Inleiding	9
2.3.2 Vloei als een <i>rate process</i>	9
2.3.3 Vloei in een amorf metaal	13
2.4 De afschuifsnelheid	15
2.5 De viscositeit	17
2.5.1 Deformatie en temperatuur- en structuurafhankelijkheid van de viscositeit	17
2.5.2 De viscositeitsverandering als gevolg van structurrelaxatie	19
2.6 De temperatuurafhankelijkheid van het afschuivingsvolume-element	23
2.7 De viscositeit in evenwicht	25
2.8 Doel van het onderzoek	25
3. De meetopstelling	29
3.1 Inleiding	29
3.2 De meetopstelling	29
3.3 Het temperatuurprofiel van de oven	31
3.4 De drukafhankelijkheid van het temperatuurprofiel	33
3.4.1 Onderdruk	33
3.4.2 Overdruk	33
3.5 De stabiliteit van de temperatuur	35
3.5.1 Invloed van de druk	35
3.5.2 Haalbaarheid van de druk in de opstelling	35
3.6 Verbeteringen aan de oven	37
3.7 De nieuwe oven	39
3.7.1 Beschrijving van de nieuwe oven	39
3.7.2 Het temperatuurprofiel	39
3.8 Het temperatuurverloop met de tijd	39
3.9 Conclusie	41

4. De meetmethode	43
4.1 Het proefmateriaal	43
4.2 De meetprocedure	43
4.3 De LVDT	45
4.3.1 Inleiding	45
4.3.2 De ijkcurve	45
4.3.3 De graad van de polynoom fit	47
4.3.4 De reproduceerbaarheid van de ijkcurve	47
4.3.5 Conclusie	47
4.4 Bepaling van de reksnelheid	49
4.5 De linttemperatuur	51
4.5.1 Het temperatuurprofiel	51
4.5.2 De variatie in de temperatuur	51
4.6 De spanning in het lint	53
5. Resultaten en discussie	57
5.1 Inleiding	57
5.2 De reksnelheidmetingen	57
5.2.1 De metingen bij een temperatuur van 546 K	57
5.2.2 De metingen bij een temperatuur van 551 K	59
5.2.3 De metingen bij een temperatuur van 556 K	59
5.2.4 De metingen bij een temperatuur van 561 K	65
5.3 De bepaling van $\gamma_0 v_0$	65
5.3.1 Resultaten per temperatuur	65
5.3.2 Resultaten van fitten over het gehele temperatuurgebied	69
5.4 Discussie	75
5.4.1 De viscositeit en de hybridevergelijking	75
5.4.2 De waarden voor Q_f en $\gamma_0 v_0$	75
5.4.3 Het effect van een niet konstante doorsnede en insnoering	77
5.5 Vergelijking met de literatuur	79
6. Conclusies	83
Literatuur	85
Samenvatting	87



1. Inleiding.

Over het deformatiemechanisme van amorfe metalen onder invloed van een aangebrachte spanning is, in tegenstelling tot dat van kristallijne metalen, vooralsnog weinig bekend. Ditzelfde geldt voor bijv. het diffusieproces: door het ontbreken van roosterfouten in amorfe metalen zoals vakatures, verlopen deze processen op andere wijze dan in kristallen. In dit verslag wordt een vrij recent model dat het deformereren of vloeien van een amorf metaal beschrijft, getoetst aan de hand van kruipmetingen.

De wijze waarop kristallijne metalen deformereren is bekend. Kristallijne metalen vertonen lange afstandsordering en het kenmerk van deze materialen is een regelmatige rangschikking van de atomen volgens een bepaald rooster. Onder invloed van een aangebrachte spanning treedt in eerste instantie elastische (reversibele) vervorming op, waarna, bij overschrijding van een kritische spanning, dit gevolgd wordt door plastische (irreversibele) vervorming. De oorzaak van deze plastische vervorming is de afschuiving van die vlakken van atomen waar de grootste schuifspanningen heersen, waarbij de vlakken waarvoor dit geldt een hoek van 45° maken met de aangelegde spanning. De in het metaal aanwezige dislokaties maken deze afschuiving mogelijk en het uiteindelijke resultaat is een blijvend gedeformeerd metaal.

Amorfe metalen, of metallische glazen, hebben een structuur die bestaat uit een onregelmatige verdeling van de atomen en vertonen geen lange afstandsordering. Plastische deformatie zal niet op de zelfde manier plaats kunnen vinden als dat voor kristallijne metalen, aangezien van vlakken noch dislokaties gesproken kan worden. Het beeld zal verschoven moeten worden naar groepen van atomen die plaatselijk een vervorming ondergaan, d.w.z. verplaatsingen t.o.v. elkaar, en zo voor een afschuiving zorgen voor het gehele materiaal.

In dit verslag zal een model gepresenteerd worden voor de wijze waarop plastische deformatie van amorfe metalen plaats zal kunnen vinden, dat getoetst zal worden m.b.v. kruipmetingen. In hoofdstuk 2 zal ingegaan worden op dit model alsmede de theoretische achtergrond. In hoofdstuk 3 wordt de meetopstelling en de nodig gebleken veranderingen aan de opstelling beschreven. De meetmethode wordt besproken in hoofdstuk 4. In hoofdstuk 5 ten slotte worden de resultaten gepresenteerd en bediscussieerd.

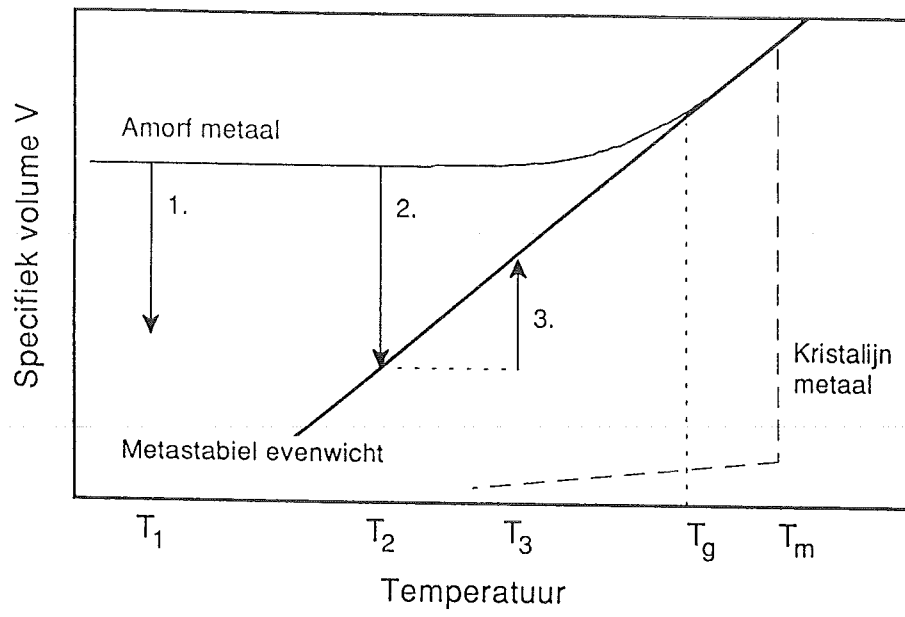


Fig. 2.1. *Het specifiek volume van een amorf en een kristallijn metaal als functie van de temperatuur tijdens afkoeling.*

2. Deformatie en viscositeit van amorfe metalen.

2.1 Inleiding.

Een afgeschrikt amorf metaal heeft een structuur die bestaat uit een onregelmatige, "quasi-random" verdeling van de atomen over een bepaald volume. Dit volume bestaat uit het volume dat alle atomen gezamenlijk innemen en een extra volume dat zich tussen de atomen bevindt. Deze verdeling van het volume kan beschreven worden met het zgn. vrij volume model waarin het vrij volume het extra volume rondom een atoom voorstelt t.o.v. het volume rondom een atoom in de "ideale amorfe structuur". Deze "ideale" structuur zal na afschrikking vanuit de vloeibare toestand niet bereikt kunnen worden. Bij gloeien op hogere temperaturen zal de amorfe structuur door de grotere bewegingsmogelijkheid van de atomen veranderingen ondergaan. Er treedt zgn. struktuurrelaxatie op en het vrij volume zal hierbij afnemen. Als gevolg hiervan veranderen ook bepaalde eigenschappen, waaronder de viscositeit. De viscositeit van een materiaal wordt bepaald door de snelheid waarmee, onder werking van een aangebrachte schuifspanning, afschuiving plaatsvindt.

In dit hoofdstuk wordt het vrij volume model alsmede struktuurrelaxatie beschreven in § 2.2. In § 2.3 en 2.4 wordt een model voor het deformatiegedrag van een amorf metaal voorgesteld waarmee in § 2.5 en 2.6, tezamen met het vrij volume model, een beschrijving van de viscositeit wordt verkregen. Ook de gevolgen van struktuurrelaxatie voor het gedrag van de viscositeit wordt in deze paragrafen besproken. In § 2.7 wordt de viscositeit voor een amorf metaal in evenwicht, d.w.z. als geen struktuurrelaxatie meer optreedt, besproken. Hier worden ook de modelparameters gegeven voor $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$, de legering die in dit onderzoek gebruikt is. In § 2.8 tenslotte wordt ingegaan op het doel van het onderzoek.

2.2 Struktuurrelaxatie en het vrij volume model voor amorfe metalen.

2.2.1 Inleiding.

Als een metaal langzaam afgekoeld wordt zal de vloeistof gewoonlijk stollen in de kristallijne toestand juist beneden zijn smelttemperatuur T_m . Tijdens een snelle afkoeling echter is de tijd benodigd om de kristallijne toestand te bereiken te kort en zal de structuur die op het moment van stollen nog niet in evenwicht is, worden ingevroren. Het metaal heeft dan een amorfe structuur. In fig. 2.1 is dit proces schematisch weergegeven. Hierin is het specifiek volume V uitgezet tegen de temperatuur. Bij langzaam afkoelen treedt kristallisatie op bij $T = T_m$. Het volume V zal tijdens zeer snelle afkoeling de metastabiele evenwichtslijn volgen (dikke lijn) en op een gegeven hiervan gaan afwijken als aangegeven (dunne lijn) doordat de kinetiek te langzaam wordt om dit metastabiele evenwicht te volgen. De

temperatuur waarbij deze afwijking plaatsvindt heet het glaspunt T_g . Het metaal bevindt zich nu niet meer in metastabiël evenwicht en heeft een groter volume dan in de metastabiele evenwichtstoestand. In § 2.2.2 zal ingegaan worden op de structuurverandering die een amorf metaal ondergaat als het op hogere temperaturen gegloeid wordt.

2.2.2 Relaxatie.

Aangezien het metallische glas zich niet in evenwicht bevindt en extra vrij volume in zich heeft, zal het streven naar de evenwichtstoestand en zal het extra vrij volume afnemen. Dit proces gaat gepaard met een structuurverandering en wordt structuurrelaxatie genoemd. Dit kan begrepen worden aan de hand van fig. 2.1. Bij een lage temperatuur T_1 is de relaxatietijd te lang (pijl 1) en zal de evenwichtstoestand niet binnen een meetbare tijd bereikt worden. Bij een temperatuur T_2 zal de toestand van het glas veranderen naar de metastabiele evenwichtslijn volgens pijl 2. Het vrij volume wordt deels geannihileerd. Uiteindelijk bereikt het systeem dan de amorf evenwichtstoestand. Er vindt echter nog geen kristallisatie plaats; bij hogere temperaturen in de buurt van T_g zal het glas uiteindelijk wel kristalliseren.

Naast annihilatie kan er ook produktie van vrij volume plaatsvinden. Dit gebeurt als vanuit de evenwichtstoestand op temperatuur T_2 de temperatuur verhoogd wordt naar T_3 . Het amorf metaal heeft nu een tekort aan vrij volume en zal weer naar zijn evenwichtsvolume toewillen (pijl 3). Er wordt nu vrij volume aangemaakt. Dit is een reversibel proces; wordt de temperatuur weer verlaagd naar temperatuur T_2 dan zal het glas weer het evenwichtsvolume behorend bij T_2 innemen. De relaxatie bij T_1 weergegeven door pijl 1 is irreversibel.

Tijdens relaxatie wordt onderscheid gemaakt tussen Chemical Short Range Ordering en Topological Short Range Ordering (afgekort tot resp. CSRO en TSRO). CSRO heeft betrekking op de chemische ordening van het systeem (de onderlinge omringing van de verschillende soort atomen) en TSRO op de verplaatsing van de atomen. De CSRO wordt verondersteld zeer snel evenwicht te bereiken bij hogere temperaturen en gaat ook niet gepaard met een verandering van het vrij volume. Hier wordt verder niet op ingegaan aangezien de metingen beschreven in dit verslag betrekking hebben op TSRO.

2.2.3 Het vrij volume model.

De hierboven beschreven structuurrelaxatie is het gevolg van atoomverplaatstingen in het glas. De theorie waarmee het effect van deze bewegingen beschreven kan worden is het vrij volume model. Het vrij volume model beschrijft de verdeling van het volume over de atomen in termen van het volume dat beschikbaar is voor de atomen in het systeem (lit. [1,2]). Om een amorf metaal met het vrij volume model en de wijze waarop atoomtransport plaatsvindt te beschrijven, wordt het volgende aangenomen:

- Rond elk atoom wordt een cel gedefinieerd met een volume v . Deze cel wordt bepaald door de afstanden waarop de naburige atomen zich bevinden (bijv. een Wigner-Seitz cel).
- Als het celvolume groter is dan een kritische waarde v_c , dan kan $v-v_c$ beschouwd worden als het vrij volume v_f .
- Atoomtransport vindt alleen plaats als het vrij volume v_f een kritische waarde v^*

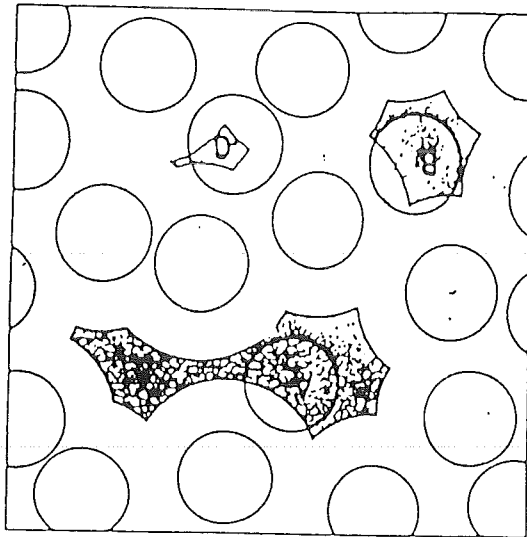


Fig. 2.2. *Vrij volume en mobiliteit van een amorf metaal; het grijze gebied is het oppervlak waarover het middelpunt van het atoom kan bewegen.*

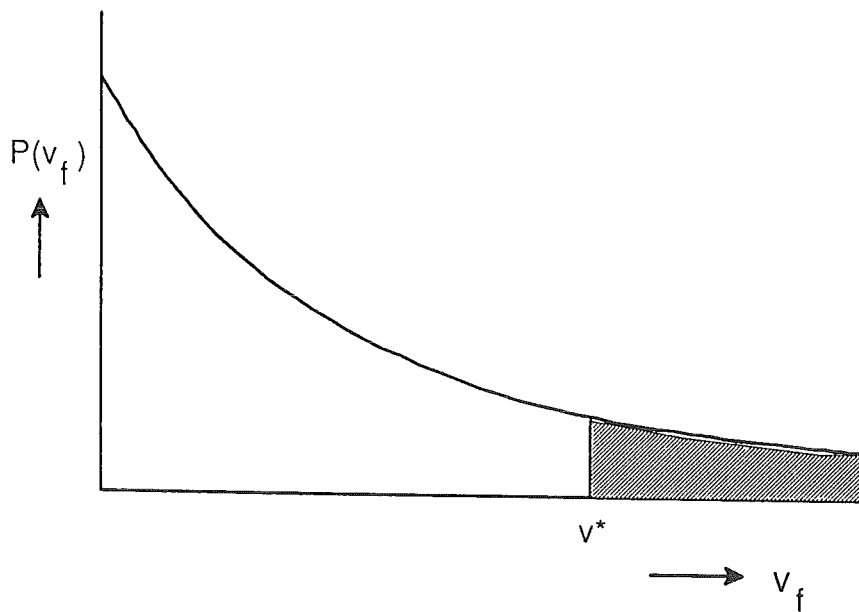


Fig. 2.3. *De verdeling van het vrij volume volgens de verdelingsfunctie $P(v_f)$.*

overschrijdt. Dit volume is van de orde van grootte van één atoomvolume en de plaats waar dit volume zich bevindt wordt een defekt genoemd.

- Een herrangschikking van het vrij volume over de atomen geeft geen verandering in de vrije energie van het systeem.

De samenhang tussen extra volume en atoommobiliteit is weergegeven in fig. 2.2.

Door Cohen en Turnbull (lit. [1,2]) is de verdeling van het vrij volume berekend. Hierbij wordt uitgegaan van een statistisch karakter voor deze verdeling. Elk atoom beschikt over een hoeveelheid vrij volume volgens een bepaalde verdeling over alle atomen. De verdeling van het vrij volume, gegeven door de verdelingsfunctie $P(v_f)$, kan met de laatste van bovengenoemde aanames, geschreven worden als

$$P(v_f) = \frac{\gamma}{\langle v_f \rangle} \exp\left(-\frac{\gamma v_f}{\langle v_f \rangle}\right) \quad (2.1)$$

waarin $\langle v_f \rangle$ het gemiddeld vrij volume is en γ een geometrische faktor met een waarde tussen 0.5 en 1. Deze verdeling is schematisch weergegeven in fig. 2.3. Hierin geeft het gearceerde gebied de defektconcentratie c_f aan. Deze is te berekenen door vgl. 2.1 te integreren van $v = v^*$ tot $v = \infty$. Dit geeft

$$c_f = \exp\left(-\frac{\gamma v^*}{\langle v_f \rangle}\right) \quad (2.2)$$

De defektconcentratie is dus te berekenen als het gemiddeld vrij volume $\langle v_f \rangle$ bekend is. Per mol atomen is het aantal defekten dan $N_A c_f$.

Vervolgens is het van belang om het vrij volume in de evenwichtstoestand, $\langle v_f \rangle_{eq}$, te berekenen. De benadering die hiervoor gebruikt kan worden is

$$\langle v_f \rangle_{eq} = \alpha \Omega (T - T_0) \quad (2.3)$$

waarin:

- α : een konstante;
- Ω : het (gemiddeld) atoomvolume;
- T : de temperatuur;
- T_0 : de temperatuur waarbij $\langle v_f \rangle_{eq} = 0$.

Doordat het gemiddeld vrij volume in thermodynamisch evenwicht gegeven wordt door vgl. 2.3 is de defektconcentratie in evenwicht

$$c_{f,eq} = \exp\left(-\frac{\gamma v^*}{\alpha \Omega (T - T_0)}\right) \quad (2.4)$$

Bij afkoeling van een amorf metaal uit de vloeistoestand zal, zoals eerder opgemerkt, het vrij volume afnemen. Met het vrij volume daalt ook de defektconcentratie bij toenemende

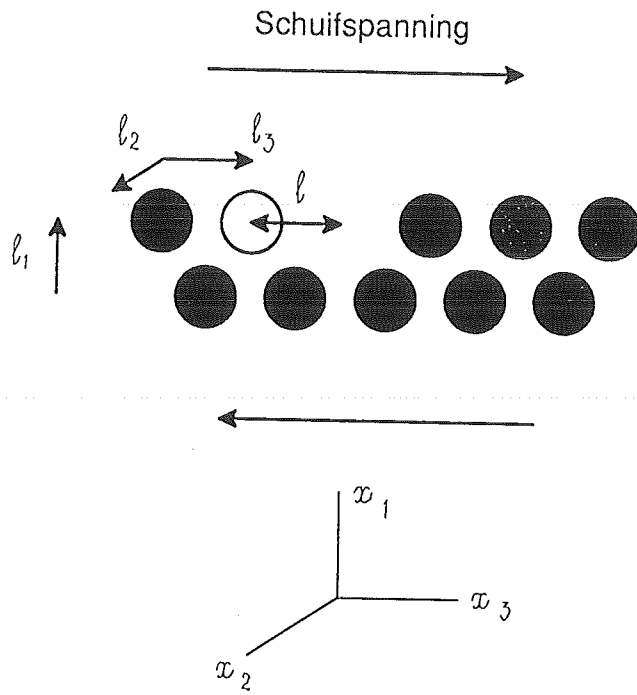


Fig. 2.4. *Afschuiving van twee lagen atomen; l is de afstand tussen twee evenwichtsposties voor visceuze vloe.*

onderkoeling. Dit verklaart het invriezen van de vloeistofstoestand, want bij het dalen langs de evenwichtslijn, fig. 2.1, neemt de defektconcentratie af, zodat atoomtransport steeds moeilijker zal verlopen. Vanaf het glaspunt T_g is het atoomtransport te laag om nog de evenwichtstoestand te volgen. Door het tekort aan defekten zal de toestand bij een temperatuur beneden het glaspunt worden ingevroren.

2.3 Kinetiek van de afschuiving in een amorf metaal.

2.3.1 Inleiding.

Het vrij volume, en de hieruit volgende defektconcentratie, speelt een grote rol bij atoomtransport; zo zal een atoom met $v_f > v^*$ zich wel kunnen verplaatsen en een atoom met $v_f < v^*$ niet. Ditzelfde geldt als er atoomtransport plaatsvindt o.i.v. een (schuif-)spanning, hetgeen zich macroscopisch uit in een deformatie (afschuiving) of vloeit van het amorf metaal. De snelheid waarmee een amorf metaal vloeit is daarom afhankelijk van de defektconcentratie. Alvorens deze afhankelijkheid te beschrijven moet eerst de kinetiek van het deformatiegedrag bekend zijn waaruit een vergelijking voor de afschuifsnelheid afgeleid kan worden. Hierna kan de relatie met de defektconcentratie afgeleid worden. Een model dat voor de beschrijving van de kinetiek van het vloeigedrag in aanmerking komt, is de *rate theory* voor vloeistoffen (lit. [3]) en wordt in deze paragraaf beschreven.

2.3.2. Vloei als een rate proces.

De vloeit van een vloeistof kan onder bepaalde voorwaarden beschreven worden als een *rate process*. De beschrijving van vloeit in een vloeistof als *rate process* houdt in dat atoomverplaatsingen voorkomen met een *jump frequency* die beïnvloed wordt door de heersende (schuif-)spanningen die in het materiaal aanwezig zijn of aangebracht worden. Een atoom moet hierbij over een potentiaalberg, waarvan de hoogte de aktiveringsenergie voorstelt. Wordt deze aktiveringsenergie overschreden, dan heeft vloeit plaatsgevonden en heeft afschuiving plaatsgevonden.

Beschouw twee lagen atomen op een afstand l_1 van elkaar en veronderstel dat één laag over de ander glijdt onder invloed van een aangebrachte schuifspanning τ , zoals weergegeven in fig. 2.4, dat een weergave is van een kristallijn materiaal. In een amorf materiaal zal afschuiving weliswaar niet op deze manier plaatsvinden, maar wel kan er een rij atomen aangewezen worden die t.o.v. een naburige rij is verplaatst, zodat dit model ook van toepassing is op amorphe metalen. De schuifspanning zal de ene laag over de andere verplaatsen en als de snelheid van de bovenste laag t.o.v. de onderste laag u is, dan is per definitie

$$\dot{\gamma} = \frac{u}{l_1} \quad (2.5)$$

waarin $\dot{\gamma}$ de afschuifsnelheid is. De aanname is nu dat de verplaatsing van één laag t.o.v. de andere plaatsvindt door het verspringen van één atoom van de ene evenwichtsplaats naar de

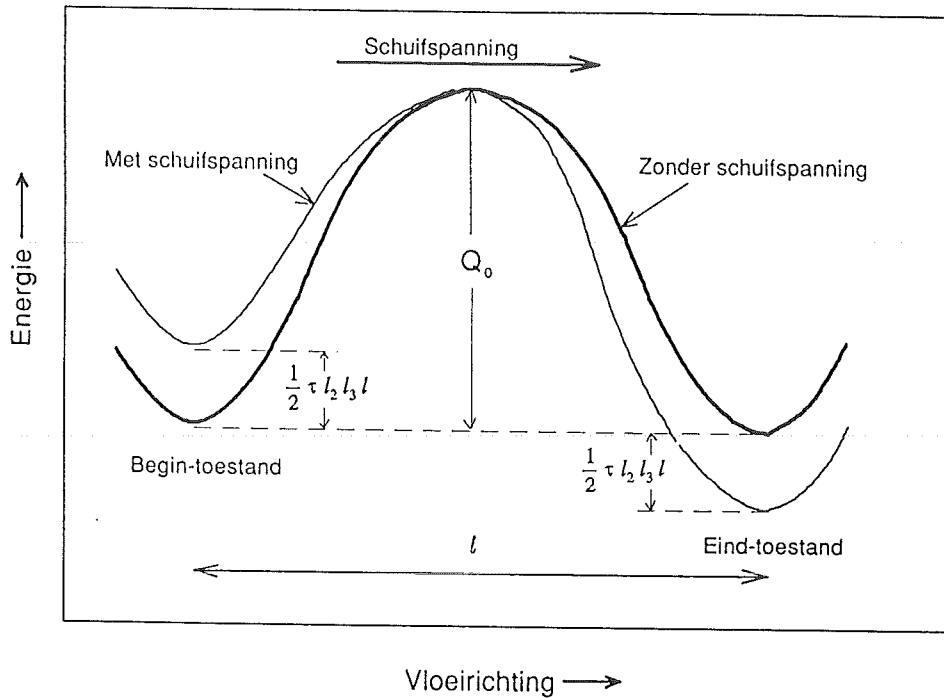


Fig. 2.5. *Energiediagram voor de verplaatsing van een atoom tussen twee evenwichtsplaatsen.*

andere. In het geval van een amorf materiaal moet voor een evenwichtsplaats een lokaal minimum van de vrije energie gelezen worden. Wil deze verplaatsing gebeuren dan moet hiervoor een geschikte (vacante) plaats (lokaal minimum in het amorse geval) in de laag aanwezig zijn. Het bereiken van zo'n plaats kost energie aangezien er arbeid verricht moet worden tijdens de "doorgang" om andere atomen weg te duwen. De sprong van een atoom kan dan gezien worden als een verplaatsing van het systeem over een energie-barrière.

Laat l de afstand zijn tussen de twee evenwichtsposities van het springende atoom in de richting van de sprong en de afstand tussen twee atomen in dezelfde richting l_3 ; de afstand tussen twee naburige atomen in dezelfde laag loodrecht op l_3 is gelijk aan l_2 , zie fig. 2.4. Aangenomen wordt dat de energie-barrière symmetrisch is zodat de top van de barrière zich op $\frac{1}{2}l$ bevindt, zie fig. 2.5. De aangebrachte kracht werkend op één atoom in de richting van beweging is gelijk aan $\tau l_2 l_3$; de energie die het zich verplaatsende atoom op de top van de energie-barrière door de kracht verkrijgt is dan gelijk aan $\tau l_2 l_3 \times \frac{1}{2}l$, oftewel $\frac{1}{2}\tau l_2 l_3 l$. Het effect van de aangebrachte schuifspanning dat de vloeï veroorzaakt is dus een verlaging van de energie-barrière in de voorwaartse richting ter grootte van $\frac{1}{2}\tau l_2 l_3 l$. Voor een sprong in de tegenovergestelde richting zorgt τ voor een verhoging met dezelfde hoeveelheid.

Als Q_0 de aktiveringsenergie is, oftewel de hoogte van de energie-barrière wanneer er geen spanning op het materiaal is aangebracht, dan wordt het aantal keer per seconde k (de *flow rate*) dat een atoom de energie-barrière passeert gegeven door (lit. [3])

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-Q_0}{k_B T}\right) \quad (2.6)$$

waarin k_B de konstante van Boltzmann, h de konstante van Planck en k_0 de *attempt frequency*. Omdat de hoogte van de barrière wordt verlaagd met $\frac{1}{2}\tau l_2 l_3 l$ wanneer de kracht die het materiaal doet afschuiven wordt aangebracht, wordt de specifieke *flow rate* k_v in de voorwaartse richting, d.i. in de richting van de kracht gegeven door

$$\begin{aligned} k_v &= k_0 \exp\left(\frac{-(Q_0 - \frac{1}{2}\tau l_2 l_3 l)}{k_B T}\right) \\ &= k \exp\left(\frac{\frac{1}{2}\tau l_2 l_3 l}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (2.7)$$

en is de specifieke *flow rate* k_t in tegenovergestelde richting

$$k_t = k \exp\left(-\frac{\frac{1}{2}\tau l_2 l_3 l}{k_B T}\right) \quad (2.8)$$

Elke keer als een atoom de energie-barrière passeert verplaatst het zich over een afstand l ; omdat k_v en k_t het aantal keer per seconde weergeeft dat het atoom heen resp. terug de barrière passeert, volgt hieruit dat de snelheid gegeven wordt door $k_v l$ in de ene richting en $k_t l$ in de andere richting. De netto vloeisnelheid in de voorwaartse richting, u , is dus gelijk

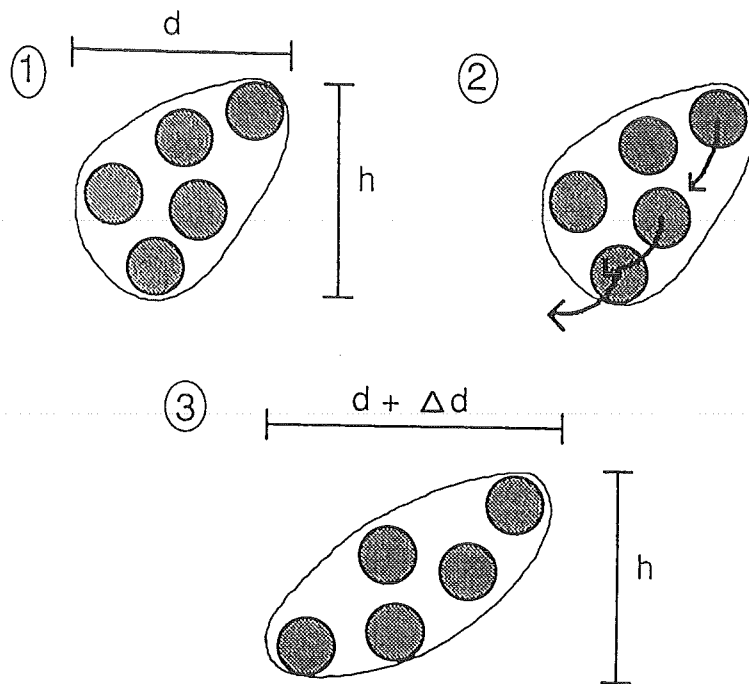


Fig. 2.6. Afschuiving van een volume-element van grootte v_0 .

aan $(k_v - k)l$. Hieruit volgt m.b.v. vgl. 2.7 en 2.8 dat

$$\begin{aligned}
 u &= lk \left(\exp \left(\frac{1}{2} \frac{\tau l_2 l_3 l}{k_B T} \right) - \exp \left(- \frac{1}{2} \frac{\tau l_2 l_3 l}{k_B T} \right) \right) \\
 &= 2lk \sinh \left(\frac{\tau l_2 l_3 l}{2 k_B T} \right)
 \end{aligned}
 \tag{2.9}$$

De spanningsafhankelijkheid van de vloeisnelheid kan met een netto *flow rate* k' worden beschreven waarvoor geldt:

$$k' = 2k \sinh \left(\frac{\tau l_2 l_3 l}{2 k_B T} \right)
 \tag{2.10}$$

Deze laatste vergelijking geeft de netto *flow rate* k' voor een afschuiving onder werking van een schuifspanning. De afhankelijkheid van de netto sprongfrequentie van het produkt $l_2 l_3$ zal in het volgende deel van de paragraaf gebruikt worden voor een *overall* uitdrukking voor de deformatiesnelheid voor een amorf metaal.

