De mens en zijn materialen

Bij het ontstaan van het heelal zijn er tal van deeltjesbotsingen geweest, zoals bijvoorbeeld tussen protonen en elektronen. Hieruit zijn dan de verschillende elementen ontstaan zoals we die nu kennen: meer dan 100 verschillende stabiele elektronenconfiguraties waarbij elektronen in zogenaamde schillen van 2 of 8 cirkelen rondom de atoomkern die uit protonen en neutronen bestaat. Deze schillen van 2 of 8 elektronen zijn in de natuur de meest stabiele configuraties en bij het ontstaan van verdere bindingen en structuren zal dit basisgegeven steeds terugkomen: niet alle elementen hebben deze meest stabiele configuratie en proberen er daarom via allerhande 'trucs' toe te komen. Dit heeft er toe geleid dat in onze aardkorst sommige metalen eerder als gesteenten zijn terug te vinden (bv bindingen met zuurstof of zwavel), waaruit dan onze voorouders eerst toevallig (steentijdperk), later gericht (bv bronstijdperk) gebruik gingen maken om verder te evolueren.

Koper

Bronnen:
-*Metallieke materialen, A. Deruyttere, KULeuven, 1981*
-*Wikipedia*
-*Materialen maken geschiedenis, E. Aernoudt, Werkgroep cultuur en wetenschap, 2003*
-*Non-ferrous metals, C. Feneau, Umicore, 2002*

Het element koper bestaat uit een kern van 29 protonen en 29 neutronen, eromheen cirkelen 29 elektronen: 2 in de eerste schil, dan 8 in de volgende schil, vervolgens 8+10 in de derde schil en slechts 1 elektron in de buitenste schil. Het is deze unieke deeltjesopbouw die de specifieke eigenschappen van koper zal verklaren!

Het gewicht van een atoom koper is voornamelijk gebaseerd op het gewicht van de zwaardere neutronen en protonen, wat verklaart waarom het atoomgewicht van koper ongeveer 63 keer zoveel is als dat van waterstof (het eerste element bevat slechts één proton). Het atoomgewicht stijgt in de tabel van Mendelejev, de atomen worden dus zwaarder. Dit wil niet zeggen dat de materialen dan ook zwaarder worden, vermits dit samenhangt met het aantal atomen voor een bepaald volume, wat mee door de kristalstructuur bepaald wordt.

Doordat koper slecht over één elektron beschikt zal het zich als materiaal ordenen in een koperkristal door als het ware dit elektron af te staan, zodat een structuur ontstaat van stabiele koperdeeltjes met 8 elektronen en ertussen een zee van afgegeven losse elektronen. De koperatomen zullen zich ook ordenen in een energetisch stabiele kubische opbouw waarbij er zich telkens een koperatoom bevindt op het hoekpunt en in het midden van de zijvlakken van de kubusopbouw (kubisch vlakkengecenterd). Koper komt als metaal in de natuur voor, maar meestal onder de vorm van ertsen: dit zijn bindingen van koper met andere elementen om op een andere manier tot de 8 elektronen-configuratie te komen. Dit zijn bv chalcociet (Cu2S), covelliet (CuS), cupriet (Cu2O), …

CuS is bv het resultaat van het binden tussen de 1 elektron-buitenschil van koper en de 6 elektronen-buitenschil van zwavel. Een gevolg van het ene elektron in de buitenste schil van elementen is dat:
-hierdoor vrij elektronen beschikbaar zijn voor transport van elektrische en thermische energie. Hierdoor krijgt men goede geleiders in tegenstelling tot bv. kunststoffen en keramieken waar geen vrije elektronen beschikbaar zijn.
-deze metalen minder geneigd zijn om in oplossing te gaan (corrosie) of verbindingen aan te gaan. Kunststoffen en keramieken zijn nog meer inerte materialen.

De eerste mensen die met koperertsen in aanraking kwamen (bij het pottenbakken kwamen bij bepaalde temperaturen gesmolten en gestolde blinkende 'steentjes' vrij wat gezien de specifieke kleur van koper direct opviel) leefden in Anatolië zowat 9000 jaar voor Christus. Vanaf 5500 jaar voor Christus slaagde men er in om zuiver koper te maken via smeltprocessen. De Romeinen haalden hun kopererts van Cyprus (Cyprium, wat de naam van het element verklaart). De Otzi-jager in de Alpen had 5000 jaar geleden een koperen bijl bij zich. In onze streken was er een bloeiende koperindustrie tussen de 13de en de 15de eeuw (Maasvallei). Koper wordt één van de 7 metalen uit de oudheid genoemd.

Koper wordt gewonnen vanuit CuS door het te roosten, dit is een thermisch contact met zuurstof: het vloeibare CuS vormt zich dan om tot Cu en SO2. Er zijn ook watergebaseerde processen (hydrometallurgie ipv pyrometallurgie) waarbij men vertrekt van CuSO4 dat opgelost is in water. Door een kathode-anodeproces wordt koper afgezet aan de kathode, en zuurstof gevormd aan de anode. Men hanteert dit om de zuiverheidsgraad van koper te verhogen, ook voor recyclagedoeleinden.

Koper is in onze aardkorst aanwezig (ongeveer 55 ppm, belangrijke vindplaatsen zijn Chili, Peru en de VS). Dit bepaalt samen met de energiekost om het te winnen, en uiteraard de vraag naar het metaal, de prijs/kg (een kg staal gaat anno 2008 naar de prijs van 1 euro, tegenover een prijs van 6 euro voor koper, www.agoria.be). De wereldjaarproductie van koper bedraagt anno 2008 ongeveer 15 miljoen ton (www.usmarkets.nl).

Door zijn vele beweeglijke elektronen is koper een goede geleider van elektriciteit (op zilver na de beste). Bij andere materialen zijn de elektronen veel minder beweeglijk of heel star gebonden (bv bij bindingen in keramische materialen). Ook elektriciteitsgeleiding is weer een spel van elektronen. Brengt men een positieve lading aan (elektronentekort) en verderop een negatieve lading (teveel elektronen) en ertussen een koperen draad dan zal er gestreefd worden om als het ware elektronen van de negatieve lading over te brengen naar de positieve. In werkelijkheid gebeurt dit door de bewegende elektronen die als in een soort golfbeweging mekaar afstoten. In de 19^{e} eeuw begon men volop van deze eigenschap gebruik te maken: zo werd in 1866 een koperen kabel op de bodem van de oceaan gelegd tussen de Amerikaanse kust en de Ierse kust (eerste telegraafverbinding, toen een echt huzarenstuk!).

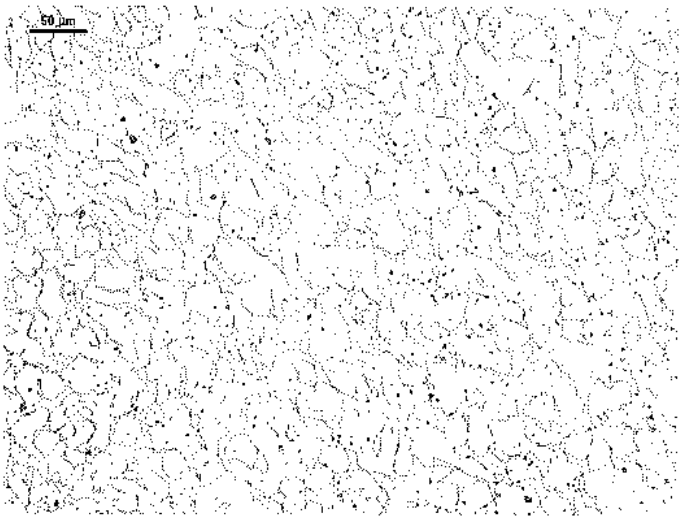
Een andere specifieke eigenschap van metalen in contact met water is het vormen van een ander evenwicht, namelijk tussen vaste atomen en hun ionen in oplossing. De elektronen die hierbij vrij komen worden even verderop als het ware gebruikt om waterstofgas te maken vanuit H-ionen. Het ene metaal vertoont al meer die neiging om in oplossing te gaan (corroderen) dan het andere. Koper is hier gekend als een tamelijk edel metaal met een lage neiging om koper-ionen te vormen. Men spreekt hier ook over de standaard elektrode-potentiaal (in Volt): ten opzichte van het referentie-evenwicht H+/H bedraagt dit voor Cu ongeveer +0,34 (Al is -1,67, Zn is -0,76, Pb is -0,126). Bovendien vormt er zich op koper vaak een beschermende oxydehuid (groene patina-laag, CuSO4.Cu(OH)2), weer als een gevolg van de specifieke elektronenconfiguratie van koper om tot een stabiele 8-structuur te komen). Koper is met andere woorden een materiaal dat door onze voorouders niet alleen om zijn kleur, maar ook om zijn duurzaamheid gekend was (vandaar vooral gebruik in siervoorwerpen).

Wat gebeurt er nu als deze stabiele koperstructuren in contact komen met warmte of met de invallende energie van een hamer, of de erlangs bewegende energie van een ander voorwerp? Wat doet deze externe energie met de stabiele koperstructuren? We moeten dan terug naar onze tabel van Mendelejev waar met toenemende bindingssterkte tussen de deeltjes ook het smeltpunt stijgt. Men moet dus meer energie toevoegen om de deeltjes uit elkaar te halen (smelten en uitzetten bij opwarmen, breken en rekken bij vervormen). Het is opmerkelijk dat zowel smeltpunt, thermische uitzetting, sterkte, E-modulus samen veranderen. Vergelijkt men bv. met keramische materialen dan is er meestal een nog hoger smeltpunt met een hoge E-modulus, hardheid en met een lagere thermische uitzetting. Kunststoffen hebben dan meestal een vrij laag smeltpunt: en dus een lagere sterkte, een lage E-modulus en een hoge thermische uitzetting.

Element	Densiteit (g/cm^3)	Th. Uitz. Coëff. (10-6/K)	Smeltpunt (°)	Treksterkte (MPa)	E-modulus (GPa)
Ti	4,51	7,6	**1668**	900-1500	105-120
Fe	7,83	10,6-12,6	**1536**	150-2000	210
Cu	8,94	17,7	**1083**	50-620	120
Al	2,7	23,5	**660**	20-550	78
Mg	1,74	27	**650**	80-300	43
Zn	7,13	39,7	**420**	n	100
Pb	n	n	**327**	<20	18

Bronnen:
-Elsevier Materials Selector, N.A. Waterman, M.F. Ashby, 2000, Volume 1, P. 182
-Materials Selection Wallchart, M.F. Ashby, 1994 (E-modulus)
-Elsevier Materials Selector, N.A. Waterman, M.F. Ashby, 2000, Volume 1, P. 58 (yield strength voor ‘alloys’)

Warmte doet dus de koperelektronen meer trillen, waardoor het uitzet en op een gegeven moment zelfs de koperatomen in een ongeordende structuur van een vloeistof brengt. Indien men heel snel zou afkoelen vanuit deze smelt zou men een amorfe niet-kristallijne structuur kunnen waarnemen. Meestal gebeurt de stolling trager en groeien vanuit een aantal kiemen in de smelt de bekende koperkristallen tot korrels. Zij bestaan allen uit een mooi geordende kubische opbouw, behalve bijvoorbeeld daar waar twee korrels elkaar raken. Hier is het noodgedwongen een onstabiele en ongeordende opbouw van atomen: de korrelgrenzen (hieronder een voorbeeld van een koperstructuur, Aernoudt, P.52)



Wanneer men koper wil vervormen (bv door inslag van gereedschap) wordt de energie opgenomen door de onstabiele zones (bv de korrelgrenzen, maar ook roosterfouten in het kristalrooster zelf (dislocaties)). Het zijn deze verplaatsingen van dislocaties die de basis uitmaken van de materiaalvervorming. Het vraagt minder energie om deze onstabiele zones te verplaatsen dan materiaal over kristalvlakken te laten glijden. De beweging van de dislocaties gebeurt wel langs de glijvlakken in een kristal, dit zijn de dichtstgestapelde vlakken in een rooster (liggen ook het verst uiteen). Eigenaardig genoeg ontstaan hierbij ook nieuwe dislocaties die als het ware uit een dislocatiebron opborrelen, rondlopen in het kristalrooster, en gehinderd worden door andere roosterfouten. De energie die nodig is om een koperen onderdeel te maken door vervorming hangt samen met de treksterkte (voor zacht koper is dit ongeveer 200-250 MPa): koper is dus makkelijker te vervormen dan bv ijzer, wat ook uit het verschil in smeltpunt af te leiden is (lagere bindingssterkte tussen koperatomen dan tussen ijzeratomen). Door de dislocatie-aangroei stijgt zelfs de sterkte (koudvervormd koper heeft een waarde tot 400 MPa!). Doordat koper ook minder sterk is, kan het makkelijker uitrekken (aangegeven door lagere E-modulus). Koper was dus voor onze voorvaderen een relatief makkelijk bewerkbaar materiaal. Nog te vermelden dat de materiaalsterkte ook samenhangt met de hardheid (voor koper is dit ongeveer een Vickershardheid van 52, bij 25 g indrukbelasting, ref Sliding friction wear, Surf. Eng. 2007, P. 465). Om echt materialen te vergelijken qua taaiheid werken verschillende onderzoekers met soms andere grootheden, ook hardheid kan op verschillende manieren gemeten worden. Gemakkelijkheidshalve werken we hier met E-modulus en de Vickershardheid opgemeten met een belasting tussen 25 en 100 g.

