

ZENER RELAXATIE IN Au₃CU BIJ DECOMPRESSIE

door

R.H. Duijts

Verslag over het afstudeerwerk, verricht onder leiding
van Prof.dr.ir. P. Penning en Ir. C.M. van Baal,
Laboratorium voor Metaalkunde, Sectie Metaalfysica,
Rotterdamseweg 137, Delft.

Juni 1973.

INHOUDSOPGAVE

	<u>pag.</u>
Inhoudsopgave	1
1. Inleiding	2
2. Theoretische achtergrond	3
2.1. Beschrijving van het effect	3
2.2. Theorieën over de relaxatiesterkte	4
2.2.1. Inleiding	4
2.2.2. De theorie van Zener	4
2.2.3. De theorie van Nowick	5
2.2.4. De theorie van Le Claire en Lomer	6
2.3. De relaxatietijd τ	8
3. De meetopstelling	10
3.1. Inleiding	10
3.2. Het drukvat	10
3.3. De temperatuursregeling	12
3.3.1. De buitenspiraal	12
3.3.2. De binnenspiraal	12
3.4. De temperatuurmeting	13
3.5. De rekstrookjes	14
4. De meetresultaten	16
4.1. Inleiding	16
4.2. De uitzettingscoëfficiënt	17
4.3. De relaxatiemetingen	18
4.4. De relaxatiesterkte	20
5. Discussie en suggesties	21
5.1. De rekstrookjes	21
5.2. De relaxatietijd en de activeringsenergie	21
5.3. De relaxatiesterkte	21
5.4. Het "rest"signaal	22
5.5. Suggesties	22
6. Samenvatting	23
Summary	23
Literatuurlijst	25
Appendix A	26
Appendix B	27
Figuren	29 t/m 35

1. INLEIDING

Wanneer van een schaakbord de kleur van één veld bekend is, zijn de kleuren van alle overige velden bekend. Als men nu van een niet te groot aantal willekeurige velden de kleur verandert, kan men de kleuren van alle overige velden met een zekere waarschijnlijkheid noemen. Men noemt dit lange afstandsorde. Als men het schaakbord in stukken zaagt van verschillende grootte en deze stukken willekeurig tegen elkaar aanlegt, kunnen er alleen maar betrouwbare uitspraken gedaan worden over de kleur van de velden, die in de onmiddellijke omgeving van een bepaald veld liggen. Dit noemt men korte afstandsorde.

Ook in kristalroosters, waarvan de roosterplaatsen bezet worden door verschillende atomen heerst een orde, die met de termen lange- en korte-afstandsorde beschreven kan worden. Deze orde blijkt afhankelijk te zijn van verschillende toestandsgrootheden, zoals de aard en samenstelling van het kristal, de temperatuur en de spanningstoestand.

Wanneer een van deze toestandsgrootheden plotseling verandert, zal er naast een instantane verandering van o.a. de gemiddelde atoomafstand ook een verandering moeten plaatsvinden in de orde. Omdat daartoe een herverdeling van de atomen over de verschillende roosterplaatsen noodzakelijk is, is deze verandering niet instantaan: zij zal afhankelijk zijn van de beweeglijkheid van de atomen.

Men vermoedt dat het hiervoor beschreven mechanisme de oorzaak is van de zgn. Zener relaxatie, een relaxatie-effect dat optreedt in de rek na mechanische deformatie van het kristal, en dat Zener (1) in 1943 waarnam bij α -messing.

Bij dit onderzoek werd de Zener relaxatie onderzocht, door een staafje polykristallijn Au 25 at % Cu onder alzijdige, hoge druk te brengen en dan de druk plotseling tot de omgevingsdruk terug te brengen, in een temperatuurgebied waarvan bekend is dat er in deze legering alleen korte afstandsorde heerst. De tijdsafhankelijke rek, die dan optreedt, werd met behulp van halfgeleiderrekstrookjes gemeten.

2. THEORETISCHE ACHTERGROND

2.1. Beschrijving van het effect

Volgens de klassieke elasticiteitstheorie bestaat er een lineair verband tussen de rek ϵ en de aangelegde spanning σ volgens de wet van Hooke. Bij de Zener relaxatie treedt er na het aanbrengen van de spanning en de daardoor veroorzaakte elastische rek, nog een tijdsafhankelijke rek op, die in eerste benadering beschreven kan worden als de sprongresponsie van een eerste orde systeem:

$$\epsilon = (1 - \delta J \cdot e^{-t/\tau}) J \sigma$$

Hierin is t de tijd na het aanbrengen van de spanning, τ een tijdsconstante van het relaxatieproces, J een elastische constante, terwijl δJ de relaxatiesterkte van de elastische constante genoemd wordt. Figuur 1 geeft een schematisch beeld van het effect. Zoals aan de figuur al te zien is, is gebleken dat het proces omkeerbaar is.

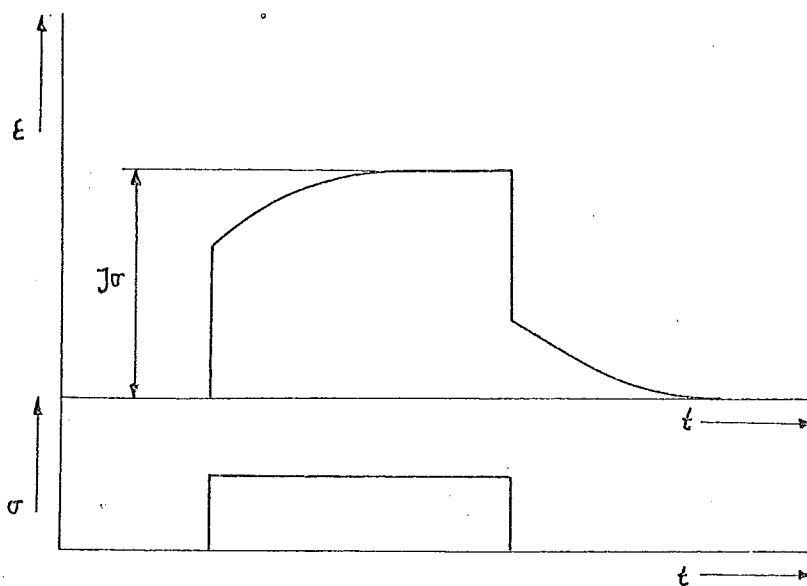


Fig. 1. *Zener Relaxatie*

2.2. Theorieën over de relaxatiesterkte

2.2.1. *Inleiding*

De theoretische benadering van de ordetoestand van een kristal is gecompliceerd. Tot op heden schijnt er nog geen eenvoudige methode te bestaan om met enige zekerheid te voorspellen hoe groot het Zener relaxatie-effect zal zijn bij een willekeurig uitgekozen vaste oplossing.

Om de ordetoestand van een kristal exact te beschrijven, zou het noodzakelijk zijn, dat de plaats van *alle* opgeloste atomen bekend is. Dit is om begrijpelijke redenen onmogelijk. Men is gedwongen het rooster te beschrijven met parameters die slechts de concentraties van kleine deelconfiguraties bepalen. Naarmate de gekozen deelconfiguratie, waarmee men het rooster beschrijft, uit meer atomen bestaat, wordt de benadering beter; de berekening wordt echter onevenredig gecompliceerder. Het is dan ook niet verwonderlijk, dat de computer steeds meer ingeschakeld wordt bij de beschrijving van de ordetoestand van een kristal.

2.2.2. *De theorie van Zener (1, 2)*

Bij deze theorie worden alleen paren van twee opgeloste atomen beschouwd. Om deze opgeloste paren als individuele, geïsoleerde eenheden te beschouwen, beperkt deze theorie zich tot verdunde vaste oplossingen, waarin het aantal paren relatief klein is. Aangenomen wordt nu, dat wanneer er een uitwendige spanning aangebracht wordt, deze paren, die bestaan uit atomen van een andere grootte dan die in het matrixrooster, zodanig van stand veranderen dat zij de inwendige spanning in het rooster verminderen. Onder de aanname, dat het "omklappen" van zo'n paar een lineaire bijdrage levert aan de vrije energie, wordt een uitdrukking voor de relaxatiesterkte gevonden, die:

- 1) Evenredig is met concentratie van de opgeloste atomen en de temperatuur volgens: $\delta J \approx \frac{c^2}{kT}$. De evenredigheid met het kwadraat van de concentratie is al door vele onderzoekers gevonden (7, 9). Experimenteel werd echter door Li en Nowick (3) een temperatuursafhankelijkheid gevonden waarbij $\delta J \approx 1/(T-T'_c)$: hierin is T'_c een soort kritieke temperatuur.
- 2) Een richtingsafhankelijkheid van de relaxatiesterkte bij eenkristallen voorspelt, waarvan experimenteel gevonden werd, dat zij voor b.c.c.-kristallen onjuist, en voor f.c.c.-kristallen slechts kwalitatief juist is (4).
- 3) Nul zou zijn bij alzijdige druk, in tegenstelling tot het bij dit

onderzoek en dat van Sipkes (5) bij Au_3Cu , en door Seraphim en Nowick bij Li-Mg (4), gevonden resultaat.

2.2.3. De theorie van Nowick (6)

Dit is een ruwe benadering van het effect dat de orde op de gemiddelde atoomafstand heeft.

Als parameters die het rooster, dat uit A- en B-atomen bestaat, beschrijven, neemt men de concentraties van de paren:

$$\begin{aligned} p_{AA} &= N_{AA}/N \\ p_{AB} &= p_{BA} = N_{AB}/N \\ p_{BB} &= N_{BB}/N \end{aligned}$$

Hierin zijn N_{AA} , N_{AB} en N_{BB} de aantallen van de paren die resp. uit twee A, een A en een B, twee B-atomen bestaan, terwijl N het totale aantal paren is. Nu geldt voor de toestand van totale wanorde, wanneer c de concentratie van B-atomen is:

$$\begin{aligned} p_{AA} &= (1-c)^2 \\ p_{BA} &= p_{AB} = (1-c)c \\ p_{BB} &= c^2 \end{aligned}$$

Immers, de kans dat naast een atoom zich bijv. een B-atoom bevindt, is bij volkomen wanorde gelijk aan de concentratie van B-atomen. Wanneer men aan ieder AA-, BB- en AB-paar een bepaalde lengte toekent: resp. d_{AA} , d_{BB} en d_{AB} , dan geldt voor de gemiddelde atoomafstand:

$$d = 2p_{AB}d_{AB} + p_{AA}d_{AA} + p_{BB}d_{BB}$$

Invullen van de bovenstaande waarden van de paarconcentraties geeft:

$$d = d_{AA} (1 + K_1c - K_2c^2)$$

met

$$K_1 = \frac{2(d_{AB} - d_{AA})}{d_{AA}} \quad \text{en} \quad K_2 = \frac{2d_{AB} - (d_{AA} + d_{BB})}{d_{AA}}$$

Deze vergelijking geldt bij benadering ook, als er een geringe mate van korte afstandsorde bestaat.

