

Het ontwerpen van nieuwe constructiematerialen

Materialen zijn er te kust en te keur. Het precieze aantal verkrijgbare materialen is niet bekend (en zou in de periode tussen het schrijven van dit artikel en het in druk verschijnen ook met een tiental nieuwe varianten zijn toegenomen), maar wordt geschat op 60-100 000. Voor elk van die materialen geldt dat ze niet door een toevallige speling van het lot tot stand gekomen zijn, maar het resultaat zijn van een specifiek voor dat doel opgezet onderzoeks- of ontwikkelingsprogramma. Soms worden daarbij bekende wegen gevolgd en zijn de 'nieuwe' materialen kleine of grote verbeteringen op een al bestaand materiaal. Maar soms worden ook geheel nieuwe principes gevolgd (HSLA staal, aramide vezels, 'taai' keramiek, hoge Tc supergeleiders, vezelversterkte laminaten, amorfe metalen, zero-expansion laminaten, bio-afbreekbare polymeren, hoge-sterkte beton, niet-lineair optische polymeren, magnetische multilagen, soldeerbaar aluminium legeringen, et cetera). Bij zoveel nieuwe ontwikkelingen is het niet mogelijk om in detail in te gaan op alle materiaalkundige ontwerp-regels, die aan de ontwikkeling van deze materialen ten grondslag hebben gelegen. In onderstaand artikel zullen dan ook slechts de basisbeginselen van de ontwikkeling van nieuwe, voor constructeurs belangrijke constructiematerialen behandeld kunnen worden en blijven de principes achter de ontwikkeling van nieuwe functionele materialen buiten beschouwing.

Prof. dr. ir. S. van der Zwaag, Lab. voor Materiaalkunde, TU Delft

De vijf belangrijke elementen die nodig zijn om te komen tot een nieuw constructie materiaal zijn weergegeven in figuur 1.

- Het belangrijkste element is een kwantitatieve doelstelling. Het is niet mogelijk een 'beter' materiaal te ontwikkelen. De gewenste toename in eigenschappen of combinatie van eigenschappen moet in een zo vroeg mogelijk stadium kwantitatief vastgelegd worden. De grootte van de afwijking ten opzichte van de huidige materialen geeft meestal aan of gezocht moet worden naar kleine modificaties of naar een rigoreus andere benadering. De kentallen voor het beschrijven van het materiaalgedrag, zoals ontwik-

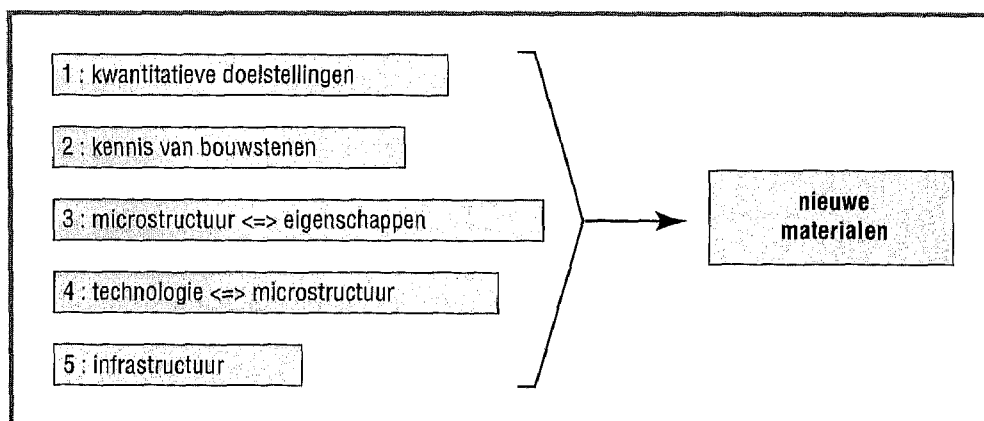
keld door Ashby [1] geven daarbij een goede graadmeter.

- Het tweede element is kennis van de beschikbare bouwstenen. Afhankelijk van de grondigheid van aanpak kunnen de bouwstenen atomen of atomaire bindingen (voor het ontwikkelen van nieuwe monolitische materialen) dan wel al bestaande materialen (voor het ontwikkelen van samengestelde materialen) zijn.

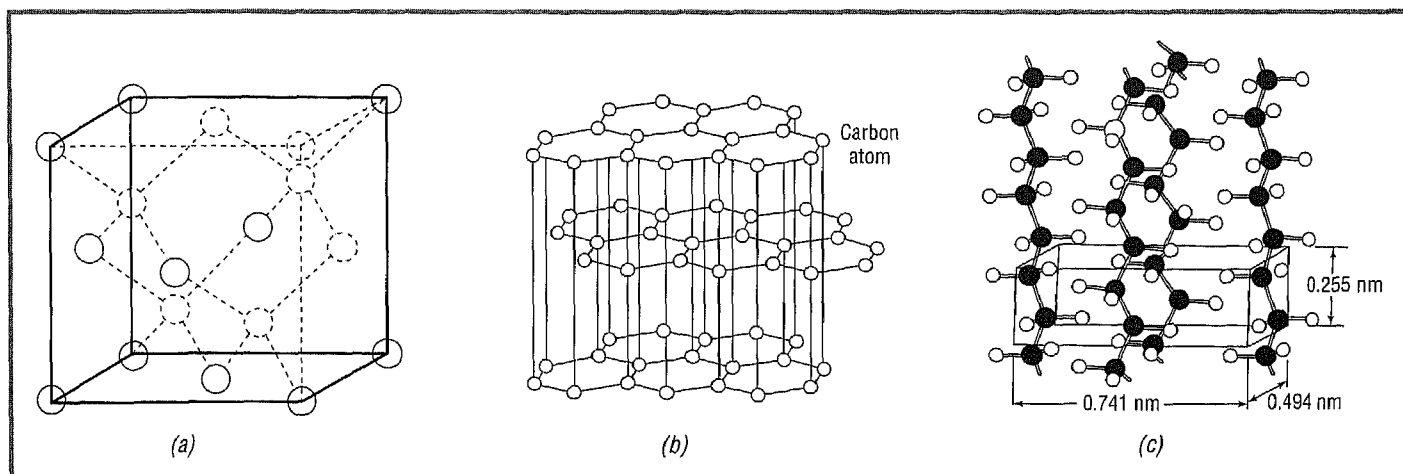
- Het derde element is 'kennis van de relatie tussen de microstructuur en eigenschappen'. De eigenschappen van constructiematerialen worden niet alleen bepaald door de chemische elementen waaruit het materiaal is opgebouwd, maar bovenal door de manier waar-