Komt een koperen onderdeel in contact met een bewegend lichaam dan werkt het koperoppervlak deze beweging tegen (wrijving). Meestal is dit niet gewenst en zoekt men naar een smerend contact (bv een vaste smeerstof of een olie). Een koperoppervlak heeft zelf niet direct een kristalstructuur die zoals bij grafiet of MoS2 toelaat dat de contactlagen als het ware mee bewegen met het bewegende contactlichaam. De oxydehuid die zich op koper vormt speelt hierbij ook een rol. Opgemeten wrijvingscoëfficiënten voor een koperoppervlak (pen-schijftest, Sliding friction wear, Surf. Eng. 2007, P. 465) liggen zoals voor andere metalen in de grootte-orde van 0,8-0,9. Houdt men deze wrijving laag dan zal ook de resulterende slijtage (wegnemen van materiaal aan het oppervlak) lager zijn. Men kan dit ook bekomen door het koperoppervlak te gaan polijsten. Ook een hogere hardheid (bv koudvervormd koper) of een taaier materiaal (meestal aangegeven door lagere E-modulus) zorgen voor minder materiaalverlies door slijtage. Al deze principes worden door de moderne mens toegepast in mechanische constructies.

Algemeen slijtagemodel (seminarie Aachen 2008, Friction, Wear and Wear Protection)

$$\text{Slijtage} = \frac{\text{afgelegde weg} \times \text{wrijvingscoëfficiënt} \times \text{normaalbelasting}}{\text{Hardheid}}$$

Algemeen kan men stellen dat voor de meeste contactsituaties tussen materialen er

(1) gestreefd wordt naar een lage wrijvingscoëfficiënt
(2) ook gestreefd wordt naar een verminderde slijtage (op dit seminarie werd verwezen naar het optimale materialengebied:links op de X-Y-assen met X=wrijvingscoëfficiënt en Y=hardheid)

Waar wordt koper als materiaal anno 2008 gebruikt? Op basis van de typische structuur van het materiaal (1 elektron in buitenste schil) en de gemiddelde bindingssterkte tov andere metalen is het een zeer goede geleider van warmte en elektriciteit, een materiaal dat goed weerstaat aan corrosie, en dat goed bewerkbaar is. Men vindt het dus voornamelijk terug voor elektrische doeleinden (2/3 van wereldproductie) (hoogspanningskabels, snoeren van huishoudtoestellen, wikkelingen in elektrische motoren), voor zijn goede warmtegeleidbaarheid (radiatoren in wagens), voor zijn goede vervormbaarheid (munten, deursloten van Assa Abloy, kunstvoorwerpen), voor gevelelemenenten van gebouwen,…
Ook veel lagers zijn uit koperlegeringen gemaakt (hier maakt men gebruik van het licht zetten van de lagers bij de eerste contacten, van de goede warmteafvoer van wrijvingswarmte). Mechanisch gezien echter, zijn er betere materialen dan koper (qua hardheid en COF is het zeker niet in het vermelde optimale gebied gelegen, tenminste indien men zonder smeerolie werkt). Koper is ook een antibacterieel materiaal wat

verklaart waarom het voor kranen en waterleidingen veel gebruikt wordt. In België is Umicore een grote producent van koper, Lamitref van koperdraad.

Koper wordt hoofdzakelijk onder metallische vorm gecommercialiseerd, alhoewel er ook toepassingen te vinden zijn van koperverbindingen (bv CuSO4 in de landbouw, Cu2O om glas te kleuren,…). Koper wordt soms ook als deklaag aangebracht op andere materialen (elektrolytisch en stroomloos afzetten, PVD-depositie).

Hoe zit het nu met de bekende legeringen van koper zoals messing en brons?
Onze verre voorouders in het Midden-Oosten –later ook bv bij de Kelten- hadden al ontdekt dat koperen voorwerpen makkelijker te gieten waren en ook sterker waren indien er zink of tin bij te pas kwam.
Keren we terug naar het kristalrooster. Bij de meeste zink- en tinlegeringen – respectievelijk onder de 33%Zn en onder de 15%Sn) gaan de vreemde atomen plaatsen innemen in het koperkristal. Elk vreemd atoom is dus nog altijd omgeven door koperatomen (bij meer toevoegen van zink of tin verandert dit wel, doordat er een tweede kristalstructuur kan ontstaan, of een andere verbinding). Blijkbaar is de binding tussen koper en het vreemd atoom minder sterk waardoor het smeltpunt daalt, en dergelijke legeringen dus makkelijker te gieten zijn. De vreemde zink- en tindeeltjes zijn ook groter dan de koperdeeltjes zodat ze wat meer plaats in het kristalrooster innemen. Bij vervorming zorgt dit voor een grotere hindernis voor de bewegende dislocaties, met andere woorden: koper-zinklegeringen (messing) en koper-tinlegeringen (brons) worden sterker. Zowel in zachte toestand als koudvervormde toestand kan de sterkte van koper ongeveer verdubbelen door met legeringen te werken (tot dus zelfs 600-700 MPa).

Messing vindt men oa terug in brazeerverbindingen en als deklaag op staalkoord voor rubberen autobanden (verbeterde binding van staaldraad met rubber). De sterkste Cu-legeringen bekomt men door ongeveer 2% Be toe te voegen (hierdoor ontstaan kleine deeltjes die voor een extra hindernis zorgen voor de dislocaties). Om het doorzakken van de bovenleidingen bij trams en treinen tegen te gaan werkt men met Cu-Cd-legeringen (Cd verhoogt de sterkte van de kabels, zonder de elektrische geleidbaarheid teveel aan te tasten).

Goud

Bronnen: zie koper

Het element goud (Au van het Latijnse aurum) bestaat uit een kern van 79 protonen, met eromheen 79 elektronen: deze deeltjesconfiguratie bestaat dus uit meer dan dubbel zoveel deeltjes vergeleken met de koperstructuur. Er zitten 2 elektronen in de eerste schil, 8 in de tweedes schil, 8+10 in de derde schil (tot dan dezelfde opbouw als bij koper), dan 8+10+14 in de vierde schil, 8+10 in de vijfde schil en tenslotte één elektron in de zesde elektronenschil.

Net zoals bij koper zal het buitenste elektron de typische structuur van stabiele gouddeeltjes (met 8 elektronen) en ertussen een zee van afgegeven losse elektronen doen ontstaan. De goudatomen ordenen zich net zoals bij koper in een kubisch vlakkengecenterde structuur. Goud komt in de natuur vooral voor als massief element, minder onder de vorm van bindingen met andere elementen. In tegenstelling tot koper is goud veel edeler van aard en vrij inert: het oxydeert niet, lost nauwelijks op in chemicaliën. Vermoedelijk heeft dit te maken met de zwaardere elektronenopbouw van goud (meer elektronenschillen) waarbij het buitenste elektron wel gedeeld wordt met andere goudatomen, maar niet met vreemde elementen.

Net zoals bij koper ontdekten de eerste mensen gouddeeltjes door het simpele feit dat ze opvielen, ze waren mooi. Bovendien werden ze zelfs relatief makkelijk ontdekt: door hun gewicht zonken ze op de bodem van rivierbeddingen. De gouddeeltjes waren eerst aanwezig in rotsen, en kwamen door erosie vrij als steentjes. Waar koper het eerste door de mens ontdekte metaal was, zou goud als tweede volgen: vanaf 5000 jaar voor Christus bij volkeren die aan de Zwarte Zee leefden. De Egyptenaren vonden het later in de Nijl, in Mesopotamië in de Tigris en Eufraat. De Thraciërs in de Balkan en de Kelten (Donau-Rijn) kenden goud vanaf 1000 voor Christus. Het zou omwille van zijn kleur, zijn duurzaamheid en zijn zeldzaamheid de menselijke evolutie fel beïnvloeden. Bepaalde culturen kregen meer aanzien doordat ze gouden voorwerpen hadden. Het werd ook een ruilmiddel, en men neemt aan dat hierop gebaseerd het eerste schrift door de mens ontwikkeld werd. De Spanjaarden zouden later bij de Inca's tonnen goud weghalen en naar Europa verschepen. In de 19^{e} eeuw zou in Californië de goldrush velen naar rivierbeddingen jagen.

Koper wordt dus voornamelijk gewonnen door gravitatie –omwille van zijn gewicht dus-, maar het kan ook via natte metallurgie gewonnen worden: hierbij wordt goudbevattende ertsen in contact gebracht met cyanide (4Au+8KCN+2H2O+O2=4(KAu(CN)2)+4KOH, waarna goud achterblijft door adsoptie op actieve koolstof. Goud is veel minder in onze aardkorst terug te vinden (ongeveer 0,004 ppm!, belangrijke vindplaatsen zijn Zuid-Afrika, Californië, Zuid-Amerika).

Door de typische elektronenstructuur behoort goud samen met zilver en koper tot de top 3 van betere geleiders van warmte (318 W/m per K)en elektriciteit. Het wordt tegenwoordig in de micro-elektronica gebruikt: fijne gouddraadjes en dunne filmen zorgen voor een duurzame (oxyderen niet) en goedgeleidende verbindingen van chips met de buitenwereld (ca 7% van huidige gebruik van goud). Voorbeelden zijn USB kabels, connectoren voor audio en video. De juwelenwereld neemt zowat 80% van de goudproductie in gebruik. Per jaar wordt zowat 2550 ton goud gewonnen. Per kg goud betaalt men in 2008 ongeveer 19.000 €.

In contact met water lost goud minder op dan koper. De standaard elektrode-potentiaal bedraagt +1,68 V. Dit heeft weer te maken met het meer edel karakter van goud (zie zwaardere elektronenconfiguratie) t.o.v. koper. Goud lost eigenlijk enkel op in koningswater (mengsel van HCl en HNO3): Au+4HCl+HNO3=HAuCl3+2H2O+NO.

Goud is ook zeer biocompatibel en dus vrij inert tegenover het menselijk lichaam: vandaar ook het gebruik als juwelen.

Goud heeft een vergelijkbaar smeltpunt t.o.v. koper, wat er op wijst dat de bindingssterkte tussen de gouddeeltjes onderling vergelijkbaar is met de bindingssterkte tussen de koperdeeltjes onderling.