Wanneer nu de bindingslengte van een AB-paar het gemiddelde zou zijn van d_{AA} en d_{BB} , ofwel $d_{AB} = \frac{d_{AA} + d_{BB}}{2}$, dan is $K_2 = 0$ (wet van Vegard). Er zou dan bij deformatie geen noodzaak bestaan voor ordening in het kristal, dus $\delta J = 0$. Vermoedelijk is dus de factor K_2 een maat voor de orde, en dus een maat voor de relaxatiesterkte.

Experimenteel bleek inderdaad dat er geen verband bestaat tussen δJ en K_1 ; wèl dat er een ruwe correlatie bestaat tussen δJ en K_2 .

2.2.4. De theorie van Le Claire en Lomer (7)

Deze theorie neemt ook als deelconfiguratie twee atomen. Dit levert dezelfde variabelen op, als bij de theorie van Nowick gebruikt werden, dus p_{AB} , p_{AA} en p_{BB} ; maar er wordt tevens onderscheid gemaakt tussen paren in de verschillende kristallografische richtingen.

Met deze parameters wordt met behulp van de quasi-chemische benadering een vrije energieterm opgesteld, waarin tevens de elastische spanning verwerkt is. Deze levert een lineaire, richtingsafhankelijke bijdrage tot de inwendige energie.

Zij maken dan gebruik van de algemene thermodynamische formule:

$$\sigma = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial F}{\partial \epsilon} \right)_{T, \bar{s}}$$

Hierin is σ de spanning, V het totale volume van het kristal, F de vrije energie, ϵ de rek, T de temperatuur en \bar{s} de evenwichtswaarde van de ordeparameter.

De ongerelaxeerde elasticiteitsmodulus wordt dan gegeven door

$$M_u = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} \right)_{T, \bar{s}}$$

waarbij de ordeparameter constant gehouden wordt. De gerelaxeerde elasticiteitsmodulus wordt gegeven door:

$$M_r = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} \right)_T$$

waarbij de orde wèl mag veranderen. In de uitdrukking die hiermee voor de relaxatiesterkte gevonden wordt met:

$$\delta M = \frac{M_u - M_r}{M_u}$$

worden de ordeparameters ingevuld, die gevonden worden uit de evenwichtsvoorwaarden van de vrije energie (in de quasi-chemische benadering). Vreemd is in deze theorie dat bij de bepaling van de uitdrukking voor σ nog geen onderscheid gemaakt werd tussen de gerelaxeerde en ongerelaxeerde situatie.

Zoals uit deze zeer globale uiteenzetting al moge blijken, worden er ook in deze theorie een groot aantal benaderingen toegepast, waarvan de belangrijkste zijn:

- 1) De toestand van het kristal wordt beschreven met een - per definitie - te klein aantal parameters.
- 2) De vrije energie formule die met deze parameters bepaald wordt, is ook al weer een benadering. Het is namelijk voor een driedimensionaal rooster nog niet mogelijk gebleken om de extra relatie die er tussen de concentraties van de basisfiguren (hier: de paren) en de "overlap" figuren (de enkele atomen) toch moeten bestaan, te bepalen (8).
- 3) De rek levert alleen maar een bijdrage tot de energie, de bijdrage tot de entropie wordt verwaarloosd.
- 4) De interactie-energieën tussen de atomen zoals die hier aangenomen worden, geven alleen maar aanleiding tot centrale krachten, een aanname die voor metaalroosters niet gerechtvaardigd is (Gauchy-relaties).

Gevonden werd een verband met de temperatuur en de concentratie volgens:

$$\delta J \approx \frac{c^2(1-c)^2}{kT}$$

Experimenteel is het verband met c^3 en c^4 nog niet gevonden. De anisotropie van δJ , die uit deze theorie volgt, komt wat beter overeen met de experimenteel gevonden waarden dan bij de Zenertheorie, maar zowel voor het b.c.c.- als voor het f.c.c.-geval zijn de verschillen nog te groot. Tenslotte wordt er met deze theorie wél een relaxatie-effect verwacht bij alzijdige druk.

Hoewel de laatste twee benaderingen, die hierboven genoemd werden niet gebruikt werden door Van Baal (12), bleven er toch nog grote verschillen bestaan tussen de theoretisch en experimenteel gevonden resultaten. Deze theorie was ook opgesteld op basis van de quasi-chemische benadering van de vrije energie met behulp van de paarconcentraties, en noodzakelijk blijft dus een betere benadering van de vrije energie.

2.3. De relaxatietijd τ

Voor de overgang van het rooster naar een andere ordetoestand is het noodzakelijk dat de atomen zich verplaatsen. In substitutionele legeringen is deze verplaatsing alleen maar mogelijk door verplaatsing van vacatures. De snelheid van het relaxatieproces dat plaatsvindt is dus afhankelijk van:

- 1) Het aantal vacatures dat aanwezig is.
- 2) De kans dat een vacature van plaats verandert.

Voor de theoretische benadering van het eerste punt moet worden uitgegaan van een orde-wanorde beschouwing, waarbij men een ternair systeem beschouwt, waarvan één concentratie variabel is. Men kan hier bijvoorbeeld de quasi-chemische methode voor gebruiken (Schapink (13)).

De kans dat een vacature zich verplaatst, of anders gezegd: dat een A- of een B-atoom zich verplaatst, is afhankelijk van de omgeving van de vacature en de Debije frequentie waarmee de atomen om hun evenwichtsstanden trillen. De theoretische achtergrond van de bepaling van de sprongkans zal ik hier toelichten door de benadering, die o.a. Radelaar (14) geeft, in grote lijnen te behandelen. Eerst wordt de energiewinst door een sprong van een A-atoom in een omgeving van n B-atomen, bepaald uit de paarenergieën, noem deze V_n^A . De sprongkans voor een bepaalde omringing wordt nu gegeven door een Boltzmanfactor: $\exp(-V_n^A/kT)$. De kans dat er een omgeving van n B-atomen is, kan statistisch uit de paarconcentraties bepaald worden, noem deze kans q_n^A . Het produkt van deze factoren gesommeerd over alle $(z-1)$ naaste burens levert dan voor de sprongkans van een A-atoom:

$$M_A = v_A \sum_{n=0}^{z-1} \exp\left(-\frac{V_n^A}{kT}\right) q_n^A$$

Hierin is v_A de Debijefrequentie van het A-atoom.

Op dezelfde wijze kan ook een uitdrukking voor de sprongkans van B-atomen gevonden worden.

Wanneer de concentratie van vacatures naast A resp. B-atomen p_{VA} en p_{VB} bedraagt, kunnen we de gemiddelde beweeglijkheid van vacatures definiëren met:

$$M_V = p_{VA} M_A + p_{VB} M_B$$

Het blijkt dat de temperatuurafhankelijkheid van de relaxatietijd bij legeringen beschreven kan worden met behulp van de vergelijking:

$$\tau = \tau_0 \exp(Q_Z/kT)$$

Hierin is τ_0 de relaxatietijd bij $T = \infty$ en Q_Z de activeringsenergie. Men zou verwachten dat de relaxatietijden en de daarmee berekende activeringsenergieën van de Zener relaxatie een nuttige uitbreiding geven van de activeringsenergieën die berekend zijn met behulp van diffusiemetingen. Diffusie-experimenten moeten immers bij relatief hoge temperaturen plaatsvinden, omdat het aantal atoomsprongen, nodig om de diffusie over een meetbare afstand te doen plaatsvinden, zeer groot is. Bij de Zener relaxatie wordt het effect voor het grootste gedeelte veroorzaakt door atomen die over één atoomafstand verspringen, dus kan er bij veel lagere temperaturen gemeten worden.

Nu blijkt echter dat de activeringsenergie, gevonden met Zener relaxatiemetingen, kleiner (5 tot 10%) is dan elk der activeringsenergieën gevonden met behulp van diffusie-experimenten, dus $Q_Z < Q_A$ en $Q_Z < Q_B$. Voor dit resultaat is tot nu toe nog geen bevredigende verklaring gevonden. De oorzaak hiervan moet gezocht worden in de onbekendheid met de theoretische achtergronden van de Zener relaxatie. Welke atoomsprongen de relaxatie veroorzaken is nog niet duidelijk.

3. DE MEETOPSTELLING

3.1. Inleiding

Het doel van dit onderzoek was de meting van het effect van de Zener relaxatie op de rek bij Au 25 at % Cu, die door een sprong in de alzijdige druk veroorzaakt werd, als functie van de temperatuur.

De preparaten werden onder druk gezet in een drukvat waarin olie als het drukmedium fungeert. Door de geringe compressibiliteit van olie is de druksprong eenvoudig te realiseren door een kraantje in het druksysteem te openen. De rek werd gemeten door middel van een halfgeleiderrekstrookje, dat op het preparaat geplakt was. De temperatuur in het vat werd gemeten met een platinaweerstand. De rekstrookjes en de platinaweerstand waren opgenomen in meetbruggen, waarin twee schrijvers de weerstandsverandering van de rekstrookjes en de platinaweerstand registreerden. De temperatuur werd geregeld door middel van twee stookspiralen; één binnenin het vat en de ander aan de buitenkant.

Omdat ik aanvankelijk met de opstelling van mijn voorganger in dit onderzoek, de heer M. P. Sipkes, gemeten heb, zal in het nu volgende ook gedeeltelijk zijn opstelling beschreven worden, met de redenen waarom die gewijzigd is.

3.2. Het drukvat

Ik ben mijn experimenten begonnen met het drukvat dat Sipkes geconstrueerd heeft. Omdat na enige tijd bleek, dat dit vat niet voldeed, is aan de hand van de ervaring, die daarmee opgedaan is, een nieuw vat gemaakt. Het eerste drukvat bestond uit een dikwandige messing pot, die op een massieve cylinder geschroefd was (zie fig. 2). Deze cylinder was weer aan de onderkant van een tafel gemonteerd. De eigenlijke drukafdichting werd verzorgd door een koperen ring, die bij het aandraaien de naad tussen pot en cylinder afdichtte. De cylinder bevatte de elektrische doorvoeren voor de rekstrookjes en de platinaweerstand, de pot die van de binnenverwarmingsspiraal. Deze doorvoeren bestonden uit stalen capillairen, waarin de elektrische isolatie verzorgd werd door een porceleinen huls, terwijl de drukafdichting door ingesmolten araldiet gerealiseerd werd. Omdat araldiet boven $\pm 200^{\circ}\text{C}$ verkoolt, werden deze capillairen even buiten het vat gekoeld.

Aan de constructie van een drukvat, zoals hier geschetst is, kleven grote bezwaren waarvan de twee belangrijkste zijn:

- 1) De drukafdichting van de ring is gebaseerd op het feit, dat als de ring van een zachter materiaal gemaakt is dan het vat, hij tijdens

het aandraaien van de pot zodanig vervormd wordt, dat hij goed afdicht. Voor het vast- en losdraaien van de pot zijn daardoor zeer grote krachten nodig, zo groot dat er hefboomen van 3 meter voor gebruikt moesten worden. Deksel en pot waren niet op deze krachten berekend; met het gevolg dat zij bij deze procedure getordeerd werden. Bij een poging om tot een zelfafdichtend systeem te komen, d.w.z. dat de afdichting door de druk zelf verzorgd wordt, heb ik de koperen ring vervangen door een viton rubberring. Door de druk wordt de ring vervormd en dicht zeer goed af; maar in tegenstelling tot de specificaties is het viton niet bestand tegen de temperaturen waarmee met dit onderzoek gewerkt wordt en gaat vloeien.

