

C 314.

Mededeling nr. 9 van het Centraal Laboratorium T.N.O.

De experimentele methodiek van de meting der elasticiteit van verffilms

DOOR

N. A. BRUNT

Bibliotheek Hoofdkantoor TNO
's-Gravenhage



CENTRAAL LABORATORIUM T.N.O., JULIANALAAN 134, DELFT

Overgedrukt uit de „Verfkroniek” XXVIII, nr. 6, Juni 1955

TNO
9284

De experimentele methodiek van de meting der elasticiteit van verffilms

door N. A. Brunt.

Samenvatting.

De experimentele methoden, die in beginsel bruikbaar zijn voor een bepaling van de mechanische eigenschappen van visco-elastische materialen, worden opgesomd en van deze worden een tweetal, namelijk de kruipproef en de gedempte trilling, uitvoeriger behandeld. Na een theoretische beschouwing van de principes van het kruipexperiment, waarbij in het bijzonder aandacht wordt geschonken aan de nauwkeurigheid, die van deze proef a priori is te verwachten, wordt nagegaan wat er bij deze proef moet worden gemeten en op welke wijze dit het beste kan geschieden wanneer het materiaal, dat moet worden onderzocht, een verffilm is. De gebruikte apparatuur wordt beschreven, als voorbeeld wordt de uitkomst van een stel metingen gegeven en de meest doelmatige wijze om de verkregen cijfers in een grafiek onder te brengen.

Tenslotte volgt nog een korte beschouwing over de principes van de dempingsmeting en een beschrijving van de apparatuur, die zich in het bijzonder leent voor het onderzoek van verffilms.

1. Inleiding.

In een vorig artikel (Verfkroniek XXVIII (1955) pag. 61) is uiteengezet dat de elastische eigenschappen van het verfmateriaal een functie zijn van de deformatiesnelheid en van de temperatuur. Alle verven zijn hard als het rekken maar snel genoeg gaat of als de temperatuur maar laag genoeg is en alle verven zijn week als het rekken maar zeer langzaam gaat of als de temperatuur maar hoog is. In hetzelfde artikel is er op gewezen, dat de praktische gebruikswaarde van de verf in hoge mate bepaald is door de vorm van deze functie en dat het daarom zeer gewenst is te weten hoe de elasticiteit van de tijd en de temperatuur afhangt. De gedaante dezer functie kan informatie geven over de moleculaire bouw van de verffilm en is dus mede van belang met het oog op de samenstelling van de vloeibare verf, waaruit de film is gevormd. Behalve kennis van de elastische eigenschappen is het ook nodig ingelicht te zijn over de verschijnselen, die zich voordoen bij het breken, met andere woorden, de treksterkte moet bekend zijn.

In dit artikel zal nu worden nagegaan welke proeven principieel met verffilms kunnen worden gedaan en welke van deze experi-

menteel het eenvoudigste zijn en dus het eerst voor uitvoering in aanmerking komen. Een tweetal van deze proeven zal tenslotte uitvoeriger worden beschreven.

1.1 Welke proeven zijn principieel mogelijk?

De vraag, die we moeten beantwoorden luidt: welk verband bestaat er tussen de vier variabelen rek (deformatie), spanning, tijd en temperatuur? Is deze functie gegeven, dan is het mechanisch gedrag van de verffilm fysisch ook volledig gekarakteriseerd, behoudens de waarde van de treksterkte.

Indien we nu moeten onderzoeken welk verband er bestaat tussen vier variabelen, is het rationeel proeven te gaan doen, waarbij telkens twee van deze vier grootheden constant worden gehouden en het functionele verband tussen de beide overige wordt bepaald. Stellen we de deformatie voor door γ , de spanning door S , de tijd door t en de temperatuur door T , dan zijn er de volgende mogelijkheden:

$$\gamma = f_1(t) \quad (S \text{ en } T \text{ constant}) \quad (1)$$

$$S = f_2(t) \quad (\gamma \text{ en } T \text{ constant}) \quad (2)$$

$$\gamma = f_3(T) \quad (S \text{ en } t \text{ constant}) \quad (3)$$

$$S = f_4(T) \quad (\gamma \text{ en } t \text{ constant}) \quad (4)$$

(1) De eerste proef kan worden uitgevoerd door een filmpje onder constante belasting te rekken en de rek als functie van de tijd te registreren, terwijl de temperatuur tijdens de proef niet verandert. Dit is een zogenaamde kruipproef. Om het materiaal volledig te karakteriseren is het dan nog nodig deze proef te herhalen bij verschillende belastingen en verschillende temperaturen. Een andere wijze van uitvoering is het materiaal te onderwerpen aan een sinusvormige wisselspanning van constante frequentie en de, eveneens sinusvormige, deformatie te meten. Ook deze proef moet worden herhaald voor verschillende frequenties, amplitudes en temperaturen.

(2) De tweede proef loopt antiparallel aan de eerste en kan dus worden verwekelijkt door een film een constante rek te geven, de temperatuur eveneens constant te houden en de spanning als functie van de tijd te meten. Dit is een meting van de spanningsrelaxatie. Herhaling van het experiment bij verschillende waarden van de constante rek en bij verschillende temperaturen is weer principieel noodzakelijk. Een andere vorm is natuurlijk weer het materiaal te onderwerpen aan een sinusvormige deformatie van constante frequentie en amplitude en bij constante temperatuur de eveneens sinusvormige spanning in het materiaal te meten. Ook deze proef moet worden herhaald voor verschillende waarden van frequentie, amplitude en temperatuur.

De proeven (3) en (4) liggen reeds opgesloten in de beide vorige gevallen. Wanneer het materiaal wordt onderworpen aan een sinusvormige spanning of deformatie, kan het verband tussen beide worden bepaald bij verschillende temperaturen en constante frequentie, of bij constante temperatuur en verschillende frequenties.

Samenvattend kunnen we dus zeggen, dat er principieel vier

verschillende experimenten mogelijk zijn, die bepaald worden door twee alternatieven. Het eerste alternatief is, dat van de beide variabelen spanning en deformatie, één van beide kan worden opgelegd, terwijl de andere wordt gemeten en het tweede alternatief is de mogelijkheid om voor de grootheden, die we constant willen houden, een keuze te doen uit statische of dynamische onveranderlijkheid (constantheid van frequentie).

Tenslotte zijn er nog de traditionele trekproeven, die in technologische materiaalkeuringen veel worden toegepast en waarbij niet twee, doch slechts één variabele constant wordt gehouden en dit is altijd de temperatuur. In deze proeven wordt de spanning gemeten als functie van de rek, bij constante reksnelheid. Deze proeven vallen niet onder het hier gegeven schema en uit de resultaten kan de karakteristieke mechanische functie in het algemeen niet worden berekend. Hierin zou enige verbetering komen als deze proeven konden worden uitgevoerd bij verschillende waarden van de reksnelheid of van de temperatuur, maar de bestaande apparaten zijn hierop meestal niet ingericht, of de variatiemogelijkheden van de reksnelheid zijn te gering. Maar zelfs als hierin verbetering werd gebracht, zou de informatie, die op deze wijze kon worden verkregen, nog achterstaan bij de mogelijkheden, die de eerstgenoemde experimenten bieden. Toch zijn trekproeven onontbeerlijk, want ze leveren één karakteristieke grootheid op, die de andere proeven niet geven en dat is de treksterkte.