Element	Densiteit (g/cm^3)	Th. Uitz. Coëff. (10-6/K)	Smeltpunt (°)	Treksterkte (MPa)	E-modulus (GPa)
Cu	8,94	17,7	**1083**	200-250(zacht)	120
Au	19,3	14	**1064**	100 (zacht)	71

Bronnen:
-voor Cu: zie hoofdstuk ivm Cu
-voor Ag: Elsevier Materials Selector,N.A. Waterman, M.F.Ashby, 2000, Volume 2, P. 1363

Ondanks de vergelijkbare bindingssterkte t.o.v. koper is goud merkelijk minder sterk en hard. Dit moet te maken hebben met de dislocatiesterkte en met de aard van de glijvlakken in goud. Deze zijn makkelijker te bewegen om een of andere reden. Ook de hardheid van goud is lager dan deze van koper: zowat 20 kg/mm^2 voor goud. Bewerkt men gouden onderdelen dan kan de treksterkte en de hardheid ongeveer verdubbelen. Goud is een van de meest ductiele en smeedbare materialen, men kan het makkelijk door te hameren tot flinterdunne folies vervormen. Dit werd trouwens door oude culturen al toegepast om maskers en beelden te voorzien van een goudfilm.

Qua slijtageweerstand scoort goud niet zo goed (zie algemeen slijtagemodel): het heeft niet direct een zelfsmerend oppervlak –polijsten rendeert hier wel-, en is vrij zacht. Voor een betere performantie bij bv. connectoren heeft men naar een hardere goudlegering (toevoeging van Ni,Co) gezocht.

Gouden deklagen kunnen elektrolytisch worden afgezet vanuit cyanidebaden (AuCN opgelost in KCN geeft KAu(CN)2). Men kan ook stroomloos vergulden.

Polyester(PET)

Bronnen:
-*Wikipedia*
-*Materialen maken geschiedenis, E.Aernoudt, Werkgroep cultuur en wetenschap, 2003*
-*Kunststoffen, A. Van Haute, KULeuven, 1980*
-*VOM-Vademecum, Oppervlaktetechnieken metalen, T. van der Klis, 1989*

Waar de mens eigenlijk als eerste materiaal in contact kwam met stenen en natuurlijke materialen zoals vezels,lederhuiden, schapenvachten,…betekende de vondst van de eerste metalen (koper en goud) een ware evolutionaire stap. Hetzelfde kan gezegd worden van de pogingen in de late 19^{e} eeuw om de eerste kunststoffen te maken. In een zoektocht naar een alternatief voor ivoren biljartballen begon men te experimenteren. Door oplossen van katoen in zuren kwam men tot nieuwe chemische verbindingen wat tot cellofaanfolie leidde. Begin van de 20^{e} eeuw zou onze naar de VS uitgeweken landgenoot Baukeland, de naar hem genoemde thermoharder bakeliet ontwikkelen vanuit een reactie tussen 2 vloeistoffen, phenol en formaldehyde waarbij een onoplosbaar product ontstond. Deze eerste kunststoffen werden gebruikt als drager voor filmen (cellofaanfolie) en voor de eerste kunststofprodukten in de gezinnen (bakeliet). Waar metalen gevonden werden in de natuur en later bewerkt, zijn kunststoffen synthetisch van aard: ze komen dus niet vrij voor in de natuur en zijn een product van de geëvolueerde creatieve menselijke geest.

Polyesters zijn polymeren: esters zijn reactieproducten die ontstaan vanuit een alcohol en een zuur, poly is het Grieks voor veel. Nemen we direct als voorbeeld PET, wat de afkorting is van polyethyleentereftalaat. Deze kunststof ontstaat door 2 vloeistoffen te mengen, namelijk glycol en tereftaalzuur. De chemische formule voor glycol is C2H6O2 of qua structuur: **H**-O-CH2-CH2-O-**H**. Men merkt onmiddellijk weer op dat ook hier weer stabiele elektronenconfiguraties gevormd zijn met 8 elektronen in de buitenste schil. De twee koolstofatomen zijn hier omringd door telkens twee waterstofatomen, een zuurstofatoom en een ander koolstofatoom. De vier buitenste elektronen zijn dus gebonden aan buurelektronen. Bij zuurstof met zijn 6 buitenste elektronen zijn bindingen met twee buurelectronen –van waterstof en koolstof- voldoende om tot zijn achten te komen. Men spreekt hier van een monomeer, dat bovendien verzadigd is: alle koolstofbindingen zijn enkelvoudig, bij sommige monomeren binden twee elektronen immers met twee buurelektronen van een ander koolstofatoom: men spreekt dan van onverzadigde bindingen.
De chemische formule voor tereftaalzuur is iets complexer: C8H6O4, of qua structuur: **H-O**-CO-C-C6H4-C-CO-**O-H**. Belangrijk is hier de aromatische ring, de zogenaamde zeshoekvormige binding tussen 6 koolstofatomen. Op elk hoekpunt is er normaal een binding met een waterstofatoom en er zijn 3 dubbele bindingen tussen de koolstofatomen. Weer hier: elke koolstofatoom heeft een manier gevonden om zich te omringen met 4 eigen buitenste elektronen en 4 van buuratomen. Bij tereftaalzuur zijn 2 van de 6 waterstofatomen vervangen door een –C-CO-O-H-groep. CO staat voor een dubbele binding tussen koolstof en zuurstof: het koolstofatoom is dus links gebonden met een ander koolstofatoom, bovenaan door een dubbele binding met een zuurstofatoom en rechts nog eens via een enkele binding met een ander zuurstofatoom. In tegenstelling tot de metalen zijn alle elektronen hier vastgebonden –op de elektronen in de aromatische ring na waarbij de elektronen over de ring kunnen bewegen- zodat kunststoffen dan ook bekend staan als slechte warmte- en elektriciteitsgeleiders.
Door een polycondensatiereactie treedt er een reactie op tussen de 2 vloeistoffen waarbij zich water afsplitst Er kunnen zo tienduizenden monomeren zich ordenen in lange koolwaterstofketens. Een kunststof bestaat uit talloze van dergelijke ketens. Tussen de ketens onderling is er een zwakke Vanderwaalsbinding, soms ontstaan er sterkere bindingen op plaatsen waar een lokaal ladingsonevenwicht optreedt. Wanneer de lange

ketens kriskras door elkaar lopen spreekt men van een amorfe structuur, zitten in sommige zones de ketens parallel geschikt, dan spreekt men van een (semi-)kristallijne kunststof. Van belang is dus te weten dat vanuit 2 vloeistoffen zich een vast poeder vormt dat verder verwerkt kan worden.
PET is onoplosbaar in water en in andere chemicaliën. Daar kunststoffen ook geen elektrische energie kunnen geleiden kan er dus ook geen corrosie optreden (dit vereist immers het in oplossing gaan van ionen en het ontstaan ven een elektrisch geleidend pad).

Wat gebeurt er met kunststoffen wanneer ze worden opgewarmd. In principe worden eerst de zwakke plaatsen, tussen de ketens onderling gebroken bij het bereiken van het smeltpunt. Hierbij komen de ketens dus als langsmekaar bewegende pieren los te liggen en vormen een visceuze gesmolten massa, tenminste bij wat men thermoplasten noemt. Thermoharders hebben geen smeltpunt. Ze zijn eveneens gevormd vanuit vloeistoffen maar hierbij worden meer 3D-ruimtelijke i.p.v. lineaire netwerken gevormd. Thermoplasten zijn dus elke keer opnieuw bij opwarmen terug vervormbaar en dus ook recycleerbaar, thermoharders zijn qua vormgeving uniek en niet thermisch opnieuw te vervormen.

PET is een bekend voorbeeld van een thermoplastische polyester. Er zijn ook reacties mogelijk tussen andere vloeistoffen, bv. tussen azijnzuur en methanol. Hierbij zijn er geen aromatische radicalen wat deze kunststof minder sterk maakt.
Omwille van zijn sterkte-eigenschappen wordt PET verwerkt tot textielvezels (Dacron) en tot folie (bv toplaag op Samsonite-koffers). Hierbij worden PET-granulaten terug opgewarmd in een extrudeerschroef en bv. bij vezels doorheen een vlakke cirkelvormige matijs met openingen geduwd en getrokken. De PET-smelt kan ook in een matrijs gespoten worden (spuitgieten) waarbij bv de eerste vormen voor flessen voor frisdrank onststaan (‘preforms’, die later via een blaasproces aanleiding geven tot kunststofflessen). PET-materiaal werd gepatenteerd in 1941, PET-flessenin 1973. Momenteel wordt het aangemaakt door diverse firma’s.

Polyesters bestaan ook als thermoharders. Waar PET een verzadigde structuur heeft, bestaan er ook gelijkaardige reactieproducten met dubbele koolstofbindingen, men spreekt van onverzadigde polyesters. Door copolymerisatie met bv. een ander monomeer (styreen) breken de dubbele bindingen open, en vormen er zich bindingen tussen beide polymeren. Dit kan op kamertemperatuur gebeuren o.i.v. een katalysator. Het produkt kan gemengd worden met glasvezels (wildwaterbanen) of met zandkorrels (polyesterbeton, Holonite, men vertrekt hier van orthoftaalzuur). Het produkt kan dus gewoon in open lucht uitgeborsteld worden of in een mal gegoten worden (deurdrempels Holonite).

Ook de bekende alkydverven (alkyd=**alc**ohol+ac**id**)zijn thermohardende polyesters. Uit glycerol en ftaalzuuranhydride ontstaat bij 250°C een alkydhars (gelvorm). Deze gelvorming kan direct plaatsvinden in een matrijs waarbij een eenmalig produkt ontstaat. Meestal wordt deze alkydhars gebruikt als lijm en in verven. Hierbij wordt de gel gemengd met een plantaardige olie. Door een oxydatie van de dubbele bindingen van de

olie treedt een droging van de verf op. Men kan deze verven ook verdunnen in solventen waarbij dus eerst een fysische droging optreedt (verdampen van verdunningsmiddel) vooraleer de oxydatie-droging optreedt. High-solid verven (Ford) zijn hier een voorbeeld van. Er bestaan ook watergebaseerde emulsies waarin zich fijne alkydharsdeeltjes bevinden.

Wenst men polyesters te vervormen dan breken bij thermoplasten de bindingen tussen de ketens, en worden de ketens uitgerokken. Het materiaal kent dus naar analogie met zijn lage smeltpunt een lage treksterkte en een lage E-modulus:

Element	Densiteit (g/cm^3)	Th. Uitz. Coëff. (10-6/K)	Smeltpunt (°)	Treksterkte (MPa)	E-modulus (GPa)
Cu	8,94	17,7	**1083**	200-250(zacht)	120
PET(th.pl.)(*)	1,3	10-100	**225**	50-100	1-3

(*) Thermohardende PET zal tgv zijn netwerkstructuur een hogere gebruikstemperatuur hebben (geen smeltpunt), een hogere sterkte/hardheid, en een lagere rek (+hogere E-modulus) en thermische uitzetting.

Bronnen:
-Vink, materiaalleverancier (densiteit, smeltpunt)
-Materials Selection Wallchart, M.F. Ashby, 1994

Qua slijtvastheid bij contact met andere voorwerpen zijn kunststoffen minder hard. Men meet de hardheid bv. door een kogeldrukhardheid (Vink, DIN 53546): thermoplastisch PET heeft dan een waarde van 130 N/mm^2. De lagere E-modulus is dan weer wel interessanter naar slijtagetoepassingen. Sommige kunststoffen worden ook gekarakteriseerd door een lagere wrijving.