- 2) Het systeem van elektrische doorvoeren dat hier gebruikt wordt, is onbetrouwbaar en zeer moeilijk te repareren. In de zeer nauwe opening van het capillair bevindt zich de elektrische verbinding, de isolatie met het vat, en bovendien de drukafdichting. Over de lengte van het capillair treden zeer grote temperatuursverschillen op. Het is dan ook niet verwonderlijk, dat regelmatig een falen optrad van de druk- of de elektrische isolatie. Om deze mankementen te repareren, dienen of alle capillairen losgesoldeerd en vervangen te worden, of het desbetreffende capillair moet met een 1 mm-boortje over een afstand van 30 cm uitgeboord worden.

Op grond van deze ervaringen en met behulp van de literatuur (10) zijn de heer De Koster en ik tot de constructie van een nieuw vat gekomen, waarvan de belangrijkste verschillen met het oude vat zijn:

- a) De drukafdichting wordt verzorgd door een zelfafdichtend systeem.
- b) De elektrische doorvoeren bestaan uit een gemakkelijk demonteerbaar systeem van koperen draadeinden met moeren, waarbij de isolatie verzorgd wordt door teflon en mica ringetjes.

Het vat bestaat uit een stalen pot, die op de tafel geschroefd is, met daarin het deksel dat naar beneden gedrukt wordt door een drukmoer, die met een schroefdraad aan de buitenkant in de pot geschroefd wordt. Tussen het deksel en de drukmoer bevinden zich een stalen en een koperen ring (zie fig. 3).

Door aandraaien van de drukmoer wordt een eerste drukafdichting verzorgd. Wanneer men de druk op de olie aanbrengt, wordt het deksel omhooggeperst en de koperen ring tegen de naden aangedrukt. Bovenop het deksel bevindt zich een linksdraaiende moer waardoor bij de demontage met de drukmoer het deksel mee omhooggaat. Het is ook mogelijk bij de demontage

de oliedruk als hulpmiddel te gebruiken.

De druk wordt aangebracht door middel van een schroefperspomp. De grootte van de druk is af te lezen op een Haennimanometer met een nauwkeurigheid van ± 5 atm. Door het openen van een kraan kan de druk plotseling verlaagd worden tot één atmosfeer (fig. 4).

welke drukken?

3.3. De temperatuursregeling

3.3.1. *De buitenspiraal*

De meettemperatuur ligt tussen de 200°C en 230°C . Om dit te bereiken is een stookspiraal rond het vat aangebracht, die gevoed wordt door een gelijkstroomvoedingsapparaat.

De temperatuur wordt geregeld door een simpel aan/uit systeem, dat bestaat uit een thermokoppel, waarvan de hete las aan de wand van het vat bevestigd is, een lichtvlekgalvanometer, een fotoweerstand en een transistor-schakelaar. Er wordt een extra weerstand in de stroomkring opgenomen door de transistorschakelaar, als de thermospanning boven een ingestelde waarde komt (zie fig. 5). Omdat de temperatuur lange tijd gehandhaafd moest worden, is voor de veiligheid nog een extra transistorschakelaar (S_2) in het schema opgenomen. De schakelaar S_3 is er om de transistorschakelaars niet onnodig te belasten bij het opwarmen met hoge stroomsterktes.

kan loech met gele...

Hoewel de temperatuur aan de buitenkant van het vat om een ingestelde waarde schommelt, wordt deze door de grote warmtecapaciteit van het vat geheel gedempt en is binnenin het vat het verloop in temperatuur niet groter dan $.02^{\circ}\text{C}/\text{uur}$, wanneer de druk niet verandert.

met geest.

3.3.2. *De binnenspiraal*

Elke drukverandering veroorzaakt een temperatuursverandering (adiabatische compressie en decompressie). Het is dus noodzakelijk om, voordat de druksprong optreedt, de druk zo constant mogelijk te houden, en tijdens de sprong de onvermijdelijke temperatuursprong trachten te compenseren. Door een druksprong van 500 atm. ontstaat er een temperatuursdaling van $\pm 7^{\circ}\text{C}$. Om deze piek te compenseren is er in de drukkamer een stookspiraal aangebracht, waardoor direct na de drukval enige secondes een grote gelijkstroom gestuurd wordt. Oorspronkelijk werd deze tijd ingesteld met een systeem, waarbij een servomotor een stel schijven aandreef, die een microscharakelaar bedienden. Om nu de toegevoerde warmte zoveel mogelijk hetzelfde sprongkarakter te geven, als de door de drukval veroorzaakte temperatuursdaling heeft, moet de stroompuls zo hoog mogelijk zijn, wat korte tijden impliceert. Deze tijden konden met het servosysteem niet

??

nauwkeurig genoeg gereproduceerd worden, en daarom is er een electronische tijdschakelaar gemaakt. Deze schakelaar schakelt ± 60 Watt in gedurende de experimenteel als optimaal bepaalde tijd van 1.9 sec. na een drukval van 500 atm., waardoor de temperatuur binnen een minuut op $.1^{\circ}\text{C}$ en binnen ongeveer 10 min op $.02^{\circ}\text{C}$ nauwkeurig het oude niveau bereikt heeft.

3.4. De temperatuurmeting

Het is niet mogelijk, om met het gebruikte type elektrische doorvoeren, de temperatuur in het vat met een thermokoppel te meten. Daarom werd de temperatuur bepaald met een platinaweerstand; aanvankelijk met een platinaweerstand die in het laboratorium vervaardigd was, later met een weerstand van het fabrikaat Heraeus die t.o.v. de eerste het voordeel heeft dat zijn afmetingen veel kleiner zijn en hij een veel grotere betrouwbaarheid heeft.

De weerstand werd gemeten met behulp van een Wheatstonebrug, waarbij als indicator een Kipp BD5 schrijver gebruikt werd, zodat het temperatuurverloop gedurende een experiment geheel bekend is. Meting van de weerstand met behulp van een compensator zoals Sipkes gedaan heeft, heeft het nadeel t.o.v. een Wheatstonebrug dat er veel hogere eisen gesteld moeten worden aan de constantheid van de meetstroom.

De weerstand is geijkt met behulp van een koper-constantaan thermokoppel, waarbij bleek, dat de waarden van de weerstand ruim binnen de opgegeven toleranties (DIN 43760) vielen.

De platinaweerstand is drukafhankelijk. Druyvesteyn (11) beschrijft deze afhankelijkheid met:

$$\frac{\Delta R_x}{R_x} = (K_1 + 2K_2 - 1) \epsilon$$

Voor platina geeft hij de volgende cijfers:

$$K_1 + 2K_2 - 1 = 16.27$$

tempo afhankelijk?

$$x_{\text{pt}} = 3.60 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{kg}$$

met druk afk.

Voor een druk van 500 Atm, en omdat $\epsilon = \frac{x \Delta p}{3}$, vindt men:

$$\frac{\Delta R_x}{R_x} \approx 1.0 \cdot 10^{-3}$$

Bij dit onderzoek bleek:

$$\frac{\Delta R_x}{R_x} \approx 1.5 \cdot 10^{-3}$$

Het verschil kan veroorzaakt worden door een verschil in zuiverheidsgraad van het platina, of door de keramische beschermlaag.

3.5. De rekstrookjes

Daar men mag aannemen dat de grootte van het Zener relaxatie-effect zeer gering zal zijn (Sipkes e.a.), is duidelijk dat er hoge eisen gesteld moeten worden aan de gevoeligheid van de meting van de rek. In plaats van de normale metaalrekstrookjes, zijn bij dit onderzoek halfgeleiderrekstrookjes gebruikt. Deze rekstrookjes hebben het voordeel van een veel grotere gevoeligheid voor de rek (in de orde van 100 x), ze hebben echter twee nadelen:

- 1) Het verloop van de weerstand is niet lineair met de rek.
- 2) De gevoeligheid van de weerstand voor de temperatuur is groot.

Gebruikt zijn halfgeleiderrekstrookjes van het fabrikaat BLH, type SPB-3-20-35.

Het gedrag van de weerstand kan met de volgende vergelijking beschreven worden:

$$\frac{R-R_o}{R_o} = \frac{298}{T} \cdot GF \cdot \epsilon + \left(\frac{298}{T}\right)^2 \cdot C_2 \cdot \epsilon^2$$

*By Pt al 2 constanten in parameter voor ε
Hoe veel parameter wordt er?
moet ook pag. 16 b 2/*

hierin is:

$$R_o = R_{oo} \cdot (1 + \alpha \cdot T^2)$$

De waarden van de constanten R_{oo} , α , GF en C_2 zijn door de fabrikant bepaald door een rekstrookje uit een serie van vijf te ijken. Verder is T de temperatuur in $^{\circ}K$, R de weerstand van het strookje en ϵ de rek, Bij deze rek moet men wel in ogenschouw nemen, dat deze bestaat uit drie delen:

- 1) De rek die ontstaat door het opplakken van het rekstrookje op het preparaat. Deze kan bepaald worden uit de weerstand van het rekstrookje als hij vastgeplakt is, en het preparaat niet belast wordt.
- 2) De rek, die veroorzaakt wordt door de uitzetting van het preparaat en het rekstrookje zelf door de temperatuur. In eerste benadering is deze gelijk aan:

$$\epsilon_T = (\alpha_{\text{preparaat}} - \alpha_{\text{silicium}}) \times (T - T_0)$$

3) De eigenlijke rek, die veroorzaakt wordt door het preparaat.

Met behulp van het bovenstaande is de rek uit te rekenen; in de handleidingen en de tabellen die door de fabrikant bijgeleverd worden, zijn alleen maar benaderingsmethoden van de formule uitgewerkt. In mijn geval bestond er geen noodzaak om die te gebruiken, omdat alles zich op de terminal eenvoudig liet berekenen.

Omdat de rekstrookjes zo temperatuurgevoelig zijn, is een compensatieschakeling toegepast met een rekstrookje dat op een blokje goud is geplakt. Beide zijn in een Thomsonbrug opgenomen, zò dat:

$$\text{stand van de Thomsonbrug} = \frac{R_{\text{Au}_3\text{Cu-rekstrookje}}}{R_{\text{Au-rekstrookje}}}$$

Daar de uitzettingscoëfficiënt van Au en Au₃Cu slechts weinig verschillen en bovendien op beide preparaten rekstrookjes van dezelfde serie geplakt zijn, worden de temperatuursinvloeden tot een aanvaardbaar niveau teruggebracht.

De rekstrookjes werden op de preparaten geplakt met een twee componenten-, warm hardende-, epoxy-lijm EPY-500, fabriek: Baldwin.

Het gebruikte Au₃Cu preparaat is het zelfde als Sipkes gebruikt heeft.

Voor de concentratie Cu, die berekend is uit de meting van de roosterparameter met behulp van röntgenstraling, werd gevonden: 25.45 ± 0.5 at%.