op die eenheden ten opzichte van elkaar gerangschikt zijn. Zo kan het molecuul polytheen gebruikt worden voor de vervaardiging van flexibele plastic zakjes maar ook voor de vervaardiging van super stijve technische garens met een elasticiteitsmodulus die vergelijkbaar is met die van staal. De dimensie van de relevante structuur is niet constant maar ligt in het gebied van nanometers (10^{-9} m) tot millimeters (10^{-3} m).

- Het vierde element is 'kennis van de relatie tussen de beschikbare productietechnologie en de microstructuur'.



Figuur 1. De vijf noodzakelijke elementen voor de ontwikkeling van nieuwe materialen.



Figuur 2. De pakking van koolstof in diamant (a), koolstofvezel (b) en polytheen (c).

Voor bijna alle technische materialen geldt dat de gewenste microstructuur een niet-evenwichtsstructuur is, dat wil zeggen, dat de bouwstenen door slim gekozen thermische of mechanische behandelingen in een niet-natuurlijke ordeningstoestand gebracht en 'ingevroren' worden. Er is dan een duidelijke relatie tussen de materiaalkundige productietechnologie en de verkregen microstructuur.

•Het vijfde element heeft als verzamelnaam het woord 'infrastructuur' meegekregen. Hieronder vallen alle overige randvoorwaarden zoals voldoende financiële middelen, tijd om aan de ontwikkeling te werken, de vereiste hardware, de technologische infrastructuur en procesbesturingskennis en natuurlijk materiaalkundig goed opgeleide onderzoekers en technologen. De inspanning die soms geleverd moet worden bij de ontwikkeling van revolutionair nieuwe materialen moet niet onderschat worden. De ontwikkelkosten van de aramide supervezel worden geschat op meer dan 1,1 miljard gulden.

De integratie van deze vijf elementen om te komen tot 'nieuwe' materialen zal nu voor een aantal gevallen geschetst worden. Omdat het in dit artikel om de materiaalkundige principes achter betere materialen gaat zullen de veranderingen in de eigenschappen veelal kwalitatief, en dus strijdig met element 1, aangeduid worden. Kwantitatief uitgewerkte voorbeelden van constructies vervaardigd uit nieuwe materialen zijn elders beschreven [2,3].

Materialen met een hoge specifieke sterkte

In veel constructieve toepassingen wordt de geschiktheid van een materiaal bepaald door zijn specifieke sterkte, dit is het quotiënt van de treksterkte en het soortelijk gewicht. Hoe hoger de specifieke sterkte, hoe geschikter het materiaal. Zoals blijkt uit de definitie van specifieke sterkte zijn er twee mogelijkheden om deze parameter te verhogen: verhoging van de sterkte en verlaging van het soortelijk gewicht. Uitgaande van een perfect materiaal zonder enige onvolkomenheid wordt de sterkte bepaald door de kracht waarmee de atomen elkaar vasthou-

den. Immers, het breken van een materiaal is niets anders dan het verbreken van de atomaire bindingen over het breukvlak. Sterke materialen kunnen dus verwacht worden bij materialen die opgebouwd zijn uit sterk gebonden atomen. Atomaire bindingen kunnen in een beperkt aantal klassen onderverdeeld worden: Van der Waals bindingen, waterstofbindingen, metallische bindingen, ionenbindingen en covalente bindingen [4]. De sterkste van deze bindingen zijn de covalente binding en ionenbindingen. Vooral de elementen koolstof en silicium gaan gemakkelijk covalente bindingen met zichzelf of andere chemische elementen aan. Sterke ionenbindingen komen voor bij metaal-chloride (LiCl, NaCl) of metaal-oxide (MgO, Al_2O_3) verbindingen. De betreffende elementen staan in het periodiek systeem der elementen. Om nu een materiaal met een lage dichtheid te maken, zijn lichte bouwstenen, lichte atomen nodig. De lichte atomen zijn te vinden in de bovenste twee rijen van het periodiek systeem der elementen. Het element dat zowel een lage massa heeft als sterke interatomaire bindingen aan kan gaan is koolstof, C. Als koolstofatomen in drie richtingen op gelijkwaardige wijze met elkaar verbonden worden, verwachten we een heel sterk materiaal. Dat klopt precies: diamant (een 3-D pakking van C atomen, zie figuur 2a) is het materiaal met de hoogste specifieke sterkte van alle materialen, mits gemeten onder een drukbelasting. De hoge bindingskracht zorgt niet alleen voor een hoge (druk)sterkte maar ook voor een extreem hoge stijfheid, $E = 1050$ GPa (tabel 1). Toch is diamant, zelfs afgezien van zijn prijs, niet het meest optimale lichtgewicht constructiemateriaal. De treksterkte van diamant is relatief laag (300 MPa), juist vanwege die sterke driedimensionale bindingen. Elke imperfectie in het materiaal leidt tot dusdanig hoge lokale