2.3.3 Vloei in een amorf metaal.

Om de vloei in een amorf metaal te beschrijven wordt door Spaepen (lit. [4]) het beeld van één voor één verspringende atomen die zo voor de afschuiving van een hele laag atomen zorgen, vervangen door een model waarbij meerdere atomen zich collectief verplaatsen en zo lokaal een kleine afschuiving veroorzaken van het volume dat de deelnemende atomen innemen. Dit mechanisme is schematisch weergegeven in fig. 2.6. Onder invloed van een schuifspanning kunnen de atomen, als er genoeg vrij volume in het weergegeven element aanwezig is, zich herrangschikken naar nieuwe evenwichtsplaatsen. Het elementje neemt een nieuwe vorm aan, zoals weergegeven in fig. 2.6. Door deze vormverandering van het element heeft er een afschuiving γ_0 ter plaatse van het element plaatsgevonden van $\gamma_0 = \Delta d/h$.

Om bovenstaand deformatiemechanisme in termen van de *rate theory* te kunnen beschrijven, wordt door Spaepen een zgn. afschuivingsvolume-produkt gedefiniëerd. Het kenmerk van zo'n afschuivingsvolume-produkt is dat het zorgt voor een afschuiving γ_0 van een bepaald volume v_0 dat bepaald wordt door het aantal deelnemende atomen. Een karakterisering hiervoor is het produkt van die twee grootheden, oftewel $\gamma_0 v_0$.

Met behulp van vgl. 2.10 kan de *Rate Theory* nu gebruikt worden voor de afschuiving van amorphe materialen. Hiertoe moet het beeld van een enkel atoom dat voor de afschuiving zorgt vervangen worden door het afschuivingsvolume-produkt $\gamma_0 v_0$. Het produkt $l_2 l_3 l$, ofwel een volume-element van één atoom in vgl. 2.10 zorgt voor een afschuiving γ_{at} van l/l_1 . Aangezien voor het volume van het atoom v_{at} geldt dat $v_{at} = l_1 l_2 l_3$ kan geschreven worden dat

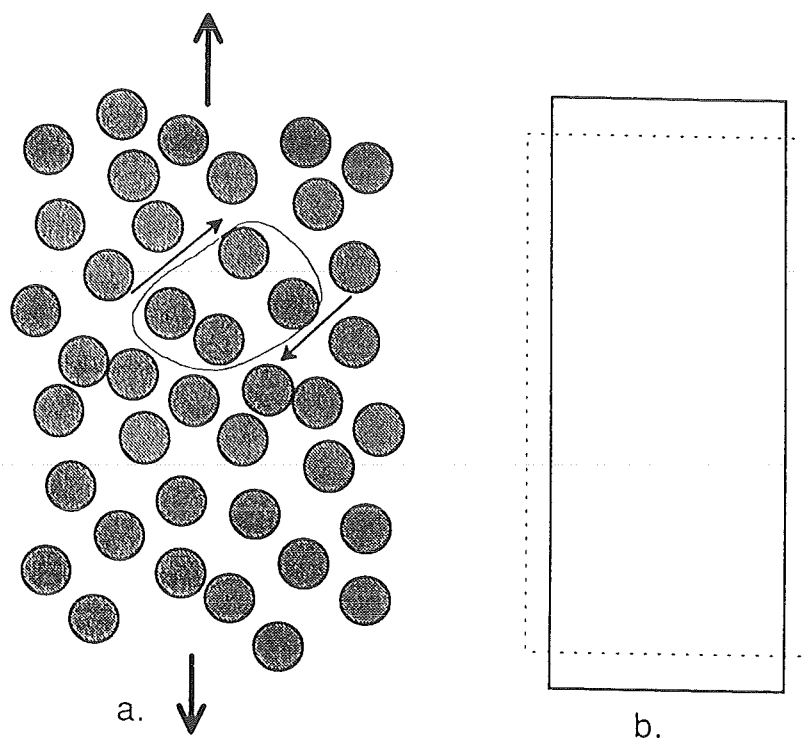


Fig. 2.7. *Afschuiving van een amorf metaal (a.) resulterend in een homogene deformatie (b.).*

$$\gamma_{at} v_{at} = \frac{l}{l_1} \cdot l_1 l_2 l_3 = l_2 l_3 l \quad (2.11)$$

Deze afleiding is voor één atoom. Als meerdere atomen in een bepaalde configuratie (totaal volume v_0) betrokken zijn bij een "sprong" waarin afschuiving γ_0 van dit volume plaatsvindt, kan $l_2 l_3 l$ vervangen worden door $\gamma_0 v_0$. Dit ingevuld in vgl. 2.10 geeft voor de netto sprongfrequentie k'_f voor een afschuivingsvolume-produkt in een amorf metaal

$$k'_f = 2 k_f \sinh\left(\frac{\tau \gamma_0 v_0}{2 k_B T}\right) \quad (2.12)$$

Deze laatste vergelijking beschrijft de kinetiek van de afschuiving van een amorf metaal waarin afschuiving plaatsvindt ter grootte γ_0 in volume-elementen ter grootte v_0 .

2.4 De afschuifsnelheid.

Nu de kinetiek van een afschuiving-volume combinatie ter grootte van $\gamma_0 v_0$ bekend is, kan de totale afschuifsnelheid bepaald worden in termen van het vrij volume model in het geval van homogene deformatie. Zoals al eerder opgemerkt is atoomtransport afhankelijk van het vrij volume. Spaepen (lit. [5]) stelt dat de afschuifsnelheid evenredig is met het aantal defektatomen, d.w.z. het aantal atomen dat kan bijdragen aan afschuiving. Als Ω het atoomvolume is wordt de fraktie defektatomen n_f gegeven door

$$n_f = \frac{v_0}{\Omega} c_f \quad (2.13)$$

Voor de defektatomen geldt een afschuifsnelheid $\gamma_0 k'_f$. Voor de totale afschuifsnelheid $\dot{\gamma}$ geldt derhalve $\dot{\gamma} = n_f \gamma_0 k'_f$. Invullen van de vergelijking voor n_f geeft dan voor de afschuifsnelheid

$$\dot{\gamma} = \frac{c_f}{\Omega} \gamma_0 v_0 k'_f \quad (2.14)$$

Wordt vervolgens de vergelijking voor de netto sprongfrequentie k'_f (vgl 2.12) in bovenstaande vergelijking ingevuld, dan wordt uiteindelijk de afschuifsnelheid gegeven door

$$\dot{\gamma} = 2 \frac{c_f}{\Omega} (\gamma_0 v_0) k_f \sinh\left(\frac{\tau \gamma_0 v_0}{2 k_B T}\right) \quad (2.15)$$

Met bovenstaande vergelijking is een theoretische beschrijving verkregen voor het (homogene) deformatiegedrag van amorfe metalen zoals weergegeven in fig. 2.7. Toetsing met

behulp van experimenten is in principe mogelijk doordat zowel de deformatiesnelheid als de aangebrachte spanning meetbare grootheden zijn, waaraan de vergelijking getoetst kan worden; de grootte van $\gamma_0 v_0$ is op deze manier ook te bepalen. Bovenstaande vergelijking laat ook zien dat de deformatiesnelheid $\dot{\gamma}$ afhankelijk is van de temperatuur, hetgeen blijkt uit de sinh-term, de defektconcentratie c_f (die ook tijdsafhankelijk is als het systeem nog niet op evenwicht is) en de sprongfrequentie k_f . Deze laatste was al afgeleid voor het vloeistofmodel en werd beschreven met de aktiveringsenergie Q_0 (zie § 2.3, vgl. 2.6). Voor het nu afgeleide model moet dit vervangen worden door de aktiveringsenergie voor afschuiving Q_f met een pogingsprongfrequentie ν_f , oftewel $Q_0 = Q_f$ en $k_0 = \nu_f$.

2.5 De viscositeit.

2.5.1. Inleiding.

Als gevolg van struktuurrelaxatie veranderen de fysische eigenschappen van een amorf metaal. Dit geldt ook voor de viscositeit; deze is niet alleen temperatuurafhankelijk maar blijkt ook afhankelijk van de struktuurveranderingen die een amorf metaal ondergaat bij gloeien op hogere temperaturen. Op deze twee aspecten van de viscositeit (temperatuur- en struktuurafhankelijkheid) wordt in deze paragraaf ingegaan.

2.5.1 Definitie en temperatuur- en struktuurafhankelijkheid van de viscositeit.

Voor een materiaal, waarop een schuifspanning τ is aangebracht waardoor er een afschuiving plaatsvindt met afschuifsnelheid $\dot{\gamma}$, wordt de viscositeit η gedefiniëerd als

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.16)$$

Invullen van vgl. 2.15 voor de afschuifsnelheid levert de algemene vergelijking van de viscositeit

$$\eta = \frac{\tau \Omega}{2 c_f (\gamma_0 v_0) k_f} \cdot \frac{1}{\sinh\left(\frac{\tau \gamma_0 v_0}{2 k_B T}\right)} \quad (2.17)$$

Voor lage spanningen, d.w.z. $\tau \ll 2k_B T / \gamma_0 v_0$, kan de sinh-term vervangen worden door zijn argument, zodat voor de viscositeit geschreven kan worden:

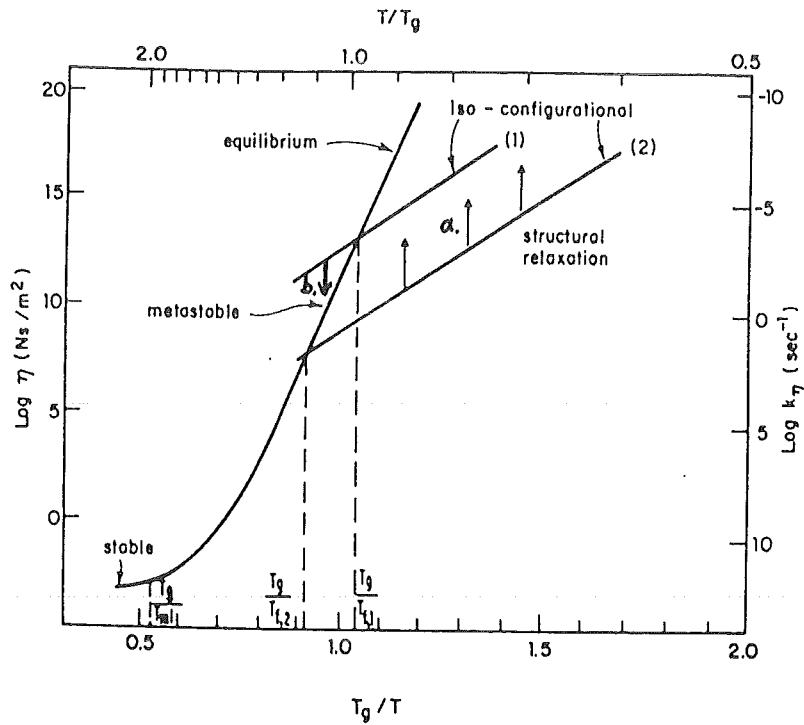


Fig. 2.8. De viscositeit voor verschillende temperaturen:
 (i) in evenwicht nabij T_m ;
 (ii) in metastabiel evenwicht van T_m tot T_g ;
 (iii) volgens de isoconfiguratiele lijnen 1 en 2.
 De pijlen geven de viscositeitsverandering aan als gevolg van structuurrelaxatie.

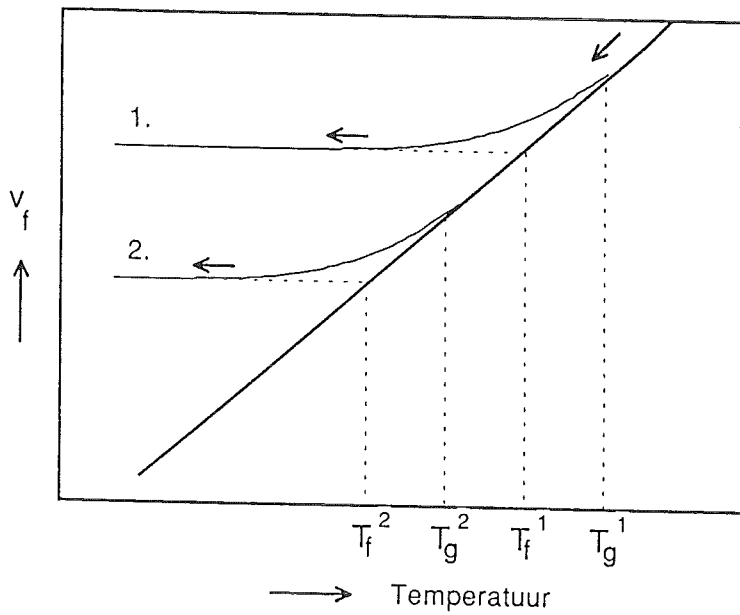


Fig. 2.9. De fictieve temperaturen T_f^1 en T_f^2 voor twee amorfe metalen met verschillende afkoelsnelheden.

$$\eta = \frac{k_B T \Omega}{c_F (\gamma_0 v_0)^2 k_F} \quad (2.18)$$

De viscositeit blijkt, in overeenstemming met experimenten, voor lage spanningen onafhankelijk van de spanning; dit is het zgn. Newtons visceuze gebied.

De viscositeit van een amorf metaal is, zoals ook blijkt uit vgl. 2.17 en 2.18, afhankelijk van het aantal defekten, oftewel de defektconcentratie, dat in het materiaal aanwezig is; de defektconcentratie bepaalt immers de mate van mobiliteit van de atomen en aldus de afschuifsnellheid. Dit houdt in dat de viscositeit als gevolg van structuurrelaxatie veranderingen zal ondergaan. Zo zal bij een annihilatie van vrij volume de viscositeit toenemen; de defektconcentratie zal immers afnemen als gevolg van een afname van het vrij volume en atoomtransport wordt steeds verder bemoeilijkt. Dit zal doorgaan tot het (metastabiele) evenwicht is bereikt en de viscositeit zijn evenwichtswaarde verkrijgt. Omgekeerd zal bij de produktie van vrij volume de viscositeit af blijven nemen tot ook weer evenwicht is bereikt.

In fig. 2.8 is de viscositeit tegen de gereduceerde temperatuur (T_g/T) schematisch uitgezet. Boven het smeltpunt (links van het punt T_g/T_m) is de viscositeit laag en in evenwicht (de vette lijn). Bij afkoeling zal de viscositeit het evenwicht blijven volgen en dus stijgen vanwege de afname van de defektconcentratie, totdat de viscositeit gaat afwijken van de evenwichtslijn bij T_g , de dunne lijn 1. De viscositeit verandert nu volgens deze isoconfiguratiele lijn, waarbij de structuur niet meer verandert, en is bij lagere temperaturen alleen afhankelijk van de temperatuur; structuurveranderingen treden hier niet op. Op temperaturen echter die hoog genoeg zijn om structurrelaxatie te laten plaatsvinden, zal de viscositeit als gevolg van de structuurverandering toenemen en naar de evenwichtstoestand gaan volgens de pijlen a op de isoconfiguratiele lijn 1 waarbij annihilatie van vrij volume optreedt. De viscositeit wordt konstant als de evenwichtslijn wordt bereikt.

Omdat de plaats waar de viscositeit gaat afwijken van de evenwichtslijn afhankelijk is van de afkoelsnelheid wordt de zgn. fictieve temperatuur T_f gedefinieerd (lit. [6]); deze is gedefinieerd als die temperatuur waar de structuur van het systeem uit evenwicht de evenwichtsstructuur zou zijn. In fig. 2.9 is deze fictieve temperatuur weergegeven voor twee verschillende glazen met verschillende afkoelsnelheden. Zo is de afwijking van de viscositeit in fig. 2.8 volgens de isoconfiguratiele lijn 2 t.o.v. 1 het gevolg van een lagere afkoelsnelheid. De fictieve temperatuur van dit systeem is nu dus anders dan in het eerste geval. De structurrelaxatie kan nu, als de juiste temperatuur wordt gekozen, overigens plaatsvinden volgens pijl b. De viscositeit daalt nu omdat er produktie van vrij volume plaatsvindt. In de praktijk is het echter niet mogelijk deze structurrelaxatie te bewerkstelligen aangezien het amorfe metaal kristalliseert bij een temperatuur boven T_g . Merk op dat het gedrag van de viscositeit kan afhangen van de afkoelsnelheid waarmee het glas gestold is.

2.5.2 De viscositeitsverandering als gevolg van structurrelaxatie.

De viscositeit blijkt afhankelijk van de structuur en zal als gevolg van structurrelaxatie veranderen. Om ook kwantitatieve uitspraken te doen over het gedrag van de viscositeit tijdens structurrelaxatie is het van belang om de defektconcentratie als functie van de tijd te weten, aangezien de viscositeit afhankelijk is van de defektconcentratie. Wanneer $c_f(t)$ bekend is kan de viscositeit tijdens relaxatie beschreven worden.

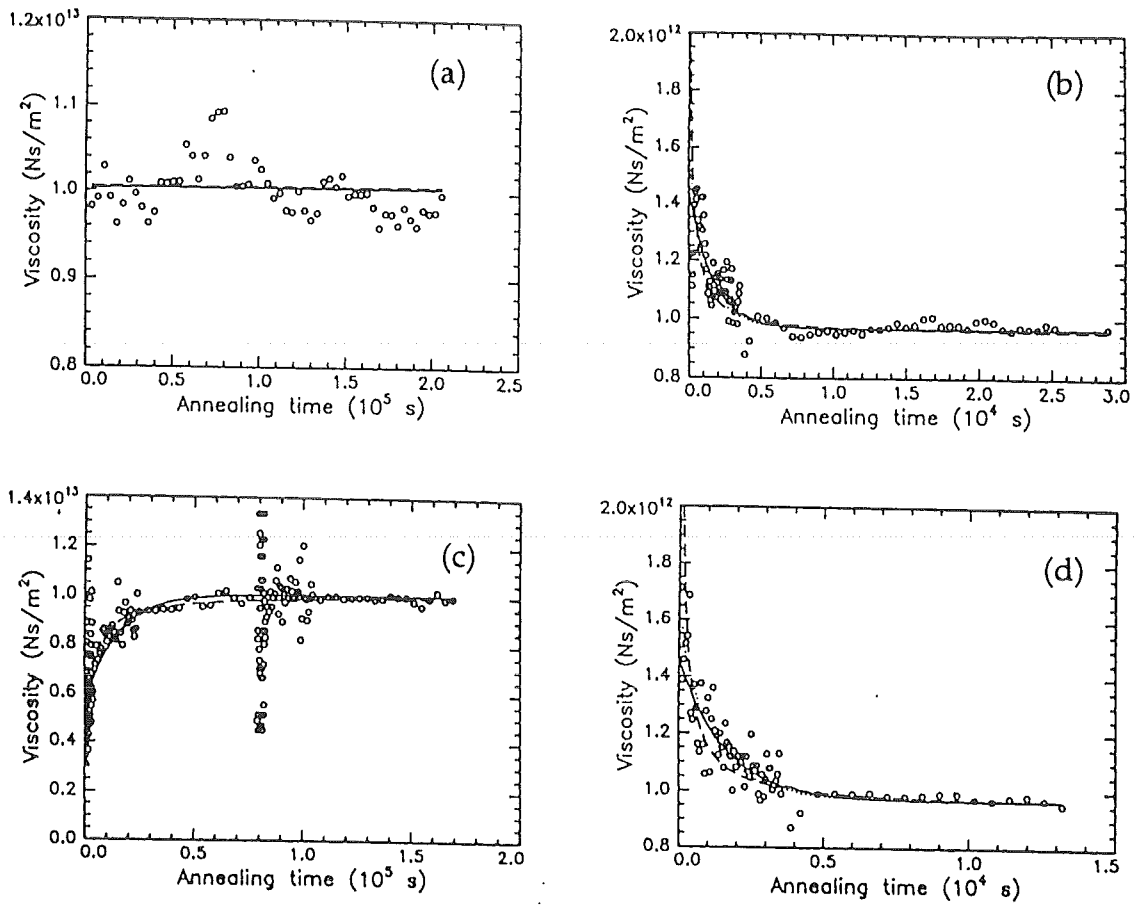


Fig. 2.10. Verandering van de viscositeit van $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ tijdens isotherm gloeien nadat evenwicht bereikt is op 553 K. Het sample is achtereenvolgens gegloeid op 553 K (a), 563 K (b), 553 K (c) en 563 K (d). Gestippelde lijnen geven de modelberekeningen volgens vgl. 2.22. Uit lit. [7].

Afgeschrikte (*as quenched*) amorfe metalen bezitten relatief veel vrij volume en hierdoor veel defekten, gegeven door de defektconcentratie c_f . Tijdens gloeien op hogere temperaturen wordt dit extra vrij volume geannihileerd waardoor c_f daalt en, aangezien $\dot{\gamma} \sim c_f$ en dus $\eta \sim 1/c_f$ (zie vgl. 2.17), η stijgt. De viscositeit blijkt volgens vele experimenten aanvankelijk lineair met de tijd toe te nemen, zodat aangenomen kan worden dat

$$\frac{dc_f^{-1}}{dt} = k_r \quad \text{oftewel} \quad \frac{dc_f}{dt} = -k_r c_f^2 \quad (2.19)$$

waarin k_r een snelheidsconstante is, waarvoor geldt

$$k_r = v_r \exp\left(-\frac{Q_r}{k_B T}\right) \quad (2.20)$$

waarbij Q_r de aktiveringsenergie voor de annihilatie van de defekten is. Vgl. 2.19 impliceert dat voor lange relaxatietijden c_f naar nul nadert en dat de viscositeit naar oneindig gaat. Dit is echter strijdig met experimentele waarnemingen (lit. [7]). Bij voldoende hoge temperaturen zal de viscositeit een temperatuursafhankelijke evenwichtswaarde η_{eq} bereiken zoals al eerder besproken. Uit de vergelijking voor de viscositeit volgt dan dat c_f een temperatuursafhankelijk evenwicht $c_{f,eq}$ moet bereiken. Hierdoor moet vgl. 2.19 worden aangepast zodat voor $t = \infty$ geldt dat $c_f = c_{f,eq}$. Hiervoor zijn verschillende mogelijkheden denkbaar, maar degene die de experimentele data het best beschrijft is (lit. [7])

$$\frac{dc_f}{dt} = -k_r c_f (c_f - c_{f,eq}) \quad (2.21)$$

welke voor $c_f \gg c_{f,eq}$, hetgeen het geval is voor een *as quenched* amorf metaal, vgl. 2.19 oplevert. De oplossing van deze vgl. is

$$c_f(t) = \frac{c_{f,eq} c_{f,0}}{c_{f,0} - (c_{f,0} - c_{f,eq}) \exp(-k_r c_{f,eq} t)} \quad (2.22)$$

waarmee de tijdsafhankelijkheid van de viscositeit tijdens relaxatie beschreven kan worden, zie de figuren 2.10^a t/m 2.10^d.

De afname van de defektconcentratie en de frequentie van de afschuivingsprocessen worden beschreven met resp. de annihilatiesnelheidsconstante k_r en de sprongfrequentie k_f . Omdat zowel k_r als k_f de beweging van (vloei-)defekten beschrijven, worden ze verondersteld aan elkaar gelijk te zijn zodat geldt dat $Q_r = Q_f$ en $v_r = v_f$. Als dit het geval is, dan kan voor k_r geschreven worden dat

$$k_r = v_f \exp\left(-\frac{Q_f}{k_B T}\right) \quad (2.23)$$

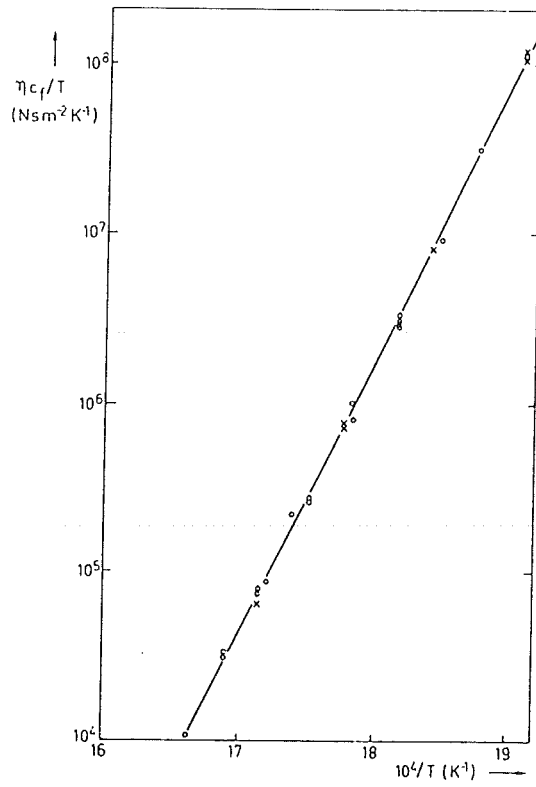


Fig. 2.11. Plot van $\log(\eta_{c_f} / T)$ vs. $1/T$ voor $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ voor $T = 520$ K tot $T = 600$ K. Uit lit. [10].

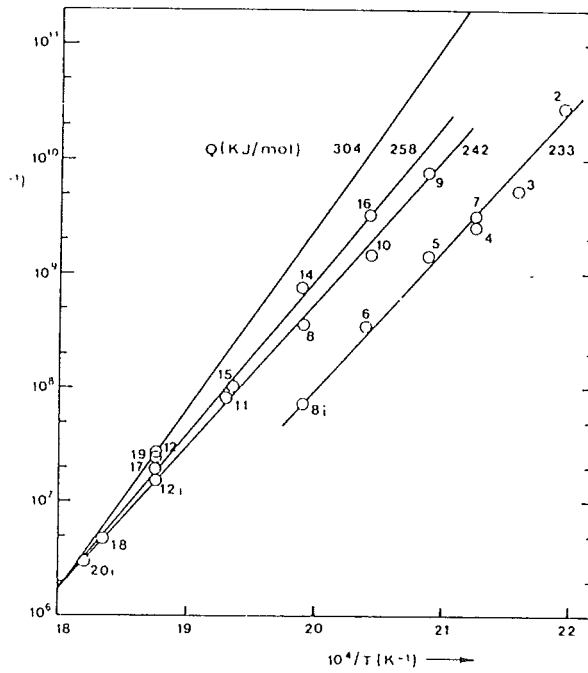


Fig. 2.12. Als fig. 2.11, maar nu voor viscositeitsmetingen bij $T < 520$ K. Uit lit. [10].

2.6 De temperatuursafhankelijkheid van het afschuivingsvolume-element $\gamma_0 v_0$.

De algemene vergelijking voor de viscositeit geldend voor het Newtons visceuze gebied, vgl. 2.18, kan na invullen van de vergelijking voor k_f geschreven worden als

$$\eta \propto \frac{T \exp(Q_f / k_B T)}{c_f (\gamma_0 v_0)^2 v_f} \quad (2.24)$$

Volgens deze vergelijking van de viscositeit zou een plot van $\ln(\eta c_f T^{-1})$ vs. T^{-1} een rechte lijn moeten laten zien. Dit is weergegeven in fig. 2.11 voor $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ voor een temperatuurgebied van 520 - 600 K. De helling echter van de bovengenoemde lijn, die een aktiveringsenergie oplevert van 304 kJ/mol, is niet in overeenstemming met de verwachte waarde van $Q_f = 250$ kJ/mol zoals gerapporteerd in lit. [8]. Uit metingen bij lagere temperaturen, $T < 520$ K, blijkt dezelfde plot wel waarden voor de aktiveringsenergie in overeenstemming met de verwachte waarde op te leveren, zie fig. 2.12 waarin de meest linkse rechte lijn dezelfde is als in fig. 2.11. Geconcludeerd kan worden dat bij hogere temperaturen de bepaalde waarde voor de aktiveringsenergie te hoog uitvalt. De verklaring wordt gezocht in een temperatuursafhankelijkheid van het afschuivingsvolume-produkt $\gamma_0 v_0$. Voor lagere temperaturen, in dit geval voor $T < 520$ K, kan deze verwaarloosd worden; voor $T > 520$ K beïnvloedt de temperatuurafhankelijkheid van $\gamma_0 v_0$ de waarde van de aktiveringsenergie. Aangezien de lijn recht is, kan de temperatuurafhankelijkheid beschreven worden door

$$\gamma_0 v_0 = A \exp\left(-\frac{Q_s}{kT}\right) \quad (2.25)$$

waarin Q_s de aktiveringsenergie van het afschuivingsvolume-produkt is. Voor FeNiB is $Q_s = 27$ kJ/mol. De laatste vergelijking voorspelt dat $\gamma_0 v_0$ toeneemt bij toenemende temperatuur. Deze temperatuursafhankelijkheid is in overeenstemming met de bevindingen van Taub (lit. [9]). Voor de legering FeNiPB is het sprongvolume als funktie van de temperatuur weergegeven in fig. 2.13. De laatste vergelijking voor het afschuivingsvolume-produkt ingevuld in de vergelijking van de viscositeit levert

$$\eta = \frac{\eta_0 T}{c_f} \exp\left(\frac{Q_\eta}{kT}\right) \quad (2.26)$$

waarin $Q_\eta = 2Q_s + Q_f$ en $\eta_0 = k\Omega/A^2 v_f$.

Resumerend kan gezegd worden dat bij toenemende temperatuur de waarde van $\gamma_0 v_0$ toeneemt en de aktiveringsenergie Q_η bestaat uit de aktiveringsenergie Q_f voor de afschuiving en uit de "aktiveringsenergie" Q_s voor het afschuivingsvolume-element volgens de relatie $Q_\eta = Q_f + 2Q_s$. De fysische grondslag voor de toename van $\gamma_0 v_0$ met de temperatuur is nog niet gevonden.