1.2 Welke proeven zijn experimenteel het eenvoudigste?

In de eerste plaats kunnen we kiezen tussen de mogelijkheid de deformatie voor te schrijven en de spanning te meten, of omgekeerd de spanning voor te schrijven en de deformatie te bepalen. Indien het materiaal geen blijvende deformatie heeft, als dus zuiver viskeuze vloeï afwezig is, zijn beide proeven theoretisch en praktisch gelijkwaardig. Is er wel viskeuze vloeï — en dit is bij een verffilm principieel altijd mogelijk — dan is een kruipmeting beter dan een bepaling van de spanningsrelaxatie. Tijdens een kruipproef blijft de spanning constant en het deel van de rek, dat op rekening komt van de viskeuze vloeï is dan evenredig met de tijd en kan op ieder ogenblik van de totale rek worden afgetrokken, zodat bekend is welk deel van de deformatie van zuiver elastische oorsprong is. Bij een meting van de spanningsrelaxatie blijft de spanning tijdens de proef niet gelijk en we weten dus ook niet welk deel van de spanningsvermindering moet worden toegeschreven aan de vertraagd elastische relaxatie en welk deel een gevolg is van blijvende vervorming. Aan een kruipproef moet dus de voorkeur worden gegeven.

Het tweede alternatief had betrekking op de keuze tussen het statische experiment (constante spanning) en het dynamische (wisselspanning met constante frequentie). Voor de grotere tijdsintervallen (groter dan 5 seconden) is een kruipmeting hier doelmatiger en voor de korte tijden is een dynamische meting de enige mogelijkheid, zowel theoretisch als praktisch.

Resumerende komen we dus tot de conclusie, dat er in het bijzonder twee typen proeven voldoende informatie verschaffen om de mechanische eigenschappen, voor zover deze niet samenhangen met breuk, op ondubbelzinnige wijze te bepalen. Elk van deze zal in het volgende theoretisch en praktisch uitvoeriger worden behandeld.

2. De Kruipproef.

2.1 De theorie van de kruipproef.

We herinneren er aan, dat de vertraagde elasticiteit, die zo karakteristiek is voor visko-elastische materialen, kan worden beschreven met behulp van een model bestaande uit veren en smoorpotten. Dergelijke modellen hebben het voordeel van een grote mate van aanschouwelijkheid en maken daardoor veel wiskundige formules overbodig.

Het mechanische gedrag van eenzelfde materiaal kan veelal door verschillende modellen worden gerepresenteerd. Voor het beschrijven van kruipproeven is het meest geschikt een model bestaande uit een reeks achter elkaar geschakelde combinaties van een veer parallel met een smoorpot. Een dergelijke combinatie heet een Voigt-eenheid en het gedrag ervan wordt geheel gekarakteriseerd door de modulus E , of de rekbaarheid $G = 1/E$, van de veer en de viscositeit η van de smoorpot. In plaats van deze twee grootheden kan men ook gebruiken E of G en de „vertragingstijd” $\tau = G\eta$ van de eenheid.

Rangschikt men nu deze eenheden naar opklimmende τ en noteert men dan bij elke τ de waarde van G , dan wordt het gedrag van het model beschreven door de grootheid G als functie van τ . Deze functie noemt men het *mechanische spectrum* van het materiaal, naar analogie van het optische spectrum.

Zoals het zichtbare licht is samengesteld uit straling van verschillende golflengten, afkomstig uit oscillatoren met verschillende frequenties, zo is ook de elasticiteit van een visko-elastische medium

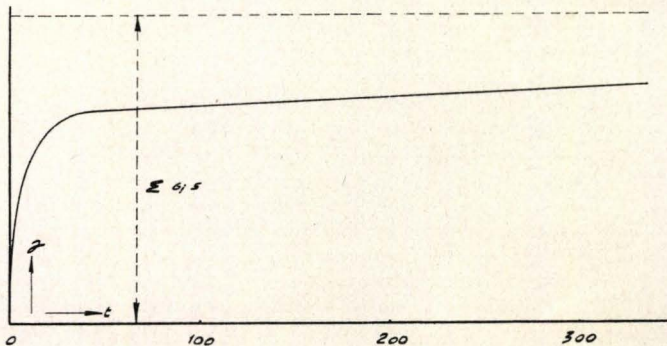


Fig. 1. Kruipcurve van een materiaal, dat kan worden gekarakteriseerd door één vertraagd elastisch element met retardatietijd $\tau = 10$ sec. De rekbaarheid van de veer is G en de aangelegde (constante) spanning S .

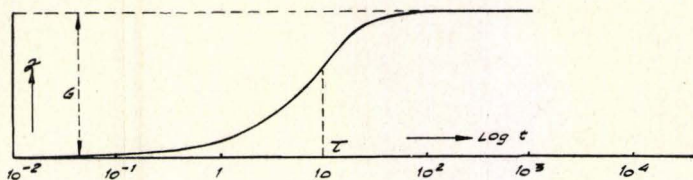


Fig. 2. Dezelfde kruipcurve als in fig. 1, maar nu is de tijdschaal logarithmisch. De curve vertoont een buigpunt, waarvan de $\log t$ -waarde gelijk is aan $\log \tau$.

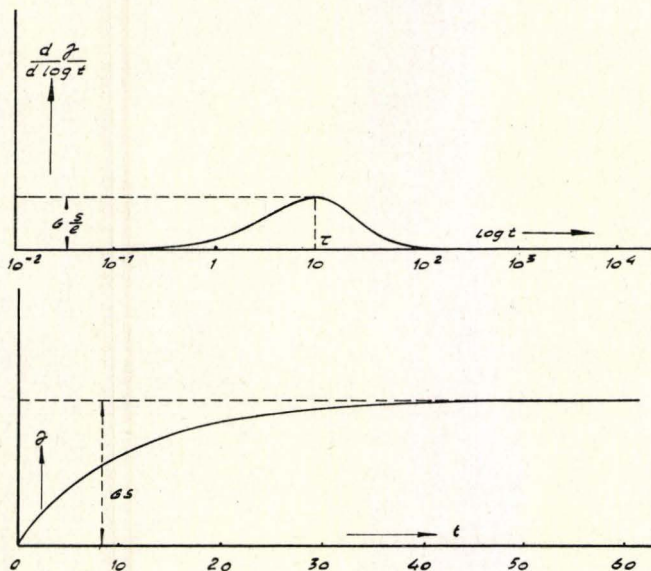


Fig. 3. De logarithmisch afgeleide van de kruipcurve, dat is dus de raaklijncurve van de lijn uit fig. 2. Deze kromme heeft een maximum op de plaats waar de curve van fig. 2 een buigpunt heeft.