Materiaal	ρ	E	σ_{trek}	σ_{druk}	E/ρ	$\sigma_{\text{trek}}/\rho$
Diamant	3520	1050	± 300	± 50000	0,298	0,085
Koolstof garen	± 1700	250-950	500-5000	2000	0,147-0,558	0,294-2,941
Polytheen ongeoriënteerd	± 950	1	10-30	10	0,001	0,011-0,032
Polytheen garen	± 970	80-190	1000-4000	10-100	0,082-0,196	1,031-4,123
Aramide garen (PPTA)	± 1420	60-140	2000-4000	500-1000	0,042-0,098	1,400-2,816
Staaldraad	7600	205	1000-5000	> 2000	0,027	0,1315-0,6578

Tabel 1. Mechanische eigenschappen van enige materialen. (ρ = dichtheid (kg/m^3), E = Elasticiteitsmodulus (GPa), σ_{trek} = treksterkte (MPa), σ_{druk} = druksterkte (MPa), alle waarden bij kamertemperatuur en reksnelheid 10%/min).

spanningen dat een kleine, gunstig gerichte externe kracht voldoende is om splijtbreuk te veroorzaken. Het materiaal heeft onvoldoende mogelijkheden om die lokale spanningen af te bouwen.

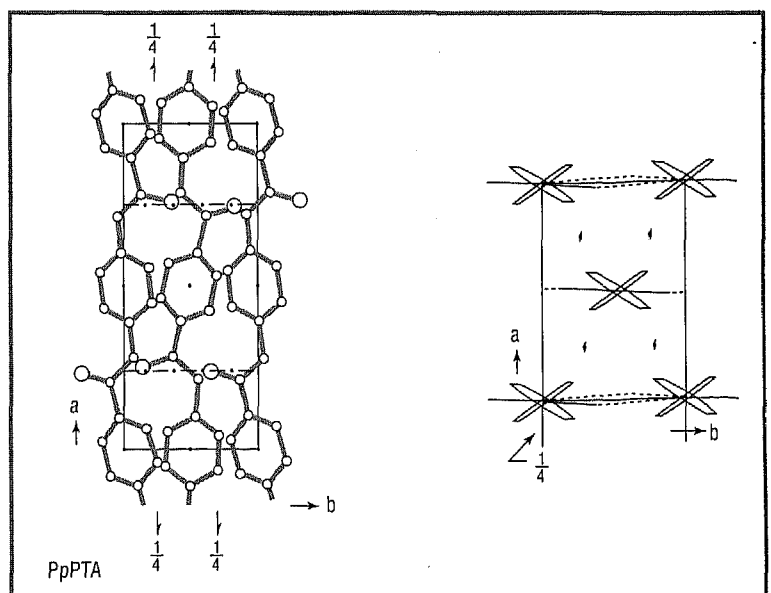
Om een bruikbaar materiaal met een hoge specifieke sterkte te ontwikkelen, zullen we dus wat water bij de wijn moeten doen voor wat betreft de bindingskrachten en koolstof biedt ons de mogelijkheden daartoe. Gelijkwaardige bindingskrachten in drie dimensies tussen koolstofatomen ontstaan alleen onder invloed van hoge druk en hoge temperatuur, zoals die voorkomen in de diepe lagen van de aardkorst en in de hoge-drukcellen voor de vervaardiging van industriële diamant. Als koolstofvrije materie, zoals pek of PAN vezels, drukloos verhit worden, worden de sterke covalente bindingen maar in twee richtingen gevormd met een zwakkere binding in het vlak loodrecht daarop. Door nu de sterkgebonden vlakken evenwijdig aan de aan te leggen belastingsrichting te leggen kan een stijf materiaal met een, zij het zeer beperkte, microvervormbaarheid verkregen worden: de koolstofvezel (zie figuur 2b). Door de sterk gebonden platen tijdens de productie van de vezels minder of juist meer perfect uit te lijnen met de vezels, kan de modulus van koolstof vezels, anders dan die van diamant, gevarieerd en op de gewenste waarde ingesteld worden ($350 < E_{\text{koolstofvezel}} < 950$ GPa). Tevens wordt door de microvervormbaarheid tussen de koolstofplaten een duidelijk hogere, zij het nog steeds zeer bescheiden, breukrek van 0.8 % verkregen. (Aangezien koolstof vezels en diamant beide zeer bros zijn, zijn de sterkte eigenschappen een sterke functie van de (effectieve) afmetingen van het testmateriaal. Hierdoor is het niet goed mogelijk een exacte waarde voor de sterkte of de breukrek te geven. De hier genoemde waarden gelden voor kleine testlengtes, zoals die voorkomen in uniaxiale composieten). De zwakkere laterale pakking heeft naast gunstige gevolgen ook nadelige consequenties en wel met name op de compressiesterkte, die zakt van 50 GPa tot 1–3 GPa. In zijn onderzoek naar de eigenschappen van koolstof vezels heeft Northolt laten zien dat de compressiesterkte van koolstof vezels weer iets verhoogd kan worden door het percentage sterke, dat wil zeggen diamantachtige, laterale bindingen te verhogen [5]. Toch blijven koolstof vezels door de beperkte vervormbaarheid op microniveau een bros materiaal. Om nu een sterk, licht maar goed vervormbaar materiaal te maken, zit er niets anders op

