

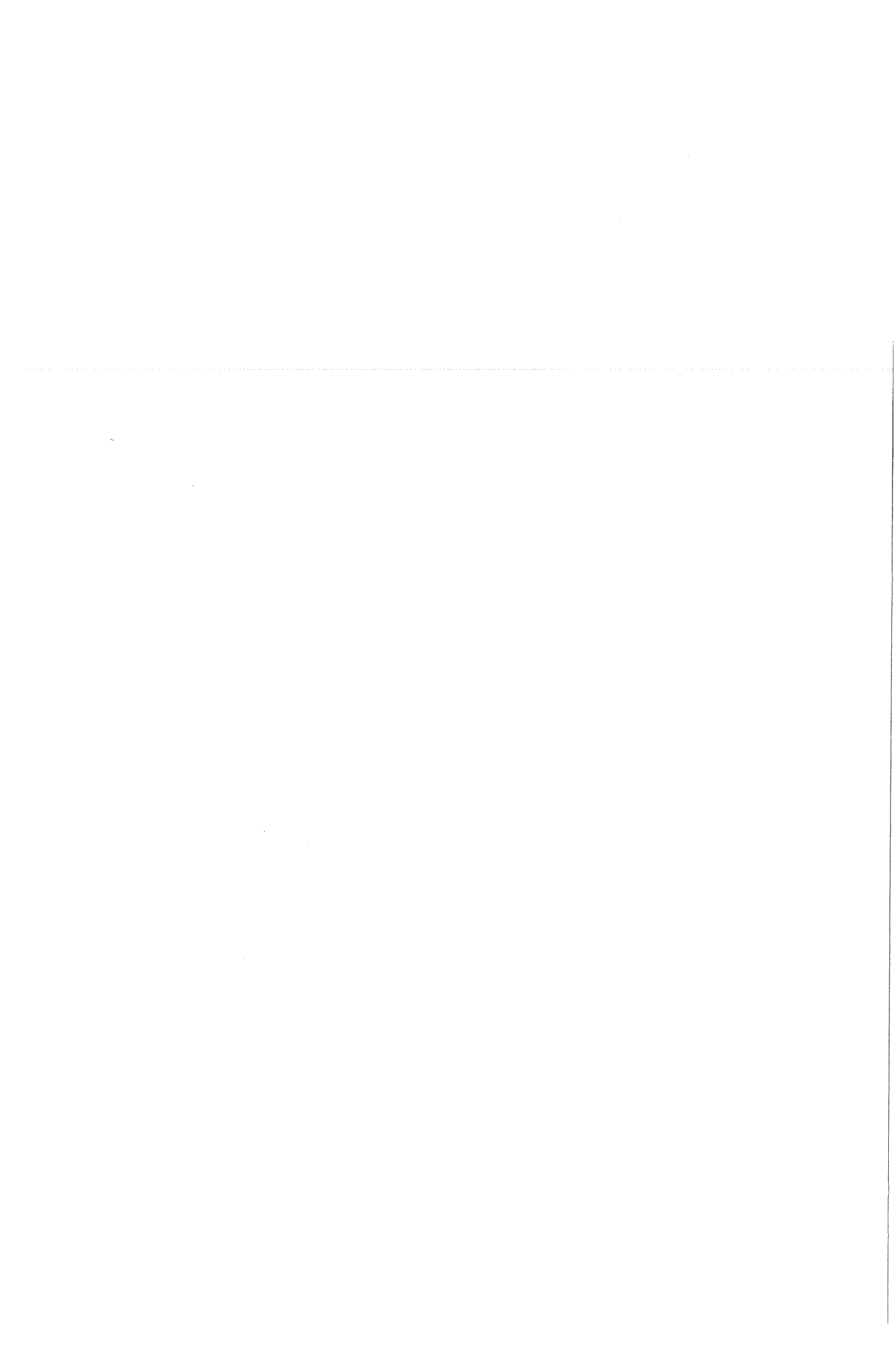
Deformatiegedrag van amorfe
metalen in meta-stabiel evenwicht;
het afschuivingsvolume-element van
amorf Pd₄₀Ni₄₀P₂₀

P.J. Spaan

december 1996

Begeleiders: Ir. P.G. de Hey
Dr. Ir. J. Sietsma
Afstudeerdocent: Prof. Dr. Ir. A. van den Beukel

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



Inhoud

Gebruikte symbolen.....	VII
1. Inleiding	1
2. Theorie	3
2.1. Glasvorming	3
2.2. Afstandsorde in amorfe metalen.....	5
2.2.1. Chemische korte-afstandsorde	7
2.2.2. Topologische korte-afstandsorde	7
2.3. Het vrij volume model.....	7
2.4. De viscositeit van amorfe metalen	11
2.5. Het afschuivingsvolume-element	15
2.6. Productie van vrij volume door deformatie.....	17
3. Meetmethode en -opstelling	19
3.1. Meetmethode.....	19
3.1.1. De Kruipproef.....	19
3.1.2. Temperatuurscorrectie	19
3.2. Materiaal.....	21
3.2.1. Flitsgieten.....	21
3.2.2. Gebruikte instellingen bij het flitsgieten.....	23
3.2.3. Analyse van het lint.....	23
3.2.4. Preparatie van het lint.....	25
3.3. Meetopstelling.....	27
3.3.1. Oventemperatuur.....	27
3.3.2. Bepaling van de afschuifsnelheid.....	29
3.3.3. Bepaling van de schuifspanning.....	31
3.4. Dataverwerking.....	33
4. Resultaten en Interpretatie	37
4.1 Meetresultaten	37
4.1.1. Meetresultaten 556 K.....	37
4.1.2. Meetresultaten 560 K.....	41
4.1.3. Meetresultaten 564 K.....	41
4.1.4. Meetresultaten 568 K.....	41
4.2 Interpretatie van de meetresultaten (1): de eindwaarde van de afschuifsnelheid..	43
4.2.1. De eindwaarden van de afschuifsnelheden	43
4.2.2. Bepaling van $\gamma_0 v_0$ met de eindwaarden van de afschuifsnelheden.....	47
4.3. Interpretatie van de meetresultaten (2): de extrapolatie van de afschuifsnelheid.	53
4.3.1. De geëxtrapoleerde afschuifsnelheden	53
4.3.2. Bepaling van $\gamma_0 v_0$ met geëxtrapoleerde afschuifsnelheden	57
4.4. Creatie van vrij volume door deformatie	59

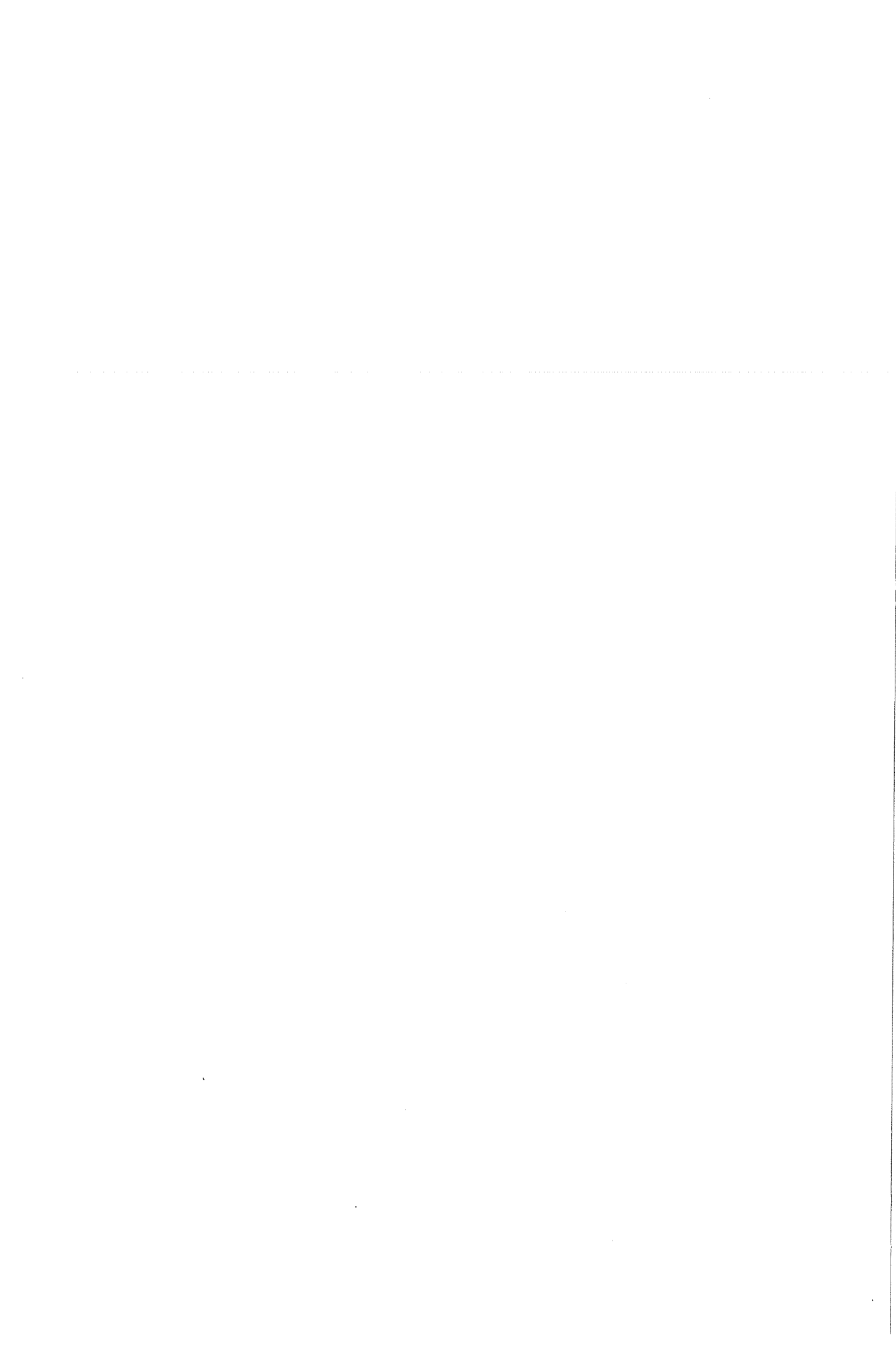
5. Discussie en Conclusies	65
5.1 Discussie	65
5.1.1 De creatie van vrij volume door deformatie	65
5.1.2 Bespreking van de waarde van het afschuivingsvolume-element.....	65
5.1.3 Temperatuursafhankelijkheid van het afschuivingsvolume-element.....	67
5.2 Conclusies	69
 Literatuur.....	 71
 Appendix A: Invloed van effectieve lengte op het afschuivingsvolume-element.....	 73
Appendix B: Het fitprogramma SIMPLEX.....	75
 Samenvatting	 77
 Summary	 79

Gebruikte symbolen

A	1. theoretische grootte van het afschuivingsvolume-element voor $T \rightarrow \infty$ 2. oppervlak van de dwarsdoorsnede van het amorfe lint
$\langle A \rangle$	gemiddeld oppervlak van de dwarsdoorsnede van het amorfe lint
a_0	gemiddelde atoomstraal
A_0	oppervlak van de dwarsdoorsnede van het amorfe lint voor kruipproef
B	constante in de Fulcher-Vogel vergelijking
c_f	defectconcentratie
$c_{f,eq}$	defectconcentratie van amorf metaal in thermisch evenwicht
$c_{f,eq}^*$	limietwaarde defectconcentratie van <i>deformerend</i> amorf metaal in thermisch evenwicht
D_g	diffusiecoëfficiënt aan het kristal-vloeistofgrensvlak
D_n	atomaire diffusiecoëfficiënt over het grensvlak tussen de kiem en de vloeistof
f	fractie van plaatsen aan het kristal-vloeistofgrensvlak waar groei kan plaatsvinden
g	zwaartekrachtsvalversnelling
ΔG^*	vrije enthalpie nodig voor het vormen van een kritische kiem
H_m	atomaire enthalpie van het smelten
I	homogene kiemvormingssnelheid
K	snelheidsconstante voor het kristallisatieproces
k	constante van Boltzman
k_f'	netto frequentie van lokale afschuivingen
k_p	snelheidsconstante voor de productie van defecten door deformatie
k_r	snelheidsconstante van het annihilatieproces
L	verlenging van het amorfe lint
L_e	effectieve lengte van het lint
m	massa
N	totaal aantal atomen
n_f	aantal defecten per volume-eenheid
$N_f(v_{f,i})dv$	aantal cellen met vrij volume tussen $v_{f,i}$ en $v_{f,i}+dv_f$
N_v^0	gemiddeld aantal atomen per volume-eenheid
$P(v_f)$	verdelingsfunctie van het vrij volume
Q_f	activeringsenergie voor een lokale afschuiving
Q_n	activeringsenergie voor viskeuze vloeï
Q_s	activeringsenergie voor toename afschuivingsvolume-element
R_k	kritische afkoelsnelheid
s	standaarddeviatie
t	tijd
T	temperatuur
T_0	constante in de Fulcher-Vogel vergelijking
T_g	glasovergangstemperatuur
T_m	1. smelttemperatuur (hoofdstuk 2) 2. meettemperatuur (hoofdstuk 3)
t_n	tijdstip van het raakpunt aan de neus van de TTT-kromme
T_n	temperatuur van het raakpunt aan de neus van de TTT-kromme
ΔT_r	onderkoeling relatief aan de smelttemperatuur
T_w	wenstemperatuur
u	groeisnelheid van kristal
v	celvolume toegekend aan een atoom
v^*	ondergrens voor vrij volume waar atoombewegingen plaats kunnen vinden

V_0	volume waarin een lokale afschuiving plaatsvindt
V_c	ondergrens voor celvolume voor het bevatten van vrij volume
V_f	vrij volume
$\langle V_f \rangle$	gemiddeld vrij volume over alle N atomen
$\langle V_f \rangle_{eq}$	gemiddeld vrij volume van amorf metaal in meta-stabiel evenwicht
V_{in}	ingående gelijkspanning LVDT
V_{uit}	uitgaande gelijkspanning van LVDT
w	van_der_Waalsvolume
x	gereduceerd vrij volume

$\alpha(T)$	thermische expansiecoëfficiënt
ε	rek
ε_{an}	anelastische rek
ε_{el}	elastische rek
ε_{pl}	plastische rek
$\dot{\varepsilon}$	reksnelheid
γ	1. overlapfactor 2. afschuiving
$\gamma(T_m)$	afschuifsnellheid bij meettemperatuur
$\gamma(T_w)$	afschuifsnellheid gecorrigeerd naar wenstemperatuur
γ_0	lokale afschuiving
$\gamma_0 V_0$	afschuivingsvolume-element
$\dot{\gamma}$	afschuifsnellheid
η	viscositeit
$\eta(T_m)$	viscositeit bij meettemperatuur
$\eta(T_w)$	viscositeit bij wenstemperatuur
η_0	constante voor viskeuze vloeï
ν_f	pogingfrequentie voor lokale afschuiving
ν_r	pogingfrequentie voor viskeuze vloeï
σ	spanning
τ	schuifspanning
$\langle \tau \rangle$	gemiddelde schuifspanning
Ω	atomair volume
ξ	gekristalliseerde fractie van een vaste stof



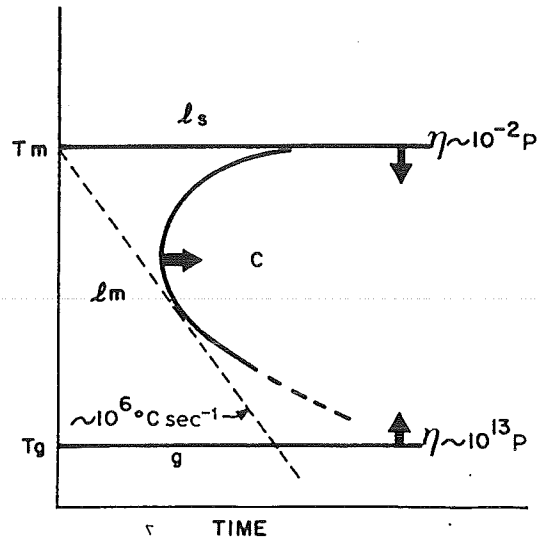
1. Inleiding

Als bepaalde metaallegeringen vanuit de smelt zeer snel worden afgekoeld, dan kan de vloeistofstructuur worden ingevroren. Het metaal houdt dan de chaotische atoomverdeling van de vloeibare fase en wordt een amorf metaal genoemd. De afwezigheid van lange-afstandsorde zorgt ervoor dat verschillende fysische eigenschappen van het amorf metaal sterk afwijken van de eigenschappen van de kristallijne verschijningsvorm. Dit maakt de amorf metalen interessant en dus zijn amorf metalen onderwerp van vele wetenschappelijke onderzoeken.

Met behulp van kruipproeven kan het deformatiegedrag van amorf metalen onderzocht worden. In een kruipproef wordt een schuifspanning op het amorf metaal aangebracht en wordt de resulterende afschuiving gemeten. De afschuiving wordt gezien als het netto-resultaat van lokale afschuivingen op atomair niveau. Een lokale afschuiving wordt gevormd door een groep atomen met gezamenlijk volume v_0 die zich zo herrangschikken dat een lokale afschuiving γ_0 het gevolg is. Het product $\gamma_0 v_0$ wordt het afschuivingsvolume-element genoemd.

Uit de zogenaamd rate-theorie volgt dat de afschuifsnelheid met een sinushyperbolicus afhankelijk is van de aangelegde schuifspanning. De kromming in de grafiek van de afschuifsnelheid tegen de schuifspanning is een maat voor $\gamma_0 v_0$. In dit onderzoek zal worden geprobeerd om op deze manier een waarde voor het afschuivingsvolume-element af te leiden.

In hoofdstuk 2 wordt de theorie gegeven die het deformatiegedrag van amorf metalen beschrijft. In hoofdstuk 3 wordt het meetprincipe en de meetopstelling gegeven. Ook wordt hierin het gebruikte amorf metaal, $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ beschreven. De meetresultaten en de interpretatie daarvan worden gegeven in hoofdstuk 4. In hoofdstuk 5 worden de gevonden waarden van $\gamma_0 v_0$ bediscussieerd waarna de conclusies volgen.



figuur 2.1: Temperatuur-tijd-transformatie kromme voor kristallisatie. T_m is de smeltemperatuur, T_g de glastemperatuur. c is de kristallijne fase, g is de glasachtige of amorfe fase; l_s is de stabiele vloeistoffase en l_m is de meta-stabiele vloeistoffase [4].

2. Theorie

Bij sommige legeringen is het mogelijk om de smelt zo snel af te koelen dat de vloeistofstructuur wordt ingevroren. Het aldus verkregen metaal met de vloeistofstructuur wordt een amorf metaal of ook wel een metallisch glas genoemd. Het amorfe metaal heeft, anders dan in zijn kristallijne verschijningsvorm, geen lange-afstandsorde en dit heeft gevolgen voor tal van fysische eigenschappen. Het is dan ook niet verwonderlijk dat de amorfe metalen onderwerp zijn van wetenschappelijk onderzoek. In dit hoofdstuk worden de voor dit onderzoek belangrijke theorieën behandeld.

2.1. Glasvorming

Kristallisatie is een proces van kiemvorming en groei [1]. Worden kiemvorming en groei door hoge afkoelsnelheden onderdrukt, dan treedt geen kristallisatie op; de vloeistofstructuur wordt ingevroren en een glas wordt gevormd. De afkoelsnelheid die minimaal nodig is voor de formatie van een glas, de kritische afkoelsnelheid R_k , kan met de volgende beschouwing benaderd worden [2,3]:

Een vaste stof met een gekristalliseerde fractie ξ kleiner dan 10^{-6} wordt verondersteld amorf te zijn. Met de vergelijkingen van Avrami zijn de tijd - temperatuur - transformatie (TTT-) krommen af te leiden voor ξ . De Avrami-vergelijking voor kleine getransformeerde hoeveelheden is [3]:

$$\xi \approx (Kt)^4, \quad (2.1)$$

hierin is t de tijd is en K een snelheidsconstante. K is op de volgende manier is samengesteld uit de homogene kiemvormingssnelheid I en de groeisnelheid u :

$$K = \frac{\pi}{3} \cdot I^{\frac{1}{4}} \cdot u^{\frac{3}{4}}. \quad (2.2)$$

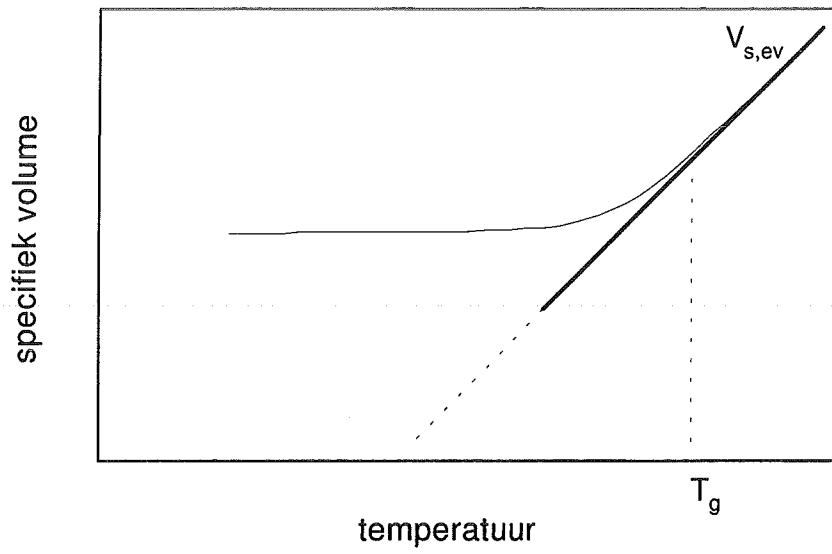
Voor I en u vindt men:

$$I = \frac{D_n \cdot N_v^0}{a_0^2} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right), \quad (2.3)$$

$$u = \frac{f \cdot D_g}{a_0} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta T_r \cdot \Delta H_m}{kT}\right)\right], \quad (2.4)$$

hierin is D_n de atomaire diffusiecoëfficiënt over het grensvlak tussen de kiem en de vloeistof bij temperatuur T , a_0 is de gemiddelde atoomstraal, N_v^0 is de gemiddelde volumeconcentratie van de atomen, ΔG^* is de vrije enthalpie nodig voor het vormen van een kritische kiem, D_g is de diffusiecoëfficiënt aan het kristal-vloeistofgrensvlak, ΔH_m is de atomaire enthalpie van smelten, $\Delta T_r = (T_m - T)/T_m$ is de onderkoeling relatief aan de smeltemperatuur T_m en f is de fractie van plaatsen aan het kristal-vloeistofgrensvlak waar groei kan plaatsvinden.

Met behulp van vergelijkingen (2.1) tot en met (2.4) kan de TTT-kromme voor $\xi = 10^{-6}$ berekend worden. De raaklijn aan de TTT-kromme vanuit het punt $t = 0$ en $T = T_m$ aan de 'neus' van de kromme is eenvoudig te construeren (zie figuur 2.1). Met het raakpunt (t_n, T_n) is R_k te bepalen als zijnde:



figuur 2.2: Schematische weergave van het verloop van het specifiek volume als functie van de temperatuur bij de vorming van een glas.

$$R_k = \frac{T_m - T_n}{t_n}. \quad (2.5)$$

De kritische afkoelsnelheid die op deze manier wordt bepaald, is een overschatting. Dit komt omdat van een kristallisatiesnelheid wordt uitgegaan die overeenkomt met de neus van de TTT-kromme. Niet-isotherme berekeningen (zie bijvoorbeeld [3]) leveren waarden voor R_k op die beter aansluiten bij de experimenteel gevonden waarden.

De vorming van een glas is een kinetische en geen thermodynamische overgang [2,5,6]. Een glas is dan ook niet in thermodynamisch evenwicht. Dit is als volgt in te zien: De mobiliteit van de atomen in een vloeistof neemt af met toenemende onderkoeling. Dit komt enerzijds door de verminderde thermische beweging van de atomen, maar ook neemt het specifiek volume af. Bij een bepaald specifiek volume ontstaat er het zogenaamde kooi-effect [7]: een atoom in de vloeistof wordt ingesloten door zijn naaste burens. Het is dit effect dat de mobiliteit sterk doet afnemen. Bij een gegeven onderkoeling ($T_m - T_g$) is de mobiliteit van de atomen zo laag dat de meta-stabiele evenwichtsstructuur van de onderkoelde vloeistof niet meer gevolgd kan worden. De temperatuur T_g wordt de glasovergangstemperatuur genoemd. Het zal duidelijk zijn dat T_g afhangt van de afkoelsnelheid.

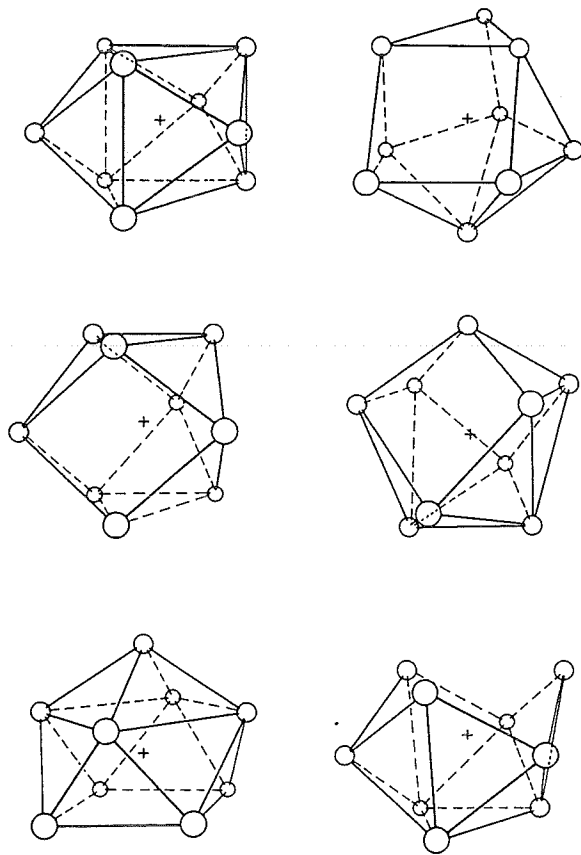
In figuur 2.2 is het specifiek volume als functie van de temperatuur gegeven. De vette lijn is het specifiek volume van een in meta-stabiel evenwicht verkerende onderkoelde vloeistof zoals afgeleid door Cohen en Turnbull [8]. De dunne lijn geeft het verloop van het specifieke volume aan bij het vormen van een glas. Bij T_g is de mobiliteit van de atomen zo laag dat de evenwichtsstructuur niet meer gevolgd kan worden. Bij verdere afkoeling wordt de atoommobiliteit verwaarloosbaar en verandert het specifiek volume niet meer.