Fig. 4. Kruipcurve van een materiaal, dat kan worden gekarakteriseerd door drie, in serie geschakelde, vertraagd elastische elementen. De vertragingstijden van deze elementen zijn: 0,1 sec., 10 sec. en 1000 sec. Uit de vorm van de kruipcurve kan geen enkele conclusie worden getrokken omtrent de karakteristieke constanten van de samenstellende elementen.

het resultaat van de samenwerking van een groot aantal elementairprocessen, die elk zijn gekarakteriseerd door twee constanten, een rekbaarheid G en een vertragingstijd τ , die dus bepalend is voor de snelheid, waarmee het evenwicht zich gaat instellen.

In fig. 1 is getekend de kruipcurve van een materiaal, dat zich mechanisch laat beschrijven met behulp van één enkel vertraagd elastisch element, dat is dus één veer parallel geschakeld met één smoorpot. De analytische uitdrukking van deze lijn is:

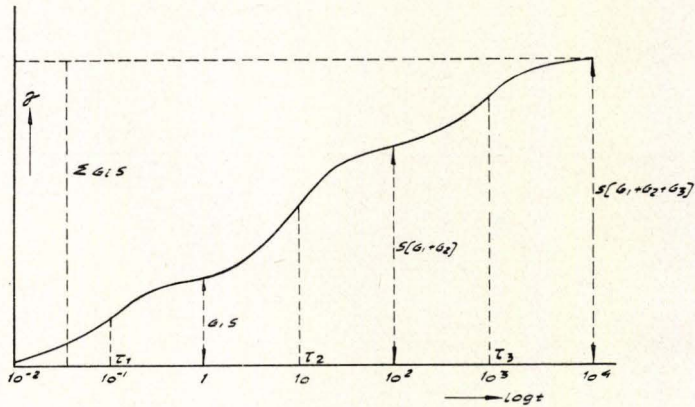


Fig. 5. Dezelfde kruipcurve als in fig. 4, maar nu is de tijdschaal logarithmisch. De curve vertoont drie duidelijk te onderscheiden buigpunten, die op de logarithmische tijdschaal zijn gelegen bij resp. 0,1, 10 en 1000 sec. Ook de waarden van de rekbaarheden G der veren is uit de gedaante der curve af te lezen. Het „oplossend vermogen” van deze lijn is echter gering, want als er meer vertraagd elastische elementen zijn, of deze liggen dichter bij elkaar, dan vloeien de bochten van de curve in elkaar over en de retardatietijden zijn niet meer te herkennen.

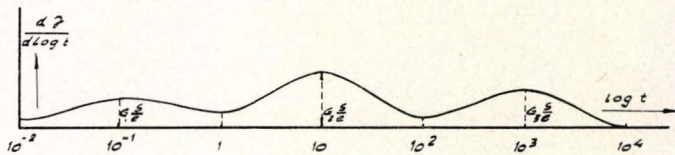


Fig. 6. De logarithmisch afgeleide van de curve van fig. 5. Deze lijn vertoont drie duidelijke maxima, waaruit de waarden van τ en van G der samenstellende elementen is terug te vinden. Het oplossend vermogen van deze lijn is veel groter. Twee elementen, welker vertragingstijden een factor 10 (één decade) verschillen zijn in deze lijn nog duidelijk te onderscheiden.

$$\gamma = GS [1 - \exp(-t/\tau)] \quad (5)$$

De maximale rek γ_{∞} , die na oneindig lange tijd wordt bereikt, is alleen bepaald door de rekbaarheid G van de veer en onafhankelijk van de smoorpot en dus ook van de vertragingstijd. Deze laatste grootheid bepaalt de steilheid van de curve in de corsprong, want:

$$d\gamma/dt = GS/\tau \quad \text{voor } t = 0 \quad (6)$$

In fig. 2 is de kruipcurve van hetzelfde materiaal getekend, dus van hetzelfde vertraagd elastische element, maar nu is de tijd niet uitgezet op een lineaire, maar op een logarithmische schaal. Zoals de tekening aangeeft, ontstaat er dan een S-vormige lijn met horizontale raaklijnen in het oneindige en met een buigpunt.

Fig. 3 is de raaklijncurve van fig. 2. Deze lijn heeft dus juist een maximum op de plaats waar de curve van fig. 2 een buigpunt heeft. De analytische uitdrukking van deze raaklijncurve is:

$$d\gamma/d \log t = GS \cdot t/\tau \cdot \exp(-t/\tau) \quad (7)$$

Bij welke waarde van $\log t$ ligt nu het buigpunt van fig. 2 en het maximum van fig. 3? In dit punt moet de tweede afgeleide van de rek naar de logarithme van de tijd natuurlijk nul zijn, dus:

$$d^2\gamma / (d \log t)^2 = GS \cdot t / \tau \cdot (1 - t/\tau) \cdot \exp. (-t/\tau) = 0 \quad (8)$$

Aan (8) is voldaan als $t = \tau$. De ligging van het buigpunt van de kruipcurve op de logarithmische tijdschaal, geeft dus direct de vertragingstijd van het element, dat de rek beschrijft. Hoe groot is de helling van de raaklijn aan de curve van fig. 2 in het buigpunt?

Stel α de hoek, die deze raaklijn met de logarithmische tijd-as maakt, dan vinden we het gevraagde door in (7) voor t de waarde τ te substitueren en er komt dan: $\operatorname{tg} \alpha = GS/e$. Deze hoek is dus ook onafhankelijk van de waarde van τ , maar alleen bepaald door de maximale rek, die na oneindig lange tijd wordt bereikt. De hoogte van het maximum in de curve van fig. 3 is dus ook gelijk aan GS/e . Nu willen we weten hoe breed dit maximum is. De factor, waarmee GS in (7) wordt vermenigvuldigd, heeft, zoals gezegd zijn maximale waarde voor $t = \tau$, maar wordt zeer snel kleiner als t van τ verschilt. Zo is de waarde voor $t = 0,1 \tau$ reeds gedaald tot 0,09 en voor $t = 10 \tau$ tot minder dan 0,001. De breedte van het maximum is dus aan de basis ongeveer twee decades.

Gesteld nu eens, dat het materiaal moet worden beschreven met een model, dat bestaat uit een groot aantal, zeg i , in serie geschakelde vertraagde elementen. De lijnen van fig. 1, 2 en 3 zijn voor het geval $i = 3$ nog eens getekend in fig. 4, 5 en 6. Het is wel duidelijk, dat we uit de kruipcurve, getekend op een lineaire tijdschaal, niets meer kunnen halen. De individuele waarden van G_1 , D_2 en G_3 zijn nu niet meer te ontwarren en ook uit de helling van de curve in de oorsprong is niet meer terug te vinden welke invloed elk van de drie vertragingstijden afzonderlijk heeft gehad. Een beter beeld geeft fig. 5. Hier zijn drie duidelijk te onderscheiden buigpunten, die overeenkomen met de drie vertragingstijden van de samenstellende elementen en ook de waarden van de bijbehorende G 's zijn uit deze lijn te vinden. Ook 6 is informatief en zelfs nog meer dan fig. 5, want de drie waarden van G zijn hier direct af te lezen.