4. DE MEETRESULTATEN

4.1. Inleiding

Uit het hoofdstuk meetopstelling bleek al dat de meting van de Zener relaxatie als gevolg van een druksprong, ondanks het feit dat het principe van de meting eenvoudig is, meettechnisch nog veel problemen schept. Als voornaamste oorzaken van deze problemen kunnen genoemd worden:

- 1) De combinatie hoge druk/hoge temperatuur.
- 2) De temperatuursprong veroorzaakt door de druksprong.
- 3) De duur van de meting.

In het nu volgende zal een korte toelichting op deze punten gegeven worden.

- 1) Het drukvat moet functioneren tot een druk van 800 atmosfeer in een temperatuurgebied van 200 tot 230°C. Dit betekent dat men in de materiaalkeuze voor de electrische en de drukisolatie zeer beperkt is. Ook speelt dit een rol bij de resultaten van de halfgeleiderrekstrookjes. Men is bij de berekening van de rek uit de weerstandsverandering afhankelijk van een aantal basisgegevens, die door de fabrikant verstrekt worden. Of deze gegevens ook bij deze andere omstandigheden gelden, is zeer de vraag. De rekstrookjes zijn namelijk geijkt in een een-assige spanningstoestand, terwijl de rekstrookjes hier, althans na de druksprong, gebruikt worden voor een twee-assige spanningstoestand. Ook de rek die door temperatuur uitzetting optreedt, is twee-assig. Tenslotte werd gemeten bij temperaturen, die aan de grens van het temperatuurgebied lagen, dat door de fabrikant gespecificeerd werd.
- 2) Het is per definitie onmogelijk om de temperatuursprong, veroorzaakt door de druksprong, geheel te compenseren. Met de in het vorige hoofdstuk beschreven methode is een zeer redelijke compensatie breikt; er blijft echter altijd een temperatuurverloop over dat met een zekere relaxatietijd beschreven kan worden. Het is echter aannemelijk, dat dit effect op de metingen verwaarloosbaar is, omdat een gesimuleerde temperatuursprong d.m.v. de binnenstookspiraal een klein effect te zien gaf op de uitslag van de schrijver van de Thomsonbrug.
- 3) Bij de metingen van het Zener relaxatie-effect met de torsie- of de buigingsslinger-methode krijgt men een middenfrequent meetsignaal dat eenvoudig electronisch versterkt kan worden. De hier gebruikte methode levert een langzaam verlopend meetsignaal, waardoor er hoge eisen ge-

*meetsignaal
tekst*

steld moeten worden aan de stabiliteit van de versterkers en de toestandparameters, speciaal de temperatuur.

Aanvankelijk was het doel van dit onderzoek het verbeteren van de relaxatiesterktemetingen van Sipkes met behulp van de door hem ontwikkelde apparatuur. Ik ben dan ook begonnen met ijkmetingen aan de halfgeleiderrekstrookjes en de platinaweerstand, maar toen bleek, dat het met de beschikbare apparatuur niet mogelijk was zijn metingen te reproduceren, heb ik mijn onderzoek noodgedwongen toegespitst op de volgende punten:

- 1) Het construeren van een betrouwbaar drukvat.
- 2) Het meten van de relaxatietijd en de globale grootte van het Zener relaxatie-effect.

4.2. De uitzettingscoëfficiënt

Een controle voor de resultaten van de rekstrookjes is de meting van de uitzettingscoëfficiënt en de compressiemodulus van een bekend materiaal. In het temperatuurgebied van 0 tot 100°C werd voor Cu en Au₃Cu een vrijwel lineair verband tussen de weerstand van het rekstrookje en de temperatuur gevonden. Wanneer men deze helling naar de rek omrekent, vindt men:

$$\alpha_{\text{Cu}} = 17.2 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C} \quad (16.4 \cdot 10^{-6})$$

$$\alpha_{\text{Au}_3\text{Cu}} = 14.7 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C} \quad (15.5 \cdot 10^{-6})$$

*dit is een mat
e uitzettingscoëf-
ficient*

Achter de gemeten waarden staan de waarden die in de literatuur gevonden werden.

De weerstanden van de rekstrookjes als functie van de druk werden eerst met behulp van het gevonden temperatuurverband teruggerekend naar een temperatuur 20°C en daarna omgerekend tot een rek. De compressiemodulus werd dan met de volgende benadering berekend:

$$-\frac{\Delta p}{3K_x} = -\frac{\Delta p}{3K_{\text{silicium}}} + \epsilon$$

Op deze wijze werd gevonden:

$$K_{\text{Cu}} = 1.20 \cdot 10^6 \text{ kgf/cm}^2 \quad (1.37 \cdot 10^6)$$

$$K_{\text{Au}_3\text{Cu}} = 1.46 \cdot 10^6 \text{ kgf/cm}^2 \quad (1.61 \cdot 10^6)$$

Zoals al eerder gesteld is, kunnen door de wijze van ijking van de basisgegevens en het gebruik hier in een andere spanningstoestand geen

grote nauwkeurigheden verwacht worden; maar in dit temperatuurgebied is de nauwkeurigheid toch nog $\pm 15\%$.

4.3. De relaxatiemetingen

Bij de relaxatiemetingen stuitte ik op problemen. Deze problemen waren van tweeërlei aard:

- 1) Aanvankelijk was het niet mogelijk een meting te reproduceren.
- 2) Het afgegeven signaal kon niet door een e-macht beschreven worden.

Deze twee moeilijkheden hingen nauw met elkaar samen. Het bleek namelijk dat er door de drukverandering een effect optrad dat zeer lang doorwerkte, veel langer dan men, door de uit de literatuur bekende relaxatietijden, zou verwachten. Omdat het afgegeven signaal niet door één relaxatietijd te beschrijven was, was het moeilijk om de metingen onderling te vergelijken. De norm die men dan moet hanteren is de absolute grootte, hetgeen betekent, dat de grootte van de druksprong en de temperatuurcompensatie hetzelfde moeten zijn, en verder dat de temperatuur en de druk gedurende een zeer lange tijd constant moeten zijn.

De feitelijke oorzaak van het niet reproduceren is moeilijk aan te geven, omdat nagenoeg ieder onderdeel van de opstelling stap voor stap verbeterd is, maar één van de hoofdoorzaken is nog wel aan te wijzen. Oorspronkelijk hanteerde ik, als de preparaten onder druk stonden, de constantheid van het afgegeven signaal als norm voor het in evenwicht zijn van het goudkoper. Pas toen ik de preparaten een constanté tijd onder druk hield, werden de resultaten, vooral wat betreft het eerste gedeelte na de druksprong, goed reproduceerbaar. In het overige gedeelte bleef er een systematische afname van de verhouding na het op druk brengen en een toename na de drukval. Hoewel dit verloop zeer langzaam was, was het in absolute grootte zeker niet te verwaarlozen.

Ik had de indruk, en deze indruk bleek later juist te zijn, dat het snelle gedeelte van het signaal hoofdzakelijk door de Zener relaxatie veroorzaakt werd.

De oorsprong van het langzame gedeelte van het signaal is onbekend. Een mogelijk oorzaak zou het gedrag van de rekstrookjes en/of de lijmlaag na een druksprong kunnen zijn. Dit zou aangetoond kunnen worden door meting van de weerstand van de rekstrookjes afzonderlijk. Het is echter niet mogelijk gebleken om bij het onderzoek met de afzonderlijke rekstrookjes het langzaam verlopende signaal met voldoende zekerheid te detecteren. De afhankelijkheid van de temperatuur is te groot, en door het verschil in warmtecapaciteit en -geleiding met de platinaweerstand is het corrigeren, met behulp van de temperatuurgegevens, een hachelijke zaak.

Wel is duidelijk gebleken, dat het eerste gedeelte van het signaal afkomstig is van het Au_3Cu rekstrookje. Tegen bovenstaande hypothese over de oorzaak pleit het feit dat dit effect steeds in *dezelfde* richting optrad bij *verschillende* rekstrookjes. Ook een temperatuurseffect is onwaarschijnlijk, omdat ook na temperatuurscorrectie het effect overblijft, en na een gesimuleerde temperatuursprong geen effect optreedt. Uitgaande van het gegeven resultaat, heb ik vervolgens getracht dit te beschrijven, waarbij uitgegaan werd van een rekrelaxatie die gesuperponeerd is op een ander signaal.

Berekeningen, waarbij aangenomen werd, dat het andere signaal lineair, of als een e-macht, met de tijd verliep, leidden tot onaanvaardbare resultaten.

Een probleem was, dat, zelfs al neemt men aan dat voor een bepaald gedeelte van de grafiek de rekrelaxatie dusdanig overheerst dat het andere signaal daar verwaarloosd mag worden, men zeer moeilijk tot de aanpassing met een e-macht kan komen, omdat de plaats van de asymptoot niet bekend is. De bekende wijze van aanpassen met behulp van log-papier is niet mogelijk gebleken. Ook het maximaliseren van de regressiecoëfficiënt bij de methode van de kleinste kwadraten, terwijl men het nulpunt verschuift, is een te weinig kritische norm om daar zinnige resultaten mee te bereiken. De methode die in appendix A beschreven staat, leverde een te weinig eenduidig resultaat op om bruikbaar te zijn.

Tenslotte bleek uit informatie, ingewonnen bij de werkgroep Meet- en Regeltechniek van de afdeling Werktuigbouwkunde, dat men daar over een methode beschikte, die zeer bruikbaar bleek te zijn voor mijn onderzoek. Bij deze methode, die in appendix B beschreven staat, is het niet noodzakelijk dat de asymptotische eindwaarde bekend is, deze kan achteraf op eenvoudige wijze bepaald worden. Indien de met deze methode geconstrueerde punten langs een rechte lijn liggen, is tevens aangetoond dat de responsie met een e-macht is te karakteriseren. Dit bleek het geval te zijn; alleen de punten aan het begin en aan het eind van de lijn bleken soms van de rechte lijn af te wijken (zie figuur 6, hierin is een meting volledig uitgewerkt). De afwijking aan het begin wordt veroorzaakt door de daar nog niet geheel gecompenseerde temperatuursprong; de afwijking aan het eind door het onbekende restsignaal dat daar begint te overheersen. Voor de bepaling van de tijdconstante is het niet belangrijk waar men de grafiek voor de berekeningen laat beginnen. Voor alle constructies werd $t_0 = 300$ sec gekozen, omdat daar de temperatuursprong nagenoeg gecompenseerd is.

Het resultaat van de constructies is weergegeven in figuur 7, waarin

de logarithme van de relaxatietijd is uitgezet tegen de reciproke waarde van de temperatuur.

Hieruit kunnen de activeringsenergie Q_r en de τ_0 bepaald worden:

$$Q_r = 1.59 \pm .3 \text{ eV} \quad \text{en} \quad \log \tau_0 = -13.4 \pm .3$$

4.4. De relaxatiesterkte

Omdat, zoals hier al eerder is gesteld, zonder een apart onderzoek naar de eigenschappen van de rekstrookjes in dit temperatuur- en drukgebied met de rekstrookjesgegevens maar vrij onnauwkeurige bepalingen van de grootte van de rek mogelijk zijn, en bovendien gemeten is met een compensatieschakeling, kan men slechts een schatting maken van de relaxatiesterkte. Aangezien er slechts weinig bekend is van de relaxatiesterkte door een sprong in de alzijdige druk, is het echter toch zinvol die te maken; al was het alleen maar voor toekomstige experimenten in deze richting.