dan om de sterke C-C bindingen in twee richtingen te vervangen door zwakkere bindingen. Als we dat rigoreus doen, eindigen we bij de polytheen, waarbij er slechts in één richting, de molecuul as, sterke chemische bindingen zijn. In de twee loodrecht daarop staande richtingen kunnen als gevolg van de chemische samenstelling slechts zwakke van der Waalsbindingen gevormd worden (figuur 2c). Dat loslaten van een extra binding heeft echter grote consequenties. Het polytheen molecuul ontbeert nu alle intrinsieke stijfheid en de keten zal zich om thermodynamische redenen (maximalisatie van de entropie) van nature als een wanordelijke kluwen opwikkelen. Als gevolg van de kluwenvorming, een structuurvorming op submicronniveau (het derde element in de ontwikkelingsketen), hebben we nu ineens een heel ander materiaal gekregen dan we beoogd hadden. Polytheen in ongeordende toestand is zeer geschikt voor verpakkingsmateriaal, maar classificeert zich absoluut niet als een materiaal met een hoge specifieke sterkte ($E = 1$ GPa). Om nu toch gebruik te maken van de potentieel gunstige eigenschappen van polytheen is het

noodzakelijk om de ketens te strekken en op een of andere manier in die niet-evenwichts toestand in te vriezen. Daarvoor zijn verschillende productieprocessen te bedenken (het vierde element in de ontwikkelingsketen), die alle gebruikmaken van een tijdelijk glijmiddel tussen de ketens en een axiaal stromingsveld waardoor de ketens uitgelijnd worden. Door het glij- of oplosmiddel vervolgens snel te verwijderen kan de onnatuurlijke pakking van de ketens behouden blijven en wordt een sterk en stijf materiaal verkregen (tabel 1). Professor A. Pennings (RU Groningen) is de eerste onderzoeker geweest die erin geslaagd is om het concept van sterke en stijve polytheen garens in een technologisch uitvoerbaar proces te vertalen. Het proces, zij het op belangrijke punten aangepast, wordt nu door DSM gebruikt voor de productie van haar Dyneema garens. Als we iets langer nadenken over de consequenties van het vervangen van de sterke intermoleculaire bindingen door de zwakke Van der Waals bindingen, kunnen we verwachten dat de sterkte van polytheen bij hoge temperatuur, de sterkte bij langdurige belastingen en de compressiesterkte wel eens zeer laag zou kunnen zijn en dit blijkt dan ook zo te zijn. Bedacht moet worden dat dit een intrinsieke beperking van het materiaal is. Wat ontbreekt zijn de juiste bouwstenen (in dit geval de chemische bindingen), het tweede element in de materiaalontwikkelingsketen.

Aramide garens

Om een materiaal te maken met eigenschappen die liggen tussen die van polytheen vezels en koolstof vezels (het eerste element in de keten), moeten we dus (gedeeltelijk) andere bouwstenen (het tweede element in de keten) gebruiken, waarbij we wel de microstructuur van uitgelijnde evenwijdige ketens (het derde element van de keten) kunnen behouden. Een dergelijke redenering heeft geleid tot de ontwikkeling van aramide garens (figuur 3). De sterkere dwarsbinding wordt verzorgd door de waterstofbindingen tussen naburige ketens, terwijl het ontstaan van de gewenste microstructuur intrinsiek bevordert wordt door de moleculen zo te ontwerpen dat zij een hoge intrinsieke stijfheid hebben. Deze intrinsieke stijfheid wordt verkregen door stijve eenheden in de vorm van hexagonale koolstofringen op korte afstand van elkaar in te bouwen.



Figuur 3. De molecuulstructuur van PPTA (poly-paraphenyleenterephthalamide).

Doordat de aramide moleculen een eigen, intrinsieke stijfheid hebben, treedt kluwenvorming niet meer op. Bij een geschikt gekozen oplosmiddel (100% -tig zwavelzuur) en de juiste concentratie (13-19 gewichts%) ordenen de moleculen zich zelfs geheel spontaan en wordt een vloeibaar kristallijn gedrag waargenomen. De grote verschillen tussen de polytheen en de aramide oplossingen hebben natuurlijk grote consequenties voor de technologie die nodig is om garens met een hoge sterkte en stijfheid te maken (element 4). Zoals de data laten zien, liggen de eigenschappen van de aramide garens in het beoogde gebied en worden de gewenste verbeteringen in eigenschappen ten opzichte van die van polytheen vezels inderdaad verkregen. Het inbouwen van zwaardere atomen zoals stikstof, gaat natuurlijk wel ten koste van het soortelijk gewicht en daarmee van de specifieke sterkte (tabel 1). Als we de koolstof vezels en de polytheen vezels als twee- en ééndimensionale moleculaire composieten beschouwen dan kunnen we de aramidevezels als $\pm 1,5$ dimensionale moleculaire composieten beschouwen. Het is natuurlijk mogelijk om het concept verder uit te bouwen in de richting van 1,7 dan wel 1,2-dimensionale moleculaire composieten en hieraan wordt op diverse plaatsen in de wereld, maar met name ook in Nederland, gewerkt.