Wordt het aantal samenstellende elementen i steeds groter, dan is licht in te zien, dat ook de informatieve waarde van lijnen, zoals in fig. 5 getekend, minder wordt. De verschillende S-vormige stukken van deze lijn zullen steeds meer in elkaar vloeien en tenslotte zijn de individuele buigpunten niet meer te herkennen. Het oplossend vermogen van de curve van fig. 6 is veel groter en en zal zijn grens vinden voor een model, waarin elementen voorkomen, welker vertragingstijden minder dan ongeveer één decade van elkaar liggen, dit is namelijk de breedte van de maxima in fig. 6 op de halve hoogte. Komen deze pieken nog dichter bij elkaar, dan zullen de maxima ook hier ineen vloeien en de individuele vertragingstijden zijn niet meer te herkennen.

Om een groter oplossend vermogen te krijgen zou het dus nodig zijn het vertraagd elastische element te karakteriseren door een functie die een hoger en scherper maximum had dan de curve

van fig. 3. Een dergelijke functie krijgen we b.v. door het verschil te nemen van (7) en (8).

$$d\gamma/d \log t - d^2\gamma/(d \log t)^2 = G S(t/\tau)^2 \exp(-t/\tau) \quad (9)$$

Deze functie, getekend in fig. 7, heeft een scherp maximum op de plaats $t = 2\tau$ met een hoogte gelijk aan $4/e^2$ en een breedte aan de basis ongeveer tweemaal minder dan het maximum van fig. 3. Zo zouden we door kunnen gaan en door combinaties te verzinnen van tweede en hogere afgeleiden van γ naar de logaritmische van de tijd kunnen functies worden opgebouwd, die de constanten G en τ van het vertraagd elastische element door een steeds scherper maximum karakteriseren, die dus ook een beter oplossend vermogen hebben en dus ook meer geschikt zijn om er een materiaal, dat uit vele dicht op elkaar liggende elementen is opgebouwd, mee te analyseren. Het is echter tevens duidelijk, dat we daarmee steeds hogere eisen gaan stellen aan de experimentele uitvoering van de kruipproef, want we kunnen dan niet langer tevreden zijn met het registreren van de kruip zelf, maar we moeten dan ook beschikken over de kruipsnelheid, de versnelling van de kruip, de snelheid van de versnelling enz.

Bevat het model i elementen, dan gaan de vergelijkingen (5) en (7) over in:

$$\gamma = S \sum_i G_i [1 - \exp(-t/\tau_i)] \quad (10)$$

en

$$d\gamma/d \log t = S \sum_i G_i \cdot t/\tau_i \cdot \exp(-t/\tau_i) \quad (11)$$

In werkelijkheid kunnen de meeste materialen slechts worden beschreven met een model, dat oneindig veel elementen bevat, dat wil zeggen, er is een continue distributie van de rekbaarheden over de retardatietijden. In dit geval gaan de sommen (10) en (11) over in integralen, namelijk:

$$\gamma = S \int_{-\infty}^{+\infty} G(\log \tau) [1 - \exp(-t/\tau)] d \log \tau \quad (12)$$

en

$$\frac{d\gamma}{d \log t} = S \int_{-\infty}^{+\infty} G(\log \tau) \cdot t/\tau \cdot \exp(-t/\tau) d \log \tau \quad (13)$$

Nemen we nu verder aan, dat de continue functie $G(\log \tau)$ niet te veel verandert over het traject waarin de tweede factor van de integrant in (13) van nul verschillend is, dus dat de variaties in het mechanische spectrum binnen het maximum van de curve van fig. 6 zijn te verwaarlozen, dan kan de functie $G(\log \tau)$ over dit traject als een constante worden beschouwd en vóór het integraal-teken worden gebracht.

Er komt dan:

$$\left(\frac{d\gamma}{d \log t} \right)_{t=\tau} = S \cdot G(\log \tau) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{t}{\tau} \exp(-\frac{t}{\tau}) d \log \tau = S \cdot G(\log \tau) \quad (14)$$

Dus de waarde van $G(\log \tau)$ vinden we door de logaritmisch afgeleide van de kruip te bepalen op het tijdstip $t = \tau$.

2.2 De experimentele uitvoering van de kruipproef.

De logarithmisch afgeleide van de kruip op het tijdstip t is de snelheid van de kruip op dit ogenblik vermenigvuldigd met t . De proef komt dus hierop neer, dat de kruipsnelheid over een groot tijdsinterval wordt bepaald. Voor de uitvoering hiervan zou men wellicht denken aan een of ander apparaat, dat de verlenging van de film onder constante belasting automatisch registreerde en dus de kruiplijn direct optekende. De kruipsnelheid zou dan gevonden worden door aan deze kruiplijn op verschillende plaatsen raaklijnen te construeren. Deze opzet is echter praktisch niet uitvoerbaar. Het is immers zeer gewenst de kruip te kunnen volgen over een zeer groot tijdsverloop, b.v. 24 uur en om dan te grote uitrekking te voorkomen is het noodzakelijk te werken met kleine belastingen van niet meer dan enkele grammen. De kruipsnelheid is dus slechts gedurende de eerste minuten vrij groot maar gaat dan al spoedig zeer sterk afnemen en bedraagt na korte tijd niet meer dan enkele mikrons per seconde. Zulke uiterst kleine snelheden kunnen niet meer langs mechanische weg worden geregistreerd. Ieder apparaat, dat men hiervoor zou verzinnen, ook al was het nog zo licht gebouwd, zou in de assen van de hefbomen en de wielen, die het bevatte, zoveel weerstand hebben, dat de regelmatige kruip van de film erdoor zou worden gehinderd, nog afgezien van de traagheidskrachten, die in een dergelijke machinerie noodzakelijk moeten worden overwonnen. De enige mogelijkheid om deze metingen te doen is dus de film aan een vast punt vrij op te hangen, het te laten rekken onder invloed van een gewicht en de snelheid van de kruip te bepalen zonder de film of de last aan te raken. Er zijn ongetwijfeld methodes te bedenken, waarbij gebruik wordt gemaakt van capacitieve veranderingen of van inductiestromen, waardoor met behulp van een elektronische apparatuur de rek kan worden geregistreerd en dus ook de reksnelheid, maar verreweg de eenvoudigste manier is wel de film met een microscoop, voorzien van een oculairmicrometer, waar te nemen en met een stopwatch te meten hoeveel seconden de beweging nodig heeft om een bepaald aantal strepen van de micrometer te doorlopen.