Bij de bepaling van de tijdconstanten met behulp van de methode van appendix B werd het signaal van de schrijver zonder verdere omrekening gebruikt. Door extrapolatie werd de amplitude bij $t = 0$ berekend. Deze amplitude heb ik met de waarde van de gevoeligheid van de schrijver teruggerekend naar een relatieve uitslag van de brug. Met behulp van de waarde van de weerstand van het Au_3Cu rekstrookje werd met de formule van de rekstrookjes de rek, en daaruit de relaxatiesterkte berekend. (Hierbij heb ik als compressiemodulus van Au_3Cu de geïnterpoleerde waarde van de uit de literatuur bekende waarden van de compressiemoduli van Au, Au Cu en Cu genomen). De resultaten van deze berekeningen zijn weergegeven in figuur 8.

5. DISCUSSIE EN SUGGESTIES

5.1. De rekstrookjes

Het onderling vergelijken van metingen van halfgeleiderrekstrookjes in een breed temperatuurgebied is problematisch. De gegevens die door de fabrikant verstrekt worden over de rekstrookjes zijn hiervoor onvoldoende. Voor het gebruik in een twee-assig spanningsstelsel dienen de rekstrookjes geijkt te worden in het gehele temperatuurgebied waar zij gebruikt zullen worden.

Metingen met de rekstrookjes onder druk zijn nog problematischer, omdat nu een drie-assige spanningstoestand optreedt, waarbij vooral moeilijk meetbare factoren als de dikte en aard van de lijmlaag en het bakeliet een rol zullen gaan spelen. Erg nauwkeurig zullen dus directe metingen van de compressiemodulus met behulp van rekstrookjes nooit worden.

5.2. De relaxatietijd en de activeringsenergie

De resultaten van de relaxatietijdmetingen stemmen goed overeen met die van andere onderzoeken:

	Q(eV)	log τ_e
Ritzen	1.68	-14.8
Chandon + G	1.64	-14.7
- G	1.44	-12.4
Sipkes	1.50	-12.9
Dit onderzoek	1.59 \pm .03	-13.4 \pm .3

*figuur 7
klopt niet*

Dit is niet zo verwonderlijk, toen eenmaal de meetresultaten reproduceerden en de goede analysemethode was gevonden, was nagenoeg iedere meting te gebruiken en leidde tot een met de andere metingen consistent resultaat.

5.3. De relaxatiesterkte

Zonder een uitvoerig onderzoek naar het gedrag van de rekstrookjes is er weinig te verwachten van de nauwkeurigheid van de berekeningen.

De hier gevonden waarden bieden weinig houvast.

De door andere onderzoekers gevonden $\frac{1}{T-T_c}$ -afhankelijkheid is niet aanwezig;

de waarden vertonen de tendens om op te lopen bij hogere temperatuur. Wel blijkt dat het effect groter is dan op grond van de metingen van Sipkes verwacht mocht worden; de waarden variëren tussen de 3 en de 5%.

5.4. Het 'hest'-signaal

Omdat het met deze opstelling niet mogelijk was om hier systematisch aan te meten, kan er hier weinig over vermeld worden. Als oorzaken komen in aanmerking:

- 1) Een onbekend effect in Au of Au₃Cu.
- 2) Een gevolg van de meetopstelling.

5.5. Suggesties

Meer metingen aan de rekstrookjes zijn noodzakelijk. Met behulp van een opstelling, waarbij het preparaat een- of tweezijdig belast kan worden, zijn met bekende materialen de rekstrookjes te ijken en is misschien ook het Zener relaxatie-effect te meten.

6. SAMENVATTING

Doel van dit onderzoek was de bestudering van de Zener relaxatie.

De Zener relaxatie is het relaxatie-effect dat optreedt bij kristallen van één atoomsoort, waarin andere atomen substitutioneel zijn opgelost, door een verandering in de korte afstandsorde.

Deze verandering kan te weeg gebracht worden door een verandering in de spanningstoestand.

Bij dit onderzoek werd hij veroorzaakt door een sprong in de alzijdige druk van 500 atm. Hiertoe is een drukvat gebouwd, geschikt voor drukken tot 1000 atm. Het effect op de rek is gemeten met halfgeleiderrekstrookjes bij polykristallijn Au 25 at % Cu boven de kritieke temperatuur. Het effect kan beschreven worden met de relatieve verandering in de compressiemodulus, de zgn. relaxatiesterkte, en een tijdsconstante τ , die voldoet aan de vergelijking:

$$\tau = \tau_0 e^{Q/kT}$$

Voor de activeringsenergie Q en de tijdsconstante τ_0 werd gevonden:

$$Q = 1.59 \text{ eV} \quad \text{en} \quad \log \tau_0 = 13.4$$

De relaxatiesterkte kon door onnauwkeurigheden veroorzaakt door de rekstrookjes niet nauwkeurig bepaald worden, maar ligt tussen de 3 en de 5%.

6. SUMMARY

The purpose of this research project is the investigation of the Zener relaxation. The Zener relaxation is a relaxation effect, caused by a change in short range order, that occurs in crystals of one kind of atoms, in which other atoms are solved substitutionally. This change can be effected by a change in the stressfield.

In this investigation the stressfield was changed by a jump in the hydrostatic pressure of 500 atm. For this purpose a high pressure vessel was build, suitable for pressures up to 1000 atm. The strainrate was measured with semi conductor straingages on polycrystalline Au 25 at % Cu above the critical temperature.

The effect can be described by the relative change in the bulkmodulus, the so-called relaxationstrength, and a relaxation time τ , which satisfies the equation:

$$\tau = \tau_0 e^{Q/kT}$$

The activation energy Q and the relaxation time τ_0 , were found as:

$$Q = 1.59 \text{ eV and } \log \tau_0 = -13.4$$

The relaxationstrength could not be determined accurately because of uncertainties introduced by the straingages, but could be estimated to lie between 3 and 5%.

LITERATUURLIJST

- (1) C. Zener Trans. AJME. 152 (1943) 122.
- (2) C. Zener Phys. Rev. 71 (1947) 34.
- (3) C.Y. Li en A.S. Nowick Acta Met. 9 (1961) 49.
- (4) D.P. Seraphim en
A.S. Nowick Acta Met. 9 (1961) 85.
- (5) M.P. Sipkes Afstudeerverslag Delft 1971.
- (6) A.S. Nowick Internal Friction in Metals,
Progress in metal physics, 4, Pergamon
Press 1961, pag. 15, 31.
- (7) A.D. Le Claire en
W.M. Lomer Acta Met. 2 (1954) 731.
- (8) J. Hymans en J. de Boer Phys. XXI, 1955, 471.
- (9) A.S. Nowick Phys. Rev.
- (10) D.S. Tsiklis Handbook of Techniques in high pressure
research and engineering, New York,
Plenum 1968.
- (11) M.J. Druyvesteyn Physica 32 (1951) 748.
- (12) C.M. van Baal Physica 52 (1971) 410.
- (13) F.W. Schapink Phil. Mag. 12 (1965) 1055.
- (14) S. Radelaar Dissertatie Delft 1967.

APPENDIX A

Bepaling van de tijdconstante met behulp van 3 punten

Het verschil met de asymptotische eindwaarde K en de responsie op tijdstip t is:

$$y'(t) = Ke^{-t/\tau}$$

Wanneer de asymptoot niet bekend is, is de afstand tot een aangenomen asymptoot te schrijven als:

$$y''(t) = Ke^{-t/\tau} + C$$

We bepalen deze waarden van y'' op drie tijdstippen, die een tijdsinterval Δt uit elkaar liggen. Dan geldt:

$$y''(t) = Ke^{-t/\tau} + C$$

$$y''(t + \Delta t) = Ke^{-\frac{t+\Delta t}{\tau}} + C$$

$$y''(t + 2\Delta t) = Ke^{-\frac{t+2\Delta t}{\tau}} + C$$

C is eenvoudig te elimineren door de vergelijkingen van elkaar af te trekken:

$$y''(t + \Delta t) - y''(t) = Ke^{-t/\tau} \left(e^{-\frac{\Delta t}{\tau}} - 1 \right)$$

$$y''(t + 2\Delta t) - y''(t + \Delta t) = Ke^{-t/\tau} e^{-\Delta t/\tau} \left(e^{-\frac{\Delta t}{\tau}} - 1 \right)$$

K wordt geëlimineerd als we deze twee vergelijkingen op elkaar delen.

$$\frac{y''(t + \Delta t) - y''(t)}{y''(t + 2\Delta t) - y''(t + \Delta t)} = e^{\Delta t/\tau}$$

Dus:

$$\tau = \Delta t / \ln \left(\frac{y''(t + \Delta t) - y''(t)}{y''(t + 2\Delta t) - y''(t + \Delta t)} \right)$$

APPENDIX B

Bepaling van de tijdconstante

De sprongresponsie van een eerste ordesysteem is te schrijven als:

$$y = K(1 - e^{-t/\tau})$$

Het verschil met de asymptotische eindwaarde K en de responsie op het tijdstip t_1 is:

$$y'(t_1) = K - y(t_1) = Ke^{-t_1/\tau}$$

Een tijd Δt later is dit:

$$y'(t_1 + \Delta t) = K - y(t_1 + \Delta t) = Ke^{-\frac{t_1 + \Delta t}{\tau}}$$

De verhouding van deze verschillen is:

$$v = \frac{Ke^{-\frac{t_1 + \Delta t}{\tau}}}{Ke^{-\frac{t_1}{\tau}}} = e^{-\frac{\Delta t}{\tau}}$$

Deze verhouding is onafhankelijk van t_1 . De waarde van v is eenvoudig op de in de figuur 9 aangegeven wijze te bepalen. Teller en noemer van de verhouding zijn onderling loodrecht uitgezet. Voor de hoek α geldt:

$$\operatorname{tg} \alpha = v = e^{-\Delta t/\tau}$$

Nu is:

$$e^{-\Delta t/\tau} = 1 - \frac{\Delta t}{\tau} + \frac{1}{2} \frac{\Delta t^2}{\tau^2} - \frac{1}{6} \frac{\Delta t^3}{\tau^3}$$

Dit is goed te benaderen met:

$$\frac{\tau - \Delta t/2}{\tau + \Delta t/2} = 1 - \frac{\Delta t}{\tau} + \frac{1}{2} \frac{\Delta t^2}{\tau^2} - \frac{1}{4} \frac{\Delta t^3}{\tau^3}$$

Zodat $\operatorname{tg}\alpha$ ook geschreven kan worden als:

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{\tau - \Delta t/2}{\tau + \Delta t/2}$$

Oplossen van τ hieruit geeft:

$$\tau = \frac{1 + \operatorname{tg}\alpha}{1 - \operatorname{tg}\alpha} \frac{\Delta t}{2}$$

*in fig 6 gegeven versch
en ook gelijk aan $\frac{\Delta t}{2\tau}$.*

De waarde van $\operatorname{tg}\alpha = v$ is onafhankelijk van t . Bij het toepassen van de gegeven constructie behoort dus bij elke twee verschilwaarden die eenzelfde tijdsinterval Δt uit elkaar liggen, dezelfde hoek α . Door nu de tijd in gelijke tijdsintervallen Δt te verdelen, ontstaat uit de e-macht een rechte lijn (zie figuur 6). De hoek α tussen de rechte lijn en de verticale as is een maat voor de tijdconstante volgens de laatste vergelijking.

