



# Keramik: stoffen en eigenschappen

## 8.1. Inleiding

---

Vuurstenen beitels staan aan het begin van de menselijke activiteiten als ontwerper en constructeur. De beschikbaarheid van vuurvaste keramische stoffen maakt extractie van metalen uit hun ertsen mogelijk. De verstedelijking in de Lage Landen kreeg in de Middeleeuwen een belangrijke impuls door toepassing van baksteen als duurzaam bouw materiaal, nadat eerder de Romeinse kennis om in steen te bouwen, verloren was gegaan. De moderne toepassingen van keramiek beslaan zo'n uitgebreid scala van anorganische stoffen en hun structuren, dat hier slechts een klein gedeelte kan worden behandeld. Daarbij is getracht zowel historie als toekomst tot uitdrukking te laten komen. In deze inleiding worden eerst enige gemeenschappelijke punten voor alle keramiek genoemd. Vervolgens wordt schetsmatig aangegeven het effect van drie microstructurele kenmerken op de mechanische eigenschappen van keramiek.

Gemeenschappelijk voor alle keramische toepassingen zijn enkele saillante punten:

1. Keramische producten zijn bij uitstek een illustratie van de nauwe interactie tussen vormgeving, materiaaleigenschappen en productontwerp. Alleen een aanpak gebaseerd op een integratie van deze drie hoekpunten levert succesvolle producten.
2. In het bovenstaande is impliciet dat de uiteindelijk gerealiseerde producteigenschappen mede bepaald worden door de gevolgde productieroute.
3. De productieroute heeft in het algemeen invloed op de microstructuur van de verkregen keramische materialen: poriegehalte, korrelgrootte en de aanwezigheid van microscheuren.

Het poriegehalte heeft uiteraard een sterk nadelig effect op veel eigenschappen van keramiek. Voor het verband tussen breeksterkte en poriegehalte,  $P$ , geldt vaak (Kingery et al. (1976)):

$$\sigma_f = \sigma_0 \exp(-nP) \quad \text{met } 4 < n < 7 \quad (8.1)$$

Het verband tussen de E-modulus en het poriegehalte kan worden geschreven als (Kingery et al. (1976)):

$$E = E_0(1 - 1,9P + 0,9P^2) \quad (8.2)$$

**Vraag 8.1** *Op welke wijze wordt de hoeveelheid poriën in de bovenstaande vergelijkingen verrekend: aantallen per eenheid van volume of volume per eenheid van volume ?*

Voor het verband tussen de breuksterkte en de korrelgrootte van keramische materialen geldt in analogie met de metalen een sterk op de Hall-Petch relatie gelijkende formule, waarbij de breuksterkte omgekeerd evenredig is met de wortel uit de korrelgrootte (Kingery et al. (1976)):

$$\sigma_f \propto d^{-1/2} \quad (8.3)$$

De aanwezigheid van microscheuren leidt tot een statistische opvatting van het breukgedrag van keramiek. De meest toegepaste formule hiervoor is de Weibull-functie, waarin de kans op niet-falen van een preparaat met een volume  $V$  wordt gegeven door een *cumulatieve* verdelingsfunctie (Anderson (1991)):

$$P = \exp [- V/V_o \{(\sigma - \sigma_t)/\sigma_o\}^m] \quad (8.4)$$

met  $\sigma$  = de opgelegde spanning. De Weibull-modulus  $m$  en  $\sigma_o$  zijn empirische constanten,  $\sigma_t$  is de drempelspanning waaronder geen breuk optreedt en  $V_o$  is het eenheidsvolume. De Weibull-modulus karakteriseert de spreiding van de breuksterkte rond een gemiddelde. De keramische materialen hebben een Weibull-modulus  $5 < m < 10$ , terwijl voor de meeste metalen en metaallegeringen geldt  $50 < m < 100$ . Voor de meeste metalen en metaallegeringen is de verdeling van de breuksterkte zeer smal, terwijl voor de meeste keramische stoffen een brede verdeling geldt (zie Appendix Mechanische Eigenschappen).

## 8.2. Glas en glaskeramiek

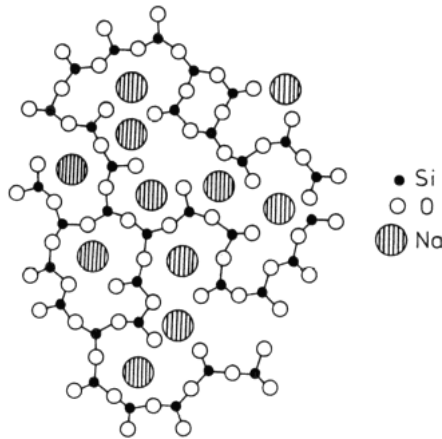
Glas heeft enkele direct in het oog springende eigenschappen: het is bros, chemisch erg inert en doorzichtig. Daarnaast is de vormgeving in het algemeen tamelijk eenvoudig. In § 3.4 is glas beschreven als een niet-kristallijne vaste stof. Voor de gangbare glazen is siliciumoxyde zeer belangrijk. De covalente bindingen hierin openen de mogelijkheid van laagsgewijze structuren (zie § 8.3) en van ruimtelijke netwerken (zie § 3.4). Glas voor vensters, wijn en laboratorium is gebaseerd op deze ruimtelijke netwerken. Andere oxyden, zoals natriumoxyde, loodoxyde of bariumoxyde, kunnen een plaats vinden in deze netwerken, uiteraard onder beïnvloeding van de eigenschappen van het glas. Tabel 8.1 geeft globale samenstellingen voor enkele veel gebruikte glassoorten. Deze paragraaf beperkt zich tot de glassoorten waarin siliciumoxyde het belangrijkste netwerkvormende oxyde is.

Tabel 8.1 . Globale samenstellingen van enkele glassoorten

soort	samenstelling in gew %						opmerkingen
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	overig	
gesmolten kwarts	> 99,5						hoge smelttemperatuur, lage uitzettingscoëfficiënt
borosilicaat Pyrex	81	3,5		2,5	13		thermisch schokbestendig, chemisch bestendig, vuurvaste bakspullen, laboratoriumglas
glaskeramiek	70			18		4,5 TiO <sub>2</sub> 2,5 Li <sub>2</sub> O	makkelijk te maken, sterk, thermisch schokbestendig, vuurvaste bakspullen
vensterglas	71	15	9	1		4 MgO	ruiten
pottenglas	74	16	5	1		4 MgO	lage smelttemperatuur, duurzaam

Het in Tabel 8.1 genoemde boriumoxyde geldt als een glasvormend, c.q. netwerk-vormend, oxyde. Intermediairen zijn oxyden die het siliciumoxyde kunnen vervan-gen. Voorbeelden zijn aluminiumoxyde en loodoxyde. Er is ook een groep toevoe-gingen die de netwerkverbindingen kunnen opbreken. Deze groep heet de netwerkmodificerders; natrium- en kaliumoxyde behoren tot deze groep. Toevoeging van natrium en kalium leidt tot verandering van de verhouding tussen silicium- en zuurstofatomen; immers, vier natrium- of kaliumionen zijn gelijkwaardig aan een vierwaardig Si-kation. Het effect van de toevoeging van een netwerkmodificeerder geeft Figuur 8.1: de aanwezigheid van opgebroken zuurstofbruggen (Engels: non-bridging). Het laat zich raden dat de aanwezigheid van dergelijke opgebroken zuurstofbruggen effecten heeft op de eigenschappen van het glas. Het gehalte van brug-opbrekers kan niet vrijelijk worden verhoogd, omdat vanaf 50 % natriumoxyde eenvoudig geen netwerk meer tot stand komt.

