

FACULTEIT INGENIEURSWETENSCHAPPEN  
EN ARCHITECTUUR

060019 / EPW029 - MATERIALEN

# HOOFDSTUK 3:

## STRUCTUUR VAN MATERIALEN

ir Geert De Clercq      Academiejaar 2024-25

UNIVERSITEIT GENT

1

### POSITIONERING IN DE LEERSTOF

H3

STRUCTUUR

H5 H8 H10

VERWERKING

H4 H6 H7 H9

EIGENSCHAPPEN

H2 ✓

UNIVERSITEIT GENT

2

### DE PMV DRIEHOEK

Bij productontwerp kennis van materiaal & vervaardigingsmethoden nodig om tot goed product te komen

Product (ontwerp)

Materiaal

Vervaardiging

UNIVERSITEIT GENT

3

### BELANG VAN MATERIAALSTRUCTUUR

Proces

Structuur van materiaal

Materiaal-eigenschappen

Materialen worden geselecteerd volgens hun eigenschappen en gedrag

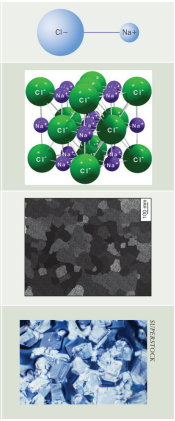
De eigenschappen worden bepaald door de materiaalstructuur

De structuur verandert door bewerkingen (o.a. thermodynamische processen)

UNIVERSITEIT GENT

4

### STRUCTUUR IN NIVEAUS



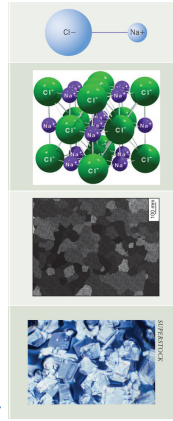
1. **Atomaire structuur**
  - (bindingen)
2. **Atomaire schikking**
  - (roosters, ketens,...)
3. **Microstructuur**
  - (waar te nemen met microscoop)
4. **Macrostructuur**
  - (waar te nemen met blote oog)

Typisch per materiaalklasse

UNIVERSITEIT GENT

5

### STRUCTUUR IN NIVEAUS

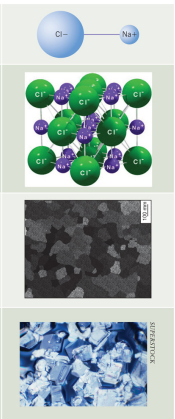


1. **Atomaire structuur**
  - 3 basisbindingen (zie SO)
  - 1. Ionaire binding
  - 2. Covalente binding
  - 3. Metaalbinding
2. **Atomaire schikking**
3. **Microstructuur**
4. **Macrostructuur**

UNIVERSITEIT GENT

6

### STRUCTUUR IN NIVEAUS

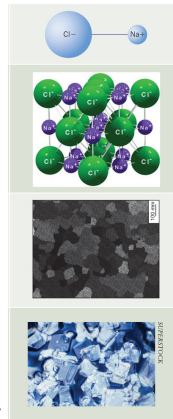


1. **Atomaire structuur**
2. **Atomaire schikking**
  - Kristalroosters & defecten
  - Ketenstructuur (polymeren)
  - Is er orde of wanorde in de plaatsen (cfr. bezette stoelen in aula)
3. **Microstructuur**
4. **Macrostructuur**

UNIVERSITEIT GENT

7

### STRUCTUUR IN NIVEAUS



1. **Atomaire structuur**
2. **Atomaire schikking**
  - Vuistregels
3. **Microstructuur**
4. **Macrostructuur**

Materiaalklasse	Binding	Schikking	
<b>Keramiek</b>	Ionair	Kristalrooster	Metaal + niet-metaal
<b>Metaal</b>	Metaal	Kristalrooster	Metalen
<b>Kunststof</b>	Covalent (meest)	Amorf of semi-kristallijn	Hoofdzakelijk niet-metalen

Composiet: "valsspeler" want bevat materialen in 2 of meer materiaalklassen

UNIVERSITEIT GENT

8

### STRUCTUUR IN NIVEAUS

1. Atomaire structuur
2. Atomaire schikking
3. **Microstructuur**  
Sterk bepalend voor de eigenschappen van het materiaal, via verwerking (processing) te wijzigen
4. Macrostructuur

UNIVERSITEIT GENT

9

### STRUCTUUR IN NIVEAUS

1. Atomaire structuur
2. Atomaire schikking
3. Microstructuur
4. **Macrostructuur**  
Volledige geometrie van product, bepalen mee producteigenschappen.

UNIVERSITEIT GENT

10

### NIVEAUS VAN MATERIAALSTRUCTUUR

**Atomen en atoom-bindingen**

- Atoommodellen
- Chemische bindingen en bindingsenergie
- Nanotechnologie

**Atoom-schikkingen**

- Amorfe en kristallijne atoomschikking
- Kristallografie / kristalroosters
- Rooster deformaties

**Samengestelde materialen**

- Legingen
- Mengsels
- Composieten

**Microstructuur en imperfecties**

- Thermische processen
- Imperfecties
- Microscop

**Macrostructuur**

- Waarneembare eigenschappen
- Empirisch gedrag
- Verwerkingsmethoden

Science-driven approach →

← Design-driven approach

Atomistics   Crystallography   Defect structure   Thermodynamics and kinetics   Microstructure   Material properties   Engineering design

UNIVERSITEIT GENT

11

### VIER NIVEAUS VAN STRUCTUUR

— Atoomstructuur – Welke atomen zijn aanwezig en welke eigenschappen hebben zij?

Na-atom + Cl-atom → Na<sup>+</sup>-ion + Cl<sup>-</sup>-ion

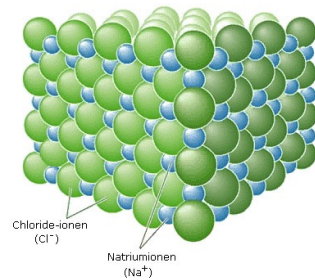
Ionbinding

UNIVERSITEIT GENT

12

### VIER NIVEAUS VAN STRUCTUUR

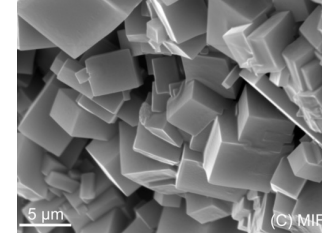
- Atoomstructuur – Welke atomen zijn aanwezig en welke eigenschappen hebben zij?
- Atoomschikking – Hoe worden de atomen gerangschikt t.o.v. elkaar en welke binding is er tussen deze atomen?



13

### VIER NIVEAUS VAN STRUCTUUR

- Atoomstructuur – Welke atomen zijn aanwezig en welke eigenschappen hebben zij?
- Atoomschikking – Hoe worden de atomen gerangschikt t.o.v. elkaar en welke binding is er tussen deze atomen?
- Microstructuur – Welke kristallen zijn waarneembaar op microscopische schaal?



14

### VIER NIVEAUS VAN STRUCTUUR

- Atoomstructuur – Welke atomen zijn aanwezig en welke eigenschappen hebben zij?
- Atoomschikking – Hoe worden de atomen gerangschikt t.o.v. elkaar en welke binding is er tussen deze atomen?
- Microstructuur – Welke kristallen zijn waarneembaar op microscopische schaal?
- Macrostructuur – Hoe vormen de microstructuren een geheel om een materiaal te vormen?



Zoutmijn Wieliczka

15

### ATOMAIRE STRUCTUUR & BINDINGEN

- Herhaling secundair (= zelfstudie)
- Hier korte samenvatting van belangrijkste concepten

16

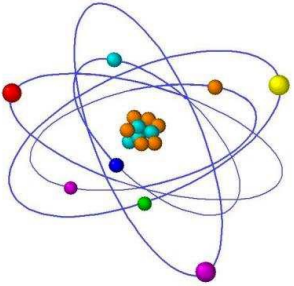
### "Zelfstudie"

## ATOMAIRE STRUCTUUR - FYSISCHE OPBOUW VAN ATOMEN

- Atoom
  - Neutronen
  - Protonen (+)
  - Elektronen (-)

}

Kern




Elektronenwolk

- Atoomnummer Z  
→ # Protonen
- Atoommassa A  
→ # Protonen + Neutronen
- Massa elektron ≈ 0

- Ion
  - + : tekort elektronen
  - - : overschot elektronen

- Isotopen
  - # neutronen
  - (in)stabiel
  - Radio-activiteit



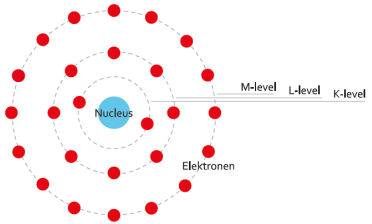
17


17

### "Zelfstudie"

## ATOMMODEL BOHR (1913)

- Elektronen in schillen rond kern
- Schillen niet scherp begrensd
- Schilnummer n
- $n \uparrow \Rightarrow$  afstand tot kern  $\uparrow$
- Elektronenconfiguratie bepaalt eigenschappen
- # Elektronen buitenste schil  $\rightarrow$  bindingsmogelijkheden



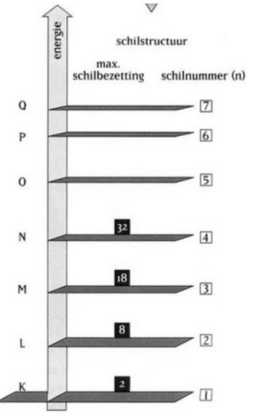


18

18

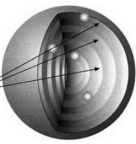
### "Zelfstudie"

## ELEKTRONENCONFIGURATIE




- Schillen (n: 1-7)  
= energieniveaus (K, L, M, ...)  
waarop elektronen stabiel zijn
- Max aantal elektronen per schil:  $2n^2$
- Buitenste schil: max. 8 (cfr. L-schil)  
= valentie-elektronen
- Buitenste schil volledig gevuld:  
chemisch inactief = edelgassen

BOHR (1913)



elektronen-schillen



19

19

### "Zelfstudie"


## PRINCIPE VAN ATOOMBINDING

- Valentie-elektronen
- Aantal elektronen op buitenste schil
- Edelgasconfiguratie: chemisch inactief

Edelgasconfiguratie.

aantal schillen	aantal elektronen	edelgas
$n = 1$	2	Helium
$n = 2$	2 + 8	Neon
$n = 3$	2 + 8 + 8	Argon
$n = 4$	2 + 8 + 18 + 8	Krypton
$n = 5$	2 + 8 + 18 + 18 + 8	Xenon
$n = 6$	2 + 8 + 18 + 32 + 18 + 8	Radon

- Valentie-elektronen kunnen interageren met valentie-elektronen van andere atomen (chemisch actief)
- Atomen streven naar edelgasconfiguratie (2 of 8 elektronen in buitenste schil)
- Wanneer het aantal valentie-elektronen < 8 zullen atomen elektronen opnemen of afstaan of delen met elkaar
  - Lage elektronegativiteit, weinig valentie-elektronen:  
 $\Rightarrow$  neiging om valentie-elektronen af te staan
  - Hoge elektronegativiteit, veel valentie-elektronen:  
 $\Rightarrow$  neiging om valentie-elektronen op te nemen



20

20

### ATOMAIRE STRUCTUUR & BINDINGEN

**"Zelfstudie"**


- Streven naar edelgasconfiguratie ⇒ bindingen
- 1. Ionbinding
- 2. Covalente binding
- 3. Metaalbinding

Primaire bindingen

- Atomen binden ⇒ molecule

- Bindingen door fysische interactie
- = geen wijziging elektronenstructuur

Secondaire bindingen

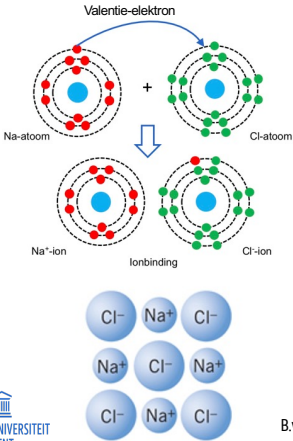


21

21

### IONAIRE BINDING

**"Zelfstudie"**



Valentie-elektron

Na-atoom + Cl-atoom

Na<sup>+</sup>-ion      Ionbinding      Cl<sup>-</sup>-ion

Cl<sup>-</sup> Na<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup>  
Na<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup> Na<sup>+</sup>  
Cl<sup>-</sup> Na<sup>+</sup> Cl<sup>-</sup>

B.v.: NaCl = keukenzout

22

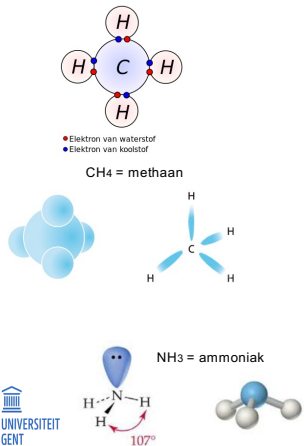
22

**Uitwisseling van elektronen**

- Aantrekking ts + en - ionen
- Metalen en niet-metalen
- Niet-directioneel: binding even sterk rondom ion
- Ruimtelijke stapeling ⇒ kristallen
- Grootte elektrostatische krachten ⇒ afstand ts ionen

### COVALENTE BINDING

**"Zelfstudie"**



CH<sub>4</sub> = methaan

NH<sub>3</sub> = ammoniak

107°

23

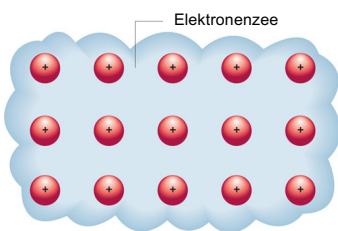
23

**Delen van elektronen**

- Niet-metalen en niet-metalen
- Belangrijk vr organische verbindingen
- Directioneel: binding tussen 2 atomen
- # valentie-elektronen ⇒ # bindingen
- Dubbele binding mogelijk belangrijk voor polymerisatie

### METAALBINDING

**"Zelfstudie"**



Elektronenzee

24

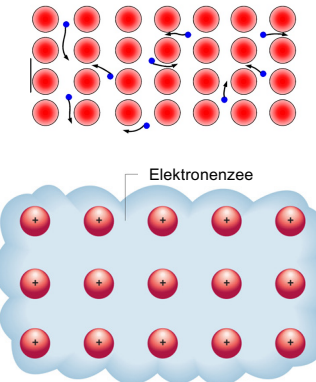
24

**Delen van elektronen**

- Metalen en metaallegeringen
- Metaalkristal = stapeling van + ionen
- Valentie-elektronen behoren toe volledig kristal en bewegen vrij tussen ionen
- Binding verzorgd door elektronenzee (elektronengas)
- Overige elektronen blijven bij ionen
- Niet directioneel ⇒ grote dichtheid mogelijk

### METAALBINDING

**"Zelfstudie"**



- Elk atoom probeert zijn valentie-elektronen af te stoten. Deze vormen vrije elektronengroep gemeenschappelijk aan alle atomen.
- ⇒ Valentie-elektronen behoren toe aan volledig kristal en bewegen vrij tussen ionen: elektronenzee (elektronengas)
- Metaalkristal
- Stapeling van positief geladen ionen in een roosterconfiguratie
- Valentie-elektronen kunnen vrij bewegen
- Overige elektronen blijven bij ionen
- Niet directioneel
- ⇒ grote dichtheid mogelijk

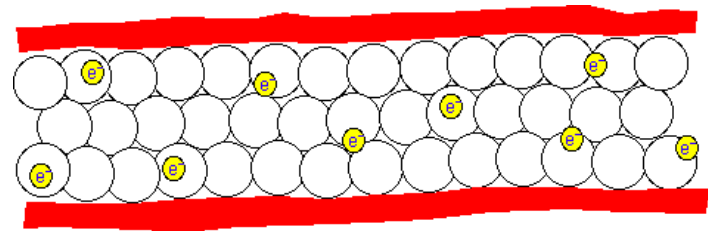
UNIVERSITEIT GENT

25

### METAALBINDING

**"Zelfstudie"**

Grote beweeglijkheid van elektronen ⇒ goede elektrische geleidbaarheid



UNIVERSITEIT GENT


26

### POLARITEIT


**"Zelfstudie"**

- Verdeling van elektronen leidt tot polariteit in ionaire binding
- Vaak een gecombineerd karakter ionair/covalent
- 'elektronegativiteit' = de mate waarin een atoom in staat is elektronen naar zich toe te trekken in een covalente binding

ionair



"covalent"



UNIVERSITEIT GENT

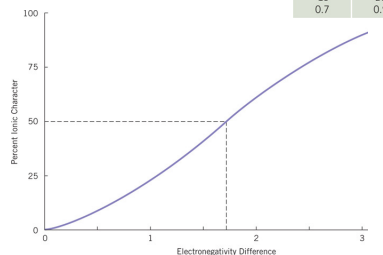
27

### POLARITEIT

**"Zelfstudie"**

Verskil in elektronegativiteit leidt tot een deels ionair karakter van een covalente binding

Electronegativity Values							
H							
2.1							
Li	Be	B	C	N	O	F	
1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
0.9	1.2	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0	
K	Ca	Sc	Ge	As	Se	Br	
0.8	1.0	1.3	1.8	2.0	2.4	2.8	
Rb	Sr	Y	Sn	Sb	Te	I	
0.8	1.0	1.2	1.8	1.9	2.1	2.5	
Cs	Ba	La	Pb	Bi	Po	At	
0.7	0.9	1.0	1.9	1.9	2.0	2.2	



UNIVERSITEIT GENT

28

## SECONDAIRE BINDING / VANDERWAALSKRACHTEN "Zelfstudie"

**VAN DER WAALS' FORCES (VDW) DIAGRAM**

**KEY**  
 + POSITIVE NUCLEUS  
 - NEGATIVE CHARGED ELECTRON CLOUD

When two atoms come within 5 nanometers of each other, there will be a slight interaction between them, thus causing polarity and a slight attraction.

intermoleculaire kracht

intramoleculaire kracht (atoombinding)

- De Vanderwaalsbinding is een zwakke binding tussen moleculen (in edelgassen tussen atomen). Ze ontstaat door aantrekking tussen dipolen, m.a.w. door relatief zwakke elektomagnetische krachten tussen de moleculen.
- Het begrip omvat alle krachten die niet het gevolg zijn van (relatief sterkere) covalente bindingen of van elektrostatische krachten tussen ionen.
- Vanderwaalskrachten zijn intermoleculaire krachten.
- Moleculen met een grotere massa oefenen een sterkere Vanderwaalsbinding op elkaar uit dan moleculen met een kleinere massa. Dit door het hoger aantal oscillerende elektronen waardoor dipolen makkelijker ontstaan.
- Een sterkere Vanderwaalsbinding verhoogt het kookpunt van een stof.
- Secondaire bindingen zwakker dan primaire
- Geen regels over aantal betrokken atomen of moleculen

UNIVERSITEIT GENT

29

## DIPPOOL

**"Zelfstudie"**

- Permanente dipool bij moleculebinding
  - Dipool die ontstaat binnen één molecule door het verschil in elektronegativiteit
- Symmetrische molecule: apolair (CO<sub>2</sub>)
- Zwakke geïnduceerde dipool door interactie tussen atomen
  - Zwakke dipool: de polariteit kan steeds in richting variëren
  - Geïnduceerde dipool: onder invloed van een (permanente) dipool in de buurt ontstaat bij een apolaire binding toch een polariteit

UNIVERSITEIT GENT

30

## DIPOLEN "Zelfstudie"

Permanente dipool

Geïnduceerde dipool

UNIVERSITEIT GENT

31

## WATERSTOFBRUG "Zelfstudie"

Waterstofbrug:

Water

Ammoniak

Methanol

Een **waterstofbrug** is een niet-covalente binding tussen een elektronenpaar op een sterk elektronegatief atoom (zurstof, stikstof of fluor) en een waterstofatoom, gebonden aan eenzelfde sterk elektronegatief atoom op een naburige molecule.

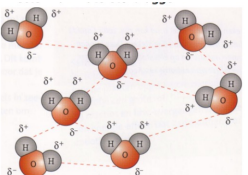
UNIVERSITEIT GENT

32

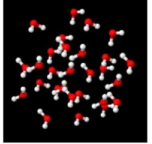


### H-BRUGGEN: SMELT- & KOOKPUNT

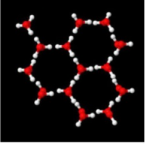
**"Zelfstudie"**



- Waterstofbruggen zijn veel sterker dan gewone Vanderwaalsbindingen tussen moleculen (aparte categorie) ⇒ groot effect op de eigenschappen.
- Als een molecule waterstofbruggen vormt, ⇒ extra kracht tijdens het smelten/koken te verbreken. ⇒ meer energie nodig. → een hoger smelt- / kookpunt.



water



ijs

**Voorbeeld**  
 $H_2S$  en  $H_2O$  zijn twee soortgelijke stoffen met ongeveer dezelfde molecuulmassa.

Kookpunt  $H_2S$  = 213 K.  
 Kookpunt  $H_2O$  = 373 K.

Verskil door waterstofbruggen in  $H_2O$ .