Siliconen of glasachtige polymeren

Bronnen: zie polyester

Omdat het element silicium verwant is aan koolstof –het heeft namelijk ook 4 buitenste elektronen- is de mens erin geslaagd om naar analogie met koolwaterstofpolymeren ook polymeerketens te maken op basis van Si-O-bindingen. Men vertrekt van zand als basisingrediënt en reduceert dit tot metallisch silicium. Door in de buurt van een katalysator dit silicium op hogere temperatuur te in contact te brengen met een organochloride (formule RCl, R kan bv een methylgroep CH3 voorstellen) ontstaat R3Si-Cl of R-Si-Cl3. Elk Si-atoom is dus omgeven door 4 bindingen: ofwel met een Cl-atoom en 3 methylgroepen in het eerste geval, ofwel met 3 Cl-atomen en één

methylgroep in het laatste geval. Een veel gebruikt monomeer is polydimethylsiloxaan (vloeistof) (PDMS) dat ontstaat door R2-Si-Cl2 te laten reageren met water: elk siliciumatoom is dus omgeven nu door 2 Cl-atomen en 2 methylgroepen. Door de reactie met water worden de Cl-atomen afgesplitst en vervangen door OH-groepen: er ontstaat dus R2-Si-(OH)2. Verder reageren doet een –(R2-Si-O)-keten ontstaan met op de uiteinden van de keten een Si-R3 groep. In de monomeer (kortere ketenlengte bij oliën en vetten) of polymeer zit elk silicium-atoom dus omgeven door 2 zuurstofatomen en 2 methylgroepen.
Siliconen vindt men commercieel terug onder diverse vormen:
-smeermiddelen
-sprays
-thermoharders
-siliconenrubbers

Bij smeermiddelen zorgen de Si-O-bindingen voor een betere T-bestendigheid: de viscositeit wijzigt niet veel in een breed temperatuurgebied, wat verklaart waarom deze oliën zo populair zijn in vele industriële toepassingen en verkozen worden boven minerale oliën. Pas boven de 150°C kan er een oxydatie van de R-groep optreden waardoor gelering ontstaat.
De Si-O-bindingen zorgen nog voor een andere interessante eigenschap: men bekomt een hydrofoob of waterafstotend oppervlak zoals bij glas. Vernevelt men PDMS onder sprayvorm dan bekomt men een veel gebruikt release-middel bij vele kunststofverwerkende toepassingen.

Thermohardende siliconen ontstaat vanuit monomeren met slechts één methylgroep en dus 3 zuurstofatomen. Er ontstaat een 3-dimensionale vernetting (glasachtig) wat typisch is voor een thermoharder. Er bestaan geen toepassingen van thermoplastische siliconen. Enkele producenten van siliconen: Dow Corning (patent 1943), Rhone Poulenc, Wacker,…. Siliconen worden oa toegepast in de electronica (behoud electrische eigenschappen in breed T-gebied) en voor siliconenimplantaten (vanwege zijn chemische inertie).

Siliconenrubbers worden tegenwoordig vaak gebruikt als afkitmiddel. Door PDMS-ketens te laten vulcaniseren met een organisch peroxide ontstaan bindingen tussen de lange polymeerketens via telkens 2 methylgroepen: de onderste R-groep van een -(R2-Si-O)n-keten reageert met de bovenste R-groep van een een onderliggende andere keten. Hierbij worden de 2 bindende CH3-groepen omgevormd tot een –Si-CH2-CH2-Si-brug tussen 2 polymeerketens. Dit zorgt voor een versterkt siliconenprodukt.

Door de typische elektronenbindingen kenmerkend voor alle polymeren zijn deze producten slechte geleiders van warmte en elektriciteit. Ze zijn ook onoplosbaar in water en kunnen niet corrosief aangetast worden.

Bij opwarmen zorgen de Si-O-bindingen in deze producten dus voor een betere T-bestendigheid ten opzichte van andere kunststoffen.

Element	Densiteit (g/cm^3)	Th. Uitz. Coëff. (10-6/K)	Smeltpunt (°)	Treksterkte (MPa)	E-modulus (GPa)
Cu	8,94	17,7	**1083**	200-250(zacht)	120
PET (th.pl.)	1,3	10-100	**225**	50-100	1-3
Siliconen (elastomeer)	1,5	200-400	*	2-9	0,01-0,03

Bronnen:
-Materials Selection Wallchart, M.F. Ashby, 1994
-deze gegevens gelden voor rubbers. Deze hebben dus geen smeltpunt, wel een maximale gebruikstemperatuur die tot 335°C en hoger kan gaan.

In de polymeergroep liggen de siliconen dus meer bij de rubbers of elastomeren: meer rek (lagere E-modulus) en minder sterk.[1]

Siliconenlakken zijn eigenlijk kleine siliconenpolymeerdeeltjes (thermoharder) die rondzweven in water. Na aanbrengen van de lak, verdampt het water en door verder moffelen of uitbakken op 100-200°C ontstaat de hechting met het substraat en een verdere aaneenkitting van de polymeerdeeltjes (geen smelten!). Ze worden o.a. toegepast op kachels en haarden vanwege hun T-bestendigheid. Om siliconenlakken sterker te maken worden epoxy-groepen ingebracht (in plaats van een methylgroep wordt dus in de keten een epoxygroep aangehaakt): men spreekt van epoxy-siliconenlakken. Deze hebben dezelfde release-eigenschappen van gewone siliconenlakken maar zijn sterker en harder (info R. Carleer in Purpro-project 2008). Siliconenlakken kunnen ook als poederlak aangebracht worden (ref. CoRI, Oxyplast).
(*epoxyketens maken siliconen sterker en harder, vreemd is dat we hier over thermoharders spreken, dus de glasachtige polymeren die al bekend staan als krasvaste lakken, niet tegenstrijdig?)*
Door PDMS onder gasvorm in een PACVD-reactor te brengen worden de monomeren geïoniseerd in een lagedrukomgeving (Ar-plasma) en energetisch aangetrokken door een te bedekken substraat. Men spreekt hier van plasmasiliconen die fungeren als dunne (<0.1 µm) transparante glasachtige beschermingslaagjes (toepassing als Plasil bij Valéo-reflectoren) of als antigraffiti- of easy-to-clean laag (ontwikkeld door Fraunhofer-Bremen en ACMOS, geëvalueerd bij case Holonite). In de verpakkingsindustrie wordt een gelijkaardig proces toegepast om barrièrelagen aan te brengen op kunststoffolie of kunststofflessen. Deze barrièrelaag zorgt voor een langere houdbaarheid van de verpakte produkten (minder verlies van CO2 naar buiten, minder opname van zuurstof en H2O van buiten). Tetrapak zet deze lagen af op PET-folie en als inwendige GLASKIN-lagen op PET-bierflessen. Bij Krone en Coca-Cola heeft men iets gelijkaardigs ontwikkeld (BESTSET).

[1] Men zou verwachten dat de bindingen tussen de ketens het material juist sterker maken.

Glasachtige polymeren kunnen ook via sol-gel aangebracht worden. Men vertrekt hier echter niet van PDMS maar van organosilanen of siliciumalkoxides genoemd: elk siliciumatoom is omgeven door 1 organische R-groep en 3 RO-groepen. De polymeerdeeltjes zijn zoals in een verf in suspensie in een waterige emulsie. Waar bij verven het water als verdunningsmiddel dient (om als verf aangebracht te worden) reageren bij sol-gels de polymeerdeeltjes met water: hierbij worden de OR-groepen omgezet in OH-groepen. Door verdere afsplitsing van water (condensatie) vernetten verschillende R-Si-(OH)3 monomeren tot een gel. Twee naastmekaarliggende –Si-OH-groepen verbinden tot
één -Si-O-Si-groep. Er ontstaan zoals bij thermohardende lakken 3 dimensionale Si-O-bindingen die zich als kleine nanodeeltjes (<100 nm) in een polymeermatrix gedragen. Dergelijke sol-gel lagen ondergaan meestal ook een verder uitbakken bij hogere temperaturen. Diverse bedrijven brengen deze glasachtige polymeren aan als krasvaste transparante toplaag: ICT Coatings op polycarbonaat (automobiel), Eques, Nano-X,… Mercedes-Benz brengt deze sol-gel-laklaag aan op gelakte carroserieplaat (Techniline 2003, Clearcoat). Men spreekt in de nanohype van het begin van de 21^{e} eeuw massaal over nano-coatings terwijl sol-gels al in 1939 beschreven werden in een eerste patent. Men kan aan dit soort producten extra nanodeeltjes toevoegen om nieuwe eigenschappen te bekomen. Vermoedelijk zijn de meeste thans commercieel beschikbare producten klassieke glasachtige sol-gels. De R-groep kan ook fluorgebaseerd zijn wat dan leidt tot een nieuwe groep van releasecoatings. In de staalindustrie worden glasachtige sol-gels verder ontwikkeld als alternatief voor chromaatlagen (conversielagen). Deze laagjes zorgen voor een gelijkwaardige hechting op het staal en corrosiebescherming (info OCAS-CRM). Er wordt o.a. onderzoek verricht op sol-gel lagen (ook ORMOCER=organically modified ceramics!) bij TNO, UHasselt en CMSE.

Er bestaan ook silazaanverven (MAVRO, antigraffiti-toepassingen, release- case bij Holonite) waarbij men vertrekt van een
-(SiH2-NH)-monomeer. Elke siliciumatoom is dus omgeven door 2 waterstofatomen en 2 stikstofatomen die zelf ook nog eens aan een waterstofatoom zijn gebonden. Het is niet duidelijk of het hier om een sol-gel gaat.

Zilver

Bronnen: zie koper

Het element zilver (Ag van het latijnse argentum) bestaat uit een kern van 47 protonen, met eromheen 47 elektronen: 2 elektronen in de eerste schil, 8 in de tweede schil, 8+10 in de derde schil, 8+10 in de vierde schil en één elektron in de vijfde schil. Zilver is door deze elektronenopbouw net zoals goud en koper een van de betere geleiders voor warmte en elektriciteit. Het is zelfs de beste warmtegeleider van alle materialen en de op een na ook beste electrische geleider (diamant is nog meer geleidend). Men bekomt hier weer een kubisch vlakkengecenterde kristalstructuur. In de natuur komt zilver voor als argentiet (Ag2S) en AgCl. Het is een edel metaal, dat vrij stabiel is in water en enkel door geconcentreerde zuren zoals HNO3 en H2SO4 wordt aangetast. Het reageert met zwavel en waterstof, wat leidt tot het verzwarten van zilveren voorwerpen.

De eerste zilverwinning had plaats in Egypte, zowat 5000 jaar voor Christus. De Grieken haalden al tot 4 kg zilver uit 1 ton lood (zilver was een bijproduct geworden bij de winning van lood). Zilver wordt ook een betaalmiddel, en dringt later ook door bij de Romeinen.

Zilver wordt momenteel voor ongeveer 70% gewonnen als bijproduct bij de winning van andere non-ferrometalen zoals zink, koper en lood. Slechts 30% wordt rechtstreeks uit zilverertsen gewonnen. Zilver wordt ook gewonnen bij de electrolytische zuivering van koper. Belangrijke zilverertslanden zijn Mexico, Canada, Peru en de VS. De aanwezigheid in de aardkorst bedraagt ongeveer 0,07 ppm. Per jaar wordt ongeveer 20.000 ton zilver gewonnen (prijs/kg anno 2008 is ongeveer 325 €).

De standaard-elektrodepotentiaal is +0,8 V en ligt tussen deze van koper en goud in. Het heeft een iets lager smeltpunt dan koper en goud.