Deze methode heeft het nadeel van niet automatisch te zijn en

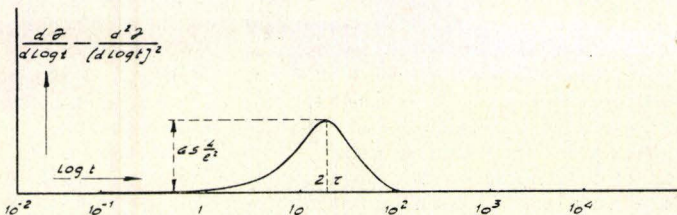


Fig. 7. De tweede logarithmisch afgeleide van de kruipcurve, dat is de versnelling van de kruip. De lijn heeft betrekking op hetzelfde, door één element gekarakteriseerde materiaal, waarvan de kruipcurve in fig. 1 en 2 is getekend. Deze figuur moet worden vergeleken met fig. 3. Het maximum is hoger en scherper dan dat van de lijn uit fig. 3 en het oplossend vermogen is dus groter.

dus veel werk te vereisen, daar staat echter tegenover, dat de metingen zoveel mogelijk gelijkmatig verdeeld moeten zijn over een logarithmische schaal en een automatisch werkend apparaat kan slechts curven optekenen, die lineair met de tijd verlopen en dus in het begin van de rek veel te weinig informatie geven en in het eind veel te veel. Wanneer iedere meting afzonderlijk wordt uitgevoerd, kan men dit zelf corrigeren.

We zijn veel meer geïnteresseerd in de kruipsnelheid, dan in de kruip zelf. Indien we slechts de beschikking hadden over de kruipcurve, zouden we, teneinde gebruik te kunnen maken van (14), toch langs grafische weg de snelheidscurve moeten construeren. Dit is een weinig exacte procedure en het is dus veel aangenamer om de kruipsnelheid direct experimenteel te bepalen. Dit nu is niet alleen mogelijk, maar ook eenvoudiger dan het meten van de kruip zelf. Voor het eerste immers behoeven we slechts op verschillende tijdstippen de duur te bepalen, noodzakelijk voor een kleine verlenging van de kruipende film, terwijl het meten van de kruip zelf neerkomt op het meten van de totale verlenging, die vele centimeters kan bedragen. Met een microscoop kan men nu kleine afstanden van enkele tientallen microns beter en nauwkeuriger meten, dan grotere afstanden van b.v. enkele centimeters. Bovendien heeft deze methode ook nog het voordeel, dat we geen hinder ondervinden van kleine storingen, die zich eventueel tussen de metingen zouden voordoen, b.v. kleine verplaatsingen van het ophangpunt van de film door stoten of trillingen of verschuivingen van het microscoop, dat voor de meting wordt gebruikt. Het is voldoende dat we zeker zijn dat er gedurende de fractie van een minuut, die de meting zelf in beslag neemt, niets gebeurt dat fouten kan geven.

De opstelling, waar we dit alles overwegende, toe komen, is getekend in fig. 8. Twee filmstrookjes met een lengte van ongeveer 15 cm en een breedte van 1 cm zijn opgehangen aan twee vaste punten. Aan de onderkant zijn beide films verbonden door een haakje op zodanige wijze, dat hun richtingen een kleine hoek insluiten. De onderlinge afstand van de ophangpunten is in onze opstelling 5 cm en van de haakjes aan de onderkant 1 cm. Aan het verbindingshaakje hangt weer een tweede haakje van de getekende vorm, waaraan een groot aantal dunne draden zijn gespannen. Aan dit tweede haakje hangt het gewicht. Voor het bevestigen van de haakjes aan de film is de volgende methode gebruikt. Een naald wordt loodrecht op de lengterichting van de filmstrook met een stuk cellotape aan de film geplakt. Het stukje cellotape is breder dan de filmstrook zelf en omvat de naald en het uiteinde van het strookje aan voor- en achterzijde. Het is gebleken, dat de hechtkracht van dit soort plakband ruimschoots voldoende is, althans op verven en vernissen van het gebruikelijke type. Verschuiving van de film in het plakband is nooit geconstateerd, tenzij de temperatuur te hoog wordt. Deze methode is belangrijk eenvoudiger dan het gebruik van klemmen, die altijd zwaar zijn en bovendien het dunne filmstrookje bij inklemmen gemakkelijk kunnen beschadigen. Wanneer de kracht op het strookje niet

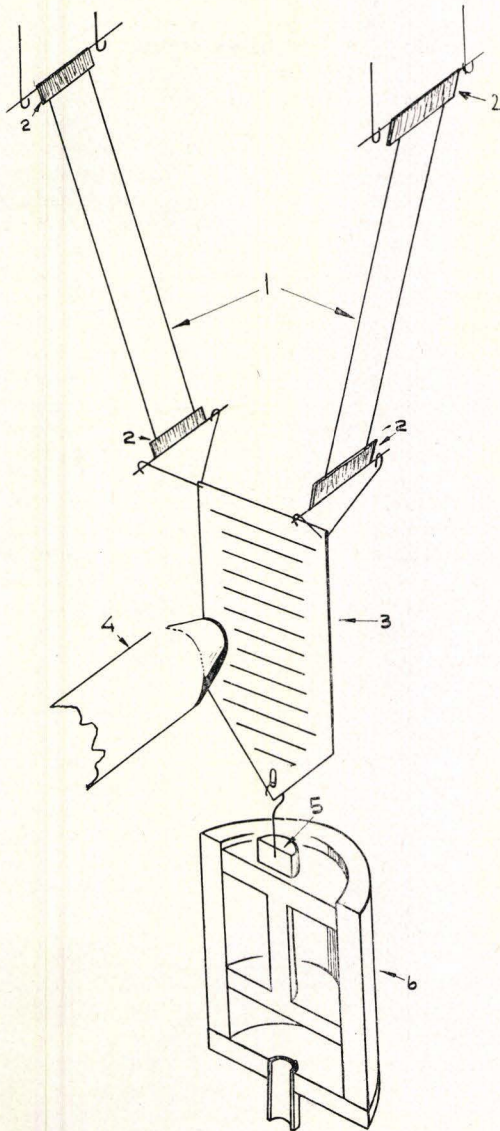


Fig. 8. Schematische tekening van de opstelling voor een kruipsnelheidsmeting. 1 film, 2 cello tape-plakbandjes, 3 verbindingshaakjes met dragen voor de microscopische waarneming, 4 microscoop, 5 gewicht, 6 apparaat om de tafel door middel van kwikdruk te verplaatsen.

gelijkmatic over de hele breedte aangrijpt kunnen fouten in de meting het gevolg zijn. Het cellotape is soepel en kan over de volle breedte tegen de film aangedrukt worden. Aan de aldus bevestigde naalden kunnen de haakjes gemakkelijk worden opgehangen.

Het gebruik van twee films in V-vorm heeft ten doel het schommelen van het opgehangen systeem te voorkomen. Daar een groot deel van de waarnemingen moet worden gedaan met sterke objectieven in het microscoop, zijn reeds kleine verplaatsingen buitengewoon hinderlijk. De opstelling moet ook zodanig zijn, dat alle schokken en trillingen zijn uitgesloten. Hieraan moet zeer veel aandacht worden besteed en het statief, waaraan de films hangen, moet door middel van zware massa's en dempingsmechanismen hietegen worden beveiligd.