Structurele relaxatie

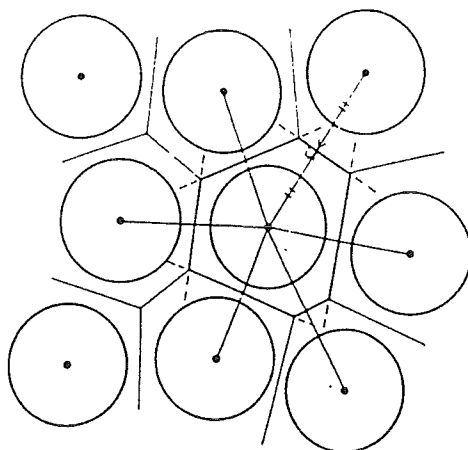
Als een metallisch glas, ook wel het *as-quenched* amorfe metaal genoemd, gegloeid wordt, dan kan de mobiliteit van de atomen dusdanig worden verhoogd dat de atomen de meta-stabiele evenwichtsposities van de onderkoelde vloeistof kunnen bereiken [9-11]. Deze transformatie van het metallische glas naar de structuur van een onderkoelde vloeistof wordt *structurele relaxatie* genoemd [12]. De structuur van amorfe metalen heeft blijikbaar, anders dan de naam zou doen vermoeden, toch een zekere mate van orde, die kan variëren.

2.2. Afstandsorde in amorfe metalen

De groep amorfe metalen wordt gedefinieerd als die metalen die in hun diffractiepatroon geen scherpe reflecties vertonen [13]. De afwezigheid van een scherpe diffractiepiek is een gevolg van het gebrek aan lange-afstands-translatiesymmetrie. Er bestaat wel degelijk korte-afstandsorde in amorfe metalen en er wordt zelfs beargumenteerd dat er amorfe structuren denkbaar zijn die wel lange-afstandsorde hebben. De korte-afstandsorde in een amorf metaal wordt in het algemeen verdeeld in een chemische component en een topologische component [9]. Beide componenten zullen in de volgende secties kort behandeld worden.



figuur 2.3: Enkele mogelijke hoekverdelingen voor een constante coördinatiegetal (9 bollen die een centrale bol, aangegeven met +, omringen) waarbij een constante naastebuurafstand is gehandhaafd). [13]



figuur 2.4: Een tweedimensionale cel volgens de Wigner-Seitz constructie

2.2.1. Chemische korte-afstandsorde

De grootste en best gekarakteriseerde groep van de amorfe metalen is van het type $M_{80}X_{20}$, waarbij M één of meerdere van de overgangs- of edelmetalen is (Fe, Ni, Au, Pd, etc.) en X één of meerdere van de metalloïde is (B, Si, P, etc.) [13]. Verschillende studies laten zien dat de chemische orde in deze amorfe metalen zeer hoog is en dat de coördinatiegetallen en afstanden bijna identiek zijn aan die van de kristallijne intermetallische verbindingen. Het P-atoom in amorf $Ni_{80}P_{20}$ én in kristallijn Ni_3P bijvoorbeeld, is omgeven door 9 Ni-atomen en geen P-atomen. Het verschil tussen de amorfe en de kristallijne fase is een gevolg van de kleine afwijkingen in de hoeken tussen de metaal-atomen die het metalloïde omringen. Dit is gevisualiseerd in figuur 2.3 waarin enkele mogelijke structuren staan weergegeven met 9 bollen die een centrale bol (aangegeven met +) omringen, waarbij een constante naaste-buuraafstand wordt gehandhaafd. De kinetiek van chemische korte-afstandsordening (CSRO = *Chemical Short Range Ordering*) wordt beschreven met Activerings-Energie-Spektrum model (AES) [9,14]. Het model gaat er vanuit dat het CSRO-gedeelte van de de structurele relaxatie bestaat uit een reeks van relaxatieprocessen met een bijbehorende reeks activeringsenergieën.

Bij dit onderzoek zullen relatief hoge temperaturen gehandhaafd worden. Er wordt verondersteld dat de CSRO bij deze hoge temperaturen snel evenwicht bereikt. Daarmee is de CSRO voor dit onderzoek van minder belang en zal niet verder behandeld worden.

2.2.2 Topologische korte-afstandsorde

Bij de topologische orde wordt niet gekeken naar de chemische kenmerken van de atomen, alleen de topologische posities zijn van belang [9]. Bij de topologie van de atomen moet men vooral denken aan de interatomaire afstanden en de verdeling in de ruimte. De kinetiek van topologische korte-afstandsordening (TSRO = *Topological Short Range Ordering*) kan beschreven worden met het *vrij volume model*. Dit model zal worden behandeld in de volgende paragraaf.

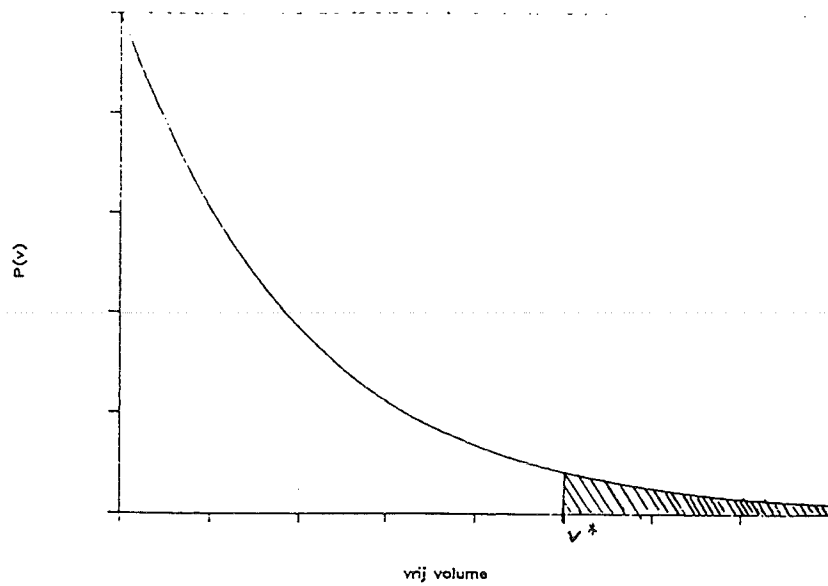
2.3. Het vrij volume model

Het vrij volume model voor amorfe fasen is ontwikkeld door Turnbull en Cohen [8,15,16]. Het vrij volume model gaat er vanuit dat atoomtransport direct te maken heeft met het voor het atoom beschikbare volume [6]. Hiertoe zijn de volgende vier aannamen gemaakt:

1. Aan ieder atoom kan een celvolume v worden toegekend van de orde van grootte van het atoomvolume. Een cel wordt opgespannen door de naaste burens van het atoom. Dit kan bijvoorbeeld met de Wigner-Seitz constructie (dit is voor het 2-dimensionale geval schematisch weergegeven in figuur 2.4).
2. Wanneer het celvolume v groter wordt dan een bepaalde waarde v_c , dan kan dit extra volume als vrij volume v_f worden beschouwd.
3. Atoomtransport is alleen mogelijk indien het vrij volume een kritische waarde v^* overschrijdt. Het kritische vrij volume is in de orde van grootte van het atoomvolume. Atomen met $v_f > v^*$ vormen een defect.
4. Een herverdeling van het vrij volume over de atomen kost geen vrije energie.

Met bovenstaande aannamen is de verdelingsfunctie van het vrij volume te berekenen. Wanneer elke verdeling even waarschijnlijk is levert de statistische berekening van de meest voorkomende verdeling,

$$N_i(v_{f,i}) = \frac{N \cdot \gamma}{\langle v_f \rangle} \cdot \exp\left(-\frac{\gamma \cdot v_{f,i}}{\langle v_f \rangle}\right), \quad (2.6)$$



figuur 2.5: De verdelingsfunctie van het vrij volume v_f . Het gearceerde gedeelte geeft de defectconcentratie c_f weer.

met N het totaal aantal cellen, $N_i(v_{f,i})dv$ het aantal cellen met vrij volume tussen $v_{f,i}$ en $v_{f,i}+dv_{f,i}$, γ een overlapfaktor tussen 0.5 en 1 en $\langle v_f \rangle$ het gemiddeld vrij volume over alle N cellen. Het aantal defecten is onder deze aanname eenvoudig te berekenen. Hiertoe moet voor N_i/N de continuümlimiet worden genomen om zo de verdelingsfunctie $P(v_f)$ van v_f te kunnen berekenen:

$$P(v_f) = \frac{\gamma}{\langle v_f \rangle} \cdot \exp\left(-\frac{\gamma \cdot v_f}{\langle v_f \rangle}\right). \quad (2.7)$$

Deze verdeling van het vrij volume over de atomen is schematisch weergegeven in figuur 5. Voor een verdeling geldt dat:

$$\int_0^{\infty} P(v_f) dv_f = 1 \quad (2.8)$$

en dus is $P(v_f) \cdot dv_f$ de kans op een cel met een vrij volume tussen v_f en $v_f + dv_f$. De kans op een defect wordt defectconcentratie c_f genoemd. De defectconcentratie wordt gegeven door de integraal over $P(v_f)$ voor $v_f > v^*$:

$$c_f = \int_{v^*}^{\infty} P(v_f) dv_f = \exp\left(-\frac{\gamma v^*}{\langle v_f \rangle}\right). \quad (2.9)$$

Dit is in figuur 2.5 aangegeven als het gearceerde oppervlak. Vaak wordt het gereduceerd vrij volume x gebruikt, volgens:

$$x = \frac{\langle v_f \rangle}{\gamma \cdot v^*}. \quad (2.10)$$

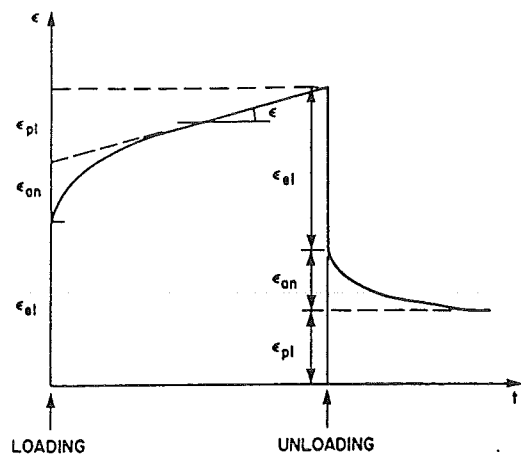
In navolging van Turnbull en Cohen [8] kunnen we voor $\langle v_f \rangle$ een uitdrukking vinden die aangeeft dat $\langle v_f \rangle$ meetbaar is. Indien het amorf metaal in meta-stabiel evenwicht is en dus als onderkoelde vloeistof te beschouwen is, dan geldt voor het vrij volume bij temperatuur T :

$$\langle v_f \rangle_{eq} = w \cdot \left\{ \exp\left[\int_{T_0}^T \alpha(T') dT' \right] - 1 \right\}, \quad (2.11)$$

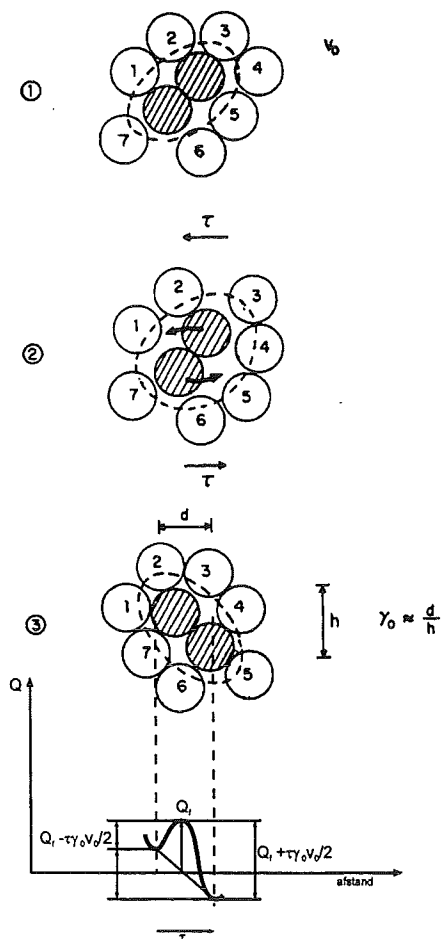
waarin $\alpha(T)$ de thermische expansiecoëfficiënt is, w het van_der_Waalsvolume en T_0 de temperatuur waarbij het vrij volume verdwijnt. Als we alleen geïnteresseerd zijn in een klein temperatuursgebied, dan kunnen we in bovenstaande vergelijking de gemiddelde waarden van de thermische expansiecoëfficiënt en het atomair volume door hun gemiddelde waarden over het temperatuursgebied, α en Ω , vervangen. Dan geldt:

$$\langle v_f \rangle_{eq} = \alpha \Omega \cdot (T - T_0), \quad (2.12)$$

zodat de defectconcentratie in evenwicht wordt:



figuur 2.6: Het rek-tijd diagram van amorphe metalen. ϵ_{el} is de elastische rek, ϵ_{an} is de anelastische rek en ϵ_{pl} is de plastische rek.



figuur 2.7: Schematische weergave van de beweging van een lokaal afschuivingsvolume (volume v_0) geïnduceerd door een schuifspanning τ , wat een lokale afschuiving γ_0 veroorzaakt.

$$c_{f,eq} = \exp\left(-\frac{\gamma \cdot v^*}{\alpha \Omega \cdot (T - T_0)}\right). \quad (2.13)$$

Als we $\gamma v^*/\alpha \Omega$ gelijk stellen aan een constante B , dan zien we dat de reciproke defectconcentratie in evenwicht voldoet aan de zogenaamde Fulcher-Vogel vergelijking:

$$\frac{1}{c_{f,eq}} = \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right). \quad (2.14)$$

Volgens bovenstaande afleiding zou de ordegraote van de constante B van $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ 10^5 K moeten zijn, want $\gamma v^*/\Omega \approx 1$ en $\alpha \approx 15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Experimenteel wordt echter een ordegraote van 10^4 K gevonden [17]. Dit duidt er op dat bij thermische uitzetting het vrij volume sneller toeneemt dan het totale volume van het amorfe metaal.

In de as-quenched toestand heeft het amorfe metaal een overschot aan vrij volume. Tijdens structurele relaxatie wordt dit teveel aan vrij volume geannihileerd. De vergelijking waarmee defectannihilatie en defectproductie wordt beschreven, is door Duine *et al.* [12] bepaald als zijnde:

$$\frac{dc_f}{dt} = -k_r \cdot c_f (c_f - c_{f,eq}), \quad (2.15)$$

waarin k_r de snelheidsconstante van het annihilatieproces is. In de as-quenched toestand geldt $c_f \gg c_{f,eq}$ en zolang dit geldt heeft vergelijking (2.15) als oplossing:

$$c_f^{-1}(t) - c_{f,t=0}^{-1} = k_r \cdot t. \quad (2.16)$$

Deze oplossing zal later gebruikt worden bij het bepalen van enkele parameters waarvan men vermoedt dat ze de viscositeit van amorfe metalen beheersen.

2.4. De viscositeit van amorfe metalen

Het rek-tijd diagram van amorfe metalen vertoont dezelfde aspecten als het rek-tijd diagram van kristallijne materialen (zie figuur 2.6). Er is een tijdsafhankelijke elastische respons ϵ_{el} op een mechanische belasting en een tijdsafhankelijke elastische respons ϵ_{an} . De plastische respons is eveneens tijdsafhankelijk en kan worden onderverdeeld in:

- Homogene vloeï, een uniforme deformatie van het amorfe lint. Deze vorm van deformatie vindt plaats bij lage spanningen en hoge temperaturen;
- Inhomogene vloeï, een gelokaliseerde deformatie in een afschuifband. Deze vorm van deformatie vindt plaats bij hoge spanningen en lage temperaturen.

Er wordt aangenomen dat vloeï in een amorf metaal optreedt als gevolg van verplaatsing van meerdere atomen verzameld in een lokaal afschuivingsvolume v_0 (zie figuur 2.7) [13]. Als er genoeg vrij volume in v_0 zit voor het vormen van een defect, dan is atoomtransport mogelijk en kan er een lokale afschuiving γ_0 plaatsvinden. Het produkt $\gamma_0 v_0$ wordt wel het afschuivingsvolume-element genoemd. Als n_f het aantal defecten per volume-eenheid is en k_f' is de netto frequentie van lokale afschuivingen in de richting van de schuifspanning, dan geldt voor de macroscopisch afschuifsnelheid $\dot{\gamma}$ van het amorfe metaal:

$$\dot{\gamma} = n_f \cdot \gamma_0 v_0 \cdot k_f' . \quad (2.17)$$

Aangenomen kan worden dat de atoomposities voor en na de lokale afschuiving relatief stabiele posities zijn, dus lokale minima in de vrije energie vertegenwoordigen [18]. Voor lokale afschuivingen moet daarom een activeringsenergie Q_f geleverd worden. Hiermee wordt de frequentie van lokale afschuivingen gegeven door een Arrhenius-vergelijking:

$$k_f = v_f \cdot \exp\left(-\frac{Q_f}{kT}\right), \quad (2.18)$$

waarbij verwacht wordt dat de pogingfrequentie v_f van dezelfde orde grootte is als de Debye-frequentie [10]. k is de constante van Boltzmann. Zonder netto schuifspanning kan de activeringsenergie Q_f verkregen worden uit thermische fluctuaties, maar de richtingen van de voorkomende lokale afschuivingen zijn chaotisch verdeeld; $k_f' = 0$ en dus zal er op macroscopische schaal geen vloeï optreden. Als er een schuifspanning τ op het materiaal wordt aangebracht, dan verricht deze schuifspanning bij een lokale afschuiving een arbeid ter grootte van $\tau \cdot \gamma_0 v_0$. Deze arbeid representeert het verschil in potentiaal tussen een lokale afschuiving in de richting van de schuifspanning en een lokale afschuiving tegen de richting van de schuifspanning in (zie figuur 2.7) [13]. De *rate*-theorie (zie bijvoorbeeld [19]) geeft dan een uitdrukking voor k_f' :

$$\begin{aligned} k_f' &= v_f \cdot \left[\exp\left(-\frac{Q_f - \tau \cdot \gamma_0 v_0 / 2}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{Q_f + \tau \cdot \gamma_0 v_0 / 2}{kT}\right) \right] \\ &= 2k_f \cdot \sinh\left(\frac{\tau \cdot \gamma_0 v_0}{2kT}\right). \end{aligned} \quad (2.19)$$

Het aantal defecten per volume-eenheid, n_f , is gerelateerd aan de defectconcentratie c_f via

$$c_f = \Omega \cdot n_f, \quad (2.20)$$

waarin Ω het atomair volume is [10]. Substitutie van vergelijkingen (2.19) en (2.20) in (2.17) levert voor de homogene vloeï in een amorf materiaal als functie van schuifspanning en temperatuur:

$$\dot{\gamma} = 2c_f \cdot k_f \cdot \frac{\gamma_0 v_0}{\Omega} \cdot \sinh\left(\frac{\tau \cdot \gamma_0 v_0}{2kT}\right). \quad (2.21)$$

Bij lage schuifspanningen ($\tau < kT/\gamma_0 v_0$), kan de \sinh vervangen worden door zijn argument. In dit regime is de vloeï Newton-viskeus en wordt de viscositeit gegeven door [18]:

$$\eta \equiv \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{kT \cdot \Omega}{k_f \cdot (\gamma_0 v_0)^2} \cdot \frac{1}{c_f}. \quad (2.22)$$

2.5. Het afschuivingsvolume-element

Er zijn vele onderzoeken gedaan om de modellen en de bijbehorende parameters voor het deformatiegedrag van amorfe metalen te bepalen. In deze paragraaf worden enkele van die onderzoeken aangehaald waaruit een temperatuursafhankelijkheid van $\gamma_0 v_0$ zou blijken.

- Bij zogenaamde isoconfigurationele viscositeitsmetingen aan amorf $\text{Pd}_{82}\text{Si}_{18}$ vonden Taub en Spaepen [20] een Arrhenius-vergelijking voor de temperatuursafhankelijkheid van de viscositeit:

$$\eta = \eta_0 \cdot T \cdot \exp\left(\frac{Q_\eta}{RT}\right) \cdot \frac{1}{c_f}, \quad (2.23)$$

met η_0 een constante en Q_η de activeringsenergie voor viskeuze vloeï. Op grond van vergelijking (2.22) en (2.23) zou men verwachten dat geldt $Q_\eta = Q_f$.

- Van den Beukel *et al.* [10] stellen:

$$k_r = k_f \quad (2.24)$$

zodat vergelijking (2.16) geschreven kan worden als:

$$c_f^{-1}(t) - c_{f,t=0}^{-1} = v_r \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{Q_f}{kT}\right) \quad (2.25)$$

De verandering in de defectconcentratie c_f is te meten als onder andere een verandering in de rek en een verandering van de Young-modulus [21]. Door de verandering in de defectconcentratie als functie van de tijd en temperatuur te meten, zijn v_f en Q_f te bepalen.

- Bij metingen aan amorf $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ vonden van den Beukel *et al.* [10] een discrepantie tussen de waarden van Q_f en Q_η . Dit verschil wordt toegeschreven aan een temperatuursafhankelijkheid van $\gamma_0 v_0$. Er wordt gesteld:

$$\gamma_0 v_0 = A \cdot \exp\left(-\frac{Q_s}{RT}\right), \quad (2.26)$$

waardoor $Q_\eta = 2Q_s + Q_f$ en $\eta_0 = k \cdot \Omega / A^2 \cdot k_f$. Hiermee is men in staat de temperatuursafhankelijkheid van $\gamma_0 v_0$ zoals gerapporteerd in andere onderzoeken (zie bijvoorbeeld Taub [22]) te verklaren. Voor $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ (Metglas 2826) zijn de volgende waarden gevonden: $Q_s = 27$ kJ/mol en $A = 1.3 \cdot 10^{-26}$ m³.

De reden waarom $\gamma_0 v_0$ afhankelijk is van de temperatuur wordt gezocht in de CSRO. Bij hogere temperaturen is de structuur minder stijf gebonden, wat een toename zou geven van het lokale afschuivingsvolume v_0 . In het door van den Beukel *et al.* onderzochte temperatuursgebied tussen 520 K en 600 K groeit $\gamma_0 v_0$ van 25 Å³ naar 58 Å³, wat in beginsel als niet onredelijk wordt ervaren.

2.6. Productie van vrij volume door deformatie

Spaepen [17] geeft voor inhomogene vloeï een verklaring voor het ontstaan van afschuifbanden. Het achterliggende mechanisme van de 'verweking' in de afschuifband zou de creatie van vrij volume door deformatie zijn. Recente metingen [23] tonen aan dat ook tijdens homogene vloeï sprake is van creatie van vrij volume door deformatie.

De evenwichts-defectconcentratie $c_{f,eq}$ zoals afgeleid in paragraaf 2.3 is alleen temperatuurafhankelijk. Door deformatie wordt er extra vrij volume geproduceerd. De nieuwe evenwichts-defectconcentratie is dan $c_{f,eq}^*$ en is afhankelijk van temperatuur én deformatsiesnelheid.

3. Meetmethode en -opstelling

3.1. Meetmethode

3.1.1. De kruipproef

Het doel van dit onderzoek is het bepalen van de grootte van het afschuivingsvolume-element met behulp van kruipproeven. Bij de kruipproef wordt op het te onderzoeken materiaal een trekspanning σ aangebracht en de resulterende rek ε wordt gemeten. Als we er vanuit gaan dat het criterium van von Mises geldig is, dan geldt:

$$\tau = \frac{\sigma}{\sqrt{3}} \quad (3.1)$$

en

$$\gamma = \sqrt{3} \cdot \varepsilon . \quad (3.2)$$

Hiermee kan in een kruipopstelling, waarin een trekspanning wordt opgelegd, de resulterende afschuifsnelheid bepaald worden, door ε te differentiëren naar de tijd.

Door bij verschillende schuifspanningen de resulterende afschuifsnelheid te meten, kunnen met behulp van vergelijking (2.21) waarden voor $c_f \cdot k_f / \Omega$ en $\gamma_0 v_0$ afgeleid worden. De temperatuur dient hierbij constant te zijn.

3.1.2. Temperatuurcorrectie

De temperatuur van het amorphe lint in de kruipopstelling zal in de tijd variëren. De afschuifsnelheid is sterk temperatuursgebonden. Als T_w de 'wenstemperatuur' is, dit is de temperatuur waarbij men de afschuifsnelheid wil bepalen, en T_m de werkelijk gemeten temperatuur, dan geldt:

$$\dot{\gamma}(T_w) = \frac{\eta(T_m)}{\eta(T_w)} \cdot \dot{\gamma}(T_m), \quad (3.3)$$

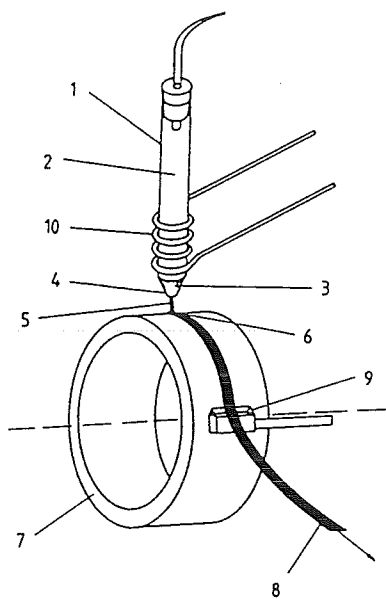
zodat met vergelijking (2.23) de temperatuurcorrectie wordt:

$$\dot{\gamma}(T_w) = \frac{T_m}{T_w} \cdot \exp\left[\frac{Q_\eta}{k} \cdot \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_w}\right)\right] \cdot \exp\left[B \cdot \left(\frac{1}{T_w - T_0} - \frac{1}{T_m - T_0}\right)\right] \cdot \dot{\gamma}(T_m) \quad (3.4)$$

Indien er een fout δT_m in de bepaling van T_m zit, dan wordt de fout in $\dot{\gamma}(T_w)$ volgens vergelijking (3.4):

$$\delta \dot{\gamma}(T_w) = \frac{\dot{\gamma}(T_w)}{T_m} \cdot \left[1 - \left(\frac{Q_\eta}{k T_m}\right) + \left(\frac{B \cdot T_m}{(T_m - T_0)^2}\right)\right] \cdot \delta T_m . \quad (3.5)$$

De overige foutenbronnen voor de fout in $\dot{\gamma}$, de ruis in het $\dot{\gamma}$ -signaal en een omrekening van de fout in de aangelegde schuifspanning, worden later behandeld.