Element	Densiteit (g/cm^3)	Th. Uitz. Coëff. (10-6/K)	Smeltpunt (°)	Treksterkte (MPa)	E-modulus (GPa)
Cu	8,94	17,7	**1083**	200-250(zacht)	120
Au	19,3	14	**1064**	100 (zacht)	71
Ag	10,5	19	**960.8**	140 (zacht)	71

Bronnen:
-voor Ag: Elsevier Materials Selector, N.A. Waterman, M.F. Asbhy, 2000, Volume 2, P. 1363

Zilver is iets sterker en ook harder dan goud (25 kg/mm^2), is wel even kneedbaar dan goud. Bewerkt men zilveren onderdelen dan kan de hardheid stijgen tot ongeveer 100 kg/mm^2, de treksterkte stijgt evenwel minder (tot ongeveer 160 MPa). Qua slijtvastheid scoort het weer niet zo goed (geen zelfsmerend oppervlak en vrij zacht). Men kan zilverdeklagen aanbrengen zowel vanuit een elektrolysebad (AgCN) als via stroomloos verzilveren.
Zilver wordt vooral aangewend in de elektronica (goed geleidende schakelingen), in munten en juwelen, en op spiegels (lichtweerkaatsing). Het was een topmateriaal in de fotografie met bv bij Agfa een jaarlijks verbruik van 700 ton in de topjaren. Verbindingen zoals AgBr en AgCl zijn lichtgevoelig en ontbinden tot zilverdeeltjes. De niet-belichte zones werden dan weggenomen door natriumsulfaat waardoor een negatief beeld ontstond.
Zilver is net zoals koper ook gekend als een antimicrobieel materiaal. Het doet ook dienst als katalysator bij de winning van formaldehyde en ethyleenoxide.

Polypropyleen

Bronnen: zie polyester

Polypropyleen of polypropeen ontstaat door het verder reageren van propyleen-monomeren: CH2-CH-CH3. Hier valt weer de 8-electronen-configuratie op: het eerste koolstofatoom is gebonden aan 2 waterstofatomen en met een dubbele binding aan een volgend koostofatoom, dit volgend koolstofatoom is verder gebonden aan een waterstofatoom en een methylgroep (CH3). Zoals voor de meeste polymeren worden deze monomeren gewonnen uit aardolie, wat niets anders is dan korte koolwaterstofketens die in de oertijd onder hoge druk en temperatuur zijn gevormd uit organisch afval. Door de hoge temperatuur ontstaat er in de buurt van aardolie ook meestal een aardgasbel. Daar olie lichter is dan water, probeert de oliebron zich opwaarts te begeven waardoor winning mogelijk wordt.
De verdere reactie tussen de propyleenmonomeren gebeurt door het breken van de dubbele binding tussen de eerste twee koolstofatomen, dit maakt verdere bindingen mogelijk. De methylgroepen blijven als zijtakken op de lange ketens zitten. Het polymeer is gekenmerkt door een hoge kristalliniteit.
Polypropyleen is goed bestend tegen oplosmiddelen en corrodeert niet. Bij opwarmen breken de zijdelingse Van der Waalsbindingen het eerst en smelt het materiaal. Polypropyleen heeft ook antimicrobiële eigenschappen (bv gebruik in spuiten). Het is ook makkelijk te recylceren, het smelt namelijk bij opwarmen (en dus een thermoplast). Omwille van de sterke electronenbindingen in kunststoffen, is ook deze polymeer een slechte warmte- en electrische geleider. Het lijkt verder qua eigenschappen in het algemeen goed op polyethyleen.
Deze kunststof werd in de jaren 50 ontwikkeld, grote producenten op dit moment zijn Borealis, Sabic, Total,… Grote afnemers zijn de automobielindustrie, het wordt gebruikt voor huishoudartikelen en in vezels. Enkele typische voorbeelden: vertrekkende vanuit polypropyleen-korrels worden autobumpers voor Ford gemaakt via spuitgieten bij Belplas. Samsonite maakt gebruik van composieten die via thermoformeren tot kofferschalen vervormd worden. Deze composieten bestaan uit geweven polypropyleenvezels in een matrix van dezelfde kunststof.
Nog op te merken: polypropyleen is een van de lichtste kunststoffen, en is minder goed bestand tegen verwering (inwerking van lucht en licht op de methylgroepen).

Element	Densiteit (g/cm^3)	Th. Uitz. Coëff. (10-6/K)	Smeltpunt (°)	Treksterkte (MPa)	E-modulus (GPa)
Cu	8,94	17,7	**1083**	200-250(zacht)	120
PET(th.pl.)(*)	1,3	10-100	**225**	50-100	1-3
PP	0,9	100-300	**150**	30-90	1-2

(*) Thermohardende PET zal tgv zijn netwerkstructuur een hogere gebruikstemperatuur hebben (geen smeltpunt), een hogere sterkte/hardheid, en een lagere rek (+hogere E-modulus) en thermische uitzetting.

Bronnen:
-Vink, materiaalleverancier (densiteit, smeltpunt)
-Materials Selection Wallchart, M.F. Ashby, 1994

Wat de thermische en mechanische eigenschappen betreft volgt dit materiaal dus de smeltpuntlogica: hoe lager het smeltpunt, hoe makkelijker de ketens te breken zijn (=lagere sterkte, lagere E-modulus, hogere uitzetting). De kogelhardheid (Vink) bedraagt 64 N/mm² (wat eveneens lager is tov bv PET). Het materiaal scoort dus qua sleetbestendigheid minder goed (enkel de lage E-modulus kan een rol spelen in de tribologiewetten).

Wolfraam

Bronnen: zie koper

Het element wolfraam werd in 1779 ontdekt. De naam zou afgeleid zijn van het Duitse Wolf Rahm, wat letterlijk betekent: wolfsschuim. Dit zou te maken hebben met de lagere opbrengst tijdens de tinwinning door het optreden van een schuimvorming als gevolg van de aanwezigheid van wolfraammineralen. De engelse benaming 'tungsten' komt dan weer van het Zweeds en betekent zware steen.

Het heeft een kern van 74 protonen met eromheen verschillende schillen die in totaal 74 electronen bevatten: 2 in de eerste schil, 8 in de tweede, 8+10 in de derde, 8-10+14 in de vierde, 8+4 in de vijfde en 2 in de zesde schil. Het groot aantal elektronen kan dus doen vermoeden dat het bv op goud lijkt. Groot verschil is dat bij goud alle schillen vrij stabiel opgebouwd zijn, en dus het buitenste elektron vrij kan bewegen in het rooster van stabiele schillen. Bij wolfraam is de vijfde schil niet volledig gevuld. De buitenste twee elektronen worden gebruikt voor het aangaan van bindingen met andere atomen: WF6, WC, WO3,WS2,… Het element is dus vrij reactief te noemen. Men zou dus kunnen stellen dat dit te maken heeft met het onstabiele karakter van de schillen waardoor er meer bindingen met andere elementen wordt nagestreefd, dit in tegenstelling tot bv koper, zilver, goud. De atomen zijn opgebouw in een kubisch ruimtegecenterd kristalrooster.

De huidige wereldproductie van wolfraam bedraagt 70.000 ton/jaar, waarvan 75% afkomstig is uit China. De winning gebeurt door de reductie van oxydes met H2.

Element	Densiteit (g/cm³)	Th. Uitz. Coëff. (10-6/K)	Smeltpunt (°)	Treksterkte (MPa)	E-modulus (GPa)
W	19,3	4,4	**3380**	3126 (gegloeid)	411
Cu	8,94	17,7	**1083**	200-250(zacht)	120
Au	19,3	14	**1064**	100 (zacht)	71

Ag	10,5	19	**960.8**	140 (zacht)	71

Bronnen:
-voor W: Elsevier Materials Selector, N.A. Waterman, M.F. Ashby, 2000, Volume 2, P. 1375

Door de grotere bindingssterkte tussen de atomen ontstaat een hoog smeltpunt met lage uitzettingscoëfficiënt, een hoge treksterkte en E-modulus. Het metaal is ook vrij hard (380 kg/mm² in zachte toestand, tot 450-500 in koudvervormde toestand).

Bij opwarming blijft het tot 1200°C vrij sterk (nog 400 MPa). Het materiaal wordt technisch geproduceerd door te vervormen bij ca 1000°C: de dislocaties kunnen dan makkelijker bewegen over de glijvlakken (ductieler gedrag). Op te merken is ook de lage oxydatievastheid van wolfraam. Gezien zijn reactiviteit, reageert het ook makkelijk met wolfraam. Dit oxyde wordt vluchtig bij 10000C.

De warmtegeleidbaarheid van wolfraam is lager dan van koper-zilver-goud en bedraagt 130 W/m per K. Dit moet te maken hebben met de reactiviteit van het element waardoor de buitenste 2 elektronen eerder voor bindingen gebruikt worden, eerder dan als vrije electronen te zorgen voor een goede geleiding van warmte en elektriciteit. De slijtvastheid is goed te noemen (hoge hardheid, alhoewel minder taai).

Het metaal werd aangewend in filamenten voor gloeilampen, voor hoge-T-toepassingen, als legeringselement in staal (verhoogt de hardheid) en als katalysator in de petrochemie. Het wordt ook als elektrode gebruikt bij het TIG-lassen (T=tungsten). WF6 wordt als gas gebruikt in de micro-elektronica (etsen van structuren) en om WC-coatings te maken. Door gebruik te maken van W-sputtertargets worden WC/C-coatings gemaakt die een lage wrijvingscoëfficiënt hebben. Ook W2-coatings vertonen een lage-wrijvingsgedrag.

Fluorpolymeren

Bronnen: zie polyester

Fluorpolymeren ontstaan door het verder polymeriseren van CF2-CF2-monomeren (C2F4). Elk koolstofatoom deelt zijn 4 buitenste elektronen met de 2 omringende fluoratomen en via een dubbele binding met het naburige koolstofatoom. Fluor is een element met 7 buitenste elektronen en via het ene elektron van koolstof bereikt het de 8-elektronenconfiguratie. We spreken hier van een covalente binding.Door de reactie van CHCl3+ HF =CHClF2 +2HCl ontstaat CHClF2 dat verder reageert tot C2F4 (CHClF2=C2F4+2HCl). Er bestaan ook monomeren waarbij een van de fluoratomen is vervangen door Cl (CF2-CFCl). Bij de verdere polymerisatie van het monomeer wordt dus de dubbele C-C binding verbroken.
Het meest populaire fluorpolymeer is PTFE (polytetrafluorethyleen) dat in 1938 ontdekt werd door een medewerker van Dupont, dit door een toevallige polymerisatie van het monomeer. Dupont is momenteel een van de grootste producenten van PTFE onder de commerciële naam teflon.
Andere bekende fluorpolymeren zijn:

- PFA (perfluoralkoxy) (één fluoratoom vervangen door OC3F7-groep)
- FEP (gefluoreerd ethyleenpropyleen) (één fluoratoom vervangen door CF3-groep)
-PVDF (polyvinylideenfluoride)
- PVF (polyvinylfluoride)

Het materiaal smelt bij 327°C, waarbij er eerder een transitie gebeurt van kristallijn geordende ketens naar amorfe ketens. De gebruikstemperatuur ligt rond de 280°C –deze is meestal wat lager dan de smelttemperatuur- waarbij het dus gekend is als een thermisch beter bestendige kunststof. Door zijn hoge smeltpunt wordt het niet via spuitgieten verwerkt. De meest bekende vormgevingstechnieken bestaan uit een soort poedermetallurgie: het fluorpolymeerpoeder wordt samengeperst en gesinterd. Dit gebeurt ook bij het opspuiten van poedercoatings waarbij door de toegevoegde warmte de pellets aaneengroeien. Sommige fluorpolymeren hebben een lager smeltpunt en kunnen wel verwerkt worden via spuitgieten.

Het materiaal heeft een goede chemische weerstand tegen de meeste stoffen. Enkel vloeibare alkalimetalen tasten het aan.