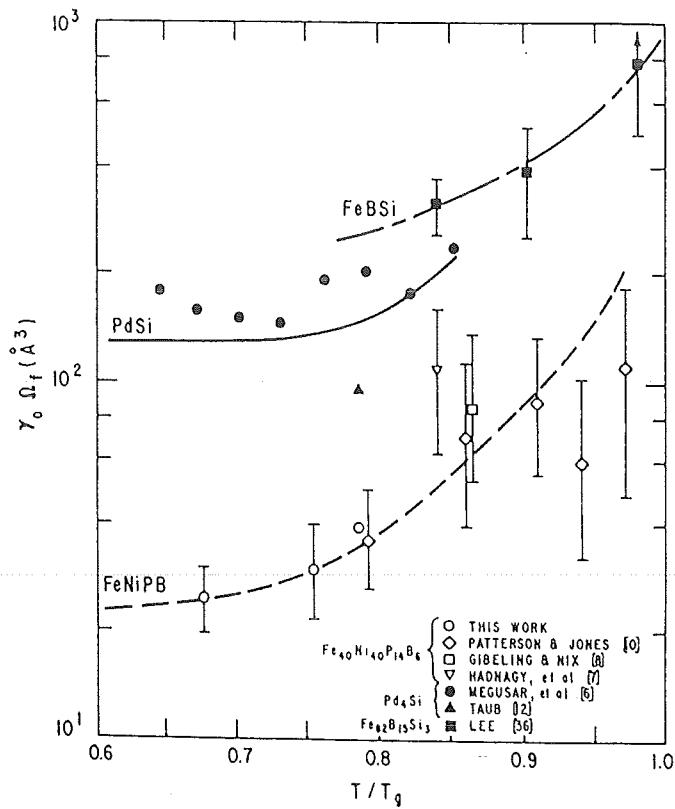


Fig. 2.13. De waarden van $\gamma_0 v_0$ (in de figuur aangegeven als $\gamma_0 \Omega_f$) als functie van T/T_g voor FeNiPB. Ook aangegeven zijn PdSi en FeBSi. Uit lit. [9].

Tabel 2.1. De parameters voor de hybride-vergelijking en de parameters voor defektannihilatie voor PdNiP.

Parameter	Waarde	Eenheid
η_0	3.26×10^{-23}	Nsm^{-2}
Q_η	193	kJmol^{-1}
B	6600	K
T_0	355	K
ν_r	3.4×10^{25}	s^{-1}
Q_r	160	kJmol^{-1}

2.7 De viscositeit in evenwicht.

In een volledig gerelaxeerd amorf metaal dat op evenwicht is wordt het vrij volume in evenwicht $\langle v_f \rangle_{eq}$ gegeven door vgl. 2.3. Omdat de viscositeit omgekeerd evenredig is met de evenwichtsdefektconcentratie c_f , kan de viscositeit voor een volledig gerelaxeerd amorf metaal in de simpelste vorm gegeven worden door de vergelijking

$$\eta_{eq} = \eta_1 \exp\left(\frac{\gamma v^*}{\alpha \Omega (T - T_0)}\right) = \eta_1 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (2.27)$$

waarin $B = \gamma v^*/\alpha \Omega$ en η_1 een konstante. Deze vergelijking staat in de literatuur bekend als de Fulcher-Vogel vergelijking en beschrijft de resultaten, onder de enkele aanname dat $\eta \sim 1/c_f$, vooralsnog goed. Wordt echter de theorie, afgeleid in de vorige paragrafen, in rekening gebracht, dan kan voor de viscositeit in evenwicht geschreven worden

$$\eta_{eq} = \eta_0 T \exp\left(\frac{Q_\eta}{kT}\right) \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (2.28)$$

Deze vergelijking staat in de literatuur bekend als de hybride vergelijking. Deze naam komt voort uit het feit dat de viscositeit beschreven wordt door een afhankelijkheid van de aktiveringsenergieën Q_f en Q_s enerzijds (verenigd in Q_η) en een afhankelijkheid van het gemiddeld vrij volume (en dus ook de defektconcentratie) anderzijds. Het verschil met de Fulcher-Vogel vergelijking is dat in de laatste zowel de temperatuursafhankelijkheid van $\gamma_0 v_0$ wordt verwaarloosd, d.w.z. $Q_s = 0$, als de aktiveringsenergie voor de afschuiving Q_f . Deze worden in de Fulcher-Vogel vergelijking zo laag verondersteld t.o.v. de invloed die de defektconcentratie heeft op de viscositeit (de tweede e-macht in bovenstaande vergelijking) dat ze verwaarloosd worden. Overigens is nog niet gebleken welke van de twee vergelijkingen de experimentele waarnemingen het best beschrijft omdat de onderlinge verschillen in het beperkte temperatuurgebied dat experimenteel toegankelijk is, zeer gering zijn. In dit verslag wordt uitgegaan van bovenstaande hybride vergelijking voor de beschrijving van de viscositeit in evenwicht.

De parameters die optreden in de hybride-vergelijking zijn in lit. [7] bepaald voor amorf $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$ dat ook gebruikt is voor de experimenten in dit verslag. De gevonden waarden die de viscositeit in evenwicht het best beschrijven, alsmede de parameters voor defektannihilatie v_f en Q_f , zijn vermeld in tabel 2.1. De resultaten en uitkomsten van de experimenten beschreven in dit verslag kunnen aan deze waarden getoetst worden.

2.8 Doel van het onderzoek.

Het doel van de metingen in dit verslag is zowel de bepaling van de grootte van het afschuivingsvolume-produkt $\gamma_0 v_0$ voor amorf PdNiP als de temperatuurafhankelijkheid van

$\gamma_0 v_0$ d.m.v. reksnelheidsmetingen als functie van de spanning bij verschillende temperaturen, waarvan de onderlinge relatie beschreven wordt door vgl. 2.15. Hiermee wordt getracht een beter inzicht te verkrijgen van het deformatieproces van amorfe metalen. De bepaling van de parameters die optreden in de hybridevergelijking doen geen uitspraak over de manier waarop deformatie plaatsvindt; ze kunnen echter wel gebruikt worden als een controle voor de resultaten in dit verslag. De gevonden waarden van $\gamma_0 v_0$ kunnen vergeleken worden met resultaten uit de literatuur voor andere amorfe metalen, zodat nagegaan kan worden of een consistent beeld van het deformatiegedrag van amorfe metalen, zoals beschreven in dit hoofdstuk, mogelijk is.

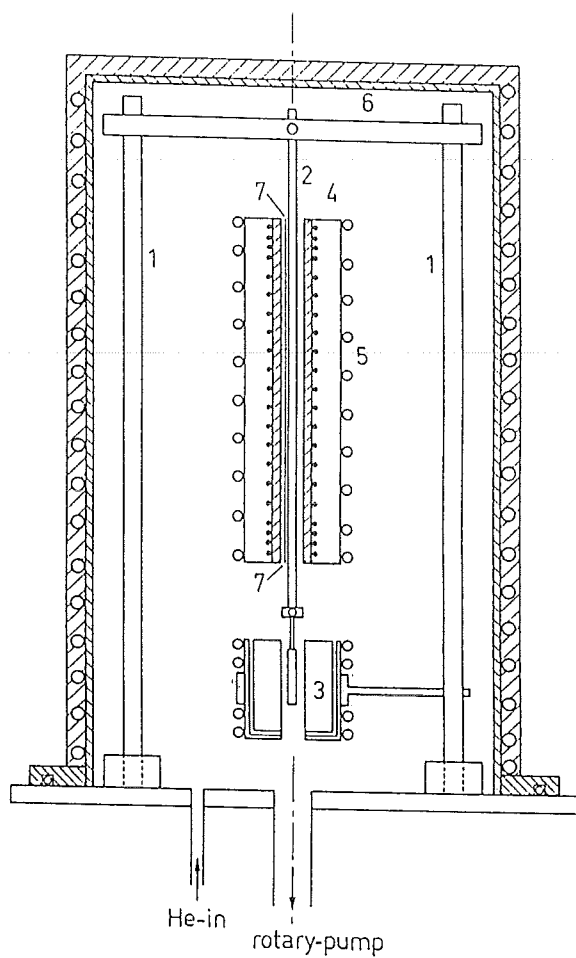


Fig. 3.1. *De meetopstelling.*

1. *Kwartsstaven.*

2. *Proeflint.*

3. *LVDT.*

4. *Oven.*

5. *Watergekoelde cylinder.*

6. *Brug.*

7. *Thermokoppel.*

3. De meetopstelling.

3.1 Inleiding.

De meetopstelling die gebruikt is voor de lengteveranderingsmetingen beschreven in dit verslag is gebruikt voor eerdere lengtemetingen (lit. [10,11]). Het temperatuurverloop van de oven in zowel tijd als plaats is van essentieel belang en vereist de nodige aandacht, aangezien de metingen verricht worden over langere meettijden (tot ca. 2×10^5 s) aan linten met een lengte van ca. 300 mm. Van grote invloed op het temperatuurverloop is de heliumdruk die in de meetopstelling heerst; He heeft een hoge warmtegeleidbaarheid en veroorzaakt temperatuurverhogingen bij opstijging in de oven. De opstelling, het temperatuurprofiel van de oven en de invloed van de He-druk op de temperatuur worden beschreven in § 3.2 t/m § 3.5.

De metingen ter ijking van de oven hebben tot de conclusie geleid dat voor de opstelling de vereiste specificatie, te weten een instelbare temperatuur met een variatie van max. 1 K, niet haalbaar is. Gekozen is voor een andere opzet van de oven. In § 3.6 t/m § 3.8 worden de veranderingen aan de meetopstelling besproken en de gevolgen die deze hebben voor het temperatuurprofiel van de oven.

3.2 De meetopstelling.

In fig. 3.1 staat de meetopstelling waarmee de verlenging van een amorf lint als functie van de tijd gemeten kan worden schematisch weergegeven. De opstelling bestaat uit een oven met hieromheen een watergekoelde holle cylinder om de omgevingstemperatuur dicht bij de oven zo konstant mogelijk te houden. Aan de aan weerszijden van de oven geplaatste kwarts-staven is bovenaan een brug bevestigd waaraan het amorfe meetlint gehangen kan worden. Aan de onderzijde van de kwarts-staven is een zgn. Linear Variable Displacement Transducer (LVDT) bevestigd waarmee het mogelijk is de verplaatsing van de onderkant van het meetlint te volgen. Hiertoe wordt een weekijzeren kern aan het uiteinde van het meetlint gehangen die in de LVDT geplaatst wordt. Op de preciese werking van de LVDT wordt in het volgende hoofdstuk ingegaan. Tussen de weekijzeren kern en de onderkant van de oven is aan het meetlint een gewichthouder bevestigd waarop de verschillende gewichten geplaatst kunnen worden, benodigd om de verlenging bij verschillende spanningen te bewerkstelligen.

Om de opstelling is een klok geplaatst die m.b.v. waterkoeling op een konstante temperatuur gehouden wordt. Dit dient om een konstante temperatuurgradiënt te verkrijgen tussen de oven en de klokwand zodat de, weliswaar geringe, uitzetting van de kwarts-staven konstant blijft en niet van invloed is op de kruipmetingen. De watertemperatuur wordt binnen 1 K konstant gehouden door een thermostaatbad, ingesteld op 20^0 C. De klok kan met een

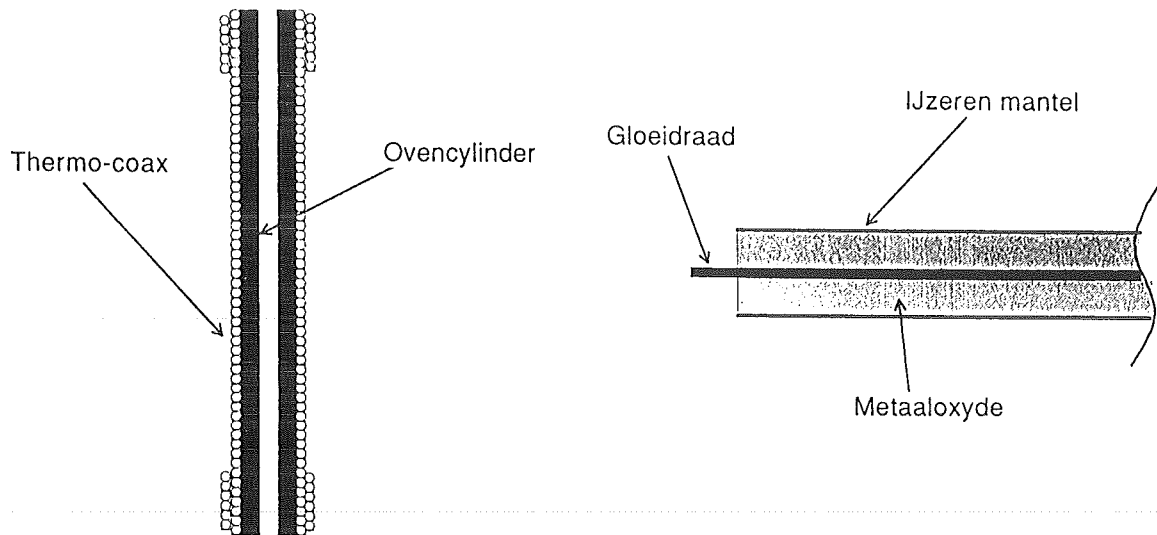


Fig. 3.2. Weergave van de doorsnede van de oven (links) en het thermocoaxdraad (rechts).

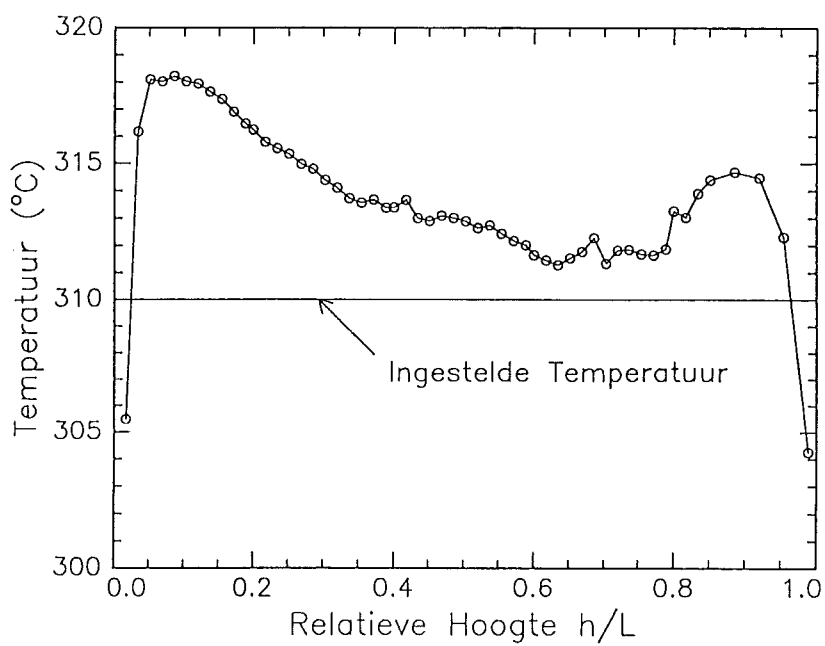


Fig. 3.3. Temperatuurprofiel van de oven bij $P_{He} = 25$ mbar.

pomp vacuüm gezogen worden en vervolgens tot een bepaalde, instelbare druk gevuld worden met helium; op deze manier wordt oxydatie van het meetlint voorkomen.

De oven zelf bestaat uit een holle koperen cylinder omwikkeld met thermocoax-draad. Dit is een weerstandsdraad ingebed in een metaaloxijde dat op zijn beurt weer omgeven is met metaal. Dit laatste is gedaan om de draad te kunnen vervormen. Een doorsnede van zowel de oven als het thermocoax-draad is weergegeven in fig. 3.2. De thermocoax-draad werd via koperen draden doorverbonden naar een West 7272 Ovenregelaar die met behulp van het in de oven aangebrachte chromel-alumel thermokoppel en een ingebouwde koude-las compensatie de temperatuur konstant hield.

De temperatuur in de oven werd gecontroleerd door een extra aangebracht thermokoppel (het meetkoppel, op variabele hoogte instelbaar), waarbij als koude las smeltend ijs werd gebruikt. Het voltage van dit thermokoppel werd uitgelezen met een Keithley 181 nanovoltmeter. Het voltage werd ingelezen in een computer waarbij het voltage omgerekend werd naar de bijbehorende temperatuur. De temperatuursbepaling op een bepaalde hoogte voor de bepaling van het temperatuurprofiel gebeurde door gedurende 300 s met intervallen van 10 s het voltage uit te lezen. Elke temperatuursbepaling is dus het gemiddelde van 30 gemeten temperaturen.

3.3 Het temperatuurprofiel in de oven.

Gewenst werd een vlak temperatuurprofiel met een temperatuurvariatie binnen 1 K. Om het temperatuurprofiel te bepalen werd de oven op een bepaalde temperatuur T_{reg} ingesteld. Nadat deze temperatuur T_{reg} bereikt was, gemiddeld na zo'n 1200 s, werd begonnen met het meten van de temperatuur m.b.v. het meetkoppel. Voor $T_{reg} = 310\text{ °C}$ en een He-druk van 25 mbar is het temperatuurprofiel weergegeven in fig. 3.3. Hierin is de temperatuur uitgezet tegen de relatieve hoogte h/L waarin L de lengte van de oven ($L = 260\text{ mm}$) en h de afstand tot de bovenkant van de oven waarop de temperatuur is gemeten.

Uit de figuur blijkt dat de temperatuur boven- en onderin (rondom resp. $h/L = 0.1$ en $h/L = 0.9$) in de oven hoger is dan in het middengedeelte ($0.2 < h/L < 0.8$) van de oven. Het maximale verschil bedraagt ca. 7 °C. De verhoging onderin de oven is te verklaren uit de extra aangebrachte wikkelingen van de stookdraad in dit gedeelte. Deze zijn aangebracht vanwege de extra warmteverliezen aan het uiteinde van de oven. Uit deze metingen blijkt dat dus te veel wikkelingen zijn aangebracht om dit effect tegen te gaan.

De verhoging bovenin de oven is overigens maar gedeeltelijk te verklaren met dit effect, aangezien er dezelfde hoeveelheid extra wikkelingen als onderin zijn aangebracht. De extra verhoging van ca. 3.5 °C is het gevolg van het He-gas. Aangezien He de warmte goed geleidt wordt het helium gedurende het opstijgen door de oven naar boven opgewarmd; in een stabiele situatie zal de oventemperatuur bovenin hoger zijn dan onderin.

Het is duidelijk dat de oven in deze omstandigheden niet voldoet aan de eisen. Gewenst is een temperatuurvariatie binnen 1 °C terwijl nu een verhoging optreedt van ca. 8.5 °C bovenin de oven t.o.v. de ingestelde temperatuur. Aangezien de grootte van het "opwarmingseffect" afhankelijk is van de He-druk (met minder He zal de verhoging van de temperatuur bovenin de oven afnemen) is de druk gevarieerd om te kijken of op deze manier een vlakker temperatuurprofiel te verkrijgen is.

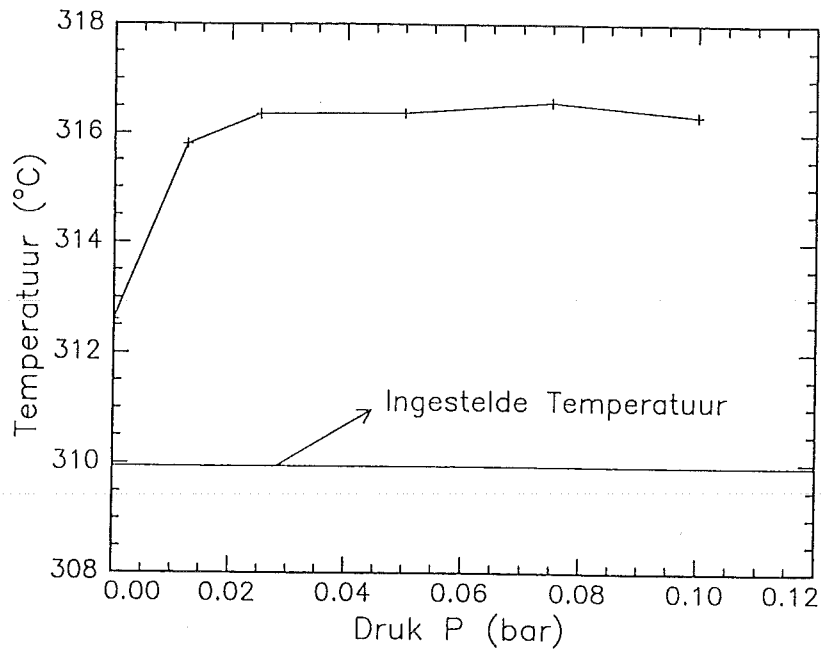


Fig. 3.4. De temperatuur op hoogte $h/L = 0.1$ als functie van de heliumdruk.

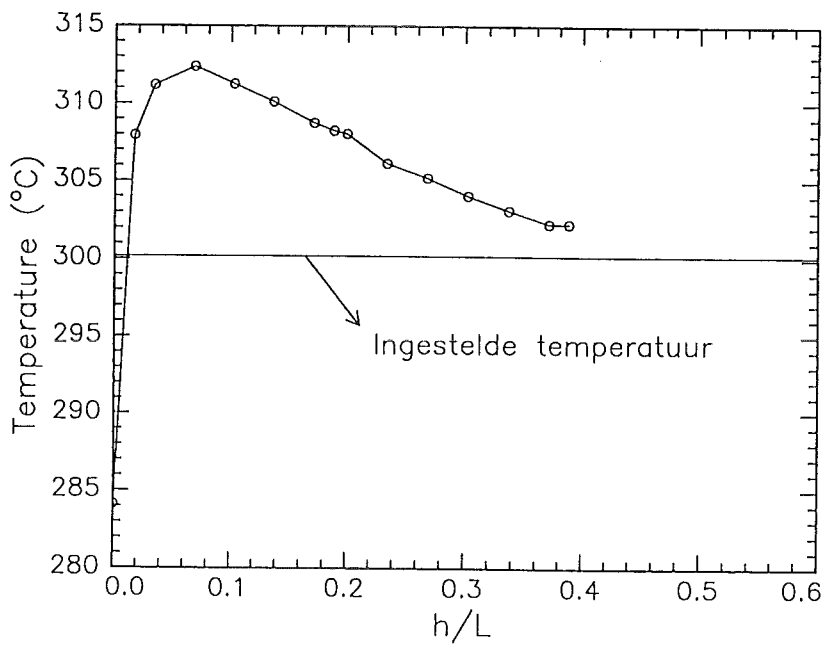


Fig. 3.5. Het temperatuurprofiel van de oven bij een overdruk helium ter grootte 1050 mbar.

3.4 De drukafhankelijkheid van het temperatuurprofiel.

De drukafhankelijkheid van de temperatuur is onderzocht voor lage drukken van He, zgn. onderdruk, en voor drukken die hoger zijn dan de atmosferische buitendruk, de zgn. overdruk. Gekeken werd of bij onder- dan wel overdruk de opwarming van het helium verminderd kon worden..

3.4.1 Onderdruk.

Om de drukafhankelijkheid te onderzoeken in onderdruk werd het meetkoppel geplaatst op hoogte $h/L = 0.1$; dit is de hoogte waar de sterkste verhoging werd waargenomen (zie fig. 3.3). De temperatuur werd weer ingesteld op $310\text{ }^{\circ}\text{C}$ en de druk werd stapsgewijs opgevoerd van $P_{\text{He}} = 0$ (vacuüm) tot $P_{\text{He}} = 100$ mbar. Het resultaat is weergegeven in fig. 3.4. Bij $P_{\text{He}} = 0$ blijkt de verhoging $2.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ te zijn t.o.v. de ingestelde temperatuur. Dit is volledig toe te schrijven aan de extra wikkelingen van de stookdraad. Bij opvoering van de He-druk blijkt de temperatuur al snel te stijgen totdat bij $P_{\text{He}} = 25$ mbar de temperatuur zijn maximale verhoging, in dit geval $6\text{ }^{\circ}\text{C}$, verkrijgt. De verhoging is nu minder groot dan in het geval van fig. 3.3 t.o.v. de ingestelde temperatuur; hieruit blijkt ook een slechte reproduceerbaarheid van het temperatuurprofiel. Een verdere verhoging van de druk draagt niet bij aan de vergroting van het opwarmingseffekt.

Uit het bovenstaande kan de conclusie getrokken worden dat de He-druk in ieder geval onder de 25 mbar gehouden moet worden wil het opwarmingseffekt van het He enigszins beperkt blijven. Een effect echter dat niet uit fig. 3.4 blijkt maar wel waargenomen is tijdens de meting, is dat bij drukken kleiner dan 25 mbar de temperatuur instabiel wordt. Er treden dan schommelingen op over $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ over een periode van ca. 500 s. Hierop zal in § 3.5 nader worden ingegaan.

3.4.2 Overdruk.

Voor de bepaling van het temperatuurprofiel bij overdruk werd de klok van de opstelling dichtgeklemd zodat het He de klok in geen geval op zou kunnen tillen. De temperatuur werd bepaald op meerdere hoogtes in de oven i.p.v. op één hoogte. Dit werd gedaan omdat bij deze nieuwe omstandigheden niet bekend was waar de maximale verhoging zou optreden. De oven werd voor de overdrukmeting eerst vacuüm gepompt, waarna He ingelaten werd tot de gewenste druk.

De temperatuur T_{reg} werd ingesteld op $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ en de He-druk op 1050 mbar. Het resultaat voor $0 < h/L < 0.4$ is weergegeven in fig. 3.5. Hieruit blijkt dat het opwarmingseffekt zelfs is toegenomen: de verhoging bij $h/L = 0.1$ bedraagt nu $12.5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Geconcludeerd kan worden dat het opwarmen van het He bij overdruk een hogere temperatuur bovenin de oven oplevert dan bij een onderdruk He. Op grond hiervan wordt aan het meten onder overdruk verder geen aandacht geschonken.

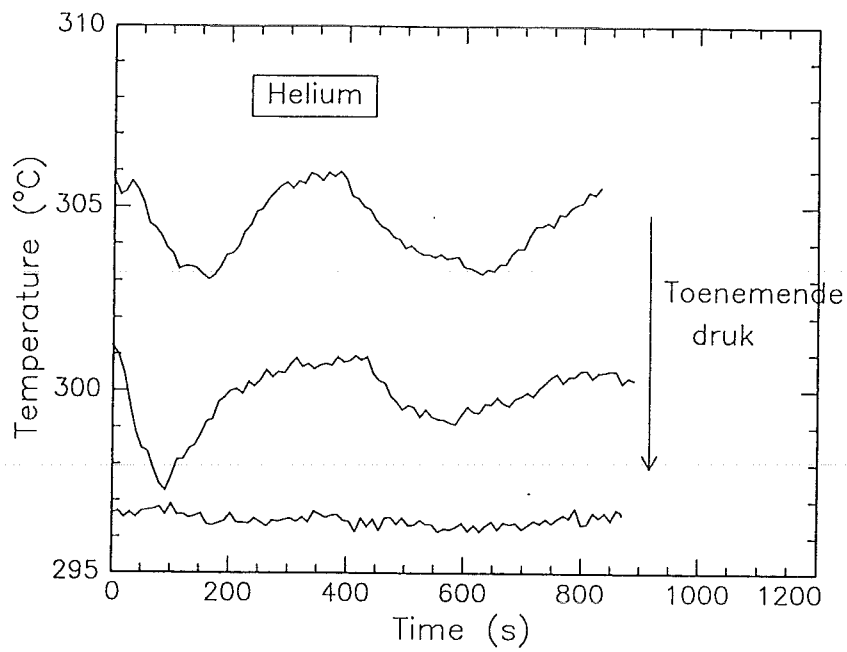


Fig. 3.6. *De temperatuur op hoogte $h/L = 0.1$ als functie van de tijd voor verschillende heliumdrukken (zie tekst voor de waarden van de druk)*

3.5 De stabiliteit van de temperatuur.

3.5.1 Invloed van de druk.

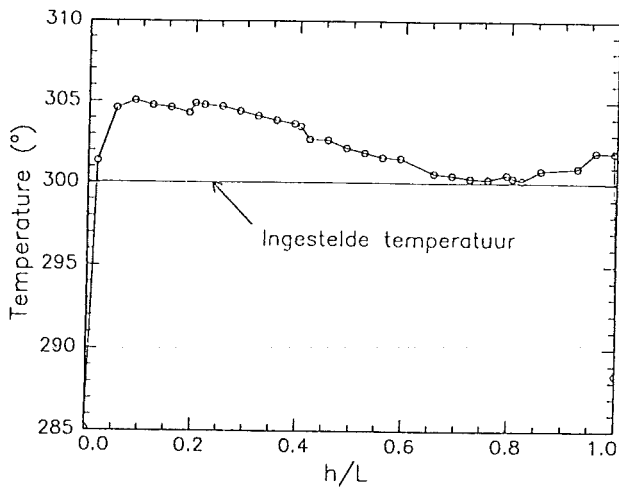
In de vorige paragraaf werd al aangegeven dat de stabiliteit van de temperatuur ook afhankelijk is van de druk. Bij drukken onder de 25 mbar bleek de temperatuur minder stabiel te zijn dan bij hogere drukken. Om de stabiliteit van de temperatuur na te gaan is deze gemeten op de hoogte $h/L = 0.1$ bij verschillende He-drukken gedurende ca. 800 s na een wachttijd waarin zich een evenwichtssituatie kon instellen. Deze wachttijd was nodig aangezien bij inlating van extra He om een hogere druk te verkrijgen de temperatuur tijdelijk daalt omdat het (koude) He nog opgewarmd moet worden. Het verloop van de temperatuur met de tijd is driemaal gemeten voor drie verschillende drukken P_1 , P_2 en P_3 waarvoor geldt: $P_1 < P_2 < P_3$. De drukken P_1 en P_2 waren zo laag dat deze niet met genoeg nauwkeurigheid konden worden afgelezen; wel kan gesteld worden dat $P_2 < 5$ mbar. De eerste twee drukken waren echter wel instelbaar via de drukmeter bevestigd aan de He-gasfles zodat vastgesteld kon worden dat $P_1 < P_2$. Voor P_3 geldt: $P_3 = 50$ mbar. Het resultaat is weergegeven in fig. 3.6 waarbij $t = 0$ het tijdstip is waarbij de ingestelde temperatuur voor het eerst bereikt werd. De curves voor P_2 en P_3 zijn voor de duidelijkheid resp. 5 en 10 °C naar beneden verschoven.