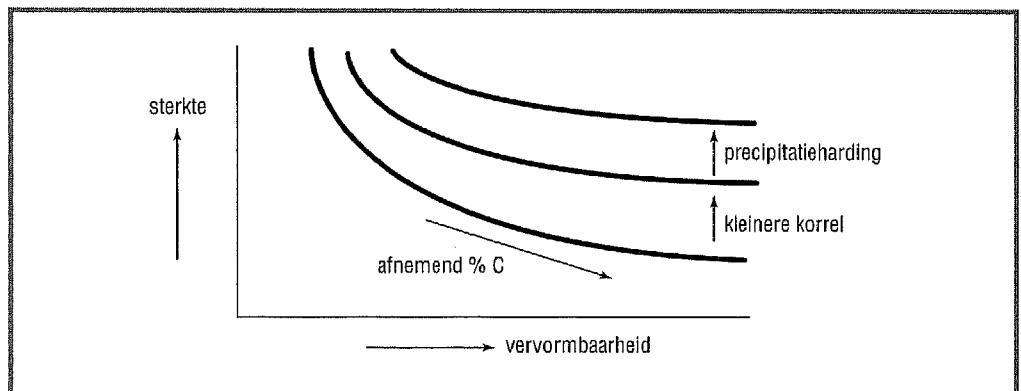
Staaldraad

Het idee van moleculaire composieten, zij het in een andere vorm, komt ook bij metalen voor. Een bekend voorbeeld hiervan is het hogesterkte staaldraad. Het staal dat hiervoor gebruikt wordt is een zogenaamd eutectoidisch staal met een koolstofgehalte van 0.8 gewichts% en circa 2% overige legeringselementen. De structuur van dit staal bestaat uit een mengsel van harde, bijna keramische, cementietplaten (Fe_3C , dat wil zeggen een verbinding van 75 atoom% ijzer met 25 atoom% koolstof) met een typische dikte van 0.7 μm , afgewisseld met ductiele ferrietplaten met een dikte van circa 6 μm . De ferrietplaten bestaan uit ijzer met ongeveer 1 gewichts% legeringselementen maar zijn vrijwel vrij van koolstof. Ook hier geldt dat de cementietplaten evenwijdig aan de as van de staaldraad uitgelijnd zijn. Omdat cementiet en ferriet vrijwel dezelfde elasticiteitsmodulus hebben, heeft de uitlijning in dit geval nauwelijks effect op de elasticiteitsmodulus, maar uitsluitend op de sterkte. De harde cementietplaten voorkomen uitgebreide plastische vervorming in het vervormbare ferriet en voorkomen tevens de scheuruitbreiding op microniveau. Vandaar dat deze staalsoorten een uitzonderlijke hoge sterkte vertonen, zij het alleen in de draadrichting (tabel 1). Uit gegevens van tabel 1 blijkt tevens dat, ondanks deze uitmuntende eigenschappen, de specifieke sterkte en specifieke stijfheid van dit materiaal maar heel bescheiden is. Het soortelijk gewicht van staal blijft immers hoog als gevolg van het relatief hoge gewicht van de ijzeratomen (4,6 keer die van koolstofatomen). Anders dan de treksterkte, die door steeds betere technologische beheersing van het staalbereidings en draadtrekproces nog steeds belangrijk toeneemt, is dichtheid een onveranderlijk gegeven. Dus zal staal altijd een lagere specifieke sterkte hebben dan de al bestaande

polymere garens, tenzij we erin zouden slagen staalsoorten met een treksterkte van tenminste 25 GPa te maken. Deze sterkte van 25 GPa is nog iets boven de theoretische sterkte van het ijzerrooster (± 20 GPa).

Staalsoorten met een hoge vervormbaarheid

In het laatste voorbeeld van de perlitische staaldraad kwam het begrip ductiliteit, vervormbaarheid, al naar voren. Samen met specifieke sterkte vormt vervormbaarheid het belangrijkste criterium voor de 'materialperformance'. Anders dan voor treksterkte, bestaan er voor de breukrek nog geen semi-kwantitatieve materiaalkundige modellen, hoewel gezien de grote vooruitgang op het gebied van de micromechanica in de afgelopen tien jaar wel verwacht mag worden dat de eerste ruwe modellen rond het jaar 2005 beschikbaar zullen zijn. De vervormbaarheid van metalen wordt bepaald door het gemak waarmee de dislocaties, ééndimensionale verstoringen in het kristalrooster, door het kristal kunnen lopen, door de onderlinge oriëntatie van de korrels (de textuur) en door de sterkte van de korrelgrens. De dislocatieglijbeweging wordt gehinderd door alle andere verstoringen in het kristalrooster, dat wil zeggen door legeringselementen, immobiele dislocaties en korrelgrenzen. Om de vervormbaarheid van staal te vergroten moet de concentratie aan legeringselementen derhalve zo laag mogelijk gehouden worden. Dat geldt met name voor het belangrijkste legeringselement in staal, koolstof, dat door zijn geringe grootte een sterke affiniteit voor dislocaties heeft. Een verlaging van het koolstofgehalte leidt echter niet alleen tot een verhoging van de vervormbaarheid, maar ook tot een verlaging van de sterkte (figuur 4).



Figuur 4. Relatie tussen sterkte en vervormbaarheid van vervormingsstaal als functie van samenstelling en microstructuur.