De jaarlijkse wereldproductie bedraagt 150.000 ton waarvan een 10% gebruikt wordt als coatings (bron Dupont, seminarie 2010, de wereldproductie van kunststoffen is 230 miljoen ton!).

Element	Densiteit (g/cm^3)	Th. Uitz. Coëff. (10-6/K)	Smeltpunt (°)	Treksterkte (MPa)	E-modulus (GPa)
Cu	8,94	17,7	**1083**	200-250(zacht)	120
PP	0,9	100-300	**150**	30-90	1-2
PET (th.pl.)	1,3	10-100	**225(*)**	50-100	1-3
PTFE	2,18	75-100	**327**	20-30	0,2-0,3
Siliconen (elastomeer)	1,5	200-400	**335(*)**	2-9	0,01-0,03

<u>Bronnen:</u>
-Vink (densiteit)
-Materials Selection Wallchart, M.F. Ashby, 1994
-PET (als thermoharder) en siliconen hebben eerder een max. gebruikstemperatuur (geen smeltpunt) omwille van hun typische netwerkstructuur

PTFE is in de groep van de kunststoffen weer zoals de andere gegroepeerd t.o.v. de metalen als minder sterke, zachte en elastische materialen. Bekijkt men binnen de groep van de kunststoffen echter het verband tussen de smelt-of gebruikstemperatuur dan lijkt er eerder een omgekeerde relatie te bestaan met de sterkte, E-modulus en uitzettingscoëfficiënt. Dit verschil met de metalen kan veroorzaakt worden door het feit dat toevoegen van meer energie bij metalen betekent dat er een grotere bindingssterkte bestaat tussen de metaalatomen. Bij kunststoffen slaat dit eerder op de sterkte tussen

onderlinge ketens en zorgt de sterkte in de keten zelf voor de treksterkte, E-modulus en thermische uitzetting. Van belang is dus te weten dat het effect van warmte bij kunststoffen anders is dan bij metalen. De gebruikstemperatuur van kunststoffen onderdelen ligt meestal logischerwijze lager dan de smelttemperatuur. Voor vormgeving en voor optimale coatingeigenschappen te bekomen wordt naar temperaturen boven de smelttemperaturen gegaan (bv spuitgieten of uitbakken van poedercoatings). Hierbij ontstaat dan een meer amorfe of vloeibare kunststofvorm die bij het afkoelen aanleiding geeft tot een dichtere en sterkere structuur. Dit gebeurt dus wel niet bij thermoharders, rubbers, siliconen die een meer netwerkachtige structuur hebben, i.p.v. de typische ketenvorm bij lineaire polymeren zoals PP en PTFE. PTFE heeft wel tov bv PP een veel hoger smeltpunt wat de vormgeving bemoeilijkt.

PTFE heeft een kogelhardheid van 25 N/mm²(Vink). Qua sleetbestendigheid scoort het door zijn lage E-modulus en vooral door zijn lage wrijvingscoëfficiënt (0.06-0.25) tot de populaire lage-wrijvingsmaterialen. De onderkant van computermuizen en van strijkijzers bestaat uit teflon. Het is ook een vrij inert materiaal, dat een vrij lage oppervlakteënergie vertoont (ca 20 mN/m, wat overeenkomt met hoek van ca 120°), wat dan weer zijn succes verklaart als antikleeflaag op bv bakpannen. Dit staat in verband met de sterke C-F binding (1 elektron vs 7 elektronen) waardoor het materiaal niet de neiging vertoont om met andere materialen te binden. Bij wrijvingscontacten wordt teflon ook deels overgedragen naar het tegenmateriaal. Teflon zou ook bij schuifspanningen aanleiding geven tot het langs elkaar bewegen van de ketens wat de lage wrijvingscoëfficiënt verklaart(Kanigen, seminarie 2010).

Teflondeeltjes worden ingebouwd in chemisch nikkellagen (Kanigen, codepositie van 20vol% deeltjes van grootte ongeveer 0.5 µm), in anodisatielagen (AHC, eerder soort sealen, Tufram, Nedox), in chroomlagen. Het Centre Henry Tudor (L) zet PTFE-lagen af via sputteren van een teflon-target. Er wordt een extra structurering in de laag bekomen door de lagen af te zetten op vooraf lasergetextureerde oppervlakken, waardoor een superhydrofoob oppervlak bekomen wordt (contactoek tot 160°!!!). In het UK (Univ. Cambridge) worden extra additieven ingebouwd in tefloncoatings die er bij het uitbakken terug uit verdwijnen waardoor weer een superhydrofobe structuur ontstaat. INM in Duitsland maakt gebruik van de fluorchemie om abrasiebestendige anti-stick solgels te maken (contacthoek ca 106°). In de gewone siliconenchemie wordt dus een (CH2)2-(CF2)n-CF3 keten gebouwd op een Si-atoom.

Teflon is een van de meest inerte anti-stick materialen en kent vrij veel toepassingen op spuitgietmatrijzen en matrijzen en bakvormen voor de voedingsindustrie (FDA approved label). Recent is het onder druk komen staan vanwege het vrijkomen van PFOA (dat tijdens productie van teflon gebruikt wordt en kan vrijkomen bij hoge T). Dit verklaart het op de markt komen van de groene bakpan (Thermolon, sol-gel coating). Het inbouwen van teflon in metaalcoatings zorgt voor een betere slijtbestendigheid. Dit kan ook bekomen worden door het inbouwen van glasdeeltjes in de Teflon-Platinum coatings, die bovendien vrij zouden zijn van PFOA.

Glas

-*Bouwstoffen, A. Van Haute, KULeuven, 1981*
-*Wikipedia*
-*Materialen maken geschiedenis, E. Aernoudt, Werkgroep cultuur en wetenschap, 2003*

Glas bestaat uit siliciumoxyde : de 4 buitenste electronen van Si binden zich met 2 zuurstofatomen, er ontstaat een ionbinding die typisch is voor keramische materialen. De elektronen zijn dus niet beschikbaar voor warmte- of elektrische geleiding, wat maakt dat glas een isolator is. De glaskristalstructuur bestaat uit Si-atomen die elk door 4 zuurstofatomen omgeven zijn, elk van de zuurstofatomen heeft nog een elektron beschikbaar om verder te binden, wat leidt tot een 3D netwerk. De SiO2-vorm is enkel terug te vinden in gasvormige toestand. Bij uitkristalliseren ontstaat dus eerder een SiO4(silicaat)-netwerk !

Glas werd ontdekt ca 3000 voor Christus, toen de eerste glasparels gemaakt werden door pottenbakkers in Mesopotamië. Gezien het hoge smeltpunt van zand was men er voordien nog niet in geslaagd om glasbolletjes te maken, bv als nevenproduct bij de eerdere primitieve koperwinning. Op een gegeven moment werd zand gemengd met potas (wat een smeltpuntverlagende stof is op basis van K-carbonaat), en werden er zoals vaak eerder toevallig glaspareltjes aangetroffen. De glaswinning breidde zich nadien uit voer Egypte, het Midden-Oosten,… en men leerde zich bekwamen in het maken van glazen gebruiksvoorwerpen zoals bekers.
In de 3^{e} eeuw voor Christus ontstond een belangrijke stap voorwaarts : men kon glas beginnen blazen door er eerder toevallig een lange buis in de glassmelt te steken, de glasknol er uit te halen, en te beginnen blazen. Later ontstond in Venetië een bloeiende glasnijverheid.
In de Middeleeuwen werd ook vlakglas gemaakt door via het luchtblazen een soort cilinder te maken die dan werd opengesneden : de eerste vensterglazen voor paleizen en later voor burgerwoningen zagen zo het daglicht. In de 17^{e} eeuw liet men gesmolten glas op een koperen plaat vallen en werd er nadien met een gekoelde rol gewalst .

In 1913 en later ontdekten Belgen nieuwe glasprocédés : gesmolten glas werd doorheen een spleet tussen twee draaiende rollen gegoten (Bicheroux), of een matrijs met spleetopening werd in de smelt geduwd en omhooggetrokken (Fourcault). In de 19^{e} eeuw was België het grootste glasexporterende land ter wereld. In 1959 ontstond het thans nog wereldwijd gebruikte Pilkingtonproces waarbij gesmolten glas over een vloeibaar tinbad werd gegoten : tin is zwaarder dan glas, zodat het glas bovenaan bleef drijven op een glanzend gesmoten tinoppervlak (dus ook glad glasoppervlak).

Zand is een van de meest voorkomende stoffen op aarde. Het bestaat uit kleine korrels (63 µm tot 2 mm) afbraakmateriaal van gesteenten die door wind en water zijn vervoerd. Er bestaan veel verschillende soorten zand. Bij ons bestaat het vooral uit graniet, een stollingsgesteente dat in de aardkorst ontstaan is en voor ongeveer de helft uit kwarts

bestaat. Zand word gewonnen in zandgroeven, en vormt dus een belangrijk bestanddeel voor glas. We staan er niet meer bij stil dat de eerste SiO_2-molekulen gevormd werden vanuit oergassen ontstaan bij de oerknal en het zo later in onze planeet is terechtgekomen. De mens heeft dit oermateriaal nu leren bewerken tot diverse gebruiksvoorwerpen, in feite een mooi staaltje van materiaal-mens evolutie !

Glas heeft een hoog smeltpunt (1710°C) wat het dus moeilijk bewerkbaar maakt. De mens heeft in zijn creativiteit een aantal trucs bedacht. Door het toevoegen van oxyden zoals Na_2O (aanwezig in soda of Na_2CO_3) en K_2O wordt het Si-O netwerk lokaal verbroken : Na heeft bv maar één elektron en bindt zich een zuurstofatoom, dat zelf dus niet meer verder kan binden. Door deze verbroken netwerkstructuur is er minder energie nodig om tot smelten te komen. Toevoegen van andere oxyden (pigmenten) met twee elektronen, leidt tot een perfect inbouwen in de glasstructuur en dus geen smeltpuntsdaling.
Wanneer men bovendien vanuit de glassmelt snel afkoelt, kan dit Si-O-netwerk niet ontstaan en creëert men een amorfe structuur. Glas blijft zo nog lange tijd een zekere viscositeit (onderkoeld glas is een veelgebruikte term) behouden wat het bv nog bewerkbaar houdt bij temperaturen van 700°C. Pas bij het bereiken van de zogenaamde glasovergangstemperatuur (Tg) ontstaat een vaste faze. Het meeste glas in onze directe omgeving is amorf van structuur . Een typische samenstelling is 70-75% SiO_2, 13-17% Na_2O, 5-10% CaO (CaO wordt toegevoegd voor een betere chemische resistentie). Glas is doorzichtig van natuur en heeft bepaalde optische eigenschappen. We gaan hier verder niet op in, dit is in feite allemaal terug te brengen tot de interactie (botsing) van energiedeeltjes (licht) met de typische elektronenstructuur van glas.

Glas wordt tegenwoordig door de grote producenten op de markt gebracht als vlakglas (ramen, deuren, spiegels), verpakkingsglas (glazen, vazen, flessen) en technisch glas (bv glasvezels). Flessen worden via een blaastechniek bij 700°C geproduceerd. Glazen drinkvoorwerpen worden geperst. In beide gevallen gebruikt men keramische vormen. AGC (Ashanti Glass Corporation, het vroegere Glaverbel opgericht in 1961) heeft vestigingen in Mol, Moustier-sur-Sambre en Jemeppe-sur-Sambre en produceert zowat 440.000 m^2/dag (glasbreedte ca 3m). Andere grote glasproducenten zijn Pilkington, Saint-Gobin,…

Er bestaan nog een aantal typische glassoorten. Getemperd glas ontstaat door gesmolten glas onder de glasovergangstemperatuur te brengen waarbij de buitenkant begint te stollen. De binnenkant blijft dus nog warm en stolt later, hierbij onstaat een drukspanning in de al gestolde kant . Het glas krijgt zo een grotere breukweerstand (bv bij steeninslag). Bij gelamineerd glas wordt een kunststoffolie tussen 2 glasplaten geplaatst (=minder verspreiding van scherven bij breuk, veiligheidsglas). Bij glas voor isolatiedoeleinden wordt er tussen 2 vensterglazen in een raam lucht ingesloten.