**Vraag 8.2** *Glas is een onderkoelde vloeistof. Verlaagt of verhoogt de aanwezigheid van een netwerkmodificeerder zoals natrium de viscositeit van glas ?*

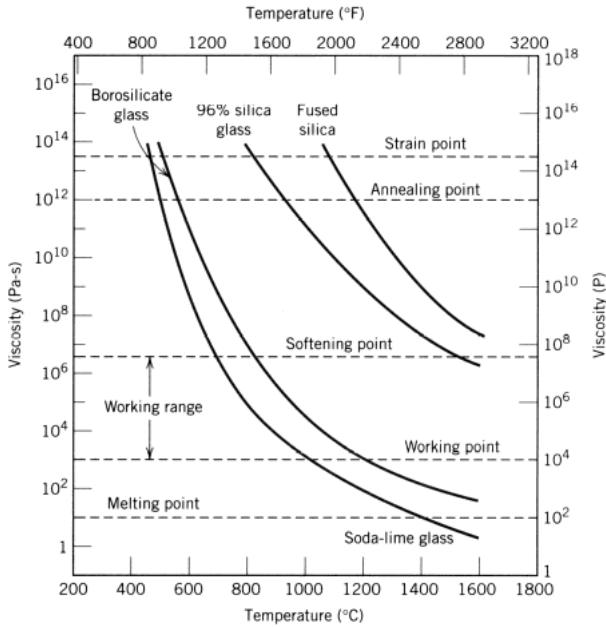


Figuur 8.1. Het effect van de Na-aanwezigheid op het SiO<sub>2</sub>-netwerk (Rawson (1991)).

Devitrificatie is (on)tijdige kristallisatie van het glas. Uiteraard kan kristallisatie ook gestuurd worden. Het resultaat heet glaskeramiek. Keramische kookplaten zijn een bekend voorbeeld van de toepassing van glaskeramiek. Voor kristallisatie vanuit de glastoestand is een begin nodig, kiem geheten. Deze kiem groeit uit tot een kristallijn domein in het overige geheel dat in de glastoestand blijft. De kristallisatie verloopt dus via kiemvorming en kiemgroei. Een kiem heeft door toevalligheden de juiste samenstelling en kristalrooster (vergelijk § 9.3). De samenstelling van het glas is dus bij deze devitrificatie een belangrijke parameter. Het blijkt dat titaanoxyde voor de kiemvorming van kristallisatie erg belangrijk is. De kristallisatie leidt door de toegenomen verstrooiing tot minder doorzichtig glas.

De chemische inertie van glas komt voor een belangrijk deel voort uit het feit dat glas een verzameling oxyden is. De relatief gemakkelijke vormgeving dankt glas aan het feit dat de viscositeit van glas sterk verandert met de temperatuur, waarbij de samenstelling ook een belangrijke parameter is (zie Figuur 8.2). In deze figuur zijn de volgende punten van belang die van een hoge naar een lage temperatuur beschreven worden in termen van de viscositeit:

1. De glasovergangstemperatuur  $T_g$  correspondeert met een zeer lage viscositeit; er boven geldt glas als een vloeistof, er beneden als een vaste stof. Dit punt heet ook wel het smeltpunt van glas, hoewel het niet correspondeert met een overgang van een kristallijne vaste stof naar een vloeistof.
2. Bij het verwerkingspunt  $T_w$  kan glas gemakkelijk plastisch verwerkt worden.
3. Tot het verwerkingspunt kan glas gehanteerd worden, zonder schade en zonder noemenswaardige veranderingen van de stukafmetingen.
4. In de buurt van de gloeitemperatuur is de diffusie voldoende snel om restspanningen door gloeien te verwijderen.
5. Beneden het rekpunt start breuk zonder voorafgaande plastische deformatie.

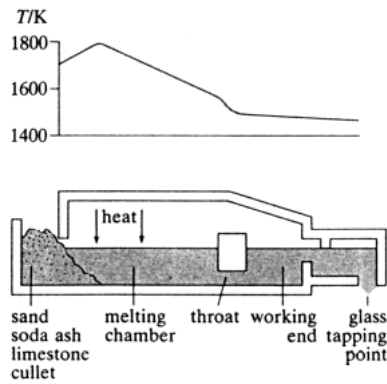


Figuur 8.2. De viscositeit van verschillende glassoorten als functie van de temperatuur (Callister (1997)).

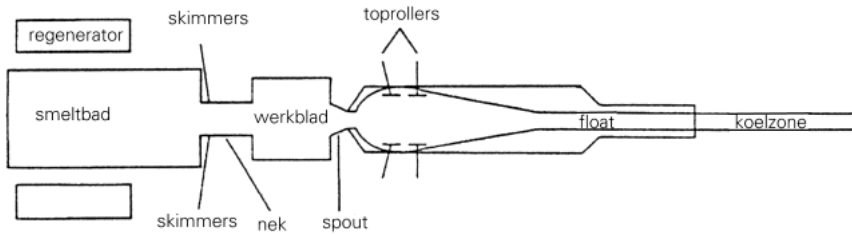
Glas wordt verkregen door verhitten tot smelten van de grondstoffen in een oven zoals in Figuur 8.3. De meest gebruikte methode voor het maken van vensterglas is ‘floating’ of wel drijfglas-methode. Uit de verwarmingsoven stroomt het glas over een lipsteen op vloeibaar tin (zie Figuren 8.4 en 8.5). Het tinbad heeft een diepte van circa 10 cm en een lengte van circa 50 meter. Bij het instromen heerst een temperatuur van circa 900 °C, aan het einde van het tin bad is de temperatuur gedaald tot circa 600 °C. Rollers bewegen het glas naar het midden van het circa 7 meter brede bad. De draaisnelheid van de rollers bepaalt de dikte van het te vormen vlakglas.