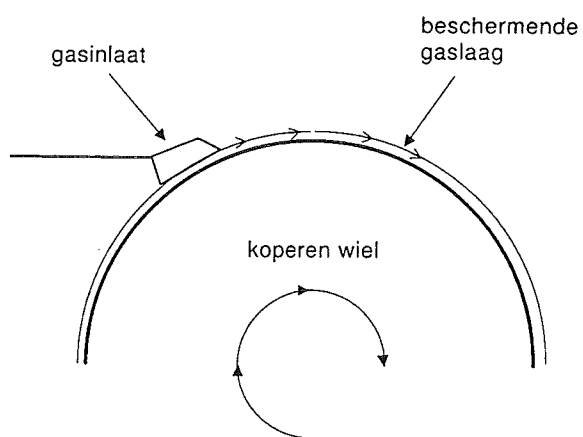


figuur 3.1: Schematische weergave van een flitsgietsopstelling

- | | |
|------------------------|----------------------------|
| 1 kwartsbuis | 2 drukgas |
| 3/5 gesmolten legering | 4 buisopening |
| 6 puddle | 7 koperen wiel |
| 8 lint | 9 schraper (niet gebruikt) |
| 10 hoogfrequent-spoel | |



figuur 3.2: Schematische weergave van kwartsbuis met ampul.



figuur 3.3: Schematische weergave van de gasinlaat aan het oppervlak van het koperen wiel.

3.2. Materiaal

Het in dit onderzoek gebruikte amorfe metaal is de legering $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$. Deze legering is eenvoudig tot glas te maken; zelfs afgeschrikt aan lucht is het voor een deel amorf [25]. De legering kan over een temperatuursgebied van 40 K (545 K - 585 K) op de volledig gerelaxeerde toestand worden gebracht zonder dat kristallisatie optreedt.

3.2.1 Flitsgieten

Het amorfe $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ is geproduceerd in het Laboratorium voor Materiaalkunde. De toegepaste productiemethode is flitsgieten. Flitsgieten is een proces waarbij een gesmolten legering op een snel draaiend koperen wiel wordt gespoten (zie figuur 3.1) [26]. Het resultaat is een dun lint (30-60 μm) met een matte zijde (de wielzijde) en een glanzende zijde.

De grondstoffen, Pd (Highways, 99.95%, *sponge*) en Ni_2P (Highways, 99,9%, poeder < 150 μm), worden in de juiste verhouding gemengd en vervolgens in een kwartsbuis met onderaan een ampul gedaan (zie figuur 3.2). Om de doorgang naar de ampul te blokkeren wordt eerst een groter Pd-deeltje in de kwartsbuis gedaan. De doorgang heeft een diameter van 1.5 - 2.0 mm (Het is niet mogelijk om de grootte van een doorgang in een dergelijke glazen constructie nauwkeuriger te beheersen). De kwartsbuis is ter hoogte van de doorgang rondom ingekrast, zodat daar gemakkelijk breuk zal optreden. De kwartsbuis wordt in een houder geplaatst. De houder heeft een doorgang voor gassen. Hierdoor kan de kwartsbuis met elk gewenst gas worden doorgespoeld. Door het afsluiten van de uitlaat in de houder, is er een controleerbare overdruk in de kwartsbuis te creëren. Met deze overdruk kan de gesmolten legering uit de kwartsbuis worden gespoten. Het door ons gebruikte gas voor het creëren van de overdruk is argon.

Als de kwartsbuis in de houder is geplaatst, bevindt zich rondom de buis ter hoogte van de legering een koperen spiraal. Met een hoogfrequent-generator kan een stroom door deze spiraal worden gestuurd, waardoor de legering door inductieverhitting gesmolten wordt. Door variatie van de stroomsterkte is de opwarmingsnelheid van de legering te regelen.

Fosfor verdampt zeer snel uit $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ in de vloeibare fase. Het is dus van belang dat de legering zo kort mogelijk in de vloeibare fase is. Als de smelt te lang in de vloeibare fase is geweest dan resulteert dit in een te laag percentage fosfor in het amorfe metaal.

Bij het flitsgieten wordt eerst de juiste druk in de kwartsbuis aangebracht, dan wordt de legering gesmolten. Als de legering gesmolten is wordt het wiel omhoog geleid. Het wiel slaat de ampul van de kwartsbuis en de gesmolten legering begint te stromen. Het wiel wordt verder omhoog geleid zodat de uiteindelijke afstand tussen wiel en spuitmond in de orde van enkele millimeters is. Het grootste gedeelte van het materiaal stroomt uit de kwartsbuis bij deze afstand tussen wiel en spuitmond. De afstand tussen wiel en spuitmond heeft invloed op de stroming van de gesmolten legering en dus op de geometrie van het uiteindelijk verkregen lint.

De snelheid van het oppervlak van het koperen wiel bepaalt in sterke mate de afkoelingsnelheid van de legering. De door ons gebruikte toerentallen van het wiel geven geschatte afkoelingsnelheden in de orde van grootte van 10^3 K s^{-1} [25].

Voor het raakpunt van de gesmolten legering met het wiel is over de gehele breedte van het wiel een gasinlaat aangebracht (zie figuur 3.3). Het gas uit deze inlaat zal door de snelheid van het wiel een dunne gaslaag vormen boven het oppervlak van het wiel. Hierdoor wordt de nog gesmolten legering beschermd tegen inwerking van de buitenlucht. Als beschermgas is ook hier argon gebruikt.

3.2.2 Gebruikte instellingen bij het flitsgieten

In tabel 3.1 staan de instellingen van de flitsgietopstelling gegeven, zoals gebruikt bij de productie van de linten die gecodeerd zijn als *6maart96* en *19maart96*.

tabel 3.1: Instellingen bij productie van de linten 6maart96 en 19maart96

parameter	waarde
Ar-overdruk	20 mbar
diameter wiel	30 cm
toerental	1100 rpm
snelheid wieloppervlak	17.3 ms ⁻¹
giettemperatuur	1275°C
diameter spuitmond	~2 mm
afstand wiel - spuitmond	niet precies bekend, maar zeker meer dan 3mm.

De verkregen linten hebben wel de juiste atoomverhoudingen en zijn amorf (zie sectie 3.2.3), maar de geometrie is dusdanig dat er geen kruipproeven op kunnen worden verricht (het lint is 'kronkelig' en heeft grote dikte-variaties). Een hoger toerental en een kleinere afstand tussen wiel en spuitmond zal de kwaliteit van het lint al verbeteren, maar de grootste verbetering wordt verwacht door het verlagen van de giettemperatuur. De gebruikte giettemperatuur heeft tot gevolg dat de vloeibare legering een lage viscositeit heeft. Hierdoor wordt de hoeveelheid legering, die per tijdseenheid aan het wiel wordt aangeboden, hoger. Als het toerental daarbij te laag is dan zal het aanbod te groot worden en zal de vloeistof een ongewenste uitweg zoeken, wat de geconstateerde kronkels en diktevariaties veroorzaakt. De giettemperatuur moest hier echter zo hoog zijn om de grondstoffen te laten smelten. Het smeltpunt van Ni₂P is 1106 °C. Het palladium lost op in het gesmolten Ni₂P.

De linten *6maart96* en *19maart96* werden fijngemalen en het verkregen poeder vormde het uitgangsmateriaal voor het lint *7mei96*. Dit uitgangsmateriaal is al amorf en smelt daarom bij lagere temperaturen. In tabel 3.2 staan de instellingen die gebruikt zijn bij het produceren van het lint *7mei96*.

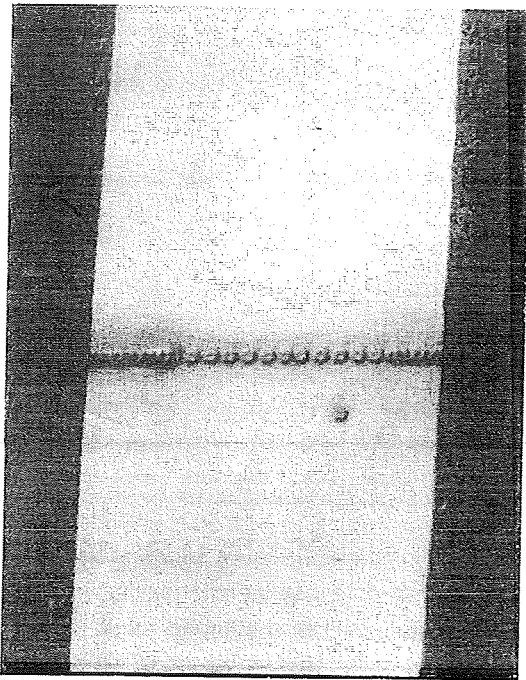
tabel 3.2: Instellingen bij de productie van het lint 7mei96

parameter	waarde
Ar-overdruk	20 mbar
diameter wiel	30 cm
toerental	1400 rpm
snelheid wieloppervlak	22 ms ⁻¹
giettemperatuur	1100°C
diameter spuitmond	~2 mm
afstand wiel - spuitmond	2 mm.

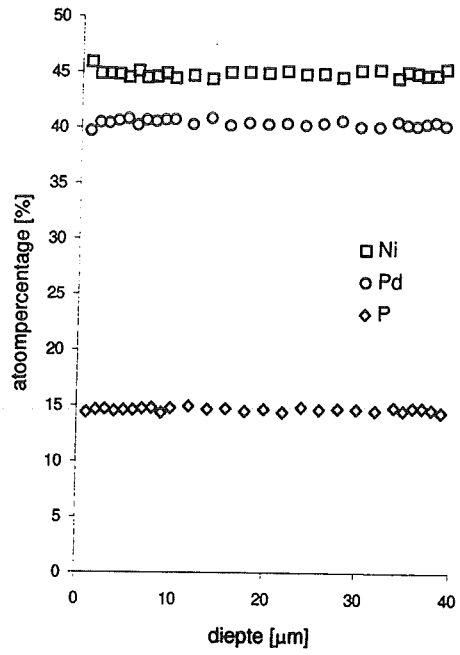
Het lint *7mei96* is wel goed genoeg voor het verrichten van kruipproeven.

3.2.3 Analyse van het lint

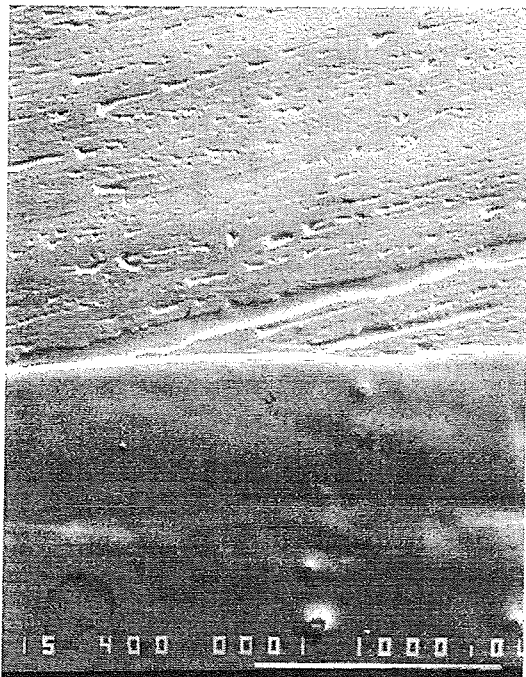
De atoomverhoudingen van de linten *6maart96*, *19maart96* en *7mei96* zijn bepaald met *Energy Dispersive Spectrometry* (EDS). In tabel 3.3 staan de gemeten waarden.



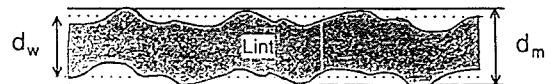
figuur 3.4: Weergave van de EDS-scan over de dikte van een amorfe PdNiP-lint.



figuur 3.5: De met de EDS-scan bepaalde atoompercentages over de dikte van een amorfe PdNiP -lint.



figuur 3.6: Weergave van de oppervlaktengesteldheid van het amorfe $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ -lint 6maart96. Het bovenste gedeelte van de figuur geeft de onderkant van het lint weer en de onderste gedeelte van de figuur geeft de bovenkant van het lint weer.



figuur 3.7: Het verschil tussen de gemeten dikte d_m en de ware dikte d_w .

tabel 3.3: Atoomverhoudingen linten 6maart96 ,19maart96 en 7mei96

element	atoompercentages lint 6maart96	atoompercentages lint 19maart96	atoompercentages lint 7mei96
Pd	41.1	41.1	39.9
Ni	39.1	39.3	40.0
P	19.7	19.5	20.3

De atoompercentages van de linten 6maart96 en 19maart96 zijn op vier plaatsen bepaald: op twee plaatsen aan de bovenzijde en op twee plaatsen aan de onderzijde van het lint. De atoompercentages van het lint 7mei96 zijn op zes plaatsen aan de bovenzijde van het lint bepaald. Er zijn geen significante afwijkingen in de percentages van de verschillende meetpunten geconstateerd. Bij een eerder geproduceerd lint, met vergelijkbare proces-instellingen, is een analyse over de dikte van het lint verricht. In figuur 3.4 staan de indrukken die de EDS-analyse heeft veroorzaakt. Het resultaat van deze EDS-scan staat in figuur 3.5. Ook hier worden geen significante verschillen in de percentages gemeten. De conclusie is dat, met de gebruikte proces-instellingen, een lint kan worden geproduceerd dat, over de gehele lengte en dikte, homogeniteit vertoont.

Met behulp van Debije-Scherrer opnames is de amorfiteit van de linten 6maart96 en 19maart96 bepaald: Er kan geen kristalliniteit geconstateerd worden. De linten zijn amorf.

Een idee van de oppervlakte-gesteldheid wordt gegeven in figuur 3.6. Hierin zijn de boven- en onderzijde van het linten 6maart96 weergegeven. Aangezien het koperen wiel van het flitsgietapparaat voor het vervaardigen van het lint 7mei96 werd afgedraaid en met zeer fijn schuurpapier werd bewerkt, is te verwachten dat de onderzijde van het lint 7mei96 gaver is dan het getoonde lint.

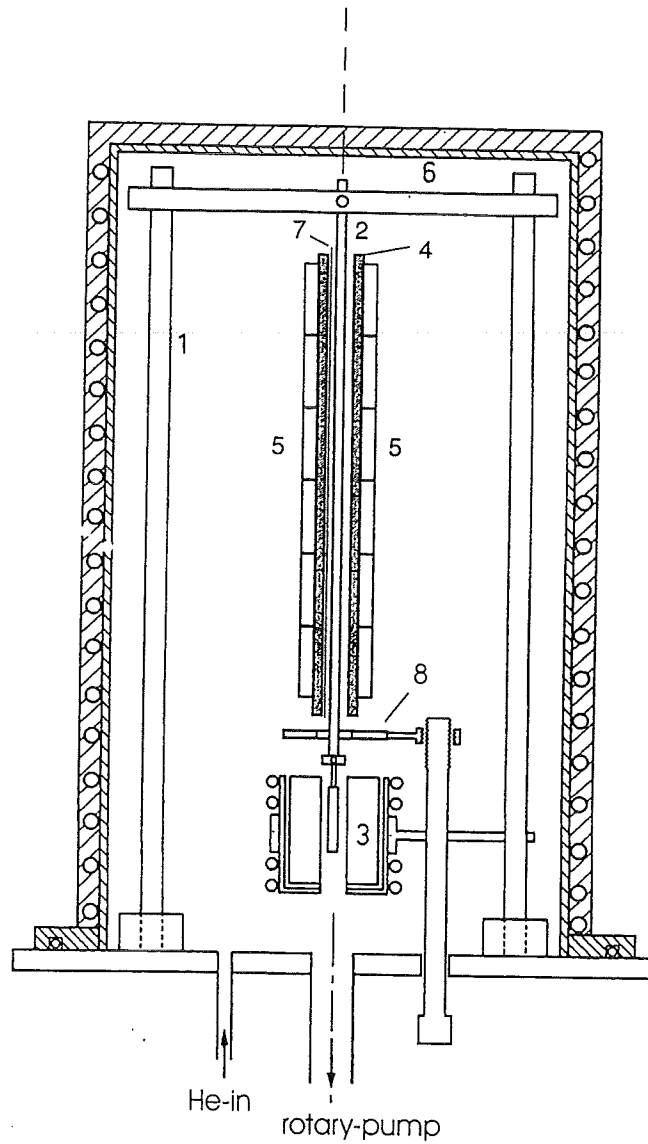
3.2.4 Preparatie van het lint

Het lint 7mei96 is in stukken met lengtes van ongeveer 400 mm verdeeld. De breedte van deze lintstukken is door middel van schuren met fijn schuurpapier teruggebracht tot 2,0 mm. Hoogstwaarschijnlijk is er een niet verwaarloosbare variatie in de dikte van het lint, maar het bleek ondoenlijk deze dikte-variatie door middel van schuren of polijsten weg te werken.

Voor dit onderzoek is het oppervlak, A , loodrecht op de aangelegde spanning van belang. De breedte is vrij nauwkeurig bekend. Bij bepaling van de dikte van het lint met een eenvoudige micrometer moet men beducht zijn op de mogelijke systematische fout zoals vermeld in het afstudeerverslag van Kalis [27]: De dikte van het lint wordt met een micrometer gemeten op de manier zoals aangegeven in figuur 3.7. Deze manier van meten heeft tot gevolg dat de dikte systematisch wordt overschat. Hiermee zou ook het oppervlak A overschat worden. Om dit te voorkomen zijn de gemiddelde oppervlakten, $\langle A \rangle$, bepaald via de soortelijke massa van $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ (9405 kgm^{-3} [26]). De massa en de lengte van de linten zijn nauwkeurig te bepalen en dus kan ook het gemiddelde oppervlak $\langle A \rangle$ nauwkeurig bepaald worden. In tabel 3.4 staan de bepaalde gemiddelde oppervlakten van de gebruikte lintstukken.

tabel 3.4: Gemiddelde oppervlakten $\langle A \rangle$ van de gebruikte lintstukken.

lintstuk	α	β	γ	δ	ϵ	ζ	η	θ	ι	κ
$\langle A \rangle [10^{-8} \text{ m}^2]$	8.88	7.87	8.44	8.75	8.84	8.59	8.02	8.18	8.21	8.49



figuur 3.8: Schematische weergave van de gebruikte kruipstelling.

- | | |
|-----------------------|---|
| 1. Kwartsstaven | 5. Verwarmingsringen |
| 2. Proeflint | 6. Brug |
| 3. LVDT | 7. Thermokoppel |
| 4. Messingen cilinder | 8. Draaimechanisme voor opleggen gewichten. |

3.3. Meetopstelling

De kruipopstelling die voor dit onderzoek wordt gebruikt, is eerder gebruikt en beschreven bij andere onderzoeken [24-27]. In figuur 3.8 staat een schematische doorsnede van de huidige kruipopstelling. Het proeflint van het amorfe metaal wordt opgehangen in een verticaal gepositioneerde, cilindrische oven. Onderaan het lint wordt een staaf bevestigd. Aan deze staaf bevindt zich een plateau waarop gewichten geplaatst kunnen worden die voor de gewenste belasting moeten zorgen. De gewichten worden met behulp van een uitwendig te bedienen draaimechanisme geplaatst en kunnen op elk gewenst moment op het plateau worden gelegd (Hierdoor hoort bijvoorbeeld spanningsloos voorgloeien tot de mogelijkheden). Onderaan de staaf zit een weekijzeren kern. Als het lint correct gepositioneerd is, dan hangt de weekijzeren kern in de zogenaamde *Linear Variable Displacement Transducer* (LVDT). Een verlenging van het lint zal resulteren in een verplaatsing van de weekijzeren kern. De positie van de weekijzeren kern in de LVDT is met een elektrisch signaal te bepalen (op de preciese werking van LVDT wordt later ingegaan) en aldus is de verlenging van het lint te meten. Het ophangpunt van het amorfe lint en de LVDT zijn aan dezelfde kwartsstaven bevestigd zodat thermische uitzetting van de opstelling zo min mogelijk invloed heeft op de verplaatsing van weekijzeren kern in de LVDT.

3.3.1 Oventemperatuur

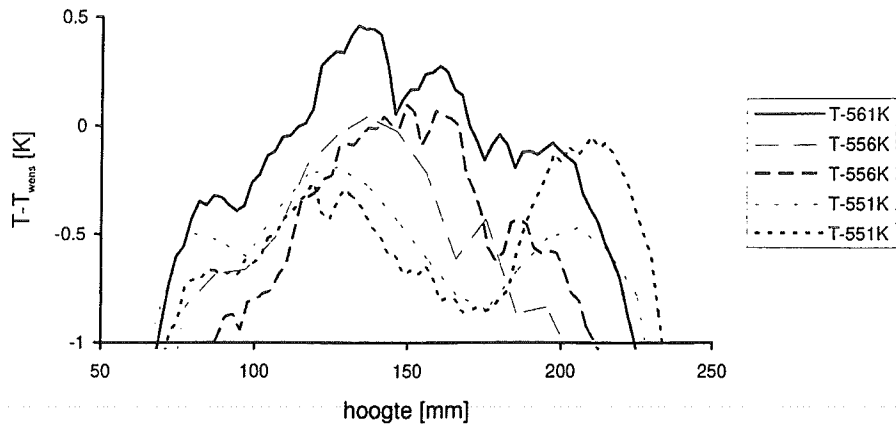
De kruipopstelling is geplaatst in een vacuüm klok. De wand van de klok wordt door waterkoeling op een constante temperatuur (30° C) gehouden, waardoor een stabiel temperatuurprofiel in de oven ontstaat. De klok wordt eerst vacuüm gepompt en daarna met een constante heliumflow doorspoeld (De heliumflow wordt zo afgesteld dat een druk van 13 mbar in de klok ontstaat). Hierdoor wordt oxidatie van het lint voorkomen en vindt er toch voldoende warmteoverdracht plaats tussen de ovenwand en het proeflint.

De oven is opgebouwd uit zes stookelementen (Watlow K-Ring Heaters) die om een messing cilinder zijn geschoven (zie figuur 3.8). De stookelementen hebben een binnendiameter van 12 mm en een lengte van 42 mm. De messing cilinder heeft een binnendiameter van 7 mm en een lengte van ongeveer 260 mm. De stookelementen worden aangestuurd door zes Watlow Series 965 controle-eenheden die elk een eigen koude-las referentie hebben. Door de wensstemperaturen op de controle-eenheden te variëren is het temperatuurprofiel over de lengte van de oven aan te passen. Het temperatuurprofiel kan ook worden aangepast door verandering van de heliumdruk. De druk in de oven wordt gemeten met een Edwards PRM 10 drukmeter in combinatie met een Edwards Pirani Penning 1005 uitlees-eenheid.

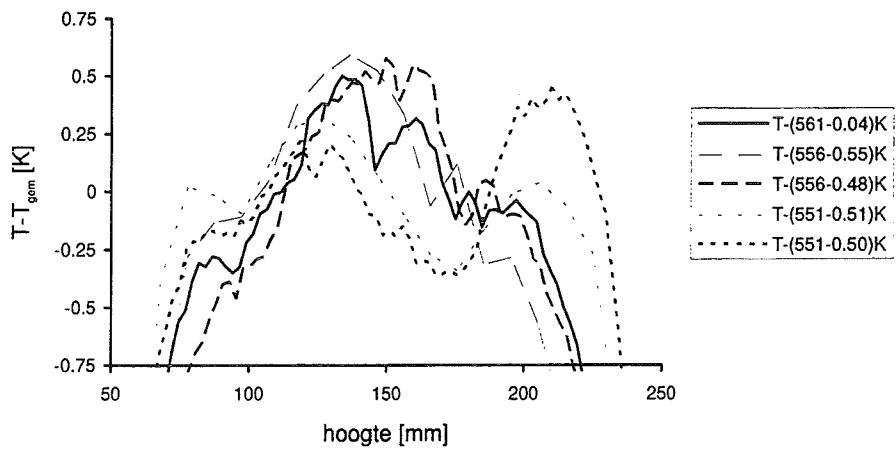
De temperatuur in de oven wordt tevens gemeten met een chromel-alumel thermokoppel dat halverwege binnen de messing cilinder is geplaatst. Door problemen met de positionering van het thermokoppel zijn verschillende thermokoppels gebruikt. Als koude las compensator is eerst een Omega-CJ cold junction compensator gebruikt. Na een aantal metingen werd deze compensator verdacht van gevoeligheid voor de omgevingstemperatuur en is verder smeltend ijs als koude las gebruikt. De thermospanning wordt gemeten met een Keithley 181 Nanovoltmeter, vervolgens ingelezen in een computer en omgerekend naar een temperatuur.

Temperatuurprofielen

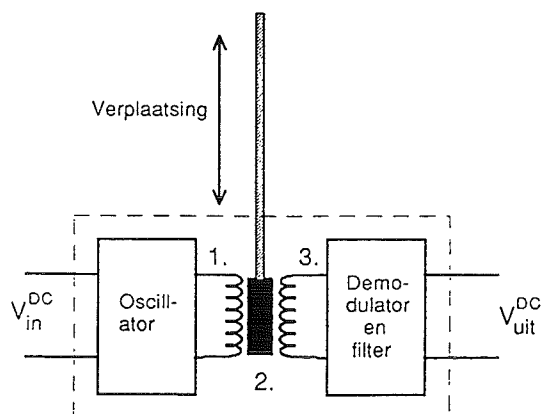
In het ideale geval heerst over een groot gedeelte van de oven dezelfde temperatuur en daalt de temperatuur buiten dit gebied snel. Door variatie van de wensstemperaturen op de verschillende controle-eenheden is geprobeerd dit vlakke temperatuurprofiel in de oven te krijgen. De opstelling werd eerst afgepompt tot een druk van minder dan 0,8 mbar, waarna een heliumflow in de vacuüm klok werd gehandhaafd die zorgde voor een druk van 13 mbar. Vervolgens werden de controle-eenheden op de wensstemperaturen gezet. Na ruim een half uur werd het temperatuurprofiel stabiel geacht en werd een



figuur 3.9: Temperatuurprofielen van de oven in de kruipopstelling. Weergegeven is het verschil tussen de gemeten temperatuur en de gewenste temperatuur.



figuur 3.10: Temperatuurprofielen van de oven in de kruipopstelling. Weergegeven is het verschil tussen de gemeten temperatuur en de gemiddelde temperatuur over het gedeelte van de oven tussen de hoogte 80 mm en de hoogte 220 mm.



figuur 3.11: Schematische weegave van de LVDT.