Het aanbrengen van de belasting, dat is dus het starten van de kruip, moet gelijkmatig, snel en zonder schokken plaats vinden. Dit kan worden bereikt door het gewicht, dat als last wordt gebruikt, te plaatsen op een kleine zuiger, passend in een cylinder en hierin verplaatsbaar door kwik- of oliedruk. Tijdens het meten is het microscoop gericht op de draadjes van het tweede haakje of op enig ander kenmerk, dat voldoende klein is en de tijd nodig voor de verplaatsing over een bepaald aantal strepen van de oculair-micrometer wordt met een stopwatch gemeten. Dit moet geschieden op tijdstippen, die zoveel mogelijk gelijkmatig zijn verdeeld over een logaritmische tijdschaal. Direct na het starten moeten dus vele metingen achter elkaar worden gedaan, maar dan worden de tussenpozen groter en al spoedig kan worden volstaan met een meting om het uur of om de twee uur. Het microscoop, dat voor de meting wordt gebruikt, moet zijn voorzien van zwakke en sterke objectieven, want aanvankelijk is de kruipsnelheid groot en dan kan met zwakke vergroting worden gewerkt, maar later is de snelheid van de film zo gering geworden, dat sterke vergroting noodzakelijk is.

De hele apparatuur moet geplaatst zijn in een kast, waarvan de temperatuur kan worden geregeld, zodat de metingen kunnen worden herhaald bij andere temperaturen. De temperatuurschommelingen in de kast mogen ook niet meer dan één à tweetiende graad bedragen, want de vorm van de kruipsnelheidscurve is zeer sterk van de temperatuur afhankelijk.

2.3 Verwerking van het resultaat.

Bepaald moet worden de grootheid $dy/d \log t$ als functie van de logaritmie van de tijd. Nu is:

$$\frac{d(\gamma/S)}{d \log t} = t \cdot \frac{d(\gamma/S)}{dt} \cdot 2,3 \quad (15)$$

dus de waarde van de kruipsnelheid, uitgedrukt in cm/sec., moet vermenigvuldigd worden met de tijd, die verlopen is sedert het begin van de kruip en tot op het ogenblik, waarop de meting werd gedaan. Daar de kruipsnelheid zeer sterk afneemt gedurende de proef, is het doelmatig niet alleen de tijd, maar ook de waarde

van (15) direct uit te zetten op een logarithmische schaal. Nu is:

$$\log \frac{d(\gamma/S)}{d \log t} = \log t - (\log dt - \log 2,3 d\gamma/S) \quad (16)$$

Het is doelmatig de tijd dt steeds te meten over een vast aantal strepen van de schaal in de oculairmicrometer, dan is dus $2,3 d\gamma/S$ tijdens de proef constant. Stel deze constante = f , dan gaat (16) over in:

$$\log \frac{d(\gamma/S)}{d \log t} = \log t - (\log dt - \log f)$$

waarbij dus alle constante factoren zijn opgenomen in f .

Het voorschrift voor de bepaling van het mechanische spectrum wordt dus als volgt:

- 1) Zet op dubbellogarithmisch papier de waarden van de gemeten tijdsverschillen dt direct uit tegen de waarde van de bijbehorende tijden t en trek door de aldus verkregen punten een lijn.
- 2) Verschuif deze lijn parallel aan de dt -as over een stuk $\log f$ naar beneden.
- 3) Kies op de aldus verschoven lijn een aantal punten uit, gelijkmatig verdeeld over de hele lengte, en bepaal voor elk dezer punten het verschil tussen de abscis (dat is: $\log t$) en de ordinaat (dat is: $\log dt - \log f$).

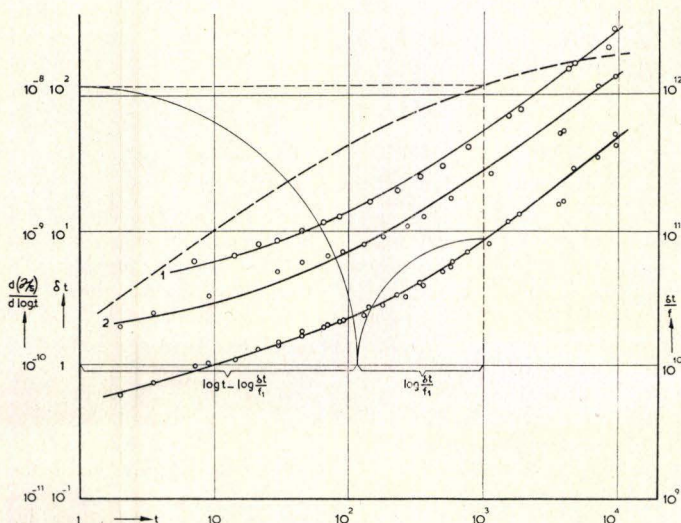


Fig. 9. Resultaat van een kruipsnelheidsmeting, uitgevoerd aan een alkydhars. De lijnen 1 en 2 bevatten de direct gemeten tijdsverschillen dt , die de film nodig heeft om een bepaalde (constante) verlenging te krijgen, dus de inverse waarde van de reksnelheid. De lijn 2 heeft betrekking op een grotere belasting (dus snellere rek en kleinere waarde van de dt 's) dan de lijn 1. Na herleiding op de eenheidsspanning (verschuiving parallel aan de dt -as) moeten alle punten samenvallen op één lijn.

Fig. 9 is een voorbeeld van een dergelijke meting, uitgevoerd aan een alkydharsvernis. Van deze vernis werden twee paren films op de boven beschreven wijze aan een kruipproef onderworpen. Het ene paar werd belast met een gewicht van 14,3 gram, het andere met een gewicht van 7,9 gram. De gemeten tijdsverschillen Δt over 5 schaaldelen van de oculairmicrometer werden op een dubbellogarithmische schaal uitgezet tegen de lopende tijd t . Dit zijn de punten van de lijnen 1 en 2. Lijn 2 heeft betrekking op de films met 14,3 gram belasting, want deze rekten natuurlijk het snelst en de gemeten tijdsverschillen Δt zijn hier dus het kleinst. De factor f bedroeg voor de films met 14,3 gram belasting: $3,3 \cdot 10^{-10}$ en voor de films met 7,9 gram belasting: $6,0 \cdot 10^{-10}$. Alle punten van de lijn 1 zijn nu over 6-tiende deel van een decade naar beneden geschoven en alle punten van de lijn 2 over 3,3-tiende deel. Als we nu bovendien nog de aanwijzingen van de decades langs de verticale as vermenigvuldigen met 10^{10} zijn alle gemeten tijden herleid op de eenheidsspanning en stellen dus direct de inverse waarde van de kruipsnelheid voor in cm/sec. Na de verschuiving moeten alle punten samenvallen op één curve. Als dit niet het geval was, zou het materiaal niet lineair zijn geweest of er zijn bij de meting of bij de berekening van de factoren fouten gemaakt. Onjuiste of onnauwkeurige meting van de laagdikte der films, of beschadiging van de strookjes kunnen oorzaken zijn van fouten. De stippellijn in fig. 9 is de eerste approximatie van het spectrum, dus de grootheid: $d(\gamma/S)/d \log t$ als functie van $\log t$. Voor één punt, namelijk het punt gelegen bij $\log t = 10^3$, is de grafische constructie uitgevoerd. De wijze van constructie spreekt verder voor zichzelf. De decadeaanwijzingen langs de verticale as moeten nu natuurlijk met 10^{-10} worden vermenigvuldigd.