- Vraag 8.3**
1. Als de draaisnelheid van de rollers stijgt, wordt het geproduceerde vlakglas dan dunner of dikker ?
  2. Is de dichtheid van het glas groter of kleiner dan van het vloeibare tin ?

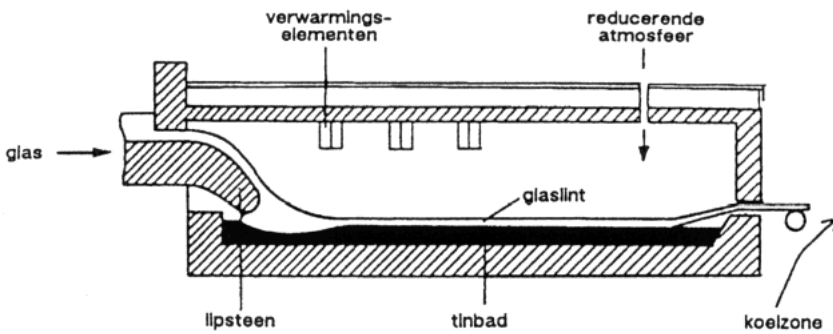
Voor de meeste toepassingen van glas is transparantie een vereiste. Hiervoor is het noodzakelijk dat het glas homogeen is en porievrij. Homogeniteit wordt verkregen in de verwarmingsoven. Continuïteit in de glasstroom moet porievrijheid van het glas verzekeren. Voor het maken van glasproducten zijn van belang blazen en persen (zie Figuur 8.6). Bij de langdurige toepassing van glas dient rekening te worden gehouden met vermoeiing. De breuksterkte van glas blijkt te dalen met de belastingstijd (zie Kingery (1976)).



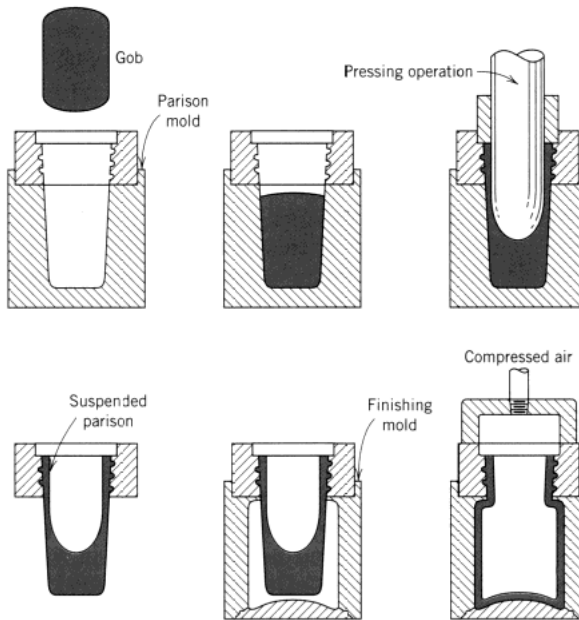
Figuur 8.3. Een glasoven met een schematische temperatuur (Weidmann (1994)).



Figuur 8.4. Het drijfglasproces (Simonis et al. (1997)).



Figuur 8.5. Het drijfglasproces (Simonis et al. (1997)).

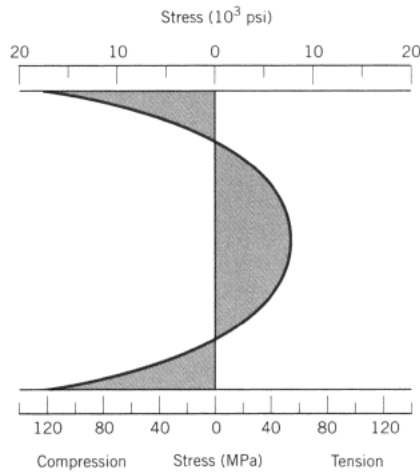


*Figuur 8.6. Productieschema van een glas (Callister (1997)).*

Glas heeft een vrij hoge uitzettingscoëfficiënt en een vrij slechte warmtegeleiding. Glas is bovendien bros. Deze eigenschappen samen veroorzaken dat glas gevoelig is voor thermische schokken, zoals uit keukenervaring algemeen bekend is. De afkoeling tijdens of na vormgeving zal vrijwel altijd enigszins onregelmatig verlopen, leidend tot residuele thermische spanningen. Spanningsvrij gloeien zoals hiervoor al is aangegeven, kan een remedie zijn. De belastbaarheid van een glazen voorwerp kan ook verhoogd worden door expres residuele drukspanningen in het oppervlak aan te brengen. Deze behandeling heet wel thermisch harden of voorspannen:

1. Men verwarmt het product juist boven de verwekingstemperatuur (zie Figuur 8.2), gevolgd door afkoelen in stromende lucht tot kamertemperatuur.
2. Het oppervlak koelt sneller af dan het inwendige, uiteindelijk na afkoeling resulterend in drukspanningen in het oppervlak (zie Figuur 8.7). Breukinitiatie gaat veelal vanuit microscheuren aan het oppervlak, zodat drukspanningen effectief de belastbaarheid verhogen.

Bij glas wordt de dichtheid en de thermische uitzettingscoëfficiënt bepaald door het netwerk van het glasvormend oxyde. Toevoegingen van netwerkmodificeerders leiden in het algemeen tot een verhoging van de dichtheid: vergroting van de massa heeft de overhand boven vermindering van brugvorming. Thermische schokbestendigheid kan verhoogd worden door de uitzettingscoëfficiënt te verlagen.



Figuur 8.7. Spanningsverdeling als gevolg van thermisch harden (Kingery (1976)).

**Vraag 8.4** Leg kwalitatief het verband tussen thermische schokbestendigheid en uitzettingscoëfficiënt.

De borosilicaatglazen (Pyrex) hebben een lineaire thermische uitzettingscoëfficiënt van slechts een derde van die van gewoon glas. De thermische uitzettingscoëfficiënt is afhankelijk van de samenstelling, doordat intermediairen, glasvormers en netwerkmodificeerders verschillende effecten hebben op het netwerk (Kingery (1976)). De glasvormer boriumoxyde speelt een belangrijke rol bij de sterke verlaging van de uitzettingscoëfficiënt (zie Volf (1990)); deze uitzettingscoëfficiënt heeft trouwens een anomalie: een *maximum* bij circa 200 °C).

De corrosievastheid van borosilicaatglazen is uitstekend. Voor water zijn zij volkomen inert. Tegen de meeste zuren zijn zij bestand tot 100 °C. Fluorwaterstof en stoom kunnen de borosilicaatglazen aantasten, evenals een loogoplossing (zie Volf (1990)).