In deze vergelijking staat $(1 - \operatorname{tg}\alpha)$ in de noemer. Voor een kleine waarde van Δt benadert $\operatorname{tg}\alpha$ de waarde één. Het is dus noodzakelijk Δt niet te klein te kiezen. Een goede keuze is $\Delta t \approx \tau/2$. *→ geeft fout van $\approx 2\%$*

Bij een juiste aanname van de ligging van de asymptoot ligt het snijpunt van de asymptoot met de rechte lijn op de verticale as. Blijkt dit bij een uitgevoerde constructie niet zo te zijn, dan is de ware asymptoot snel te vinden.

Moet de aangenomen asymptoot over een afstand d verschoven worden (zie fig. 10) dan worden ook alle lijnstukken met deze afstand d verkort of verlengd. Dit heeft tot gevolg dat de rechte lijn ook over een afstand d in horizontale richting verschuift. Was de asymptoot te hoog aangenomen, dan snijdt de rechte lijn de y -as in het punt A dat een afstand h boven de aangenomen asymptoot ligt. Nu snijdt een lijn door B onder 45° met de y -as de rechte lijn in een punt D. Dit punt D ligt op het verlengde van de ware asymptoot. Immers $BC = CD = d$. Op deze wijze is de ware asymptoot dus te construeren met behulp van de aangenomen asymptoot en de daarop gebaseerde rechte lijn.

Indien de rechte lijn door alle geconstrueerde punten loopt, is daarmee tevens aangetoond dat de responsie door een e-macht is te karakteriseren.

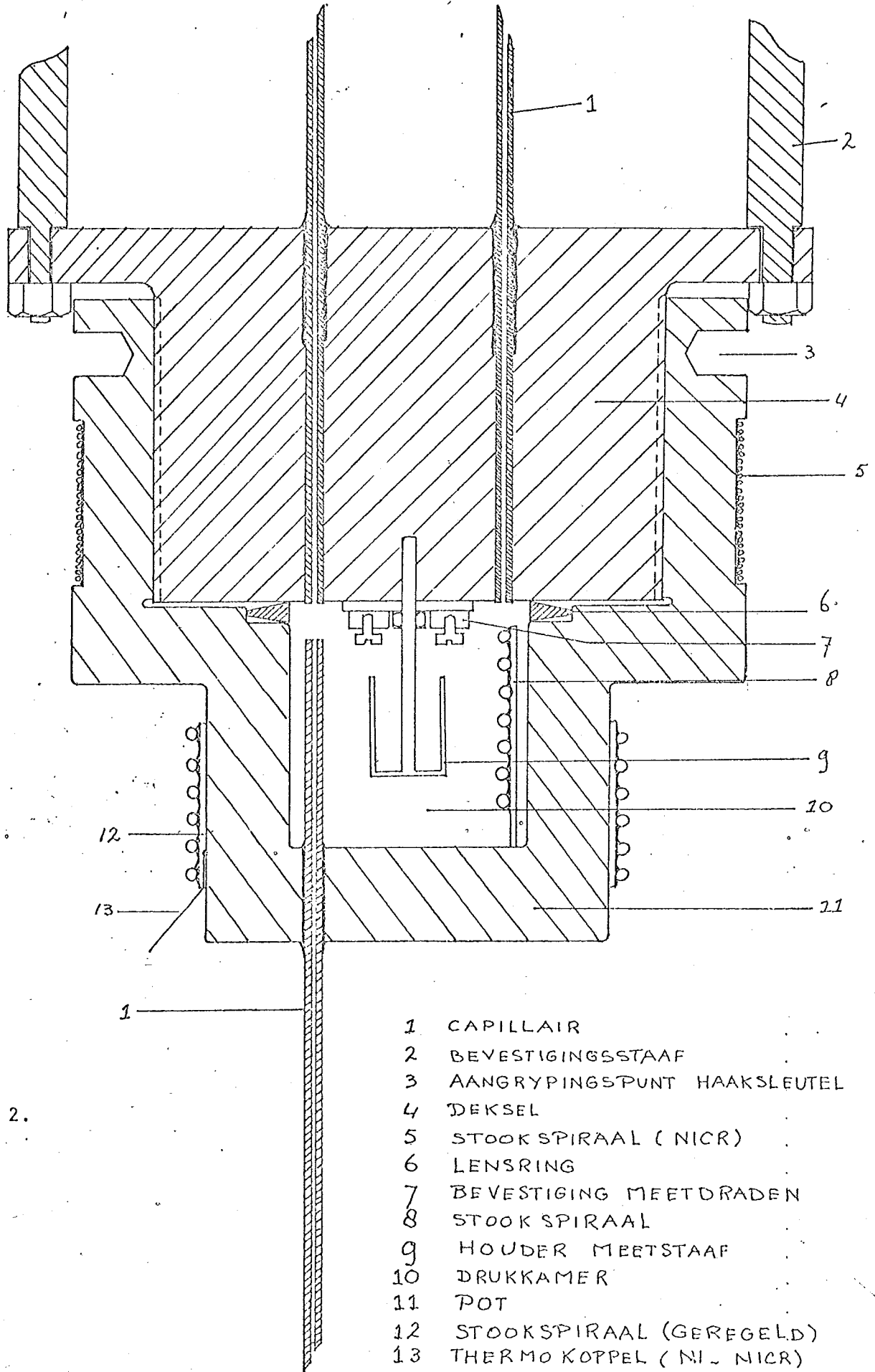


Fig. 2.

- 1 CAPILLAIR
- 2 BEVESTIGINGSSTAAF
- 3 AANGRYPINGSPUNT HAAKSLEUTEL
- 4 DEKSEL
- 5 STOOKSPIRAAL (NICR)
- 6 LENSRING
- 7 BEVESTIGING MEETDRADEN
- 8 STOOKSPIRAAL
- 9 HOUDER MEETSTAAF
- 10 DRUKKAMER
- 11 POT
- 12 STOOKSPIRAAL (GEREGELD)
- 13 THERMO KOPPEL (NI - NICR)

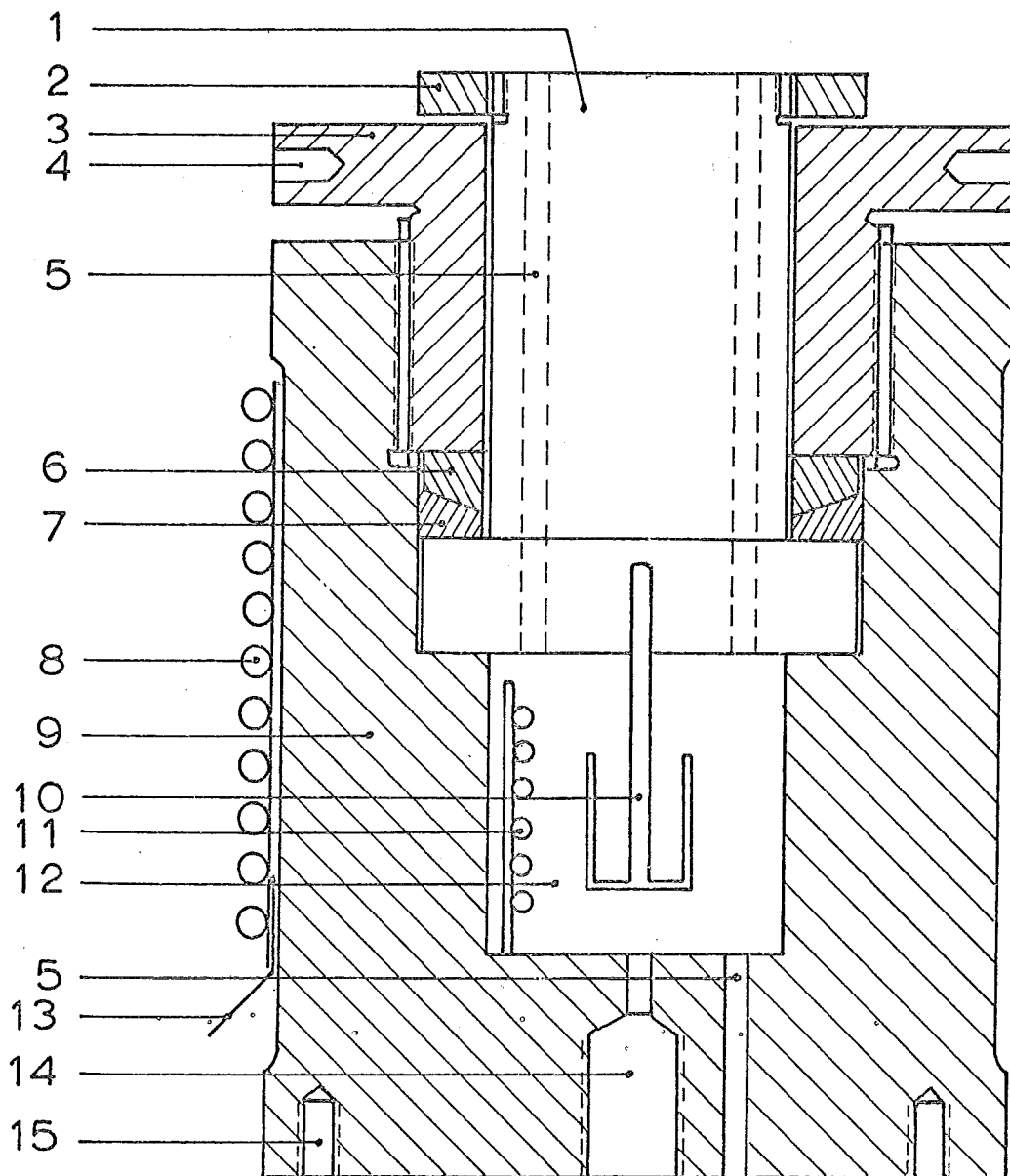


Fig. 3. Tweede hoge drukvat

1. deksel
2. moer met linksdraaiende spoed
3. drukmoer
4. gaten voor haaksleutel
5. gaten voor elektrische doorvoeren
6. stalen ring
7. koperen ring
8. buiten stookspiraal
9. drukvat
10. preparaathouder
11. binnen stookspiraal
12. drukkamer
13. thermokoppel
14. olie-aansluiting met de rest van het systeem
15. gaten voor bevestigingsbouten