3. Het dynamische experiment.

3.1 Theorie van het dynamische experiment.

Gesteld nu eens, dat we geïnteresseerd zijn in de zeer snelle elasticiteit van de verffilm, dus het vermogen deformaties te volgen, die zich binnen een fractie van een seconde afspelen. De kruipproef is daarvoor ongeschikt, want de eerste bepalingen van de snelheid zijn in het gunstigste geval pas mogelijk wanneer de proef reeds enkele seconden aan de gang is. We moeten daarvoor een heel andere proef bedenken, b.v. de volgende:

Stel, dat we onze verffilm belasten met een klein gewicht en net zo lang wachten tot de evenwichtstoestand zich heeft ingesteld, dus tot het systeem zijn maximale rek heeft bereikt. We geven nu aan het gewicht een kleine stoot in verticale richting. Wat zullen we dan waarnemen?

Beginnen we weer met de veronderstelling, dat het materiaal mechanisch kan worden beschreven met één enkel element. Indien dit element bestond uit één vrije veer, was het duidelijk wat er zou gebeuren. De stoot heeft tengevolge, dat het systeem in verticale richting gaat schommelen en het zal blijven schommelen, als we aannemen, dat er geen luchtweerstand is en de veer ook

geen inwendige wrijving heeft. De frequentie van de trilling zal bepaald zijn door de stijfheid van de veer, dus door de modulus E , en door de massa van het gewicht. Door deze laatste grootheid te variëren zijn we ook in staat de frequentie van de trilling te veranderen. De differentiaalvergelijking van een dergelijke enkelvoudige trilling is:

$$m \frac{d^2\gamma}{dt^2} + E\gamma = 0 \quad (18)$$

dat wil zeggen: de som van de traagheidskrachten, uitgeoefend door de schommelende massa, en de veerkracht maken op ieder ogenblik evenwicht met elkaar. De oplossing van deze vergelijking is:

$$\gamma = \gamma_0 \sin 2\pi\omega t \quad (19)$$

met $4\pi^2\omega^2 = E/m$. Dit is een harmonische trilling en uit de frequentie ω van de trilling kan de modulus van de veer worden bepaald.

Veronderstellen we nu, dat het enkelvoudige element, waarmee het materiaal kan worden beschreven, bestaat uit een vertraagde veer, dus een veer parallel geschakeld met een smoorpot. De krachten in de smoorpot werken de beweging dan voortdurend tegen met het gevolg, dat de amplitude van de trilling zal afnemen. De kinetische energie van het systeem: veer + massa wordt nu geleidelijk omgezet in warmte, die vrijkomt in de smoorpot. Het resultaat is een gedempte trilling. De differentiaalvergelijking van deze trilling is:

$$m \frac{d^2\gamma}{dt^2} + \eta \frac{d\gamma}{dt} + E\gamma = 0 \quad (20)$$

waarin η de viscositeit is van de vloeistof in de smoorpot. De oplossing van deze vergelijking is ingewikkelder dan die van (18), namelijk:

$$\gamma = \frac{1}{2}\gamma_0 \exp(-bt) [(1 + b/R)\exp(Rt) + (1 - b/R)\exp(-Rt)] \quad (21)$$

met $b = \eta/2m$, $R^2 = b^2 - 4\pi^2\omega^2$ en $4\pi^2\omega^2 = E/m$. De oplossing kan drie verschillende vormen hebben, al naar gelang b groter dan, gelijk aan, of kleiner is dan $2\pi\omega$. De eerste mogelijkheid is

$$b < 2\pi\omega \quad \text{of:} \quad \tau > 2\sqrt{Gm}$$

($\tau = \eta/E$ en $G = 1/E$). De vergelijking (21) stelt dan helemaal geen trilling voor, maar een exponentiële vermindering van de amplitude.

In het tweede geval is:

$$b = 2\pi\omega \quad \text{of:} \quad \tau = 2\sqrt{Gm}$$

Nu is de beweging juist kritisch gedempt. In het derde geval is:

$$b > 2\pi\omega \quad \text{of:} \quad \tau < 2\sqrt{Gm}$$

Dan stelt (21) een gedempte trilling voor, waarvan de amplitude afneemt volgens een exponentiële wet, namelijk met de factor $\exp(-bt)$. Indien nu het laatste geval zich voordoet, kunnen we de damping en de frequentie van de trilling meten en daarmee zijn

ook τ en G bekend en is dus het element, dat het mechanisch gedrag van de stof bepaalt, volledig beschreven.

In de praktijk is het echter onmogelijk de proef op deze wijze uit te voeren. Bij een verffilm is de waarde van τ (of van de verschillende τ 's) altijd zo groot, dat we meestal te doen hebben met het eerste geval, een geleidelijke exponentiële vermindering van de amplitude. De kruipcurve is eigenlijk niets anders dan een dergelijke exponentiële verandering van γ . En dat is ook wel te begrijpen, want het aanbrengen van de belasting in het kruip-experiment is identiek met het geven van een stoot aan een zich in evenwicht bevindend systeem. Theoretisch is dus een zuiver statisch experiment zelfs onmogelijk en het was dan ook uit een oogpunt van systematiek logischer geweest als wij onze beschouwingen over het mechanisch onderzoek waren begonnen met het algemeen geval van een dergelijke trilling als hierboven is beschreven. De reden, dat we dat echter niet hebben gedaan, is, dat dynamische metingen bij een materiaal, zoals verf, zoveel moeilijker zijn uit te voeren.

Nu zou men nog kunnen opmerken, dat de massa m dan groter gemaakt moet worden, zodat we toch in het derde geval komen en er een echte trilling ontstaat, maar nog afgezien van de mogelijkheid dat onze verffilm een zo grote last waarschijnlijk niet zal kunnen dragen zonder te scheuren, zouden we daar toch niets mee opschieten, want door vergroting van m gaan we tevens de frequentie verlagen, dus we zouden wel een trilling krijgen, maar een heel langzame en het was juist de bedoeling te onderzoeken hoe het materiaal zich gedraagt bij snelle deformaties.

Het dynamische experiment met zogenaamde vrije trillingen, zoals in het bovenstaande werd beschreven, is bij verf dus niet mogelijk. In het algemeen is hier de elasticiteit van de film zo gering vergeleken bij de viskeuze, dempende eigenschappen, dat er geen vrije trillingen kunnen ontstaan. Maar toch is het wel mogelijk proeven te bedenken, die ons iets leren over de eigenschappen bij snelle vervormingen. Daartoe moet de film aan een geforceerde deformatie worden onderworpen. Men kan het verfstrookje b.v. spannen tussen een vast punt en een punt, dat een harmonische trilling uitvoert. Meet men op een of andere wijze de spanning in de film aan het vast punt, als functie van de tijd, dan zal blijken, dat ook deze spanning sinusvormig verandert, maar de sinuslijn van de spanning is verschoven ten opzichte van de lijn van de deformatie. Dit geval is geheel te vergelijken met de trilling in een elektrisch circuit, dat naast capaciteit en zelfinductie ook nog weerstand bevat. De stroom ijlt dan achter de spanning aan en dit naijlen is weer des te sterker naarmate de weerstand groter is. Het zou ons te ver voeren de theoretische achtergrond van dergelijke proeven te bespreken en de wijze, waarop de experimentele gegevens worden verwerkt en we moeten de belangstellende lezer daarvoor verwijzen naar de hierachter genoemde literatuur. Hier moge slechts worden volstaan met de beschrijving van een eenvoudige proef, die voor verffilms zeer

geschikt is en eveneens informatie verschaft over het gedrag bij snelle deformaties.