UNIVERSITEIT GENT 33

33

### STERKTE VAN BINDING PER BINDINGSTYPE

**"Zelfstudie"**

Bonding energies for various atomic bonding mechanisms

Bonding mechanism	Bonding energy [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
Ionic	340–800
Covalent	270–610
Metallic	20–240
Van der Waals	<40

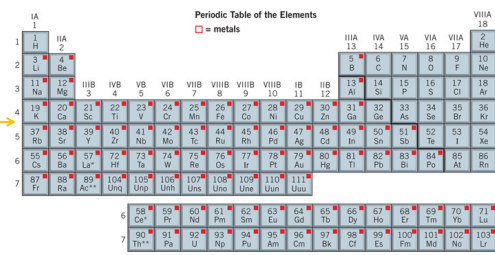
UNIVERSITEIT GENT 34

34

### MATERIAALKLASSEN

- **Metalen:** metallische atomen in een metallische binding
- **Keramiek:** ionaire binding tussen een metallisch en niet-metallisch atoom
- **Polymeren:** (lange ketens van) niet-metallische atomen in een covalente binding

Heel veel metalen




UNIVERSITEIT GENT 35

35


### SAMENHANG VAN MOLECULEN BIJ VASTE STOFFEN

- Opbouw
  - Amorf
  - Kristallijn
  - Polykristallijn
  - Polymeerketens
- Parameters
  - Energieniveau en energiedichtheid
  - Chemische samenstelling
  - Bindingsprincipe en sterkte van de binding

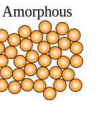
Crystalline

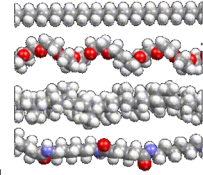


Polycrystalline



Amorphous



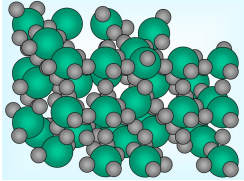


UNIVERSITEIT GENT 36

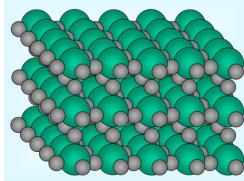
36

### AMORF VS. KRISTALLIJN

- **Amorfe** materialen hebben enkel orde over korte afstand (naaste buur)  
*(morf = Grieks vorm → a-morf, geen vorm)*



Water



ijs

- De meeste vaste stoffen bevatten een hoge graad van orde ⇒ **kristalliniteit**  
Ordelijk: elk atoom op de daarvoor voorziene plaats, op minimum afstand, geen twee op dezelfde plaats

*Vergelijking 1: studenten in aula*

- Voor de les zeer wanordelijk = *amorfe*
- Tijdens de les elk op hun bankje, geen twee op zelfde bankje en bankjes mooi geordend in aula = *kristallijn*

*Vergelijking 2: LEGO*

- Blokjes apart in doos = *amorfe*
- Mooie structuur = *kristallijn*

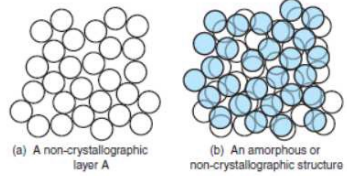
37

37

### AMORFE VASTE MATERIALEN

- Amorfe materialen
- Amorfe stoffen ontstaan uit een vloeibare fase door **snel** af te koelen
- Atomen en moleculen, die in de vloeistof snel en willekeurig door elkaar bewegen, krijgen geen tijd om zich in de kristalstructuur te vestigen, ook al is de kristallijne fase energetisch gunstiger.
- Meestal lange ketens van moleculen (verhinderen de volledige ordening)

- Voorbeeld amorfe materialen
- Glas
- Plastics
- Organische materialen



(a) A non-crystallographic layer A


(b) An amorphous or non-crystallographic structure

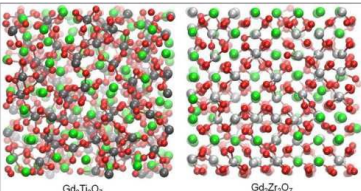
UNIVERSITEIT GENT 38

38

### VORMING VAN VASTE STOFFEN - KRISTALLISATIE

- Kristalstructuur (3D)
- Regelmatig patroon (rooster) van moleculaire, atomaire of ionaire structuureenheden, die de bouwsteen van een kristal vormen
- In kristallografie worden de gestapelde structuureenheden eenheidscellen genoemd
- De stapeling gebeurt volgens de wetten van minimum energie volgens bindinaen



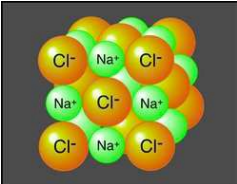
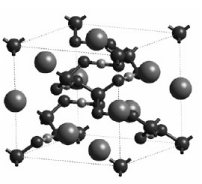
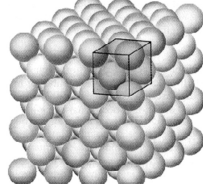


Gd<sub>4</sub>Ti<sub>7</sub>O<sub>27</sub>      Gd<sub>4</sub>Zr<sub>7</sub>O<sub>27</sub>

UNIVERSITEIT GENT 39

39

### KRISTALSTRUCTUUR PER BINDINGSTYPE

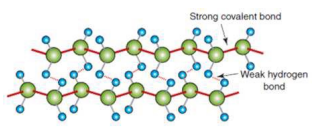
Ionbinding	Covalente binding	Metallische binding
		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aantrekking van anionen en kationen in willekeurige richting</li> <li>• Verschillende atoomstraal voor anionen en kationen</li> <li>• Dichte stapeling</li> </ul>	<p>Moleculaire kristalstructuur</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Bindingslengte</li> <li>• Bindingshoek</li> <li>• Bindingsenergie</li> </ul>	<p>Dichte stapeling</p> <p>Sterkte metaalbinding</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• aantal vrije elektronen</li> <li>• straat van metaalionen</li> </ul>

UNIVERSITEIT GENT 40

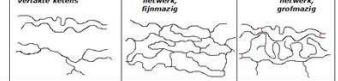
40

### POLYMEERSTRUCTUUR

- Opbouw
  - Ruggengraat / backbone
    - Zich herhalende molecul keten (verbonden door een covalente binding) in het midden van de polymeerketen
  - Zijgroep / substituent
    - een atoom of atoomgroep die met een covalente binding verbonden is met de ruggengraat
  - Vertakkingen
    - Zijgroep met nieuwe ruggengraat
  - Crosslinks
    - Secondaire bindingen
    - Covalente bindingen



	thermoplast	thermoharder	Rubber
Bij verwarmen	wordt zacht	ontleedt	ontleedt
Bij oplossen	Kan oplossen	Lost niet op, zwelt niet op	Lost niet op, kan wel opzwellen
Structuur	Lineaire en vertakte ketens	3 dimensionaal netwerk, fijnsmazig	3 dimensionaal netwerk, grofmazig



UNIVERSITEIT GENT

41

41

### STRUCTUUR VAN METALEN

- Metaalkristallen
- Kristalgroei
- Kristalfouten

UNIVERSITEIT GENT

42

42

### DEFINITIES

- (natuurlijke) metalen zijn volledig kristallijn
- = ruimtelijk netwerk, wat herleid kan worden tot een repeterend volume-element, i.e. de **eenheidscel** (EN unit cell)
- In deze eenheidscellen schikken de atomen zich volgens een bepaald patroon = het (kristal)**rooster** (EN lattice)
- Kristalroosters vormen **kristalkorrels** (EN grain)
- Karakteristieke assen en hoeken voor een rooster, heten de **roosterparameters**

UNIVERSITEIT GENT

Hoevel op examen meer naar inzicht dan "van buiten kennen" wordt gepeild, toch enkele definities te memoriseren

43

43

### KRISTALLEN

Eénkristal (EN: single crystal)




Natuurlijke kristallen

Indien kristallen ongehinderd kunnen groeien ⇒ vlakke oppervlakken

Meestal wordt een aggregaat van kristallen en korrels gevormd ⇒ polykristallijn



Tussen 2 korrels ontstaat een korrelgrens

UNIVERSITEIT GENT

Bron: Material Science and Engineering (Chalister & Rothwisch)

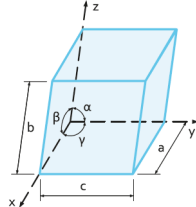

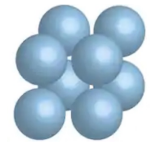
Bron: Materialtechnologie (K. Verbeken-UGent)

44

44

### ROOSTERPARAMETERS

- Roosterparameters
  - 3 hoeken  $\alpha, \beta, \gamma$
  - 3 eenheidslengtes  $a, b, c$
  - Bij een kubus:  $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
- $N$  = aantal atomen per eenheidsceel
- $CN$  = coördinatiegetal: "naaste buren van een atoom in het rooster"

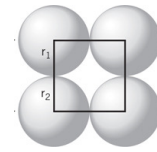

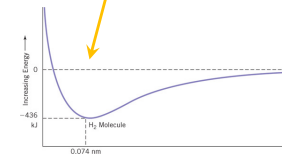
UNIVERSITEIT GENT

45

45

### ROOSTERPARAMETERS

- Atomen weergeven als een 'volle bol' of 'gereduceerd'
- Volle bol** = meest correcte want atomen naderen maar komen niet in elkaars straal = ideale situatie wat betreft energie
- Gereduceerd** = visueel makkelijker

UNIVERSITEIT GENT

46

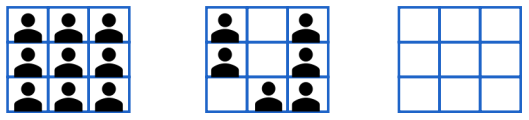
46

### ROOSTERS

— Hoe meer atomen er in het rooster zitten hoe steviger het rooster is.

— Vgl "3x3" bankjes in aula

- Gevuld met 9 studenten
- Deels gevuld
- Leeg



— Aantal mogelijke combinaties voor atoomschikking is thermodynamisch beperkt

UNIVERSITEIT GENT

47

47

### BRAVAIS ROOSTERS

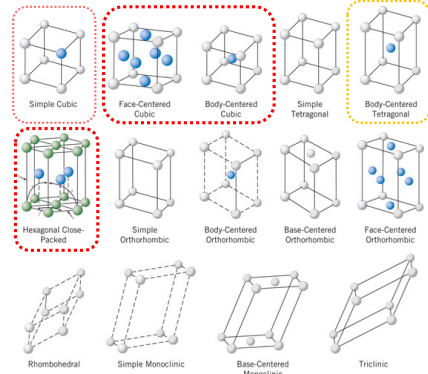
Slechts **14 roosters** (= combinaties van roosterparameters) mogelijk, gebaseerd op invulling van **7 systemen** (= geometrische vorm eenheidsceel)

**Belangrijk:**

- Kubisch**
  - Simple Cubic
  - Face-Centered Cubic
  - Body-Centered Cubic
- Tetragonaal**
  - Simple Tetragonal
  - Body-Centered Tetragonal
- Hexagonaal**
  - Hexagonal Close-Packed
  - Simple Orthorhombic
  - Body-Centered Orthorhombic
  - Base-Centered Orthorhombic
  - Face-Centered Orthorhombic

Belangrijk voor basismateriaalkunde  
Dekt ong. 90% van alle metalen af

Belangrijk voor harden van staal



UNIVERSITEIT GENT

48

48

### BELANGRIJKSTE ROOSTERS

**Kubisch:**

- $a=b=c$ ,
- $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

**Tetragonaal:**

- $a=b \neq c$ ,
- $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

**Hexagonaal:**

- $a=b \neq c$ ,
- $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
- Doorgaans gewoon a en c

UNIVERSITEIT GENT 49

49

### EENHEIDSCEL: SIMPLE CUBIC

- Één atoom op elk hoekpunt
- Komt zelden voor (Po)
- Geen atomen in tussenruimte
- Kubus:  $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
- Roosterparameter:  $a = 2r$
- Aantal atomen volledig binnen eenheidscel?

UNIVERSITEIT GENT 50

50

### EENHEIDSCEL: SIMPLE CUBIC

- Atomen ordenen zich in eenheidscel volgens een rooster.
- Eenheidscellen worden driedimensionaal gestapeld in de microstructuur.
- Een gebied in de microstructuur van het materiaal, waarbinnen alle eenheidscellen met dezelfde oriëntatie gestapeld zijn, noemt men een **kristalkorrel**.

UNIVERSITEIT GENT 51

51

### EENHEIDSCEL: BCC

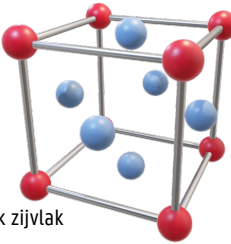

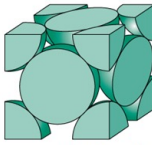
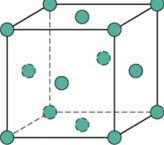
- Body centered cubic BCC (= kubisch ruimtelijk gecentreerd KRC)
- W, Mo,  $\alpha$ -Fe
- Één atoom op elk hoekpunt + 1 atoom in midden
- Middenste atoom duwt "hoekatomen" uit elkaar
- $a = 4r\sqrt{3}$  (goniometrie, overhoekse diagonaal =  $2r$ )
- Aantal atomen volledig binnen eenheidscel?

UNIVERSITEIT GENT Adapted from Fig. 3.2, Callister 7e.   
 52

52

### EENHEIDSCEL: FCC

- Face centered cubic FCC (= kubisch vlak gecentreerd KVC)
- Cu, Al, Au, Ni, Pb,  $\gamma$ -Fe
- Één atoom op elk hoekpunt + 1 atoom in midden elk zijvlak
- Atomen nog verder uit elkaar geduwd want nu bol in zijvlak.
- $a = 4r/\sqrt{2}$
- Aantal atomen volledig binnen eenheidscel?

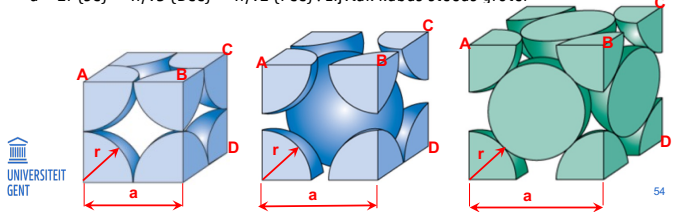





Adapted from Fig. 3.1, Callister 7e. 53

53

### BEREKENEN a (AFSTAND A-B)

- SC:  $a = 2r$
- BCC:
  - $AD = 4r \rightarrow AD^2 = 16r^2$
  - $AC^2 = AB^2 + BC^2 = 2a_0^2$
  - $AD^2 = AC^2 + CD^2 = 2a_0^2 + a_0^2 = 3a_0^2 = 16r^2 \rightarrow a = 4r/\sqrt{3}$
- FCC:
  - $AC = 4r \rightarrow AC^2 = 16r^2$
  - $AC^2 = AB^2 + BC^2 \rightarrow 16r^2 = 2a_0^2 \rightarrow a = 4r/\sqrt{2}$
- $a = 2r$  (SC) <  $4r/\sqrt{3}$  (BCC) <  $4r/\sqrt{2}$  (FCC) : zijvlak kubus steeds groter

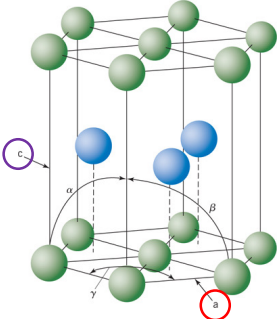


54

54

### EENHEIDSCEL: HCP

- Hexagonal close packed (= hexagonaal dichtst gepakt HDP)
- Eenheidscel = zeshoekig prisma
- Mg, Zn, Ti
- In zeshoekig boven- en ondervlak 1 atoom op elk hoekpunt + 1 atoom in midden
- 3 atomen in vlak middenin
- Twee roosterparameters nodig:
  - $a_0 = 2r$
  - $c_0 = 3.266r$
- Aantal atomen volledig binnen eenheidscel?







Berekening ideale c: zie [http://www.doitpoms.ac.uk/tplibs/slip/ideal\\_axial\\_ratio.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tplibs/slip/ideal_axial_ratio.php) 55

55

### AANTAL ATOMEN PER EENHEIDSCEL N

$$N = N_{vol} \times 1 + N_{hoek} \times \left(\frac{1}{n}\right) + N_{rand} \times \left(\frac{1}{4}\right) + N_{vlak} \times \left(\frac{1}{2}\right)$$

Kubus:  $n = 8$ ; Zeshoekig prisma:  $n = 6$

SC		$N_{vol} = 0; N_{hoek} = 8; n = 8; N_{rand} = 0; N_{vlak} = 0$ $N = 0 \times 1 + 8 \times \left(\frac{1}{8}\right) + 0 \times \left(\frac{1}{4}\right) + 0 \times \left(\frac{1}{2}\right) = 1$
BCC		$N_{vol} = 1; N_{hoek} = 8; n = 8; N_{rand} = 0; N_{vlak} = 0$ $N = 1 \times 1 + 8 \times \left(\frac{1}{8}\right) + 0 \times \left(\frac{1}{4}\right) + 0 \times \left(\frac{1}{2}\right) = 2$
FCC		$N_{vol} = 0; N_{hoek} = 8; n = 8; N_{rand} = 0; N_{vlak} = 6$ $N = 0 \times 1 + 8 \times \left(\frac{1}{8}\right) + 0 \times \left(\frac{1}{4}\right) + 6 \times \left(\frac{1}{2}\right) = 4$
HCP		$N_{vol} = 3; N_{hoek} = 12; n = 6; N_{rand} = 0; N_{vlak} = 2$ $N = 3 \times 1 + 12 \times \left(\frac{1}{6}\right) + 0 \times \left(\frac{1}{4}\right) + 2 \times \left(\frac{1}{2}\right) = 6$

56

56

### ATOMAIRE PAKKINGSFACTOR (APF)

- Atomaire pakkingsfactor (APF) (EN: Atom Packing Factor)
  - Tussen de “atoombollen” is er steeds wat lege ruimte.
  - Fractie van het volume in een eenheidscel dat wordt bezet door atomen

$$APF = \frac{V_{atomen}}{V_{eenheidscel}} = \frac{N \cdot V_{atoom}}{V_{eenheidscel}}$$

- APF: dimensieloos
- APF < 1
- Maximale ingenomen ruimte (APF) = 74%

Voorbeeld: FCC

$$APF = \frac{4 \cdot \left(\frac{4}{3}\pi \cdot r^3\right)}{d^3} = \frac{4 \cdot \left(\frac{4}{3}\pi \cdot r^3\right)}{\left(\frac{4}{\sqrt{2}}\right)^3 \cdot r^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74$$

$d = \frac{4r}{\sqrt{2}}$



57

57

### APF EN DICHSTE BOLSTAPELING

- ‘Atomic packing factor’ APF
  - = hoeveel van het volume van de eenheidscel wordt ingenomen door atomen?
- Dichtste bolstapelning (EN close packed)
  - = een rooster waarvoor APF maximaal is (74%)

Lattice Type	APF
BCC	0.68
FCC CCP	0.74
HCP	0.74

Dichtste bolstapelning



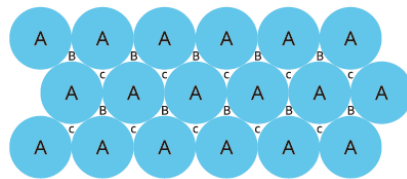
CCP = Cubic Close Packed

58

58

### DICHSTE BOLSTAPELING IN DE RUIMTE

- Stap 1: dichtste bolstapelning in 2D = A-laag



roostervlak (lattice plane) – kristalvlak (crystal plane)

- Elke atoom heeft 6 naaste buren
- Volgende laag bollen in de “putjes”
- 2 mogelijkheden:
  - B-ruimten
  - C-ruimten

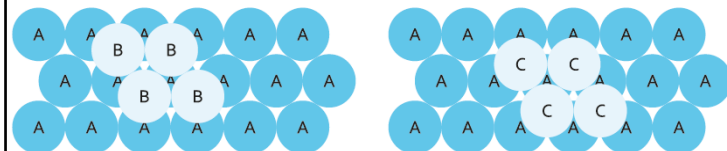


59

59

### DICHSTE BOLSTAPELING IN DE RUIMTE

- Stap 2: dichtste bolstapelning in 3D
- ⇒ 2 opties: B of C ruimten  
(maakt voor 2<sup>de</sup> laag niet uit)
- Bij 2 lagen altijd genaamd AB



60

60

### STAPELSTRUCTUUR DICTHSTE STAPELING

a) 1 laag      b) 2 lagen      c) 3 lagen, HCP, FCC

Bron: [https://chem.libretexts.org/Textbook\\_Maps/General\\_Chemistry/Map%3A...A\\_Solids/12.2%3A\\_The\\_Arrangement\\_of\\_Atoms\\_in\\_Crystalline\\_Solids](https://chem.libretexts.org/Textbook_Maps/General_Chemistry/Map%3A...A_Solids/12.2%3A_The_Arrangement_of_Atoms_in_Crystalline_Solids)

- In de enkelvoudige laag is elke bol omringd door 6 anderen
- Plaatsen van een atoom in de B-positie blokkeert de C-posities in de tweede laag, waardoor al de atomen in deze laag in B-posities liggen.
- De atomen in de derde laag in de A-positie (ABA) resulteert in een HCP, de atomen in de derde laag in de C-positie (ABC) resulteert in een FCC (FCC ook CCP Cubic Close-Packed genaamd)