De verlaging van het koolstofgehalte is geenszins een triviale technologische opdracht (elementen 4 en 5 in de keten). De sturing van het koolstofgehalte in staal geschiedt tijdens de staalbereiding. Door zuivere zuurstof met supersone snelheid in de convertor gevuld met vloeibaar ruwijzer (ijzer met circa 4 gewichts% koolstof) te blazen, kan het koolstofgehalte teruggebracht worden tot circa 0.1 gewichts% voor de gewone C-Mn constructiestaalsoorten dan wel tot 0.060 gewichts% voor de LC (Low Carbon) staalsoorten. Door de smelt vervolgens nog in een vacuuminstallatie te ontgassen, kan het gehalte aan interstitiële elementen (H, C en N) nog verder teruggebracht worden, tot extreem lage waarden van 0.001%. Daarbij is een zeer grote precisie vereist. In een moderne staalfabriek kan het koolstofgehalte met een nauwkeurigheid van 2 ppm gestuurd worden, of te wel

met een nauwkeurigheid van 400 gram koolstof op een totale charge van 200 ton vloeibaar metaal! Bij deze staalbehandeling worden ook de gehalten aan zwavel en fosfor, die een groot effect hebben op de korrelgrensstrekte, teruggebracht tot minder dan 0,015 gewichts%. Hoewel het staal nu de gewenste samenstelling heeft, leidt de normale productie bij ongewijzigde instelling geenszins tot het gewenste product. Een tweede parameter die van groot belang is voor de vervormbaarheid, is de ferrietkorrelgrootte. Deze korrelgrootte wordt gestuurd door onmiddellijk aansluitend aan het warmwalsproces, dat bij een temperatuur van circa 950 °C gebeurt, snel maar gecontroleerd af te koelen middels tientallen, in lijn opgestelde lamellaire koelinstallaties. Door de afkoelsnelheid te verhogen wordt een kleinere ferrietkorrelgrootte bereikt, wat gunstig is voor de sterkte en het tegengaan van oppervlakteverruwing tijdens de plastische vervorming van het staal tijdens buigen en dieptrekken. Om de sterkte van het staal nog verder te vergroten met behoud van de vervormbaarheid, kunnen kleine hoeveelheden met koolstof en stikstof precipiterende elementen als Ti, Nb en V, aan de smelt toegevoegd te worden. Hierdoor daalt het gehalte vrije interstitiële in het staal nog verder. De reeks van staalkwaliteiten die op deze manier verkregen wordt is samengevat in tabel 2.

Staalkwaliteit	%C	E	σ_{trek}	ϵ_{trek}
Constructiestaal	0.100	210	400	34
LC staal	0.0520	210	350	38
ELC staal	0.0200	210	325	42
ULC staal	0.0025	210	280	46
ULC + Ti + Nb	0.0025	210	315	48

Tabel 2. Vervormingsstaalkwaliteiten, hun koolstofgehalte en typische eigenschappen (%C = koolstofgehalte in gewichts%, E = elasticiteitsmodulus (GPa), σ_{trek} = treksterkte (MPa), ϵ_{trek} = breukrek (%)).

Zoals uit de tabel blijkt, is de elasticiteitsmodulus, zoals verwacht, in alle gevallen vrijwel gelijk. Deze wordt bepaald door de interatomaire bindingen in het kristalrooster van het ijzer en deze veranderen niet met de kleine variaties in het koolstofgehalte noch met de korrelgrootte.

Materialen met een lage thermische uitzettingscoëfficiënt

Naast mechanische eigenschappen spelen vaak ook andere fysische eigenschappen een belangrijke rol als het gaat om de geschiktheid van een materiaal voor een bepaalde toepassing. Een van die andere eigenschappen, die vanwege de toenemende eisen aan dimensionale stabiliteit een steeds belangrijker rol speelt, is de thermische uitzettingscoëfficiënt. De thermische uitzettingscoëfficiënt wordt bepaald door de bindingskrachten tussen naburige atomen en de vrije ruimte rond ieder atoom (het derde element). De uitzettingscoëfficiënt wordt, uitzonderingen daargelaten, dus niet bepaald door de ordening van atomen op een grotere lengteschaal, de schaal van de microstructuur. Dat betekent dat de thermische uitzettingscoëfficiënt niet afhankelijk is van de gebruikte produc-

Materiaal	α	T_s	E	$\alpha \cdot T_s$	$\alpha \cdot E$
Aluminium	24	933	69	23000	1700
Koper	17	1356	120	23000	2040
Staal	12	1800	205	21500	2500
Nylon 66	80-90	496	2-3	42000	250
Polytheen (ongeordend)	160-200	390	0.1-0.2	70200	25
PVC	50-60	485	2-3	24000	150
Al_2O_3	8,8	2323	380	20500	3350
Kwartsglas	0.5-1	1100	94	825	70
Invar (63Fe-37Ni)	1.5	1600	190	2400	285
Aramide garen (axiaal)	-2	>900	120	-1800	-240

Tabel 3. Thermische en elastische eigenschappen van enige materialen. (α = thermische uitzettingscoëfficiënt ($10^{-6} K^{-1}$), T_s = smeltpunt (K), E = Elasticiteitsmodulus (GPa).

tietechnologie (het vierde element) en daarmee wordt de thermische uitzettingscoëfficiënt een fysische constante en dus onafhankelijk van de materiaalproducent. Op grond van de simpele analyse van de oorsprong van de thermische uitzettingscoëfficiënt is te verwachten dat voor materialen uit eenzelfde structuurklasse de uitzettingscoëfficiënt omgekeerd evenredig is met de gemiddelde bindingskracht tussen atomen en daarmee omgekeerd evenredig met zowel de absolute smelttemperatuur als met de elasticiteitsmodulus en beide verbanden zijn dan ook in de literatuurgegevens terug te vinden (tabel 3). Daarbij moet aangetekend worden dat de uitzettingscoëfficiënt van amorfe materialen in het algemeen iets kleiner is dan die van de overeenkomstige kristallijne materialen, vanwege de iets grotere gemiddelde vrije ruimte rond ieder atoom. Het thermisch gedrag van polymeren als functie van de samenstelling laat zich nog niet goed voorspellen omdat ketenstructuur en microstructurele effecten slecht gescheiden kunnen worden.