1. Primaire spoel; 2. Weekijzeren kern; 3. Secundaire spoel.

chromel-alumel thermokoppel door de oven gehaald waarmee om de 5 mm de temperatuur werd bepaald. De koude-las referentie van het thermokoppel was in dit geval de Omega-CJ cold junction compensator. In tabel 3.5 staan de instellingen van de controle-eenheden die leiden tot een zo vlak mogelijk temperatuursprofiel.

tabel 3.5: Instellingen Watlow controle-eenheden bij de verschillende wenstemperaturen

wenstemp		eenheid	eenheid	eenheid	eenheid	eenheid	eenheid
[K]	[°C]	1 [°C]	2 [°C]	3 [°C]	4 [°C]	5 [°C]	6 [°C]
561	288	296	283	285	284	285	299
556	283	291	278	280	279	280	294
551	278	286	273	275	274	275	289

De verkregen temperatuurprofielen staan weergegeven in figuur 3.9 als het verschil tussen de gemeten en de gewenste temperatuur. Uit deze figuur volgt dat bij de gebruikte instellingen, over een lengte van ongeveer 150 mm een vlak temperatuursprofiel heerst met een maximale afwijking van 0.5 K. Deze lengte wordt de *effectieve lengte*, L_e , genoemd. Aangenomen wordt dat de plastische deformatie alleen over deze lengte van het lint plaats vindt. De effectieve lengte is niet precies 150 mm, maar een analyse wijst uit dat een consequent fout genomen waarde voor L_e geen invloed heeft op de bepaling van het afschuivingsvolume-element (zie appendix A).

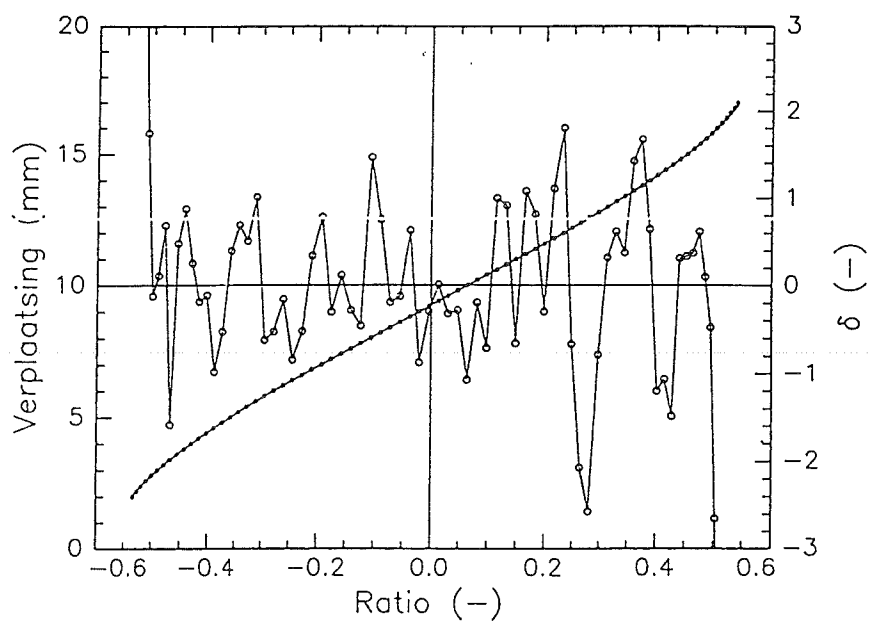
In figuur 3.10 staan de gemeten temperatuurprofielen verminderd met de gemiddelde temperatuur over het gebied tussen de hoogte van 80 mm en de hoogte van 220 mm. Ten eerste is hiermee beter te zien hoe vlak de profielen zijn en ten tweede is te zien dat de gemiddelde temperatuur niet meer dan 0.5 K afwijkt van de gewenste temperatuur.

Uit figuur 3.10 en de instellingen in tabel 3.5 is te concluderen dat, in het hier van belang zijnde temperatuursgebied, voor elke wenstemperatuur een vlak temperatuursprofiel te verkrijgen is door de onderlinge verschillen van de controle-eenheden constant te houden.

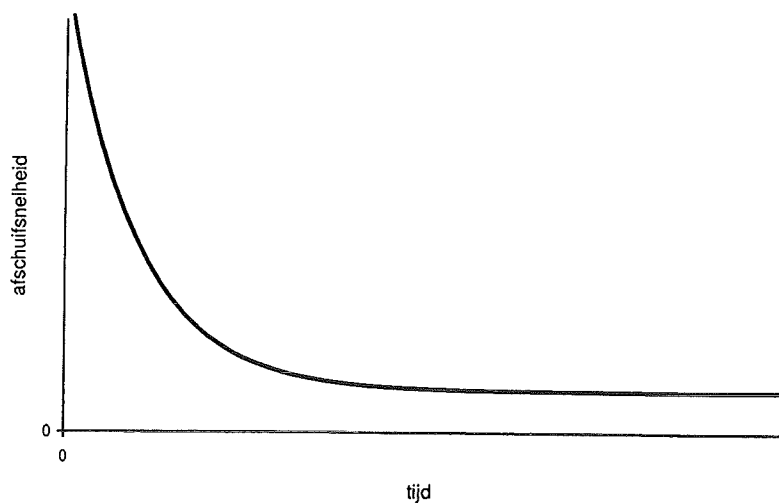
Het temperatuurprofiel zou eventueel nog verbeterd kunnen worden door de druk te variëren. Hiervan is afgezien omdat substantieel hogere drukken niet met de gebruikte drukmeter kunnen worden gemeten.

3.3.2. Bepaling van de afschuifsnelheid

Zoals reeds vermeld wordt de verlenging van het lint gemeten met een zogenaamde Linear Variable Displacement Transducer. De in dit onderzoek gebruikte LVDT is een Schlumberger type DF5.0. Een schematische voorstelling van de LVDT is weergegeven in figuur 3.11. Een ingaande gelijkspanning V_{in} wordt door een transducer omgezet in een wisselspanning. De wisselspanning wordt over de primaire spoel gezet. Door electromagnetische inductie ontstaat er over de secundaire spoel ook een wisselspanning. De grootte van de wisselspanning over de secundaire spoel hangt af van de grootte van de wisselspanning over de primaire spoel en van de plaats van de weekijzeren kern tussen de twee spoelen. De wisselspanning over de secundaire spoel wordt door een demodulator en een filter omgezet in een uitgaande gelijkspanning V_{uit} . De verhouding V_{uit}/V_{in} wordt dus bepaald door de plaats van de weekijzeren kern in de LVDT. Zowel V_{in} als V_{uit} worden gemeten met Keithley 195A Digital Multimeters. De gemeten waarden worden ingelezen in een computer en deze berekend de plaats van de weekijzeren kern. De spanning V_{in} wordt geleverd door een voedingsapparaat van het type TPS 050_5 van Delta Electronics en is constant op 10 V gehouden.



figuur 3.12: De fit (7^{de}-graads polynoom) aan de ijkcurve van de LVDT. De dichte punten (●) geven de gemeten waarden aan, de getrokken lijn geeft de fit aan en de open punten (○) geven de afwijkingen δ van de gemeten t.o.v. de fit in eenheden van de fout σ .



figuur 3.13: Het verloop van de afschuifnelheid als functie van de tijd van een amorf metaal.

De gebruikte LVDT is geijkt door Kalis [27] (zie figuur 3.12). Hij concludeerde dat de ijkcurve van de LVDT het best kan worden beschreven met een 7^{de}-graads polynoom. De 7^{de}-graads polynoom wordt gefit over het bereik van $-0.5 < V_{uit}/V_{in} < 0.5$ en wordt gebruikt voor het bereik van $-0.45 < V_{uit}/V_{in} < 0.45$ (dit komt overeen met een verplaatsing van ongeveer 11 mm). Hierdoor is een maximale onnauwkeurigheid in de plaatsbepaling van 5 μm gewaarborgd.

Met de geijkte LVDT is de verlenging van het lint te meten. Het gedeelte van het lint waar daadwerkelijk deformatie plaatsvindt is de effectieve lengte, L_e . Voor de rek, ε , over de effectieve lengte geldt:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_e} \quad , \quad (3.6)$$

hierin is ΔL de gemeten verlenging. Door nu de rek als functie van de tijd te meten is de reksnelheid $\dot{\varepsilon}$ te bepalen. Hiervoor is een eerste orde benadering gemaakt, zodat voor de reksnelheid op tijdstip t_i geldt:

$$\dot{\varepsilon}(t_i) = \frac{\varepsilon(t_i) - \varepsilon(t_{i-1})}{t_i - t_{i-1}} \quad . \quad (3.7)$$

Met vergelijking (3.2) is nu ook de afschuifsnelheid $\dot{\gamma}(t_i)$ vastgelegd.

In paragraaf 2.4 is een beschrijving gegeven van de respons van een amorf metaal onder invloed van een constante belasting (zie figuur 2.6). De afschuifsnelheid die hieruit zou volgen is weergegeven in figuur 3.13. Voor de bepaling van de in dit onderzoek van belang zijnde afschuifsnelheid moet het gedeelte worden genomen waarin $\dot{\gamma}(t)$ nagenoeg constant is (In dit gedeelte hebben we alleen te maken met plastisch rek en niet meer met anelastische of elastische rek). Als afschuifsnelheid wordt dan de gemiddelde afschuifsnelheid $\langle \dot{\gamma} \rangle$ genomen over het tijdsinterval waar $\dot{\gamma}(t)$ ongeveer constant is. Voor een schatting van de onzekerheid in de afschuifsnelheid wordt eerst de standaarddeviatie s berekend:

$$s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \cdot \sum_{j=i}^{i+N} (\langle \dot{\gamma} \rangle - \dot{\gamma}(t_j))^2} \quad (3.8)$$

hierin is $\dot{\gamma}(t_j)$ het tijdstip waarop $\dot{\gamma}(t)$ constant wordt en N het aantal tijdstappen waarover $\langle \dot{\gamma} \rangle$ is bepaald. Indien de afwijkingen van het gemiddelde, $\langle \dot{\gamma} \rangle - \dot{\gamma}(t_j)$, een standaardnormale verdeling hebben, dan kan voor grote N met 95% zekerheid gesteld worden dat de fout in de gemiddelde afschuifsnelheid, $\delta \langle \dot{\gamma} \rangle$, niet groter is dan

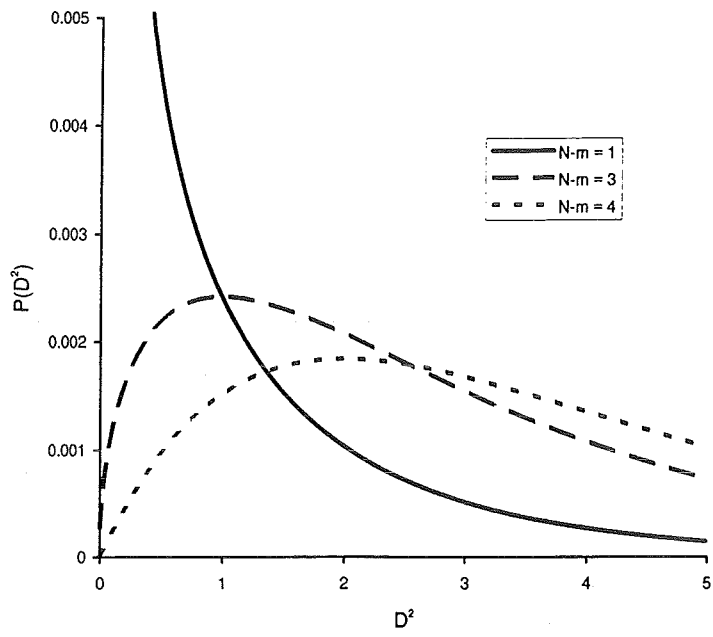
$$\delta \langle \dot{\gamma} \rangle = 1,96 \cdot \left(\frac{s}{\sqrt{N}} \right) \quad (3.9)$$

3.3.3. Bepaling van de schuifspanning

Voor de schuifspanning op het lint geldt:

$$\tau = \frac{\sigma}{\sqrt{3}} = \frac{m \cdot g}{\sqrt{3} \cdot A} \quad , \quad (3.10)$$

hierin is m de opgelegde massa, g de zwaartekrachtswaarde en A het oppervlak van het lint loodrecht op de aangelegde spanning. In sectie 3.2.4 is uitgelegd dat het gemiddelde oppervlak van de



figuur 3.14: χ^2 -verdelingen bij verschillende vrijheidsgraden ($N-m$)

dwarsdoorsnede van het lint nauwkeurig te bepalen is. De opgelegde massa is nauwkeurig te bepalen, de valversnelling is bekend en dus is nauwkeurig de gemiddelde afschuifspanning $\langle \tau \rangle$ te bepalen.

De opgelegde spanning zal een rek tot gevolg hebben. Deze rek zorgt voor een veranderend oppervlak van de dwarsdoorsnede van het lint: Er vanuit gaande dat het volume van het lint, $L_e \cdot A_0$, hetzelfde blijft, geldt:

$$L_e \cdot A_0 = (L_e + \Delta L(t)) \cdot A(t) \quad (3.11)$$

Uit vergelijking (3.11) volgt:

$$\frac{\Delta L(t)}{L_e} = \frac{A_0}{A(t)} - 1 \quad (3.12)$$

en aangezien $\varepsilon(t) = \Delta L(t)/L_e$, kunnen we met vergelijking (3.10) afleiden:

$$\tau(t) = \tau_0 \cdot (1 + \varepsilon(t)). \quad (3.13)$$

Een typische rek per meting is 0.05 en per lint worden meerdere metingen verricht, zodat de afname in het oppervlak $\langle A \rangle$ niet verwaarloosd kan worden. In de bepaling van de afname van het oppervlak $\langle A \rangle$ zit een onnauwkeurigheid die cumuleert bij opeenvolgende metingen aan eenzelfde lint.

3.4 Dataverwerking

Stel, een grootheid y wordt gemeten als functie van de grootheid x en men verkrijgt een dataset van N punten (x_i, y_i) met bekende onnauwkeurigheden in y_i , δy_i ($i = 1, \dots, N$). Fit men aan deze N punten een modelfunctie $f(x, \vec{a})$ met m aanpasbare fitparameters a_j ($j = 1, \dots, m$) dan worden de gewogen afwijkingen d_i in de punten x_i gedefinieerd als:

$$d_i = \frac{y_i - f(x_i, \vec{a})}{\delta y_i}. \quad (3.14)$$

Er valt te bewijzen [28] dat de meest waarschijnlijke fit die fit is waarvoor de som van de kwadraten van de gewogen verschillen,

$$D^2 = \sum_{i=1}^N d_i^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - f(x_i, \vec{a})}{\delta y_i} \right)^2, \quad (3.15)$$

minimaal wordt. Dit wordt het Least Squares principe genoemd.

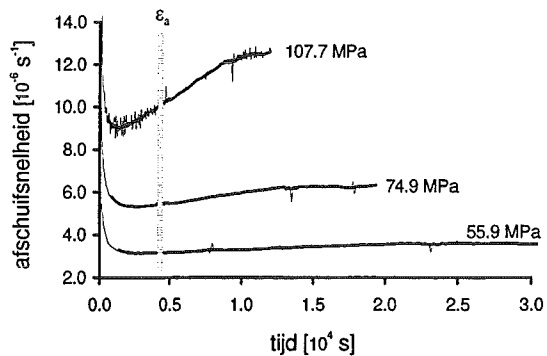
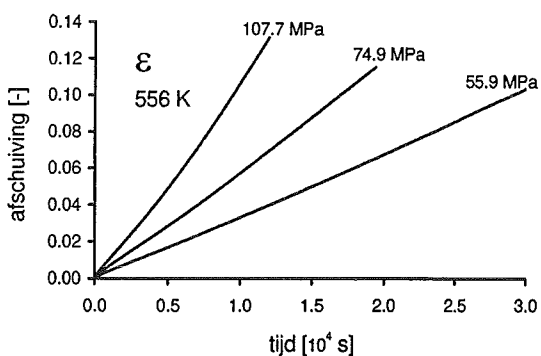
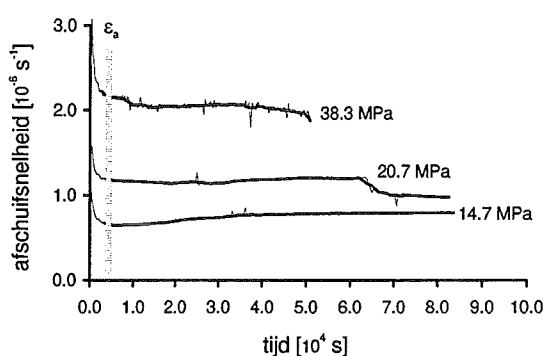
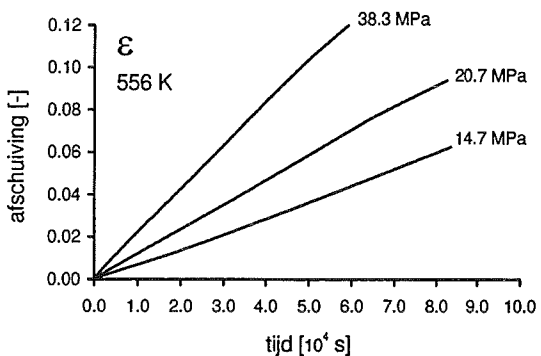
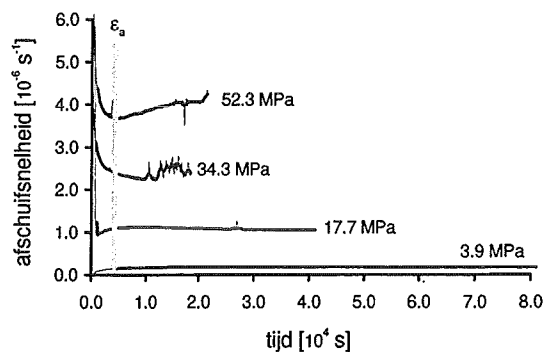
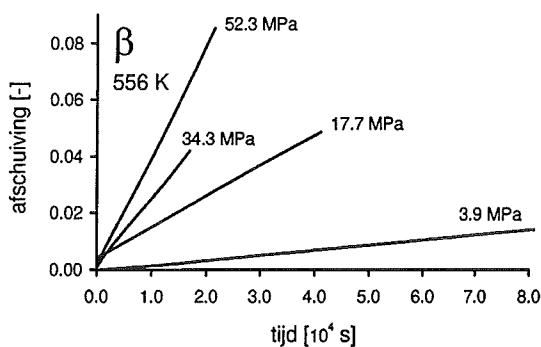
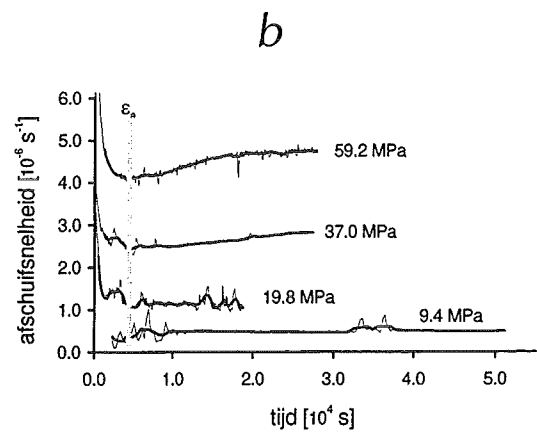
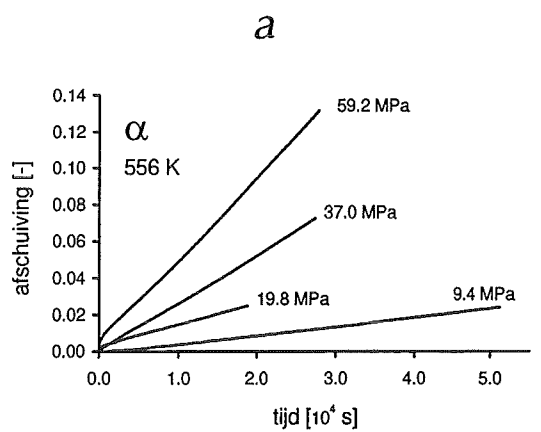
Het is statistisch aan te tonen dat, wanneer de modelfunctie $f(x, \vec{a})$ waarheidsgetrouw is, het minimum in D^2 , D_{\min}^2 , verdeeld is volgens de χ^2 -verdeling met $N - m$ vrijheidsgraden. De verwachtingswaarde van D_{\min}^2 , in het geval van een waarheidsgetrouwe modelfunctie, is $N - m$. Het oppervlak onder de χ_{N-m}^2 -distributie van $D^2 = 0$ tot aan $D^2 = D_{\min}^2$ (zie figuur 3.14) geeft de waarschijnlijkheid aan dat een fit terecht wordt verworpen.

Bij het fitten is men dus op zoek naar D_{\min}^2 . Voor lineaire modelfuncties zijn analytische oplossingen te bepalen. Voor niet-lineaire modelfuncties, zoals bij dit onderzoek (vergelijking (2.21)), moet men proberen om D_{\min}^2 te bepalen met iteratieve procedures. Er zijn verschillende technieken ontwikkeld om het minimum te bepalen. De bij dit onderzoek gebruikte techniek wordt de Simplex-methode genoemd (zie appendix B).

Het gebruikte Simplex-programma gaat uit van foutloze x_i -waarden. Als, zoals bij dit onderzoek, ook fouten in de x_i -waarden, δx_i , zitten, dan worden deze fouten omgerekend in fouten in y_i -waarden, δy_i , met de eerste orde benadering:

$$\delta y_i = \frac{\partial y}{\partial x} \cdot \delta x_i = \frac{\partial f(x_i, \bar{a})}{\partial x} \cdot \delta x_i. \quad (3.16)$$

De fout in de afschuifsnelheid kent dus drie bijdragen: ¹ De omgerekende fout door de onnauwkeurigheid in de afschuifspanning volgens vergelijking (3.16). ² De ruis in de bepaling van $\langle \dot{\gamma} \rangle$ zoals volgt uit vergelijkingen (3.8) en (3.9). ³ De temperatuuronzekerheid zoals volgt uit vergelijking (3.5). Er zal blijken dat de fout door ruis verwaarloosbaar is ten opzichte van de andere twee genoemde foutenbronnen.



figuur 4.1^a: Afschuifkrommen bij een temperatuur van 556 K. Aangegeven zijn de gebruikte schuifspanningen en de codes van de gebruikte lintstukken.

Figuur 4.1^b: Afschuifnelheidskrommen bij een temperatuur van 556 K. Aangegeven zijn de gebruikte schuifspanningen. De dunne lijn geeft de ruwe data weer, de dikke lijn de trend in de data. Met de verticale grijze lijn is het tijdstip aangegeven waarop de anelastische rek voltooid is.

4. Resultaten en Interpretatie

In dit hoofdstuk zullen de gemeten afschuivingen van het amorfe $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ als functie van de tijd worden gegeven. De afschuivingen zijn bepaald bij verschillende temperaturen (556 K, 560 K, 564 K en 568 K) en bij verschillende schuifspanningen (3 - 110 MPa). Uit de gemeten afschuiving als functie van de tijd wordt de afschuifsnelheid bepaald. Door de afschuifsnelheden tegen de opgelegde schuifspanningen uit te zetten, kan bij elke temperatuur een waarde voor het afschuivingsvolume-element $\gamma_0 v_0$ worden bepaald.

Het verloop van de afschuifsnelheid als functie van de tijd geeft het idee dat tijdens de kruipproef vrij volume wordt gecreëerd. De invloed van de vrij volume creatie op de waarde van $\gamma_0 v_0$ wordt bekeken. In de laatste paragraaf wordt een interpretatie van de creatie van vrij volume door deformatie gegeven.

4.1. Meetresultaten

In deze paragraaf worden, voor de verschillende temperaturen en schuifspanningen, de gemeten afschuivingen als functie van de tijd gegeven. Uit deze kruipkrommen worden de afschuifsnelheden als functie van de tijd afgeleid.