UNIVERSITEIT GENT

61

### DICTHSTE BOLSTAPELING IN DE RUIMTE- HCP

ABA-stapeling = HCP

A sites  
B sites  
A sites

Top layer  
Middle layer  
Bottom layer

Bron: Materials Science and Engineering (Callister & Rethwisch)

UNIVERSITEIT GENT

62

### DICTHSTE BOLSTAPELING IN DE RUIMTE- FCC

C sites = top  
B sites = middle  
A sites = bottom

ABC-stapeling = FCC

CCP = Cubic Close Packed

Bron: Materials Science and Engineering (Callister & Rethwisch)

UNIVERSITEIT GENT

63

### STAPELSTRUCTUUR

Gesloten stapeling = dichtste bolstapeling

(a) Close-packed layer A      (b) Layer B on layer A to give ABABAB ... or CPH packing      (c) Layer C on layers A and B to give ABCABC ... or FCC packing

Open stapeling ≠ dichtste bolstapeling

(a) Non-close-packed layer A      (b) Layer B on layer A to give ABABAB ... or BCC packing

UNIVERSITEIT GENT

64



### BOLSTAPELING IN DE RUIMTE

BCC

FCC

HCP

UNIVERSITEIT GENT

Bron: Materials Science and Engineering (Callister & Rethwisch)

65

65

### DICHTSTE STAPELING OP STUDENTENKOT

Nederlander

UNIVERSITEIT GENT

66

### POLYMORFISME

**Polymorfisme** is het fenomeen dat een metaal (of ander materiaal) in meer dan één kristalstructuur kan voorkomen. Bij een elementaire vaste stof (slechts één element, geen legering), heet dit **allotropie**. Een voorbeeld hiervan is zuiver ijzer, dat afhankelijk van de temperatuur in FCC of BCC voorkomt.

iron system

1538°C

1394°C

912°C

Transformatie Industrieel minder belangrijk

Transformatie Industrieel heel belangrijk

UNIVERSITEIT GENT

Andere voorbeelden: Ti en Sn (metalen) en C (diamant/grafiet)

67

67

### Fe: ZOWEL FCC ALS BCC ?

- Fe bij kamertemp.: BCC bij hogere temp. (900°C): FCC ( $T_{sm}=1500^{\circ}C$ )
- Deze omslag is reversibel indien deze voldoende traag gebeurt bij evenwichtsvoorwaarden zodat diffusie mogelijk is. Alle transformaties die op basis van thermodynamisch evenwicht mogelijk zijn moeten zich kunnen doorzetten.
- Plotsse temperatuursverlaging ("afschrikken")  
 ⇒ herschikking wordt geblokkeerd, dit wordt toegepast b.v. bij harden van staal (Fe + %C)
- Hoe dichter de pakking, hoe steviger het materiaal, bij omslag van BCC nr FCC: dichtere stapeling, dus steviger.
- Wat met de dichtheid?
  - Aantal atomen blijft gelijk, FCC kleiner volume ⇒ dichtheid ↗
  - Terug naar BCC: omgekeerd.
  - ⇒ Bij te snelle overgang: barsten

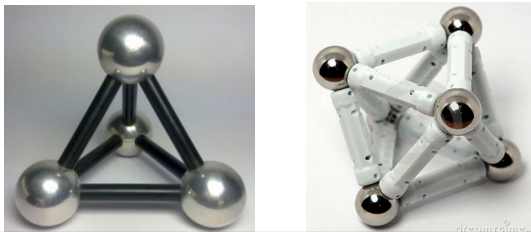
UNIVERSITEIT GENT

68

68

### HOLTEN IN KRISTALROOSTERS

- De kristalroosters bevatten ook holten = ruimten niet opgevuld door atomen.
- Hier kunnen 'vreemde' atomen zich plaatsen.
- Er bestaan verschillende types holten.
- 1Ba: beperking tot holten in kubische roosters: **tetraëdrische** en **octaëdrische** holten.



69

69

### HOLTEN IN KRISTALROOSTERS



- 4 omringende atomen
- Piramidevorm

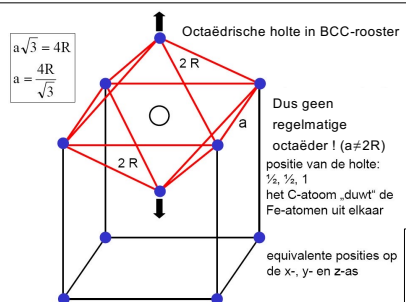
- 6 omringende atomen
- Octaeder
- (8 identieke driehoeken)



70

70

### HOLTEN IN KRISTALROOSTERS (BCC)



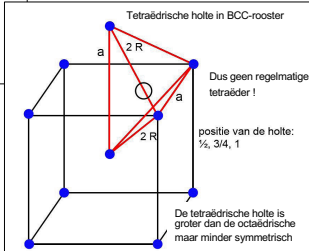
- Tetraëdrische holte > octaëdrische (ong. 30% meer afstand) ⇒ "vreemde" atomen gaan bij voorkeur naar deze holte want meer plaats.

- Er zijn een groter aantal tetraëdrische holten dan octaëdrische ⇒ meer mogelijkheden

BCC	Tetraëdrisch	0.29r
	Octaëdrisch	0.15r



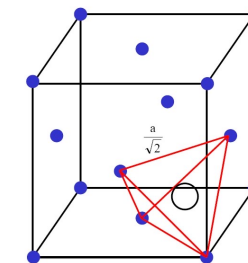
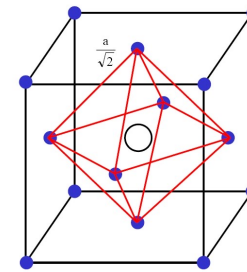
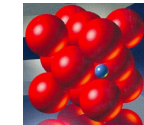
Vreemd atoom in de holte is best kleiner dan "gastheeratom". C in Fe (staal); r<sub>c</sub> iets groter dan holte: maar mits beetje "wringen" lukt het nog.



71

### HOLTEN IN KRISTALROOSTERS (FCC)

FCC	Tetraëdrisch	0.23r
	Octaëdrisch	0.41r



Tetraëdrische holte < octaëdrische holte

⇒ "vreemde" atomen gaan bij voorkeur naar octaëdrische holte want meer plaats.

72

72

### HOLTEN IN KRISTALROOSTERS (BCC-FCC)

<b>BCC</b>	<b>Tetraëdrisch</b>	<b>0.29r</b>
	<b>Octaëdrisch</b>	<b>0.15r</b>

<b>FCC</b>	<b>Tetraëdrisch</b>	<b>0.23r</b>
	<b>Octaëdrisch</b>	<b>0.41r</b>

- In BCC holte max. 0,29r, in FCC max. 0,41r  
 ⇒ holte in FCC groter
- $r_{Fe} = 124,1 \text{ pm}$  octaëdrisch =  $0,41 \cdot r_{Fe} = r_c = 77 \text{ pm} > 50,9 \text{ pm} \Rightarrow r_c > 0,41r_{Fe}$   
 ⇒ C net iets groter dan holte in Fe, maar in FCC wel meer plaats dan in BCC (0,29r)
- Smelt van Fe met wat C, eens het stolt houdt Fe niet meer van C in zijn structuur  
 ⇒ invloed op eigenschappen (zie later)

UNIVERSITEIT GENT 73

73

### ORIËNTATIE IN KRISTALROOSTERS

- Punten (points) **h k l**
- Richtingen (directions) **[h k l]**  
 = **vectoren**
- Vlakken (surfaces) **(h k l)**
  - Miller indices
- Negatieve getallen: -u notatie als  $\bar{u}$
- Hier enkel kubische roosters
- Goede weblink (sterke aanrader):  
[http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/miller\\_indices/index.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/miller_indices/index.php)

UNIVERSITEIT GENT 74

74

### PUNTCOÖRDINATEN

- Basis = eenheidscel: plaats rechtshandig xyz-systeem
- Roosterparameters a,b,c = lengte "1" op de respectievelijke assen
- Bepaal coördinaten van punt als fracties van a,b,c
- Notatie zonder haken: **h k l**
- B.v.: coördinaten van centraal atoom in BCC =  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$
- Translatie: verplaatsen over een geheel veelvoud van de roosterparameter resulteert in identieke positie in naburige eenheidscel

UNIVERSITEIT GENT 75

75

### PUNTCOÖRDINATEN

UNIVERSITEIT GENT 76

76

### PUNTCOÖRDINATEN

Diagram illustrating the coordinates of points in a unit cell. The axes are labeled x, y, and z. Points are labeled 100, 111, and  $\frac{1}{2}10$ . A blue vector is shown originating from the origin and pointing to the point  $(\frac{1}{2}a, b, 0, c)$ .

UNIVERSITEIT GENT

77

### PUNTCOÖRDINATEN

Diagram illustrating the coordinates of points in a unit cell. The axes are labeled x, y, and z. Points are labeled 100, 111, and  $\frac{1}{2}10$ . A blue vector is shown originating from the origin and pointing to the point  $(a, b, 1, c)$ .

UNIVERSITEIT GENT

78

### PUNTCOÖRDINATEN

Puntcoördinaten van

- Body centered atoom in BCC
- Een face centered atoom in FCC
- Een tetraëdrische holte in FCC

Punt	Positie op de:			Puntcoördinaten
	X-as	Y-as	Z-as	
1	0	1	1	0 1 1
2	0	$\frac{1}{2}$	0	0 $\frac{1}{2}$ 0
3	1	1	1	1 1 1
4	1	0	1	1 0 1
5	1	0	0	1 0 0
6	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
7	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 1

UNIVERSITEIT GENT

79

### KRISTALLOGRAFISCHE RICHTINGEN

- Vector bepaald door 2 punten
- Identificatie van richtingen in een vlak waarop zich meer of minder atomen bevinden
- Belangrijk bij bepalen van slipsystemen (zie verder)

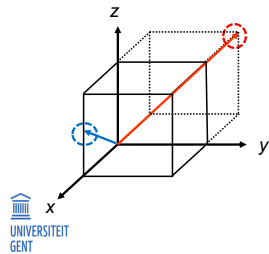
UNIVERSITEIT GENT

80

## KRISTALLOGRAFISCHE RICHTINGEN

Methode:

1. (Her)positioneer **vector** zodat hij door oorsprong gaat
2. Bepaal coördinaten (a,b,c) van eindpunt
3. Reduceer naar **kleinste gehele getallen** (= ook breuken weg)
4. Plaats tussen **rechte haken**, geen komma's [h k l]



Voorbeelden:

$$1, 0, \frac{1}{2} \Rightarrow 2, 0, 1 \Rightarrow [201]$$

$$-1, 1, 1 \Rightarrow [\bar{1}11]$$

Streep erboven

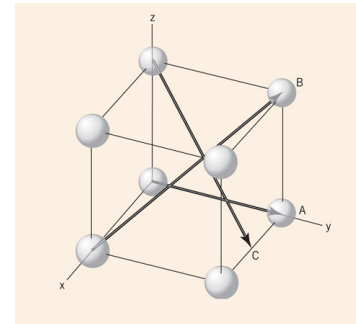
= negatief getal

81

81

## KRISTALLOGRAFISCHE RICHTINGEN

Alternatief: bepaal coördinaten start- en eindpunt en trek deze van elkaar af



A: Tail point (0,0,0); head point (0,1,0)  
 $0,1,0 - 0,0,0 = 0,1,0$   
 No fractions to clear  
 $[0\ 1\ 0]$  are the indices for Direction A

B: Tail point (1,0,0); head point (0,1,1)  
 $0,1,1 - 1,0,0 = -1,1,1$   
 No fractions to clear  
 $[\bar{1}\ 1\ 1]$  are the indices for Direction B

C: Tail point (0,0,1); head point ( $\frac{1}{2}, 1, 0$ )  
 $\frac{1}{2}, 1, 0 - 0,0,1 = \frac{1}{2}, 1, -1$   
 Multiply by 2 to clear the fraction  
 $[1\ 2\ \bar{2}]$  are the indices for Direction C

UNIVERSITEIT  
GENT

82

82

## KRISTALLOGRAFISCHE RICHTINGEN

- De richtingen zijn eenheidsvectoren, dus negatieven zijn niet hetzelfde:

$$[0\ 0\ 1] \neq [0\ 0\ \bar{1}]$$

- Richtingen hebben geen lengte, dus veelvouden zijn wel dezelfde:

$$[1\ 2\ 3] = [2\ 4\ 6] = [3\ 6\ 9]$$

- Tekenen van alle indices wijzigen = tegengestelde richting

$$[\bar{1}\ 0\ 1] \rightarrow [1\ 0\ \bar{1}]$$

- Groep richtingen met zelfde betekenis in eenheidscel = familie van richtingen

$\langle 110 \rangle$  = alle richtingen gelijkwaardig aan  $[1\ 1\ 0]$ ,  
 dat is (in een kubus) o.a. ook  $[011]$  en  $[101]$

UNIVERSITEIT  
GENT

83

83

## VLAKCOÖRDINATEN

– Analooq aan puntcoördinaten en richtingen

– Eenduidige identificatie van vlakken in eenheidscel voor bepaling van:

- Slipsystemen
- Atomaire dichtheden
- Eigenschappen op niveau van eenheidscel

UNIVERSITEIT  
GENT

84

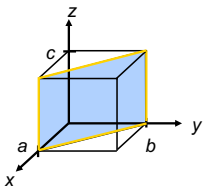

84

### (MILLER) INDICES VAN VLAKKEN

Methode:

1. Identificeer waar het vlak de x-, y- en z- assen snijdt (in termen van veelvouden van de roosterparameters)
2. Neem de inverse van deze 3 punten
3. Verwijder breuken, maar **NIET** reduceren naar kleinste gehele getal
4. Plaats tussen **ronde haken**, geen komma's (**h k l**)
5. Streep erboven = negatief getal

$-1, 1, 1 \Rightarrow (\bar{1}11)$

85

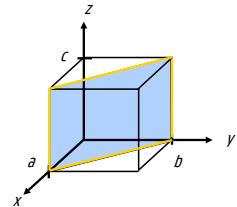
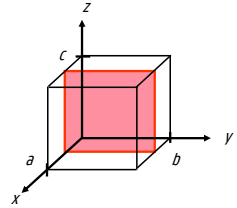

### (MILLER) INDICES VAN VLAKKEN

Voorbeeld 1

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1. Snijpunten	1	1	$\infty$
2. Inversie	1/1	1/1	1/ $\infty$
3. Reductie	1	1	0
4. Miller Indices	(1 1 0)		

Voorbeeld 2

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1. Snijpunten	1/2	$\infty$	$\infty$
2. Inversie	1/1/2	1/ $\infty$	1/ $\infty$
3. Reductie	2	0	0
4. Miller Indices	(2 0 0)		

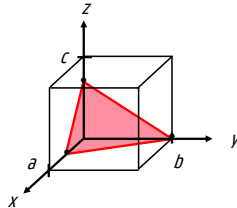





86

### (MILLER) INDICES VAN VLAKKEN

Voorbeeld 3

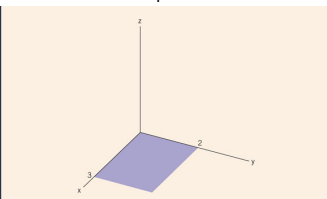
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1. Snijpunten	1/2	1	3/4
2. Inversie	1/1/2	1/1	1/3/4
3. Reductie	2	1	4/3
4. Miller Indices	(6 3 4)		

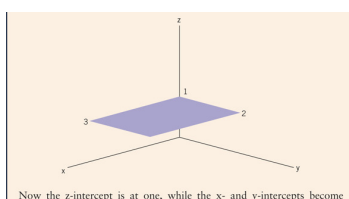
87

### (MILLER) INDICES VAN VLAKKEN

- Indien vlak door oorsprong (0,0,0)  $\Rightarrow$  index  $1/0 = \infty$ , niet toegelaten !
- Oplossing: verplaats oorsprong tot dit niet meer zo is, verplaatsing over een veelvoud van een roosterparameter is immers hetzelfde vlak




**SOLUTION**  
The plane passes through the origin, so it intercepts the x- and y-axes everywhere and the z-axis at zero, but a zero intercept would result in an infinite z-index. So we move the origin down by one lattice parameter in the z-direction.



Now the z-intercept is at one, while the x- and y-intercepts become infinity.  
Intercepts at  $(\infty, \infty, 1)$ .  
The reciprocals are 0,0,1.  
No fractions to clear.  
(0 0 1) are the Miller indices of the plane.

- Groep vlakken met zelfde betekenis in eenheidsceel = familie van vlakken
- Vlakken gelijkwaardig aan (1 1 1) = {1 1 1}



88

### (MILLER) INDICES VAN VLAKKEN

Voorbeeld vlak door oorsprong

Stap 1: translatie over y-as

Snpt x-as =  $\infty a$   
 Snpt y-as =  $-b$   
 Snpt z-as =  $c/2$

Bron: Materials Science and Engineering (Callister & Rethwisch)

1. Snijpunten	$a$	$b$	$c$
2. Inversie	$\infty$	$-1$	$1/2$
3. Reductie	$1/\infty$	$1/-1$	$1/1/2$
4. Miller Indices	$0$	$-1$	$2$
	$0$	$-1$	$2$
	$(0\bar{1}2)$		

UNIVERSITEIT GENT

89

### OMGEKEERD: CONSTRUCTIE VAN EEN VLAK

Opgave 1: construeer vlak met Miller indices (102)

1. Miller Indices	$(102)$		
2. Inversie	$1/1$	$1/0$	$1/2$
3. Snijpunten	$1$	$\infty$	$1/2$
	$a$	$b$	$c$

Dit zijn de snijpunten met x, y, z. het vlak is dus evenwijdig met de y-as.

*Opmerking: in de 'omgekeerde richting' (= constructie van een vlak), kun je een uitgevoerde reductie niet herstellen. Bij de indices (102) hadden ook kunnen toebehoren aan het vlak met snijpunten  $2\infty 1$  (inversen  $1/2 0 1$ , reductie naar  $1 0 2$ )*

UNIVERSITEIT GENT

90

### OMGEKEERD: CONSTRUCTIE VAN EEN VLAK

Omgekeerde oefening: teken een (101) vlak voor deze kubische eenheidscel

1. Miller Indices	$(101)$		
2. Inversie	$1/1$	$1/0$	$1/1$
3. Snijpunten	$1$	$\infty$	$1$
	$a$	$b$	$c$

Dit vlak gaat door de snijpunten  $(1,0,0)$  met x-as,  $(0,0,1)$  met z-as en is parallel met y-as

Bron: Materials Science and Engineering (Callister & Rethwisch)

UNIVERSITEIT GENT

91

### (MILLER) INDICES VAN VLAKKEN

- Miller indices en hun (volledige) negatieven zijn hetzelfde
 
$$(0\ 0\ 1) = (0\ 0\ \bar{1})$$

$$(0\ 1\ 1) \neq (0\ \bar{1}\ \bar{1})$$

$$(0\ 1\ 1) = (0\ \bar{1}\ \bar{1})$$
 Evenwaardig vlak aan andere kant en op zelfde afstand van de oorsprong
- Miller indices en hun veelvoudn zijn niet hetzelfde
 
$$(1\ 2\ 3) \neq (2\ 4\ 6)$$
- Afstand tussen vlakken met gelijke Miller indices = 'interplanaire afstand' (d)
- Bij kubische roosters = roosterparameter

UNIVERSITEIT GENT

92

Vraag: hoeveel atomen worden telkens (centraal) gesneden door deze vlakken?  
 a/ in BCC  
 b/ in FCC

(a) (001) Plane referenced to the origin at point O  
Other equivalent (001) planes

(b) (110) Plane referenced to the origin at point O  
Other equivalent (110) planes

(c) (111) Plane referenced to the origin at point O  
Other equivalent (111) planes

UNIVERSITEIT GENT

Bron: Materials Science and Engineering (Callister & Rethwisch)

93

93

Vraag: hoeveel atomen worden telkens (centraal) gesneden door deze vlakken?  
 a/ in BCC  
 b/ in FCC

(a) (001) Plane referenced to the origin at point O  
Other equivalent (001) planes

(b) (110) Plane referenced to the origin at point O  
Other equivalent (110) planes

(c) (111) Plane referenced to the origin at point O  
Other equivalent (111) planes

UNIVERSITEIT GENT

94

94

Vraag: hoeveel atomen worden telkens (centraal) gesneden door deze vlakken?  
 a/ in BCC  
 b/ in FCC

(a) (001) Plane referenced to the origin at point O  
Other equivalent (001) planes

(b) (110) Plane referenced to the origin at point O  
Other equivalent (110) planes

(c) (111) Plane referenced to the origin at point O  
Other equivalent (111) planes

UNIVERSITEIT GENT

95

95

Vraag: hoeveel atomen worden telkens (centraal) gesneden door deze vlakken?  
 a/ in BCC  
 b/ in FCC

(a) (001) Plane referenced to the origin at point O  
Other equivalent (001) planes

(b) (110) Plane referenced to the origin at point O  
Other equivalent (110) planes

(c) (111) Plane referenced to the origin at point O  
Other equivalent (111) planes


UNIVERSITEIT GENT

96

96



— Variante op het thema:  
Welke van volgende vlakken (\*\*\*) , (\$\$\$) of (€€€) snijdt de meeste atomen in een BCC-rooster.