Curve 1 en 2 vertonen schommelingen over resp. 3 en 2 °C over een periode van ca. 500 s. Curve 2 heeft een kleinere amplitude dan curve 1 terwijl deze minimaal wordt (binnen 0.5 °C) voor P_3 . De schommelingen in curve 1 en 2 nemen in de loop van de tijd iets af (vnl. zichtbaar voor curve 2) zodat stabilisatie van de temperatuur mogelijk lijkt; de opwarmtijd wordt dan echter te lang. Uit het bovenstaande kan geconcludeerd worden dat het He niet alleen als bescherming tegen oxydatie dient maar ook als stabilisator voor de temperatuur. De druk kan dus niet te laag worden worden gekozen. Het blijkt wenselijk te zijn om een druk te kiezen die groter is dan ca. 5 mbar waarbij een druk van 50 mbar in ieder geval een stabiel temperatuurgedrag vertoont. Een druk vanaf 25 mbar echter heeft echter een aanzienlijk verwarmingseffect van het He, zoals besproken in de vorige paragraaf, tot gevolg. De conclusie luidt dat een druk ingesteld moet worden van 5 - 25 mbar.

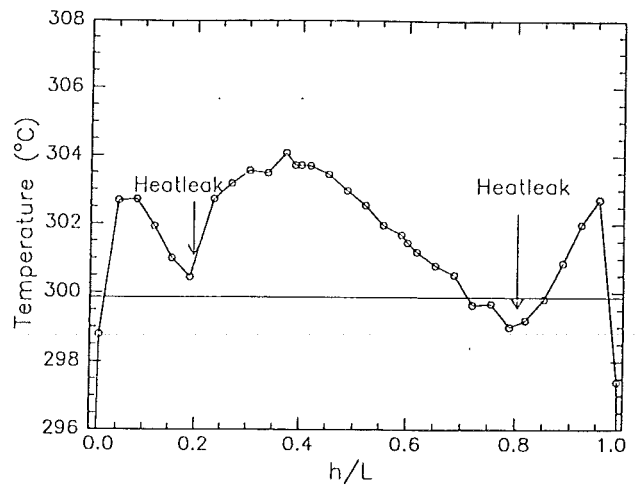
3.5.2 Haalbaarheid van de druk in de opstelling.

In lit. [11] wordt gesproken over metingen waar de He-druk was ingesteld op 0.16 mbar. Hiervoor moet de opstelling in ieder geval vacuüm gepompt kunnen worden tot een druk kleiner dan 0.16 mbar. Gekeken is of dit inderdaad haalbaar was door de druk te meten in de "vacuüm"-toestand na afpompen van de opstelling. De drukmeter die hiervoor gebruikt werd is een Edwards PRK 10 met een bereik van $100 - 10^{-3}$ mbar bevestigd aan een Edwards controller, type 503. Voordat dit gedaan werd is eerst de gecontroleerd of de pomp aan de gestelde eisen voldeed, d.w.z. een druk kunnen halen van 10^{-3} mbar. Dit bleek inderdaad het geval te zijn.

Uit drie achtereenvolgende drukmetingen komt naar voren dat de opstelling afgepompt kan worden tot drukken van 0.5 tot 0.8 mbar. De opgegeven He-druk van 0.16 mbar blijkt dus niet meer haalbaar te zijn als gevolg van ongewenste lekken in de opstelling. Dit is echter niet meer relevant daar gebleken is dat bij deze lage drukken de temperatuur instabiel wordt. Wel belangrijk is dat de opstelling tot een druk afgepompt kan worden die laag genoeg is om de gewenste He-drukken van 5 - 25 mbar in te stellen. De conclusie is dat de opstelling wat



a.



b.

Fig. 3.7. (a). Temperatuurprofiel van de oven als glaswol als heliumafstopper wordt gebruikt.
 (b). Invloed van de heat leaks op het temperatuurprofiel.

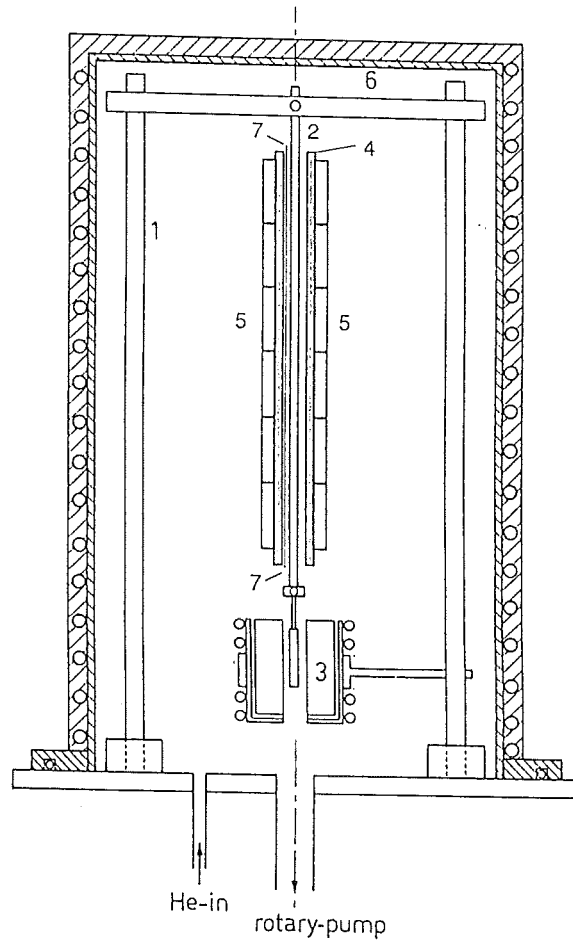


Fig. 3.8. De meetopstelling met de vernieuwde oven.
 1. Kwarststaven. 5. Verwarmingsringen.
 2. Proeflint. 6. Brug.
 3. LVDT. 7. Thermokoppel.
 4. Messingcylinder.

betreft het afpompen met de gebruikte pomp voldoet aan de gestelde eisen.

3.6 Verbeteringen aan de oven.

De oven zoals besproken in de voorgaande paragrafen voldoet niet aan de eisen. Om tot een aanpassing van de oven te komen zodat een stabiel en vlak temperatuurprofiel verkregen wordt, worden de volgende oplossingen aangedragen:

- een afsluiting van de opening onderin de oven tussen de ovencylinder en de koelcylinder d.m.v. glaswol zodat het He niet meer rechtstreeks kan opstijgen (eliminatie van het opwarmefфект van het helium);
- het bevestigen van zgn. *heat leaks*; dit zijn koperen draadjes die bevestigd kunnen worden tussen de ovencylinder en de omringende watergekoelde mantel zodat op bepaalde plekken overtollige warmte afgevoerd kan worden;
- het (gedeeltelijk) verwijderen van de extra wikkelingen boven- en onderin.

De invloed van de eerste twee aanpassingen is weergegeven in resp. fig. 3.7^a en 3.7^b. Het glaswol zorgt voor een aanzienlijke verlaging van het opwarmefфект van het He, terwijl de *heat leaks* de temperatuur plaatselijk aanzienlijk (ca. 3 tot 4 K) omlaag kunnen brengen. Dit gaat echter gepaard met (te) scherpe temperatuurveranderingen.

De invloed van de vermindering van het aantal extra wikkelingen aan de uiteinden is niet meer nagegaan aangezien de stookdraad in de oven kortsluiting maakte; dit had als gevolg dat de verbindingen van de stookdraad met de koperen stroomdraden doorbrandden als de oven te lang in werking stond. Dit bleek alleen te verhelpen te zijn door de oven opnieuw te wikkelen met een nieuwe thermo-coax draad. Aangezien dit een relatieve grote ingreep is terwijl het effect op het temperatuurprofiel moeilijk te voorspellen was, is gekozen voor een andere opzet van de oven. Hierbij speelde mee dat de aanpassingen zoals hierboven beschreven ook geen vlak temperatuurprofiel opleverden. De uiteindelijke oplossing is dan ook gevonden in een oven die opgebouwd is uit zes afzonderlijk te regelen cilindervormige oventjes die over de koperen ovencylinder worden geschoven. De temperatuur kan dan voor elk elementje apart geregeld worden zodat bijv. het opwarmefфект niet meer van invloed is op het temperatuurprofiel.

Wat de instelling van de heliumdruk betreft kan geconcludeerd worden dat de druk ingesteld moet worden rond de 25 mbar. Met het opwarmefфект hoeft bij een gesegmenteerde oven immers geen rekening gehouden te worden terwijl drukken van deze grootte een stabiele temperatuursinstelling geven waarbij de schommelingen die optreden binnen de 0.5 °C blijven.

De verandering aan de oven en de gevolgen voor het temperatuurprofiel worden in de volgende paragrafen besproken.

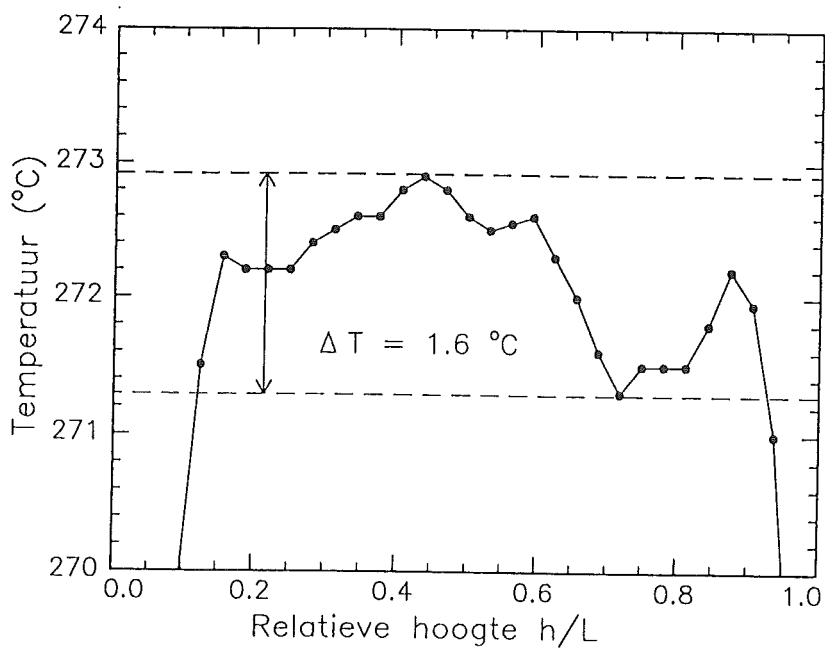
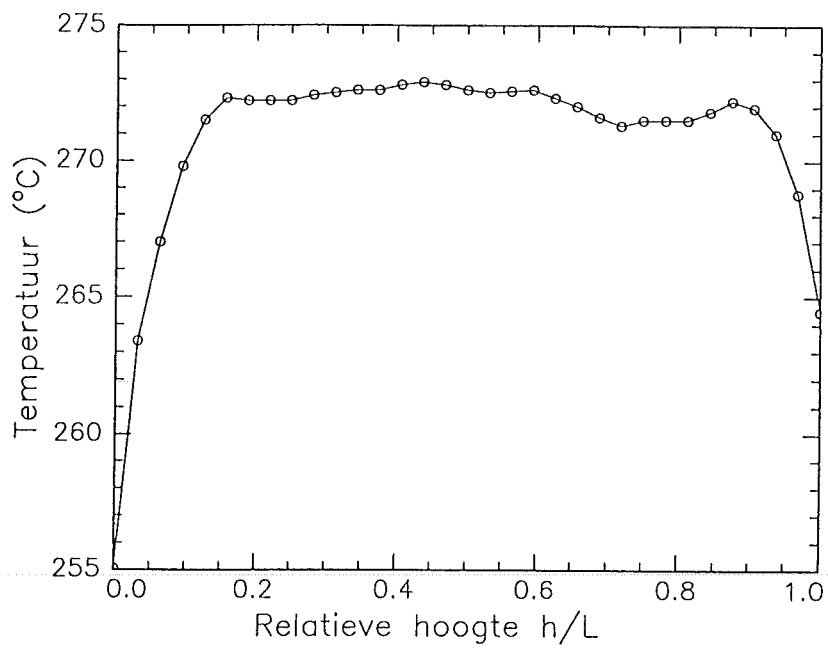


Fig. 3.9. (a). Het temperatuurprofiel van de nieuwe oven.
 (b). Uitvergroting van a.

3.7 De nieuwe oven.

3.7.1 Beschrijving van de nieuwe oven.

De opstelling met de vernieuwde oven is weergegeven in fig. 3.8. De nieuwe oven is opgebouwd uit zes afzonderlijke verwarmingselementen (Watlow K-ring) die om een messingcylinder zijn geschoven. De verwarmingselementen worden elk apart aangestuurd door Watlow ovenregelaars met ingebouwde koude lascompensatie, type 965A, die de temperatuur binnen 1 K konstant kunnen houden. De temperatuur wordt gecontroleerd door een meetthermokoppel met als koude las smeltend ijs. De watergekoelde holle cylinder die de oude oven omringde is niet meer aangebracht vanwege de vorm van de verwarmingselementen; de toe- en afvoerdraden voor de stroom verhinderden dit. Dit heeft als gevolg dat de temperatuur in de vernieuwde opstelling hoger ligt dan in de oude uitvoering vanwege de opwarming van de gehele opstelling door de oven. Het effect hiervan, waaronder de uitzetting van de kwarts-staven, is niet nader onderzocht. Bij meten bij een konstante temperatuur in de oven en dus ook de opstelling, kan dit effect echter verwaarloosd worden.

3.7.2 Het temperatuurprofiel.

Het temperatuurprofiel is nu opnieuw bepaald bij een heliumdruk van $P_{\text{He}} \approx 20$ mbar en een ingestelde temperatuur van 272 °C, en is weergegeven in fig. 3.9^a (waarbij $L = 250$ mm). De druk is lager ingesteld dan 25 mbar aangezien de nieuwe oven voor deze druk al een stabiel temperatuurgedrag vertoonde. Uit fig. 3.9^a blijkt direct dat het opwarmeffect van het He niet meer optreedt en een veel vlakker profiel wordt verkregen. Fig. 3.9^b is een gedailleerde weergave van het temperatuurprofiel waaruit blijkt dat het verloop van de temperatuur binnen 1.6 °C varieert t.o.v. de ingestelde temperatuur. De temperatuur in de oven is dus, als T_w de gewenste temperatuur is, instelbaar op $T = T_w \pm 0.8$ °C, hetgeen een aanzienlijke verbetering is t.o.v. de oude meetopstelling. Wel is de effectieve lengte L_{eff} waarover de temperatuur konstant is, afgenomen t.o.v. de oude oven. Voor de oude en de nieuwe oven zijn deze resp. $0.9L^{\text{oud}}$ en $0.8L^{\text{nieuw}}$. Voor de nieuwe oven geldt dat $L_{\text{eff}} = 200$ mm.

3.8 Het temperatuurverloop met de tijd.

Van groot belang is ook het temperatuursgedrag van de oven gedurende langere tijden. Kruipexperimenten kunnen tot twee dagen duren, zodat een konstante temperatuur over die tijdsspanne gewenst is. Temperatuurmetingen over meerdere dagen, bij een He-druk van 20 mbar, toonden aan dat dit niet het geval was. De oorzaak hiervan was de vrij grote gevoeligheid van de ovenregelaars voor de variërende omgevingstemperatuur. Om dit effect tegen te gaan zijn de regelaars in een warmte-geïsoleerde kast geplaatst waarin zowel een koelspiraal is aangebracht als een ventilator. Dit bleek de storende omgevingseffecten grotendeels te elimineren. Het verloop van de temperatuur gedurende een langere tijd (ca.

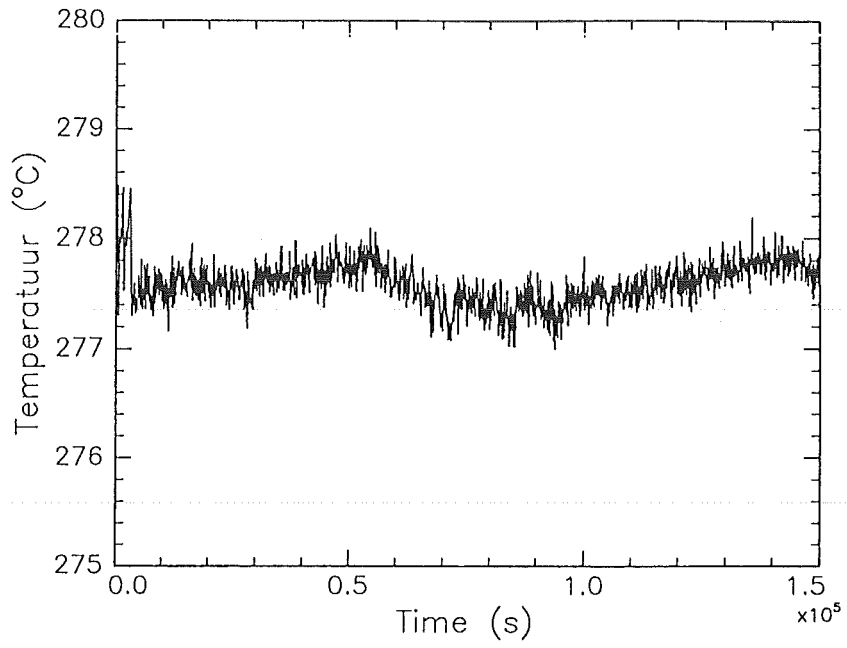


Fig. 3.10. *Het verloop van de temperatuur in de nieuwe oven als functie van de tijd.*

twee dagen) is weergegeven in fig. 3.10.

Een nadere beschouwing van de figuur leert dat er twee schommelingen optreden: (i) een variatie van de temperatuur van ca. $0.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ met een kleine tijdsperiode (de "bandbreedte") en (ii) een variatie van ca. $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ over een periode van 24 uur. Dit laatste is het gevolg van het temperatuursverschil tussen dag en nacht, zodat gesteld kan worden dat de invloed van de omgeving op de ovenregelaars niet helemaal is uitgeschakeld.

Uit de vorige paragraaf was gebleken dat de temperatuur ingesteld kon worden op $T = T_w \pm 0.8\text{ }^{\circ}\text{C}$. De nauwkeurigheid van de instelling van de temperatuur kan nu onderverdeeld worden in twee tijdsgebieden: bij een experiment over meerdere dagen wordt de nauwkeurigheid van de temperatuur gegeven door

$$T = T_w \pm \sqrt{0.8^2 + 0.5^2}\text{ }^{\circ}\text{C} = T_w \pm 0.9\text{ }^{\circ}\text{C} \quad (3.1)$$

en bij een experiment over een kortere tijd, d.w.z. enkele uren, is dit

$$T = T_w \pm \sqrt{0.8^2 + 0.2^2}\text{ }^{\circ}\text{C} = T_w \pm 0.8\text{ }^{\circ}\text{C} \quad (3.2)$$

Gezien dit geringe verschil en met inachtneming van een iets grotere veiligheidsmarge wordt de nauwkeurigheid van de temperatuur gesteld op $T = T_w \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Een verdere verlaging van de onnauwkeurigheid van de temperatuur kan verkregen worden door enerzijds de ovenregelaars in een omgeving te brengen waarin de temperatuur nog beter konstant gehouden kan worden en anderzijds door in de opstelling de watergekoelde cylinder om de oven weer aan te brengen; hiervan is verder afgezien aangezien de gewenste variatie van 1 K bereikt is.

3.9 Conclusie.

De oude oven bleek niet aan de eisen van een vlak en stabiel temperatuurprofiel te voldoen. Als gevolg van de opwarming van het helium bij drukken van 25 mbar en hoger, benodigd om een konstant verloop van de temperatuur met de tijd te verkrijgen, liep de temperatuur bovenin de oven op tot ca. $7.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ boven de ingestelde temperatuur. De beperkte effectiviteit van de aanpassingen die nodig waren om dit opwarmefфект te beperken hebben de doorslag gegeven voor een nieuwe oven bestaande uit zes afzonderlijke verwarmingselementen om de temperatuur gefaseerd te regelen. Deze bleken het temperatuurprofiel binnen $0.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ te kunnen houden t.o.v. de ingestelde temperatuur. De variatie van de temperatuur op een bepaalde hoogte in de oven over de tijd bleek voor kortere tijden, te weten enkele uren, ca. $0.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ te zijn en over een periode van meerdere dagen ca. $1.0\text{ }^{\circ}\text{C}$. De temperatuurvariatie over de tijd en plaats bleek 1 K te bedragen; dit wordt voldoende geacht voor het uitvoeren van de in dit verslag beschreven experimenten.

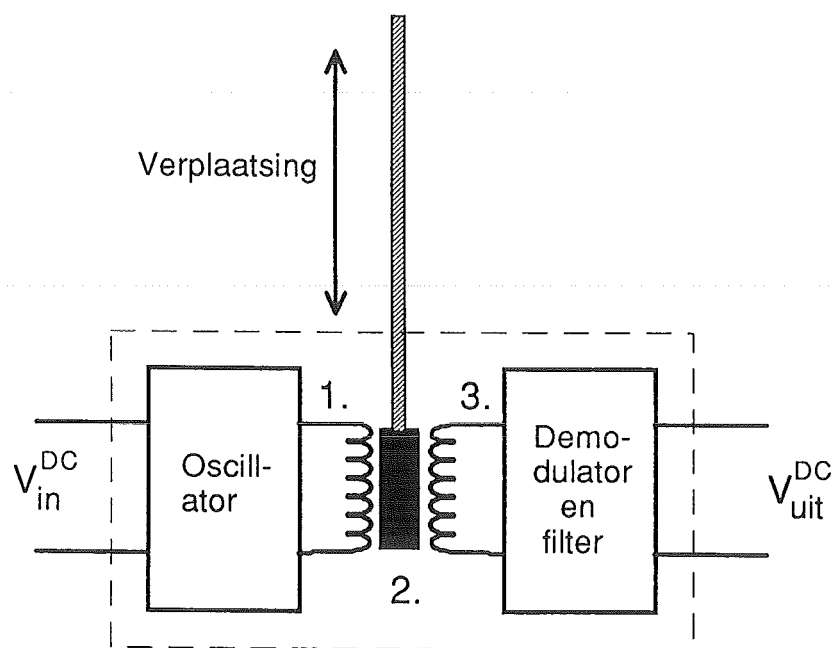


Fig. 4.1. *Schematische weergave van de LVDT.*
 1. Primaire spoel.
 2. Weekijzeren kern.
 3. Secundaire spoel.

4. De meetmethode.

4.1 Het proefmateriaal.

Voor de in dit verslag beschreven experimenten is een metallisch glas met de samenstelling $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ gebruikt. Dit is gedaan om een aantal redenen: (i) er is vergelijking mogelijk met eerdere kruip- en viscositeitsmetingen (lit. [7, 10, 11]); (ii) binnen een gebied van 40 K kan $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ in een volledig gerelaxeerde toestand worden gebracht; (iii) $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ is eenvoudig in de amorfe toestand te brengen. Ook zijn er aan deze legering relaxatie-experimenten verricht d.m.v. weerstands- en geluidssnelheidsmetingen.

Het glas wordt met behulp van de flitsgietmethode gefabriceerd waardoor de lintvorm wordt verkregen. De afkoelsnelheid bedraagt met deze techniek ca. 10^3 K/s. Een nadeel van het gebruik van de flitsgietmethode is de geringe reproduceerbaarheid wat betreft de afkoelsnelheid van het amorfe metaal en de doorsnede van het verkregen lint. Vooral dit laatste is van groot belang omdat bij een bepaalde belasting de spanning in het lint door de variërende doorsnede niet overal gelijk is. Dit werd opgevangen door een gemiddelde doorsnede te berekenen en zo een gemiddelde spanning aanwezig in het lint te definiëren. Een bijkomend effect bij hogere belasting is de insnoering die op een gegeven moment kan optreden op die plaatsen waar de doorsnede het kleinst is. Dit is een ongewenst effect aangezien de theorie uitgaat van een homogene deformatie; insnoering zorgt voor te hoge reksnelheden bij een bepaalde spanning. Hier wordt nader op ingegaan in § 4.6.

De variatie in de doorsnede van het lint wordt berekend door een gemiddelde lintdikte en lintbreedte te berekenen uit 11 afzonderlijke dikte- en breedtemetingen. De waarden van de gemiddelde dikte en breedte liggen bij resp. 55 μm en 1.6 mm.

4.2 De meetprocedure.

Viscositeitsmetingen worden verricht d.m.v. kruipexperimenten. Het verband tussen de viscositeit en de spanning σ in het meetlint en de daarbijbehorende reksnelheid $\dot{\epsilon}$ wordt gegeven door

$$\eta = \frac{\sigma}{3\dot{\epsilon}} \quad (4.1)$$

waarvoor gebruik is gemaakt van het Von Mises criterium waarbij geldt dat $\sigma = \sqrt{3}\tau$ en $\dot{\gamma} = \sqrt{3}\dot{\epsilon}$. Een kruipmeting begint met het bevestigen van een ca. 40 cm lang meetlint aan de brug door de ovencylinder heen. Hierbij wordt gezorgd dat het lint loodrecht op de brug hangt. Vervolgens wordt de gewichthouder met daaraan de weekijzeren kern aan het lint gehangen; de weekijzeren kern wordt vervolgens in de LVDT geplaatst. De klok wordt hierna

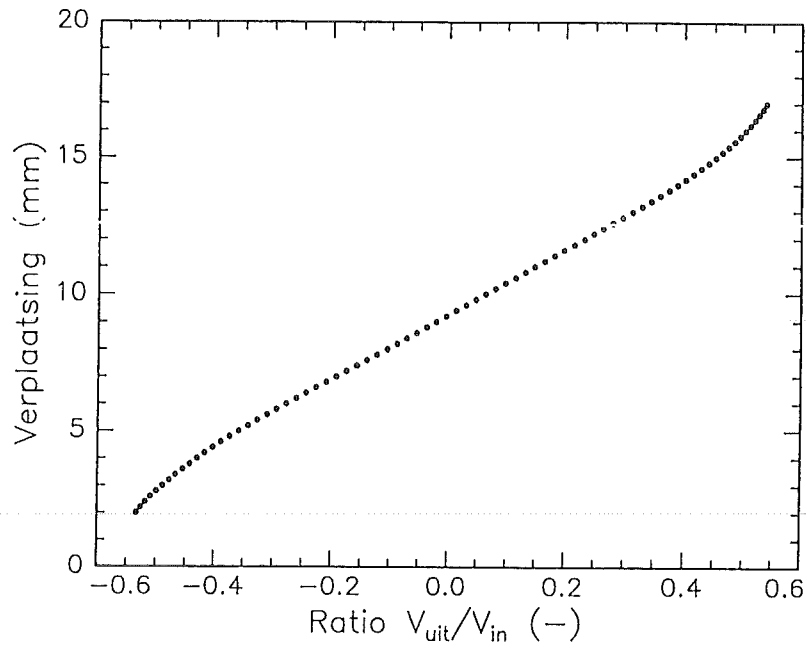


Fig. 4.2. De ijkcurve van de LVDT: de verplaatsing als functie van de verhouding V_{uit}/V_{in} .

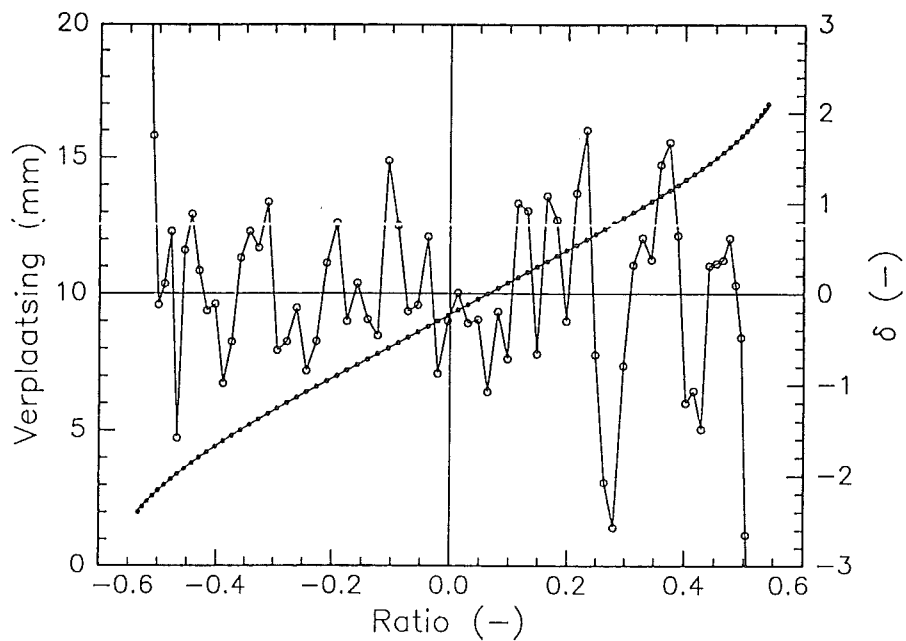


Fig. 4.3. De fit (7^{de} graads polynoom) aan de ijkcurve van de LVDT. De punten (•) geven de gemeten waarden aan, de getrokken lijn (—) de fit en de open punten (○) de afwijking δ van de gemeten curve t.o.v. de fit in eenheden van de fout σ .

afgepompt en gelijktijdig doorspoeld met helium. Na drie uur pompen en spoelen wordt de oven op de gewenste temperatuur gebracht hetgeen ca. 500 s in beslag neemt. Nadat de gewenste temperatuur is bereikt wordt het gewicht op de gewichthouder gelegd en kan het meetprogramma worden gestart. De verlenging zowel als de temperatuur wordt door een computer ingelezen in een instelbaar tijdsinterval. Nadat het lint op evenwicht is gekomen en een konstante reksnelheid heeft bereikt, wordt, na meting van deze reksnelheid gedurende een bepaald tijdsinterval, het gewicht van de gewichthouder gehaald en de meting beëindigd.

4.3 De LVDT.

4.3.1 Inleiding.

De verlenging van het meetlint in de lengte-opstelling wordt gemeten m.b.v. een zgn. Linear Variable Displacement Transducer (LVDT). Met deze LVDT (fig. 4.1) kan de plaats van een weerkijzeren kern, geplaatst in de LVDT en bevestigd aan het meetlint, bepaald worden uit de verhouding van de ingaande en uitgaande spanning (V_{in} resp. V_{uit}) van de LVDT. De ingaande (gelijk-)spanning wordt door een transducer omgezet in een wisselspanning en de uitgaande (wissel-)spanning wordt voordat deze uitgelezen wordt weer omgezet in een gelijkspanning.

De ingaande spanning V_{in} wordt tijdens een meting konstant gehouden, terwijl de uitgaande spanning V_{uit} afhankelijk is van de plaats van de kern. De reksnelheid (en dus ook de viscositeit) kan op deze manier bepaald worden uit de mate waarin de ratio V_{uit}/V_{in} verandert met de tijd.

4.3.2 De ijkcurve.

Voordat met de LVDT de reksnelheid bepaald kan worden moet deze eerst geijkt worden. De ijking werd verricht in een draaibank waarin de LVDT werd bevestigd en de kern verplaatst kon worden. De verplaatsing werd gedaan met stappen van 200 μm , gemeten met een micrometer met een (geschatte) onnauwkeurigheid van 11 μm (95 % betrouwbaarheidsinterval). De ijkcurve is weergegeven in fig. 4.2.