4.1.1. Meetresultaten 556 K

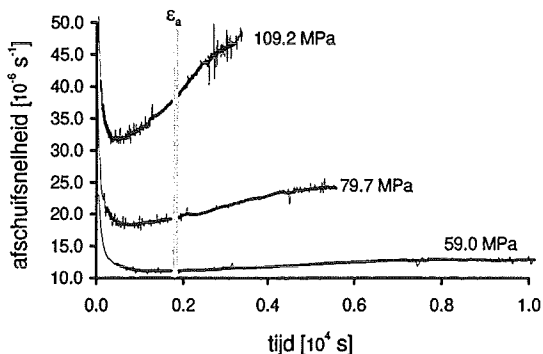
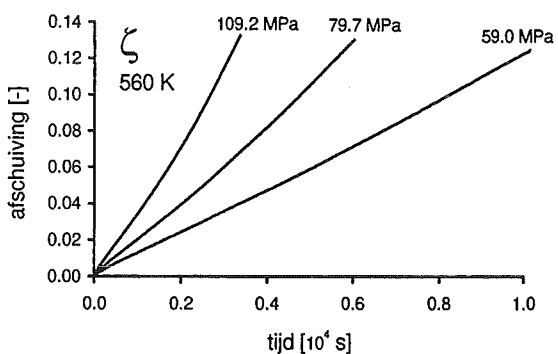
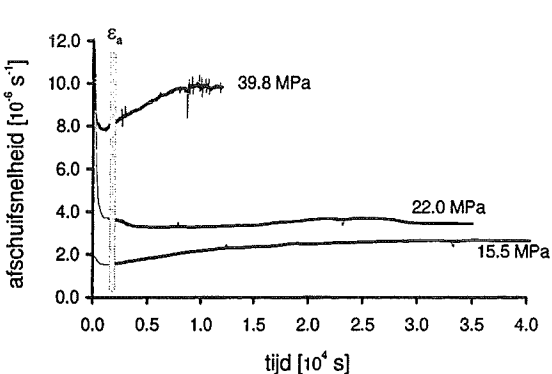
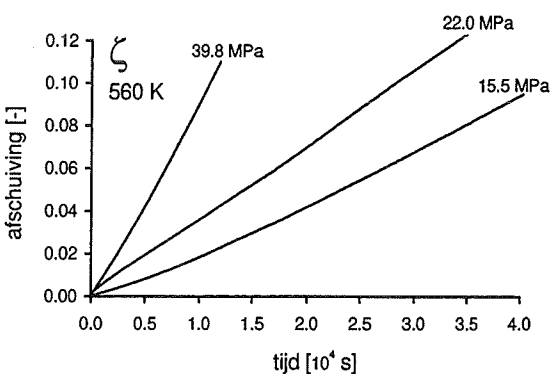
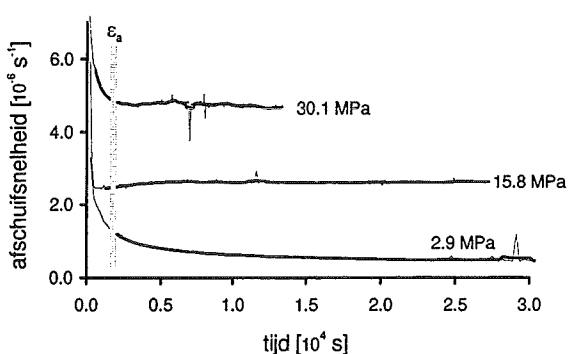
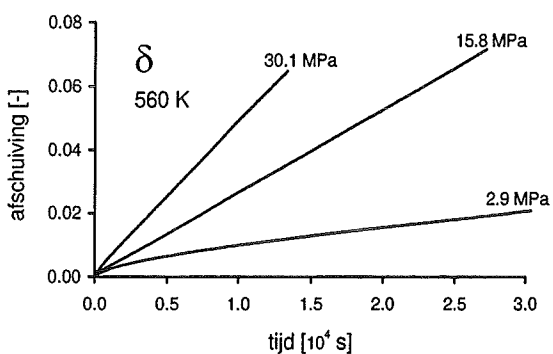
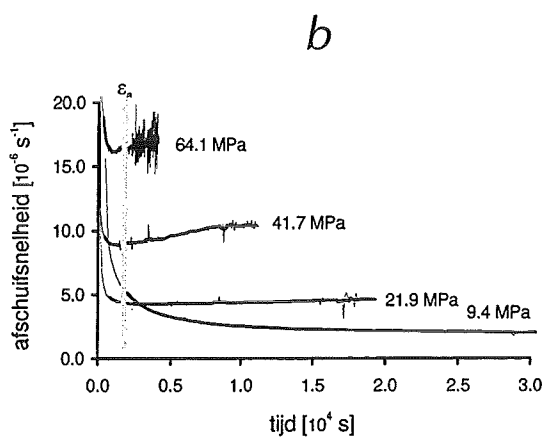
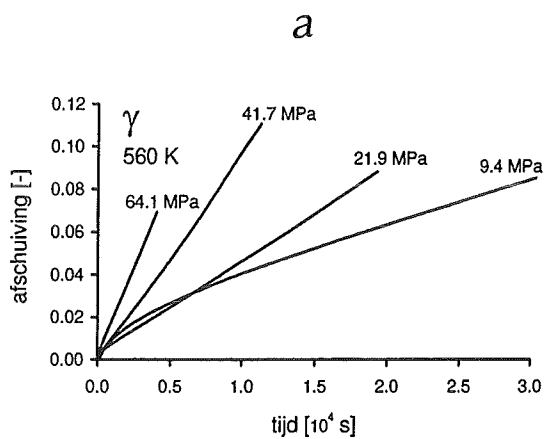
In figuur 4.1^a staan de gemeten afschuivingen als functie van de tijd bij een oventemperatuur van 556 K. In de grafieken staan de codes van de linten, de oventemperatuur en de eindwaarden van de schuifspanningen vermeld.

De grafieken van de afschuifsnelheid als functie van de tijd, zoals die volgen uit de afschuifkrommen, staan gegeven in figuur 4.1^b. Bij elke schuifspanning zijn twee lijnen gegeven: De dunne, sterk fluctuerende lijn geeft de ruwe data weer. Met de dikke lijn is geprobeerd de trend in de data aan te geven. Voor deze dikke lijn is de afschuifsnelheid bij een zeker tijdstip bepaald als het gemiddelde van de afschuifsnelheid op dat tijdstip en de afschuifsnelheden van de acht omliggende tijdstippen.

In de grafieken is met een verticale grijze lijn het tijdstip aangegeven waar volgens de Hey *et al.* [29] de anelastische rek gecompleteerd zou moeten zijn.

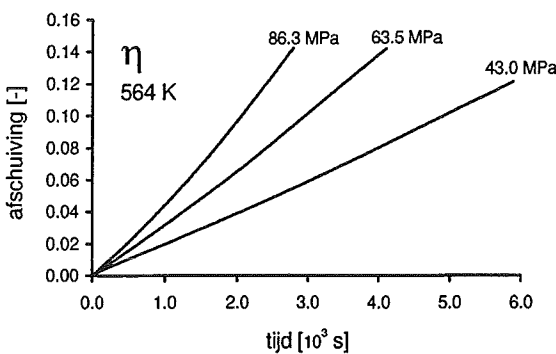
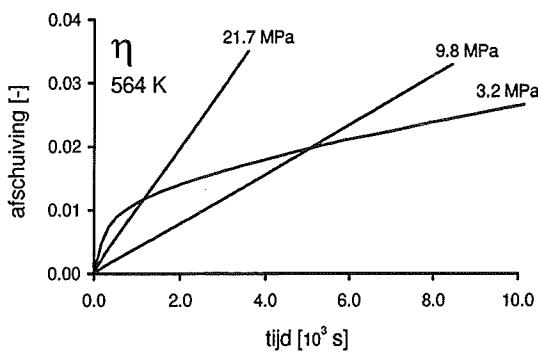
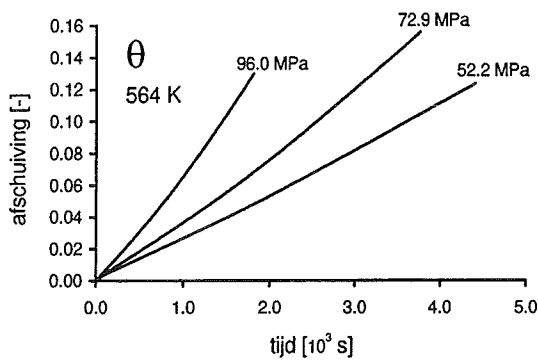
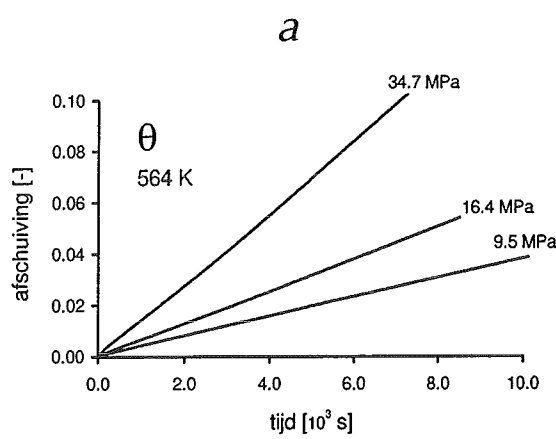
Enkele afschuifsnelheidskrommen geven aanleiding tot aanvullende opmerkingen:

- lint α , 9.4 MPa: De afschuifsnelheid wordt pas 2300 s na het tijdstip van oplegging van de belasting gegeven. Net na de belasting is er een sterke fluctuatie in het signaal. Deze fluctuatie wordt niet in de grafiek weergegeven omdat dit de overzichtelijkheid van de overige afschuifsnelheidskrommen sterk zou verminderen. De oorzaak van de fluctuatie is niet bekend.
- lint β , 3.9 MPa: Voor de bepaling van deze kromme is een deel van de belasting weggenomen (van 17.7 MPa naar 3.9 MPa). Dit verklaart de afwijkende vorm van de afschuifsnelheidskromme die negatief begint (niet in de figuur weergegeven) en stijgt naar een constante positieve waarde.
- lint ϵ , 20.7 MPa: Aan het eind daalt de nagenoeg constante afschuifsnelheid plots en gaat naar een andere constante waarde. Dit verloop is ook in de temperatuur te zien en dit zou de vorm van de afschuifsnelheidskromme kunnen verklaren. Een verklaring voor de temperatuursdaling is niet bekend. In sectie 4.2.2 zal ingegaan worden op de temperatuursmeting.

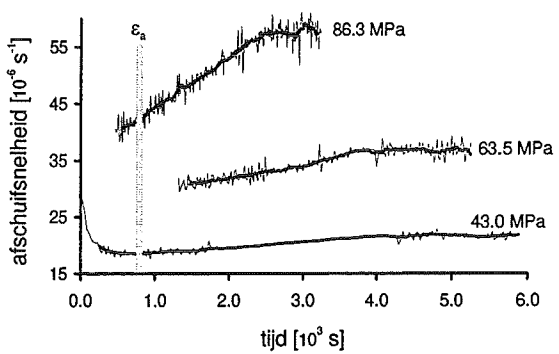
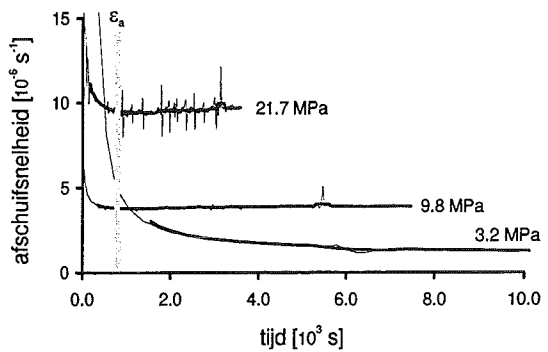
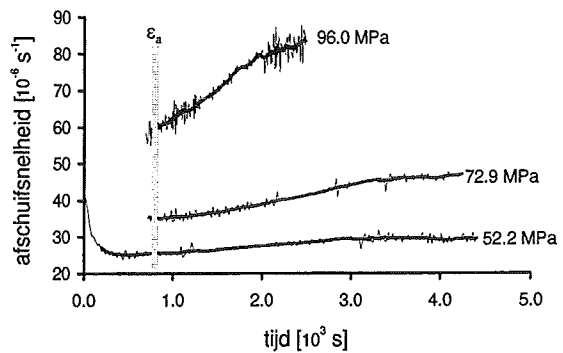
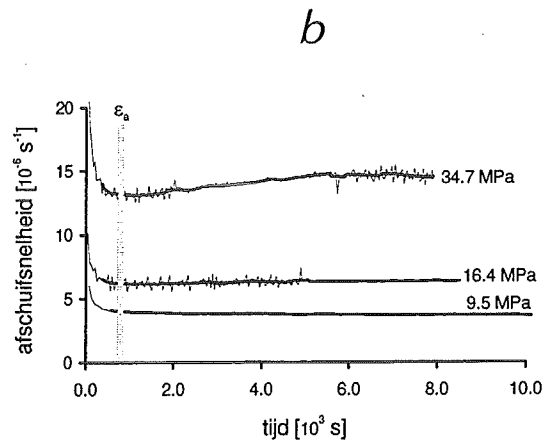


figuur 4.2^a: Afschuifkrommen bij een temperatuur van 560 K. Aangegeven zijn de gebruikte schuifspanningen en de codes van de gebruikte lintstukken.

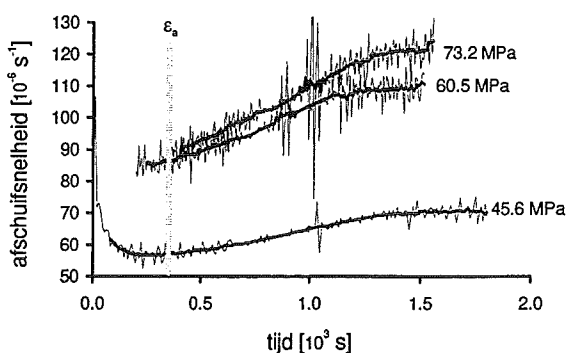
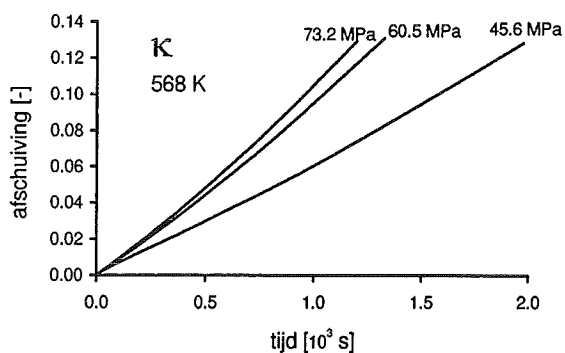
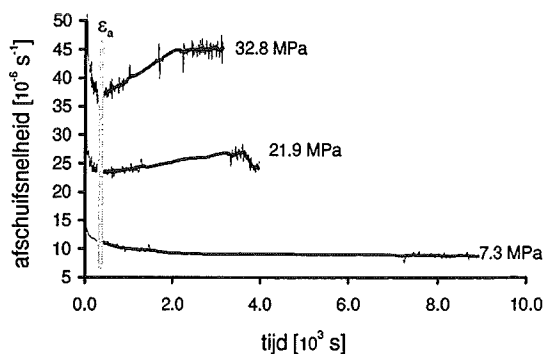
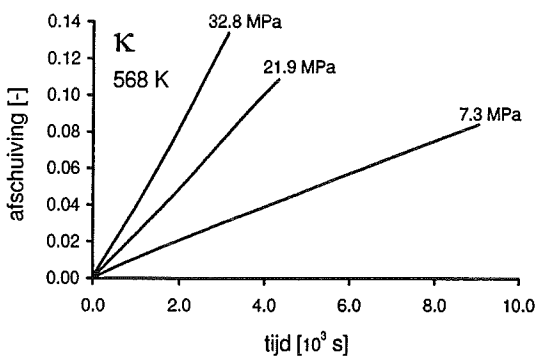
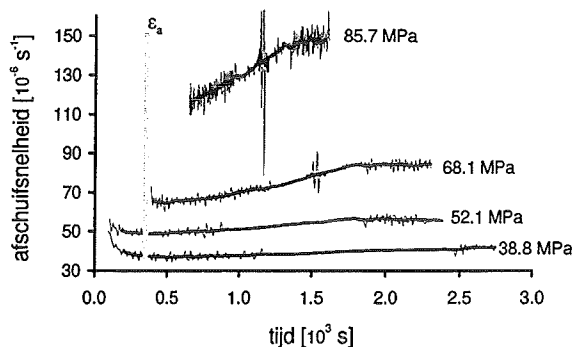
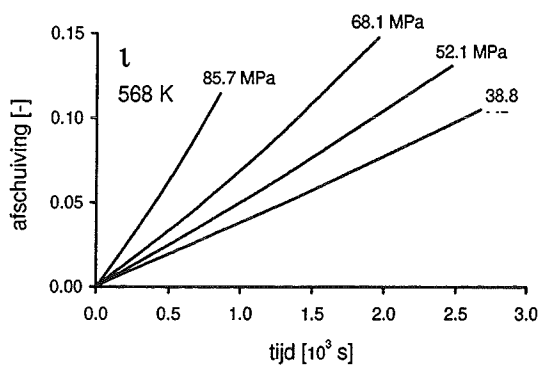
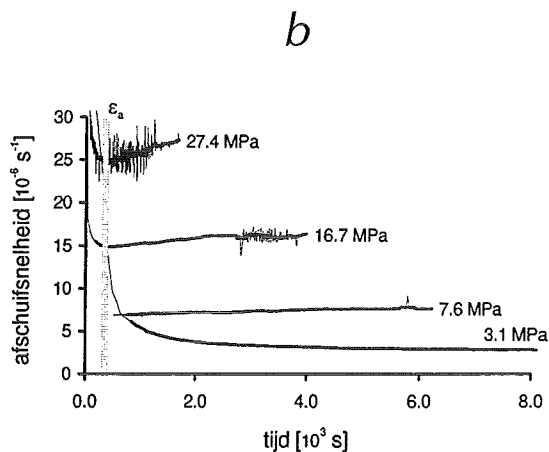
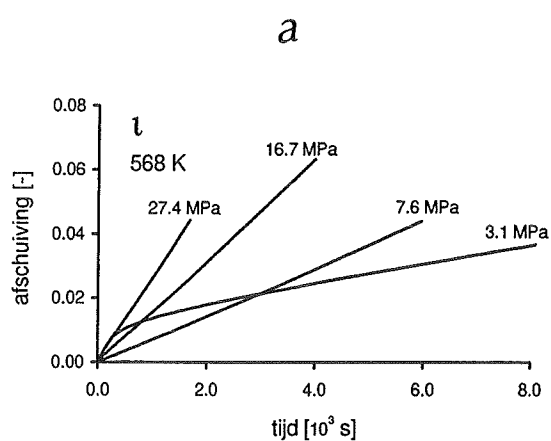
figuur 4.2^b: Afschuifsnelheidskrommen bij een temperatuur van 560 K. Aangegeven zijn de gebruikte schuifspanningen. De dunne lijn geeft de ruwe data weer, de dikke lijn de trend in de data. Met de verticale grijze lijn is het tijdstip aangegeven waarop de anelastische rek voltooid is.



figuur 4.3^a: Afschuifkrommen bij een temperatuur van 564 K
Aangegeven zijn de gebruikte schuifspanningen en de codes
van de gebruikte lintstukken.



figuur 4.3^b: Afschuifsneldheidskrommen bij een temperatuur van
564 K. Aangegeven zijn de gebruikte schuifspanningen. De
dunne lijn geeft de ruwe data weer, de dikke lijn de trend in de
data. Met de verticale grijze lijn is het tijdstip aangegeven waarop
de anelastische rek voltooid is.



figuur 4.4^a: Afschuijkrommen bij een temperatuur van 568 K. Aangegeven zijn de gebruikte schuifspanningen en de codes van de gebruikte lintstukken.

Figuur 4.4^b: Afschuijsnelheidskrommen bij een temperatuur van 568 K. Aangegeven zijn de gebruikte schuifspanningen. De dunne lijn geeft de ruwe data weer, de dikke lijn de trend in de data. Met de verticale grijze lijn is het tijdstip aangegeven waarop de anelastische rek voltooid is.

4.1.2. Meetresultaten 560 K

Analoog aan subsectie 4.1.1 worden hier de waarden gegeven die gemeten zijn bij een oventemperatuur van 560 K. In figuur 4.2^a staan de gemeten afschuivingen als functie van de tijd. De grafieken van de afschuifsnelheid als functie van de tijd, zoals die volgen uit de afschuifkrommen, staan gegeven in figuur 4.2^b.

Enkele afschuifsnelheidskrommen geven aanleiding tot aanvullende opmerkingen:

- lint γ , 64.1 MPa: Het signaal vertoont zeer sterke ruis. De reden hiervan is niet bekend.
- lint γ , 9.4 MPa en lint δ , 2.9 MPa: De daling van de afschuifsnelheid na het aanbrengen van de belasting gaat minder snel dan bij de andere afschuifsnelheidskrommen. De lintstukken worden hier voor het eerst gebruikt en in het amorfe metaal is nog de defectconcentratie aanwezig die bij de productie van het lint is ingevroren. Het lintstuk in deze as-quenched toestand met de defectconcentratie $c_{f, aq}$ moet lang genoeg bij de meettemperatuur worden voorgegloeid zodat de defectconcentratie naar de thermisch meta-stabiele waarde $c_{f, eq}$ kan gaan. Waarschijnlijk is de belasting aangebracht voordat het amorfe metaal in thermisch meta-stabiel evenwicht was. Doordat er kleine schuifspanningen worden gebruikt is de structurele relaxatie in de afschuifsnelheidskrommen zichtbaar.

4.1.3. Meetresultaten 564 K

Analoog aan subsectie 4.1.1 worden hier de waarden gegeven die gemeten zijn bij een oventemperatuur van 564 K. In figuur 4.3^a staan de gemeten afschuivingen als functie van de tijd. De grafieken van de afschuifsnelheid als functie van de tijd, zoals die volgen uit de afschuifkrommen, staan gegeven in figuur 4.3^b.

Enkele afschuifsnelheidskrommen geven aanleiding tot aanvullende opmerkingen:

- lint θ , 96.0 MPa; lint η , 63.5 MPa en 86.3 MPa: De hoge afschuifsnelheden bij korte tijden ten gevolge van de elastische en de anelastische rek zijn niet weergegeven. De LVDT is over een beperkte lengte gec calibreerd en dus moet soms een keuze worden gemaakt welk gedeelte van de afschuifkromme binnen het gec calibreerde gedeelte van de LVDT wordt gemeten. Het vlakke gedeelte aan het eind van de afschuifsnelheidskromme is belangrijker voor de bepaling van $\gamma_0 v_0$ dan het begin en dus is hiervoor gekozen.
- lint η , 3.2 MPa: De structurele relaxatie van het amorfe lintstuk is in de afschuifsnelheidskrommen zichtbaar.

4.1.4. Meetresultaten 568 K

Analoog aan subsectie 4.1.1 worden hier de waarden gegeven die gemeten zijn bij een oventemperatuur van 568 K. In figuur 4.4^a staan de gemeten afschuivingen als functie van de tijd. De grafieken van de afschuifsnelheid als functie van de tijd, zoals die volgen uit de afschuifkrommen, staan gegeven in figuur 4.4^b.

Enkele afschuifsnelheidskrommen geven aanleiding tot aanvullende opmerkingen:

- lint ι , 85.7 MPa; lint κ , 60.5 MPa en 73.2 MPa: Door het beperkte gebied waarover de LVDT gec calibreerd is, is het eerste gedeelte van de afschuifsnelheidskromme niet weergegeven.
- lint ι , 3.1 MPa: De structurele relaxatie van het amorfe lintstuk is in de afschuifsnelheidskrommen zichtbaar.

4.2 Interpretatie van de meetresultaten (1): de eindwaarde van de afschuifsnelheid

In de vorige paragraaf is voor alle kruipproeven de afschuifsnelheidskromme gegeven. De meeste afschuifsnelheidskrommen hebben het volgende verloop: Na het gedeelte van elastische en anelastische rek wordt een minimum bereikt waarna een stijging volgt die afvlakt tot een nagenoeg constante waarde. We kunnen nagaan wat de oorzaak kan zijn van deze stijging van de afschuifsnelheid, door vergelijking (2.21) nader te bekijken. Na de tijden waarop het anelastische effect is uitgewerkt is de enige parameter die van de tijd af zou kunnen hangen de defectconcentratie c_f . Een stijging van $\dot{\gamma}$ betekent dat de defectconcentratie moet toenemen tijdens de kruipproef. Dit is in overeenstemming met de in paragraaf 2.6 vermelde creatie van vrij volume door deformatie.

De meeste afschuifsnelheidskrommen vertonen dus niet het verloop zoals verwacht werd in subsectie 3.3.2 (zie ook figuur 3.13). Het probleem is nu dat onduidelijk is welke afschuifsnelheid we moeten gebruiken om, met behulp van vergelijking (2.21), een waarde voor het afschuivingsvolume-element af te leiden. In deze paragraaf wordt de afschuifsnelheid bepaald als het gemiddelde van het laatste, nagenoeg vlakke gedeelte van de afschuifsnelheidskromme. De op deze manier bepaalde afschuifsnelheid wordt de eindwaarde van de afschuifsnelheid genoemd. Er wordt in deze paragraaf dus vanuit gegaan dat de stijging van de afschuifsnelheid door creatie van vrij volume door deformatie geen gevolgen heeft voor de bepaling van het afschuivingsvolume-element.

4.2.1. De eindwaarden van de afschuifsnelheden

In tabel 4.1 tot en met tabel 4.4 staan, voor de verschillende temperaturen, de schuifspanningen en de bijbehorende afschuifsnelheden zoals bepaald aan het einde van de afschuifsnelheidskrommen. De fout in $\dot{\gamma}$ is afkomstig uit de ruis, uit de onzekerheid in de oventemperatuur en uit de omrekening van de fout in $\langle \tau \rangle$. Voor de laatste foutenbron zijn de waarden gebruikt voor $\gamma_0 V_0$ en $c_f \cdot k_f / \Omega$ zoals deze bepaald zullen worden in sectie 4.2.2. Voor de onzekerheid in de oventemperatuur is 0.5 K genomen. Ook deze waarde wordt in 4.2.2 aannemelijk gemaakt.

De in tabellen 4.1 tot en met tabel 4.4 vermelde schuifspanningen zijn die schuifspanningen die aan het eind van de kruipproef in het lint heersen, d.w.z. de schuifspanning is gecorrigeerd voor de afname van het oppervlak van de dwarsdoorsnede door deformatie. De afschuifsnelheid wordt aan het eind van de kruipproef bepaald en dus moet ook de schuifspanning van het eind van de kruipproef worden genomen.