97

97

RELEVANTIE KRISTALLOGRAFISCHE RICHTINGEN EN VLAKKEN?

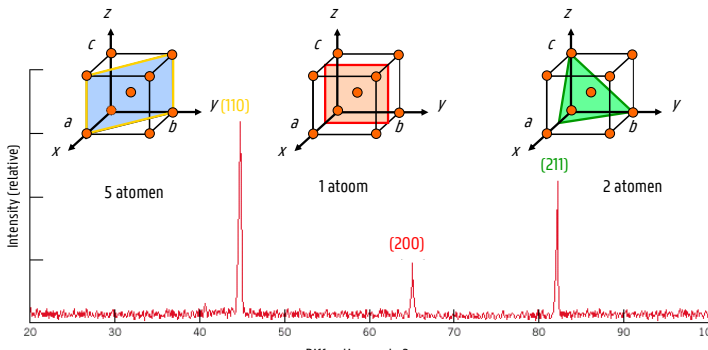
- Oriënteren in een kristal  
(locatie van b.v. een vreemd atoom)
- Lineaire en planaire dichtheid verschilt
- Slip (van dislocaties) volgens een slipsysteem (vlak + richting)
  - Voorkeur = dicht bezette systemen (hoge dichtheid)
  - *Opschuiven naar volgende stoel makkelijker naar stoel naast jou dan 3 stoelen verder*



98

98

PLANAIRE DENSITEIT: X-RAY DIFFRACTION PATTERN "Extra Info"




Intensity (relative)

Diffraction angle  $2\theta$

Diffraction pattern for polycrystalline  $\alpha$ -iron (BCC)

Meer atomen in vlak = meer energie opgenomen



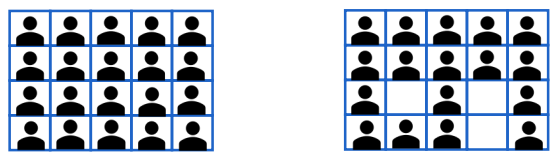

99

99

PERFECT KRISTALROOSTER

— In een perfect kristalrooster zijn alle plaatsen juist bezet

— *Vergelijk met een perfect bezet auditorium*

100

100

## KRISTALFOUTEN

- Kristalfouten = roosterfouten (EN defects)
- = elke afwijking van een 'perfect' rooster
- = natuurlijke toestand
  - *'no such thing like a perfect crystal'*
- Niet noodzakelijk ongunstig,
- Vormen de basis voor processing, plastisch vervorming en legeren.



101

101

## SOORTEN ROOSTERFOUTEN

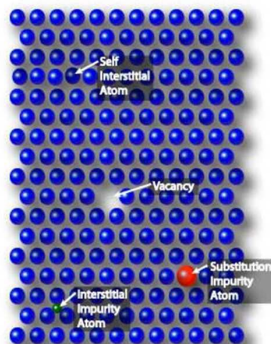
- Dimensie 0: puntfouten
  - Vacature
  - Interstitieel atoom
  - Substitutioneel atoom
- Dimensie 1: lijnfouten
  - Dislocatie
- Dimensie 2: vlakfouten
  - Korrelgrens



102

102

## PUNTFOUTEN



- Vacature
- Substitutionele onzuiverheid
- Interstitiële onzuiverheid
- Staan op 1 positie
- 1 set puntcoördinaten

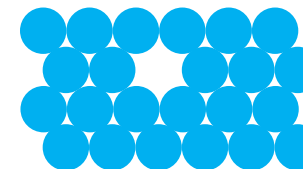


103

103

## PUNTFOUTEN: VACATURE

**Vacature**= ontbrekend atoom op een roosterplaats  
(waar men wel een atoom verwacht)

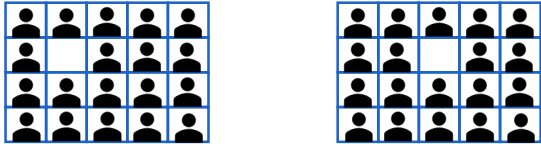


104

104

### PUNTFOUTEN: VACATURE

- In auditorium: lege stoel: wordt dadelijk ingenomen door studenten ernaast: jassen, boeken, flesjes,....
- Student kan zich verplaatsen maar
  - a) Activatie-energie nodig
  - b) Enkel indien er effectief een lege plaats is naast hem/haar



UNIVERSITEIT GENT

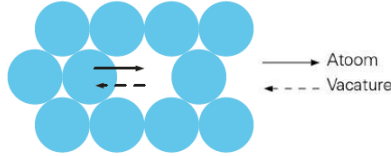
105

105

### PUNTFOUTEN: VACATURE

Ontstaan – thermische agitatie

- Gevolg van de thermische oscillatie van atomen
- Atomen trillen rond vaste evenwichtsposities
- Bij voldoende hoge energie (activatie-energie) verlaat een atoom de evenwichtspositie en ontstaat een holte
- Door temperatuursverhoging neemt thermische agitatie en dus aantal vacatures toe
- Net onder smelttemperatuur 0,01 – 0,1%



UNIVERSITEIT GENT

106

106

### DUFFUSIE VAN VACATURE

Atomen gaan wat "inzakken" en er kan zelfs een verschuiving plaatsgrijpen mits activatie-energie (temperatuursverhoging)



vervorming van vlakken

vacature

UNIVERSITEIT GENT


Atoom verspringt naar naburige vacature, die verdwijnt, nieuwe vacature ontstaat op vorige positie atoom

107

107

### PUNTFOUTEN: "VREEMDE" ATOMEN

- Vreemde atomen = het voorkomen van een ander atoom in **vaste oplossing** (EN solid solution)
  - *Substitutioneel* of *interstitieel*
- = basis voor **legeren**



Substitutioneel  
(vb: Cu in Ni,  $r_{Cu} < r_{Ni}$ )

Interstitieel  
(vb: C in Fe,  $r_C \ll r_{Fe}$ )

UNIVERSITEIT GENT

108

108

### INTERSTITIËLE EN SUBSTITUTIONELE MENGKRISTALLEN BIJ METAALROOSTERS

1. Opgeloste atomen tussen de atomen van het gastheermetaal – een interstitiële oplossing

2. Opgeloste atomen die de plaats innemen van de basismetalaalatomen – een substitusionele oplossing

- Mengkristallen
  - o Metaalroosters met twee of meer soorten atomen
- **Interstitieel mengkristal (b.v. C in Fe)**
  - o Het opgeloste B atoom is veel kleiner dan het A atoom in het rooster ( $r_B < r_A$ )
  - o B vestigt zich in de vrije holten van het kristalrooster
  - o Diffusie gebeurt niet d.m.v. vacatures, maar van holte naar holte.
  - o Het is moeilijk om ertussen te zitten ⇒ veel druk op "omgeving"
- **Substitutioneel mengkristal (b.v. Cr in Fe)**
  - o Het opgeloste B atoom neemt de plaats in van een A atoom in het A rooster
  - o Diffusie van B in A ontstaat door het creëren van vacatures
  - o Atomen A en B zijn beiden "groot"
- Vuistregel: indien een metaal in een ander metaal is opgelost, is dit steeds substitusioneel

Aanmaak legering meestal in vloeibare fase, kan ook in vaste fase, b.v. nitreren (afschieten van N op metaal) of bij galvaniseren (laagje Zn op Fe) waarbij Zn aan contactoppervlak wat diffundeert in Fe. 109

109

### MENGEN (LEGEREN) VAN METALEN

- Metalen bijna allen BCC, FCC of HCP
- Hoe gelijkaardiger de structuur hoe vlotter de metalen onderling mengen.
- BCC met BCC, FCC met FCC of HCP met HCP maar ook FCC met HCP relatief vlot  
FCC met BCC minder neiging tot mengen

110

110

### DIFFUSIE

**Diffusie door thermische agitatie**

**Diffusie door vacatures**

*APF bepaalt de vrije ruimte in het rooster*

*B.v. koolstof zal makkelijker diffunderen in een BCC rooster dan in een FCC rooster*

111

111

### VOORBEELDEN

- Diffusie van C in Fe (staal) gaat sneller dan van Cr in Fe bij gelijke temperatuur
- Kleine C interstitieel, grotere Cr enkel substitusioneel

Cr in Fe

C in Fe

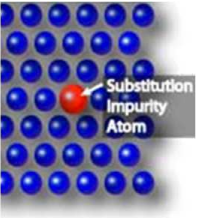
$r_C << r_{Cr}$

- Idem kleine H in Fe
- Oorzaak van waterstofverbrossing: ONGEWENST

112

112

### SUBSTITUTIONEEL DEFECT



- Substitutioneel defect
- Vervanging van één type atoom in het rooster door een ander (vreemd) atoom
- Leidt tot andere (gunstige en ongunstige) materiaaleigenschappen
- Vervormt de geometrie en afstand van het rooster zeer lokaal
- Voorbeelden:
  - Cr in Fe (RVS)
  - Cu in Ni

UNIVERSITEIT GENT 113

113

### SUBSTITUTIONELE VASTE OPLOSSING

– Voorwaarden (W. Hume – Rothery regels)

- Verschil in atoomstraal  $\Delta r < 15\%$  GO / NO GO
- Nabijheid in periodiek systeem  
B.v. gelijkaardige elektronegativiteit Voorkeursregel
- Gelijke (of analoge) kristalstructuur  
B.v. BCC-BCC / FCC-FCC / HCP-HCP / ook HCP-FCC (gelijke APF)  
maar moeilijk FCC-BCC of HCP-BCC, FCC en BCC beiden wel kubisch, maar ruimtelijk anders gestapeld.
- Valentie:  
hogere valentie lost makkelijker op Als al de rest gelijk is: een metaal zal eerder een ander metaal met hogere valentie oplossen

UNIVERSITEIT GENT 114

114

### SUBSTITUTIONELE VASTE OPLOSSING

Toepassing van Hume-Rothery regels voor vaste oplossing

1. Wat zal beter oplossen in Zn: Al of Ag?

2. Meer Zn of Al in Cu?

Element	At. Radius (nm)	Crystal Structure	Electro-negativity	Valence
Cu	0.1278	FCC	1.9	+2
C	0.071			
H	0.046			
O	0.060			
Ag	0.1445	FCC	1.9	+1
Al	0.1431	FCC	1.5	+3
Co	0.1253	HCP	1.8	+2
Cr	0.1249	BCC	1.6	+3
Fe	0.1241	BCC	1.8	+2
Ni	0.1246	FCC	1.8	+2
Pd	0.1376	FCC	2.2	+2
Zn	0.1332	HCP	1.6	+2

UNIVERSITEIT GENT 115

115

### Al OF Ag IN Zn?

	Zn	Al	Ag	
r (nm)	0,1332	0,1431	0,1445	
$\Delta r$		7,4%	8,5%	$\Delta r_{Al} < \Delta r_{Ag}$
Elektroneg.	1,6	1,5	1,9	
$\Delta$ elektroneg.		-0,1	+0,3	$\Delta Al < \Delta Ag$
Kristalrooster	HCP	FCC	FCC	Idem
Valentie	+2	+3	+1	Voordeel Al

Bestuit: voordeel voor Al t.o.v. Ag, ZnAl = zamac

UNIVERSITEIT GENT 116


116

### Zn OF Al IN Cu?

	Cu	Zn	Al	
r (nm)	0,1278	0,1332	0,1431	
$\Delta r$		4,2%	12%	$\Delta r_{Zn} < \Delta r_{Al}$
Elektroneg.	1,9	1,6	1,5	
$\Delta$ elektroneg.		+3	+4	$\Delta Zn < \Delta Al$
Kristalrooster	FCC	HCP	FCC	Licht voordeel Al
Valentie	+2	+2	+3	

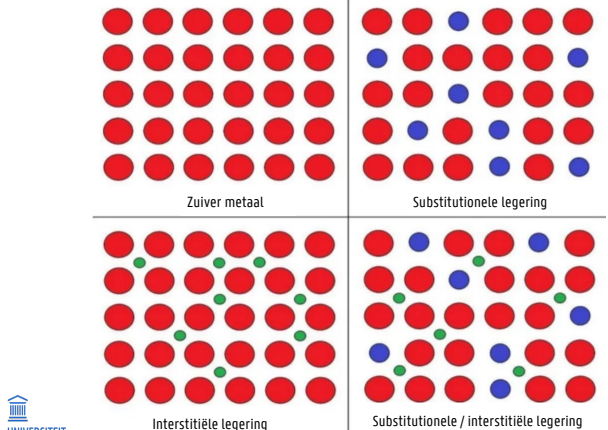

Besluit: voordeel voor Zn t.o.v. Al, CuZn = messing, vooral door  $\Delta r$ , maar ook betere elektronegativiteit  
 CuAl bestaat ook

- Voordelen Zn in Cu?
  - $T_m$  verlaagt
  - Prijs



117

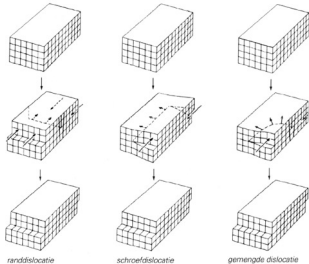

### SUBSTITUTIONELE EN INTERSTITIËLE V.O.

118

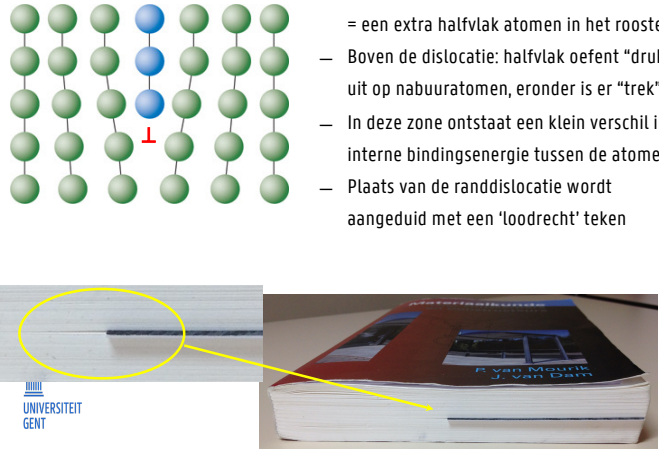
### LIJNFOUTEN OF DISLOCATIES

- Dislocatie
  - o Door stolling of koudvervorming ontstaat een verschuiving van roostervlakken t.o.v. elkaar
  - o De lijnvormige begrenzing van deze verschuiving noemt men een dislocatie (EN: dislocation)
- Soorten dislocaties
  - o Randdislocatie
  - ~~o Schroefdislocatie~~
  - ~~o Mengvormen~~





119

### RANDDISLOCATIE



- (Rand)dislocatie = een extra halfvlak atomen in het rooster
- Boven de dislocatie: halfvlak oefent "druk" uit op nabuuraatomen, eronder is er "trek".
- In deze zone ontstaat een klein verschil in interne bindingsenergie tussen de atomen
- Plaats van de randdislocatie wordt aangeduid met een 'loodrecht' teken



120

### BURGERS-VECTOR (b)

b is een maat voor het verstorend effect van de dislocatie op het rooster

Neem telkens een 'stap' van x aantal atomen b.v. 4

Burgers vector

Edge dislocation line

UNIVERSITEIT GENT

121

121

### BEWEGEN VAN RANDDISLOCATIES

Dislocaties zijn de dragers van de *plastische vervorming*

- NIET de atomen verschuiven wel het defect verschuift ("verloopt"), (atomen geen "haasje over")
- Verlopen gebeurt door schuifspanning, = kristallijne slip
- Dislocatie kan mits voldoende tijd van ene buitenkant naar andere buitenkant verlopen
- Elke hindernis voor de verplaatsing maakt het materiaal sterker/harder want verloop van dislocatie gaat minder vlot

UNIVERSITEIT GENT

Bron: Materials Science and Engineering (Callister & Rethwisch)

122

122

### BEWEGEN VAN RANDDISLOCATIES

UNIVERSITEIT GENT

[https://www.youtube.com/watch?v=7qgBMKS\\_fyo](https://www.youtube.com/watch?v=7qgBMKS_fyo)

123

123

### BEWEGEN VAN RANDDISLOCATIES

Shear stress

UNIVERSITEIT GENT

<https://www.youtube.com/watch?v=quGSfm4V6Y>

124

124

### ZEEPBELMODEL

Substitutioneel kleiner atoom

Interstitieel atoom

Dislocatie

Vacature

UNIVERSITEIT GENT

125

125

### VLAKFOUTEN (GRENSVLAKDEFECTEN)

— Vorming van (metaal)kristallen

- o Vloeibare massa bij  $T$  boven  $T_m$ : veel energie, totale wanorde
- o Stollen: vaste structuren beginnen zich te vormen (a), eerst **eenheidscel**, dan **kristal** (EN: grain).
- o Kristal = regio waar alle eenheidscellen op dezelfde manier georiënteerd zijn  
⇒ kristalvlakken gelijkaardig georiënteerd

Bron: Materials Science and Engineering (Callister & Rethwisch)

UNIVERSITEIT GENT

126

126

### VLAKFOUTEN (GRENSVLAKDEFECTEN)

— Vorming van (metaal)kristallen

- o Kristalkorrels vormen zich op meerdere plaatsen, zijn t.o.v. elkaar verschillend georiënteerd. Kristalkorrels vast in vloeibare omgeving (a) – (b).  
→ Alle niet-synthetische metalen zijn **polykristallijn**.
- o Verder stollen: korrels botsen tegen elkaar, **kristalgrenzen** ontstaan (c).
- o Volledige stolling: **kristalkorrels** in een vaste **microstructuur** (c)-(d).
- o In de natuur meestal polykristallen. Indien volledig specimen dezelfde schikking heeft: **éénkristal**. Zeer zeldzaam in de natuur, kunnen artificeel gemaakt worden, zeer **belangrijk voor halfgeleiders**.

Bron: Materials Science and Engineering (Callister & Rethwisch)

UNIVERSITEIT GENT

127

127

### KRISTALLEN

Eénkristal (EN: single crystal)

Indien kristallen ongehinderd kunnen groeien ⇒ vlakke oppervlakken

Natuurlijke kristallen (voorbeeld: geen metalen!!)

Meestal wordt een aggregaat van kristallen en korrels gevormd ⇒ polykristallijn

Tussen 2 korrels ontstaat een korrelgrens

Bron: Materiaaltechnologie (K. Verbeken-Ugent)

UNIVERSITEIT GENT

128

128



### VLAKFOUTEN (GRENSVLAKDEFECTEN)

- o Aan randen kunnen de individuele atomen niet meer regelmatig gestapeld worden en ontstaan de korrelgrenzen = **vlakfout**
- o Typische korrelgrootte: 0,01 – 1 mm bij metalen
- o Korrelgrenzen minder bezet met atomen
- o Samenhang tussen kristallieten: blijft gebonden als metaalbinding (elektronengas) over korrelgrenzen heen
- o Atomen in korrelgrenzen minder goed omringd door naburen  
⇒ grenzen zwakker en minder resistent tegen corrosie

Bron: Materials Science and Engineering (Callister & Rethwisch)

UNIVERSITEIT GENT

129

129

### VLAKFOUTEN = KORRELGRENZEN

2D fout = korrelgrens  
 = regio van lage dichtheid  
 = hoge mobiliteit van atomen  
 = hoge chemische reactiviteit  
 = minder weerstand tegen corrosie

Vormt barrière voor doorschuiven van dislocaties, de verschuiving stopt dikwijls aan de korrelgrens.

UNIVERSITEIT GENT

130

130

### PRINCIPES VAN METALLOGRAFIE - ETSEN

Etsen: uitgevoerd om "structuur" van metaal zichtbaar te maken

- o Randen minder resistent tegen corrosie
- o Randen worden waarneembaar door etsen

**Preparatie:**

- Voorpolijsten
- Polijsten
- Etsen

→ invreten op zwakste plaats (zwakste fasen en/of korrelgrenzen)

Licht wordt aan oppervlak teruggekaatst. In "putje" is er verstrooiing van het licht ⇒ zwarte lijn

UNIVERSITEIT GENT

131

131

### PRINCIPES VAN METALLOGRAFIE - ETSEN

- Weerstand tegen etsmiddel ook bepaald door oriëntatie vlakken in korrel
- Vnl effect bij non-ferro

UNIVERSITEIT GENT

132

132

### (AN)ISOTROPIE VAN KRISTALLIJNE STOFFEN

"Eénkristallen"/ individueel kristal:  
Eigenschappen afhankelijk  
van richting = **anisotroop**.  
b.v.: de modulus (E) in BCC-ijzer

E (diagonal) = 273 GPa

E (edge) = 125 GPa

Polykristallijne stoffen:  
indien korrels willekeurig  
georiënteerd → **isotroop**.  
( $E_{poly\ iron} = 210\ GPa$ )

Polykristallijne stoffen:  
indien korrels vervormd:  
→ **anisotroop**  
(b.v. door walsen)

UNIVERSITEIT GENT

133

133

### (AN)ISOTROPIE VAN KRISTALLIJNE STOFFEN

- Bij eigenschappen zoals E-modulus  
als aantal korrels in doorsnede ↘  
⇒ kans op afwijking van gemiddelde ↗  
⇒ waarde van mech. eig<sup>n</sup> / verwerkingseig<sup>n</sup> is richtingsafhankelijk

UNIVERSITEIT GENT

134

134

UNIVERSITEIT GENT

<https://www.youtube.com/watch?v=cVFERR4Qx9U>

135

135

### BEETJE FYSICA

- Evenwichtstoestand van de balk:  
zwaartepunt is bepalend.
- Beginstand "meta-stabiel"  
zwaartelijb binnen zwaartevlak.
- Activatie-energie nodig om balk te  
kantelen want ligging zwaartepunt  
verhoogt (= negatieve energie, "energie  
die wij krijgen").
- Eens zwaartepunt voldoende verschoven  
valt zwaartelijb naast steunpunt en balk  
kantelt. Zwaartepunt verlaagt  
⇒ potentiële energie lager: drijvende  
kracht ( $\Delta E = E_B - E_A$ ).