### 8.3. Porselein en aardewerk

Porselein en aardewerk hebben een eeuwenlange geschiedenis. De Zeventiende Eeuw was ook voor de Delftse aardewerkindustrie een Gouden Eeuw. Met recht zijn porselein en aardewerk klassieke keramiek. De klassieke keramiek heet ook wel triaxiale keramiek, omdat er drie soorten ingrediënten samenkomen: silica, kleimineralen en veldspaat die samen met water een kneedbare pasta vormen. Met de kneedbare pasta worden de groene, nog ongebakken, vormen gemaakt die uiteindelijk door bakken, dat is verhitten op hoge temperaturen, hun vormvastheid verkrijgen. Met “de groene vorm” wordt in de keramische techniek steeds die

toestand van het product aangeduid, waarin het product voldoende samenhang heeft om te hanteren tijdens de rest van de productieroute, maar nog de uiteindelijke vormvastheid en sterkte moet verkrijgen. Fijn gemalen silica (=SiO<sub>2</sub>) heet ook wel flint, kwarts of gewoonweg zand. Engels porselein bevat in de grondstoffen circa 50 gew% beenderen ('bone china'). Continentaal porselein bevat in de grondstoffen klei (kaolien), kwarts en veldspaat.

Kleimineralen en veldspaat zijn gemengde oxyden van aluminium en silicium. Samen worden ze ook wel aangeduid als alumino-silicaten. Veldspaat kan ook nog oxyden bevatten van natrium, kalium, magnesium en calcium. Gemalen kwarts vermindert de plasticiteit van de kneedbare pasta ("de klei wordt verschraald"), kleimineralen met water maken het te verkrijgen mengsel plastisch en veldspaat zorgt voor verdichting tijdens het bakken.

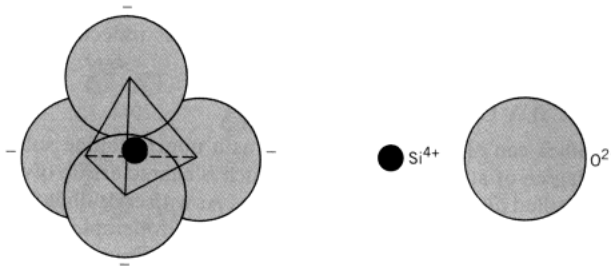
Er is een betrekkelijk scherp onderscheid, gevoelsmatig en dus ook economisch, tussen porselein en aardewerk, hoewel beide voortkomen uit dezelfde grondstoffen. Doorzichtigheid lijkt kenmerkend voor theekopjes van porselein, maar is niet onderscheidend. Porositeit in termen van vol% poriën geldt wel als een onderscheidend criterium (zie Tabel 8.2).

Tabel 8.2. Drie soorten klassieke keramiek.

<i>soort</i>	<i>porositeit in vol%</i>	<i>baktemperatuur</i>	<i>voorbeelden</i>
porselein	< 1	1400	theekopje, isolator
steengoed	1 - 10	1250	sanitair (meestal 2 % porositeit), vloertegels
aardewerk	10 - 20	1000	bloempot, baksteen, wandtegels

Er zijn in de wereld zeer veel soorten klei. Gemeen hebben ze dat het verweringsproducten zijn, die vaak door rivieren naar hun huidige vindplaatsen zijn gebracht. Samenstellingen en verwerkingseigenschappen, maar ook de eigenschappen van de verkregen producten, kunnen daardoor variëren. In Nederland kennen we de kleien van de grote rivieren en van Zuid-Limburg. De in Nederland gevonden keramische grondstoffen zijn ongeschikt voor de fabricage van keramiek waaraan hoge kwaliteitseisen worden gesteld. De Delftse aardewerkfabriek De Porceleyne Fles importeert praktisch alle benodigde grondstoffen.

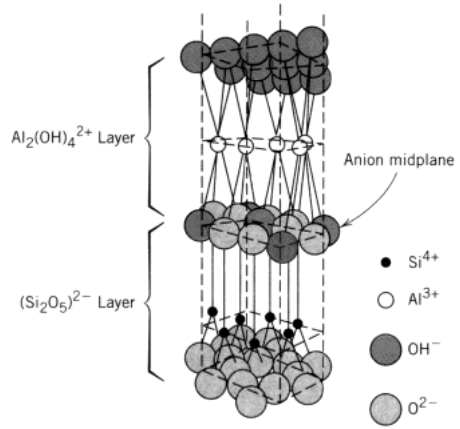
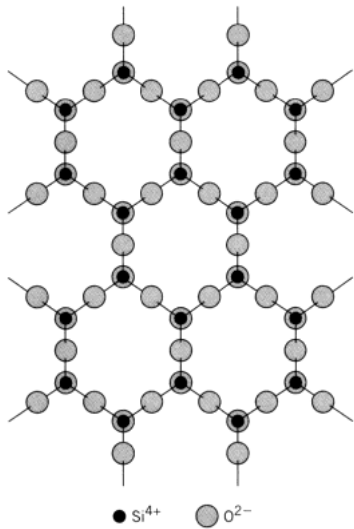
Eerder zagen we al dat silicium en zuurstof in glas op grote schaal netwerken kunnen vormen op basis van de verbinding siliciumoxyde, SiO<sub>2</sub>. Dit is een zogenaamd zuurvormend oxyde. Tussen zuurstof en silicium zijn zulke sterke covalente bindingen mogelijk, dat de te vormen zuurrest, SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, als stapeleenheid fungeert voor velerlei combinaties van zuurstof en silicium (Callister (1997)). Het grootste deel van de rotsen, zand en klei is op te vatten als silicaten. Deze worden veelal beschreven in termen van de verschillende rangschikkingen van deze stapeleenheid, de silicaat-tetraëder (zie Figuur 8.8).



Figuur 8.8. De silicaat-tetraëder.

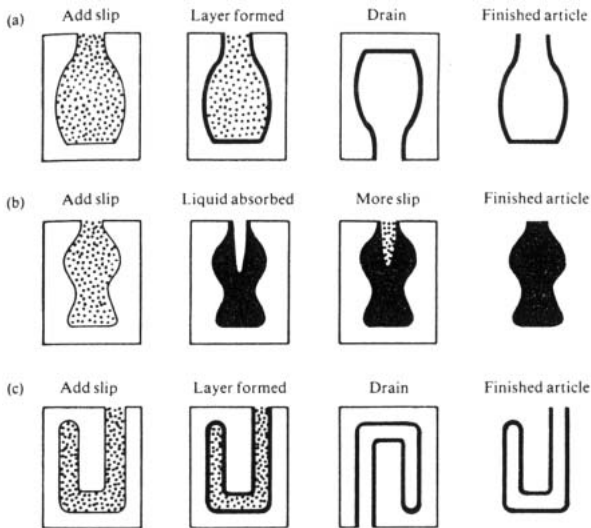
Een belangrijke eigenschap van de silicaat-tetraëder is de neiging om drie van de vier zuurstofatomen te delen met een naastliggende laag van siliciumtetraëders (zie Figuur 8.9). Het vlak van tekening gaat per tetraëder door drie zuurstofatomen. De netto negatieve lading van de repeteereenheid  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$  hoort bij de zuurstofatomen die zich buiten het vlak van tekening projecteren. Op deze wijze vormen zich gelaagde structuren. Elektroneutraliteit komt tot stand door een laag met een positief ladingsoverschot. In klei is dat een vorm van aluminiumhydroxyde, zie als voorbeeld kaolien in Figuur 8.10. Talk en mica kennen een vergelijkbare laagsgewijze opbouw. Kaolien is een veel voorkomend en zeer belangrijk kleimineraal. Met de term kleimineraal wordt bedoeld de plaatvormige deeltjes van een laagsgewijze opbouw van silicium- en aluminiumoxyden en de eventueel aanwezige minerale bijmengselen, kortweg aan te duiden met de term laagsgewijze alumino-silicaten.