Variatie in de oventemperatuur beïnvloedt de afschuifsnelheid sterk (zie sectie 3.1.2). Om de afschuifsnelheden van de verschillende kruipproeven in een meetserie bij één-en-dezelfde temperatuur te bepalen, is in de zesde kolom van tabellen 4.1 tot en met 4.4 is de temperatuurgecorrigeerde afschuifsnelheid $\dot{\gamma}(T_w)$ gegeven. Hiervoor is vergelijking (3.4) gebruikt. $\dot{\gamma}(T_m)$ is de afschuifsnelheid die in kolom vier van de tabel staat, T_m is de gemiddelde temperatuur van één kruipproef en T_w is het gemiddelde van alle T_m in een meetserie (T_w ligt meestal dichtbij de opgegeven oventemperatuur).

tabel 4.1: De schuifspanningen en de bijbehorende afschuifsnelheden voor $T = 556$ K.

lint	$\langle \tau \rangle$ [MPa]	$\delta \langle \tau \rangle$ [MPa]	niet temperatuur- gecorrigeerd		temperatuur-gecorrigeerd	
			$\dot{\gamma}(T_m)$ [10^6 s $^{-1}$]	$\delta \dot{\gamma}$ [10^6 s $^{-1}$]	$\dot{\gamma}(T_w)$ [10^6 s $^{-1}$]	$\delta \dot{\gamma}$ [10^6 s $^{-1}$]
α	9.35	0.27	0.493	0.045	0.579	0.052
α	19.77	0.24	1.15	0.10	1.39	0.12
α	37.00	0.80	2.77	0.25	2.88	0.26
α	59.2	2.7	4.47	0.48	3.65	0.38
β	3.89	0.10	0.170	0.015	0.155	0.014
β	17.74	0.30	1.056	0.091	0.914	0.079
β	34.25	0.39	2.38	0.21	2.99	0.26
β	52.3	1.8	4.00	0.38	3.33	0.31
ε	14.71	0.03	0.787	0.072	0.797	0.072
ε	20.71	0.12	1.14	0.10	1.36	0.12
ε	74.9	1.6	6.25	0.61	4.97	0.47
ε	107.7	3.2	12.5	1.5	8.59	0.89

tabel 4.2: De schuifspanningen en de bijbehorende afschuifsnelheden voor $T = 560$ K.

lint	$\langle \tau \rangle$ [MPa]	$\delta \langle \tau \rangle$ [MPa]	niet temperatuur- gecorrigeerd		temperatuur-gecorrigeerd	
			$\dot{\gamma}(T_m)$ [10^6 s $^{-1}$]	$\delta \dot{\gamma}$ [10^6 s $^{-1}$]	$\dot{\gamma}(T_w)$ [10^6 s $^{-1}$]	$\delta \dot{\gamma}$ [10^6 s $^{-1}$]
γ	9.39	0.12	1.89	0.15	1.85	0.16
γ	21.86	0.17	4.53	0.38	3.99	0.34
γ	41.67	0.10	9.83	0.83	9.45	0.80
γ	64.10	0.02	16.8	1.5	16.8	2.5
δ	2.87	0.01	0.444	0.036	0.364	0.030
δ	15.80	0.19	2.61	0.22	3.19	0.28
δ	30.06	0.20	4.75	0.41	4.7	0.46
ζ	15.45	0.03	2.64	0.24	2.64	0.24
ζ	21.95	0.14	3.54	0.30	3.43	0.29
ζ	39.78	0.49	9.82	0.86	12.1	1.0
ζ	59.0	1.1	12.8	1.2	17.1	1.5
ζ	79.7	2.1	24.1	2.4	18.1	1.5
ζ	109.2	3.8	46.3	6.1	38.3	3.2

tabel 4.3: De schuifspanningen en de bijbehorende afschuifsnelheden voor T = 564 K.

lint	<τ> [MPa]	δ<τ> [MPa]	niet temperatuur- gecorrigeerd		temperatuur-gecorrigeerd	
			$\dot{\gamma}(T_m)$ [10 ⁶ s ⁻¹]	δ $\dot{\gamma}$ [10 ⁶ s ⁻¹]	$\dot{\gamma}(T_w)$ [10 ⁶ s ⁻¹]	δ $\dot{\gamma}$ [10 ⁶ s ⁻¹]
θ	9.45	0.02	3.62	0.29	4.03	0.33
θ	16.41	0.09	6.34	0.52	9.33	0.77
θ	34.70	0.38	14.6	1.2	15.7	1.3
θ	52.20	0.89	29.4	2.5	38.3	3.2
θ	72.9	1.9	46.1	4.4	40.0	3.7
θ	96.0	3.6	81.5	9.9	63.9	7.1
η	3.18	0.01	1.107	0.089	1.060	0.085
η	9.81	0.06	3.88	0.31	3.88	0.31
η	21.69	0.24	9.62	0.77	8.17	0.66
η	43.01	0.89	21.7	1.8	18.0	1.5
η	63.5	2.3	36.6	3.7	36.6	3.5
η	86.3	4.3	57.6	8.4	55.6	6.7

tabel 4.4: De schuifspanningen en de bijbehorende afschuifsnelheden voor T = 568 K.

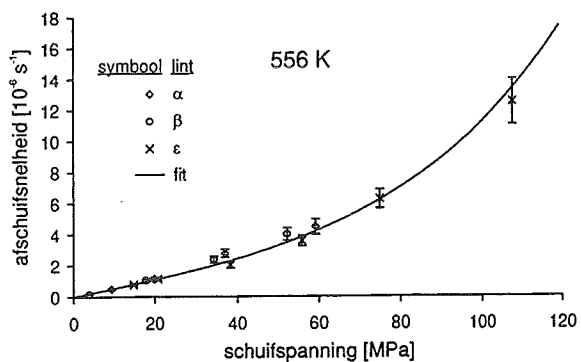
lint	<τ> [MPa]	δ<τ> [MPa]	niet temperatuur- gecorrigeerd		temperatuur-gecorrigeerd	
			$\dot{\gamma}(T_m)$ [10 ⁶ s ⁻¹]	δ $\dot{\gamma}$ [10 ⁶ s ⁻¹]	$\dot{\gamma}(T_w)$ [10 ⁶ s ⁻¹]	δ $\dot{\gamma}$ [10 ⁶ s ⁻¹]
ι	3.08	0.01	2.71	0.20	2.46	0.18
ι	7.60	0.05	7.62	0.56	6.14	0.46
ι	16.68	0.20	16.1	1.2	16.9	1.3
ι	27.4	0.48	26.9	2.1	21.9	1.7
ι	38.8	1.1	41.0	3.5	41.0	3.6
ι	52.1	2.0	56.0	5.7	54.1	6.3
ι	68.1	3.6	84	12	84	15
ι	85.7	6.1	148	27	193	44
κ	7.33	0.01	8.99	0.67	7.53	0.56
κ	21.93	0.12	25.5	1.9	26.2	2.0
κ	32.77	0.32	44.9	3.4	40.5	3.0
κ	45.60	0.65	70.5	5.3	58.6	4.6
κ	60.5	1.4	108.6	8.7	93.0	8.1
κ	73.2	2.3	121	12	211	19

4.2.2 Bepaling van $\gamma_0 v_0$ met de eindwaarden van de afschuifsnelheden

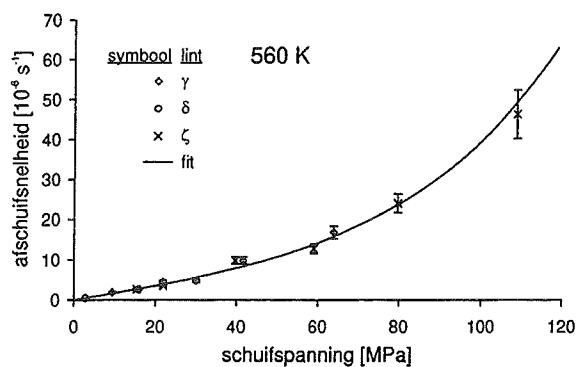
In de vorige subsectie zijn, voor vier verschillende oventemperaturen, de eindwaarden van de afschuifsnelheden als functie van de schuifspanning bepaald. Met het programma SIMPLEX worden deze meetwaarden gefit aan de vergelijking:

$$\dot{\gamma} = 2p_1 p_2 \cdot \sinh\left(\frac{\tau p_2}{2kT}\right), \quad (4.1)$$

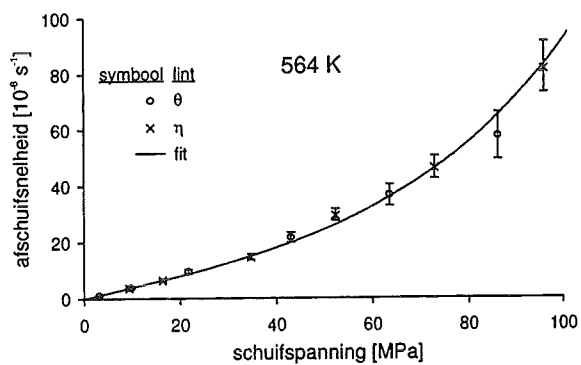
waarin p_1 en p_2 aanpasbare parameters zijn, waarvoor geldt:



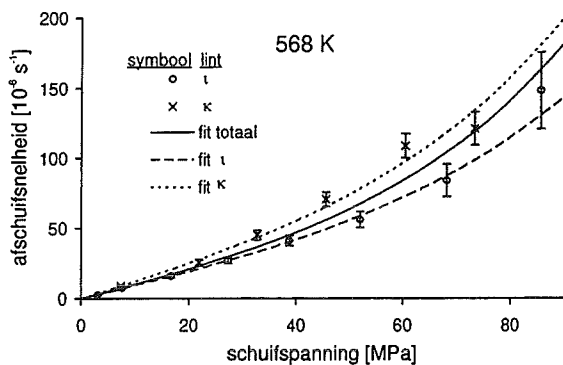
Figuur 4.5: Eindwaarden van de afschuifsnelheid tegen de schuifspanning, $T = 556$ K.



Figuur 4.6: Eindwaarden van de afschuifsnelheid tegen de schuifspanning, $T = 560$ K.



Figuur 4.7: Eindwaarden van de afschuifsnelheid tegen de schuifspanning, $T = 564$ K.



Figuur 4.8: Eindwaarden van de afschuifsnelheid tegen de schuifspanning, $T = 568$ K.

$$p_1 = \frac{c_f k_f}{\Omega}, \quad (4.2)$$

$$p_2 = \gamma_0 v_0,$$

zodat er gefit wordt aan vergelijking (2.21). In tabel 4.5 staan de gevonden fitwaarden alsmede de door het fitprogramma bepaalde onnauwkeurigheid voor de fits aan de *niet-temperatuurgecorrigeerde* afschuifsnelheden. Ook is voor de fits de kwadratische som van de gewogen afwijkingen, D^2 , gegeven. In de laatste kolom staat de kans volgens een χ^2 -verdeling, dat de fit terecht wordt geaccepteerd.

tabel 4.5: Fitwaarden bij niet-temperatuurgecorrigeerde afschuifsnelheden

meetserie	$(\gamma_0 v_0) [\text{\AA}^3]$	$c_f \cdot k_f / \Omega [10^{22} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}]$	D^2	kans ($\chi^2 > D^2$) als χ^2 een χ^2 -verdeelde variabele is
556 K, ongecorr.	348 ± 24	0.338 ± 0.054	20.5	5.8×10^{-2}
560 K, ongecorr.	376 ± 23	0.92 ± 0.13	23.5	1.5×10^{-2}
564 K, ongecorr.	386 ± 24	2.00 ± 0.30	6.9	7.4×10^{-1}
568 K, ongecorr.	381 ± 30	5.43 ± 0.96	43.4	1.9×10^{-5}

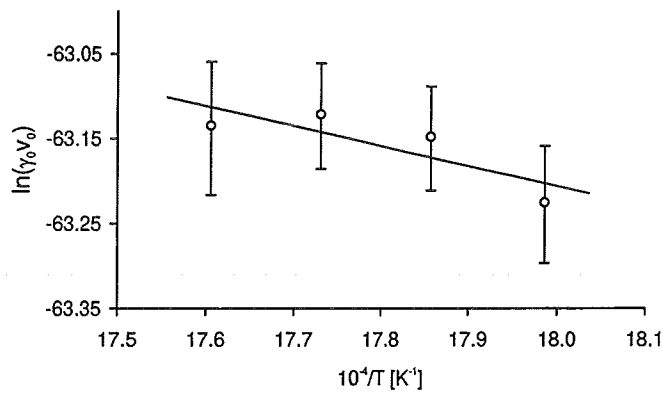
In figuur 4.5 tot en met figuur 4.8 staan per temperatuur de niet-temperatuurgecorrigeerde afschuifsnelheden als functie van de schuifspanningen weergegeven. In de figuren staan met getrokken lijnen ook de curven weergegeven die volgen uit de parameters van de ongecorrigeerde waarden in tabel 4.5.

In tabel 4.6 staan de fitwaarden voor *temperatuurgecorrigeerde* afschuifsnelheden

tabel 4.6: Fitwaarden bij temperatuurgecorrigeerde afschuifsnelheden.

meetserie	$(\gamma_0 v_0) [\text{\AA}^3]$	$c_f \cdot k_f / \Omega [10^{22} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}]$	D^2	kans ($\chi^2 > D^2$) als χ^2 een χ^2 -verdeelde variabele is
556 K, T-gecorr.	220 ± 31	0.90 ± 0.27	75.7	2.7×10^{-11}
560 K, T-gecorr.	339 ± 24	1.12 ± 0.18	60.9	6.3×10^{-9}
564 K, T-gecorr.	302 ± 28	3.58 ± 0.75	32.2	3.7×10^{-4}
568 K, T-gecorr.	504 ± 28	2.67 ± 0.36	55.1	1.7×10^{-7}

De waarden in de laatste kolom van tabellen 4.5 en 4.6 geven aan dat de fits in het algemeen slecht zijn. Waarschijnlijk zijn er bepaalde foutenbronnen die bijdragen in een grotere fout in de afschuifsnelheid. Eén van de fouten komt voort uit het gebruik van verschillende lintstukken. De lintstukken zullen niet precies dezelfde samenstelling hebben en ook zullen de lintstukken verschillen wat betreft de variatie in het dwarsoppervlak. Dit komt duidelijk naar voren bij de meetserie op 568 K: De datapunten die zijn verkregen met lint τ liggen consequent beneden de fitcurve en de datapunten verkregen met lint κ liggen consequent boven de fitcurve. Als we de metingen waarbij lint τ is gebruikt als één meetserie beschouwen en de metingen met lint κ als een tweede meetserie en we fitten de beide datasets afzonderlijk dan krijgen we de fitwaarden die zijn weergegeven in tabel 4.7.



figuur 4.9: De logaritme van het afschuivingsvolume-element tegen de reciproke temperatuur voor het bepalen van Q_s en A .

tabel 4.7: Fitwaarden per lint voor niet-temperatuurgecorrigeerde afschuifsnelheden bij 568 K

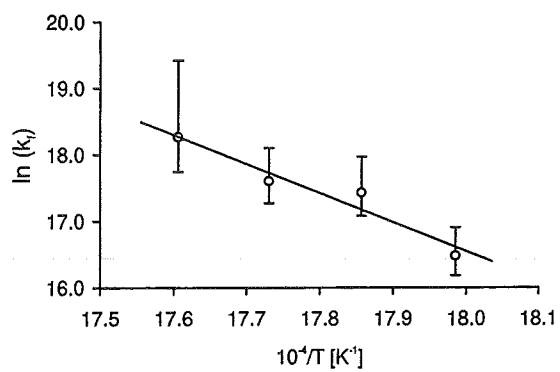
meetserie	$(\gamma_0 v_0) [\text{\AA}^3]$	$c_f \cdot k_f / \Omega [10^{22} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}]$	D^2	kans ($\chi^2 > D^2$) als χ^2 een χ^2 -verdeelde variabele is
568 K, lint ι , ongecorr.	330 ± 50	6.7 ± 2.2	2.3	8.9×10^{-1}
568 K, lint κ , ongecorr.	353 ± 43	7.6 ± 2.1	5.3	2.6×10^{-1}

De fitcurven die volgen uit de fitwaarden staan met geblokte lijnen weergegeven in figuur 4.8. De kans dat beide fits terecht worden geaccepteerd is 2.3×10^{-1} . Het is duidelijk dat het gebruik van meerdere lintstukken per meetserie zorgt voor een slechtere fit dan bij het gebruik van één lintstuk. Toch worden meerdere lintstukken per meetserie gebruikt om meer datapunten per meetserie te krijgen en zo de nauwkeurigheid in de fitparameters te verhogen.

Opvallend aan de waarden in de laatste kolom van tabel 4.5 in vergelijking met de waarden in de laatste kolom van tabel 4.6 is dat in alle gevallen de temperatuur-gecorrigeerde waarde slechter voldoet dan de ongecorrigeerde waarde. Dit duidt erop dat de temperatuurprofielen van de oven, zoals bepaald in het vorige hoofdstuk, in de tijd constant blijven. De gemeten variatie in de temperatuur tussen de verschillende kruipmetingen wordt daarom ook grotendeels toegeschreven aan fouten in de temperatuursmeting. Mogelijke foutenbronnen zijn: Vervanging van het thermokoppel, gevoeligheid van de koude-las voor de omgevingstemperatuur en een temperatuursgradiënt over de thermokoppel-doorgang van de vacuüm-klok. De Watlow controle-eenheden zijn blijkbaar goed in staat om de opgegeven temperatuur aan te houden. De in sectie 3.3.1 bepaalde temperatuurprofielen geven echter aan dat er een verschil tussen de opgegeven en de werkelijke oventemperatuur van 0.5 K kan bestaan. Dit is als fout in de oventemperatuur genomen en is al in de waarden van de fout in de afschuifsnelheid in subsectie 4.2.1 en volgenden meegenomen. Bij de bepaling van de temperatuurprofielen is steeds met dezelfde temperatuur-meetapparatuur gewerkt. Ook nam een temperatuurprofiel-bepaling weinig tijd in beslag, zodat de omgevingstemperatuur niet merkbaar toenam. Dit zorgt ervoor dat de invloed van de bovenstaande foutenbronnen verwaarloosbaar wordt. Aan de juistheid van de absolute waarde van de temperatuur in de temperatuurprofielen kan getwijfeld worden, maar de onderlinge verschillen in de gemeten temperatuurprofielen kunnen met redelijke zekerheid worden aangenomen. Vanaf hier zal alleen met de ongecorrigeerde waarden worden gewerkt. De in tabel 4.5 bepaalde waarden voor de parameters zijn gebruikt voor het omrekenen van de onnauwkeurigheid in de schuifspanning naar een fout in de afschuifsnelheid.

Door de waarden van de logaritme van $\gamma_0 v_0$ tegen de reciproke temperatuur uit te zetten, zijn waarden van Q_s en A uit vergelijking (2.26) af te leiden. Dit is grafisch weergegeven in figuur 4.9. De beste rechte, bepaald met de kleinste-kwadraten-methode, levert de volgende waarden op: $Q_s = 19.6 \text{ kJmol}^{-1}$, $A = 2.5 \times 10^4 \text{ \AA}^3$. De steilste rechte die binnen de foutgebieden past, levert de waarden: $Q_s = 50.3 \text{ kJmol}^{-1}$, $A = 1.7 \times 10^7 \text{ \AA}^3$. Er past ook een rechte door de foutgebieden die een negatieve waarde voor Q_s oplevert: $Q_s = -8.9 \text{ kJmol}^{-1}$, $A = 55 \text{ \AA}^3$.

Naast $\gamma_0 v_0$ volgen uit de fits van figuur 4.5 tot en met figuur 4.9 waarden voor het product $k_f \cdot c_f / \Omega$. Door gebruik te maken van de waarden van Duine [17], zoals die staan in tabel 4.8, zijn de waarden van c_f voor de verschillende temperaturen te berekenen.



figuur 4.10: De logaritme van de frequentie van lokale afschuivingen (k_f) tegen de reciproke temperatuur voor het bepalen van Q_f en ν_f .

tabel 4.8: Waarden voor verschillende parameters in het vrij volume model. Duine [17].

parameter	waarde	eenheid
η_0	3.26×10^{-23}	Nsm^{-2}
Q_η	193	kJmol^{-1}
B	6600	K
T_0	355	K
v_f	3.4×10^{25}	s^{-1}
Q_f	160	kJmol^{-1}

De waarde voor Ω is ook bekend: 14 \AA^3 [30] en dus is voor elke temperatuur een waarde voor k_f af te leiden. De logaritme van de waarde van k_f is tegen de reciproke temperatuur uitgezet in figuur 4.10. De waarden die hieruit volgen zijn Q_f en v_f (zie vergelijking 2.18)). De beste rechte, bepaald met de kleinste-kwadraten-methode, levert de volgende waarden op: $Q_f = 193 \text{ kJmol}^{-1}$, $v_f = 1.2 \times 10^{25} \text{ s}^{-1}$. De steilste rechte die binnen de foutengebieden past, is: $Q_f = 271 \text{ kJmol}^{-1}$, $v_f = 2.2 \times 10^{32} \text{ s}^{-1}$. De kleinste waarde voor Q_f die binnen de foutengebieden past, is: $Q_f = 129 \text{ kJmol}^{-1}$, $v_f = 1.4 \times 10^{19} \text{ s}^{-1}$.

4.3. Interpretatie van de meetresultaten (2): de extrapolatie van de afschuifsnelheid

In de vorige paragraaf zijn de eindwaarden van de afschuifsnelheid genomen. In paragraaf 2.6 is aangegeven dat de defectconcentratie door deformatie stijgt van $c_{f,eq}$ naar $c_{f,eq}^*$. Als de relatieve toename van de evenwichts-defectconcentratie, $[c_{f,eq}^* - c_{f,eq}] / c_{f,eq}$, toe zou nemen bij toenemende schuifspanning en dus ook de relatieve toename van de afschuifsnelheid $[\dot{\gamma}(c_{f,eq}^*) - \dot{\gamma}(c_{f,eq})] / \dot{\gamma}(c_{f,eq})$ toeneemt bij toenemende schuifspanning, dan heeft dit tot gevolg dat $\gamma_0 v_0$ wordt overschat. We moeten dus een manier vinden om $\dot{\gamma}(c_{f,eq})$ te bepalen.

Het is nog niet kwantitatief bekend hoe de creatie van vrij volume door deformatie verloopt. Het is dus ook niet mogelijk om een kant-en-klare theorie op de meetresultaten los te laten, waarna de waarde $c_{f,eq}$ direct bekend is. Om toch een waarde van $\dot{\gamma}(c_{f,eq})$ af te leiden is de volgende aanname gedaan: De afschuifsnelheid vertoont tussen het minimum en de nagenoeg constante waarde aan het eind, een gedeelte met lineaire toename in de tijd. Hier neemt dus ook de defectconcentratie lineair toe met de tijd. *We gaan er nu vanuit dat, direct na het aanbrengen van de belasting, de defectconcentratie lineair toeneemt met de tijd.* Het lineaire gedeelte van de afschuifsnelheid wordt geëxtrapoleerd naar het tijdstip waarop de belasting wordt aangebracht. Dit levert $\dot{\gamma}(t=0)$. De aanname houdt dus in dat geldt:

$$\dot{\gamma}(t=0) = \dot{\gamma}(c_{f,eq}).$$

4.3.1. De geëxtrapoleerde afschuifsnelheden

De geëxtrapoleerde waarden $\dot{\gamma}(t=0)$ staan in tabel 4.9 tot en met tabel 4.12. Het bleek onmogelijk een goede onnauwkeurigheidsschatting voor deze waarden te geven. In de tabellen staan de geëxtrapoleerde afschuifsnelheid, de afschuifsnelheid zoals bepaald in paragraaf 4.2 ($\dot{\gamma}(c_{f,eq}^*)$), de relatieve toename van de afschuifsnelheid $[\dot{\gamma}(c_{f,eq}^*) - \dot{\gamma}(t=0)] / \dot{\gamma}(t=0)$ en de 'groeisnelheid', $\ddot{\gamma}$, in het gedeelte van de afschuifsnelheidskromme waar de afschuifsnelheid lineair toeneemt.

Tijdens een kruipproef gaat de defectconcentratie van een lint van $c_{f,eq}$ naar $c_{f,eq}^*$. Als dit lint vervolgens voldoende lang spanningsloos wordt gegloeid dan gaat de defectconcentratie weer naar $c_{f,eq}$ en kan het lint voor een volgende kruipproef gebruikt worden. Tijdens het verrichten van de kruipproeven werd nog niet ingezien dat er extra vrij volume wordt gecreëerd door deformatie. Daardoor is niet altijd voldoende

lang spanningsloos voorgeloeid, zodat dan de aanname $\dot{\gamma}(t=0) = \dot{\gamma}(c_{f,eq})$ zeker niet meer geldt. De betrouwbaarheid van deze aanname is met name erg slecht bij sommige metingen aan de linten α , β , γ en δ die niet met oplopende spanning zijn belast. Hierdoor is slechts voor enkele kruipproeven op deze linten een extrapolatie gemaakt.

tabel 4.9: Geëxtrapoleerde waarden van de afschuifsnelheid bij 556 K

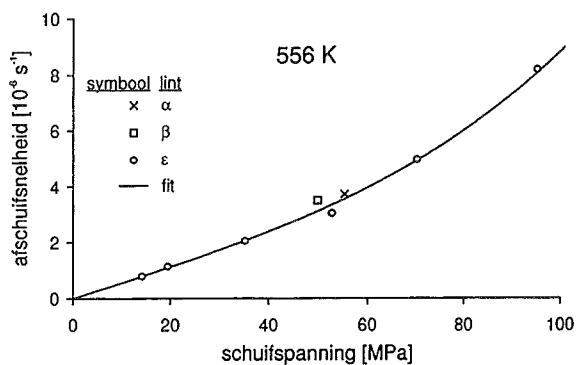
lint	$\langle \tau \rangle$ [MPa] (begin - eind)		$\dot{\gamma}(t=0)$ [10^{-6} s^{-1}]	$\dot{\gamma}(c_{f,eq}^*)$ [10^{-6} s^{-1}]	$\frac{\dot{\gamma}(c_{f,eq}^*) - \dot{\gamma}(t=0)}{\dot{\gamma}(t=0)}$	$\ddot{\gamma}$ [10^{-9} s^{-2}]
α	55.3	59.2	3.72	4.47	0.20	0.053
β	49.9	52.3	3.50	4.00	0.14	0.035
ε	52.8	55.9	3.04	3.58	0.18	0.027
ε	70.3	74.9	4.96	6.25	0.26	0.100
ε	95.2	107.7	8.2	12.5	0.52	0.439

tabel 4.10: Geëxtrapoleerde waarden van de afschuifsnelheid bij 560 K

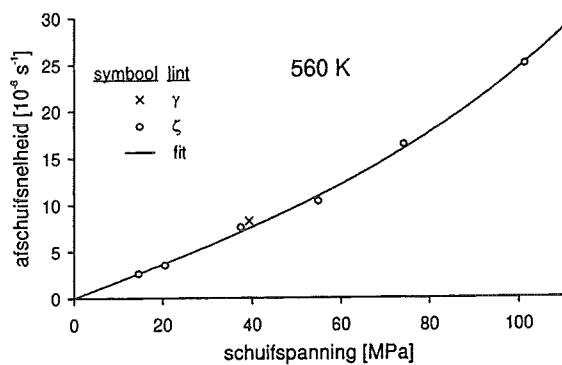
lint	$\langle \tau \rangle$ [MPa] (begin - eind)		$\dot{\gamma}(t=0)$ [10^{-6} s^{-1}]	$\dot{\gamma}(c_{f,eq}^*)$ [10^{-6} s^{-1}]	$\frac{\dot{\gamma}(c_{f,eq}^*) - \dot{\gamma}(t=0)}{\dot{\gamma}(t=0)}$	$\ddot{\gamma}$ [10^{-9} s^{-2}]
γ	39.3	41.7	8.26	9.83	0.19	0.26
ζ	37.39	39.78	7.59	9.82	0.29	0.29
ζ	54.8	59.0	10.4	12.85	0.23	0.35
ζ	74.1	79.7	16.4	24.1	0.47	1.63
ζ	101.3	109.2	25.0	46.3	0.85	7.34

tabel 4.11: Geëxtrapoleerde waarden van de afschuifsnelheid bij 564 K

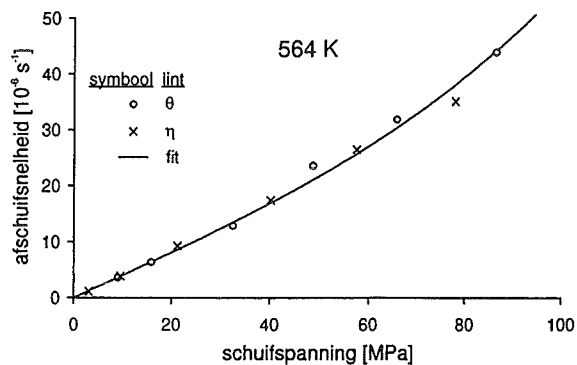
lint	$\langle \tau \rangle$ [MPa] (begin - eind)		$\dot{\gamma}(t=0)$ [10^{-6} s^{-1}]	$\dot{\gamma}(c_{f,eq}^*)$ [10^{-6} s^{-1}]	$\frac{\dot{\gamma}(c_{f,eq}^*) - \dot{\gamma}(t=0)}{\dot{\gamma}(t=0)}$	$\ddot{\gamma}$ [10^{-9} s^{-2}]
θ	32.58	34.70	12.8	14.6	0.14	0.34
θ	48.74	52.20	23.6	29.4	0.25	1.96
θ	65.8	72.9	31.9	46.1	0.45	4.94
θ	86.5	96.0	44.0	81.5	0.85	17.8
η	21.26	21.69	9.25	9.62	0.04	0.14
η	40.19	43.01	17.4	21.7	0.25	1.05
η	57.5	63.5	26.5	36.6	0.38	2.60
η	78.0	86.3	35.2	57.6	0.64	8.91



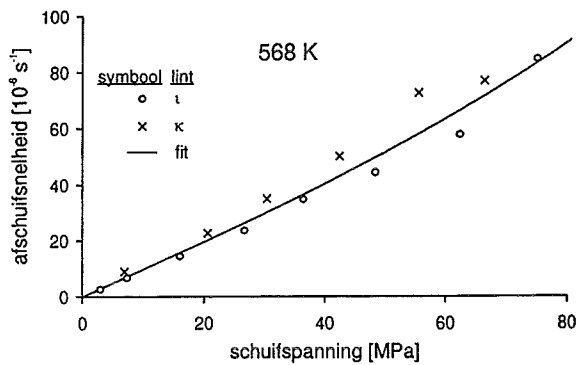
Figuur 4.11: Naar $t=0$ geëxtrapoleerde afschuifsnelheid tegen de schuifspanning, $T = 556 \text{ K}$.