UNIVERSITEIT GENT

136

136

### BASISCONCEPTEN

Concepten uit thermodynamica:

- **Gibbs vrije energie (G)** = de inherente energietoestand van het systeem (lagere energietoestand = stabiel)
- **Drijvende kracht** = datgene wat aanzet geeft tot de transformatie, zorgt dat de transformatie 'wil doorgaan' (in dit geval: een verschil  $\Delta G \Rightarrow$  transformeren naar een lagere energietoestand)
- **Activatie-energie**: een kleine hoeveelheid energie die (soms) eerst moet toegevoegd worden vooraleer de transformatie doorgaat

UNIVERSITEIT GENT

137

### TOEGEPAST OP SMELTEN EN STOLLEN

- Beschouw een stof met smeltpunt  $T_m$
- Gegeven Gibbs vrije energie in **vaste** en **gesmolten** toestand i.f.v. T ( $G^S$  en  $G^L$ )
- Bij T boven  $T_m$  is de **smelt L** de meest stabiele toestand (laagste G)
- Bij T onder  $T_m$  is de **vaste toestand S** de meest stabiele toestand (laagste G)
- Bij afkoeling: verder onder  $T_m$  gaan  $\Rightarrow \Delta G \nearrow$   
= drijvende kracht  $\nearrow$  voor transformatie  $L \rightarrow S$

UNIVERSITEIT GENT

138

### GROEI VAN IJSKRISTALLEN

Analogie ijs-water-damp

- Als temperatuur daalt: bij  $0^\circ\text{C}$  wordt  $\Delta G$  voor ijs (vast) lager dan voor vloeistof (water) en ontstaat ijs.
- Idem bij smelten
- Hoe groter het verschil tussen beide lijnen, hoe sneller de overgang cfr. ijs uit diepvriezer op aanrecht (kamertemp.) of op gloeiende plaat

Bij staal overgang ferriet-austeniet analoog

UNIVERSITEIT GENT

Figuur uit: <https://physicspages.com/pdf/Schroeder/Schroeder%20Problems%2005.30-31.pdf>

139

### GROEI VAN KRISTALLEN

- Halffabrikaat maken door gieten vanuit een smelt.
- Wanneer ontstaan kristallen?
  - Bij transformaties naar een kristallijne toestand
    - **Stollen** (tegenovergestelde = smelten): transformatie vloeibare toestand  $\rightarrow$  kristallijne (vaste) toestand
    - **Vaste-stof transformatie**: transformatie kristallijne (vaste) toestand  $\rightarrow$  kristallijne (vaste) toestand
  - **Smelten**: transformatie kristallijne toestand  $\rightarrow$  vloeibare toestand

UNIVERSITEIT GENT

140

## GROEI VAN KRISTALLEN

- Overgang vloeibaar → vast gebeurt in 2 stappen:
  - **Nucleatie:** kiemen (eenheidscellen) van de nieuwe kristallijne structuur ontstaan (in een bestaande fase)
  - **Groei:** kristal vormt zich vertrekkende van kiem
- **Nucleatie:** ontstaan van een nieuwe fase in een andere fase.  
Dit gebeurt wanneer een kern van atomen of moleculen de nieuwe fase vormen en stabiel blijven. Een dergelijke kern wordt een nucleatiekern genoemd (Wikipedia)
- *Vgl. einde les*
  - *Nucleatie: eerste studenten staan recht.*
  - *Groei: rest volgt*

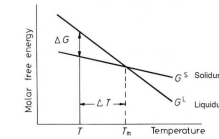
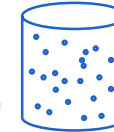


141

141

## GROEI VAN KRISTALLEN

- Bepalend voor stolling zijn temperatuur (T) en tijd (t)  
meer bepaald  $dT$  en  $dt$  waarbij  $dT/dt$  = afkoelsnelheid.
- Afkoelsnelheid ( $dT/dt$ ) is heel bepalend voor de diffusie van de atomen.
- De **drijvende kracht** voor het proces van kristalliseren is de **onderkoeling**  
= het temperatuurverschil met het smeltpunt.
- Bij groter T-verschil  
⇒ grotere drijvende kracht  
⇒ snellere transformatie (meer nucleï).
- Het aantal nucleï is afhankelijk van  $\Delta T$ : bij hogere  $\Delta T$  ontstaan meer nucleï en dus meer kristallen.

 $\Delta T$  hoog $\Delta T$  laag

142

142

## GROEI VAN KRISTALLEN

- **Samenvatting:**
  - Metaalkristallen komen tot stand bij het *stollen uit de smelt*
  - Er is **nucleatie + groei**
  - Nucleatie = het ontstaan van kleine kiemen aan vaste (kristallijne) stof
  - De *drijvende kracht* voor nucleatie (bij stollen) is *onderkoeling*  $\Delta T$  (EN supercooling)
  - Aantal nucleï  $\approx \Delta T$



143

143

## GROEI VAN IJSKRISTALLEN



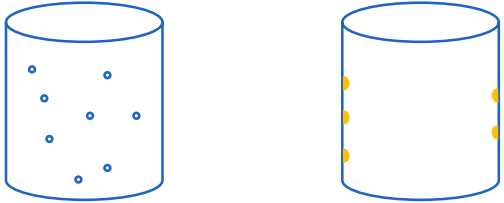
Kristallisatie van ijskristallen op een struik na een nachtvorst bij hoge luchtvochtigheid (Bron: Wikipedia).

144

144

### NUCLEATIE VAN KRISTALLEN

- Tijdens de nucleatie wordt een nieuwe fase gevormd: dit vereist dus een zekere oppervlakte-energie (maken nieuwe oppervlakken)
- Homogene nucleatie:** de stof nucleëert helemaal op zichzelf
- Heterogene nucleatie:** nucleatie op een vreemd oppervlak



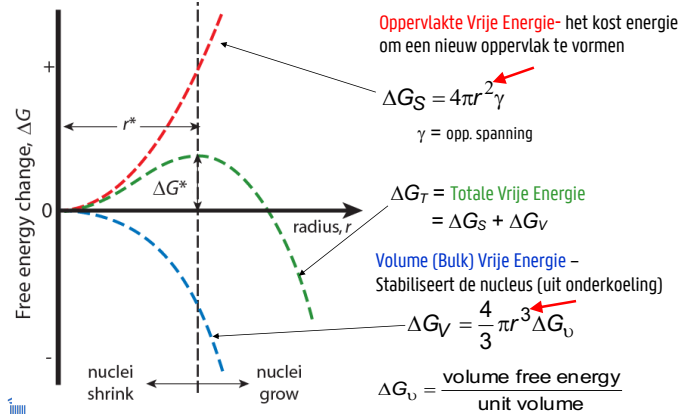
Q: welke nucleatie vorm zal minder oppervlakte-energie vereisen?

- Homogene nucleatie of heterogene nucleatie?

UNIVERSITEIT GENT

145

### HOMOGENE NUCLEATIE ( $T < T_m$ )



Oppervlakte Vrije Energie- het kost energie om een nieuw oppervlak te vormen

$$\Delta G_S = 4\pi r^2 \gamma$$

$\gamma$  = opp. spanning

$\Delta G_T$  = Totale Vrije Energie =  $\Delta G_S + \Delta G_V$

Volume (Bulk) Vrije Energie - Stabiliseert de nucleus (uit onderkoeling)

$$\Delta G_V = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V$$

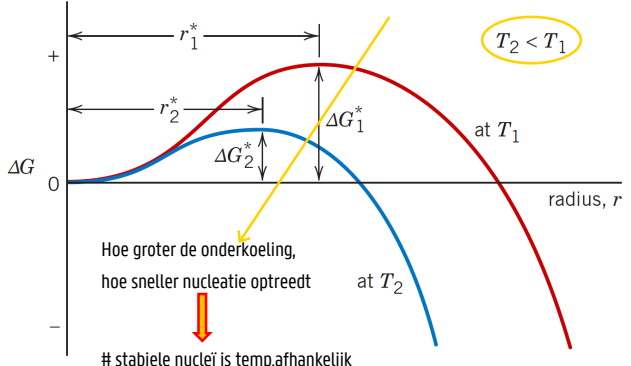
$$\Delta G_V = \frac{\text{volume free energy}}{\text{unit volume}}$$

$r^*$  = kritieke nucleus: nucleï <  $r^*$  verdwijnen; nucleï >  $r^*$  groeien

UNIVERSITEIT GENT

146

### HOMOGENE NUCLEATIE



$T_2 < T_1$

Hoe groter de onderkoeling, hoe sneller nucleatie optreedt

# stabiele nucleï is temp.afhankelijk

$$n^* = K_1 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$$

UNIVERSITEIT GENT

Bron: Materiaaltechnologie (K. Verbeken-UGent) / Callister & Rethwisch

147

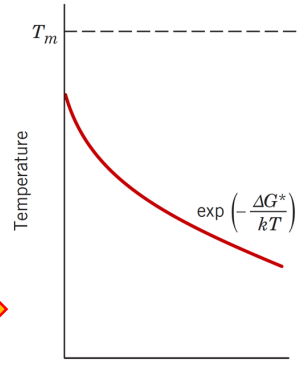
### HOMOGENE NUCLEATIE

$$n^* = K_1 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$$

Materiaalconstante

Daalt snel in absolute waarde met dalende T

$n^*$  stijgt met dalende T of met toenemende onderkoeling



UNIVERSITEIT GENT

Bron: Materiaaltechnologie (K. Verbeken-UGent) / Callister & Rethwisch

148

### HOMOGENE NUCLEATIE

Vorming van clusters vaste fase vereist diffusie over korte afstand

↓

Diffusie is temp. afhankelijk

↓

Snelheid aanhechting atomen aan cluster is temp. afhankelijk

$$v_d = K_2 \exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right)$$

Materiaalconstante      Activatie-energie diffusie

Temperature

Frequency of attachment,  $v_d$

UNIVERSITEIT GENT

Bron: Materiaaltechnologie (K. Verbeken-UGent) / Callister & Rethwisch

149

### HOMOGENE NUCLEATIE

Nucleatie-snelheid is combinatie van beide factoren

$$\dot{N} = K_3 n^* v_d = K_1 K_2 K_3 \left[ \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{Q_d}{kT}\right) \right]$$

Temperature

Number of stable nuclei,  $n^*$

Frequency of attachment,  $v_d$

Temperature

Temperature

UNIVERSITEIT GENT

Bron: Materiaaltechnologie (K. Verbeken-UGent) / Callister & Rethwisch

150

### HOMOGENE NUCLEATIE

Altijd bepaalde onderkoeling nodig voor nucleatie zal optreden !!

Temperature

Temperature

Temperature

Trage nucleatie door geringe drijvende kracht of hoge activatie-energie

Snelle nucleatie want diffusiesnelheid voldoende hoog en activatie-energie voldoende laag

Trage nucleatie door lage diffusiesnelheid

UNIVERSITEIT GENT

Bron: Materiaaltechnologie (K. Verbeken-UGent) / Callister & Rethwisch

151

### HOMOGENE NUCLEATIE

- De hierboven besproken principes rond homogene nucleatie zijn toepasbaar op elk type fasetransformatie en voor elke vorm van nucleus
- Homogene nucleatie vergt grote  $\Delta T$ , soms  $\gg 100^\circ\text{C}$
- Praktijk:  $\Delta T$  slechts enkele  $^\circ\text{C}$

⇒ Nucleï worden gevormd op aanwezige oppervlakken, korrelgrenzen en/of interfaces

⇒ Reduceert de factor oppervlakte-energie d.i. HETEROGENE nucleatie

UNIVERSITEIT GENT

Bron: Materiaaltechnologie (K. Verbeken-UGent)

152

### HETEREONE NUCLEATIE

B.v. nucleatie van vast deeltje uit vloeistof aan vast oppervlak

Bevochtigingshoek

Er bestaan 3 opp. energieën met volgend verband:

$$\gamma_{IL} = \gamma_{SI} + \gamma_{SL} \cos \theta$$

UNIVERSITEIT GENT

Bron: Materiaaltechnologie (K. Verbeken-UGent) / Callister & Rethwisch 153

153

### HETEREONE NUCLEATIE

Men kan vervolgens bewijzen:

Kritische straal voor stabiel vast deeltje bij heterogene nucleatie:

$$r^* = -\frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_v}$$

Activatie-energie voor vorming van stabiele nucleus bij heterogene nucleatie:

$$\Delta G^* = \left( \frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3\Delta G_v^2} \right) S(\theta)$$

Functie van bevochtigingshoek  
 $0 < S(\theta) < 1$

UNIVERSITEIT GENT

Bron: Materiaaltechnologie (K. Verbeken-UGent) / Callister & Rethwisch 154

154

### HETEREONE NUCLEATIE

Voor dezelfde waarde van opp.energie  $\gamma_{SL}$  is kritische straal **dezelfde** in beide gevallen

Corresponderende activatie-energie is echter **kleiner**

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* S(\theta)$$

UNIVERSITEIT GENT

Bron: Materiaaltechnologie (K. Verbeken-UGent) / Callister & Rethwisch 155

155

### HETEREONE NUCLEATIE

Door lagere activatie-energie treedt heterogene nucleatie sneller op dan homogene

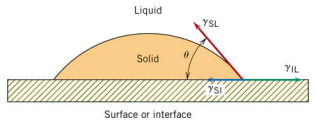
Heterogene nucleatie vereist minder onderkoeling dan homogene nucleatie

UNIVERSITEIT GENT

Bron: Materiaaltechnologie (K. Verbeken-UGent) / Callister & Rethwisch 156

156

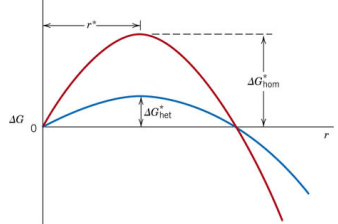
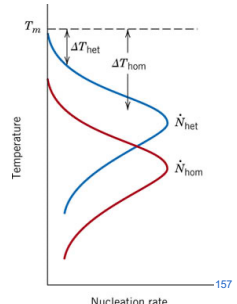
### HETEROGENE NUCLEATIE



Samenvatting:

- lagere activatie-energie
- minder  $\Delta T$  nodig

bij heterogene nucleatie

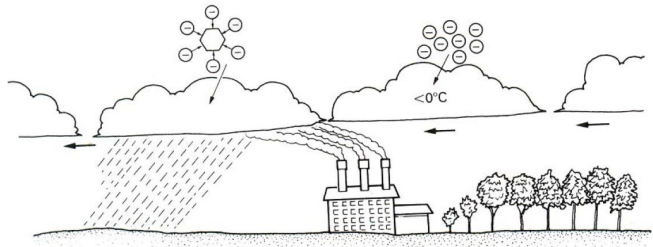



Geheugensteuntje: bij homogene nucleatie volledige bol te maken en bij heterogene slechts bolkap te maken wat gemakkelijker is

UNIVERSITEIT GENT

157

### HETEROGENE NUCLEATIE -VOORBEELD



- Wolken = suspensie van fijne waterdruppels
- Regen = bevriezen van druppels, ijskristallen groeien en druppel valt (smelt opnieuw op weg naar beneden)
- Kunstmatige regen door nucleatie op AgI kristallen (beide HCP én roosterparameters a en c  $\cong$ )
- Omgeving sterke industriële regio's (b.v. Ruhr-gebied): gebieden van "regenschaduw"

UNIVERSITEIT GENT

158

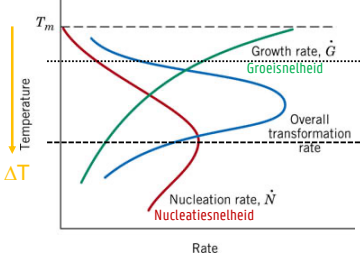
### GROEI VAN KRISTALLEN

- Groei start zodra  $r > r^*$
- Nucleatie blijft elders in materiaal gewoon doorgaan
- Groei stopt wanneer nieuwe fase tegen andere nieuwe fase botst
- Voor de groei is er diffusie van de atomen nodig: groeisnelheid is temperatuursafhankelijk, dus hogere T  $\Rightarrow$  snellere groei

UNIVERSITEIT GENT

159

### NUCLEATIE + GROEI VAN KRISTALLEN



$T$  net onder  $T_m$   
 Nucleatiesnelheid laag  
 Groeisnelheid hoog

$T$  matig onder  $T_m$   
 Nucleatiesnelheid matig  
 Groeisnelheid matig.

$T$  sterk onder  $T_m$   
 Nucleatiesnelheid hoog  
 Groeisnelheid laag

- Overall transformation rate = combinatie nucleatiesnelheid met groeisnelheid
- Overall analoge curve als nucleatie maar naar hogere temperatuur verschoven
- Grote onderkoeling: veel nucleatie, weinig groei  $\Rightarrow$  kleine korrels  
 Weinig onderkoeling: weinig nucleatie, veel groei  $\Rightarrow$  grote korrels
- Temperatuur dus belangrijk voor korrelgrootte, fijne of grove korrelstructuur
- Veel invloed op eigenschappen: zelfde samenstelling, andere processing  $\Rightarrow$  andere eigenschappen

UNIVERSITEIT GENT

160

157

158

159

160



### HETEROGENE NUCLEATIE - VOORBEELD



161



162

### STRUCTUUR VAN KERAMIEK

163

### KERAMIEKEN - INLEIDING

- Materiaalindeling:
  - Metaal
  - Keramiek
  - Polymeren
- Vroeger enkel metaal en keramiek.  
Sinds jaren 50 vorige eeuw meer en meer polymeren.
- Blijft belangrijk, vooral in bouw maar ook b.v. tandartsen en toepassingen bij hoge temperatuur.
- Overwegend:
  - Zeer hoge smelttemperatuur
  - Hard (b.v. tanden: breken liefst niet tijdens eten)
  - Bros = weinig plastische vervorming, scherp breukvlak, snelle breuk, wel bij hoge kracht.