Voor de ijkcurve is dat gedeelte gebruikt dat het meest lineair is (d.w.z. $-0.5 < V_{uit}/V_{in} < 0.5$). Om tijdens een meting direkt de verplaatsing te bepalen is de ijkcurve gefit aan een n^{de} graads polynoom. De graad van deze polynoom wordt bepaald aan de hand van de "passing" aan de ijkcurve. Voor een 7^{de} graads polynoom zijn de ijkcurve en fit weergegeven in fig. 4.3. Om te bepalen of een 7^{de} graads polynoom de ijkcurve goed beschrijft is de Root Mean Square (RMS) van de fit bepaald. De RMS wordt gegeven door

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{y^{ijk}_i - y^{fit}_i}{\sigma} \right)^2} \quad (4.2)$$

waarin y^{ijk} de plaats van de kern volgens de ijkcurve; y^{fit} de plaats van de kern volgens de

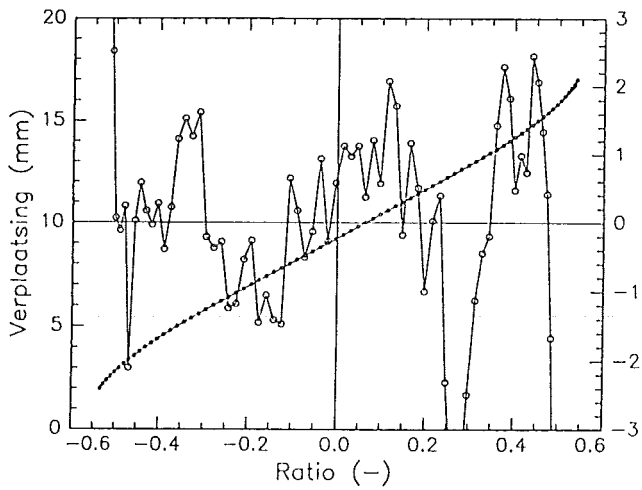


Fig. 4.4. Als figuur 4.4, voor een fit van een 5^{de} graads polynoom.

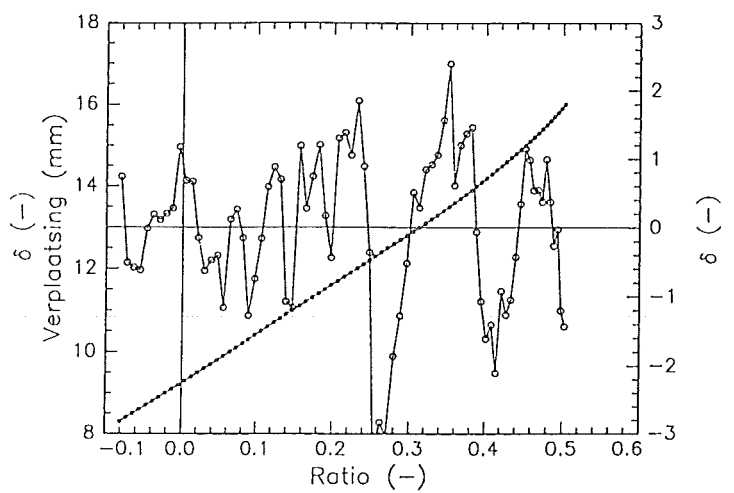


Fig. 4.5. Fit van een 7^{de} graads polynoom aan een ijkcurve bepaalt met een stapgrootte van 100 μm . Voor de betekenis van de symbolen: zie fig. 4.5.

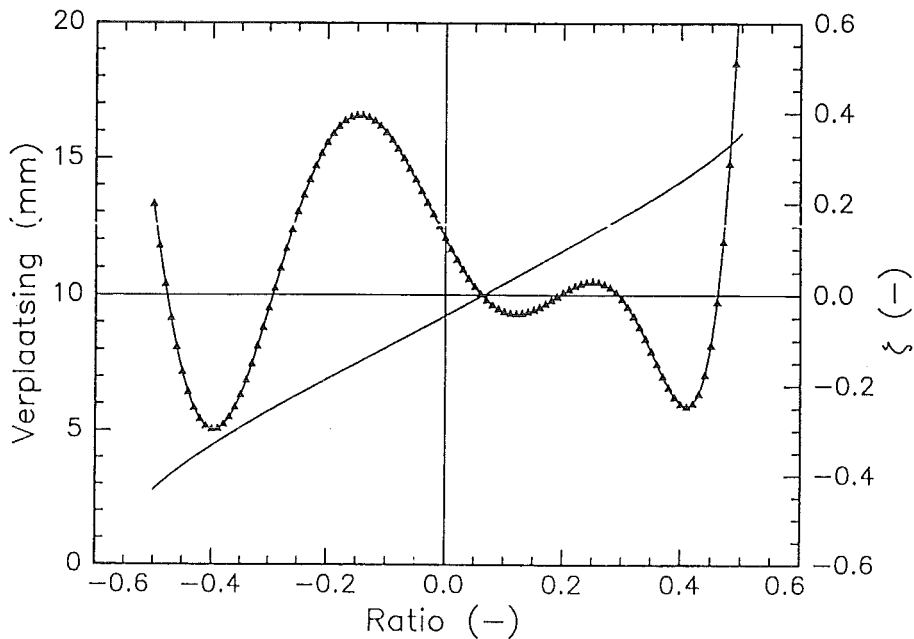


Fig. 4.6. De twee fits aan twee apart bepaalde ijkcurven (weergegeven als de getrokken lijnen zonder symbolen) alsmede het verschil tussen de fits ζ (weergegeven als de getrokken lijn met de symbolen \blacktriangle) in eenheden van de fout σ .

fit; N het aantal meetpunten van de ijkcurve en σ de standaard-deviatie van de meetpunten van de ijkcurve.

De verwachtingswaarde van de RMS voor een goede fit is 1; dit wil zeggen dat de gemiddelde afwijking van de ijkcurve t.o.v. de fit overeenkomt met de waarde van σ (de fout in de bepaling van de afstand). De RMS-waarde van de 7^{de} graads fit is 1 voor $\sigma = 5 \mu\text{m}$. De ijkcurve, fit en de afwijking $\delta = (y^{\text{ijk}} - y^{\text{fit}})/\sigma$ voor elk meetpunt is weergegeven in fig. 4.3. Hieruit blijkt dat δ random verdeeld is en er geen trend is te ontdekken in de afwijking.

4.3.3 De graad van de polynoom-fit.

Om na te gaan of een 7^{de} graads polynoom de ijkcurve goed beschrijft en of eventueel een polynoom met een lagere graad gebruikt kan worden, is ook een 5^{de} graads polynoom van $-0.5 < V_{\text{in}}/V_{\text{uit}} < 0.5$ aan de ijkcurve gefit. Het resultaat is weergegeven in fig. 4.4. Duidelijk is te zien dat de afwijking nu een trend vertoont die niet is "meegefit". Aangezien een 5^{de} graads fit de ijkcurve niet voldoende beschrijft wordt de mogelijkheid van een fit met een polynoom met een graad kleiner dan 7 verworpen.

Door de stapgrootte te verkleinen tijdens de bepaling van de ijkcurve tot $100 \mu\text{m}$ i.p.v. $200 \mu\text{m}$ kan gekeken worden of de afwijking nu wel een trend vertoont die een 7^{de} graads fit niet kan volgen. De ijkcurve, fit en afwijking van deze fit (van $-0.1 < V_{\text{in}}/V_{\text{uit}} < 0.5$) staan weergegeven in fig. 4.5. Hieruit blijkt dat de afwijking geen duidelijke trend vertoont en de fit de curve goed beschrijft. De conclusie luidt dat een fit met een 7^{de} graadspolynoom de ijkcurve voldoende kan beschrijven.

4.3.4 De reproduceerbaarheid van de ijkcurve.

Voor een betrouwbare meting is het van belang dat de ijkcurve goed reproduceerbaar is. Hiervoor is een tweede ijkcurve opgenomen met dezelfde stapgrootte ($200 \mu\text{m}$) waaraan eveneens een 7^{de} graads polynoom is gefit. De fit aan de eerste en deze tweede ijkcurve zijn weergegeven in fig. 4.6 alsmede het verschil ξ tussen de twee fits (in eenheden van σ). Het verschil tussen de twee fits blijkt binnen 0.8σ te variëren (ruim binnen de meetfout) waaruit geconcludeerd kan worden dat de metingen voldoende reproduceerbaar zijn.

Aangezien voor de fit over het gebied $-0.5 < V_{\text{in}}/V_{\text{uit}} < 0.5$ de grootste afwijkingen voor de reproduceerbaarheid optreden bij -0.5 en $+0.5$, wordt de fit gebruikt voor het gebied $-0.45 < V_{\text{in}}/V_{\text{uit}} < 0.45$; de reproduceerbaarheid blijft in dit geval binnen 0.8σ .

4.3.5 Conclusie.

De ijk-curve voor de LVDT kan het best beschreven worden met een 7^{de} graads polynoom. Een fit met een polynoom van een lagere graad laat een trend in de afwijking zien waaruit geconcludeerd kan worden dat een lagere graad dan 7 niet voldoet. De 7^{de} graads polynoom wordt gefit over het bereik van $-0.5 < V_{\text{in}}/V_{\text{uit}} < 0.5$ en wordt gebruikt voor het bereik van $-0.45 < V_{\text{in}}/V_{\text{uit}} < 0.45$ zodat de reproduceerbaarheid binnen 0.8σ blijft. Voor de

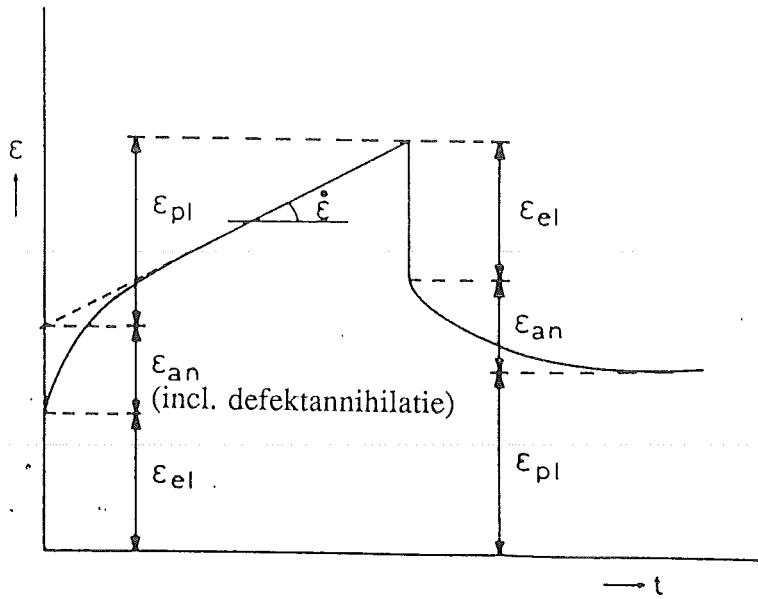


Fig. 4.7. Schematische weergave van een kruipcurve waarin aangegeven de elastische, anelastische en plastische componenten van de rek ϵ , na aanbrenging en verwijdering van een spanning. Uit lit. [12].

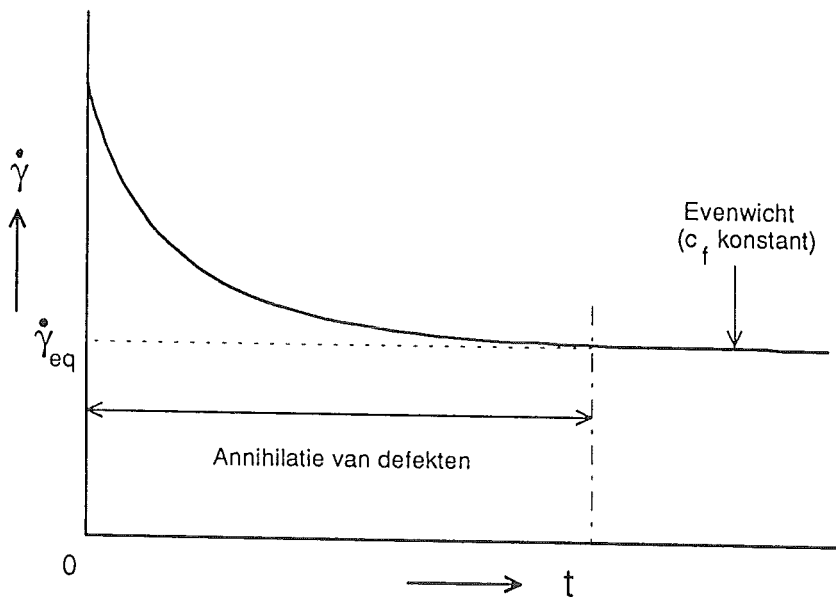


Fig. 4.8. Schematische weergave van het verloop van de afschuifnelheid voor een amorf metaal dat in evenwicht komt.

nauwkeurigheid geldt: $\sigma = 5 \mu\text{m}$.

4.4 Bepaling van de reksnelheid.

De reksnelheid van een lint wordt bepaald aan de hand van een rek-tijd diagram zoals schematisch weergegeven in fig. 4.7. De relatieve verlenging op een zeker tijdstip wordt berekend volgens $\varepsilon = (l - l_0)/l_0$ waarbij l_0 de totale lengte van het lint waarover de temperatuur verondersteld wordt konstant te zijn, de effectieve lengte L_{eff} . Deze is gesteld op $l_0 = L_{\text{eff}} = 200 \text{ mm}$. In het rek-tijd diagram zijn drie gebieden te onderscheiden (zie fig. 4.7): (i) de instantane elastische rek als het gewicht op het lint wordt geplaatst; (ii) de tijdsafhankelijke anelastische rek (waarin ook defektannihilatie optreedt) en (iii) de plastische rek die gepaard gaat met een konstante reksnelheid hetgeen een kenmerk is van een amorf metaal in evenwicht. Bij het verwijderen van het gewicht verdwijnt de elastische rek terwijl de tijdsafhankelijke anelastische rek na langere tijd weer tot nul nadert en alleen de plastische rek overblijft. Aan de hand van het verschil van de anelastische rek voor en na de belasting kan de bijdrage van de defektannihilatie worden bepaald.

De reksnelheid op elk tijdstip wordt bepaald door een eerste orde benadering waarbij voor de reksnelheid op een tijdstip t_i geldt dat

$$\dot{\varepsilon}(t_i) = \frac{\dot{\varepsilon}(t_i) - \dot{\varepsilon}(t_{i-1})}{t_i - t_{i-1}} \quad (4.3)$$

De reksnelheid kan vervolgens worden omgerekend in de afschuifsnelheid volgens $\dot{\gamma} = \sqrt{3}\dot{\varepsilon}$. Door deze berekening uit te voeren voor elk tijdstip waarop de verlenging is gemeten wordt een figuur verkregen zoals getoond in fig. 4.8. De afschuifsnelheid $\dot{\gamma}$ in evenwicht wordt nu bepaald door het gemiddelde van alle reksnelheden te nemen vanaf het moment waarop de reksnelheid konstant is. Voor een schatting van de fout σ in de afschuifsnelheid wordt de standaarddeviatie s berekend die gedefinieerd is als

$$s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (\langle \dot{\gamma} \rangle - \dot{\gamma}_i)^2} \quad (4.4)$$

waarin $\langle \dot{\gamma} \rangle$ de gemiddelde afschuifsnelheid is en N het aantal punten waarvoor $\langle \dot{\gamma} \rangle$ bepaald is. Voor grote N geldt dat $\sigma \approx s$. De fout in de gemiddelde afschuifsnelheid volgt dan uit

$$s_{\langle \dot{\gamma} \rangle} = \frac{s}{\sqrt{N}} \quad (4.5)$$

De foutenbronnen die van invloed zijn op de fout in de gemiddelde afschuifsnelheid zijn tweërlei: ten eerste de reproduceerbaarheid van het temperatuurprofiel en ten tweede de variatie van de linttemperatuur gedurende de meettijd zelf aangezien de afschuifsnelheid sterk

afhankelijk is van de temperatuur. Ook de onnauwkeurigheid in de registratie van de temperatuur speelt hierbij een rol; deze zal echter veel kleiner zijn dan de overige foutenbronnen zodat deze verder verwaarloosd zal worden. Verdere foutenbronnen die voor elke afzonderlijke meting gelijk zijn, zijn de bijdrage aan de fout van de ijking van de LVDT en de afname van de doorsnede van het lint ten gevolge van de optredende verlenging. Als eerste echter zal worden ingegaan op de fouten veroorzaakt door de variatie in de temperatuur.

4.5 De linttemperatuur.

4.5.1 Het temperatuurprofiel.

Het temperatuurprofiel wordt geregeld door de zes afzonderlijke temperatuurregelaars. Bij een konstante instelling van de He-druk op 20 mbar is voor de afzonderlijke verwarmingselementen een temperatuur binnen een graad nauwkeurig instelbaar. Door voorafgaand aan elke meting gedurende drie uur de klok af te pompen en te spoelen met helium wordt verondersteld dat het temperatuurprofiel binnen de gemeten grenzen blijft zoals bepaald in § 3.7, waarbij het maximale verschil tussen de hoogste en de laagste temperatuur 1.6 K bedraagt. Er zal van worden uitgegaan dat het temperatuurprofiel per meting gelijk is.

4.5.2 De variatie in de temperatuur.

Er vinden twee variaties van de temperatuur plaats; ten eerste varieert de temperatuur tijdens een meting met de tijd zoals geschetst in § 3.7. Deze was bepaald op 1 K over langere tijden en zal een bijdrage leveren aan de fout van de bepaling van de afschuifsnelheid. Ten tweede zal de instelling van de temperatuur, oftewel de gemiddelde temperatuur, voor elke meting verschillen, zodat metingen onderling bij "eenzelfde" temperatuur niet direkt te vergelijken zijn. Om de fouten door de variatie in de temperatuur zo klein mogelijk te houden en onderlinge vergelijking tussen metingen mogelijk te maken, wordt een temperatuurcorrectie toegepast. Hierbij wordt gebruik gemaakt van de hybride-vergelijking voor de beschrijving van de viscositeit in evenwicht. Bij een bepaalde spanning kan dan voor de afschuifsnelheid in evenwicht worden afgeleid dat voor een zekere temperatuur T geldt

$$\dot{\gamma}_{eq}(T) = \left(\eta_0 T \exp\left(\frac{Q_\eta}{kT}\right) \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \right)^{-1} \cdot \tau \quad (4.6)$$

Noemen we de temperatuur waarbij we de afschuifsnelheid willen bepalen T_w en de temperatuur waarbij de afschuifsnelheid daadwerkelijk gemeten is op een bepaald tijdstip T_m die niet meer dan 1 K van T_w verschilt, dan kan voor de afschuifsnelheid bij T_m geschreven worden dat (het onderschrift eq. wordt weggelaten)

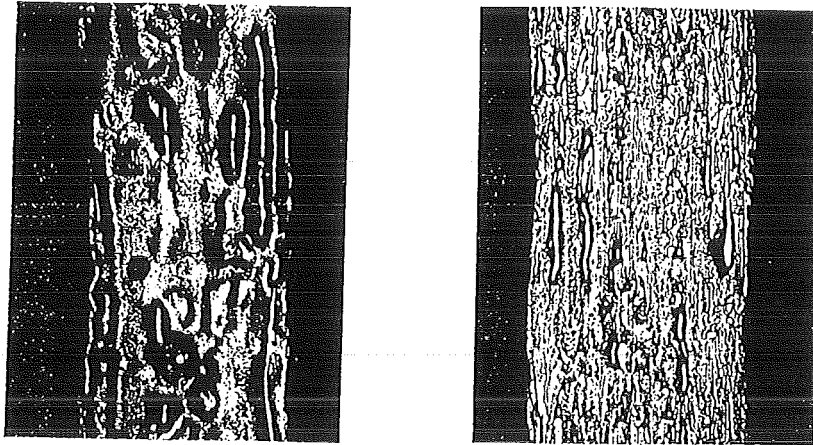


Fig. 4.9. *Vergroting van het oppervlak van de bovenkant (links) en de onderkant (rechts) van het gebruikte proefmateriaal.*

$$\dot{\gamma}(T_w) = \frac{\dot{\gamma}(T_w)}{\dot{\gamma}(T_m)} \dot{\gamma}(T_m) = C_T \dot{\gamma}(T_m) \quad (4.7)$$

waarin $C_T = \dot{\gamma}(T_w)/\dot{\gamma}(T_m)$, de temperatuurcorrectie-factor is. Deze kan bepaald worden aan de hand van vgl. 4.6 en wordt dan gegeven door

$$C_T = \frac{T_m}{T_w} \exp\left(\frac{Q_\eta}{k} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_w}\right)\right) \exp\left(B \left(\frac{1}{T_m - T_0} - \frac{1}{T_w - T_0}\right)\right) \quad (4.8)$$

Voor de waarden van de konstanten in bovenstaande vergelijking wordt gebruikt (lit. [7]): $Q_\eta = 193$ kJ/mol, $B = 6600$ K en $T_0 = 355$ K die bepaald zijn aan de hand van viscositeitsmetingen aan PdNiP. Bij gebruik van de hybride-vergelijking voor de correctie van de afschuifsnelheid zijn de volgende aannamen gedaan:

- (1). De temperatuursafhankelijkheid van de afschuifsnelheid is hetzelfde in het Newtons visceuze gebied als het niet-Newton's visceuze gebied; dit vloeit voort uit het feit dat de hybride-vergelijking, met de bijbehorende waarden voor de konstanten Q_η , B en T_0 , alleen geldt voor het Newton's visceuze gebied; de hybride-vergelijking wordt echter ook gebruikt voor de correctie van de afschuifsnelheid buiten dit gebied.
- (2). De defektconcentratie $c_{f,eq}$ ($= \exp(-B/(T-T_0))$) is onafhankelijk van de spanning τ . M.a.w.: de defektconcentratie in het Newton's visceuze gebied (d.i. voor lage spanningen) is bij een bepaalde temperatuur gelijk aan defektconcentratie bij hogere spanningen, buiten het Newton's visceuze gebied.

Met bovenstaande vergelijkingen is de afschuifsnelheid, onder de aangegeven aannamen, bij een bepaalde temperatuur die licht afwijkt van de gewenste temperatuur T_w om te rekenen naar de afschuifsnelheid bij T_w . Op deze manier zijn metingen onderling beter vergelijkbaar en komt de variatie in de temperatuur niet tot uitdrukking in de afschuifsnelheid.

4.6 De spanning in het lint.

Zoals al opgemerkt in § 4.1 is de doorsnede van het proeflint niet konstant; over een bepaalde lengte zal de doorsnede variëren als gevolg van het gebruikte fabricageproces, het flitsgieten. In fig. 4.9 is een vergroting gegeven van de onderzijde en bovenzijde (resp. de kant gestold aan de wielzijde en de kant gestold aan de lucht tijdens het *melt spinning*) van een proeflint zoals gebruikt voor de metingen beschreven in dit verslag. Voor de doorsnede wordt een gemiddelde bepaald door voor elk gebruikt lint 11 maal zowel de dikte als de breedte op te meten. De variatie s_A kan dan bepaald worden uit

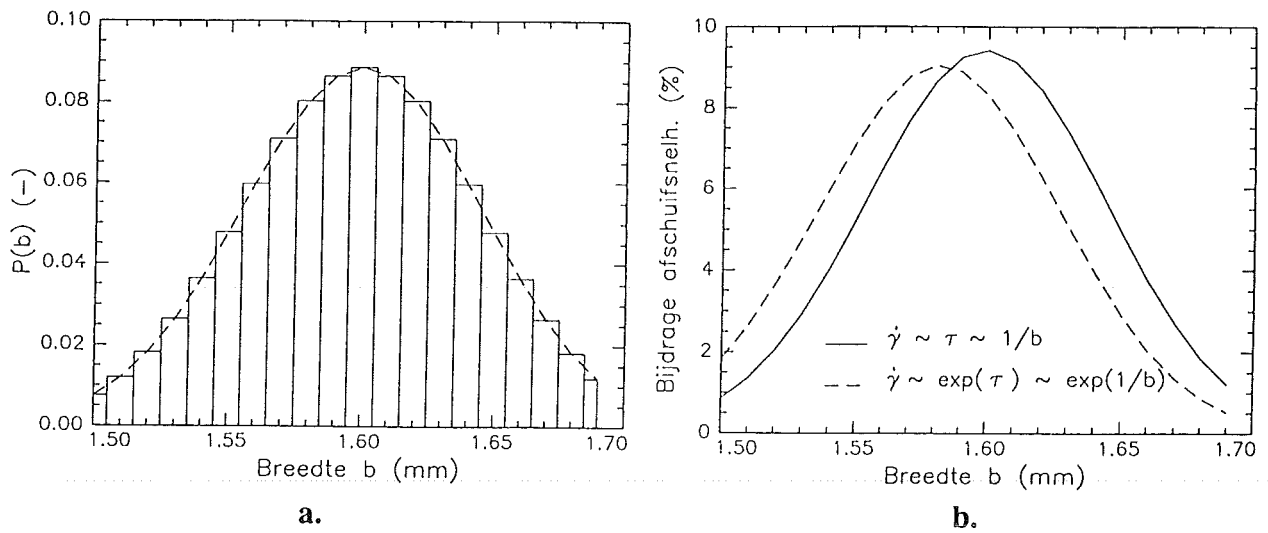


Fig. 4.10. (a). Kans op voorkomen $P(b)$ van een bepaalde breedte b van het proeflint voor een Gaussische verdeling van de breedte met een gemiddelde breedte van 1.6 mm met $\sigma = 0.05$ mm.
 (b). Bijdrage aan de afschuifsnelh. van de verschillende breedten volgens de Gaussische verdeling in fig. a. voor lage spanningen (getrokken lijn) en hoge spanningen (onderbroken lijn).

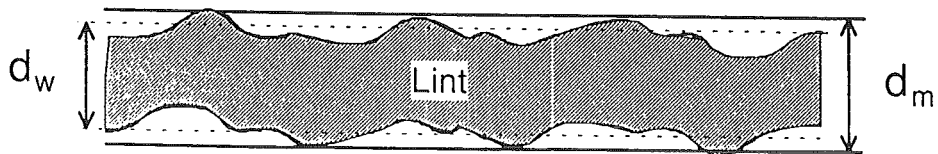


Fig. 4.11. Het verschil tussen de gemeten dikte d_m en de ware (gemiddelde) dikte d_w .

$$s_A = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (\langle A \rangle - A_i)^2} \quad (4.9)$$

waarin $\langle A \rangle$ het gemiddelde oppervlak van de doorsnede en A_i het oppervlak van de doorsnede van elke meting afzonderlijk voorstelt. Aangezien voor de schuifspanning geldt dat $\tau = F / \sqrt{3} A$ waarin F de kracht is aanwezig in het lint, kan, als de fout in F verwaarloosd wordt, de fout in τ berekend worden met

$$s_\tau = \tau \frac{s_A}{\langle A \rangle} \quad (4.10)$$

De fout in de gemiddelde spanning wordt gevonden uit $s_{\langle \tau \rangle} = s_\tau / \sqrt{N}$.

Er treedt door de variatie van de doorsnede, buiten de gevolgen voor de bepaling van de fout in de spanning, nog een ander verschijnsel op, nl. de invloed op de totale reksnelheid. Bij lagere spanningen in het Newtons viscuze gebied, waar de afschuifsnelheid evenredig is met de spanning, zal een gebiedje waar plaatselijk een kleinere doorsnede dan gemiddeld heerst, de afschuifsnelheid lager zijn. In een gebiedje met een grotere doorsnede geldt het omgekeerde. Bij een symmetrische (Gaussische) verdeling van de doorsnede zullen deze twee effecten elkaar opheffen. Bij hogere spanningen echter neemt op een gegeven moment de afschuifsnelheid exponentieel toe met de spanning (zie vgl. 2.15). Dit betekent dat de gebiedjes met een kleinere doorsnede relatief een grotere bijdrage leveren aan de afschuifsnelheid, ondanks een symmetrische (Gaussische) verdeling van de doorsnede. Dit gedrag is schematisch weergegeven in fig. 4.10. Hieruit blijkt ook dat bij een exponentiële afhankelijkheid van de afschuifsnelheid een verschuiving van het maximum optreedt naar een kleinere doorsnede. Het resultaat is dat bij hogere spanningen een te hoge gemiddelde afschuifsnelheid verkregen wordt dan op grond van de berekende gemiddelde doorsnede verwacht wordt. De grootte van dit effect kan alleen nagegaan worden als (de parameters van) het deformatiegedrag, zie vgl. 2.15, bekend is (zijn). Hier wordt in hst.5, Resultaten en discussie, op teruggekomen.

De onregelmatigheid in de doorsnede van het meetlint zorgt ook nog voor een systematische afwijking en wel door de onregelmatigheid van de dikte van het lint. De dikte nl. van het lint wordt met een micrometer opgemeten op de manier zoals aangegeven in fig. 4.11. Deze manier van opmeten heeft als gevolg dat voor elke bepaling van de doorsnede een te grote dikte wordt gevonden, dit in tegenstelling tot de meting van de breedte. Er vindt dus een overschatting van het gemiddelde oppervlak plaats wat aanleiding geeft tot een systematische onderschatting van de schuifspanning. De grootte van deze fout is moeilijk te schatten zonder nauwkeurige analyse van het oppervlak.