Alle kleien kennen deze opbouw en door deze laagsgewijze opbouw de mogelijkheid vrij grote hoeveelheden water op te nemen. De afzonderlijke kleilagen binden het water. Na deze wateropname is de klei hydroplastisch. Het gedrag van dit kleimengsel wordt verder besproken in § 8.4. Het kleimengsel kan geëxtrudeerd worden in analogie met een thermoplastisch polymeer. Voor de verwerking/vormgeving via het slibgieten worden de kleimineralen aanwezig in suspensievorm gebruikt. Een schema geeft Figuur 8.11. Het resultaat van vormgeving is steeds de groene vorm. Figuur 8.12 geeft een gesimplificeerd schema van de productieroute van porselein of aardewerk.

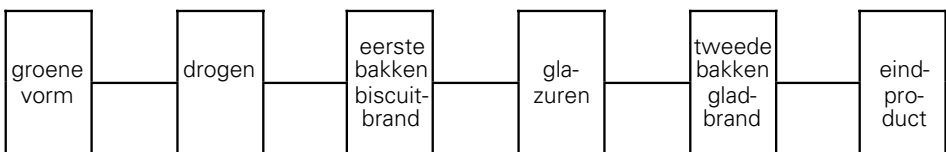


Figuur 8.9. Schema van de gelaagde structuur met  $Si_2O_5^{2-}$  als repeteereenheid.

Figuur 8.10. Gelaagde opbouw van kaolien (Callister (1997)).



Figuur 8.11. Schema van slibgieten (Anderson et al. (1991)).



Figuur 8.12. Schema van de productieroute van aardewerk of porselein.

De groene vorm is uiteraard niet porievrij. Tijdens het drogen verdampt water uit de poriën. Ook verdwijnt water dat gehecht was aan de kleimineralen die bijvoorbeeld de suspensie hebben gevormd. Drogen leidt tot vermindering, dat is krimpen, van het totale volume: poriën + materie. Tijdens het eerste bakken of biscuit-brand treedt verdichting op. De temperatuur tijdens het biscuitbakken is, afhankelijk van het soort keramiek (zie Tabel 8.2), tussen 1000 en 1400 °C. De verdichting vindt plaats via *sinteren* en *vitricificatie*. De groene vorm bestaat uit aaneengeklonterde deeltjes van kleimineralen. Sinteren is consolidatie van een poeder als gevolg van langdurig verhitten beneden de smeltemperatuur van dat poeder. Bij *sinteren* worden grensvlakken gas/vaste stof vervangen door grensvlakken vaste stof/vaste stof, waardoor energiewinst optreedt. Sinteren kan eventueel onder druk worden uitgevoerd. *Vitricificatie* is de verdichting in aanwezigheid van een glasvormende vloeistof. De grondstoffen van glas, de oxyden van silicium, natrium en calcium, zijn immers hier overvloedig aanwezig: geleverd door de klei en de veldspaat. De baktemperatuur is daarom in het algemeen hoger dan de glasovergangstemperatuur. De hoeveelheid te vormen vloeistof tijdens de vitricificatie dient beperkt te blijven tot circa 40 vol% om vervormingen van de te bakken vormen te voorkomen. De viscositeit tijdens de vitricificatie, en daarmee de te bereiken verdichting, hangt sterk af van de gebruikte grondstoffen en de toegepaste biscuittemperatuur. Hoe hoger de temperatuur, hoe lager de viscositeit en hoe lager het uiteindelijk te verkrijgen poriegehalte (zie Tabel 8.2). Veldspaat (bevat natriumoxyde dat in glas als netwerkmodificeerder werkt) is een vloeimiddel en verlaagt dus de viscositeit van de tijdens het biscuit-bakken te vormen vloeistof. Of keramiek aardewerk of porselein mag heten, hangt in belangrijke mate af van de toegepaste biscuittemperatuur.

Het opgebrachte glazuur wordt gefixeerd tijdens het tweede bakken. De temperatuur van het tweede bakken kan van de zelfde orde zijn als die van de biscuit-brand. Speciale toevoegingen aan de grondstoffen kunnen speciale effecten teweegbrengen. Zo is een toevoeging van circa 3 gew% calciumcarbonaat effectief voor de verhoging van de krasvastheid. Overigens vallen de glazuurtechnieken en de decoratietechnieken van aardewerk en porselein buiten het bestek van dit boek. In de variaties van grondstoffen en temperaturen liggen de geheimen van de afzonderlijke fabrikanten.

## 8.4. Baksteen

---

De materiële vorm van de maatschappij is sinds mensenheugenis het geheel van bouwwerken. Naar aard en omvang is de verdeling van de bouwwerken een spiegel van de maatschappelijke ontwikkeling. Waren in de Middeleeuwen religie en oorlogsvoering permanent en dominant in de dagelijks omgeving aanwezig, in de moderne tijd overheersen huisvesting, commercie en verkeer. Bakstenen en beton

zijn de in Nederland meest toegepaste bouwmaterialen.

Baksteen is steeds een vorm van gebakken klei (zie ook § 8.3) en als zodanig een vorm van aardewerk. De grondstoffen zijn klei gemengd met tot 30 gew% zand. Toevoeging van zand verhoogt tijdens het bakken de vormstabiliteit en vermindert de bakkrimp. De kleiminerale deeltjes hebben een gemiddelde grootte  $<10 \mu\text{m}$ . Naast klei komen voor ijzer- en calciumverbindingen, deze laatste veelal kalk. De grondstoffen voor dakpannen zijn in beginsel dezelfde als die voor bakstenen. Het gehalte kleimineralen bepaalt de bestemming: korte of schrale klei met minder dan 65 gew% kleimineralen is bestemd voor bakstenen en de lange of vette klei met 70 tot 75 gew% kleimineralen is bestemd voor dakpannen (Verver (1996)). De plasticiteit van dit mengsel wordt bepaald door:

1. de aard van de kleimineralen,
2. het watergehalte van het mengsel; voldoende water maakt van het mengsel een suspensie die via slibgieten verwerkt kan worden,
3. de grootte en de vorm van met name de kleiminerale deeltjes.