164

### KERAMIEKEN - ALGEMEEN

- Kristallijne, anorganische verbindingen
- Combinatie van **metaal** (of metalloïde) + niet-metaal

- Doorgaans hard (primaire bindingen)
- Hoofdzakelijk ionaire bindingen soms gemengd ionair-covalent (of covalent)

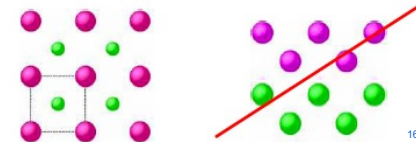


165

165

### KERAMIEKEN - ALGEMEEN

- Kristalroosters typisch ingewikkelder dan voor metalen (min. 2 versch. atomen)
- Amorfe structuur mogelijk (b.v. glas)
- Eenheidscel van rooster bestaat uit kationen (+) en anionen (-)
  - Metaal = kation = positief geladen ion (leveren e<sup>-</sup>)
  - Niet-metaal = anion = negatief geladen ion (neemt e<sup>-</sup> op)
- Meestal  $r_{\text{kation}} < r_{\text{anion}}$ : bepalend in roosterstapeling
  - ⇒ kation kan zich in interstitiële ruimtes bevinden
- Netto lading = 0
- Kationen omringen zich met anionen en omgekeerd
- Voorbeeld: rooster van TiO<sub>2</sub> omvat dubbel zoveel zuurstof (O<sup>2-</sup>) anionen dan titanium (Ti<sup>4+</sup>) kationen



166

166

### COÖRDINATIEGETAL CN (EN: COORDINATION NUMBER)

- Coördinatiegetal (CN)
  - Aantal bindingen dat een bepaald atoom maakt met andere atomen
  - Geheel getal dat aangeeft met hoeveel andere atomen een atoom verbonden is.
  - In een kristal is het coördinatiegetal het aantal dichtstbijzijnde atomen
- CN bij kristalrooster
  - Niet bepaald door het aantal bindingen van een atoom, maar door het aantal andere atomen waarbij de bindingsafstand tot deze atomen minimaal is.
  - = het aantal andere "bollen" dat een atoom raakt

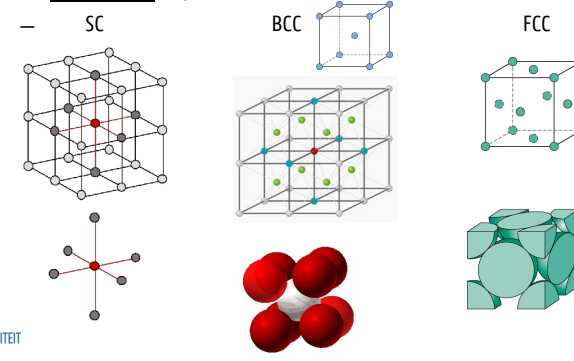


167

167

### COÖRDINATIEGETAL

- Coördinatiegetal CN in een kristalrooster = het aantal 'naaste burens' van een atoom in dit rooster
- Voorbeelden: bepaal CN voor

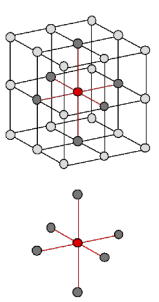


168

168

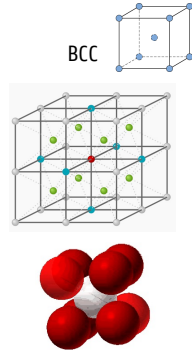
### COÖRDINATIEGETAL

SC



CN SC = 6  
(zie figuur)

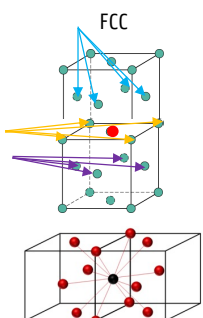
BCC



CN BCC = 8

- 2x4 hoekatomen t.o.v. centraal
- 2x4 centrale t.o.v. hoek

FCC



CN FCC = 12

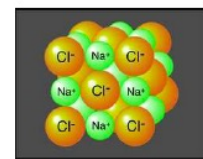
- 4 in zelfde vlak
- 4 in vlak erboven
- 4 in vlak eronder

UNIVERSITEIT GENT

169

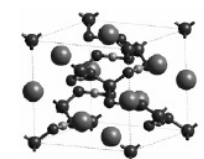
### ATOOMSCHIKKINGEN VAN KERAMIEKEN

Ion kristalrooster



Aantrekking van anionen en kationen in compacte roosterstructuur

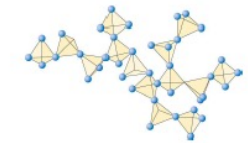
Covalente Kristalrooster




Covalent kristalstructuur

- Bindingslengte
- Bindingshoek
- bindingsenergie

Covalente amorfe structuur



Losse netwerk van moleculen (Glas =  $SiO_4^{4-}$ ) verbonden in hoeken




UNIVERSITEIT GENT


170

### KERAMIEK - STRUCTUUR

- Stabiele structuur als kationen (+) zich volledig kunnen omringen met anionen (-) en anionen **contact maken** met kationen (*en vice versa*), als anionen en kationen elkaar zo dicht mogelijk kunnen naderen.
- Hoog coördinatiegetal CN = stabiliteit ↗
- Stabiliteit afhankelijk van verhouding ts. atoomstralen  $r_{kation} / r_{anion}$




Stabiel




Instabiel


Klein kation



Stabiel



Stabiel



Instabiel

Groot kation

UNIVERSITEIT GENT

171

### KRITISCHE STRAALVERHOUDING

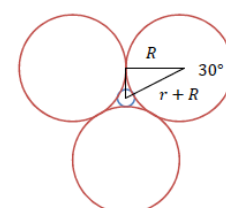
$r_c/r_a$	Coördinatiegetal
$r_c/r_a < 0,155$	2
$0,155 < r_c/r_a < 0,225$	3
$0,225 < r_c/r_a < 0,414$	4
$0,414 < r_c/r_a < 0,732$	6
$0,732 < r_c/r_a < 1$	8

— Stabiliteit afhankelijk van verhouding ts. atoomstralen  $r_{kation} / r_{anion}$

—  $r_{kation} / r_{anion} \nearrow \Rightarrow CN \nearrow$

Als  $r_{kation} = r_{anion} \Rightarrow CN=8$ , welk kristalrooster bij metalen?

CN=3  
3 anionen raken 1 kation



$\frac{R}{r+R} = \cos 30^\circ = 0,866$

$\left(\frac{r}{R}\right)_{crit} = \frac{1 - \cos 30^\circ}{\cos 30^\circ} = 0,155$

UNIVERSITEIT GENT

172

### KERAMIEK - STRUCTUUR

Bron: Materials Science and Engineering (Callister & Rethwisch)

Coördinatiegetal	$r_{\text{kation}} / r_{\text{anion}}$	Coördinatiegeometrie
2	<0.155	
3	0.155-0.225	
4	0.225-0.414	
6	0.414-0.732	
8	0.732-1.0	

173

173

### INTERSTITIËLE RUITES VOOR KATIONEN

— Kubische roosters

(a) Cubic hole in a single unit cell

(b) Octahedral holes in a single unit cell

(c) Tetrahedral holes in a single unit cell

— Holte waar een kleiner atoom (ion) zich kan positioneren

— Octaëdraal (8 vlak)

— Tetraëdraal (4 vlak)

FCC
HCP
BCC

174

174

### VEEL VOORKOMENDE IONAIRE KRISTALROOSTERS BIJ KERAMIEKEN

Structuren benoemd volgens type:  $A_nX_p$ ,  $A_mB_nX_p$

- A,B = kationen (letters vooraan alfabet)
- X = anion (letters achteraan alfabet)

— AX-systeem: eenheidsstructuur met evenveel anionen als kationen

—  $A_nX_p$ -systeem: eenheidsstructuur waarbij de kationen en anionen een verschillende lading hebben

—  $A_mB_nX_p$ -systeem: eenheidsstructuur met twee verschillende types kationen (A en B)

— De interstitiële ruimtes worden opgevuld door kationen

175

175

### KERAMIEK - AX

- Veel voorkomende structuur
- # kationen = # anionen
- Voorbeelden:
  - NaCl CN = 6
  - CsCl CN = 8
  - ZnS CN = 4

176

176

### KERAMIEK – AX: NaCl STRUCTUUR

- Keuzenzout (EN rock salt)
- CN = 6
- Komt veel voor
- Cl<sup>-</sup> anionen op FCC posities
- Na<sup>+</sup> kationen op interstitiële sites
- Andere voorbeelden:
  - FeO en MnS

Neutrale lading:  

$$\left[ 8 \text{ hoeken} \times \left(\frac{1}{8}\right) + 6 \text{ vlakken} \times \left(\frac{1}{2}\right) \right] = 4\text{Cl}^-$$

$$\left[ 12 \text{ randen} \times \left(\frac{1}{4}\right) + 1 \text{ centraal} \right] = 4\text{Na}^+$$

Denkvragen:

1. Te vergelijken met welk metaalrooster?
2. Kan je uitleg posities ook omkeren?
3. Aantal atomen in eenheidscel?
4. Is er een vlak dat enkel Cl-ionen (centraal) snijdt?

177

### KERAMIEK – AX: CsCl STRUCTUUR

- Uitwisselbare posities:
  - Cl<sup>-</sup> op hoeken van kubus
  - Cs<sup>+</sup> in centrum

Neutrale lading:  

$$[1 \text{ centraal}] = 1\text{Cs}^+$$

$$\left[ 8 \text{ hoeken} \times \left(\frac{1}{8}\right) \right] = 1\text{Cl}^-$$

Denkvragen:

1. Is dit een BCC structuur?
2. Is dit uitwisselbaar?

Cesiumchloride: Cs<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>

$\frac{r_{\text{Cs}}}{r_{\text{Cl}}} = \frac{0,165}{0,181} = 0,91$

178

### KERAMIEK – AX: 'ZINC BLEND' STRUCTUUR

- Zinkblende of zinc blend = Zn + S
- Overwegend covalente binding
- S (niet S<sup>2-</sup>) in FCC posities
- Zn (niet Zn<sup>2+</sup>) in tetraëdrische holten (niet alle 8 gebruikt, slechts 4)
- Posities omkeerbaar
- CN = 4

Neutrale lading:  

$$\left[ 8 \text{ hoeken} \times \left(\frac{1}{8}\right) + 6 \text{ vlakken} \times \left(\frac{1}{2}\right) \right] = 4\text{S}^-$$

$$[4 \text{ centraal}] = 4\text{Zn}^+$$

Analoog:

- ZnTe (zinktelluride)
- SiC (siliciumcarbide)

Controleer of er effectief evenveel Zn-atomen als S-atomen in de eenheidscel zijn

179

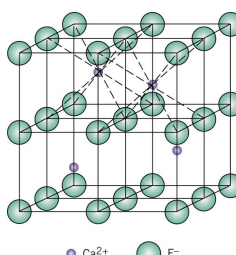
### KERAMIEK – AX: 'ZINC BLEND' STRUCTUUR

- Komt zeer vaak voor bij covalente kristalstructuren (vb. diamant/koolstof)
- Slechts een deel van de interstitiële ruimtes zijn gevuld
- Inverse SiC: kationen in FCC en anionen in in tetraëdrische holten

180

### KERAMIEK - $A_nX_m$

- # kationen ≠ # anionen.
- Veel voorkomende structuur =  $\text{CaF}_2$ .
- Lijkt op CsCl, met maar helft van centrale posities gevuld door Ca, a.h.w. grote  $\text{F}^-$  in SC (8x) met dan in de helft van deze kubussen een klein  $\text{Ca}^{2+}$ .
- Slechts een deel van deze holten zijn gevuld. De resterende ruimtes worden vaak gevuld door andere atomen.
- Hier niet meer omwisselbaar want verschillende aantallen
- Veel voorkomend indien de lading van de ionen niet identiek is.



Ca<sup>2+</sup> F<sup>-</sup>  
Bron: Materials Science and Engineering (Callister & Rothwisch)

CN = ?

Neutrale lading:

$$\left[ 8 \text{ hoeken} \times \left(\frac{1}{8}\right) + 6 \text{ vlakken} \times \left(\frac{1}{2}\right) + 12 \text{ randen} \times \left(\frac{1}{4}\right) + 1 \text{ centraal} \right] = 8\text{F}^-$$

$$[4 \text{ centraal}] = 4\text{Ca}^{2+}$$

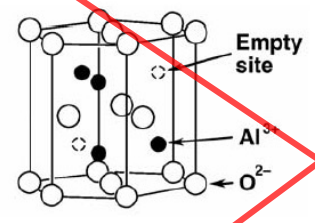
Controleer of er effectief 2x zoveel F<sup>-</sup> ionen als Ca<sup>2+</sup> ionen in de eenheidscel zijn

181

181

### ALUMINA $\text{Al}_2\text{O}_3$

- Alumina vormt een corundum structuur
- De  $\text{O}^{2-}$  anionen vormen een HCP rooster
- De interstitiële ruimtes worden opgevuld met  $\text{Al}^{3+}$  kationen
- Slechts vier van de zes holten zijn opgevuld. Er blijven twee lege interstitiële holten. Deze kunnen met andere atomen worden opgevuld
- Alumina heeft dus verschillende mogelijke configuraties



Neutrale lading:

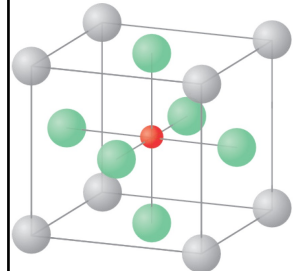
$$\left[ 12 \text{ hoeken} \times \left(\frac{1}{6}\right) + 2 \text{ vlakken} \times \left(\frac{1}{2}\right) + 3 \text{ centraal} \right] = 6\text{O}^{2-}$$

$$[4 \text{ centraal} + 2 \text{ leeg}] = 4\text{Al}^{3+}$$

182

182

### KERAMIEK - $A_mB_nX_p$ : PEROVSKIET



- 2 soorten kationen A en B met mogelijk verschillende ladingen.
- Ti<sup>4+</sup>**: klein metaalion (kation) met grote lading vult neemt centrale positie in (octaëdrische interstitiële ruimte)
- Ba<sup>2+</sup>**: andere metaalion (kation) vult de hoeken
- O<sup>2-</sup>** = anionen vullen de 6 zijvlakken
- Vb 1:  $\text{BaTiO}_3$  = 'perovskietstructuur'
  - Klein kation met grote lading centraal
- Perovskietmaterialen hebben piezoelektrische eigenschappen

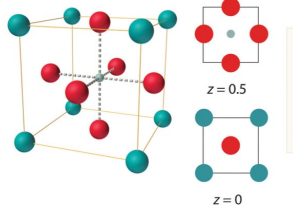
Bepaal voor elk ion het CN

183

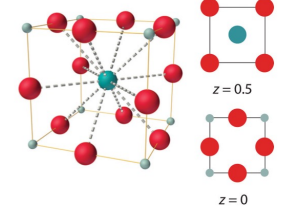
183

### KERAMIEK - $A_mB_nX_p$ : PEROVSKIET

- Perovskiet =  $\text{ABX}_3$  met  $r_A > r_B$  terwijl  $r_B \approx r_X$
- Vb 2:  $\text{CaTiO}_3$  = 'perovskietstructuur'
- (a) = Ti in midden en (b) = Ca in midden



(a)



(b)

Key: Ti (grey), Ca (blue), O (red)

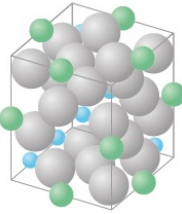
- Vb 3:  $\text{SrZrO}_3$  = 'perovskietstructuur'

184

184

### KERAMIEK – $A_mB_nX_p$ : SPINEL

**"Zelfstudie"**



- Vaak ferromagnetisch zonder dat aanwezige metalen het zijn.
- $AB_2X_4$
- Voorbeeld:  $MgAl_2O_4$

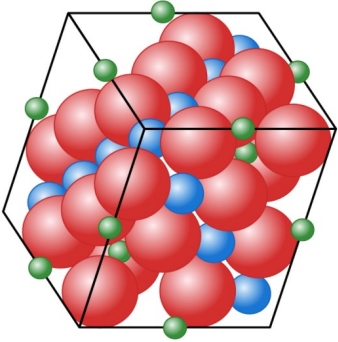
$O^{2-}$   
  $Mg^{2+}$   
  $Al^{3+}$

UNIVERSITEIT GENT 185

185

### KERAMIEK – $A_mB_nX_p$ : SPINEL

**"Zelfstudie"**



$O^{2-}$   
  $Al^{3+}$  (octahedral)  
  $Mg^{2+}$  (tetrahedral)

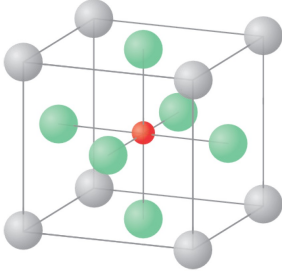
Cubic packing of a spinel mineral composed of magnesium aluminum oxide ( $MgAl_2O_4$ )

© Encyclopædia Britannica, Inc.

UNIVERSITEIT GENT 186

186

### VRAAG



$Ba^{2+}$   
  $O^{2-}$   
  $Ti^{4+}$

Bepaal op basis van het rooster de formule

- Welke stelling is onjuist?

1. De formule is  $BaTiO_3$
2. Dit is een  $A_mB_nX_p$ -structuur
3. Het coördinatiegetal CN van Ti = 6
4. De posities van  $O^{2-}$  en  $Ba^{2+}$  zijn uitwisselbaar

UNIVERSITEIT GENT 187

187

### VEEL VOORKOMENDE KERAMISCHE KRISTALSTRUCTUREN

Enkele veel voorkomende structuren in kristallijne stoffen (Callister (2003)).

structuurnaam	structuurtype	anion pakking	coördinatiegetallen		voorbeelden
			kation	anion	
keuzenzout	AX	kvg/fcc	6	6	NaCl, MgO, FeO
cesium-chloride	AX	kubisch	8	8	CsCl
zinkblende	AX	kvg/fcc	4	4	ZnS, SiC
fluoriet	$AX_2$	kubisch	8	4	$CaF_2$ , $UO_2$ , $ThO_2$
perovskiet	$ABX_3$	kvg/fcc	A: 12 B: 6	6	$BaTiO_3$ , $SrZrO_3$
spinel	$AB_2X_4$	kvg/fcc	A: 4 B: 6	4	$MgAl_2O_4$ , $FeAl_2O_4$

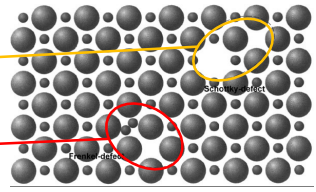
UNIVERSITEIT GENT 188

188

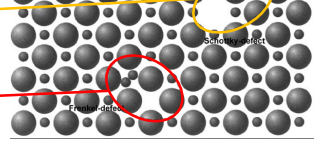
### KERAMIEK - ROOSTERFOUTEN

- Puntdefecten:
  - Vacatures of eigen interstitiëlen
  - Vreemde atomen in vaste oplossing (substitutioneel of interstitieel)
  - Worden steeds gecompenseerd om **totale lading nul** te behouden


SCHOTTKY defect = kation en anion vacature



FRENKEL defect = kation vacature + kation interstitieel

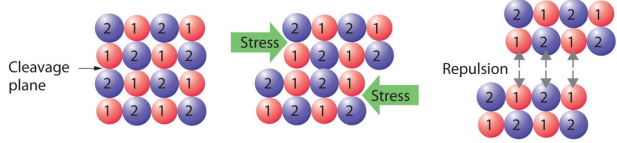


- Korrelgrenzen:
  - Ontstaan: analoog als bij metalen
  - Zones met lagere atomaire bezetting



189

189

### KERAMIEK – AX: VERVORMING



- Plastische vervorming niet mogelijk in standaardtoestand want zodra er een verschuiving gebeurt binnen de configuratie komt kation op kation en anion op anion ⇒ afstoting.
- Analoog bij andere roosterconfiguraties.


190

190

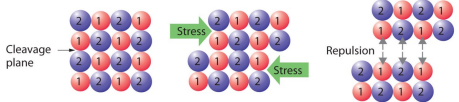
### KERAMIEK - ROOSTERFOUTEN


- Dislocaties:
  - komen voor in keramiek, maar beweging van dislocaties doorheen de keramische stof is erg moeilijk

Q1: waarom zou dit moeilijker zijn dan bij metalen?

Q2: gevolg voor mechanische eigenschappen?

Q3: hoe zou men toch (amorfe) keramische stoffen kunnen vervormen?