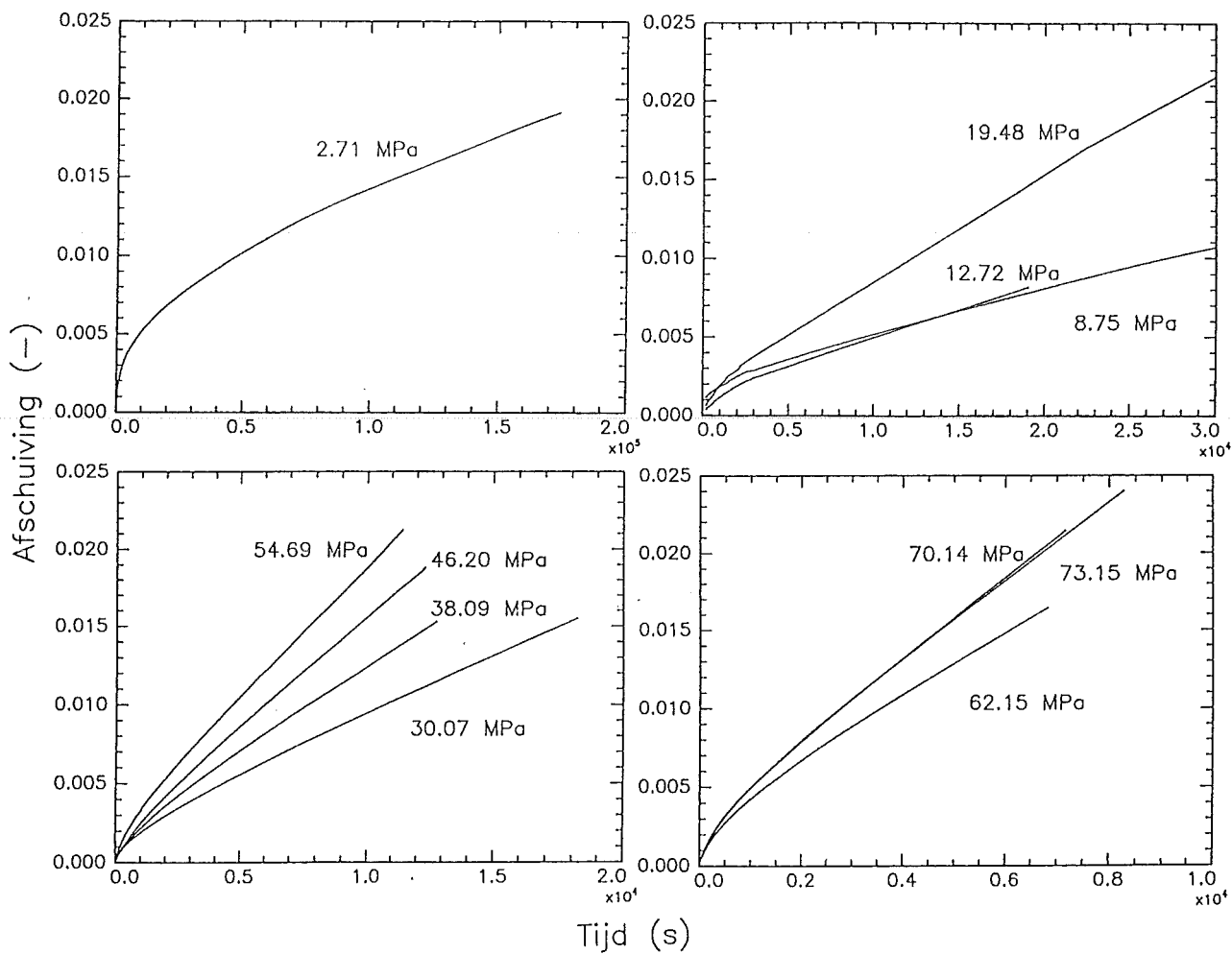


Fig. 5.1. *De afschuiving als functie van de tijd voor verschillende spanningen bij $T = 546$ K.*

5. Resultaten en discussie.

5.1 Inleiding.

De reksnelheid voor verschillende spanningen is bepaald bij vier verschillende temperaturen, te weten 546 K, 551 K, 556 K en 561 K. In § 5.2 wordt de afschuiving als functie van de tijd gegeven waaruit, voor de bijbehorende afschuifspanning, de afschuifsnelheid berekend kan worden. In § 5.3 worden de uitkomsten gegeven voor $\gamma_0 v_0$ en k_r . In § 5.4 vindt de discussie van de resultaten plaats en in § 5.5 tenslotte wordt een vergelijking met de resultaten uit de literatuur gemaakt.

5.2 De reksnelheidsmetingen.

5.2.1 De metingen bij een temperatuur van 546 K.

De meting van de afschuiving γ als functie van de tijd voor $T = 546$ K staan weergegeven in figuur 5.1. De (voor de temperatuur gecorrigeerde) afschuifsnelheid $\dot{\gamma}$ als functie van de tijd is weergegeven in figuur 5.2. De uit de laatste figuur bepaalde afschuifsnelheden in evenwicht voor de verschillende spanningen staan vermeld in tabel 5.1. De fouten in de afschuifsnelheid en afschuifspanning betreffen telkens het 95% betrouwbaarheidsinterval.

Tabel 5.1. De spanningen en de afschuifsnelheden voor de metingen voor $T = 546$ K; $\delta\langle\tau\rangle$ is de fout in de gemiddelde spanning $\langle\tau\rangle$ en $\delta\langle\dot{\gamma}\rangle$ de fout in de gemiddelde afschuifsnelheid $\langle\dot{\gamma}\rangle$.

Meting ⁽¹⁾ nr.	$\langle\tau\rangle$ (MPa)	$\delta\langle\tau\rangle$ (MPa)	$\langle\dot{\gamma}\rangle$ ($\times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$)	$\delta\langle\dot{\gamma}\rangle$ ($\times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$)
1 ○	2.71	0.07	0.59	0.03
2 •	8.8	0.6	2.73	0.08
3 •	12.7	0.3	3.50	0.09
4 •	19.5	0.5	5.41	0.06
5 ○	30.1	1.1	7.6	0.1
6 ■	38.1	0.6	11.0	0.2
7 ■	46.2	1.0	12.9	0.3
8 ○	55	2	17.0	0.4
9 □	62	1	20.4	0.6
10 ○	70	5	26.3	0.4
11 □	73	1	26.3	0.2

⁽¹⁾ Zelfde symbool betekent zelfde proeflint.

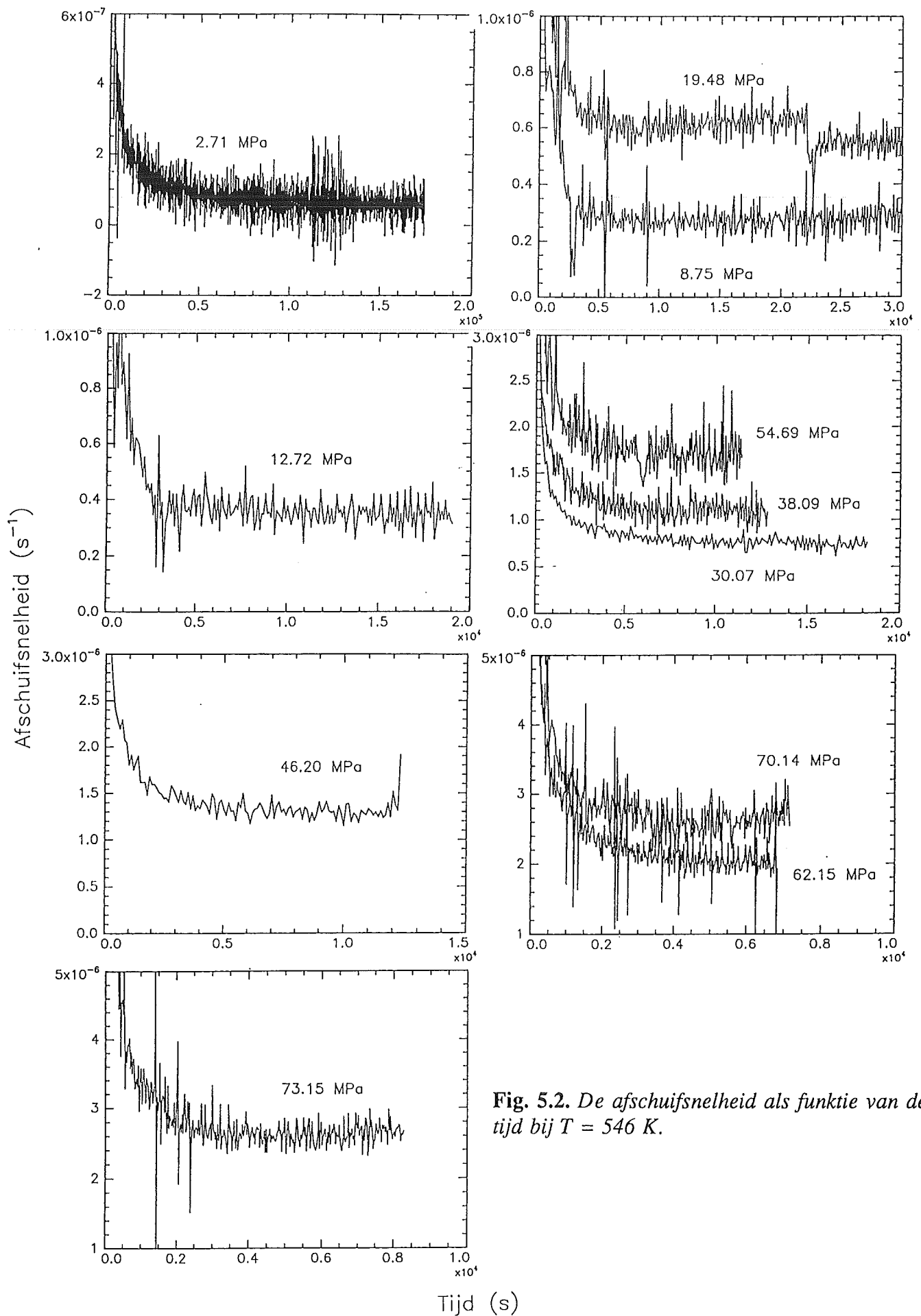


Fig. 5.2. De afschuifnelheid als functie van de tijd bij $T = 546 \text{ K}$.

5.2.2. De metingen bij een temperatuur van 551 K.

Voor $T = 551$ K is de afschuiving als functie van de tijd voor de verschillende spanningen weergegeven in figuur 5.3. De afschuifsnelheid als functie van de tijd is weergegeven in figuur 5.4. De spanningen alsmede de resultaten voor de afschuifsnelheid staan vermeld in tabel 5.2.

Tabel 5.2. De schuifspanningen en de bijbehorende afschuifsnelheden voor $T = 551$ K.

Meting ⁽¹⁾ nr.	$\langle \tau \rangle$ (MPa)	$\delta \langle \tau \rangle$ (MPa)	$\langle \dot{\gamma} \rangle$ ($\times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)	$\delta \langle \dot{\gamma} \rangle$ ($\times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$)
1 ○	2.39	0.04	0.193	0.03
2 ○	7.9	0.2	0.677	0.05
3 ○	11.7	0.6	1.025	0.06
4 ○	17.5	0.5	1.56	0.1
5 •	23.2	0.4	2.33	0.1
6 ■	30	2	2.67	0.4
7 ■	41	2	3.97	0.6
8 ■	54	1	5.96	0.6
9 ■	63	1	7.49	0.5

⁽¹⁾Zelfde symbool is zelfde proeflint.

5.2.3 De metingen bij een temperatuur van 556 K.

De resultaten voor de afschuiving en de afschuifsnelheid voor verschillende spanningen voor $T = 556$ K staan weergegeven in resp. fig. 5.5 en 5.6. De resultaten voor de afschuifsnelheid staan weergegeven in tabel 5.3.

Tabel 5.3. De schuifspanningen en de bijbehorende afschuifsnelheden voor $T = 556$ K.

Meting ⁽¹⁾ nr.	$\langle \tau \rangle$ (MPa)	$\delta \langle \tau \rangle$ (MPa)	$\langle \dot{\gamma} \rangle$ ($\times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)	$\delta \langle \dot{\gamma} \rangle$ ($\times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$)
1 ○	2.87	0.06	0.87	0.1
2 ○	13.8	0.2	4.15	0.2
3 ○	22.5	0.7	7.20	0.8
4 ○	30.1	1.3	10.97	0.3
5 ■	40.0	1.2	14.49	0.3
6 ■	50.1	1.5	20.23	0.2

⁽¹⁾Zelfde symbool is zelfde proeflint.

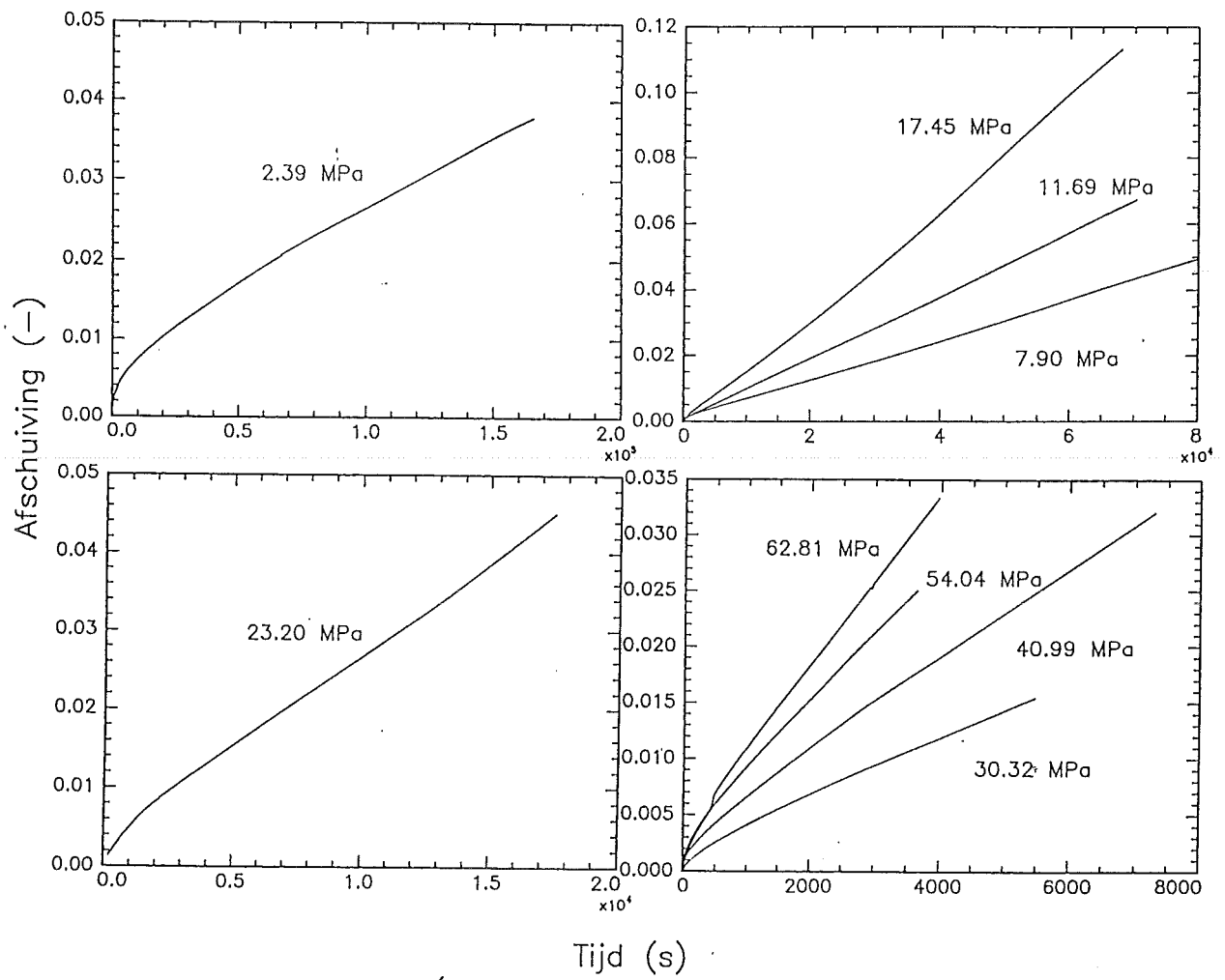


Fig. 5.3. De afschuiving als functie van de tijd voor verschillende spanningen bij $T = 551$ K.

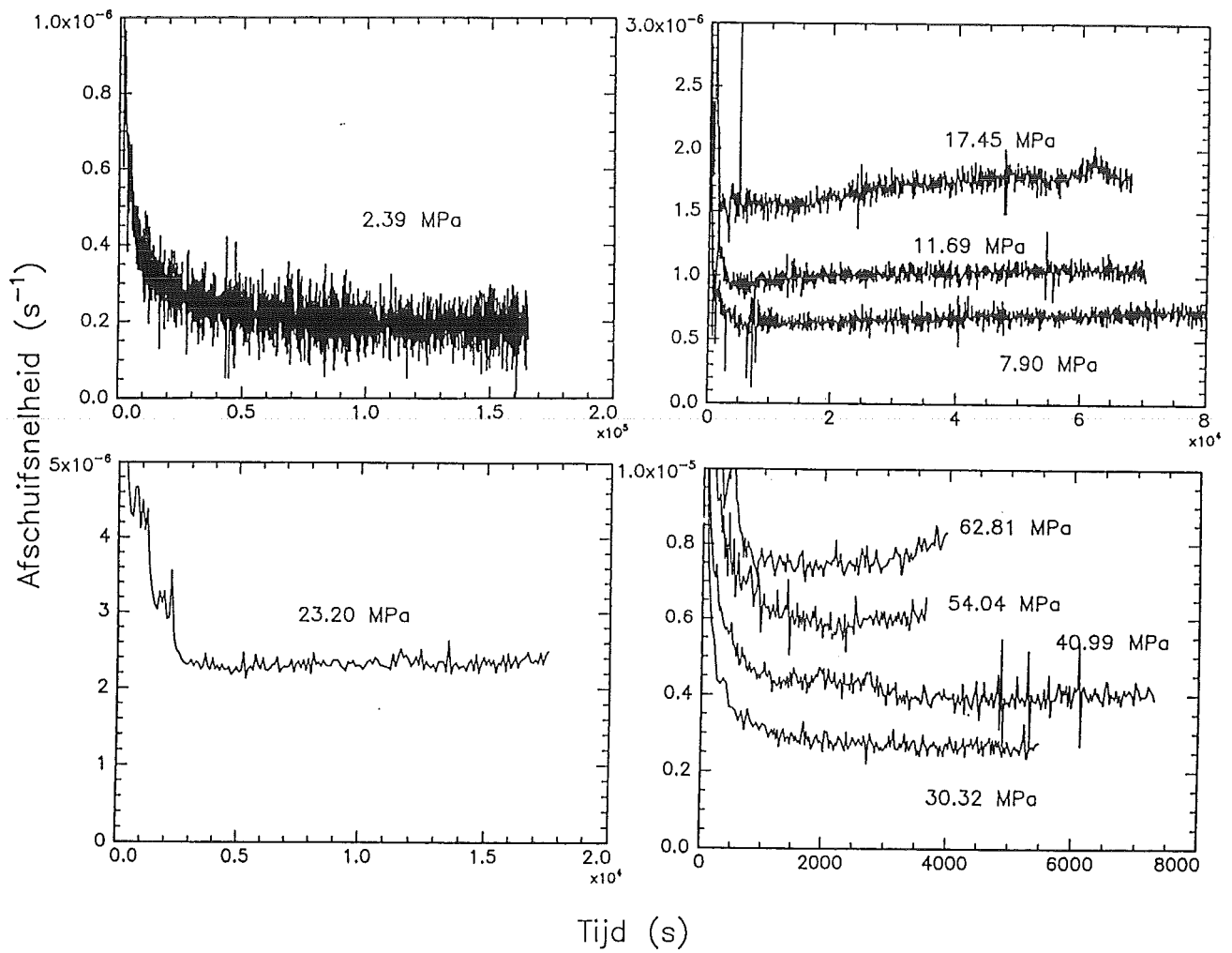


Fig. 5.4. De afschuifsnelheid als functie van de tijd bij $T = 551 K$.

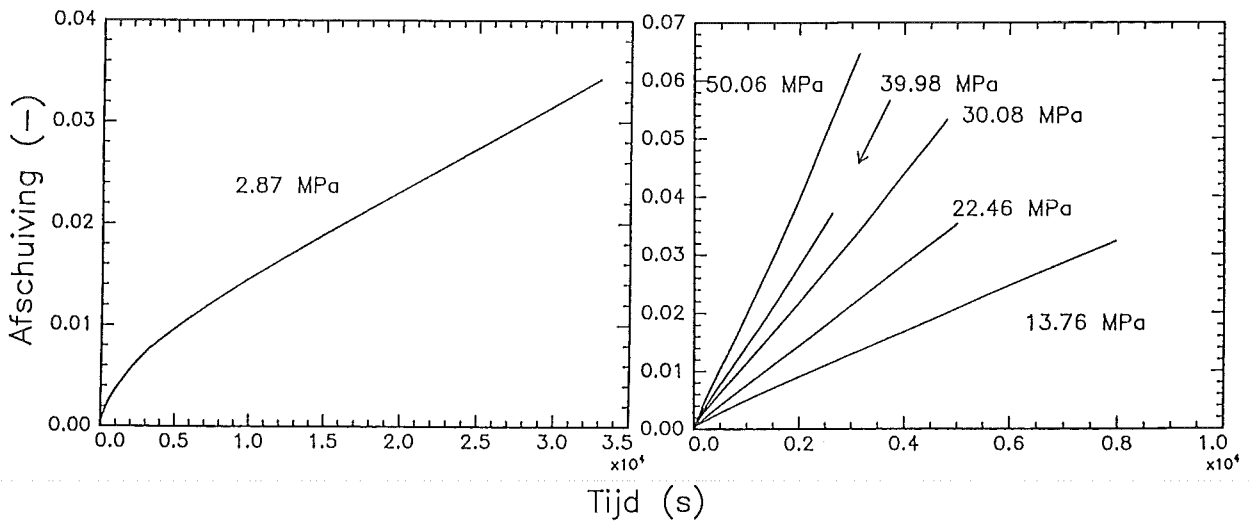


Fig. 5.5. De afschuiving als functie van de tijd voor verschillende spanningen bij $T = 556$ K.

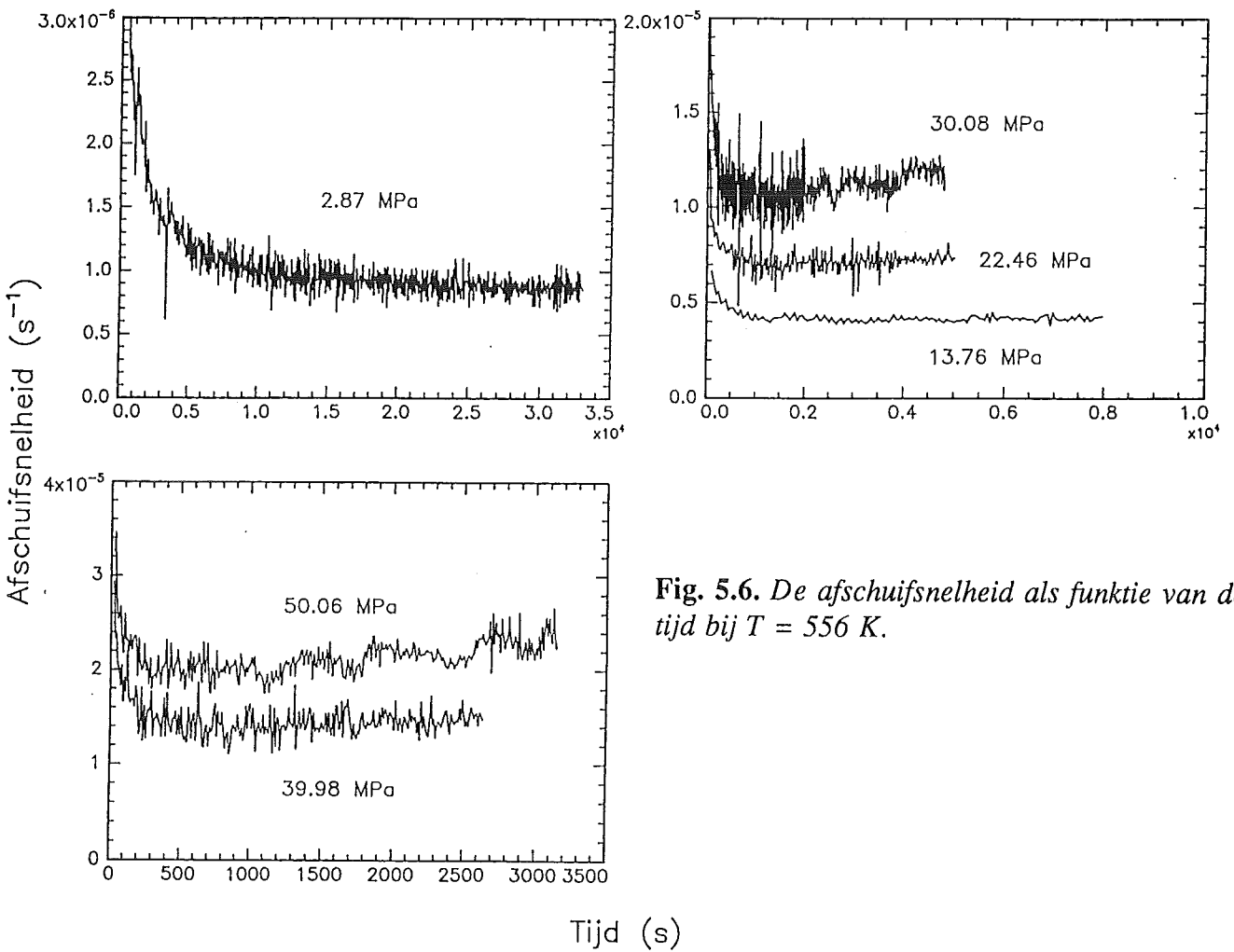


Fig. 5.6. De afschuifsnelheid als functie van de tijd bij $T = 556$ K.

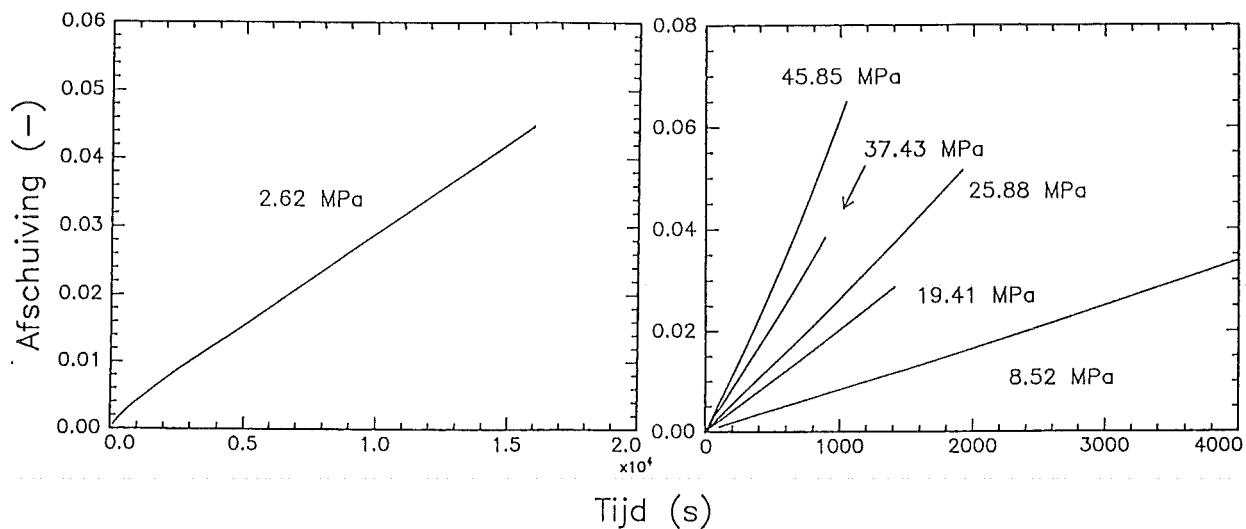


Fig. 5.7. De afschuiving als functie van de tijd voor verschillende spanningen bij $T = 561$ K.

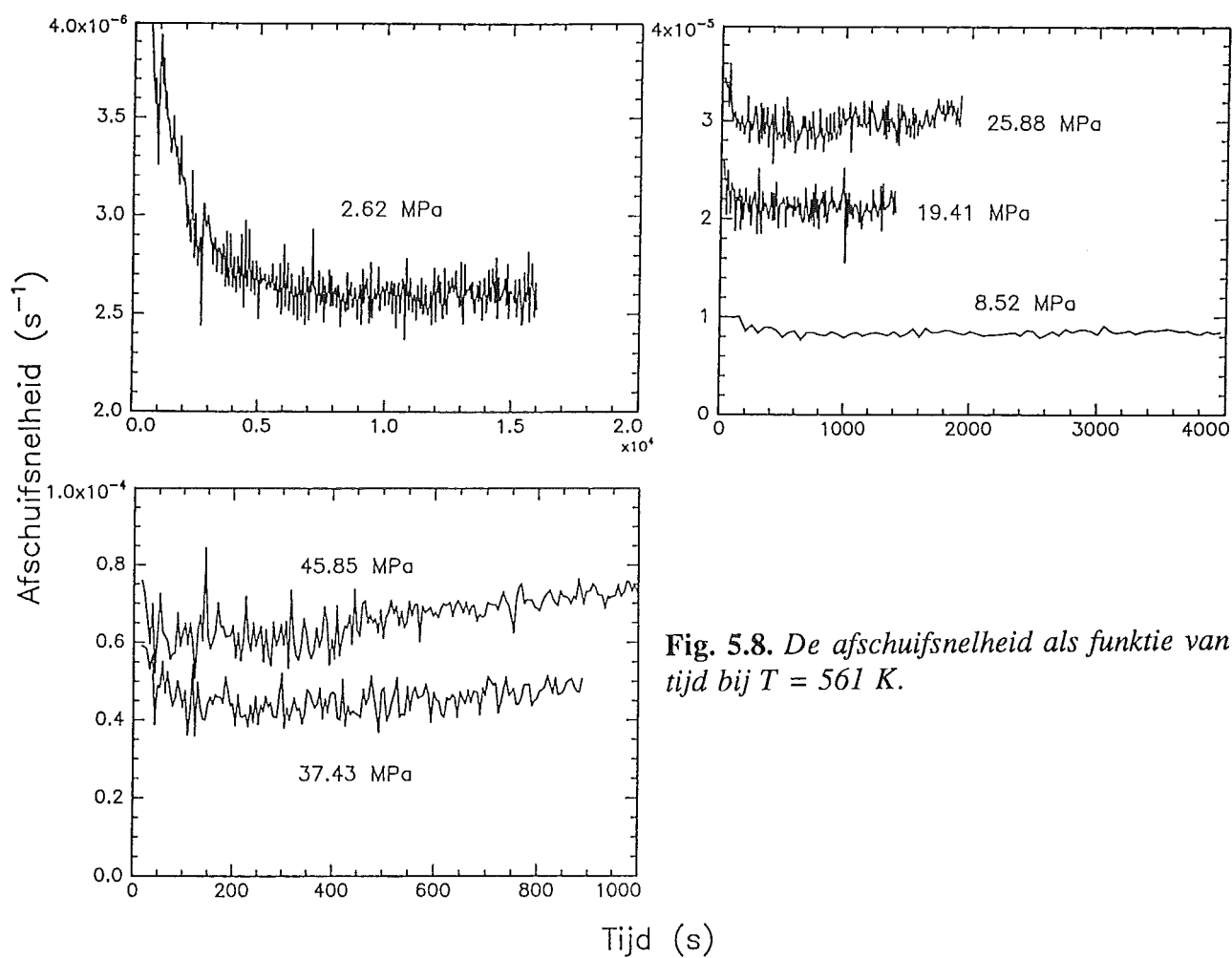


Fig. 5.8. De afschuifsnelheid als functie van de tijd bij $T = 561$ K.