Figuur 4.12: Naar $t=0$ geëxtrapoleerde afschuifsnelheid tegen de schuifspanning, $T = 560 \text{ K}$.



Figuur 4.13: Naar $t=0$ geëxtrapoleerde afschuifsnelheid tegen de schuifspanning, $T = 564 \text{ K}$.



Figuur 4.14: Naar $t=0$ geëxtrapoleerde afschuifsnelheid tegen de schuifspanning, $T = 568 \text{ K}$.

tabel 4.12: Geëxtrapoleerde waarden van de afschuifsnelheid bij 568 K

lint	$\langle \tau \rangle$ [MPa] (begin - eind)		$\dot{\gamma}(t=0)$ [10^{-6} s^{-1}]	$\dot{\gamma}(c_{f,eq}^*)$ [10^{-6} s^{-1}]	$\frac{\dot{\gamma}(c_{f,eq}^*) - \dot{\gamma}(t=0)}{\dot{\gamma}(t=0)}$	$\ddot{\gamma}$ [10^{-9} s^{-2}]
ι	7.39	7.60	6.80	7.62	0.12	0.17
ι	16.11	16.68	14.5	16.1	0.11	0.68
ι	26.7	27.4	23.6	26.9	0.14	2.33
ι	36.5	38.8	34.9	41.0	0.17	2.89
ι	48.4	52.1	44.3	56.0	0.26	6.77
ι	62.4	68.1	56	84	0.45	17.3
ι	75.1	85.7	84	148	0.76	45.3
κ	20.63	21.93	22.7	25.5	0.12	1.22
κ	30.43	32.77	35.1	44.9	0.28	4.71
κ	42.45	45.60	50.1	70.5	0.41	14.5
κ	55.5	60.5	72.6	108.6	0.50	31.0
κ	66.4	73.2	77	121	0.58	31.9

4.3.2. Bepaling van $\gamma_0 v_0$ met geëxtrapoleerde afschuifsnelheden

In alle vier de tabellen is het duidelijk dat de relatieve toename van de afschuifsnelheid toeneemt met toenemende schuifspanning. Hierdoor wordt $\gamma_0 v_0$ overschat als, zoals in paragraaf 4.2 de eindwaarden van de afschuifsnelheid gebruikt worden en dus lijkt het nodig een nieuwe waarde voor $\gamma_0 v_0$ af te leiden met de in deze paragraaf geëxtrapoleerde afschuifsnelheidswaarden. Als schuifspanningen zijn hiervoor de schuifspanningen gebruikt die aan het begin van de kruipproef in het lint heersen. Dit is ook het tijdstip waarnaar geëxtrapoleerd is.

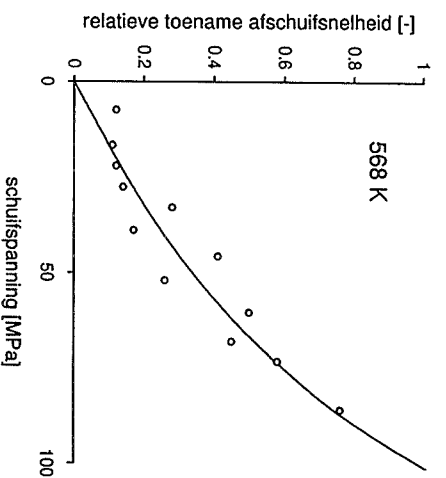
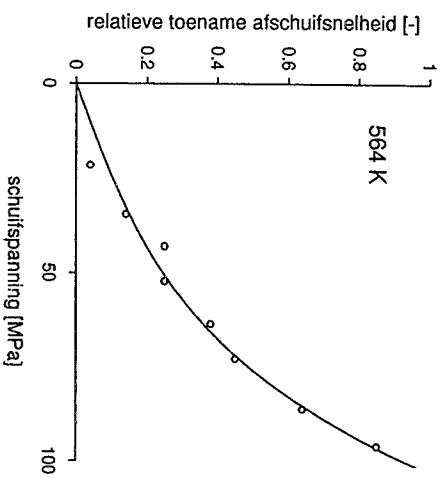
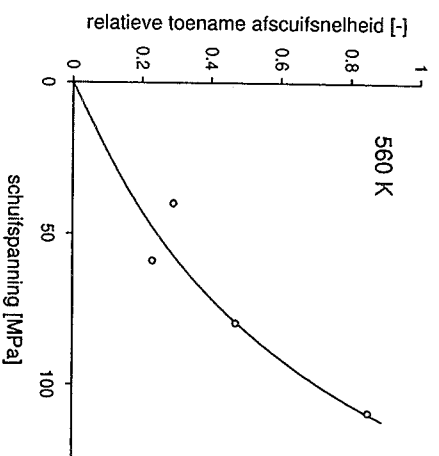
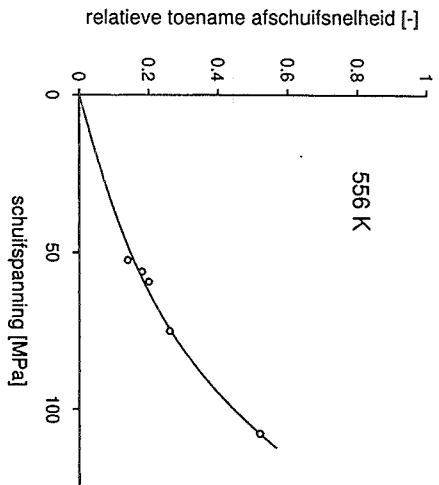
Zoals reeds vermeld, bleek het niet mogelijk om een goede schatting te maken van de fout in de geëxtrapoleerde afschuifsnelheden. Omdat het fitprogramma SIMPLEX een nauwkeurigheid in de meetwaarden nodig heeft, is aan elke meetwaarde een onnauwkeurigheid van 10% meegegeven. De fouten in de gevonden parameters kan dan ook alleen als indicatie dienen voor de onderlinge nauwkeurigheid, niet als een absolute waarde van de onnauwkeurigheid van de parameters. In tabel 4.13 staan de gevonden waarden voor de parameters.

tabel 4.13: Fitwaarden voor de geëxtrapoleerde waarden.

meetserie	$\gamma_0 v_0$ [\AA^3]	$c_f \cdot k_f / \Omega$ [$10^{22} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$]
556 K	270 ± 40	0.58 ± 0.20
560 K	216 ± 42	3.0 ± 1.3
564 K	226 ± 41	6.1 ± 2.4
568 K	189 ± 62	21 ± 15

Het gewogen gemiddelde van $\gamma_0 v_0$ is 232 \AA^3 . De onnauwkeurigheden in de parameterwaarden zijn niet bekend en dus kan ook geen eventuele temperatuursafhankelijkheid worden gegeven.

In figuur 4.11 tot en met figuur 4.14 staan per temperatuur de via extrapolatie bepaalde afschuifsnelheden als functie van de schuifspanningen weergegeven. In de figuren staan ook de curven gegeven die volgen uit de waarden van de parameters in tabel 4.13.



Figuur 4.15: De relatieve toename van de afschuifsnelheid als functie van de schuifspanning

4.4 Creatie van vrij volume door deformatie

In de vorige paragraaf is de toename van de afschuifsnellheid toegeschreven aan creatie van vrij volume door deformatie. In die paragraaf zijn waarden gegeven voor de relatieve toename van de afschuifsnellheid $[\dot{\gamma}(c_{f,eq}^*) - \dot{\gamma}(t=0)]/\dot{\gamma}(t=0)$ en de groeisnelheid in het lineaire gedeelte van de afschuifsnellheidskromme $\ddot{\gamma}$. In deze paragraaf wordt geprobeerd om met die waarden iets over het mechanisme van de creatie van vrij volume af te leiden.

Voor de beschrijving van de creatie van vrij volume door deformatie maken we de volgende aanames:

1. Een lokale afschuiving kan voor de productie van een defect zorgen;
2. De toename van het aantal lokale afschuivingen per tijdseenheid is evenredig aan de toename van de afschuifsnellheid.

Door deze twee aanames kan de toename van de defectconcentratie door deformatie per tijdseenheid beschreven worden met:

$$\left. \frac{dc_f}{dt} \right|_{\text{deformatie}} = k_p \cdot \dot{\gamma}' \cdot c_f. \quad (4.3)$$

Hierin is k_p een snelheidsconstante, die een combinatie is van de kans dat een lokale afschuiving werkelijk voor de productie van een defect zorgt en de evenredigheid tussen het aantal lokale afschuivingen per tijdseenheid en de afschuifsnellheid. Voor $\dot{\gamma}'$ geldt:

$$\dot{\gamma}' = \frac{\dot{\gamma}}{c_f}, \quad (4.4)$$

zodat $\dot{\gamma}'$ niet afhankelijk is van c_f .

De door deformatie gecreëerde defecten zorgen voor een overschot in de defectconcentratie. Dit overschot in de defectconcentratie wordt geannihileerd, zoals beschreven is met vergelijking (2.15). De combinatie van vergelijking (4.3) en vergelijking (2.15) geeft de netto toename van de defectconcentratie per tijdseenheid weer:

$$\frac{dc_f}{dt} = c_f \cdot [(k_p \cdot \dot{\gamma}' + k_r \cdot c_{f,eq}) - k_r c_f]. \quad (4.5)$$

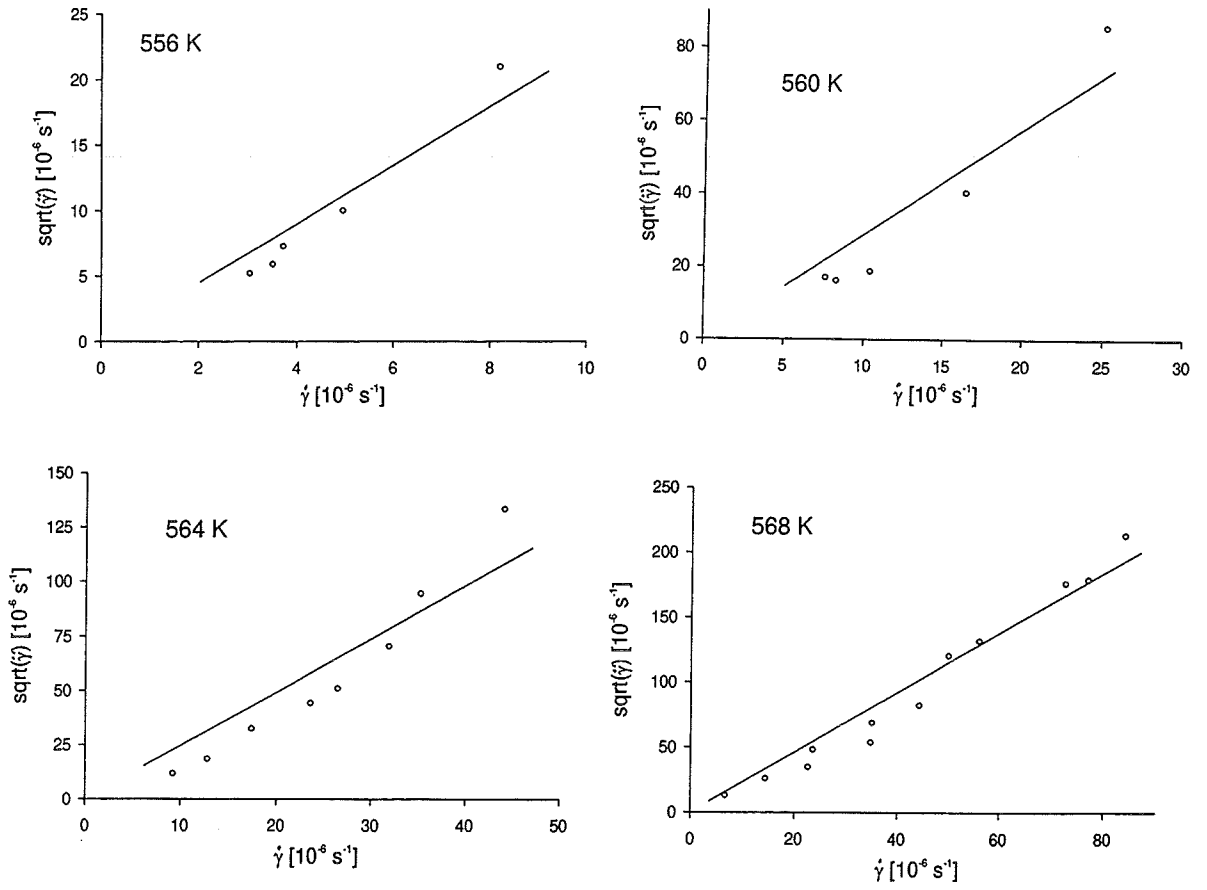
Met de beginvoorwaarde $c_f(t=0) = c_{f,eq}$ wordt de oplossing van vergelijking (4.5):

$$c_f(t) = \frac{(k_p \cdot \dot{\gamma}' + k_r \cdot c_{f,eq}) \cdot c_{f,eq}}{k_p \cdot \dot{\gamma}' \cdot \exp[-(k_p \cdot \dot{\gamma}' + k_r \cdot c_{f,eq}) \cdot t] + k_r \cdot c_{f,eq}}. \quad (4.6)$$

Voor $t \rightarrow \infty$ geldt $c_f \rightarrow c_{f,eq}^*$. Als dit wordt ingevuld in vergelijking (4.6) dan krijgen we:

$$c_{f,eq}^* = \frac{k_p \cdot \dot{\gamma}'}{k_r} + c_{f,eq}, \quad (4.7)$$

zodat:



Figuur 4.16: De vierkantswortel van de groeisnelheid tegen de afschuifnelheid ter bepaling van k_p .

$$\frac{\dot{\gamma}(c_{f,eq}^*) - \dot{\gamma}(c_{f,eq})}{\dot{\gamma}(c_{f,eq})} = \frac{c_{f,eq}^* - c_{f,eq}}{c_{f,eq}} = 2 \cdot k_p \cdot \frac{k_f}{k_r} \cdot \frac{\gamma_0 v_0}{\Omega} \cdot \frac{1}{c_{f,eq}} \cdot \sinh\left(\frac{\tau \cdot \gamma_0 v_0}{2kT}\right) \quad (4.8)$$

In figuur 4.15 zijn de waarden van $[\dot{\gamma}(c_{f,eq}^*) - \dot{\gamma}(t=0)]/\dot{\gamma}(t=0)$ uitgezet tegen de schuifspanning. Met behulp van de kleinste-kwadraten-methode is de functie

$$\frac{\dot{\gamma}(c_{f,eq}^*) - \dot{\gamma}(c_{f,eq})}{\dot{\gamma}(c_{f,eq})} = a \cdot \sinh(b \cdot \tau), \quad (4.9)$$

waarin a en b fitparameters, gefit aan de datapunten. In tabel 4.14 staan de gevonden waarden voor de fitparameters.

tabel 4.14: Waarden fitparameters van vergelijking (4.9)

T [K]	a [10^{-1}]	b [$10^{-8} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$]
556	1.4	1.9
560	2.4	1.8
564	1.5	2.5
568	3.2	1.8

Het heeft weinig zin om een eventuele temperatuursafhankelijkheid van deze fitparameters te onderzoeken, aangezien de nauwkeurigheden niet bekend zijn. Het lijkt verstandiger om een gemiddelde waarde te nemen en deze laten gelden voor een temperatuur van 562 K. De gemiddelde waarden zijn: $a = 2.1 \times 10^{-1}$ en $b = 2.0 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$.

De waarde van a geeft een indicatie voor de ordegraote van k_p . Hiervoor nemen we de waarden van Duine uit tabel 4.8 voor de berekening van k_r en $c_{f,eq}$, voor k_f nemen we de waarden van Q_f en v_f zoals die gevonden zijn in paragraaf 4.2 en ten slotte nemen we aan dat $\gamma_0 v_0 / \Omega \approx 20$. Hieruit zou een waarde voor k_p volgen met een ordegraote van 10^{-12} . Verder zou moeten gelden dat $b = \gamma_0 v_0 / 2kT$. Hieruit volgt een graote van $\gamma_0 v_0 \approx 310 \text{ \AA}^3$.

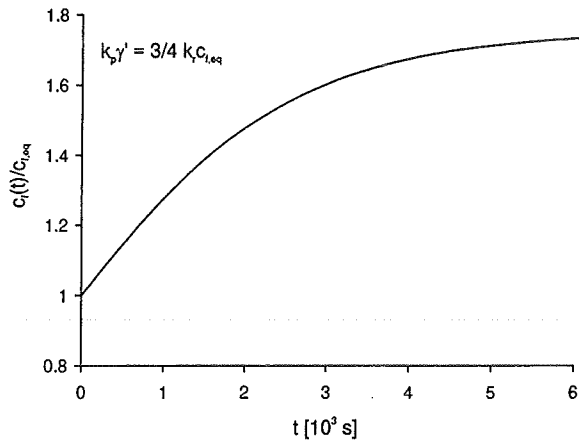
Er is een tweede manier om de ordegraote van k_p af te leiden: Er geldt:

$$\frac{1}{c_f} \cdot \frac{dc_f}{dt} \Big|_{\text{deformatie}} = \frac{1}{\dot{\gamma}(c_f)} \cdot \frac{d\dot{\gamma}}{dt} \Big|_{\text{deformatie}}, \quad (4.10)$$

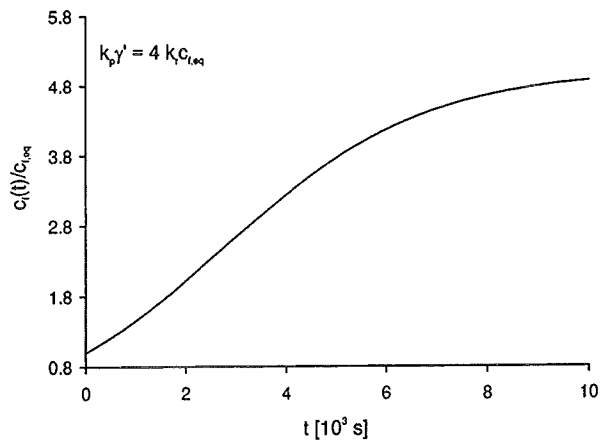
zodat met vergelijking (4.3) volgt:

$$\ddot{\gamma} = \frac{k_p}{c_f} \cdot (\dot{\gamma}(c_f))^2. \quad (4.11)$$

In figuur 4.16 staan voor de verschillende temperaturen de vierkantwortel van $\ddot{\gamma}$ uitgezet tegen $\dot{\gamma}(t=0)$. Met de kleinste kwadraten methode is een rechte door de datapunten en de oorsprong getrokken. Als we er weer vanuit gaan dat geldt $\dot{\gamma}(t=0) = \dot{\gamma}(c_{f,eq})$ en we gebruiken de waarden uit tabel 4.8 dan kunnen we uit de hellingen in figuur 4.16 waarden voor k_p afleiden. De gevonden waarden voor k_p staan in tabel 4.15.



figuur 4.17: Verloop van de theoretische groei van de relatieve defectconcentratie voor $k_p \cdot \dot{\gamma}' < k_r \cdot C_{f,eq}$



figuur 4.17: Verloop van de theoretische groei van de relatieve defectconcentratie voor $k_p \cdot \dot{\gamma}' > k_r \cdot C_{f,eq}$

*tabel 4.15: Waarden voor k_p
in de verschillende meetseries*

meetserie	k_p [10^{-13}]
556	0.3
560	0.9
564	1.2
568	2.1

Op deze manier volgt een ordegrootte van k_p van 10^{-13} .

Beide bepalingen van k_p , die via vergelijking (4.8) en die via vergelijking (4.11), leveren ongeveer dezelfde ordegrootte voor k_p . De bepaling van een nauwkeurige waarde van k_p valt buiten het doel van dit onderzoek, maar de ordegrootte van k_p is voor dit onderzoek van belang vanwege het volgende: Met een waarde van k_p zijn we in staat om met behulp van vergelijking (4.6), de kromme te berekenen die de toename van vrij volume door deformatie beschrijft. Deze kromme zou gelijkvormig moeten zijn aan de in dit onderzoek gemeten afschuifnelheidskrommen. Indien nu geldt dat $k_p \cdot \dot{\gamma}' < k_r \cdot c_{f,eq}$, dan verkrijgen we een verloop als in figuur 4.17. Als geldt dat $k_p \cdot \dot{\gamma}' > k_r \cdot c_{f,eq}$, dan krijgen we een verloop als in figuur 4.18. In het eerste geval is de extrapolatie zoals verricht in paragraaf 4.3 toegestaan. In het laatste geval moeten we de data opnieuw interpreteren. Uit de metingen valt te constateren dat de toename in de afschuifnelheid van dezelfde ordegrootte is als de afschuifnelheid zoals deze volgt uit de lineaire extrapolatie naar het tijdstip van belasting. Dan zal ook de toename van het vrije volume van dezelfde ordegrootte moeten zijn als $c_{f,eq}$. Uit de meetresultaten blijkt echter ook dat de toename in de afschuifnelheid bij de door ons gebruikte afschuifnelheden, nooit groter is dan de afschuifnelheid zoals deze volgt uit de lineaire extrapolatie naar het tijdstip van belasting. Met behulp van vergelijking (4.7) volgt dan direct dat $k_p \cdot \dot{\gamma}' < k_r \cdot c_{f,eq}$. De gedane extrapolatie in paragraaf 4.3 is dus toegestaan en dus blijven de resultaten daarvan overeind.

5. Discussie en Conclusies

5.1. Discussie

In deze paragraaf worden de gevonden resultaten besproken. De gevonden waarden voor het afschuivingsvolume-element, $\gamma_0 v_0$, worden vergeleken met literatuurwaarden en de interpretatie van de vrij volume creatie door deformatie zal besproken worden.

5.1.1. De creatie van vrij volume door deformatie

In paragraaf 4.4 is een model gegeven dat de creatie van vrij volume door deformatie zou moeten beschrijven. Het model verklaart het sinushyperbolicus-achtige verloop in de grafiek van de relatieve toename van de afschuifsnelheid als functie van de schuifspanning goed. Fit men een sinushyperbolicus aan de datapunten van die grafiek, dan volgt hieruit een waarde voor $\gamma_0 v_0 = 310 \text{ \AA}^3$; een aannemelijke waarde. Verder is het model redelijk in staat het verloop van de afschuifsnelheid als functie van de tijd af te leiden (Behalve het gedeelte van elastische en anelastische rek, natuurlijk). De meeste gemeten afschuifsnelheidskrommen vertonen echter eerst een lineaire groei van de afschuifsnelheid, waarna een nogal abrupte overgang volgt naar een nagenoeg constante afschuifsnelheid. Deze abrupte overgang is niet terug te vinden in de theoretische kromme. De theoretische kromme kent, strikt genomen, ook geen interval waar de afschuifsnelheid lineair met de tijd toeneemt.

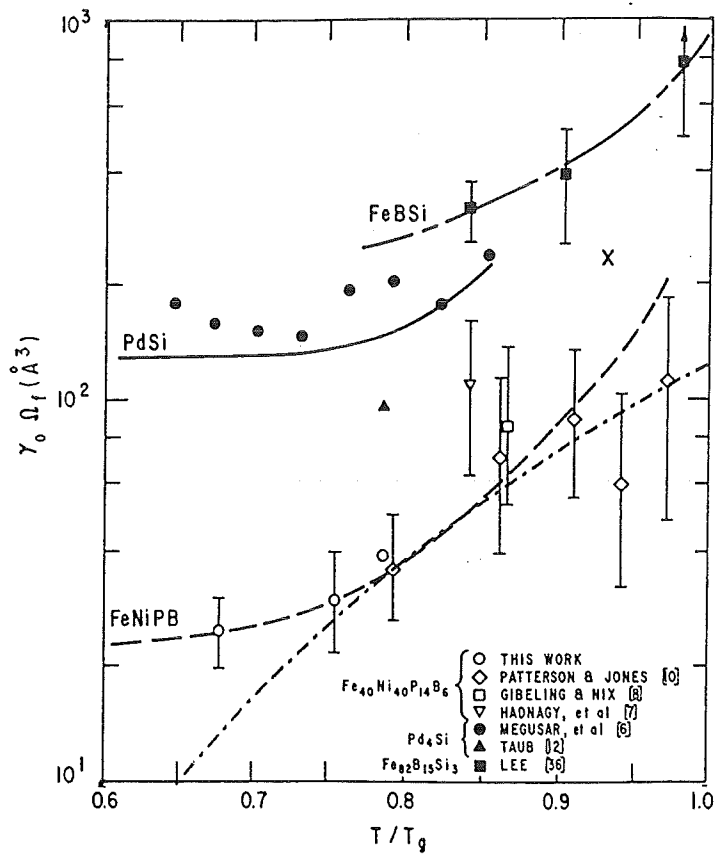
Al met al is de overeenkomst tussen het model en de meetwaarden overtuigend genoeg en dus wordt er vanuit gegaan dat er sprake is van creatie van vrij volume door deformatie die redelijk beschreven wordt door het model zoals dat gepresenteerd is in paragraaf 4.4.