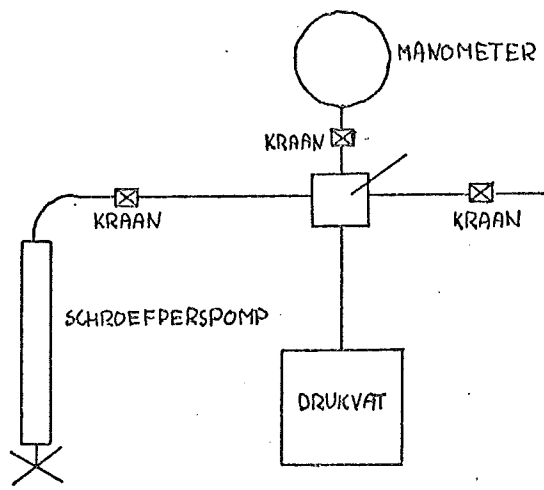


Fig. 4. Hoge druksysteem

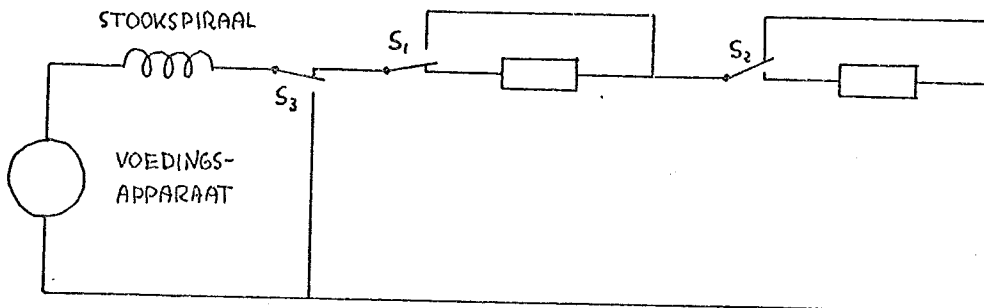
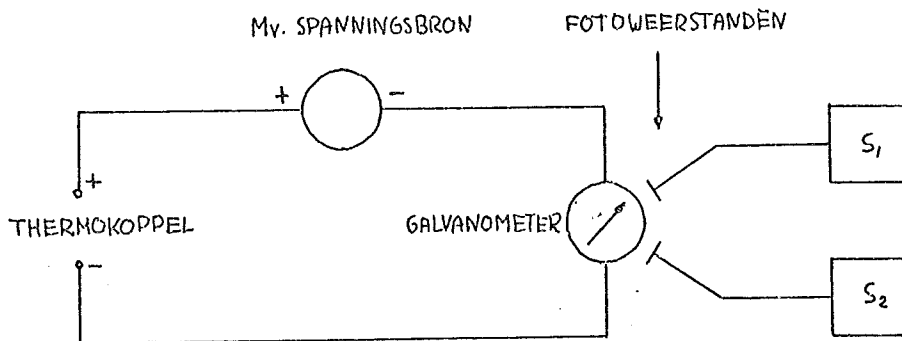
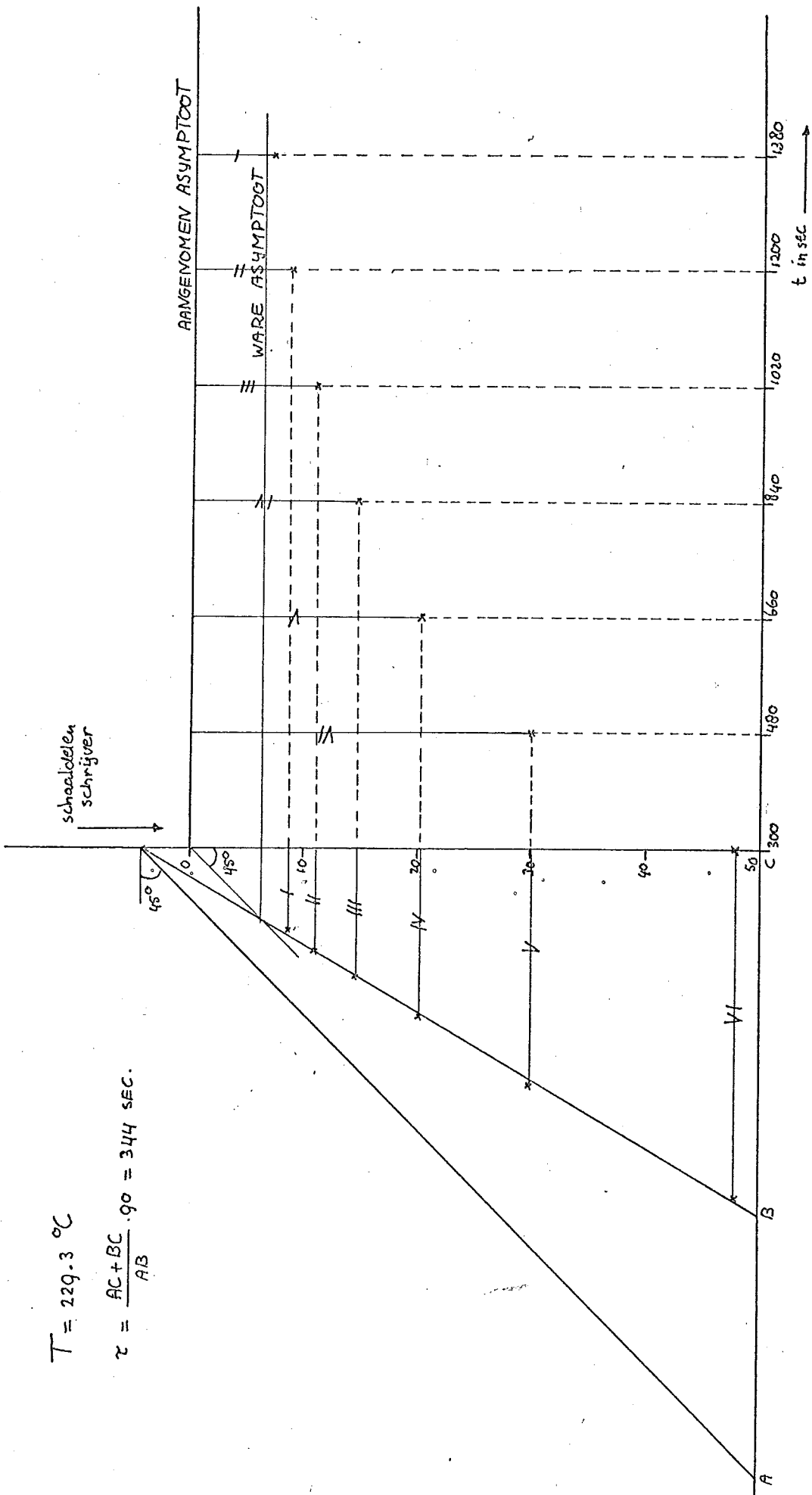


Fig. 5. Temperatuurregeling



$$T = 229.3 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\tau = \frac{AC + BC}{AB} \cdot 90 = 344 \text{ SEC.}$$

Fig. 6. Uitwerking van meting

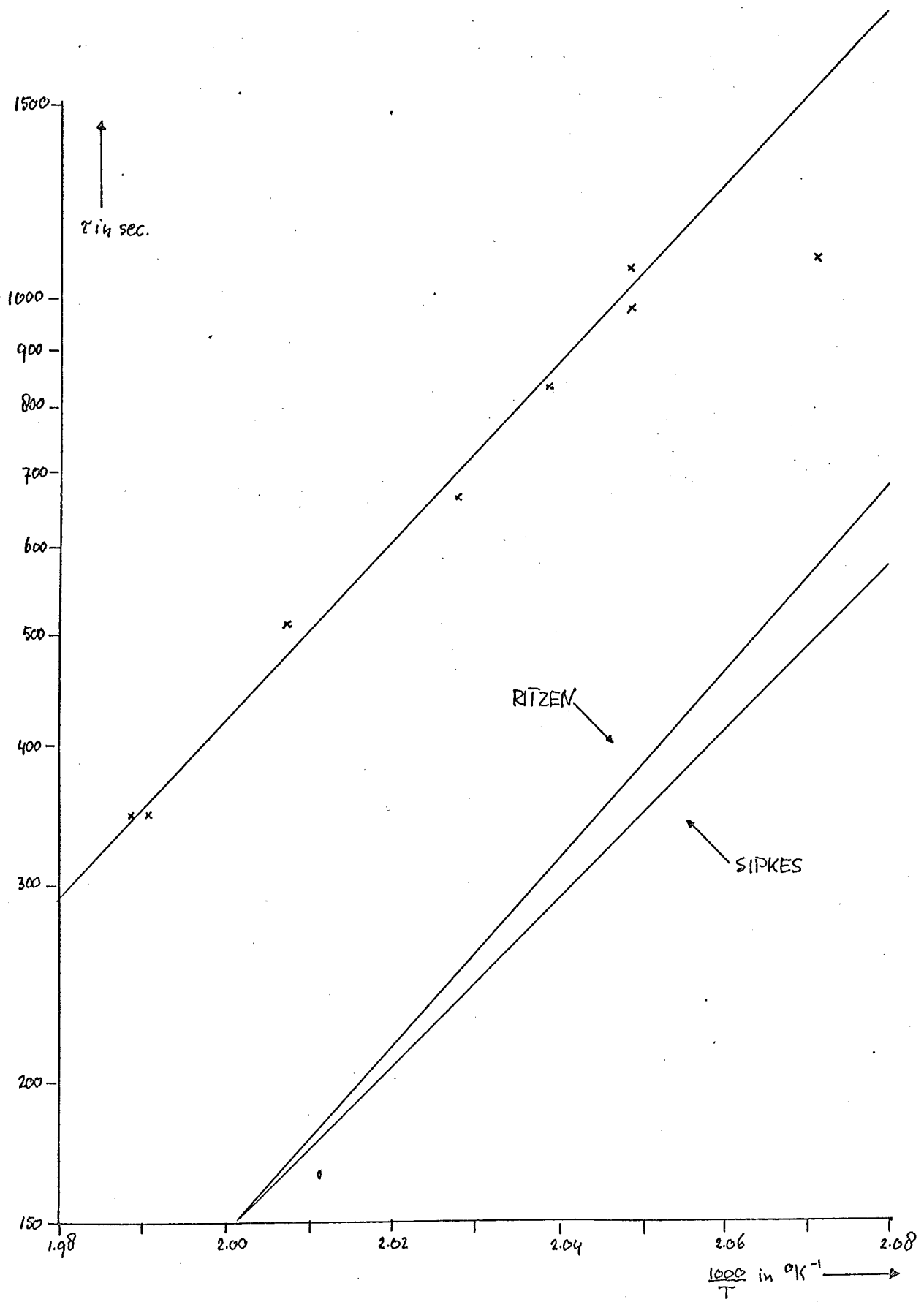


Fig. 7. De relaxatietijd als functie van de reciproke temperatuur.