Opvallend in tabel 3 zijn twee materialen die afwijken van het normale gedrag: invar en de aramide garens, de laatste als representant van hoog-georiënteerde polymeren. Invar (en het daarmee vergelijkbare Covar) is een van de weinige succesvolle pogingen om doelbewust de uitzettingscoëfficiënt te verlagen. Deze verlaging wordt gerealiseerd door de thermische uitzetting te compenseren met een gelijktijdig optredende contractie als gevolg van een magnetisch effect, de spontane magnetostrictie. De verandering van de magnetostrictie is het grootst rond de Curie temperatuur. Door de samenstelling van de invar (een ijzer-nikkel legering) geschikt te kiezen kan een minimale uitzettingscoëfficiënt over het gewenste temperatuurgebied verkregen worden. Om een minimale thermische uitzettingscoëfficiënt rond kamertemperatuur te verkrijgen, is een nikkelgehalte van 36% gewenst. Een hoger nikkelgehalte leidt tot een verschuiving van het gebied van lage uitzettingscoëfficiënten naar hogere temperaturen. De (negatieve) uitzettingscoëfficiënt van hoog georiënteerde polymeren (de supervezels) blijkt in eerste instantie ook af te wijken van wat op grond van het smeltpunt verwacht mag worden, maar daar moeten we de hoge graad van

moleculaire oriëntatie in onze analyse in rekening brengen. De uitzettingscoëfficiënt is een reflectie van de toename in gemiddelde thermische beweging van de atomen. In hooggeoriënteerde garens liggen de sterke covalente bindingen evenwijdig aan de lengte-as van het garens, terwijl de veel zwakkere secundaire bindingen daar loodrecht op staan. Op eenvoudige mechanische overwegingen kan aangetoond worden dat de thermische beweging van de atomen loodrecht op de ketenas versterkt zal worden bij een temperatuurstijging, zodat de keten verkort. Dit heeft als gevolg dat de uitzettingscoëfficiënt in de richting van de keten negatief (circa $-2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) en die in de dwarsrichting sterk positief ($+60 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) is. Een soortgelijk verschil wordt dan ook gevonden in de elasticiteitsmoduli evenwijdig en loodrecht op de vezel (80-140 GPa versus 1-2 GPa).

Scheurtaale materialen

Zoals uit het voorafgaande blijkt, zijn het vooral de eigenschappen sterkte en breukrek die door intelligente sturing van de microstructuur beïnvloed kunnen worden. De sturing op sterkte en vervormbaarheid geschiedt vaak vanuit modellen voor het vervormingsgedrag, maar kan ook geschieden door te kijken naar het scheurgedrag. Dit kan goed geïllustreerd worden aan de hand van gietijzer. Het in de oudheid al ontwikkelde zogenaamde grijze gietijzer heeft een reeks van belangrijke goede eigenschappen, zoals een geringe krimp tijdens stolling, goede tribologische eigenschappen en een redelijke weerstand tegen atmosferische corrosie. Een groot nadeel van grijs gietijzer is echter de grote brosheid. De brosheid van gietijzer laat zich verklaren door de microstructuur van het materiaal te bestuderen. Het blijkt dat grijs gietijzer plaatvormige uitscheidingen van grafiet bevat en deze grafiet lamellen gedragen zich door hun minimale afschuifsterkte als relatief grote (tot 500 μm) en veel voorkomende microcracks in het materiaal. Scheuruitbreiding vanuit een van lamellen is dan ook bij relatief geringe mechanische belastingen mogelijk, resulterend in een brosbreukgedrag bij lage breukrekken (typisch 0,75%). Een veel taaier gedrag kan verkregen worden door het grafiet niet lamellair maar juist bolvormig te laten uitscheiden. Deze bolvormige geometrie kan bereikt worden door een kleine hoeveelheid magnesium vlak voor het uitgieten aan de smelt toe te voegen. Hoewel het mechanisme niet eenduidig is vastgesteld, mag aangenomen worden dat het magnesium als een soort surfactant op het koolstof-ijzergrensvlak werkt. Het op deze manier geproduceerde nodulaire gietijzer heeft een belangrijk hogere breukrek (5-20%, afhankelijk van de warmtebehandeling en het gehalte legeringselementen) en taaiheid, waardoor het materiaal een veel breder en hoogwaardiger toepassingsgebied heeft verkregen. Materiaalverbetering door modificatie van de (macro-) scheurinitiërende structuurdefecten heeft ook in de aluminium-technologie een interessante realisatie gevonden: aluminium-schroot afkomstig uit ongesorteerd aluminium afval bevat vaak een relatief hoog ijzergehalte (1-5%) en een hoog siliciumgehalte (5-17%). Als dit materiaal via de normale giet- en stolmethodes verwerkt wordt, ontstaat een hard maar bros materiaal. Door de lage breukrek van maar 4% kan dit materiaal alleen in laagwaardige toepassingen ingezet worden. Bestudering van het breukoppervlak laat zien dat deze lage breukrek het gevolg is van splijtbreuk langs en door grove intermetallische uitscheidingen (circa 200 μm groot). Deze uitscheidingen ontstaan tijdens de relatief