Het met water gemengde mengsel van kleimineralen heet bakklei. Bakklei kent drie klassen:

1. vast: het watergehalte ligt tussen 10 en 20 gew%,
2. plastisch: het watergehalte ligt tussen 20 en 30 gew%,
3. vloeibaar: het watergehalte is hoger dan 50 gew%.

Bij een watergehalte lager dan 20 gew% scheurt bakklei bij uitrollen. De kleefgrens ligt bij 30 gew%: vanaf 30 gew% water kleeft de klei aan de handen. Het gewone plastische verwerkingsgebied ligt tussen 20 en 30 gew% water. Bakklei krimpt door drogen en zet uit door wateropneming. Voor het bakken wordt de klei bij kamertemperatuur gedroogd. In het eerste stadium van 12 uur drogen verdamt aangehecht water en treedt enige krimp op. In het tweede stadium van 12 uur tot 72 uur worden veel poriën gevormd en treedt ook veel krimp op. In het laatste stadium van 72 tot 156 uur stopt de krimp, het uitwendig volume daalt niet meer, maar de porievorming gaat nog door. Na 156 uur drogen is het poriegehalte 22 vol% (Verver (1996)). Na het drogen bevat het kleimengsel nog steeds, in hoofdzaak chemisch gebonden, water. Tijdens het bakken verdwijnt hiervan het meeste. Aanwezige humus verbrandt en van aanwezige carbonaten splitst tijdens het bakken kooldioxyde af. De dichtheid daalt enigszins. Bij temperaturen tussen 800 en 1050 °C treedt rekristallisatie van de aanwezige mineralen op; de eerste alumino-silicaten worden gevormd. De kleiminerale deeltjes sinteren. Temperatuur en tijd zijn bepalend voor het resultaat. Bij temperaturen vanaf circa 1050 °C wordt de hechting tussen de deeltjes verzorgd door vitrificatie: de glasvloeistof vult poriën en de bakkrimp treedt op, ergo de relatieve dichtheid stijgt (zie Tabel 8.3). Bakken

boven 1150 °C kan, als gevolg van gasontwikkeling, na afkoeling leiden tot glasachtige blazen in de baksteen. De inhoud van een oven voor bakstenen is groot en de bereikbare afkoelsnelheden zijn in het algemeen laag. In het algemeen mag verwacht worden dat na afkoeling de glasvloeistof niet in de glastoestand overgaat, maar kristallijn wordt.

De kleur van bakstenen wordt bepaald door de samenstelling en de baktemperatuur (zie Tabel 8.3). Voor wat betreft de samenstelling, telt vooral de verhouding tussen de hoeveelheid ijzer- en calciumverbindingen. Overheerst ijzer, dan wordt de gebakken steen roder, overheerst kalk, dan wordt de gebakken steen geler. Daarnaast kunnen pigmenten aan de grondstoffen worden toegevoegd. Glazuren met pigmenten na het bakken geeft een grote reeks van kleuren. Er zijn in beginsel twee soorten glazuren: lood- en tinglazuren. Tinglazuren zijn dekkend en loodglazuren zijn altijd enigszins doorschijnend: altijd is de baksteenondergrond, de scherf genaamd, te onderkennen. Het uiterlijk van de bakstenen, ruwheid en afmetingen, wordt verder bepaald door de gevolgde productieroute. Benamingen (vaak traditioneel, zoals waalformaat), soorten en afmetingen zijn in Nederland genormaliseerd in NEN 2489.

Tabel 8.3. Bakstadia voor bakstenen.

<i>temperatuur °C</i>	<i>relatieve dichtheid</i>	<i>productbenaming</i>	<i>opmerkingen</i>
kamer	1,75	groene vorm	ongebakken
tot 400	1,75	niet van toepassing	krimp, water ontwijkt
400 - 800	1,75	niet van toepassing	kooldioxyde ontwijkt, verbranding van verontreinigingen, zoals ijzersulfide, het gevormde ijzeroxyde geeft roodkleuring
800	1,65	baksteen voor binnenmuren	
800 - 1050	1,60	baksteen voor buitenmuren	vanaf 800 °C sinteren, grauwer van kleur en harder naarmate baktemperatuur hoger is
1050	2,15	trasraam	vitrificatie, bakrimp
1075		keldersteen	
1125		hogedruksteen	
1150		straatklinker	

## 8.5. Cement en beton

Bakstenen en beton zijn beide bouwstoffen en geschikt voor het opvangen van drukbelastingen. Hiermee is alle overeenkomst gegeven. De wijze waarop beton wordt verkregen, geeft deze bouwstof een volstrekt unieke positie. Hier kunnen

slechts zeer beknopt de verkrijging en de opbouw van beton aan de orde komen. Beton wordt gemaakt door een poeder, genaamd cement, onder toevoeging van water te mengen met toeslagstoffen, zoals zand en grind. Het is dus eerst onverhard en later verhard. Het cement reageert met water tot cementsteen. Zo bezien is beton dus een composiet. De toeslagstoffen kunnen variëren in grootte en herkomst. Het komt het erop aan te zorgen voor een adequate verdeling van de toeslagstoffen. Meestal betekent dat, dat gestreefd wordt naar een uniforme verdeling van deze toeslagstoffen. Schrijven en spreken over beton vereist afspraken over benamingen. Deze worden gegeven in Tabel 8.4.

Tabel 8.4. Benamingen voor beton (Beijen et al. (1996)).

<i>grondstoffen</i>	<i>onverhard</i>	<i>verhard</i>	<i>opmerkingen</i>
cement + water	cementpasta, of cementlijm	cementsteen	inclusief poriën
cement + water + zand	mortelspecie, of cementpasta + zand	mortel	= cementsteen + zand
cement + water + zand + grind	betonspecie, of mortelspecie + grind	beton	= mortel + grind

Er worden in Nederland drie soorten cement gebruikt: portlandcement (=pc), portlandvliegascement (=pvla) en hoogovencement (=hoc). Mondiaal is pc veruit het belangrijkste, maar in Nederland heeft hoc een marktaandeel van circa 60 %. De verkrijging van pc verloopt bij de cementfabriek in Maastricht als volgt. Mergel als kalkleverancier, klei, leem, leisteen en hoogovenslak worden gemengd en verhit bij een temperatuur tussen 1400 en 1600 °C. Tijdens dit verhitten treedt een breed scala van reacties op. De voornaamste is sinteren via vitrificatie bij een temperatuur van circa 1200 °C. Het product van dit proces is de zogenaamde portlandklinker die gemalen met gips het pc oplevert. De verwerking van vliegascement tijdens dit proces levert uiteindelijk pvla op. Vliegascement is een afvalproduct van grootschalige verbranding van poederkool, zoals gebruikelijk in elektriciteitscentrales. Hoogovencement bestaat uit een gemalen mengsel van portlandklinker, gips of gipsanhydriet (=gipsanhydride) en gegranuleerde hoogovenslak.