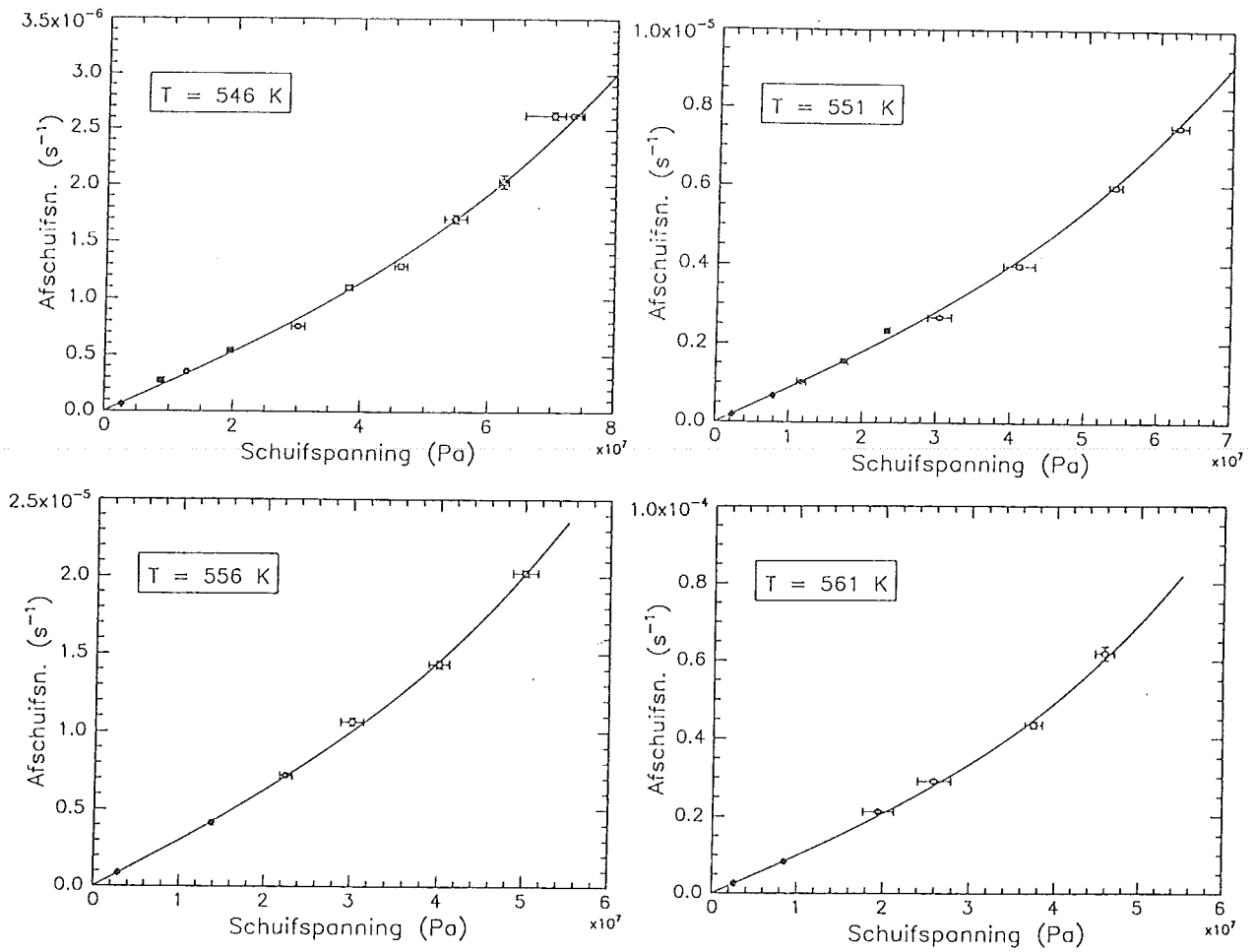


Fig. 5.9. De afschuifsnelheid als functie van de schuifspanning voor de vier temperaturen. De getrokken lijnen zijn de fits volgens vgl. 5.1.

5.2.4 De metingen bij een temperatuur van 561 K.

Voor $T = 561$ K is de afschuiving als functie van de tijd voor de verschillende spanningen weergegeven in figuur 5.7. De afschuifsnelheid als functie van de tijd is weergegeven in figuur 5.8. De spanningen alsmede de resultaten voor de afschuifsnelheid staan vermeld in tabel 5.4.

Tabel 5.4. De schuifspanningen en de bijbehorende afschuifsnelheden voor $T = 561$ K.

Meting ⁽¹⁾ nr.	$\langle \tau \rangle$ (MPa)	$\delta \langle \tau \rangle$ (MPa)	$\langle \dot{\gamma} \rangle$ ($\times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$)	$\delta \langle \dot{\gamma} \rangle$ ($\times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)
1 ○	2.62	0.05	0.260	0.01
2 ○	8.5	0.2	0.832	0.08
3 ■	19	2	2.12	0.3
4 ■	26	2	2.91	0.5
5 ■	37	1	4.36	0.9
6 ■	46	1	6.2	2

⁽¹⁾Zelfde symbool is zelfde proeflint.

5.3 De bepaling van $\gamma_0 v_0$.

5.3.1 Resultaten per temperatuur.

De resultaten uit de vorige paragraaf, de afschuifsnelheid als functie van de schuifspanning voor de vier temperaturen, zijn voor elke temperatuur apart gefit aan de vergelijking

$$\dot{\gamma} = 2 p_1 p_2 \sinh\left(\frac{\tau p_2}{2 k_B T}\right) \quad (5.1)$$

waarbij p_1 en p_2 aanpasbare parameters zijn waarvoor geldt dat

$$p_1 = \frac{c_f}{\Omega} k_f \quad (5.2)$$

$$p_2 = \gamma_0 v_0$$

(zie vgl. 2.15). Het fitten van de data aan bovenstaande vergelijking is verricht met het fitprogramma SIMPLEX voor niet-lineaire functies. De data met bijbehorende fits staan weergegeven in figuur 5.9^a t/m 5.9^d, waarbij de fits als de getrokken lijnen zijn weergegeven. De uitkomsten voor $\gamma_0 v_0$ en k_f staan weergegeven in tabel 5.5. Voor de berekening van k_f is gebruik gemaakt van de vergelijking $c_f = \exp(-B/(T-T_0))$, met de waarden van B en T_0 volgens tabel 2.1 en $\Omega = 14 \text{ \AA}^3$ (lit. [13]).

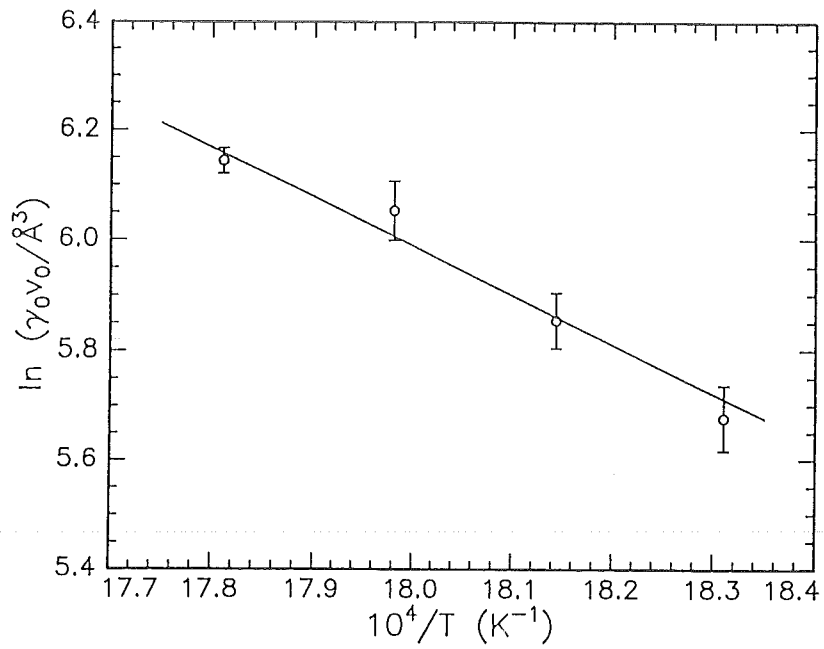


Fig. 5.10. Plot van $\ln(\gamma_0 \nu_0)$ vs. $1/T$. De getrokken lijn is een kleinste kwadraat fit.

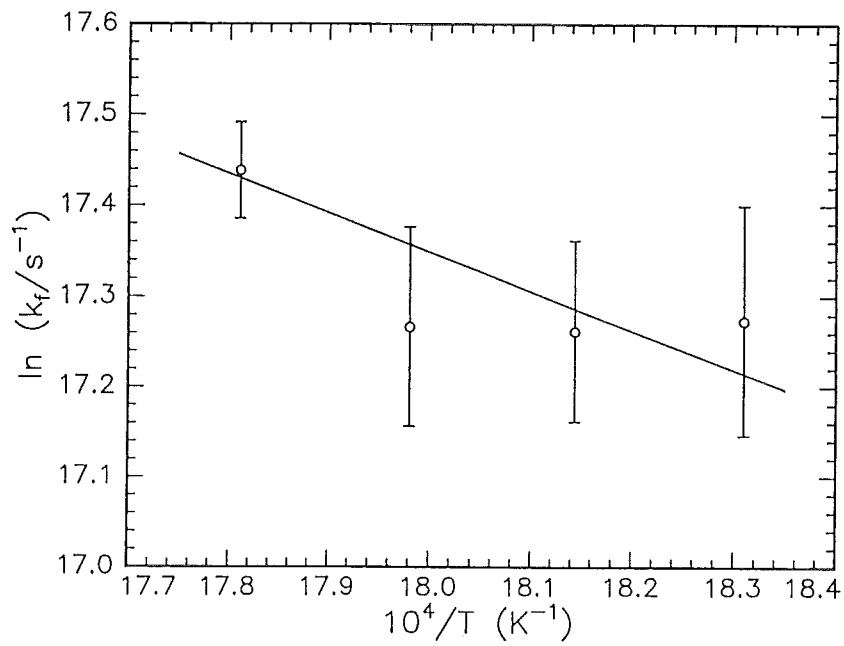


Fig. 5.11. Plot van $\ln(k_f)$ vs. $1/T$. De getrokken lijn is een kleinste kwadraat fit.

Tabel 5.5. De waarden van $\gamma_0 v_0$ en k_f volgend uit de fit van vgl. 2.1 voor de vier temperaturen.

T (K)	$\gamma_0 v_0$ (\AA^3)	k_f (10^7 s^{-1})
546	292 ± 17	3.2 ± 0.4
551	349 ± 17	3.1 ± 0.3
556	425 ± 23	3.2 ± 0.4
561	466 ± 11	3.8 ± 0.2

De waarden van de aktiveringsenergieën Q_s en Q_f volgen uit een plot van resp. $\ln(\gamma_0 v_0)$ en $\ln(k_f)$ vs. $1/T$ waarbij uit de helling van de rechte de gezochte aktiveringsenergie volgt. Dit is weergegeven in fig. 5.10 en 5.11. Uit de as-afsnijdingen kunnen de waarden voor A en v_f bepaald worden. De waarden voor Q_f , Q_s , v_f en A zijn weergegeven in tabel 5.6.

Tabel 5.6. De waarden voor de aktiveringsenergieën Q_f en Q_s en de konstanten v_f en A.

Parameter	Waarde	Eenheid
Q_f	36 ± 13	kJ/mol
v_f	$(8.0 \pm 0.6) \times 10^9$	s^{-1}
Q_s	74 ± 8	kJ/mol
A	$(1.33 \pm 0.06) \times 10^{-20}$	m^3

Bekijken we de resultaten voor Q_f en Q_s dan voldoen deze aan de relatie $Q_\eta = Q_f + 2Q_s = 184 \pm 15 \text{ kJ/mol}$, in overeenkomst met de eerder gedane bepaling $Q_\eta = 193 \text{ kJ/mol}$ (lit. [7]). De aktiveringsenergie voor Q_s echter is hoger dan verwacht; zo is voor FeNiPB een waarde gerapporteerd van 27 kJ/mol . De waarde van Q_f daarentegen is lager dan verwacht, zeker als wordt uitgegaan van het feit dat de aktiveringsenergie voor defektannihilatie Q_f (ter

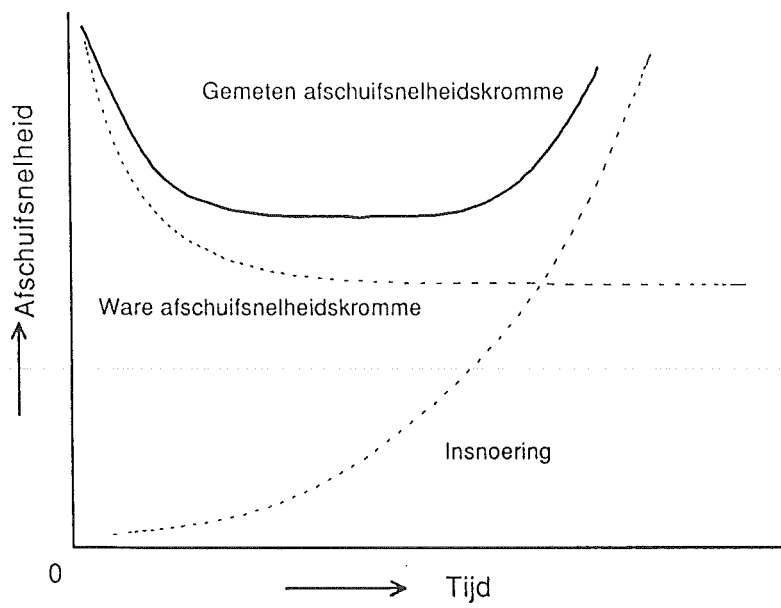


Fig. 5.12. *De totale afschuifsnelheid in geval van insnoering. Door insnoering treedt een minimum op in de afschuifsnelheid dat hoger ligt dan de ware afschuifsnelheid.*

grootte van 160 kJ/mol) gelijk is aan Q_f . De oorzaak van bovengenoemde afwijkingen ligt in de te grote stijging van het afschuivingsvolume-product $\gamma_0 v_0$ (met als gevolg een te grote waarde voor Q_s). Dit komt voort uit het feit dat bij de hoogste spanningen insnoeringen zijn opgetreden van het proeflint. Dit geldt voornamelijk de metingen bij $T = 556$ K en 561 K, de twee hoogste temperaturen. Het optreden van insnoering is te zien aan de curves van de afschuifsnelheid vs. de tijd: als de afschuifsnelheid, die in evenwicht konstant behoort te zijn, gaat oplopen is er sprake van insnoering. Dit is te zien bij $T = 551$ K: meting nr. 9; bij $T = 556$ K: meting nr. (4 en) 6 en bij $T = 561$: meting nr. 5 en 6.

De gevonden waarden voor de afschuifsnelheid zijn voor de metingen waarbij insnoering optreedt te hoog, ook al wordt de afschuifsnelheid bepaald over een tijdsinterval waar de afschuifsnelheid nog konstant lijkt rond het minimum. Dit komt door het feit dat insnoering optreedt (of kan optreden) direkt nadat met een meting is begonnen. Dit effect is schematisch weergegeven in fig. 5.12.

De gevolgen van een te hoog bepaalde afschuifsnelheid (vooral voorkomend bij de hoogste spanningen en temperaturen) is een te hoge waarde voor de fitparameter $p_2 = \gamma_0 v_0$. Deze wordt namelijk bepaald door de mate van kromming van de curve van de afschuifsnelheid vs. de afschuifspanning (fig. 5.9). Hoe sterker de kromming, hoe groter $\gamma_0 v_0$. Als echter een te hoge waarde voor $\gamma_0 v_0$ wordt gevonden, zal een te kleine waarde voor fitparameter $p_1 = (c_f / \Omega)k_f$, en dus k_f , gevonden worden. Deze laatste twee oorzaken zorgen voor een te hoge waarde voor Q_s en een te lage waarde voor Q_f .

Resumerend kan gezegd worden dat de gevonden waarde voor $\gamma_0 v_0$ voor $T = 546$ K een redelijke schatting is, maar dat bij toenemende temperatuur een toenemend te hoge waarde wordt gevonden. Een fit uitvoeren aan data waarvan die punten zijn verwijderd waar insnoering is opgetreden, is niet mogelijk gebleken. Dit komt door het feit dat voor een schatting van $\gamma_0 v_0$ punten bij hogere spanningen, waar $\sinh(x) \approx x$ niet meer geldt, nodig zijn. Als slechts datapunten overblijven die op een nagenoeg rechte lijn liggen vervallen de twee fitparameters p_1 en p_2 tot één parameter $p_1 p_2^2$.

5.3.2 Resultaten van fitten over het gehele temperatuurgebied.

Een oplossing van de problemen zoals hierboven is besproken, is het fitten van vgl. 5.1 aan alle datapunten voor de vier temperaturen tegelijk. Hiertoe wordt in vgl. 2.15 direkt de vergelijkingen voor k_f en $\gamma_0 v_0$, waarvoor geldt $k_f = v_f \exp(-Q_f/k_B T)$ en $\gamma_0 v_0 = A \exp(-Q_s/k_B T)$, ingevuld. De fitparameters zijn nu v_f , Q_f , A en $\gamma_0 v_0$. Het voordeel hiervan is dat waarden worden gevonden die gelden voor het gehele temperatuurgebied en niet naderhand gemiddeld hoeven te worden. Een bezwaar echter is dat de fitprocedure op deze manier niet stabiel is; andere startwaarden voor de fitparameters geven andere uitkomsten. Om dit te omzeilen is de volgende fitprocedure uitgevoerd: als eerste wordt een vaste waarde voor Q_f gekozen, hetgeen een stabiele fitprocedure oplevert. Vervolgens wordt Q_f gevarieerd van 0 tot 200 kJ/mol met een stapgrootte van ca. 10 kJ/mol. Uit de passing van de fit aan de data kan een waarde van Q_f , of een gebied waarin Q_f moet liggen, aangewezen worden die het meest waarschijnlijk is.

Om te beslissen of een fit een goede fit is wordt gebruik gemaakt van de foutgebieden om D^2 te berekenen, die gedefiniëerd is als

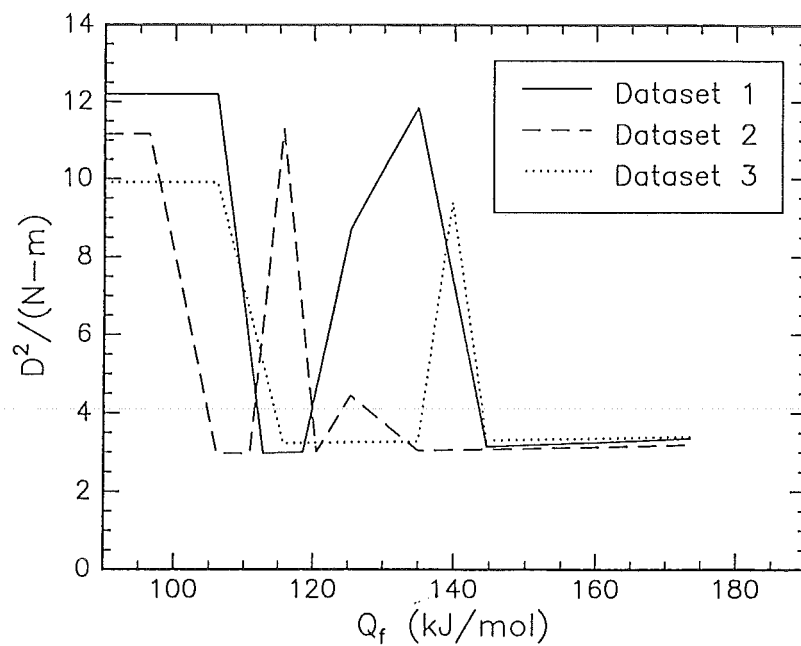


Fig. 5.13. De waarde van $D^2/(N - m)$ als functie van Q_f . Voor $Q_f > 90$ kJ/mol treden geen dalingen op van $D^2/(N - m)$.

$$D^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\dot{\gamma}_{i,meas} - \dot{\gamma}_{i,fit}}{\sigma_i} \right)^2 \quad (5.3)$$

waarin N het aantal meetpunten is, $\dot{\gamma}_{meas}$ en $\dot{\gamma}_{fit}$ de gemeten resp. gefitte waarde van de afschuifsnijspanning en σ de meetfout. Als de meetfouten normaal verdeeld zijn volgt D^2 een χ_{N-m}^2 -verdeling. Dit betekent dat de verwachtingswaarde van D^2 gelijk is aan de hoeveelheid vrijheidsgraden $N - m$, met m het aantal fitparameters. D^2 is berekend voor drie verschillende datasets, te weten:

Dataset 1: alle meetpunten;

Dataset 2: alle meetpunten minus meting nr. 6 bij $T = 556$ K en nr. 6 bij $T = 561$ K;

Dataset 3: als dataset 2, minus meting nr. 9 bij $T = 551$ K en nr. 5 bij $T = 561$ K.

De resultaten zijn weergegeven in fig. 5.13.

Op grond van fig. 5.13 kunnen voor de drie datasets twee gebieden voor Q_f onderscheiden worden waarvoor D^2 minimaal is. Voor dataset 1 zijn dit [113.0, 118.5] kJ/mol en [144.5, 193.0] kJ/mol. Deze gebieden verschuiven voor dataset 2 en 3 naar resp. [106.0, 111.0] en [135.0, 193.0] kJ/mol en [115.5, 135.0] en [145.0, 193.0] kJ/mol. Aangezien dataset 3 die datapunten bevat waar (nauwelijks) insnoering is opgetreden, zal deze als uitgangspunt voor de bepaling van Q_f dienen. Om te beslissen welke waarde voor Q_f gekozen moet worden in de twee gebieden, wordt gebruik gemaakt van de zgn. Durbin-Watson parameter. Deze testgrootte is gedefinieerd als

$$P_{DW} = \frac{\sum_{i=1}^{N-1} (d_{i+1} - d_i)^2}{\sum_{i=1}^N d_i^2} \quad (5.4)$$

waarin $d_i = (\dot{\gamma}_{i,meas} - \dot{\gamma}_{i,fit})/\sigma_i$. Deze testmethode om een fit te beoordelen wordt toegepast als er onzekerheid bestaat over de schatting van de fout σ_i . De verwachtingswaarde van P_{DW} is gelijk aan 2 met een standaarddeviatie van $2/\sqrt{N}$. Een significant kleinere waarde dan $2 - 2/\sqrt{N}$ duidt op een *misfit*.

In het eerste gebied blijkt voor $Q_f = 116$ kJ/mol de Durbin-Watson parameter het dichtst bij 2 te liggen met een waarde van $P_{DW} = 1.90$. In het tweede gebied is vanaf $Q_f = 145$ kJ/mol, waarbij $P_{DW} = 1.86$, een lichte daling te zien van Durbin-Watson parameter tot $Q_f = 193$ kJ/mol met $P_{DW} = 1.80$. Er lijkt derhalve geen significant verschil te bestaan tussen de Durbin-Watson parameter in de beide gebieden. De enige conclusie luidt dan ook dat er twee gebieden voor Q_f zijn aan te wijzen waarvoor een redelijke fit wordt verkregen, te weten $115 \text{ kJ/mol} < Q_f < 135 \text{ kJ/mol}$ en $145 \text{ kJ/mol} < Q_f < 193 \text{ kJ/mol}$. Op grond van de viscositeitsmetingen beschreven in lit. [7], waarin is gevonden dat de activeringsenergie voor defektannihilatie $Q_f = 160$ kJ/mol en de veronderstelling dat $Q_f = Q_f$, wordt gesteld dat $Q_f = 160$ kJ/mol, hetgeen aansluit bij de hierboven gegeven resultaten voor de beste fit voor Q_f . De resultaten voor de overige parameters zijn weergegeven in tabel 5.7.

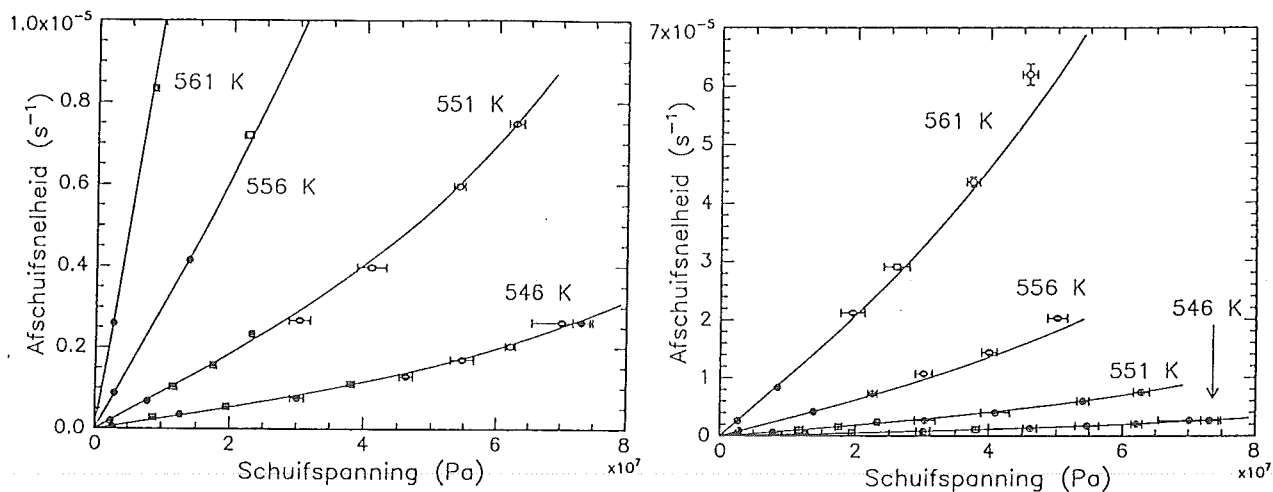


Fig. 5.14. De fits (getrokken lijnen) van vgl. 2.15 met $Q_f = 160$ kJ/mol en fitparameters v_f , A en Q_s .

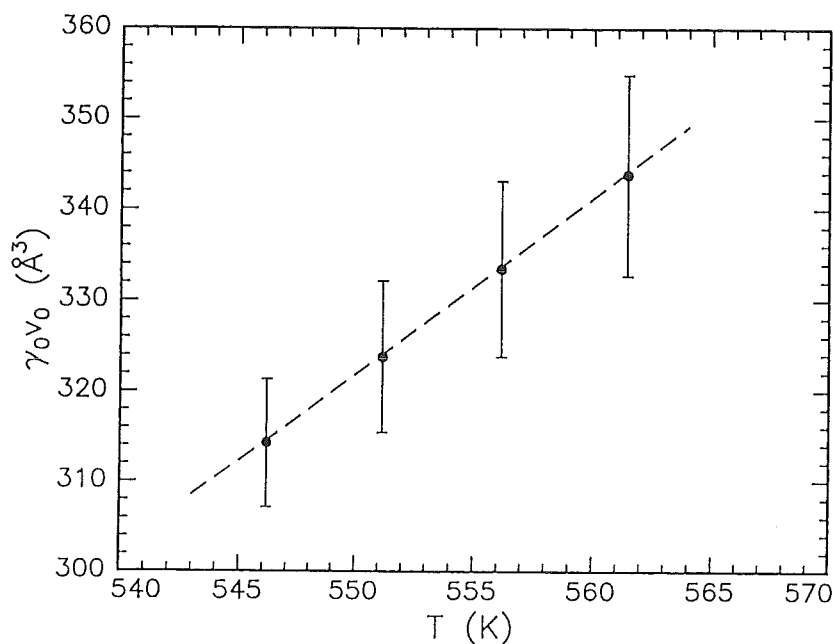


Fig. 5.15. De waarden van $\gamma_0 v_0$ als functie van de temperatuur. De onderbroken lijn geeft de vergelijking voor $\gamma_0 v_0$ weer volgens de parameters vermeld in tabel 5.7.

Tabel 5.7. De parameters voor de fit aan dataset 3 met $Q_f = 160$ kJ/mol.

Parameter	Waarde	Eenheid
Q_r	160	kJ/mol
ν_r	$(5.4 \pm 0.5) \times 10^{22}$	s^{-1}
Q_s	15 ± 2	kJ/mol
A	8500 ± 3000	\AA^3

De fit volgens de waarden vermeld in tabel 5.7 en de datapunten, inclusief die punten die niet zijn gebruikt bij de fitprocedure, zijn weergegeven in fig. 5.14. Voor de bepaling van de onzekerheid in $\gamma_0 v_0$ bij elke temperatuur is het van belang dat er een zeer sterke positieve correlatie bestaat tussen de waarden van Q_s en A. De vergelijking voor $\gamma_0 v_0$ is

$$\gamma_0 v_0 (T) = A \exp\left(\frac{-Q_s}{RT}\right) \quad (5.5)$$

Bij ongecorreleerde onzekerheden in A en Q_s zou gelden

$$\sigma_{\gamma_0 v_0}^2 = \left(\frac{\partial \gamma_0 v_0}{\partial A}\right)^2 \sigma_A^2 + \left(\frac{\partial \gamma_0 v_0}{\partial Q_s}\right)^2 \sigma_{Q_s}^2 \quad (5.6)$$

Aangezien de correlatie nagenoeg gelijk is aan 1 ($\text{cov}(A, Q_s) / (\sigma_A \sigma_{Q_s}) = 0.997$) geldt

$$\begin{aligned} \sigma_{\gamma_0 v_0} &= \left(\frac{\partial \gamma_0 v_0}{\partial A}\right) \sigma_A + \left(\frac{\partial \gamma_0 v_0}{\partial Q_s}\right) \sigma_{Q_s} = \\ &= \exp\left(-\frac{Q_s}{RT}\right) \sigma_A - \frac{A}{RT} \exp\left(-\frac{Q_s}{RT}\right) \sigma_{Q_s} \end{aligned} \quad (5.7)$$

De waarden voor $\gamma_0 v_0$ inclusief foutgebieden als functie van de temperatuur zijn weergegeven in fig. 5.15.