Wanneer een glazen voorwerp wordt opgewarmd ontstaat er door de lage warmtegeleiding meestal een temperatuurverschil. Hierdoor zet het warme gedeelte uit en ontstaan er trekspanningen in het omgevende glas, waardoor het breekt. Hittevast glas bevat bv 4% Na_2O, 12% B_2O_3, 2% Al_2O_3 en 82% SiO_2, waardoor men een lagere

uitzettingscoëfficiënt bekomt (bv Pyrex ovenschotels). Bij vitrokeramische kookplaten worden er speciale oxyden toegevoegd die kiemvormend werken en dus bij de glasvorming aanleiding geven tot een overwegend kristallijne (ca 70%) structuur. Dit leidt tot een hoge krasvastheid en een lage thermische uitzetting.

Keramische materialen hebben door de sterke ionbinding meestal een hoog smeltpunt en dus een hoge sterkte, E-modulus en lage thermische uitzetting :

Element	Densiteit (g/cm^3)	Th. Uitz. Coëff. (10-6/K)	Smeltpunt (°)	Treksterkte (MPa)	E-modulus (GPa)
Cu	8,94	17,7	**1083**	200-250(zacht)	120
glas	ca 2,5	0,4-10	**1710**	700-1100	55-80

Bron :
-Materials Selection Wallchart, M.F. Ashby, 1994
-de sterkte is weergegeven als druksterkte, deze is ongeveer 15 keer zo groot als de treksterkte
-gewoon glas heeft een thermische uitzettingscoëfficiënt rond de 9 (Na-houdend), B-houdend glas tussen de 3 en 5, kwartsglas rond de 0.45 à 0.9, zuiver kristallijn)

In bovenstaande tabel zou in feite ook de glasovergangstemperatuur moeten staan : deze bedraagt voor gewoon glas (Na) ongeveer 730°C. Ten opzichte van de metalen zitten de echt lage uitzettingscoëfficënten bij het meer kristallijne kwartsglas. De meer amorfe structuur van gewoon glas leidt tot hogere coëfficiënten. Dit verschil in structuur heeft echter geen impact op de E-modulus : deze ligt rond dezelfde waarden en ligt in de buurt van de metalen, de treksterkte is heel laag (bros karakter van keramieken). De druksterkte ligt ook in de buurt van de metalen. T.o.v. de meeste keramische materialen ligt glas dus eigenlijk qua sterkte en E-modulus gevoelig lager en beantwoordt het dus niet de tot nog toe aanwezige relatie tussen structuur en mechanische eigenschappen (kunststof-metaal-keramiek). Op basis van de smelttemperatuur scoort glas nu ook weer niet zo hoog, zodat een vergelijking met de metalen eigenlijk wel kan.

Gewoon glas heeft een hardheid van ongeveer 600-700 HV (Elsevier Materials Selector, Volume 2, P.1449). Op slijtagegebied zou glas dus op het eerste zicht niet zo hoog scoren : gemiddeld lagere hardheid, met een E-modulus die op metalen lijkt, en ook geen lage-wrijvings-oppervlak.

Glas wordt meestal gecoat omwille van verbetering van optische eigenschappen : gecoat glas (een laag van totaal ongeveer 100 nm dik bestaande uit gesputterde

SiO2/TiO2/Si3N4-lagen) zorgen voor een reflectie van zonlicht in de zomer en houden warmte-energie binnenskamers in de winter. Men spreekt hier dus van reflectie van IR-straling. Een combinatie van zilver en ZnO zorgt voor de blauwachtige look op architectuurglas, voor spiegels wordt ook gebruik gemaakt van zilvercoatings. Antibacterieel glas is aangerijkt met zilverdeeltjes in de toplaag. Brilglazen worden van een antireflectielaag (ontspiegeling) voorzien. Men spreekt hier van het reduceren van de reflectie van licht. Ze bestaan uit SiO2 en TiO2. (Industrial PVD and PACVD coating activities in Belgium : a status report, WTCM-OP 07, 2001). Het doorzichtig of transparant zijn van glas heeft te maken met zijn amorfe structuur (geen korrelgrenzen of porositeit). Het is uiteindelijk door deze transparantie dat glas zo massaal wordt aangewend.

Tot slot kan gezegd worden dat glas een goede weerstand heeft tegen de meeste chemicaliën. Het wordt bv wel door HF aangetast. In vaatwasmachines kan een soort glascorrosie ontstaan : dit is de reactie van het Na2O in het glas met water tot NaOH wat het glas verder aantast .

Aluminium

Bronnen :
-zie koper

Het element aluminium bestaat uit een kern van 13 protonen en 13 neutronen, met er omheen 13 elektronen die gerangschikt zijn als volgt : 2 elektronen in de eerste schil, dan 8 electronen in de tweede schil en 3 elektronen in de buitenste schil. Aluminium deeltjes ordenen zich in een kubisch vlakken gecenterd (fcc) kristalrooster met metaalbindingen onderling. De 3 vrije elektronen cirkelen weer tussen de individuele atomen door en zorgen er voor dat een goede electrische geleiding ontstaat. De geleidbaarheid bedraagt ongeveer 2/3 deze van koper.

Nog even herhalen : deeltjes botsen, bewegen en binden meestal ten gevolge van de energie die ze bezitten naast hun massa. Komen 2 Al-deeltjes in elkaars buurt dan binden ze : zowel in een stabiel kristalrooster als volgens een metallieke binding (en dus bereiken van stabiele 8-electronenconfiguratie). Komt een Al-atoom in de buurt van een zuurstofatoom dat ontstaat een sterke ionbinding : de 3 buitenste electronen van 2 Al-atomen binden zich met de 6 buitenste electronen van 3 zuurstofatomen. Er onstaat door afgifte van de Al-electronen aan de zuurstofatomen een stabiele 8-elektronenconfiguratie, zowel bij zuurstof als bij aluminium. Het is deze stabiele Al-O-binding die meestal op aarde voorkomt in de vorm van bauxiet (gehydrateerd Al2O3), Al-silicaten,… en waaruit Al zal gewonnen worden . Aluminium komt na zuurstof en silicium het meest voor in de aardkorst.

Gezien zijn sterke binding met zuurstof heeft het tot in de 19^{e} eeuw geduurd eer men het metaal kon winnen uit bauxiet. Het was dus in tegenstelling tot andere metalen niet bekend bij onze verre voorouders.

Aluminium heeft een lager smeltpunt (660°C) wat meteen zijn lagere sterkte en E-modulus verklaart. Het is een goed vervormbaar (kneedbaar) metaal. De uitzettingscoëfficiënt ligt ook hoger.

Element	Densiteit (g/cm^3)	Th. Uitz. Coëff. (10-6/K)	Smeltpunt (°)	Treksterkte (MPa)	E-modulus (GPa)
Ti	4,51	7,6	**1668**	900-1500	105-120
Fe	7,83	10,6-12,6	**1536**	150-2000	210
Cu	8.94	17,7	**1083**	50-620	120
Al	2,7	23,5	**660**	20-550	78
Mg	1,74	27	**650**	80-300	43
Zn	7,13	39,7	**420**	n	100
Pb	n	n	**327**	<20	18

Bronnen :
-zie koper

Aluminium kende al direct een gebruik in vliegtuigvleugels omwille van zijn lage gewicht. In het begin van de 20^e eeuw gebruikte men hiervoor Al-Cu-legeringen waardoor men de klassieke sterkte van zuiver Al (ongeveer 150 MPa) kon verdubbelen. Deze legering kreeg de naam 'duraluminium'. De koperatomen zitten tussen de aluminiumatomen in de smelt en bij traag afkoelen ontstaan Al2Cu deeltjes in het gestolde aluminium. Deze zijn vrij groot (enkele micron) en hebben als dusdanig niet veel impact op de sterkte. Door na extrusie op 500°C -er treedt oplosgloeien op- snel af te koelen blijft het koper als het ware ingevroren in het aluminium (vaste oververzadigde oplossing). Door dan even op te warmen (ca 150°C) of bij kamertemperatuur een paar dagen te wachten, scheiden er zich op veel meer plaatsen fijnere submicron precipitaten uit. Bij vervorming van de legering gaan deze wel de dislocatiebewegingen hinderen waardoor het materiaal dus sterker wordt.
Aluminium wordt in de huidige maatschappij ook gebruikt als blikjes voor frisdrank (Coca, bier,…). Men gebruikt hiervoor een Al-Mn legering. Men vertrekt van plakken Al van ca 20 cm dik die via een walsoven op 500°C en langsheen diverse walsrollen passeren om tot een dikte van ca 1 mm te komen. Koudwalsen leidt zelfs tot diktes van 15 µm. Dit laatste is het geval voor het bekende huishoudfolie (is wel gemaakt uit zuiver 99.5 % Al). Het metaal krijgt hier zijn sterkte door koudversteviging. Bij het pletten bewegen de dislocaties, ontstaan er nieuwe en hinderen het totaal van dislocatiebewegingen. Al-legeringen kunnen dus meestal op 2 manieren sterker gemaakt worden : via koudversteviging en/of via precipatieharding. De temperatuur die gebruikt is om tot fijne precipitaten te komen (hier dus de 150°C) bepaalt ook de latere gebruikstemperatuur. Immers bij gebruik boven de 150°C zullen deze precipitaten terug beginnen aaneengroeien tot grovere deeltjes met dus een nadelig gevolg op de sterkte. Ongeveer een kwart van de huidige Al-productie wordt gebruikt voor extrusieprofielen (bv voor ramen). Ook hoogspanningskabels worden uit Al-legeringen gemaakt : door hun lagere gewicht zakken ze minder door. Ladders worden eveneens uit Al gemaakt.

Er bestaan nog andere types kneedlegeringen waarbij Al-Mg of Al-Zn-Mg-legeringen ontstaan. De MgZn2 precipitaten zorgen voor nog sterkere legeringen dan het al eerder genoemde duraluminium.

In de automobielindustrie wordt vooral gebruik gemaakt van gietlegeringen waar Si is aan toegevoegd. Het silicium zorgt voor een betere gietbaarheid –de binding tussen Al en Si is minder sterk dan tussen 2 Al –atomen waardoor het smeltpunt lager ligt- en zorgt bovendien dat er in de gestolde structuur siliciumkristalletjes voorkomen die de hardheid en slijtvastheid bevorderen. Wielvelgen en motorblokken worden uit Al-Si-legeringen gemaakt.

Te onthouden is dat er dus bedrijven zijn die aluminium extruderen of walsen om tot een eindproduct te komen, daarnaast zijn er ook de gieters. Allen vertrekken ze van dikke plakken Al die door de Al-producenten gemaakt worden.
Enkele namen :
-Hassal (coquille- of zwaartekrachtgieten, gebruik van gietijzeren matrijzen)
-Riskin (hogedrukspuitgieten)
-Pedeo (hogedrukspuitgieten)
-Aluwiel (coquillegieten en lagedrukgieten)
-Breecast (coquillegieten en lagedrukgieten)
-Sobinco (hogedrukspuitgieten)
-Hydro-Aluminium (extrusie)
-Aleris (ex-Corus, Duffel) (extrusie)
-E-max (extrusie)
-Al-folie is bekend sinds 1947 en op de markt gebracht door Reynolds Metals (nu deel van Alcoa. De folietak is overgenomen door Reynolds Packaging).