Tabel 8.5. Globale samenstelling in gew% van hoogovenslak voor cement.

ijzeroxyde 0,5	magnesiumoxyde 11	kaliumoxyde 0,5	rest 3
calciumoxyde 36	siliciumoxyde 32	aluminiumoxyde 17	

Cement wordt hard door hydratatie, dat is een scheikundige reactie waarbij water wordt gebonden. Cement bevat een vrij groot aantal voor de verharding belangrijke stoffen. Deze constituenten staan vermeld in Tabel 8.6. De hydratiereacties van cement zijn ingewikkeld. Bij het toevoegen van water ( $H_2O = H$ ) reageert eerst  $C_3A$ :

Tabel 8.6. Constituenten van cement.

constituent	verkorte chemische internationale aanduiding	hydratatie- snelheid	druksterkte ontwikkeling	waarde	hydratie- warmte	opmerkingen
dicalcium- silicaat $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$	traag	traag	hoog	laag	geeft voortgezette uitharding over lange tijd
tricalcium- silicaat $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$	snel	snel	hoog	matig	groter aandeel in snelhardend cement, kleiner aandeel in lage-warmte cement
tricalcium- aluminaat $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$	zeer snel	snel	laag	zeer hoog	kleiner aandeel in lage-warmte cement
tetracalcium- aluminoferriet $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$	snel	matig	laag	matig	maakt het cementsteen grijs
gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	n.v.t.					vertraagt reactie met $\text{C}_3\text{A}$
gipsanhydriet $\text{CaSO}_4$	n.v.t.					activator in <b>hoc</b> - verharding waterbinding in <b>pc</b>

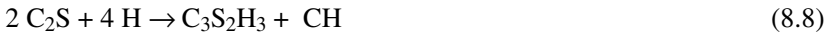


Deze reactie is zo snel dat de verwerkingstijd van cement onaanvaardbaar kort zou zijn. Toevoeging van gipsanhydriet leidt met water tot de vorming van de vaste stof ettringiet:

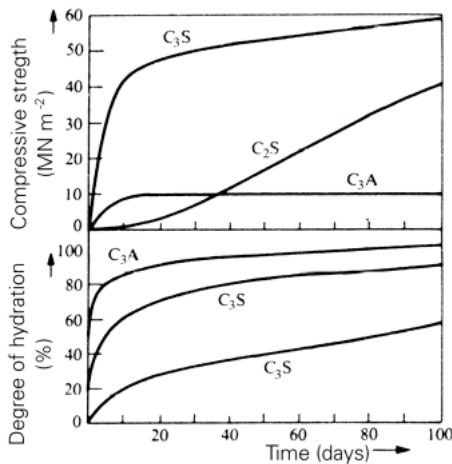


Ettringiet vormt een neerslaglaagje rond het reagerend  $\text{C}_3\text{A}$ , waardoor de reactie hiervan met water aanzienlijk vertraagd wordt. De volgende hydratiereducties zijn:





De  $\text{C}_3\text{S}$  bereikt na ongeveer een maand 70 % van de uiteindelijke sterkte, terwijl  $\text{C}_2\text{S}$  na ongeveer een half jaar 60 % van de uiteindelijke druksterkte heeft bereikt.  $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$  komt in samenstelling ongeveer overeen met het mineraal tobermoriet. In cementsteen is het niet kristallijn. Het is gewoonte cementsteen aan te duiden met CSH-gel. Het CSH vormt zich op de deeltjes van de cement, die op deze wijze naar elkaar groeien. De ontwikkeling van de druksterkte voor de verschillende constituenten wordt gegeven in Figuur 8.13.



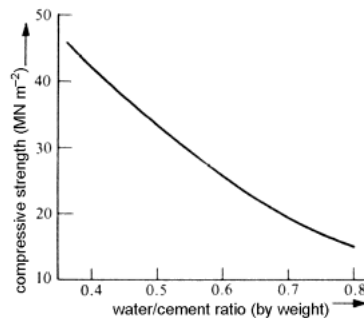
Figuur 8.13. Druksterkte als functie van de tijd (Anderson et al. (1991)).

CH is het gevormde kristallijne calciumhydroxyde. Het CH veroorzaakt in beton een hoge pH. Als ijzer of staal in een milieu verkeert met een hoge pH, dan wordt het oppervlak van ijzer of staal bedekt met ijzeroxyden die de doorgang van elektrische stroom verhinderen (zie § 3.3.4). Zo ook het betonstaal in beton, dat dus een door de cementsteen bepaalde corrosievastheid bezit.

Gemalen hoogovenslakken bevatten de componenten uit Tabel 8.5. Deze componenten alleen kunnen niet deelnemen aan de hierboven weergegeven hydratatie-reacties. Dat kan wel als door de presentie van de constituenten uit het **pc** voldoende CH is geproduceerd (de pH dient gestegen te zijn tot 12). In feite wordt gemalen portlandklinker versneden met gemalen hoogovenslak. De gemalen portlandklinker geeft via reacties (8.7) en (8.8) CH en CSH. Met de gemalen hoogovenslak en het gipsanhydride als katalysator reageert het gevormde CH tot additioneel CSH. Doordat via de bijdrage van de hoogovenslak C en S relatief ruimer aanwezig zijn, resulteert relatief meer CSH-gel en minder CH in de cementsteen van **hoc** in vergelijking met **pc**. Hoogovencementsteen heeft daardoor in het algemeen minder en fijnere poriën dan portlandcementsteen. Het poriegehalte heeft een effect op de

gebruikseigenschappen van beton. De iets verschillende vorming van **hoc**-steen in vergelijking met **pc**-steen veroorzaakt ook een kleinere hydratatiwarmte voor **hoc** dan voor **pc**. Dit kan in de winter nadelig zijn voor de verwerking van **hoc**, maar ook voordelig bij het storten van grote massa's beton.