5.1.2. Bespreking van de waarde van het afschuivingsvolume-element

Door deformatie wordt vrij volume gecreëerd en dus is de interpretatie in paragraaf 4.3 goed en de interpretatie in paragraaf 4.2 fout. In paragraaf 4.3 is de gemiddelde waarde van $\gamma_0 v_0$ op het temperatuursgebied van 556 K tot 568 K vastgesteld op 235 \AA^3 . De waarde van k_f heeft een gemiddelde van $3.9 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. De nauwkeurigheden van deze waarden kunnen niet worden gegeven.

De waarde van $\gamma_0 v_0$ kan vanwege de volgende redenen gewantwoord worden:

1. Zoals in de vorige sectie reeds aangehaald, kent het theoretisch verloop van de afschuifsnelheid als functie van de tijd geen periode van lineaire toename. Als toch een lineaire extrapolatie wordt gemaakt vanuit het 'middengedeelte' naar het tijdstip dat de belasting wordt opgelegd, dan wordt $\dot{\gamma}(c_{f,eq})$ overschat. Mocht de grootte van deze overschatting afhankelijk zijn van de schuifspanning, dan heeft dit invloed op $\gamma_0 v_0$.
2. Met de extrapolatie naar $\dot{\gamma}(t=0)$ wordt er vanuit gegaan dat $\dot{\gamma}(t=0) = \dot{\gamma}(c_{f,eq})$. Dit is echter alleen juist als het lint voldoende lang spanningsloos is voorgegloeid. De creatie van vrij volume door deformatie zorgt ervoor dat de defectconcentratie oploopt van $c_{f,eq}$ naar $c_{f,eq}^*$. Met spanningsloos voorgloeien wordt het teveel aan defecten weer geannihileerd. Hierdoor is de defectconcentratie in het lint $c_{f,eq}$ en kan het lint weer voor een nieuwe kruipproef gebruikt worden. In het algemeen is voor elke kruipmeting een half uur voorgegloeid. Gevreesd wordt dat dit bij de lagere temperaturen te kort is om te kunnen stellen dat $\dot{\gamma}(t=0) \approx \dot{\gamma}(c_{f,eq})$. De afschuifsnelheid zoals bepaald wordt door extrapolatie naar het tijdstip van belasting is dan een overschatting. De linten zijn met toenemende schuifspanningen belast, zodat het mogelijk is dat de overschatting van $\dot{\gamma}(c_{f,eq})$ toeneemt bij toenemende schuifspanning. Dit zou leiden tot een overschatting van $\gamma_0 v_0$. Inderdaad heeft $\gamma_0 v_0$ bij 556 K een duidelijk grotere waarde dan bij de overige drie temperaturen. Het gewogen gemiddelde van $\gamma_0 v_0$ zonder de waarde bij 556 K is 217 \AA^3 .



figuur 5.1: Verschillende waarden voor het afschuivingsvolume-element [22].

- × = Onze meting aan Pd₄₀Ni₄₀P₂₀;
- = temperatuursafhankelijkheid van Metglass volgens van den Beukel et al.

Taub [22] geeft een overzicht van de hem destijds bekende waarden van $\gamma_0 v_0$. Deze waarden van $\gamma_0 v_0$ zijn grafisch weergegeven in figuur 5.1. Hierin is door ons de lijn getrokken die de temperatuursafhankelijkheid van $\gamma_0 v_0$ van Metglass volgens van den Beukel *et al* [10] aangeeft. De waarde van $\gamma_0 v_0$ van $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ volgens dit onderzoek is weergegeven met een open stip. Het door ons gebruikte amorf $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ heeft een glasovergangstemperatuur van 604 K. Het midden van het temperatuurgebied (562 K) heeft dus een genormaliseerde temperatuur van $(T/T_g) = 0.93$. Onze waarden voor $\gamma_0 v_0$ nemen een tussenpositie in tussen de metingen van Patterson & Jones aan Metglass en de metingen van Lee aan $\text{Fe}_{82}\text{B}_{15}\text{Si}_3$.

De bepaling van $\gamma_0 v_0$ van $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ door middel van kruipmetingen is binnen onze sectie al eens eerder verricht door Kalis [27]. Bij dat onderzoek zijn waarden voor $\gamma_0 v_0$ gevonden die dezelfde orde grootte hebben als de door ons gevonden waarden. Bij de hoge temperaturen van het temperatuursgebied waarin destijds gemeten is, worden grotere waarden voor $\gamma_0 v_0$ gevonden. De reden daarvoor kan de volgende zijn: Bij de hogere temperaturen zijn de linten meerdere malen achter elkaar gebruikt. Hierbij wordt geen melding gemaakt van correctie voor de afname van het oppervlak van de dwarsdoorsnede. Dit leidt tot het onderschatten van de schuifspanning en dit effect wordt groter bij het meerdere malen achter elkaar gebruiken van eenzelfde lint. Als, zoals wordt aangenomen, Kalis bij steeds grotere schuifspanningen heeft gemeten, dan leidt dit geheel tot een overschatting van $\gamma_0 v_0$. Bij de metingen bij 546 K zijn echter verschillende linten gebruikt zodat hiervan de schuifspanningen wel representatief zijn. Bij 546 K wordt een waarde voor $\gamma_0 v_0$ gevonden ter grootte van 292 \AA^3 . Waarschijnlijk heeft Kalis de afschuifsnelheden bepaald in het minimum van de afschuifsnelheidskromme. Dit zou de wat hogere $\gamma_0 v_0$ dan de door ons, via extrapolatie naar het tijdstip van belasting gevonden $\gamma_0 v_0$ kunnen verklaren.

In het simpelste model van een lokale afschuiving van Spaepen [18], springt een atoom in een naastliggend defect. Voor de lokale afschuiving geldt dan $\gamma_0 \sim 1$. Met de door ons afgeleide $\gamma_0 v_0 = 217 \text{ \AA}^3$, zou bij $\gamma_0 \sim 1$, een groep van 16 atomen over een afstand van de gemiddelde atoomdiameter springen. Het is natuurlijk onwaarschijnlijk dat dit werkelijk bij een lokale afschuiving gebeurt, maar 16 atomen is wel het minimum aantal atomen dat meedoet aan één lokale afschuiving. Via een bellenmodel, concludeert Argon [31,32] dat in het hoge-temperatuursgebied ($T > 0.6 T_g$) een lokale afschuiving gezien moet worden als een diffuse herschikking van een groot aantal atomen waarbij $\gamma_0 \approx 0.125$. In dit beeld zouden bij een temperatuur rond de 560 K, 130 atomen deelnemen aan één lokale afschuiving in $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$.

5.1.3. Temperatuursafhankelijkheid van het afschuivingsvolume-element.

In paragraaf 4.2 is vastgesteld dat het afschuivingsvolume-element groter wordt als de temperatuur stijgt. Nu is in die paragraaf $\gamma_0 v_0$ afgeleid door gebruik te maken van $\dot{\gamma}(c_{f,eq}^*)$ in plaats van $\dot{\gamma}(c_{f,eq})$. Het zou kunnen zijn dat de overschatting $\dot{\gamma}(c_{f,eq}^*) - \dot{\gamma}(c_{f,eq})$ temperatuursafhankelijk is en dat die temperatuursafhankelijkheid leidt tot de geconstateerde temperatuursafhankelijkheid van $\gamma_0 v_0$. De overschatting $\dot{\gamma}(c_{f,eq}^*) - \dot{\gamma}(c_{f,eq})$ is af te leiden met het model voor creatie van vrij volume door deformatie zoals afgeleid in paragraaf 4.4.

Uit vergelijking (4.8) volgt:

$$\dot{\gamma}(c_{f,eq}^*) - \dot{\gamma}(c_{f,eq}) = \frac{k_p}{k_r} \cdot \left(2k_f \cdot \frac{\gamma_0 v_0}{\Omega} \right)^2 \cdot \sinh^2 \left(\frac{\tau \cdot \gamma_0 v_0}{2kT} \right). \quad (5.1)$$

De extra kromming in de grafiek van $\dot{\gamma}(c_{f,eq}^*)$ tegen τ (figuren 4.5 tot en met 4.8) ten opzichte van de kromming in de grafiek van $\dot{\gamma}(c_{f,eq})$ tegen τ (figuren 4.11 tot en met 4.14), is het gevolg van de sinushyperbolicus-term in vergelijking (5.1). Bij toenemende temperatuur wordt het argument van de

sinushyperbolicus kleiner wat resulteert in een kleinere extra kromming. Stel dat $\gamma_0 v_0$ bepaald met $\dot{\gamma}(c_{f,eq})$ niet afhankelijk van de temperatuur is, dan volgt uit het model dat $\gamma_0 v_0$ bepaald met $\dot{\gamma}(c_{f,eq}^*)$ kleiner wordt met toenemende temperatuur. Aangezien wij waarnemen dat $\gamma_0 v_0$ bepaald met $\dot{\gamma}(c_{f,eq}^*)$ groter wordt met toenemende temperatuur, volgt hieruit dat $\gamma_0 v_0$ bepaald met $\dot{\gamma}(c_{f,eq})$ ook moet toenemen met toenemende temperatuur. De mate van toename van $\gamma_0 v_0$ als functie van de temperatuur kan niet worden gegeven.

5.2 Conclusies

- Met de oven in de gebruikte kruipopstelling is over een lengte van ongeveer 150 mm een uniforme temperatuur te creëren. De maximale afwijking van deze temperatuur is 0.5 K. Dit temperatuursprofiel is stabiel in de tijd.
- De grafieken van de afschuifsnelheid tegen de tijd vertonen een gedeelte waarin de afschuifsnelheid toeneemt. De toename in de afschuifsnelheid wordt veroorzaakt door creatie van vrij volume ten gevolge van deformatie.
- De grafieken van de naar het tijdstip van belasting geëxtrapoleerde afschuifsnelheid tegen de aangelegde schuifspanning zijn goed te beschrijven met een sinushyperbolicus.
- Het afschuivingsvolume-element van $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ in het temperatuurgebied van 560 K tot 568 K, heeft een gemiddelde waarde van 217 \AA^3 . De nauwkeurigheid is niet groot genoeg om een temperatuursafhankelijkheid van het afschuivingsvolume-element te kunnen vaststellen. Wel is er een indirect argument dat duidt op een toename van het afschuivingsvolume-element met toenemende temperatuur.

literatuur

- [1] D.A. Porter and K.E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Van Nostrand Reinhold (International) (1988), p. 287.
- [2] D.R. Uhlman, *J. Non-Cryst. Solids* **7**, 337 (1972).
- [3] J.M. Barandiarán and J. Calmenero, *J. Non-Cryst. Solids* **46**, 277 (1981).
- [4] C.A. Pampillo, *J. Mat. Sci.* **10**, 1194 (1975).
- [5] D. Turnbull and M.H. Cohen, *J. Chem. Phys.* **29**, 1049 (1958).
- [6] P.A. Duine, *Atoomtransport in metallische glazen; viscositeit en diffusie*, literatuurstudie, faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde, TU Delft (jan. 1989).
- [7] P. de Hey, *Mode Coupling Theory van de glasovergang*, literatuurstudie, faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde, TU Delft (dec. 1992).
- [8] M.H. Cohen and D. Turnbull, *J. Chem. Phys.* **31** 1164 (1959).
- [9] A. van den Beukel, 'Structural Relaxation in amorphous $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ ', contribution to 'Rapidly Quenched Materials' (edited by P.W. Lee and S. Carbonara). Am. Soc. Metals. Metal Park Ohio (1986), p. 193
- [10] A. van den Beukel, E. Huizer, A.L. Mulder and S. van der Zwaag, *Acta Metall.* **34**, 483 (1986).
- [11] G.W. Koebrugge, J. Sietsma and A. van den Beukel, *Acta Metall.* **40**, 753 (1991).
- [12] P.A. Duine, J. Sietsma and A. van den Beukel, *Acta metall.* **40**, 743 (1991).
- [13] F. Spaepen, 'Defects in amorphous metals', contribution to 'Physics of Defects' (edited by R. Balian). Les Houches, Session XXXV, North Holland, Amsterdam (1981), p. 133.
- [14] M.R.J. Gibbs and J.E. Evetts, *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*. Sendai (1981), p. 479.
- [15] D. Turnbull and M.H. Cohen, *J. Chem. Phys.* **34**, 120 (1961).
- [16] D. Turnbull and M.H. Cohen, *J. Chem. Phys.* **52**, 3038 (1970).
- [17] P.A. Duine, *Atomic Mobility and Structural Relaxation in Amorphous PdNiP*, proefschrift, TU Delft (1994).
- [18] F. Spaepen, *Acta Metall.* **25**, 407 (1977).
- [19] S. Glasstone, K.J. Laidler and H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill Book Company Inc. (1941), p. 480.
- [20] A.I. Taub and F. Spaepen, *Acta Metall.* **28**, 1781 (1980).
- [21] A. van den Beukel, S. van der Zwaag and A.L. Mulder, *Acta Metall.* **32**, 1895 (1984).
- [22] A.I. Taub, *Acta Metall.* **30**, 2117 (1982).
- [23] P. de Hey, J. Sietsma and A. van den Beukel, paper presented at the 9th Int. Conf. on Rapidly Quenched Materials, Bratislava (1996). (to be published in *Mat. Sci. Eng. A*).
- [24] A.L. Mulder, S. van der Zwaag, E. Huizer and A. van den Beukel, *Scripta metall.* **18**, 515 (1984).
- [25] P.A. Duine, *De viscositeit van amorf $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$* , afstudeerverslag, faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde, TU Delft (feb. 1990).
- [26] G.W. Koebrugge, *On the kinetics of structural relaxation in some metallic glasses*, proefschrift, TU Delft (1991).
- [27] R.L. Kalis, *Deformatiegedrag van amorfe metalen in metastabiel evenwicht; kruipexperimenten aan $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$* , afstudeerverslag, faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde, TU Delft (jan. 1993).
- [28] B.J. Thijsse, *Curve fitting*, a Com,ma,s publication, Lab. voor Materiaalkunde, TU Delft (1988).
- [29] P. de Hey, accepted for publication in *J. Non-Cryst. Solids*.
- [30] P.A. Duine, J. Sietsma, B.J. Thijsse en L. Pustzai, *Phys. Rev. B.* **50**, 13240 (1994).
- [31] A.S. Argon and H.Y. Kuo, *Mat. Sci. Eng.*, **39**, 101-109 (1979).
- [32] A.S. Argon, *Acta Metall.* **29** 47 (1978).
- [33] J. Sietsma, *Simplex*, a Com,ma,s publication, Lab. voor Materiaalkunde, TU Delft (1991).
- [34] J. Sietsma, *Fitting*, lecture notes, Torino (nov. 1994).

Appendix A: Invloed van de effectieve lengte op het afschuivingsvolume- element

Stel, de werkelijke lengte van de in sectie 3.3.1 gedefiniëerde effectieve lengte, L_e , is $L_{e,w}$, maar door een fout in de bepaling van de effectieve lengte hebben we consequent $L_{e,b}$ genomen. Er geldt:

$$L_{e,b} = L_{e,w} / b, \quad (\text{A.1})$$

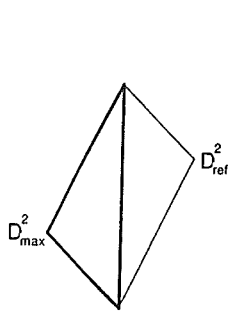
waarin b een constante is. Omdat geldt $\varepsilon = \Delta L / L_e$ (vergelijking (3.6)), zal gelden dat de relatie tussen de werkelijke rek, ε_w , en de rek met de fout bepaalde effectieve lengte, ε_b , de volgende is:

$$\varepsilon_b = b \cdot \varepsilon_w. \quad (\text{A.2})$$

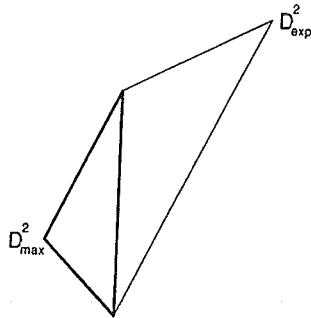
Hieruit volgt met vergelijking (3.2):

$$\dot{\gamma}_b = b \cdot \dot{\gamma}_w \quad (\text{A.3})$$

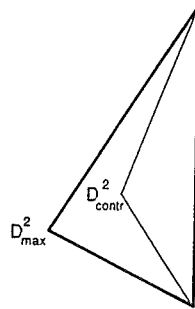
Zie nu vergelijking (2.21): b is een constante is en dus onafhankelijk van de schuifspanning. De waarde van b kan dus alleen de grootte van de voorfactor $k_f \cdot c_f / \Omega$ beïnvloeden en niet de grootte van het afschuivingsvolume-element $\gamma_0 v_0$.



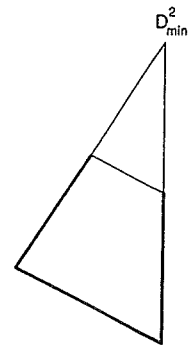
figuur B.1: reflectie van een simplex



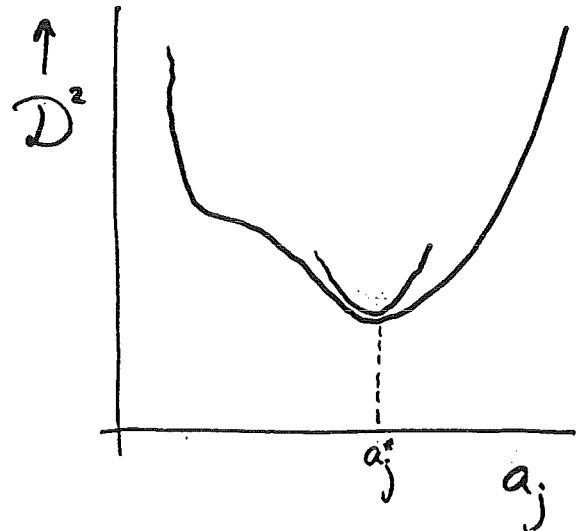
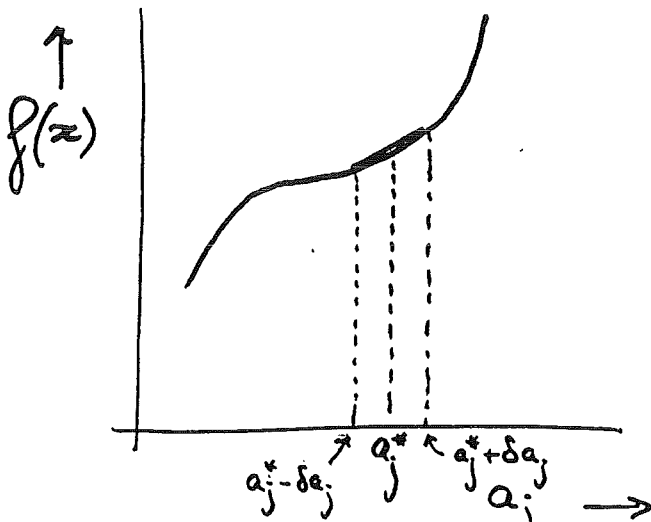
figuur B.2: expansie van een simplex



figuur B.3: contractie van een simplex



figuur B.4: krimp van een simplex



figuur B.5: linearisatie van de modelfunctie voor het verkrijgen van een uitdrukking voor de fout in de fitparameters

Appendix B: Het fitprogramma SIMPLEX

Bij het fitten is men op zoek naar het minimum van de som van de kwadraten van de gewogen afwijkingen, D_{\min}^2 . Voor lineaire modelfuncties $f(x, \vec{a})$ zijn analytische oplossingen te bepalen. Voor niet-lineaire modelfuncties moet men proberen om D_{\min}^2 te bepalen met iteratieve procedures. Er zijn verschillende technieken ontwikkeld om het minimum te bepalen. De bij dit onderzoek gebruikte techniek wordt de Simplex-methode genoemd [33, 34].

Eerst moet voor alle m fitparameters een beginwaarde, a_i , en een bereik, Δa_i , worden gegeven. Het programma SIMPLEX, een uitwerking van de Simplex-methode, construeert hiermee een *simplex*, een lichaam met $(m+1)$ hoekpunten in een m -dimensionale ruimte. De m -dimensionale ruimte wordt opgespannen door de m fitparameters. Voor het idee kan men er vanuit gaan dat de $(m+1)$ hoekpunten bestaan uit (a_1, a_2, \dots, a_m) en $(a_1, a_2, \dots, a_j + \Delta a_j, \dots, a_m)$, $j = 1, 2, \dots, m$ (De werkelijke constructie van de simplex is nogal complex). Aan elk hoekpunt wordt de waarde D^2 toegekend. Het hoekpunt met de hoogste D^2 wordt vervangen door een 'beter' hoekpunt dat op de volgende manier wordt gezocht:

- Eerst wordt *reflectie* geprobeerd: Het hoekpunt met de hoogste D^2 wordt gereflecteerd (zie figuur B.1). Als de D^2 van het aldus verkregen nieuwe hoekpunt lager is dan de laagste D^2 in de simplex, dan wordt het geaccepteerd. In dit geval wordt de volgende stap *expansie*: Het hoekpunt wordt twee keer zover geplaatst als bij de gewone reflectie (zie figuur B.2). Het hoekpunt verkregen door expansie wordt natuurlijk alleen geaccepteerd als het een lagere D^2 heeft dan het hoekpunt verkregen door reflectie.
- Als reflectie een hoekpunt oplevert waarvan D^2 hoger is dan de hoogste D^2 in de oude simplex, dan wordt *contractie* toegepast: Het slechtste hoekpunt wordt halverwege de simplex geplaatst (zie figuur B.3). Wederom wordt het nieuwe hoekpunt alleen geaccepteerd als er sprake is van verbetering in D^2 .
- Als reflectie en contractie niet werken wordt de simplex ingekrompen door alle hoekpunten tot halverwege het hoekpunt met de laagste D^2 te verplaatsen (zie figuur B.4). Op deze laatste stap wordt geen controle uitgevoerd en de nieuwe simplex wordt gewoon geaccepteerd. Dit om het iteratieproces gaande te houden.

Het iteratieproces wordt gestopt als het bereik van alle fitparameters gereduceerd is tot $1/10000$ van de gemiddelde waarde en de relatieve verandering in D^2 ($[\text{hoogste} - \text{laagste}]/\text{hoogste}$) is minder dan $1/10000$.

De fitparameters zijn nu bekend en de onnauwkeurigheden in de fitparameters volgen uit de covariantie-matrix in combinatie met de opgegeven onnauwkeurigheden in de datapunten. Voor niet-lineair fitten bestaat er echter geen analytische uitdrukking voor de covariantie-matrix. Dit probleem wordt door het programma opgevangen door $f(x, \vec{a})$ in het verkregen D^2 -minimum te lineariseren (zie figuur B.5). Dit geeft parabolische oppervlakken in de ruimte die opgespannen wordt door de m fitparameters en een D^2 -as en hiermee wordt een benaderende covariantie-matrix berekend, waarmee de benaderende nauwkeurigheden in de fitparameters berekend kunnen worden.

Samenvatting

In dit verslag zijn kruipproeven aan amorf $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ in metastabiel evenwicht besproken. Uit de de kruipkrommen zijn waarden voor de grootte van het afschuivingsvolume-element afgeleid.

De kruipproeven zijn verricht bij verschillende temperaturen (556 K, 560 K, 564 K en 568 K) en bij verschillende schuifspanningen (3 - 110 MPa). Uit elke kruipkromme is de afschuifsnelheidskromme, de afschuifsnelheid als functie de tijd, bepaald. Een typische afschuifsnelheidskromme kent het volgende verloop: Een hoge beginwaarde voor de afschuifsnelheid die daarna relatief snel naar een minimum daalt. Hierna volgt een periode waar de afschuifsnelheid lineair toeneemt met de tijd waarna de afschuifsnelheidskromme afvlakt naar een constante waarde. De hoge beginwaarden worden toegeschreven aan elastische en anelastische rek. De toename van de afschuifsnelheid kan goed door creatie van vrij volume door deformatie verklaard worden.

Bij elke temperatuur is de afschuifsnelheid als functie van de schuifspanning uitgezet. Deze grafieken blijken het verwachte sinushyperbolicus-verloop te hebben. Het argument van de sinushyperbolicus is een maat voor de het afschuivingsvolume-element. De grootte van het gemiddelde afschuivingsvolume-element op het temperatuursgebied 560 K - 568 K, is bepaald als zijnde 217 \AA^3 . Deze waarde is in goede overeenstemming met literatuurwaarden voor andere amorfe metalen.

Summary

This report investigates creep measurements on amorphous $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ in meta-stable equilibrium. From these creep measurements a value of the volume strain element is determined.

The creep measurements are carried out at different temperatures (556 K, 560 K, 564 K and 568 K) and at different shear strains (3 - 110 MPa). For each creep curve a shear strain rate curve, the shear strain rate as a function of time, is deduced. A typical shear strain rate curve has the following course: High starting values for the shear strain rate which declines relatively fast to a minimum. After this minimum there follows a period in which the shear strain rate rises linear with time. After this period the shear strain rate goes to a nearly constant value. The high starting values are subscribed to elastic and anelastic strain. The linear rise in the shear strain rate curve can be explained by creation of free volume due to deformation.

For each temperature a plot is given of the shear strain rate as a function of the shear stress. These plots show the expected hyperbolic sine dependence. The argument of the hyperbolic-sine is a measure for the volume strain element. The mean value of the measured volume strain elements in the temperature range of 560 K - 568 K is determined as being 217 \AA^3 . This value is in good agreement with the reported volume strain elements of other amorphous metals.