langzame afkoeling van de smelt. Om de vorming van deze grove uitscheidingen tegen te gaan, is het dus noodzakelijk het gesmolten metaal bij een extreem hoge afkoelsnelheid te laten stollen. De gewenste hoge afkoelsnelheden van 10^6 K/s kunnen met de zogenaamde meltpintechiek gerealiseerd worden. Daarbij ontstaat een dun lint dat via een hak- en comprimeervoorbehandeling op normale aluminium extrusieapparatuur verwerkt kan worden. Het via deze complexere route behandelde aluminium afval heeft uitstekende mechanische eigenschappen (een sterkte van 400 MPa bij een breukrek van 15%), die kunnen concurreren met die van normale aluminium extrusielegeringen. Deze voor de verwerking van schroot ontwikkelde productietechnologie wordt momenteel ook, en met succes, ingezet voor de ontwikkeling van nieuwe, zelfsmurende zuigermaterialen in lichtgewicht verbrandingsmotoren [7]. Het principe van scheurafstopping door sferische inclusies wordt niet alleen in metalen maar ook in polymeren toegepast. Het bekende slagvast ABS (Acrylonitril-butadiëenstyreen) en vele andere moderne polymere blends ontleen hun goede slagvastheid aan de bolvormige rubberfase die bij de juiste processingscondities uitscheidt. Een vergelijkbaar hoge slagvastheid wordt verkregen door luchtbelletjes of glasbolletjes in het materiaal aan te brengen. Opgemerkt dient wel te worden dat het mechanisme dat verantwoordelijk is voor de hoge slagvastheid anders is dan in het geval van metalen. Het drie-assige spanningsveld rond de deeltjes bevordert het vloeï- en crazegedrag van het omringende matrixmateriaal en het is dit proces, meer dan het afstoppen van de scheur, dat verantwoordelijk is voor de materiaalverbetering.

Het principe van sterkteverbetering door scheurafstopping kan ook gebruikt worden op iets grotere lengteschalen en heeft geleid tot vezelversterkte composieten (lengteschaal 10-60 μm) en vezelversterkte metaallaminaten (Glare, Arall, Hylite, lengteschaal 300-500 μm). De eigenschappen van deze materialen worden elders in meer detail behandeld [8, 9].

Technologische implicaties van nieuwe materialen

In de ontwikkeling van nieuwe materialen zijn twee cruciale stappen te onderscheiden: de opschaling van materiaalproductie op laboratoriumschaal naar die op industriële schaal enerzijds en de acceptatie van het materiaal door de markt anderzijds. Zoals in het voorafgaande al is aangegeven, zijn substantiële veranderingen in het materiaalproductieproces vrijwel altijd zeer kostbaar, zeker voor materialen die in bulk hoeveelheden geproduceerd (zullen gaan) worden. Aan het recente besluit van Koninklijke Hoogovens NV om een installatie te gaan bouwen waarmee dun gegoten staalstrip rechtstreeks ingezet kan worden in een warmwalserij, hangt een prijskaartje van maar liefst 500 miljoen gulden [10]. Maar ook als de beslissing tot het bouwen van een installatie waarmee nieuwe materialen gemaakt kunnen worden genomen is, dan nog is het succes van het nieuwe, verbeterde materiaal niet verzekerd. De acceptatie van een nieuw materiaal in de markt wordt tevens sterk bepaald door de verwerkbaarheid van het nieuwe materiaal op de bestaande installaties van de verwerkers en toepassers. Indien het materiaal niet verwerkt kan worden op de bestaande installaties, en er dus nieuwe installaties gekocht zullen moeten worden, dan wegen de betere eigenschappen in het merendeel van de gevallen niet op tegen de toegenomen kostprijs. Pas als constructeurs geheel nieuwe toepassingen

Construeren

of intrinsiek eenvoudiger verwerkings- en vormgevingsroutes weten te vinden, dan hebben nieuwe materialen een kans. Innovatieve materiaalkundigen en innovatieve constructeurs zijn dus onlosmakelijk met elkaar verbonden.

Conclusies

- Het einde van de ontwikkeling van nieuwe materialen is nog lang niet in zicht.
- Succesvolle introductie van nieuwe materialen vereist een goed samenspel tussen materiaalkundigen en constructeurs.

Literatuur

- [1] Ashby, M.F. *Materials Selection in Mechanical Design*. Oxford Pergamon Press, 1993
 - [2] Wit, J.H.W. de, A. Demaid, M. Onillon. *Case studies in manufacturing with advanced materials. Vol 1*, Amsterdam. Elsevier Science Publishers, 1992
 - [3] Demaid, A en J.H.W. de Wit. *Case studies in manufacturing with advanced materials. Vol 2*, Amsterdam. Elsevier Science Publishers, 1995
 - [4] Callister, W.D. *Materials Science and Engineering, an Introduction*. Chichester, John Wiley & Sons, 1997
 - [5] Northolt, M.G. *Tensile Deformation of Carbon Fibres and the Relationship with the modulus for shear between the basal planes*. Carbon 29 (1991) 1267-1279
 - [6] Kool, W.H., H. Kleinjan, L. Katgerman, F.A.C.M. Habraken en J.H. Dautzenberg. *Melt Spinning applied to Aluminium Scrap Processing*. Proc. 2nd Int. Conf. on the Recycling of Metals, Ed. B. Cina. ASM, Brussels, (1994) 197
 - [7] Kool, W.H., H. Kleinjan, L. Katgerman, F.A.C.M. Habraken en J.H. Dautzenberg. *Rapid Solidification Processed Aluminium for Automotive Applications*, Materialen 5 (1995) 15
 - [8] Hurkmans, A. *Ontwikkeling en toepassing van nieuwe materialen op basis van staal en aluminium* (ConstructeursMaterialendag '97; nog te publiceren)
 - [9] Beukers, A. en van Tooren. *Materiaalgebruik in het XTRA-400 zakenvliegtuig*, (ConstructeursMaterialendag '97; nog te publiceren).
 - [10] Koninklijke Hoogovens IJmuiden NV. Presentatie Jaarcijfers over 1996, IJmuiden, 7 maart 1997.
-