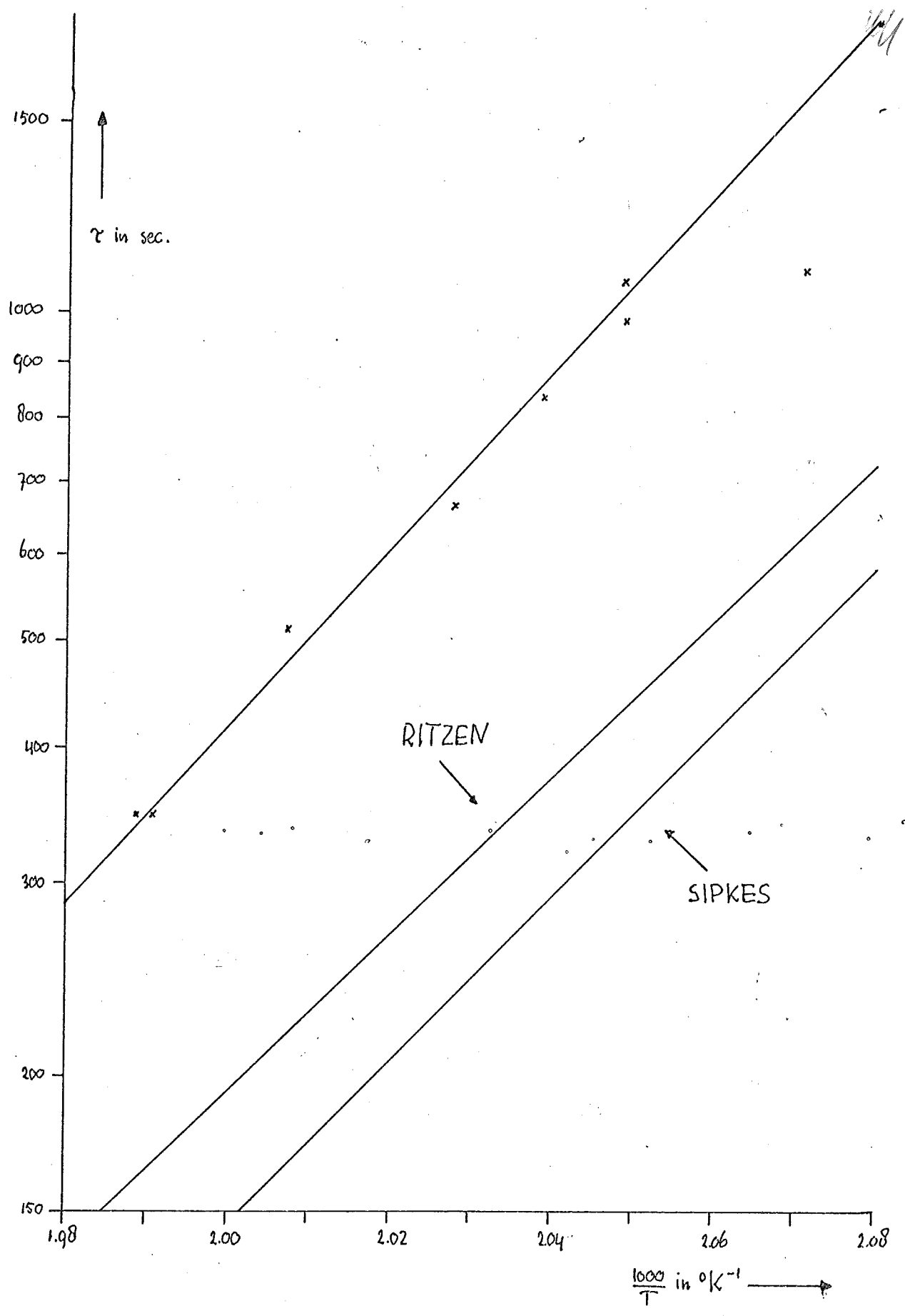


Fig. 7. De relaxatietijd als functie van de reciproke temperatuur

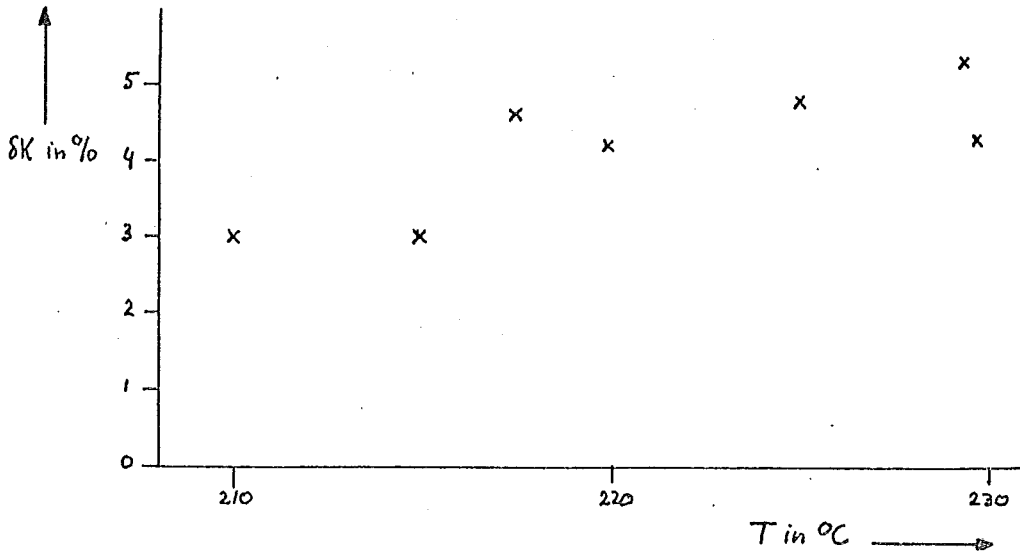
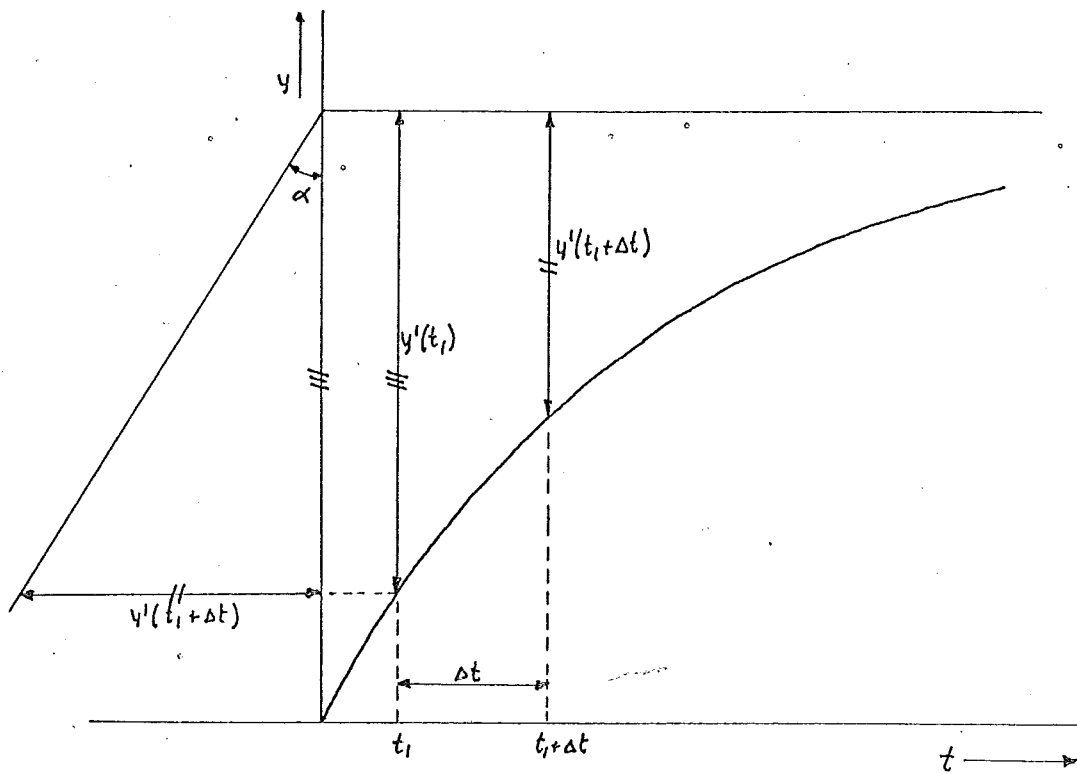


Fig. 8. De relaxatiesterkte als functie van de temperatuur



< Fig. 9. Bepaling van de tijdconstante uit de sprongresponsie van een eerste orde systeem

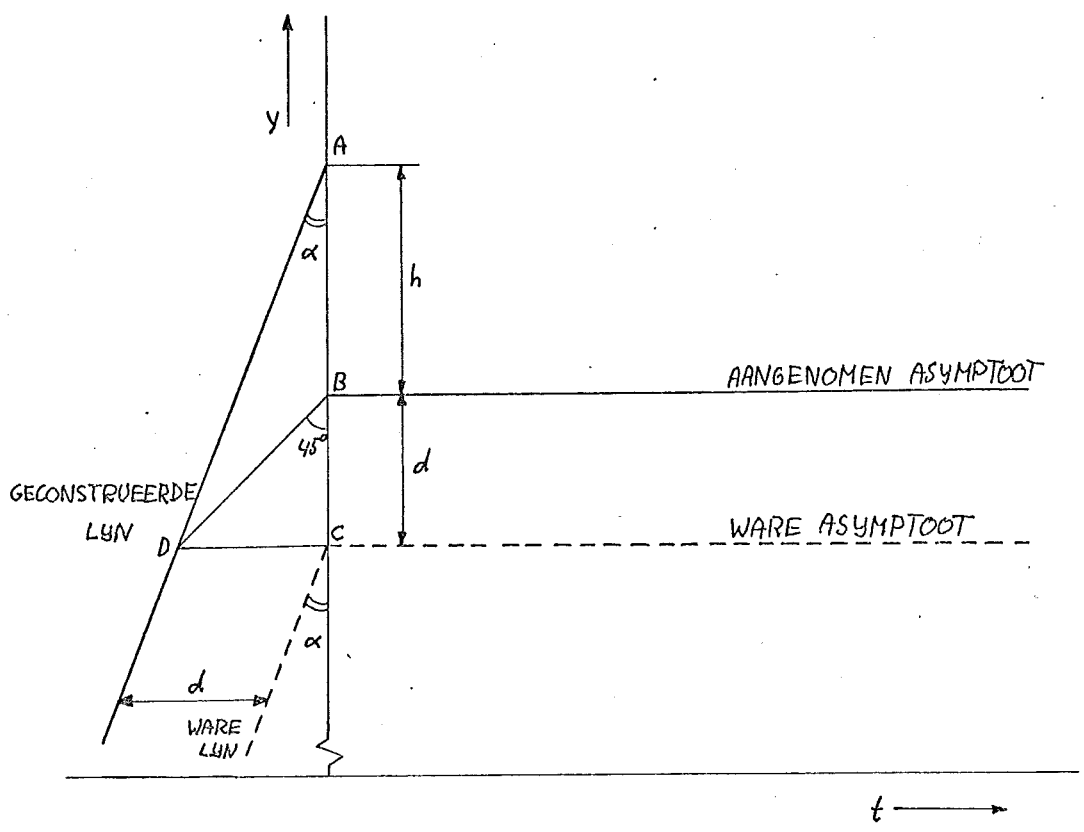


Fig. 10. Bepaling van de ware asymptoot