Momenteel worden er jaarlijks zowat 35 miljoen ton Aluminium geproduceerd (cijfers 2006 www.aluminiumcenter.be), dus meer dan het dubbel van de jaarlijkse koperproductie. De grote Al-producenten zitten in de VS, Rusland, Canada,China, Australië, Brazilië, Noorwegen,…Het gebruik is in grote lijnen als volgt verdeeld qua toepassingen :

-37% automobiel, luchtvaart
-15% bouw
-23% blikjes, folie
-8% electrische toepassingen
-8% huishoudtoepassingen (bakpannen, zool van strijkijzers)
Aluminiumafval wordt meer en meer gerecycleerd (door te smelten).

Er bestaan meer dan 400 verschillende Al-legeringen. De kneedlegeringen worden in een 8-tal reeksen onderverdeeld en aangeduid met een code van 4 cijfers (VOM studiedag 14/12/2010 Aluminium en zijn legeringen). Het eerste cijfer duidt een bepaalde reeks aan (op basis van voornaamste legeringselement). De laatste 2 cijfers duiden op een volgnummer in die reeks en het tweede cijfer op een bepaalde aanpassing. Bij de 1000 reeks duidt dit op de zuiverheid (bv 1050 is 99,50% Al).

Reeks	Voornaamste legeringselement	Versteviging
1xxx	Min 99% Al	Koud (69-186 Mpa)
2xxx	Koper(meestal<5%)	Precipitatie (ca 450 Mpa)
3xxx	Mn(0,05-1,8)	Koud (110-300 MPa)
4xxx	Si (0,6-21,5)	Koud en precipitatie
5xxx	Mg (0,2-6,2)	Koud (125-350 MPa)
6xxx	Mg en Si	Precipitatie (125-400 MPa)
7xxx	Zn (0,8-12)	Precipitatie (220-605 MPa)
8xxx	Andere (bv Li)	

Meestal wordt bij de 4-cijfer code nog een letter toegevoegd die informatie geeft over de toegepaste verstevigingsmethode.
Gietlegeringen worden aangeduid met een 3-cijfer code. De belangrijkste reeks is de 400-reeks met Si als legeringselement. Gietlegeringen kunnen verstevigd worden door precipitatieversteviging, niet door koudversteviging.

Aluminium wordt gewonnen uit bauxietertsen. Gezien de grote stabiliteit van de Al-O-binding is het niet zo makkelijk om hieruit zuiver Al te halen. De grootste wereldreserves aan bauxiet bevindenzich in Australië, Brazilië, Rusland, Guinea.

In een eerste reeks stappen wordt het bauxieterts gezuiverd (Bayer-proces). Men brengt hierbij het erts in oplossing in NaOH bij 200°C (er ontstaat Al2O3.Na2O) . De onzuiverheden (andere oxides) blijven hierin onoplosbaar en kunnen afgescheiden worden (bezinksel of schuim worden verwijderd, bv door filtratie, de zogenaamde rode modder). Na hydrolyse ontstaat gehydrateerd Al2O.3H2O en wordt NaOH gerecupereerd. Vervolgens komt er nog een ovenbehandeling op 1200-1300°C waarbij zuiver Al2O3 ontstaat (het chemisch gebonden water wordt dan verwijderd). Bij al deze chemische processen ontstaan dus typische evenwichtsvormen.

Bij een elektrolyse-proces (Hall-Héroult, einde 19^{e} eeuw) wordt vervolgens zuiver Al gewonnen uit een vloeibaar mengsel dat bestaat uit een oplossing van Al2O3 in gesmolten kryoliet (Na3AlF6) bij 960°C. Het mengsel wordt in een grafieten pot geplaatst die als kathode fungeert, in het bad wordt ook een grafieten anode geplaatst. De oplossing bestaat dus uit aluminiumoxyde-deeltjes die bewegen langsheen kryolietdeeltjes. Door een positieve spanning aan te leggen op de anode en een negatieve op de kathode creëert men een onevenwicht. Hierdoor beginnen elektronen te bewegen in de uitwendige stroomkring en gaan er ionen ontstaan in de oplossing. Het eigenaardige is nu dat de stabiele 8-elektronenconfiguraties in Al2O3 (aluminium geeft zijn 3 buitenste electronen af aan zuurstof) zich als het ware losmaakt uit de binding als een positief Al-ion, naar de kathode beweegt en daar als een metaal neerslaat. Het laat dus zijn 3 buitenste electronen achter en gaat er dus nieuwe halen op het kathode-oppervlak. De ionbinding in het oxyde wordt dus bij dit proces omgezet in een metallische Al-Al binding, die hier dus o.i.v. de aangelegde spanning een meer stabiel evenwicht vormt. Nog anders gezegd : men springt van de ene 8-

elektronenenconfiguratie naar de andere. De negatieve zuurstofionen bewegen naar de anode en reageren daar met koolstof tot CO2. Het aluminium wordt onderaan de grafieten pot als een vloeibare laag afgetapt (aluminium is zwaarder dan kryoliet, bovendien ontstaat er zo niet terug een oxydatie van het aluminium). Dit ganse proces wijst weer op de creatieve interactie van de evoluerende mens met de materialen in zijn omgeving. Bij dit hele proces moet echter heel wat energie toegevoegd worden ! Als resultaat bekomt men eigenlijk een heel licht metaal dat qua sterkte in de buurt van staal kan komen !
Enkele grote namen van aluminiumproducenten : Alcan (Canada), Alcoa (VS) en Norsk Hydro. Anno 2008 kost 1 kg Al ongeveer 1.2 euro, wat toch een pak minder is dan voor koper en in de buurt van staal komt. De grote energiekost voor de winning wordt hier duidelijk gecompenseerd door de grote aanwezigheid in de aardkorst.

Tussendoortje

Vele zaken verwonderen ons :
-aluminium heeft 3 buitenste elektronen en vormt met andere buuratomen een 8-elektronenbinding (metallische binding)
-is er zuurstof in de buurt dan wordt er een nieuwe stabiele 8-elektronenconfiguratie gemaakt die vrij stabiel is
-Al2O3 lost op in vloeibaar kryoliet
-wanneer we op een kathode een negatieve spanning brengen (teveel aan elektronen) zullen die worden afgegeven aan kationen (positief) die in een oplossing ontstaan. Zo ontstaan ook 3-waardige positieve Al-ionen
-voegt men legeringselementen zoals Cu toe dan ontstaan er ook een metallische binding tussen de 2 metalen, meestal is deze minder sterk zodat het smeltpunt daalt
-koelt men af dan verkiezen de 2 om een Cu2Al-binding te maken
-koelt ment sterk af dan geeft men niet de tijd om de Cu- en Al-deeltjes bij elkaar te laten komen zodat een onderkoelde 'vloeistof' ontstaat
-roosterfouten en dislocaties ontstaan bv aan korrelgrenzen en vormen niet de meest gunstige atomenstapeling
-watermoleculen bestaan uit 8-elektronenconfiguraties die bij hogere T gasvormig zijn, en bij vriestemperatuur een kristalstructuur innemen
-keramische materialen zoals TiN lossen op in H2O2, maar staal doet dit niet
-een metaal gaat in contact met water als een ion in oplossing, maar doet dit niet als er geen water is.

Men kan zo nog talloze voorbeelden geven die zich rond materialen voordoen. Waarom gebeurt dit allemaal ? Eigenlijk kan men dit best vergelijken met deeltjes die een massa en een energie hebben. Brengt men deze in contact met andere deeltjes dan zal door het voortdurend botsen uiteindelijk een nivellering in energie hebben plaatsgevonden totdat alle deeltjes dezelfde lagere energie hebben. Soms kan dit niet omdat alles te snel gaat, soms moet de mens ook bepaalde deeltjes met elkaar in contact brengen of ze eerst maken. De omgeving (warmte, ladingen) spelen eveneens een rol in dit alles. Men kan de energiewaarden ook berekenen van bepaalde configuraties en dan bepalen wat er juist

zal gebeuren. Het is praktisch ook te vertalen door het nivelleringspatroon dat hierboven werd omschreven.

Aluminium is in feite een heel onedel metaal (vrij negatieve elektrodepotentiaal) en zou massaal corroderen mocht het niet beschermd worden door de dikke oxydehuid die er spontaan opgroeit. De precipitaten die in Al-legeringen aanwezig zijn zijn soms edeler dan het omringende Al (bv Al8Mg5 is minder edel, Al2Cu is edeler). Dit zorgt ervoor dat de sterke Al-Cu legeringen vrij zwak zijn qua corrosieweerstand (ontstaan van galvanisch koppel). Zijn de precipitaten minder edel dan Al en zitten ze aan de korrelgrenzen dan kan er in omgekeerde richting corrosie optreden waarbij korrelgrenscorrosie ontstaat. Zijn er weinig legeringselementen (bv de 1000-reeks) dan is de corrosieweerstand hoog. Bij de 3000-reeks zijn de insluitsels evenwaardig qua oplossingspotentiaal aan Al, zodat er hier ook weinig gebeurt. Bij de 4000-reeks is er wel een verschil tussen Si en Al, maar Si zorgt voor een extra oxydehuid.
Aluminium is in corroderende omstandigheden goed te gebruiken in een pH-gebied tussen 4 en 8. In sterk zure en sterk alkalische milieus wordt het sterk aangetast (de beschermende oxydehuid vormt zich daar niet, in het zogenaamde Pourbaix-diagramma zie je Al+++ in zure milieus onststaan en aluminaat in basische milieus).

Het is dus duidelijk dat Al en zijn legeringen vrij interessante materialen zijn, maar dat er in vele omstandigheden toch wordt uitgekeken naar een beschermende coating die extra wordt aangebracht. Qua slijtage zorgen uitgesleten oxydedeeltjes voor abrasief falen. De wrijvingscoëfficiënten liggen hoog door het vormen van Al-Al bindingen.

Een coatingtechniek die veel wordt toegepast is <u>anodisatie</u>. Men legt een positieve spanning aan op het Al-oppervlak waardoor er zuurstof ontstaat : OH- ionen in de omringende vloeistof geven hun electronen af waarbij er zuurstof gevormd wordt. Hierdoor ontstaat een dikke oxydehuid (tot enkele 10-tallen µm). Deze is kolomvormig van structuur en meestal gaat men die sealen (afdichten).
Aluminium wordt nog vrij veel <u>vernikkeld</u>. Men gaat dan eerst reinigen (ontvetten) en beitsen. Bij <u>reinigen</u> gaat Al deels in oplossing in een zuur of basisch milieu, of men ontvet in solventen. Bij <u>beitsen</u> (in HF of NaOH) wordt de oxydehuid verwijderd. Deze is immers vrij dik aanwezig op sommige Al-kneedlegeringen tgv het warmwalsen of extruderen.
Om een goede lakhechting op Al te krijgen wordt eerst een <u>conversielaag</u> aangebracht. Deze zorgt ook voor extra corrosiebescherming als er met de <u>laklaag</u> iets mis gaat. Tot vrij recent werden hiervoor chromaatlagen gemaakt (in een CrVI-oplossing). Huidige alternatieven (milieuvriendelijker) zijn conversielagen die ontstaan in een Cr3-oplossing, of in een molybdaat-fosfaat oplossing (ontstaan van fosfaatlaagje). Ook een anodisatielaag kan dienst doen als conversielaag voor het aanbrengen van laklagen. Vrij populair zijn de Zr-polymeerlagen. (bron : VOM-studiedag 14.12.10).
Gietlegeringen zijn meestal moeilijk te coaten (omwille van porositeit, hoge Si-gehalte kan ook anodiseerbaarheid bemoeilijken doordat oxydevorming geblokkeerd wordt).

Al kan als deklaag ook aangebracht worden via PVD-processen (bv dun reflectielaagje op kunststof reflectoren, Valéo).

M. Van Stappen, www.stap-brug.be, 2021