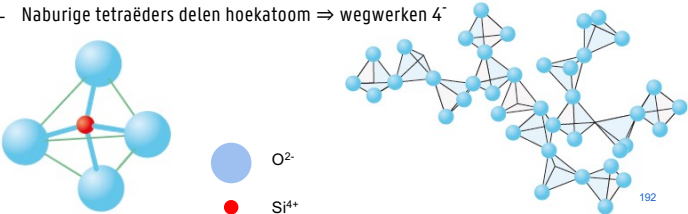



191

191


### AMORFE KERAMIEK - GLAS

- Amorf
  - Geen voorgedefinieerde roosterstructuur
  - Geen orde op "lange afstand", enkel tot naaste buur
- Voorbeeld: vensterglas = SiO<sub>2</sub> (zand) = keramisch materiaal
- Amorfe materialen → "glassen"/"glasachtigen"
- Atomen in tetraëder: O<sup>2-</sup> hoeken – Si<sup>4+</sup> centrum
- Bindingen gedeeld ionair-covalent
- Nettolading eenheid: 4<sup>-</sup>
- Naburige tetraëders delen hoekatoom ⇒ wegwerken 4<sup>-</sup>



○ O<sup>2-</sup>

● Si<sup>4+</sup>

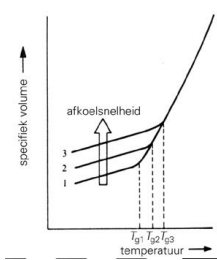

192

192



### AMORFE KERAMIEK - GLAS

- Kristallijn: smelten bij  $T_m$
- Amorf: **glastransitietemperatuur  $T_g$**  = de temperatuur waarbij de **niet-kristallijne (=amorfe) stof** in een 'vaste' toestand komt (= glasovergangstemperatuur / "glastemperatuur")
- Geen scherpe overgang zoals bij  $T_m$  van kristallijne stoffen: overgang vloeibare en vast kristallijne toestand
- $T_g$  afhankelijk van afkoelsnelheid



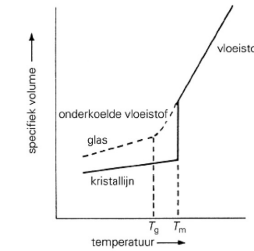
193

193

### AMORFE KERAMIEK - GLAS

- Theoretische evenwichtstoestand bij kamertemp.: kristallijn ( $\alpha$ -quartz)
- Bij zeer langzaam afkoelen: stollen in kristalstructuur bij  $T_m$   
→ komt in praktijk bijna niet voor
- Bij "versneld" afkoelen ("afschrikken"): geen kristallisatie  
⇒ amorfe structuur = onregelmatig, open netwerk
- Bij de glastemperatuur  $T_g$  zal de onderkoelde vloeistof een "vaste" toestand aannemen

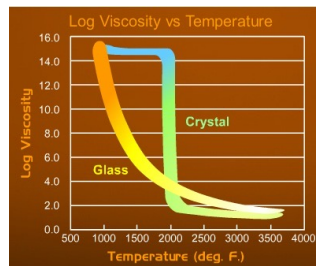
specifiek volume = lineaire uitzettingscoëfficiënt



194

194

### AMORFE KERAMIEK - GLAS



$^{\circ}\text{C} = (^{\circ}\text{F}-32)/1.8$   
 $20^{\circ}\text{C} \approx 70^{\circ}\text{F}$



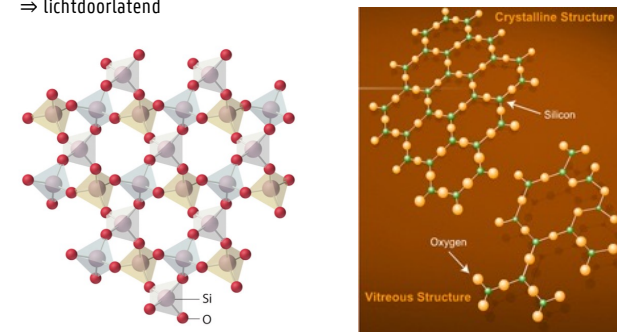
195

195

- Viscositeit is temperatuursafhankelijk
- Bij kristallijne stoffen vrij abrupte overgang bij  $T_m$
- Glas: overgang veel meer graadueel
- Glas blijft enigszins vloeibaar  
⇒ eeuwenoude kerkransen worden dikker onderaan

### AMORFE KERAMIEK - GLAS


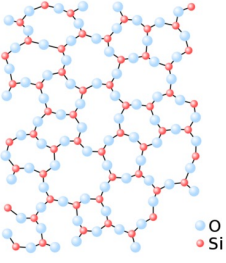
- Kristallijne structuur = regelmatig en gesloten
- Amorfe structuur = onregelmatig, open netwerk  
⇒ lichtdoorlatend



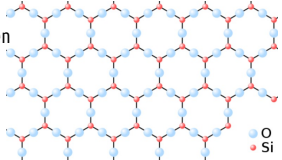
196

196


### AMORFE KERAMIEK - GLAS

Amorf = open  
⇒ lichtdoorlatend



Kristallijn = gesloten  
⇒ lichtbreking  
⇒ meer opaak


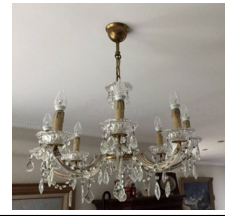
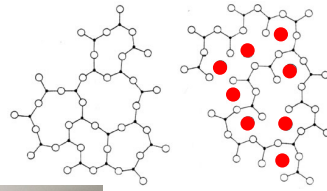


Bron: Materiaaltechnologie (K. Verbeken-Ugent)

197

### AMORFE KERAMIEK - GLAS

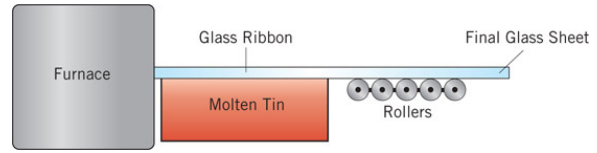
- Open netwerk ⇒ veel ruimte voor vreemde atomen
- Additieven voor beïnvloeden eigenschappen glas
  - Kleur (groen door FeO)
  - Glans (Pb-oxide)
  - Viscositeits-verlagere

*Oude kroonluchters  
"vals kristal" door PbO,  
mag nu niet meer*

198

### PRODUCTIE VENSTERGLAS





- Polymeer:  $T_g$  veel lager en dus matrijs in metaal, polymeer kan daar afkoelen.
- Keramiek (glas)  $T_g$  zeer hoog i.v.g. met  $T_m$  metalen dus andere oplossing nodig.
- Gesmolten Sn:
  - Hoogviskeus
  - Hoge oppervlaktespanning
  - Groot temperatuursbereik waarbinnen het stabiel is
  - Mooi vlak
  - Goede warmtegeleider (warmtetransport glas → omgeving)

199

### KERAMIEK – AMORFE STRUCTUUR

- De glastoestand is metastabiel
- Devitrificatie = gedeeltelijke kristallisatie vanuit de glastoestand
  - door te gloeien
  - 'spontaan' (=bij veel lagere temperatuur) door aanwezige vreemde deeltjes
  - deel van glas kan ondoorzichtig worden (meestal ongewenst)

*Beredeneer hoe...*

200

## STRUCTUUR VAN POLYMEREN

201

201

## POLYMEREN

- Natuurlijke vs synthetische polymeren.
- Synthetische (kunstmatige) polymeren = kunststoffen.
- Vooral na WO II snelle ontwikkeling
- Kunststoffen vandaag na metalen belangrijkste materialen, zeker voor "commodities".
- Belangrijk: lage dichtheid, vaak lagere productiekost
- EN: plastics, in NL "plastiek" .....
- In deze cursus:  
synthetische organische polymeren (kunststoffen)

UNIVERSITEIT GENT

202

202

## NATUURLIJKE POLYMEREN


Vb.: cellulose - proteïnen



Cotton: A Natural Polymer







03

UNIVERSITEIT GENT

203

## SYNTHETISCHE POLYMEREN













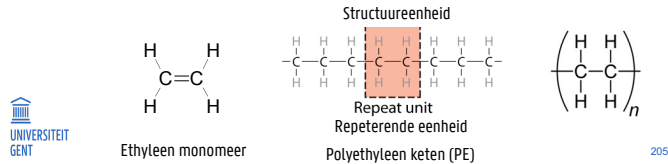
UNIVERSITEIT GENT

204

204

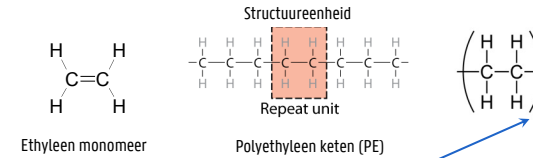
### POLYMEREN - DEFINITIES

- Polymeren hebben een **ketenstructuur**, met daarin overwegend **covalente bindingen**
- Monomeer = laagmoleculaire structuureenheid met onverzadigdheid (vaak dubbele binding)
- Openen dubbele binding  $\Rightarrow$  ketenvorming = **polymerisatie**
- **Repeterende eenheid** = kleinste herhaal-eenheid waartoe de keten kan herleid worden (= monomeer waaruit het gevormd is, minus de dubbele binding)



205

### POLYMEREN - DEFINITIES



- **Polymerisatiegraad** = het aantal keer ( $\bar{n}$ ) dat deze basiseenheid herhaald wordt in de keten
  - $n=100$  of  $1000$  komt weinig voor, meestal  $10^4$  tot  $10^6$  en meer.
- Hier niveau boven het atomaire niveau = ketenstructuur (polymeerketen)
- Waarde  $n$  afhankelijk van type polymeer. Hogere  $n \Rightarrow$  langere keten
- Boven zeker waarde  $n$  enkel nog invloed op moleculair gewicht, weinig op  $T_m$  of agregatietoestand

206

### KETENVORMING MET ETHEEN

n	Stof	Smelttemperatuur (°C)
2	butaan	-135
3	n-hexaan	-95
4	n-octaan	-57
5	n-decaan	-30
200	polyetheen	+130



207

207

### POLYMEREN - DEFINITIES

- Monomeer dikwijls dubbele binding, maar kan ook met **andere reactieve groepen**  $\rightarrow$  condensatiereactie
- Steeds **repeterende eenheid / structuureenheid**
- Eén monomeer  $\rightarrow$  **homopolymeer**  
Meerdere monomeren aanwezig zijn  $\rightarrow$  **copolymeer**



208

208

REPETERENDE EENHEDEN VAN ENKELE BELANGRIJKE POLYMEREN

Alfokorting	Naam	Repeterende eenheid	Alfokorting	Naam	Repeterende eenheid
PE	polyetheen	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]$	PTFE	polytetrafluoretheen	$\left[ \begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]$
PP	polypropreen	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]$	PA/PAG	polyamide (nylon) / polyamide (nylon)-6	$\left[ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \quad \text{H} \\    \quad   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}-\text{N}- \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]$
PS	polystyreen	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]$	PCM	polyoxymethyleen	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ -\text{C}-\text{O}- \\   \\ \text{H} \end{array} \right]$
PVC	polyvinylchloride	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array} \right]$	PET	polyetheentereftalaat	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \quad    \quad    \\ -\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{O}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]$
PMMA	polymethylmethacrylaat	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{COOCH}_3 \end{array} \right]$	PC	polycarbonaat	$\left[ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{CH}_2 \quad \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \quad    \quad    \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{O}- \\   \quad   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]$

Tabel 3.7 = naslag

UNIVERSITEIT GENT 209

209

MOLECULAIR GEWICHT

- Polymeren hebben relatief gezien een erg hoge **moleculaire massa** ( $10^4$ - $10^5$  g/mol) ⇒ **hoogmoleculair** (laagmoleculair: <1000 g/mol)
- Ketens van verschillende lengte tijdens polymerisatie ⇒ spreiding op moleculaire "massa" ⇒ **gemiddeld moleculair "gewicht"**

Hoeveelheid polymer

Moleculair gewicht

UNIVERSITEIT GENT 210

- Numeriek gemiddelde ↔ Gewichtsgemiddelde

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

M<sub>i</sub> = de molecuulmassa's    N<sub>i</sub> = aantal ketens met M<sub>i</sub>

210

STRUCTUUR

- Moleculaire structuur ⇒ eigenschappen polymeer
- **Polymeerketens** komen voor als **enkelvoudige ketens** of als **netwerken**
- Deze ketens ordenen zich dan amorf of (semi-)kristallijn (zie verder)
- *Polymerisatieproces op zich → organische chemie*

UNIVERSITEIT GENT 211

211

ENKELVOUDIGE KETENS VS. NETWERKEN

**Enkelvoudige ketens**

- Hoofdzakelijk lineair
- Vertakkingen mogelijk
- Kluiten van ongestrekte ketens
- Tussen ketens onderling enkel secundaire bindingen (b.v. Vanderwaals, H-bruggen)

- PVC, PS, nylon, PMMA

UNIVERSITEIT GENT 212

**Netwerken**

- Ketens zijn met elkaar verbonden (covalente bindingen)
- Leidt tot gigantische moleculen

- Onverzadigde polyesters, epoxy's, polyurethanen, fenolformaldehyde-harsen

212

### INDELING POLYMEREN

**Thermoplasten**

- Enkelvoudige ketens (lineair of vertakt)
- **Verweekt tot een viskeuze ("smeltachtige") massa bij opwarming en stolt opnieuw bij afkoelen (herhaalbaar proces)**
- Secundaire verbindingen verbreken aan de glastemperatuur
- Flesjes, schrijfgierief, textielvezels, zakjes, .....

**Rubbers (elastomeren)**

- In hoofdzaak enkelvoudige ketens
- **Crosslinks**, = covalente bindingen, (beperkt in aantal) zorgen voor een grote elastische vervormbaarheid. Aangebracht via vulkanisatie
- Beperkt aantal crosslinks ⇒ grote elastische vervormbaarheid

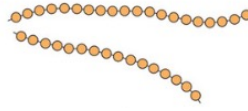
**Thermoharders (EN: thermoset)**

- Netwerken (3D) van ketens, minimum 10-50% vernet
- **Verhard bij opwarming, verweekt niet (onomekeerbaar)**
- Voldoende temperatuursverhoging ⇒ degradatie
- Matrix in vele composieten, (ouder) elektrisch materiaal, ...
- Meestal productie via mixen en uitharden 2 componenten

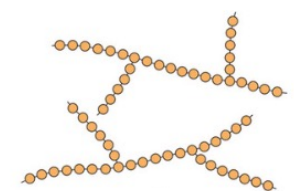
213

213

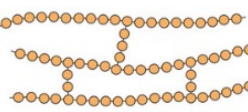
### INDELING POLYMEREN



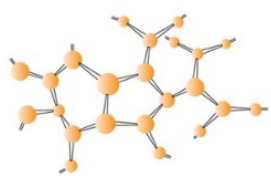
lineaire ketenstructuur



vertakte ketenstructuur



ketenstructuur met crosslinks



3D-netwerk van ketens

UNIVERSITEIT GENT  
Bron: Materials Science and Engineering (Callister & Rethwisch)

214

214

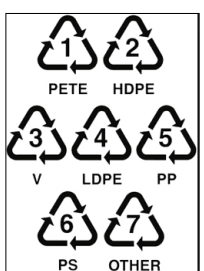
### VOORBEELDEN VAN POLYMEREN

— Veel voorkomende polymeren:

- PE (polyethyleen)
- PP (polypropyleen)
- PVC (polyvinylchloride)
- PET (polyethyleentereftalaat)
- PS (polystyreen)

Dit zijn de 'big 5' van de kunststoffen

- (70% van alle toepassingen)



Symbolen bedoeld als hulp bij recycling, maar gebeurt in praktijk niks mee, wel informatie

215

215

### BELANGRIJKE KUNSTSTOFFEN

A. Thermoplasten		
Afkorting	Naam	Beschrijving
PE	polyethleen	vrij zacht en taai
PP	polypropeen	sterker dan PE
PVC	polyvinylchloride	hard
PS	polystyreen	hard en bros
PMMA	polymethylmethacrylaat	hard en zeer transparant
PTFE	polytetrafluoretheen	bestand tegen chemicaliën, mechanisch zwak
B. Rubbers		
SBR	styreen-butadieen	slijtvast
PIB	polyisobuteen	gasdicht
C. Thermoharders		
PF	fenol-formaldehyde	bakeliet, hard
UF	ureum-formaldehyde	kleurloos, hoge oppervlakteglans
UP	onverzadigde polyester	helder, meestal met glas als vulstof

216

### ENKELE KUNSTSTOFFEN

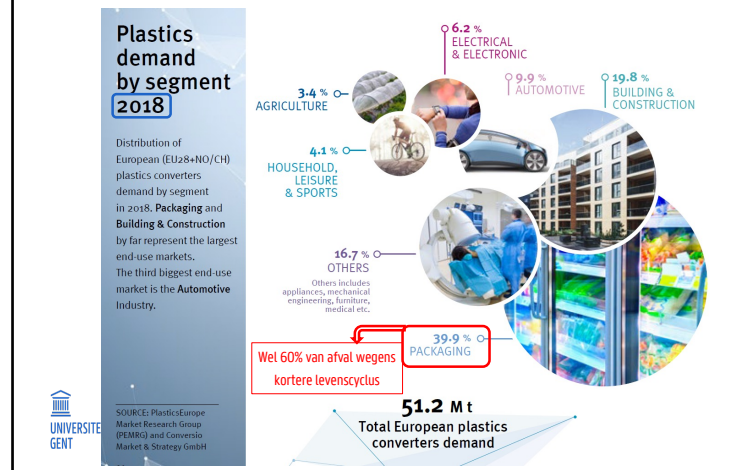
- PE: zeer eenvoudige structuur, ganse familie i.f.v. polymerisatiegraad
- PP: ook zeer eenvoudige structuur, ideaal voor flesdopjes, doosjes al dan niet met scharnier ("Tupperware")
- PVC: hard = afvoerbuizen, met weekmakers b.v. buisjes leidingen of profielen voor ramen en deuren.
- PS: geëxpandeerd (EPS) isolatie ("Isomo"), PS is bros dus ideaal voor potjes die moeten gescheiden worden (b.v. yoghurt, kaasjes, ...)
- PET (polyethyleentereftalaat) laat CO<sub>2</sub> niet door, transparant in amorphe toestand, typisch voor drankflessen, ook fleece.
- PTFE: (Teflon) zwak, maar meestal als soort coating b.v. bekleding antikleefpan
- ABS: zeer technisch, niet giftig, vormvast → LEGO
- PMMA: "plexiglas": b.v. lenzen en brillenglazen
- PF (bakeliet), zeer hittebestendig, meestal opgevuld
- UP (onverzadigde PES): matrix bij composiet



217

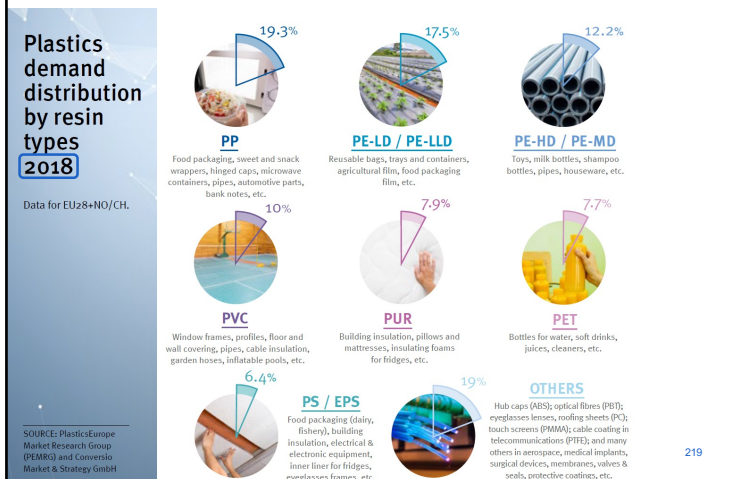
217

### KUNSTSTOFMARKTEN IN DE EU

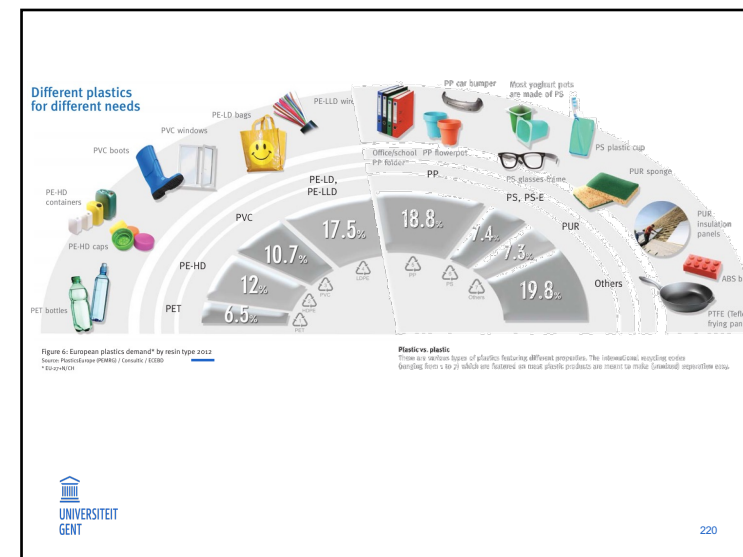


218

### KUNSTSTOFMARKTEN IN DE EU



219



220

## KETENSTRUCTUUR

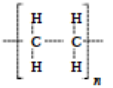
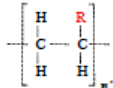
- Lineaire keten bestaat uit een '**ruggengraat**' (EN backbone), i.e. de **hoofdketen**. Hieraan zijn (optioneel) **zijgroepen** (EN substituent) bevestigd.
- Ruggengraat
  - De zich herhalende moleculketen (verbonden door een covalente binding) in het midden van de polymeerketen
  - Veel voorkomende ketens  
 $-C-C-C-C-C-$        $-Si-O-Si-O-Si-O-$
- Zijgroep
  - Atoom of atoomgroep met een covalente binding verbonden met de ruggengraat
  - Veel voorkomende zijgroepen  
 $-H$        $-OH$        $-Cl$        $-CH_3$

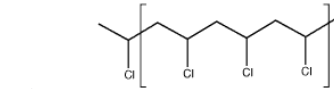


221

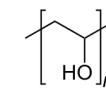
221

## VOORBEELDEN VAN ZIJGROEPEN

- Basismolecule voor polymeer
  - Polyetheen ( $C_2H_4$ )<sub>n</sub>

- Substituenten
  - Vervangen van H-atoom door substituent R
 
- Voorbeelden  
(Let op conventie in organische chemie: vaak worden C atomen niet weergegeven en de zijtakken van -H weggelaten)



Polyvinylchloride (PVC)



Polyvinylalcohol (PVA)

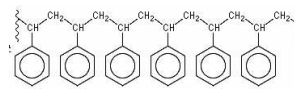
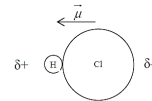


222

222

## INVLOED VAN ZIJGROEPEN OP MATERIAALGEDRAG

- Elektronegativiteit (dipoolbinding)
  - Voorbeeld: PVC
    - Cl-atoom heeft grotere elektronenwolk dan H-atoom
    - Ontstaan van + en - lading (dipoolbinding) door elektronegativiteit
  - Gevolg op materiaaleigenschappen
    - Stijver en sterker
    - Hogere smeltemperatuur
- Wrijvingsinteractie tussen ketens
  - Bij grote zijgroep ontstaat meer wrijving tussen moleculketens, want grotere groepen vormen "obstakel" bij over elkaar glijden.
  - Voorbeeld: Polystyreen
  - Gevolg op materiaaleigenschappen
    - Stijver en sterker
    - Brosser (minder secundaire bindingen)



Polystyreen (PS)



223

223

## VARIATIES KETENSTRUCTUUR

- Variaties binnen (chemisch dezelfde) lineaire polymeren komen voor, op basis van:
  - Aansluiting van monomeren
  - Plaatsing van zijgroepen
  - Rangschikking rond een dubbele binding
  - Vertakkingen
  - Copolymeerstuur