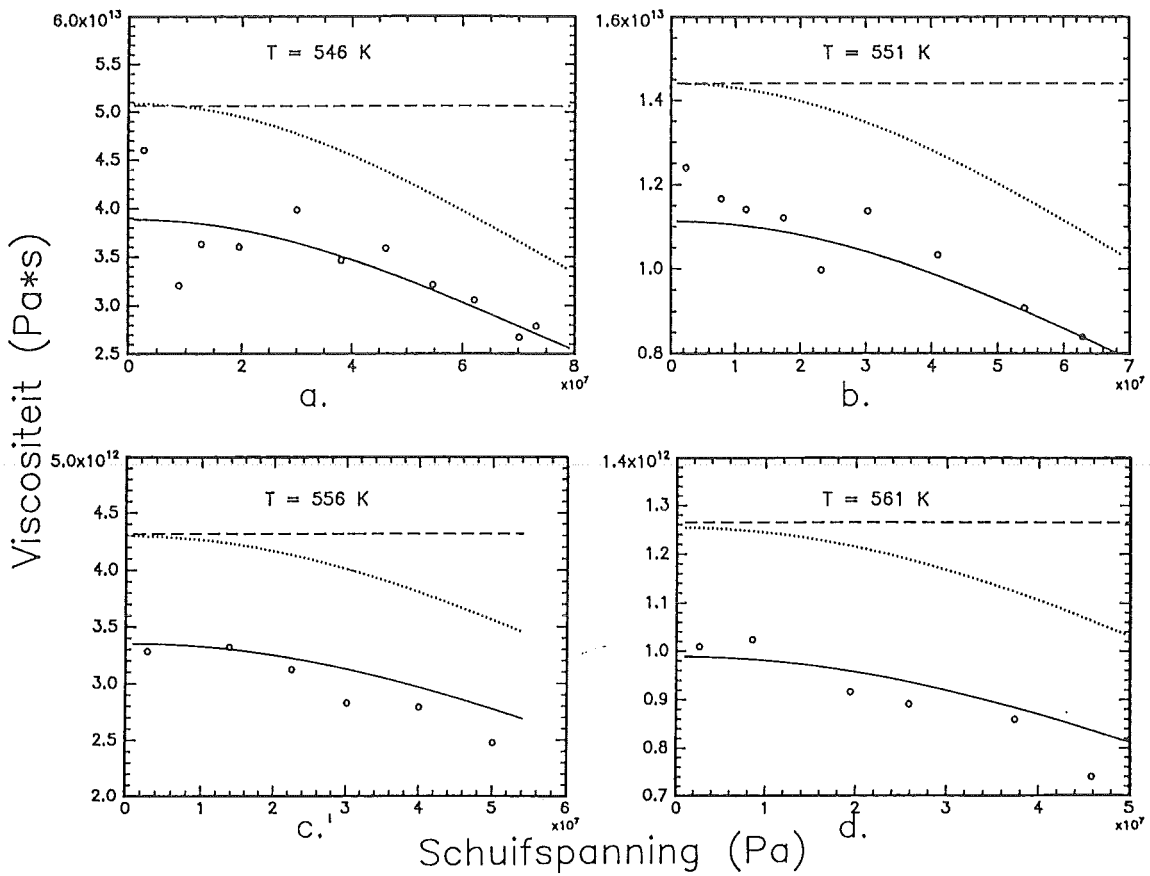


Fig. 5.16. De viscositeit voor de vier temperaturen. De getrokken lijnen zijn de fits, de onderbroken lijnen de viscositeit volgens de hybride vergelijking en de gestippelde lijnen de weergave van de fits voor 1 K lager dan de temperatuur waarbij gemeten is.

5.4 Discussie.

5.4.1 De viscositeit en de hybridevergelijking.

Uit de metingen die zijn verricht kan de viscositeit berekend worden. In de figuren 5.16 is deze weergegeven voor de vier temperaturen waarbij gemeten is, alsmede de viscositeit volgens de hybride vergelijking met de parameters uit lit. [7]. Deze laatste is alleen geldig in het Newtons visceuze gebied, zodat alleen metingen bij lage spanningen hiermee vergeleken mogen worden. Zoals uit fig. 5.16 blijkt sluiten de metingen goed aan bij de berekende viscositeit volgens de hybridevergelijking. De afwijkingen die optreden (voor alle temperaturen systematisch lager) komen overeen met ca. 1 K. Dit is te verklaren door het feit dat voor de metingen een nieuwe oven is gebruikt met een ander temperatuurprofiel dan de oude oven; dit veranderde temperatuurprofiel is de oorzaak van de systematische afwijking van 1 K.

5.4.2. De waarden voor Q_f en $\gamma_0 v_0$.

Op grond van de verrichte metingen is niet eenduidig vast te stellen wat de waarde van de aktiveringsenergie voor de afschuiving Q_f is. Bij het fitten per temperatuur wordt een waarde gevonden van $Q_f = 36$ kJ/mol. Worden echter alle data in een keer gefit aan de deformatievergelijking dan kunnen twee gebieden waarin Q_f moet liggen aangewezen worden, die overigens de waarde van $Q_f = 36$ kJ/mol uitsluiten. De waarde voor Q_f wordt gekozen op $Q_f = 160$ kJ/mol op grond van de veronderstelling dat $Q_f = Q_r$ en blijkt goed aan te sluiten bij de metingen.

Voor de frequentiefactor ν_f wordt, als uitgegaan wordt van $Q_f = 160$ kJ/mol, gevonden $\nu_f = 5.4 \times 10^{22} \text{ s}^{-1}$. Dit lijkt fysisch niet reëel, maar hierbij wordt opgemerkt dat voor de frequentiefactor voor defektannihilatie is gevonden $\nu_r = 3.4 \times 10^{25} \text{ s}^{-1}$ (lit. [7]). De verhouding echter is $\nu_r / \nu_f = 630$ en stemt niet overeen met de aanname $\nu_f = \nu_r$. Wel dient opgemerkt te worden dat de metingen zijn verricht over een beperkt temperatuurgebied; als meetpunten beschikbaar zijn voor hogere en lagere temperaturen zal wellicht meer zekerheid ontstaan over de verhouding ν_r / ν_f . Deze metingen echter zullen voor de temperaturen lager dan 546 K bemoeilijkt worden door de lange tijd waarin evenwicht bereikt wordt en voor de temperaturen hoger dan 561 K door insnoering.

De waarden voor $\gamma_0 v_0$ als funktie van de temperatuur zijn weergegeven in fig. 5.15. Het blijkt dat de waarden voor $T = 546$ K en 551 K, resp. 312 \AA^3 en 324 \AA^3 , redelijk tot goed in overeenstemming zijn met de waarden die gevonden worden met een fit per temperatuur van resp. 292 \AA^3 en 349 \AA^3 (zie tabel 5.5) als rekening gehouden wordt met de foutgebieden. De waarden voor $T = 556$ K en 561 K vallen lager uit, hetgeen in overeenstemming is met eerder genoemde verwachting dat de waarden voor $\gamma_0 v_0$ volgens tabel 5.5 voor die temperaturen te hoog is door het optreden van insnoering. De "aktiveringsenergie" voor $\gamma_0 v_0$ is bepaald op $Q_s = 15$ kJ/mol. Volgens de theorie geldt dat $Q_\eta = Q_f + 2Q_s$ hetgeen voor de huidige waarden oplevert dat $Q_\eta = 190$ kJ/mol, in goede overeenstemming met $Q_\eta = 193$ kJ/mol uit lit [7].

De waarde van het afschuivingsvolume-produkt $\gamma_0 v_0$ bevat zowel de grootte van het volume als de mate waarin dit volume is afgeschoven, zodat dit niet zonder meer is op te

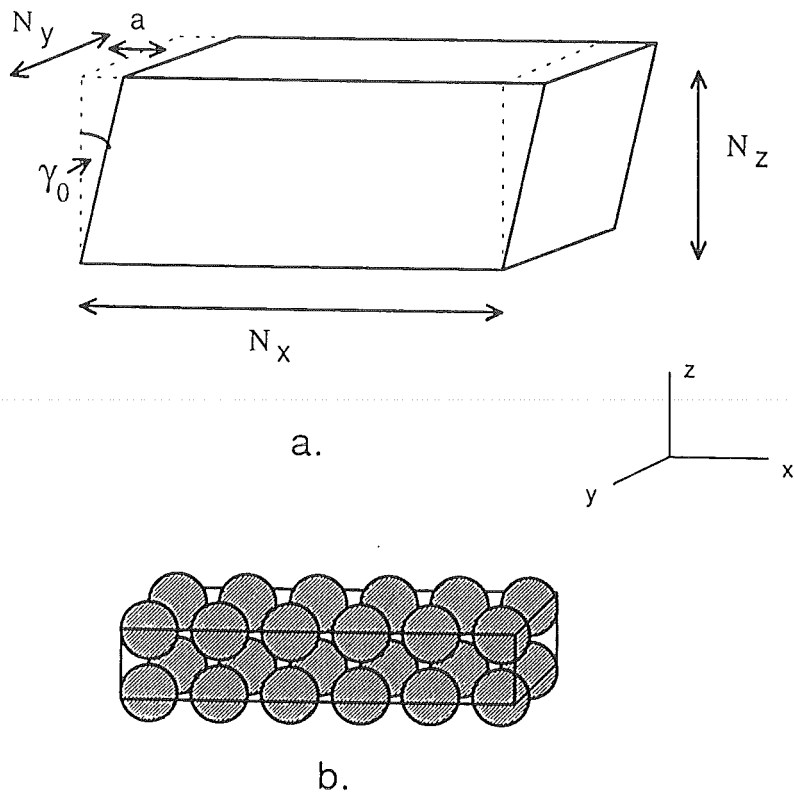


Fig. 5.17. (a). Schematische weergave van een volume v_0 dat een afschuiving ondervindt ter grootte γ_0 .
 (b). Mogelijke grootte van v_0 schematisch weergegeven, bestaande uit 24 atomen.

splitsen in een waarde voor γ_0 en v_0 . Wel kan getracht worden een redelijke veronderstelling te geven voor de waarde van γ_0 , zodat hieruit een waarde voor v_0 volgt. Beschouw hiertoe een blok atomen met het aantal atomen in de x-, y- en z-richting resp. N_x , N_y en N_z atomen, zie fig. 5.17^a. Als er een afschuiving plaatsvindt over één atoomafstand a over het xy-vlak, dan is de afschuiving

$$\gamma_0 = \frac{a}{(N_z - 1) a} = \frac{1}{N_z - 1} \quad (5.8)$$

Het volume van het afschuivende blok wordt gegeven door

$$v_0 = N_x N_y N_z \Omega \quad (5.9)$$

zodat voor het afschuivingsvolume-produkt geschreven kan worden:

$$\gamma_0 v_0 = \frac{N_x N_y N_z}{N_z - 1} \Omega$$

Nemen we voor het aantal atomen in de z-richting $N_z = 2$, dan kan geschreven worden dat

$$\frac{\gamma_0 v_0}{\Omega} = 2 N_x N_y \quad (5.10)$$

Wordt voor het afschuivingsvolume-produkt genomen dat $\gamma_0 v_0 = 330 \text{ \AA}^3$ en $\Omega = 14 \text{ \AA}^3$, dan is het aantal atomen waaruit het blok bestaat gelijk aan ca. 24 en $N_x N_y = 12$ atomen. Een mogelijke vorm van het blok is weergegeven in fig. 5.17^b. De waarde $N_z = 2$ vormt een ondergrens, zodat het volume-element, uitgaande van een afschuiving over één atoomafstand, uit minimaal 24 atomen bestaat. Voor toenemende waarde van N_z nadert $\gamma_0 v_0 / \Omega$ tot $N_x N_y$, en nadert het aantal atomen in het blok voor $\gamma_0 v_0 = 330 \text{ \AA}^3$ en $\Omega = 14 \text{ \AA}^3$ tot $24 N_z$. Bij $N_z = 5$ wordt al de hoge waarde $v_0 \approx 100 \Omega$ bereikt.

5.4.3 Het effect van een niet konstante doorsnede en insnoering.

Het niet konstant zijn van de doorsnede kan op twee manieren de totale afschuifsnelheid beïnvloeden. In de eerste plaats kan door de variatie in de doorsnede van het lint plaatselijk de afschuifsnelheid verhoogd worden, zodat een te hoge totale afschuifsnelheid wordt gemeten. Het gevolg hiervan is dat een te hoge waarde van $\gamma_0 v_0$ wordt gevonden. In de tweede plaats kan door een totale afname van de doorsnede insnoering optreden, merkbaar als een stijging van de afschuifsnelheid.

Om het effect van een variërende doorsnede na te gaan voor die metingen waar geen insnoering is gesignaleerd (door het ontbreken van een stijging in de afschuifsnelheid) is de afschuifsnelheid berekend voor een lint met een variërende doorsnede. De afschuifsnelheid wordt berekend met de waarde van de in de vorige paragraaf bepaalde parameters als ware

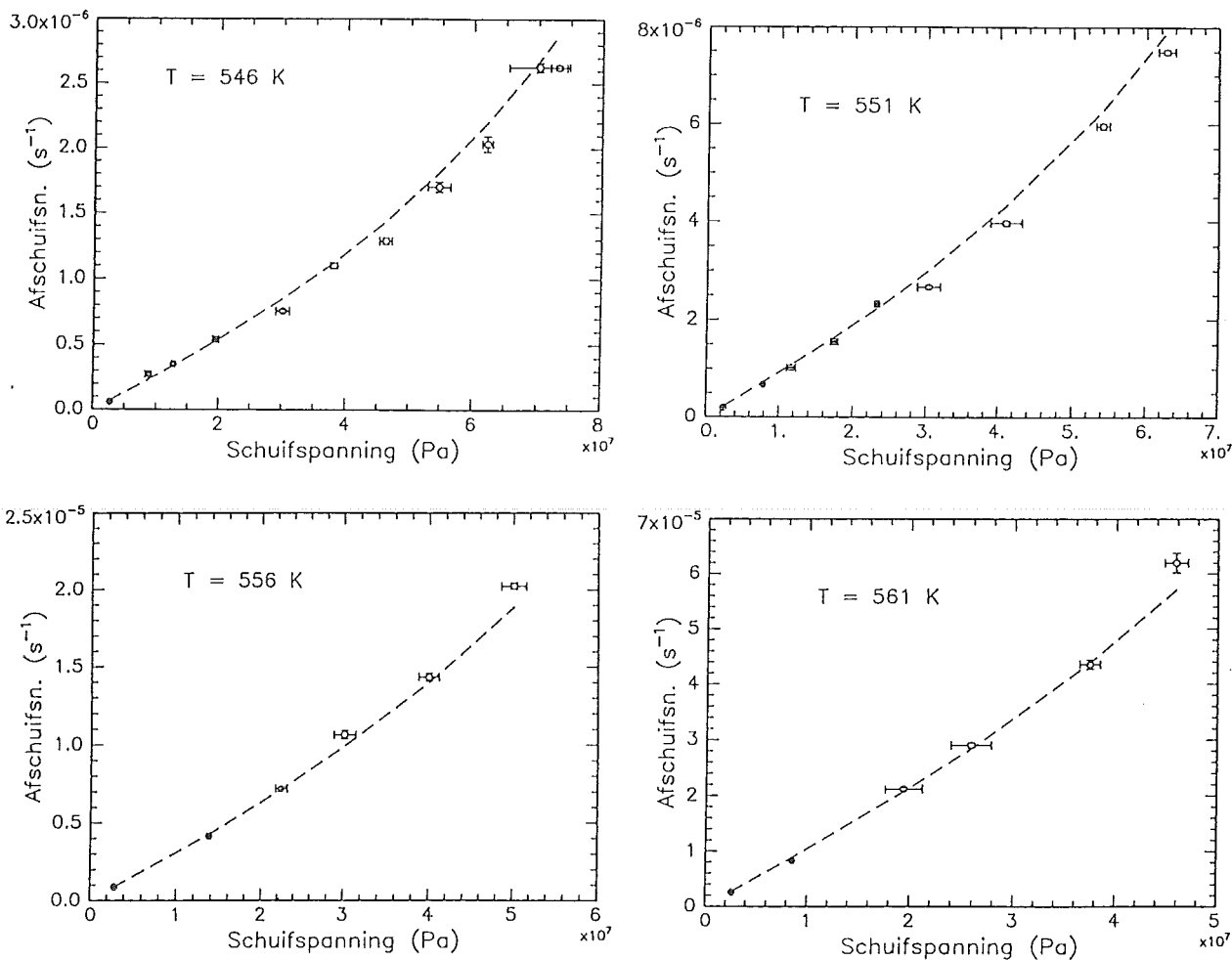


Fig. 5.18. Invloed van een doorsnede volgens een Gaussische verdeling met $\sigma = 1.3 \times 10^{-8} \text{ m}^2$. De onderbroken lijnen geven de afschuifnelheid volgens de fit.

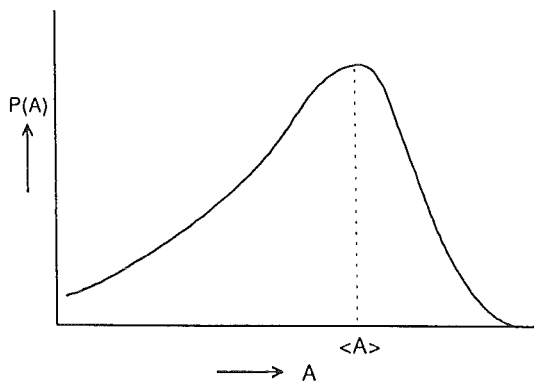


Fig. 5.19. A-symmetrische verdeling van de doorsnede zoals wellicht optreedt bij insnoering.

deze de juiste parameters. Dit hoeft weliswaar niet waar te zijn, maar wel kan het effect van de eventuele insnoering op deze manier nagegaan worden. Voor de variatie in de doorsnede wordt een Gaussische verdeling verondersteld waarvoor de gemiddelde doorsnede gesteld wordt op $\langle A \rangle = 8.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2$ en de standaarddeviatie op $\sigma = 1.3 \times 10^{-8} \text{ m}^2$. Deze laatste waarde is genomen aangezien dit de grootste waarde voor σ is die is gevonden (meting nr. 3 bij $T = 561 \text{ K}$). Het afbreekpunt van de Gauss-kromme wordt gekozen op $\langle A \rangle \pm 2\sigma$. Het effect van de variatie in de doorsnede is voor de vier temperaturen weergegeven in fig. 5.18.

Uit fig. 5.18 blijkt dat de berekende curves niet ver buiten de foutgebieden van de gefitte punten liggen; bij $T = 546 \text{ K}$ en $T = 551 \text{ K}$ treden de grootste afwijkingen op. In het gebied waar de afschuifafhankelijkheid steeds meer een exponentieel karakter vertoont zal de invloed van de gebieden met een kleine doorsnede steeds toenemen met toenemende spanning. Aangezien voor de standaarddeviatie de grootste waarde is genomen die is bepaald, kan de invloed van insnoering bij die metingen waar geen insnoering is gesignaleerd, verwaarloosd worden. Zo bedragen de uitkomsten voor $\gamma_0 v_0$ volgens een fit aan data volgens de "oude" fit die verminderd zijn met een bedrag ter grootte van het verschil tussen de waarden volgens de onderbroken lijnen in fig. 5.18 en de waarden volgens de "oude" fit voor $T = 546 \text{ K}$ en $T = 561 \text{ K}$ resp. 292 \AA^3 en 320 \AA^3 , een reductie van ca. 7% t.o.v. de waarden van de "oude" fit (zie fig. 5.15). Dit heeft nauwelijks gevolgen wat betreft het aantal atomen aanwezig in v_0 (fig. 5.17). Bij meting nr. 6 bij $T = 561 \text{ K}$ is echter wel insnoering gesignaleerd zonder dat dit verwacht mag worden op grond van de variatie van de doorsnede. Nadere inspectie van het gebruikte lint echter laat zien dat er één gebied is aan te wijzen dat duidelijk een kleinere doorsnede heeft dan gemiddeld, veroorzaakt door het openscheuren van een dun gebied aan de rand van het proeflint. De gemiddelde doorsnede van het lint bedraagt $8.2 \times 10^{-8} \text{ m}^2$ en de standaarddeviatie is $0.3 \times 10^{-8} \text{ m}^2$. De doorsnede van het gesignaleerde gebied is $5.9 \times 10^{-8} \text{ m}^2$ oftewel ca. 8σ kleiner dan gemiddeld, een aanzienlijke verkleining van de doorsnede. Dit geeft wel aanleiding tot insnoering, zoals ook is waargenomen. Geconcludeerd kan worden dat insnoering optreedt als een kritische grens van de doorsnede op een bepaalde plaats in het lint wordt overschreden. De insnoering is zichtbaar als een stijging van de afschuifsnelheid.

Insnoering kan echter een verandering van de verdeling van de doorsnede tot gevolg hebben. Als er sprake is van een te grote en/of een te lange belasting van het proeflint kan i.p.v. een Gaussische verdeling een a-symmetrische verdeling optreden, zoals weergegeven in fig. 5.19. Het effect is dat bijdrage aan de afschuifsnelheid van de gebieden met een kleine doorsnede niet "gecompenseerd" wordt door de gebieden met een grotere doorsnede. Dit uit zich in een toename van de afschuifsnelheid.

Resumerend kan gezegd worden dat de invloed van een variërende doorsnede niet groot is: voor de grootst gevonden standaarddeviatie blijkt het effect nagenoeg verwaarloosbaar. Indien insnoering optreedt wordt dit waargenomen als een verhoging in de afschuifsnelheid.

5.5 Vergelijking met de literatuur.

In fig. 5.20 zijn de waarden voor $\gamma_0 v_0$ weergegeven voor amorf FeNiB, PdSi en FeBSi (lit. [9]). De metingen in dit verslag zijn uitgevoerd, uitgaand van $T_g = 600 \text{ K}$ voor PdNiP, rond $T/T_g = 0.93$. De waarden van $\gamma_0 v_0$ voor FeNiPB, PdSi en FeBSi bedragen bij deze

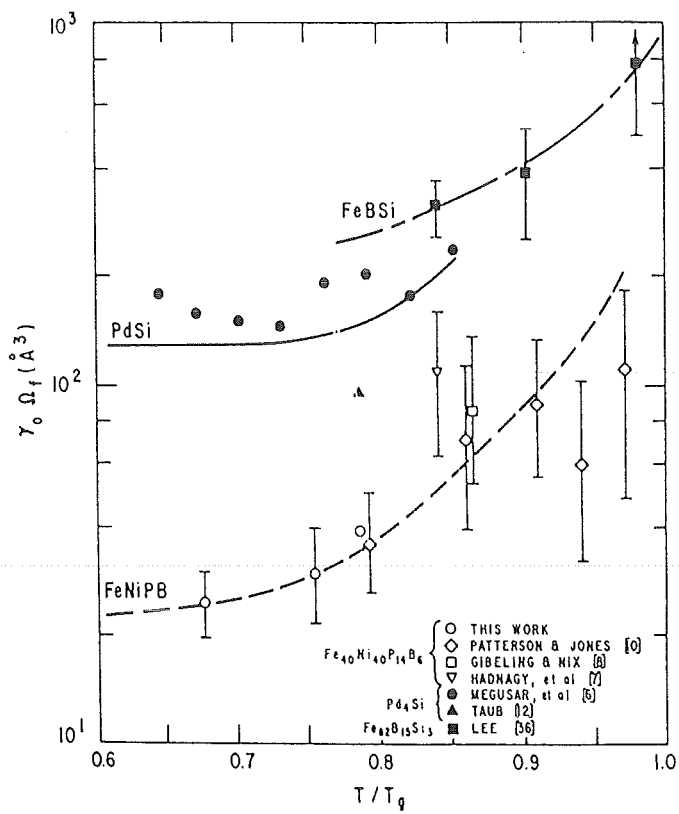


Fig. 5.20. De waarden voor $\gamma_0 v_0$ van FeNiPB, PdSi en FeBSi. Uit lit. [9].

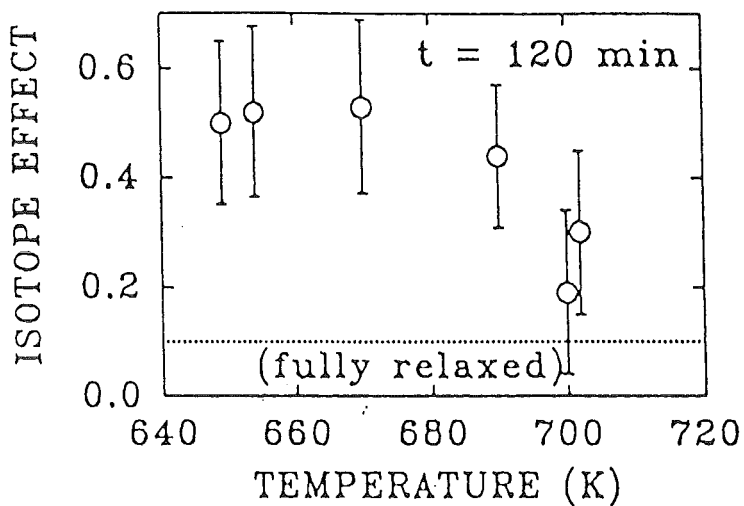


Fig. 5.21. Het isotoopeffect voor Co-diffusie in amorf CoFeNbB als functie van de gloeitemperatuur.

temperatuur resp. ca. 90, 250 (gevonden door extrapolatie) en 350 Å³, in redelijke overeenstemming met de gevonden waarden in dit verslag, variërend van 312 Å³ tot 339 Å³ voor resp. T = 546 K en T = 561 K. Voor FeNiPB wordt voor de "aktiveringsenergie" van het afschuivingsvolume-produkt gevonden Q_s = 27 kJ/mol dat in de zelfde orde van grootte ligt als 15 kJ/mol voor PdNiP.

In § 5.4 is gebleken dat afschuiving plaatsvindt over een volume v₀ waarin zich ca. 24 atomen bevinden. De afschuiving of vloeï lijkt zich dus als een collectief proces af te spelen. Hetzelfde lijkt op te gaan voor het diffusieproces. In fig. 5.21 is het zgn. isotoopeffekt van cobalt diffusie weergegeven, zoals waargenomen in amorf Co_{76.7}Fe₂Nb_{14.3}B₇ (lit. [14]). Het isotoopeffekt is gedefinieerd als

$$E = \frac{D_{\alpha}/D_{\beta} - 1}{\sqrt{m_{\beta}/m_{\alpha}} - 1} \quad (5.11)$$

waarin D_i en m_i resp. de diffusiecoëfficiënt en de massa van isotoop i. Het isotoopeffekt is een maat voor de bijdrage van de verschillende atoommassa's aan het diffusieproces: een lage waarde voor E betekent dat een groot aantal atomen betrokken zijn bij het diffusieproces. Uit fig. 5.21 blijkt dat het isotoopeffekt daalt van een waarde die overeenkomt met een verplaatsing van één atoom bij lage gloeitemperaturen (hetgeen overeenkomt met de *as quenched* toestand) naar een lage waarde E = 0.1 voor hoge temperaturen. De laatste waarde impliceert dat tenminste ca. 10 atomen betrokken zijn bij een diffusiesprong in de evenwichtstoestand.

6. Conclusies.

• De deformatievergelijking, vgl. 2.15, die de spanningafhankelijkheid van de afschuifsnelheid van amorfe metalen beschrijft in termen van onder meer een afschuivingsvolume-element ter grootte $\gamma_0 v_0$ en een frequentiefactor k_f voor de vloeï, beschrijft de metingen aan amorf $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ goed.

• De waarde van $\gamma_0 v_0$ van PdNiP voor het temperatuurgebied van 546 K tot 561 K neemt toe van 312 \AA^3 tot 342 \AA^3 , in goede overeenstemming met waarden uit de literatuur voor FeNiPB, PdSi en FeBSi. Uitgaande van een afschuiving γ_0 over één atoomafstand blijkt het defektvolume v_0 , voor $\gamma_0 v_0 = 330 \text{ \AA}^3$, uit minimaal ca. 24 atomen te bestaan.

• De aanname dat de aktiveringsenergie voor defektannihilatie, Q_r , gelijk is aan de aktiveringsenergie voor vloeï, Q_f , volgt niet direkt uit de metingen van de afschuifsnelheid als funktie van de aangelegde schuifspanning, maar blijkt wel goed aan te sluiten bij de metingen. Dit geldt echter niet voor de frequentiefaktoren ν_r en ν_f voor resp. defektannihilatie en vloeï: de verhouding ν_r/ν_f bedraagt 630.

Literatuur

1. D. Turnbull and M.H. Cohen, Journ. Chem. Phys. **29**, 1049 (1958)
2. D. Turnbull and M.H. Cohen, Journ. Chem. Phys. **34**, 120 (1961)
3. S. Glasstone, K.J. Laidler and H. Eyring, *The theory of rate processes. The kinetics of chemical reactions, viscosity, diffusion and electrochemical phenomena*, p. 480, New York (1941)
4. F. Spaepen, in *Physics of Defects* (edited by R. Balian *et al.*), Les Houches Lectures XXXV, North-Holland, Amsterdam (1981)
5. F. Spaepen, Acta Metall **25**, 407 (1977)
6. A.Q. Tool, J. Amer. Ceram. Soc. **29**, 240 (1946)
7. P.A. Duine, J. Sietsma and A. van den Beukel, Acta Metall. Mater. **40**, 743 (1992)
8. A. van den Beukel, S. van der Zwaag and A.L. Mulder, Acta Metall. **32**, 1895 (1984)
9. A.I. Taub, Acta Metall. **30**, 2117 (1982)
10. A. van den Beukel, E. Huizer, A.L. Mulder and S. van der Zwaag, Acta Metall. **34**, 483 (1986)
11. P.A. Duine, *De viscositeit van amorf PdNiP*, afstudeerverslag Faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde, TU Delft (1990).
12. A.L. Mulder, *Selected Properties of some Metallic Glasses*, proefschrift Universiteit Utrecht, Nederland (1983)
13. P.A. Duine, J. Sietsma, B.J. Thijsse en L. Pusztai, Phys. Rev. B. **50**, 13240 (1994)
14. K. Rätzke, P.W. Hüppe and F. Faupel, Phys. Rev. Lett. **68**, 2347 (1992)

Samenvatting

Het deformatiegedrag van amorf $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ in metastabiel evenwicht is onderzocht m.b.v. kruipexperimenten nabij het glaspunt. Hiertoe is een reeds bestaande meetopstelling, die, zoals na uitvoerige metingen is gebleken, niet meer voldeed aan de eisen, veranderd door het aanbrengen van een nieuwe oven. Verdere veranderingen behelsden het zo konstant mogelijk houden van de temperatuur in de oven in plaats en tijd. De metingen, de afschuifsnelheid als functie van de aangelegde (schuif-)spanning, zijn geanalyseerd met een model dat afschuiving beschrijft in termen van een zgn. afschuivingsvolume-produkt $\gamma_0 v_0$. Hierbij wordt uitgegaan van het feit dat deformatie plaasvindt door een plaatselijke afschuiving γ_0 over een volume-element ter grootte v_0 .

Gebleken is dat het model de experimenten goed kan beschrijven. De waarden die gevonden zijn voor het afschuivingsvolume-produkt variëren van 312 \AA^3 bij een temperatuur van 546 K tot 339 \AA^3 bij 561 K, in goede overeenstemming met literatuurwaarden voor andere amorfe metalen. De grootte van $\gamma_0 v_0$ suggereert dat vloeï in een amorf metaal een collectief proces behelst. Dit lijkt ook voor een proces als diffusie het geval te zijn. De invloed van de onregelmatigheid van het oppervlak van de PdNiP-linten, en dientengevolge voor de afschuifsnelheid, blijkt nauwelijks van invloed op de gevonden waarden van $\gamma_0 v_0$.

De metingen wat betreft de viscositeit sluiten goed aan bij eerdere experimenten en de conclusie dat de aktiveringsenergie voor het verdwijnen van extra ingesloten zgn. vrij volume, oftewel annihilatie van defekten, gelijk is aan de aktiveringsenergie voor afschuiving (vloeï) lijkt gerechtvaardigd.