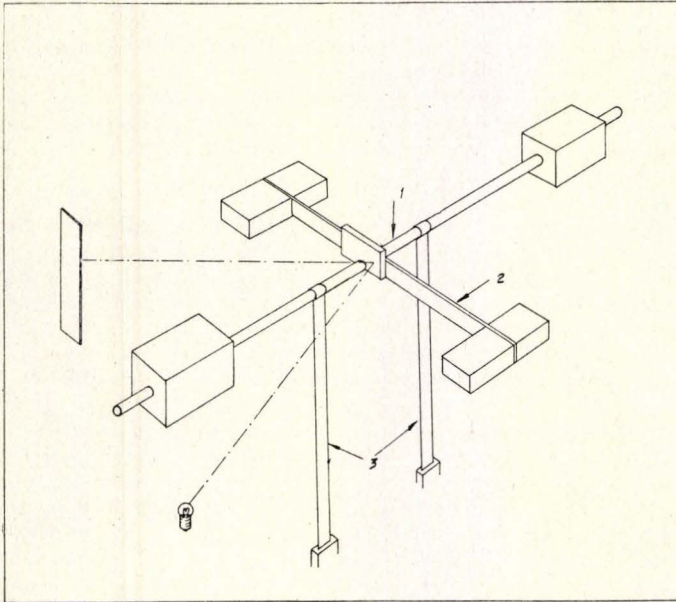


Fig. 10. Schematische tekening van de dempingsmeter. 1 = de slingerende staaf, 2 = de staalveer, 3 = filmstrips, gespannen tussen de staaf en twee vaste punten.

3.2 Uitvoering van het dynamische experiment.

In fig. 10 is de opstelling van dit experiment getekend. Het apparaat bestaat uit een staaf, waaraan gewichten kunnen worden bevestigd en die kan schommelen onder invloed van de veerkracht van een smalle stalen band. De trillingstijd van de staaf kan binnen wijde grenzen gevarieerd worden door stalen strips te gebruiken van verschillende dikte of door de zware massa's, die op de staaf zijn geschoven te veranderen. Aan de staaf zijn twee verffilms bevestigd van gelijke afmetingen en natuurlijk van hetzelfde materiaal. Aan de onderkant zijn de films onbeweeglijk ingeklemd. De staaf draagt voorts in zijn midden een klein spiegeltje, waarop een lichtstraal valt, die gereflecteerd wordt op een schaal. De amplitude van de slingerende staaf kan dus op het schaalteje worden gemeten. We laten de staaf nu eerst slingeren zonder de verffilms. De beweging van de staaf is dan zwak gedempt door luchtweerstand en door de geringe demping in de stalen strip. Frequentie en demping van de slinger worden nu bepaald. Daarna laten we de slinger weer schommelen maar nu met de verffilms gespannen. De beweging is nu veel sterker gedempt, maar de

frequentie van de slinger is dezelfde gebleven. De elastische krachten in de films zijn namelijk zoveel zwakker dan die in de stalen band, dat deze geen merkbare invloed op de frequentie hebben. De demping in verffilms is echter aanzienlijk vergeleken bij de demping in het staal.

Uit beide waarnemingen kan een grootheid worden berekend, die ook weer is op te vatten als een eerste approximatie van de karakteristieke mechanische functie. Dit is het imaginaire deel van de elasticiteitsmodulus. We volstaan met het opschrijven van de betrekking tussen deze grootheid en de direct gemeten waarden.

$$E'' = (C/1/\pi a^2 D) \exp \left[\left\{ (4,6/\omega)(1/t_2 - 1/t_1) \log(b_1/b_2) \right\} - 1 \right] \quad (22)$$

Hierin is C de veerconstante van de slinger, a de afstand van de aanhechtspunten der strookjes op de staaf, l en D de lengte en de doorsnede van de films, ω de frequentie van de slinger, t_1 de tijd voor de amplitudevermindering b_1/b_2 als de films niet zijn gespannen en t_2 dezelfde tijd als de films wel zijn gespannen.

Ook de grootheid E'' is slechts een benadering van het werkelijke mechanische spectrum. Voorts is deze bepaling van de demping een proef van een andersoortig karakter, dan de kruipproef. Bij de laatste toch was de spanning tijdens de proef opgelegd en de deformatie werd gemeten, maar bij de bepaling van de demping is juist de deformatie geforceerd en het is de spanning, die op een indirecte wijze wordt gemeten, namelijk als het energieverlies van de trilling. Voor een juiste beschrijving van deze laatste proef is dan ook een ander model van veren en smooptoppen nodig. Men kan echter aantonen, dat al deze verschillende modellen in principe gelijkwaardig zijn en de uitkomsten van de dempingsmeting kunnen dan ook worden omgerekend, zodat ze aansluiten bij de kruipsnelheidsbepalingen. Voor deze details moeten we de lezer verwijzen naar de literatuur.

De grootste frequentie, die met de dempingsproef is te bereiken, is ongeveer 30 trillingen per seconde. Bij snellere bewegingen gaan de films klapperen en ontstaan er tegelijkertijd transversale trillingen, die storend werken. De langzaamste beweging is bereikt bij een frequentie van ongeveer $1/4$, dat is dus een trillingstijd van 4 sec. Daar de kruipsnelheidsmetingen beginnen bij ongeveer 5 sec., sluiten beide proeven dus goed bij elkaar aan. Ook de dempingsmeting moet natuurlijk bij verschillende temperaturen, frequenties en amplitudes worden herhaald.

Literatuur.

- T. Alfrey, Mechanical Behavior of High Polymers.
Dit boek geeft nog altijd een uitstekend overzicht van de theorie.
- Symposium over Elastomeren, Ind. Eng. Chem. 44 (1952) 696.
Verschillende artikelen gaan uitvoeriger in op de theorie en ook op de experimentele methodiek.

- F. Schwarzl, A. J. Staverman, *Physica* 18 (1952) 791.
Behandelt speciaal de graad van benadering van het mechanische spectrum door verschillende experimenteel bepaalde functies.
- N. A. Brunt, Die Physikalischen Grundlagen der Bestimmung der Mechanischen Eigenschaften von Lackschichten.
Fatipec Congres Noordwijk, 1952, pag. 167.
- A. J. Staverman, Thermodynamics of Linear Viscoelastic Behaviour. Proceedings of the Second International Congress on Rheology, Oxford 1953.
Gaat in het bijzonder over de invloed van de temperatuur op het mechanische spectrum.