224

224



### I. AANSLUITING VAN MONOMEREN

- Heeft een invloed op de regelmatige plaatsing van de zijgroepen
- Tijdens polymerisatie:
  - Kop-staart of
  - kop-kop
- B.v.:  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  als monomeer
 

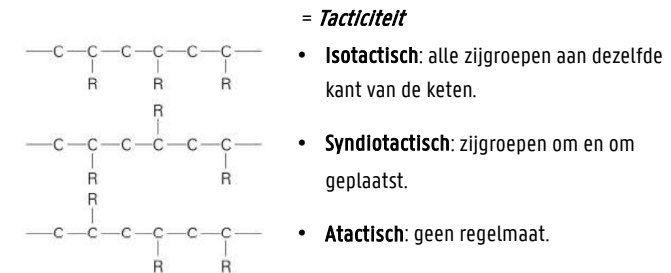
kop-staart                      kop-kop
- Meerderheid: kop-staart (o.a. polaire afstoting R-groep in kop-kop)
- Regelmaat is belangrijke factor bij kristalliniteit, *kop-staart is typisch regelmatiger dan kop-kop*, indien R groot kan kop-kop een "verwongen" en onregelmatige structuur geven



225

225

### II. PLAATSING V.D. ZIJGROEPEN



- Vorming van de polymeerketens
  - Meestal wordt bij polymerisatie overwegend een onregelmatige (atactische) structuur gevormd
  - Voor vervaardigen van regelmatige (isotactische en syndiotactische) moleculketens gebruikt men speciale stereospecifieke polymerisatieprocessen (b.v. vorming van polypropreen)

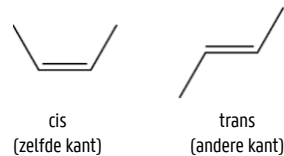


226

226

### III. RANGSCHIKING ROND DUBBELE BINDING

- Bij lineaire afbeelding hoek  $180^\circ$  in C-C, werkelijkheid  $109^\circ$   
 $\Rightarrow$  verschillende inplanting rond dubbele binding  
 = **isomerie**
- Isomeren komen voor wanneer chemisch identieke vormen niet kunnen geroteerd worden, b.v. bij een dubbele binding
- $\rightarrow$  trans- en cis- configuraties



227

227

### III. RANGSCHIKING ROND DUBBELE BINDING



- Omzetting cis  $\rightleftharpoons$  trans door ketenrotatie onmogelijk
- Beide configuraties geven aanleiding tot andere eigenschappen
  - Voorbeeld: rubber
    - Cis: 4-polyisopreen (soepel)
    - Trans: gutta percha (gomachtig en hard bij kamertemperatuur)
- *Dubbele bindingen zijn bron van kleur*

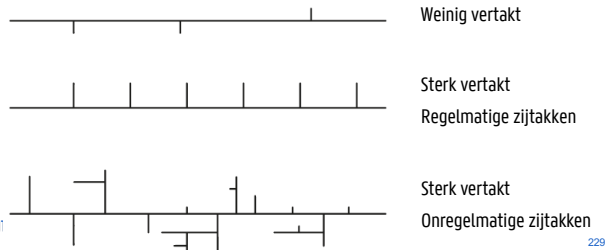


228

228

**IV. VERTAKKINGEN**

- Zijketens chemisch identiek aan hoofdketen (= zijgroepen)
- Vertakkingen verstoren de ketenregelmaat afh. van:
  - Regelmaat van plaatsing
  - Lengte
  - Aantal

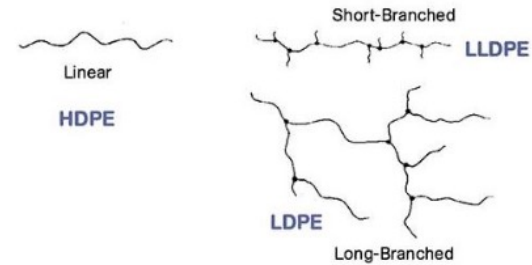


229

229

**IV. VERTAKKINGEN**

- Q: wat zou het effect van vertakkingen zijn op dichtheid?



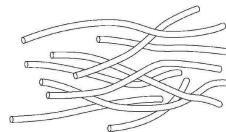
230

230

**VERTAKKINGEN – (EN: BRANCHING)**

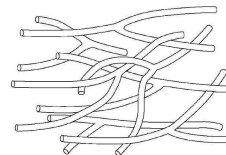
**PE: zelfde monomeer, andere eigenschappen**

- **Lineaire Polymeren (HDPE)**
  - 2D rangschikking – vlak in de ruimte
  - Afzonderlijke ketens
  - Lengte >> breedte
  - Dicht kluwen van strengen (zoals spaghetti)
  - Veel secundaire bindingen
  - Hoge dichtheid
  - Stevig en meer barrière tegen migratie van O<sub>2</sub> e.d.m. (b.v. melkfltes)



- **Vertakte Polymeren (LDPE)**

- Opsplitsing van de ketens
- Ketens hebben minder direct contact
- Minder secundaire bindingen
- Minder sterk en minder taai (haken in elkaar)
- Makkelijker te smelten of op te lossen
- Lage dichtheid
- Meer ductiel, duurt wat vooraleer ze scheurt (b.v. zakjes)



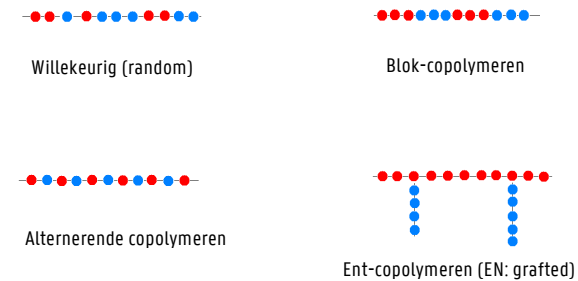
Vgl.: *snoeihout: grote takken met veel zijtakken niet te stapelen; zijtakken eraf en alles mooi te stapelen*

231

231

**V. COPOLYMEERSTRUCTUUR**

- Aaneenschakeling van 2 (of meer) monomeren
- Regelmatigheid copolymerisatie ⇒ types

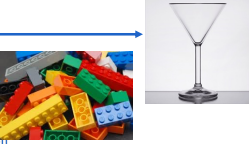


232

232

### COPOLYMEREN

Naam	Type copolymeer	Soort polymeer	Samenstellende monomeren
ABS	ent-copolymeer	terpolymeer	acrylonitril + butadieen + styreen
SAN	alternerend copolymeer	dipolymeer	styreen + acrylonitril
EPR	willekeurig copolymeer	dipolymeer	etheen + propreen
SBR of SBS	blok-copolymeer	dipolymeer	styreen + butadieen
EPDM	blok-copolymeer	terpolymeer	etheen + propreen + een dieen

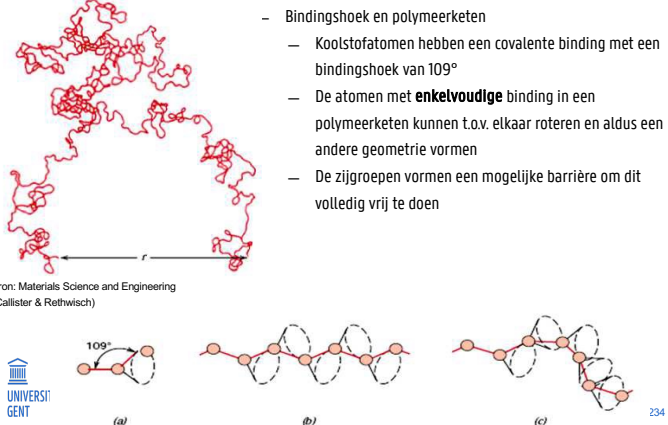


UNIVERSITEIT GENT

233

233

### FLEXIBILITEIT VAN KETENS



- Bindingshoek en polymeerketen
- Koolstofatomen hebben een covalente binding met een bindingshoek van  $109^\circ$
- De atomen met **enkelvoudige** binding in een polymeerketen kunnen t.o.v. elkaar roteren en aldus een andere geometrie vormen
- De zijgroepen vormen een mogelijke barrière om dit volledig vrij te doen

Bron: Materials Science and Engineering (Callister & Rethwisch)

UNIVERSITEIT GENT

234

234

### FLEXIBILITEIT VAN KETENS

- Rotatievrijheid
  - Vrijheid van ketens om te roteren bepalen de mechanische en thermische eigenschappen bij een bepaalde spanning of thermische trillingen
  - Grote rotatievrijheid geeft aanleiding tot een gemakkelijk te strekken polymeerketen
  - Relevant voor mechanische eigenschappen
- Invloedsfactoren
  - Alleen enkelvoudige bindingen zijn draaibaar
  - Dubbele en drievoudige binding tussen twee moleculen vormen een volledig rigide positionering
  - Een grote zijgroep (zoals polystyreen) beperkt de bewegingsvrijheid maar deze invloed is kleiner dan de rotatievrijheid van de hoofdketen
  - Naarmate de hoofdketen flexibeler wordt heeft de zijgroep een grotere invloed op de ketenflexibiliteit

**Vuistregel:**

- simpele keten = flexibele kunststof
- hoe "lomper" de keten: hoe minder flexibel

UNIVERSITEIT GENT

235

235

### FLEXIBILITEIT VAN KETENS

Ketendeel	Polymeer	Flexibiliteit
-C-O-C-	POM, polyoxymethyleen	hoog
-C-C-C-	PE, polyetheen	
-C-C-N-	PA, polyamide (nylon)	
-C=C-C-	BR, butadieenrubber	
-O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -C-	PC, polycarbonaat	laag

Voorbeelden van polymeerketens gerangschikt naar afnemende flexibiliteit

Q: voor welke mechanische eigenschap is ketenflexibiliteit het belangrijkst?

- Hardheid
- Modulus
- Vloeigrens
- Impactsterkte

UNIVERSITEIT GENT

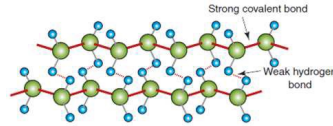
236

236

## CHEMISCHE BINDING

### – Primaire bindingen

- Covalente binding van **1 molecule**
- Ruggengraat (backbone) en zijgroepen
- Verzadigde moleculaire binding
  - C: 4 bindingen
  - N: 3 bindingen
  - O: 2 bindingen
  - H: 1 binding
- Functionaliteit
  - Aantal bindingen die een molecule effectief heeft gevormd
  - Elke molecule van een ruggengraat (backbone): functionaliteit  $\geq 2$



### – Secundaire bindingen

- Binding tussen de **verschillende moleculen**
- Vanderwaals-binding
- Dipoolbinding
- Waterstofbrug



237

237

## BINDINGSENERGIE

Type Binding	Classificatie	Bindingslengte (nm)	Bindingsenergie (kJ/mol)
C-C	Covalent—Primair	0.154	347
C-H	Covalent—Primair	0.110	414
C-N	Covalent—Primair	0.147	305
C-O	Covalent—Primair	0.146	360
C-Cl	Covalent—Primair	0.177	339
Waterstofbrug	Secundair	0.24-0.32	12.5-29
VDW en Dipool	Secundair	0.3-0.5	8.4 voor zuivere VDW tot 42 bij sterke polariteit

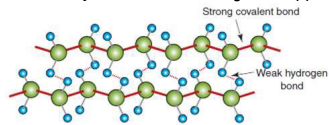


238

238

## ROL VAN SECONDAIRE BINDINGEN

- Individuele secundaire bindingen zijn
  - Relatief zwak
  - Sterk afhankelijk van bindingsafstand en positie
- Secundaire bindingen zijn **cumulatief** (werken samen)
  - $100 \times 8,4 \text{ kJ/mol} = 840 \text{ kJ/mol} > 347 \text{ kJ/mol}$  (= C-C covalente binding)
  - Meer secundaire bindingen samen = sterkere totale bindingsenergie
  - Hoog moleculair gewicht polymeer (met veel ketens en dicht tegen elkaar verstregeld) zijn sterker dan laag moleculair gewicht polymeer (B.v. UHMWPE = Dyneema, zeer sterk)
- Secundaire bindingen houden de ketens samen bij amorphe kunststoffen
  - verstregelingen (EN: entanglements)
- Secundaire bindingen dragen significant tot bij de mechanische eigenschappen van polymeren (sterkte/stijfheid)

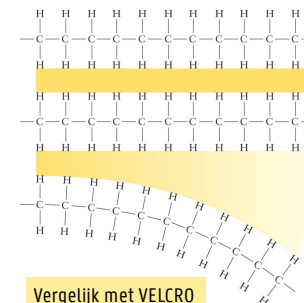


239

239

## SECONDAIRE BINDINGEN

- Vanderwaals
  - Individuele VDW kracht = zwak
  - **Maar:** is cumulatief! Dus bij  $10^5-10^6$  wel sterk
  - Is afstandsafhankelijk: afstand  $\nearrow \Rightarrow$  VDW  $\searrow$
  - B.v. LDPE = veel vertakkingen = veel afstand = weinig VDW (HDPE factor 3 hoger)
- Dipool-interacties
- Waterstofbruggen: "sterk"
- Flexibiliteit en interactie ts ketens:
  - invloed op  $T_m$  en  $T_g$



Vergelijk met VELCRO

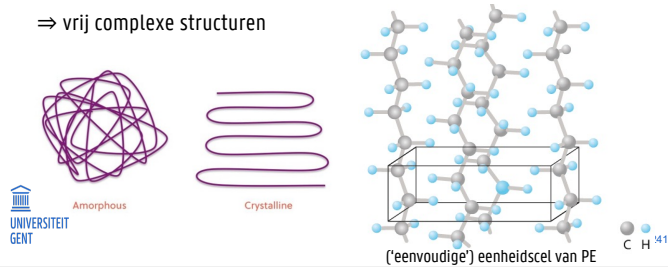


240

240

### KRISTALLINITEIT VAN POLYMEREN

- Sommige thermoplastische polymeren zijn **volledig amorf**
  - ketens willekeurig geordend in ruimte (spaghetti)
  - individuele ketens verstrengeld door secundaire bindingen
- Bepaalde thermoplasten hebben ook kristallijne fase
  - regelmatige ordening van ketens in "kristalrooster"
  - kristallijn = ordening (lange) polymeerketens
  - ⇒ vrij complexe structuren



241

### SEMI-KRISTALLIJNE POLYMEREN

- **Thermoplastische polymeren** kunnen **semi-kristallijn** zijn, d.w.z.: naast de amorse fase is er ook een kristallijne fase aanwezig
  - Voorwaarde:
  - Polymeerketens moeten zich kunnen **ordenen in "kristalrooster"**, dus:
    - → **regelmatige** ketenopbouw is vereist
    - Ketens moeten tijd krijgen om zich te ordenen,
- Kristalliniteit = regelmaat in de moleculaire schikkingen
  - Kristalliniteit beschrijft bij polymeren de rangschikking van de ketens (versus bij metalen: rangschikking van de individuele atomen)
  - Niet zoals bij kristalroosters
  - Wel zones van orde omringd door grote amorse zones



242

### SEMI-KRISTALLIJNE POLYMEREN

- PS:
  - Transparant (amorf): "jewel box" van CD:
  - Opaak (kristallijn): yoghurtpotje
- PET: kan amorf of kristallijn zijn. In drankflesje moet het transparant zijn, dus amorf. Deze toestand na productie te "bevriezen" door snel afkoelen. Bij trage afkoeling treedt kristallisatie op ⇒ opaak
- Mate van vertakking is relevant:
  - minder vertakkingen ⇒ vlotter kristalliseren

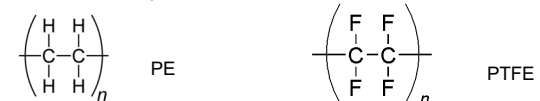


243

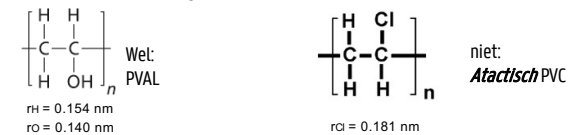
### SEMI-KRISTALLIJNE POLYMEREN

Wanneer semi-kristallijn mogelijk?

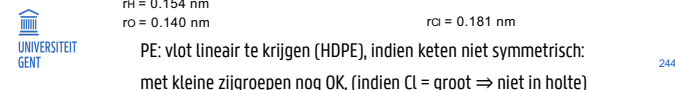
- De **zijgroepen** aan weerszijden van de hoofdketen zijn **gelijk** en de **keten is symmetrisch**



- De keten is **niet symmetrisch**, maar de **zijgroepen** zijn **klein genoeg** om in de hollen van een rooster geplaatst te worden



PE: vlot linear te krijgen (HDPE), indien keten niet symmetrisch: met kleine zijgroepen nog OK, (indien Cl = groot ⇒ niet in holte)



244



### SEMI-KRISTALLIJNE POLYMEREN

— Pakking kristallijne fase > pakking amorfie fase  
 ⇒ densiteit kristallijne fase > densiteit amorfie fase  
 ⇒ nauwkeurige densiteitsmetingen → % kristalliniteit

UNIVERSITEIT GENT

250

### BEINVLOEDEN AMORF - KRISTALLIJN

Influensie van manipulatie van deze lamellaire structuur (b.v. verstreken) tijdens het afkoelen zoals bij textielvezels ⇒ verhogen oriëntatie en kristallijne fractie  
 ⇒ verhogen treksterkte in langsrichting

UNIVERSITEIT GENT

251

### SEMI-KRISTALLIJNE POLYMEREN

Modellen voor semi-kristallijne structuur

1. Franje-micel structuur: amorfie fractie **tussen** de kristallijne zones.
2. Parakristallijn model: amorfie fractie **in** de kristallen

— Beide komen door elkaar voor (franje-micel meer gebruikt om structuur te tekenen)  
 — Ketens lopen van ene gebied in andere

UNIVERSITEIT GENT

252

### SEMI-KRISTALLIJNE POLYMEREN

— Kristalliseren uit smelt: vaak vorming **sferuliet**-structuur, waarbij de lamellen radiaal gevormd zijn

— Vorming sferulieten:

- Nuclei "kristalkorrels"
- Lamellen vormen zich en daartussen amorfie ketens
- Groeien tot ze elkaar tegenkomen ⇒ vorming korrelgrenzen

— Fijnheid van kristalstructuur belangrijk naar eigenschappen toe.  
 Ø sferuliet: 1-5 µm

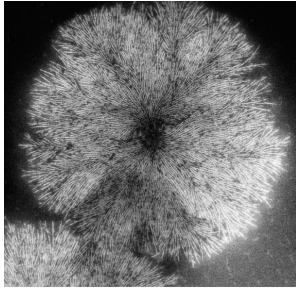
Bron: Materials Science and Engineering (Callister & Rethwisch)

UNIVERSITEIT GENT

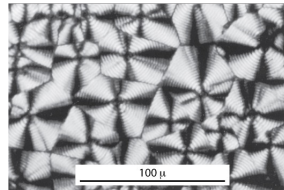
253

## SEMI-KRISTALLIJNE POLYMEREN

- Komt veel voor in polymeren: **sferuliet** structuur, waarbij de lamellen radiaal gevormd zijn



Grootte-orde 10µm



1 orde groter: "kristalkorrels"



Bron: Materials Science and Engineering (Callister & Rethwisch)

254

254

## COMPOSITIEN

Vezelversterkte polymeren (FRP)

255

## COMPOSITIEN: FRP (INLEIDING)

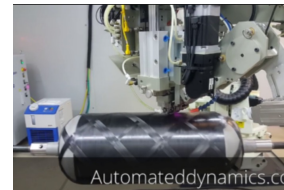
- Combinatie van 2 (of meer) materialen met verschillende structuur om nieuw materiaal te vormen met geoptimaliseerde eigenschappen.
- **Matrix**: continue fase, hier polymeer
- **Versterking** (vulstof): gedispergeerde fase, hier vezels
- Geen aparte materiaalklasse
- Details: hoofdstuk 9



256

256

## COMPOSITIEN: FRP



- Voorbeeld 1:
  - Vezels: brosse, stijve koolstofvezels ("carbon")
  - Matrix: ductiel, impactbestendig polyamide

- Voorbeeld 2:
  - Vezels: polyetheentereftalaatvezels
  - Matrix: polypropeen



Voorbeeld 3: "zelfversterkend composiet"

- Vezels: PP-vezels (verstrekt, stijf, hoogkristallijn,....)
- Matrix: standaard polypropeen



257

257



**COMPOSITEN: FRP**

Toepassingsgebieden

- Mechanische eigenschappen / eenheid van gewicht
  - Transport
  - Bouwkunde
  - Energiewinning
  - Sport

The collage includes: a bridge with people walking on it; a tennis racket; a cyclist on a road bike; a yellow sports car with the number 35; a white bus with 'BOMBARDIER' written on it; and a large white wind turbine.

258

**BOEING 787 DREAMLINER (2012)**

Advanced Composite Use

The diagram shows the internal structure of the Boeing 787 Dreamliner, highlighting the use of advanced composites. A legend identifies the materials used:

- carbon laminate
- carbon sandwich
- other composites
- aluminum
- titanium
- other

Bron: Boeing

UNIVERSITEIT GENT

259

259