Water is voor de vorming van cementsteen cruciaal. De verhouding tussen water en cement is dus voor de eigenschappen van het gevormde cementsteen een belangrijke parameter. Veel water leidt tot veel poriën en dus een verlaging van de uiteindelijk verkregen druksterkte. De waterhoeveelheid wordt veelal gegeven in de verhouding massa water gedeeld door massa van het cement:  $w/c$ -factor. Het blijkt dat voor  $w/c$ -factor  $< 0,36$  veruit het meeste water effectief gebonden wordt. Bij een grotere  $w/c$ -factor zal als regel niet-gereageerd water present blijven. De poriën in het beton bevatten voor een groot deel het achterblijvende water. Doel van de betontechnologie is dus een specie met minimaal water die toch goed te verwerken is. Zoals bekend vindt vormgeving van beton door gieten, veelal storten genoemd, plaats. Stijging van de  $w/c$ -factor zal leiden tot een daling van de te bereiken druksterkte (zie Figuur 8.14).



Figuur 8.14. Druksterkte als functie van de  $w/c$ -functie (Anderson et al. (1991)).

De normering van cement in de Nederlandse norm NEN 3550 is mede gebaseerd op de te bereiken sterkte (zie Tabel 8.7, de letter R verwijst naar een speciaal vereiste hoge begindruksterkte).

Tabel 8.7. Eisen voor cement verwerkt tot mortel volgens NEN 3550 (Bijen et al. (1996)).

sterkteklasse	druksterkte in MPa na		druksterkte in MPa na
	2 dagen	7 dagen	28 dagen
32,5	-	$\geq 16$	$\geq 32,5 \leq 52,5$
32,5 R	$\geq 10$		$\geq 32,5 \leq 52,5$
42,5	$\geq 10$		$\geq 42,5 \leq 62,5$
42,5 R	$\geq 20$		$\geq 42,5 \leq 62,5$
52,5	$\geq 20$		$\geq 52,5$
52,5 R	$\geq 30$		$\geq 52,5$

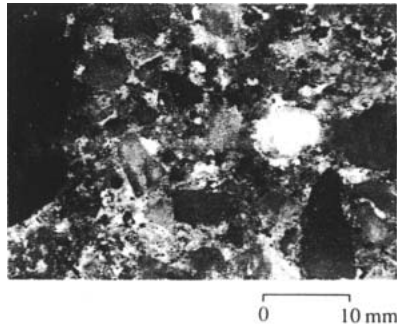
Beton bestaat na verharding uit cementsteen, grind of zand en poriën. De normdruksterkte van beton wordt bepaald door standaardkubussen onder druk tot breuk te belasten. Deze normdruksterkte wordt gegeven in de code B5, B15, B25, B35, B45, en zo verder voor zover van toepassing. Hierbij geldt: B25 betekent dat 95 % van de beproefde kubussen van dat beton een druksterkte heeft die hoger is dan 25 MPa. B25 is de karakteristieke kubusdruksterkte van het beton na een maand uitharding. De E-modulus van beton is afhankelijk van de volume-aandelen van de verschillende bestanddelen: cementsteen, grind of zand en poriën. De E-modulus van cementsteen is van de orde 35 GPa. De E-modulus van grind of zand is hoger, de E-modulus van andere toeslagstoffen is meestal lager. Doordat de vervormingen continu blijven, zullen – zolang de wet van Hooke geldig is – de spanningsconcentraties in het gewone beton aanwezig zijn in de toeslagstoffen, maar in lichtbeton, dat is beton met toeslagstoffen van een lage relatieve dichtheid en een lage E-modulus, in de cementsteen.

De CSH-gel kan opgevat worden als een driedimensionaal netwerk. De ruimten tussen de gel-deeltjes noemt men de gel-poriën. Poriën met een diameter groter dan 20 nm heten de capillaire poriën. Deze capillaire poriën bepalen in hoofdzaak de sterkte van beton: vermindering van hun gehalte leidt tot sterker beton. Het sterkste beton wordt verkregen bij een zo laag mogelijke w/c-factor met zo weinig mogelijk niet-gereageerd water en zo weinig mogelijk opgesloten lucht. Water blijft na de verharding achter in de gel-poriën, maar ook in de capillaire poriën. De hechting tussen de gel-deeltjes wordt geheel verzorgd door secundaire bindingen (Van-der-Waals krachten). Omdat het specifieke oppervlak door de hydratatie enorm is toegenomen, is deze hechting belangrijk. De fijnheid van de deeltjes bepaalt mede de druksterkteklasse van het beton: hoe fijner, hoe sterker. Het ontwijken van water uit de poriën leidt tot droogkrimp. Deze krimp treedt op ook na de verharding. Deze krimp is gedeeltelijk reversibel en gedeeltelijk irreversibel, voorzover poriën door de krimp definitief gedicht worden.

**Vraag 8.5** *Beredeneer op grond van deze schets van de structuur van beton, waarom beton ongeschikt is voor het opnemen van trekspanningen.*

**Vraag 8.6** *Beredeneer waarom droogkrimp voor beton gevaarlijk kan zijn.*

Hoe ziet beton er uit? Een microfoto geeft daarvan een beeld (zie Figuur 8.15). Beton is een composiet en een composiet is altijd een samenspel van ingrediënten. In een composiet is er een continue matrix en zijn er toevoegingen. De CSH-gel vormt in beton de matrix en grind en zand zijn de toevoegingen. Voor de mechanische belasting van een composiet kan men twee gevallen onderscheiden:



Figuur 8.15. Beton.

*i. uniforme rek: rek in matrix en toevoegingen is gelijk*

Voor de E-modulus van de composiet,  $E_c$ , volgt dan onmiddellijk (met  $y_i$ ,  $E_i$  = de volumefractie en de E-modulus van het  $i$ -de ingrediënt):

$$E_c = \sum_i y_i E_i \quad (8.9)$$

Het parallelle model van de uniforme rek geeft dus voor de E-modulus de bekende regel van mengsels.

*ii. uniforme spanning: spanning in matrix en toevoegingen is gelijk*

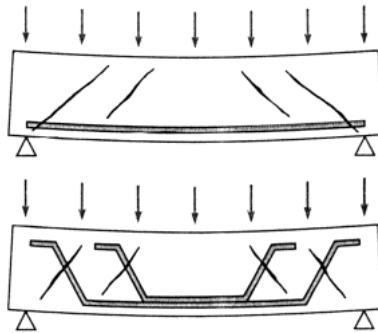
Voor de E-modulus van de composiet,  $E_c$ , volgt dan onmiddellijk

$$1/E_c = \sum_i y_i / E_i \quad (8.10)$$

Het seriemodel van de uniforme spanning geeft vergelijking (8.10) voor de E-modulus. Terwijl vergelijking (8.10) vooral geldt voor deeltjesversterkte composieten (zie Weidmann (1994)), geldt vergelijking (8.9) vooral voor composieten met langgerekte vezels.

Beton is een deeltjesversterkte composiet die nauwelijks in staat is trekbelastingen op te nemen. Staal daarentegen is bij uitstek geschikt voor het opnemen van trekbelastingen. Bij overbruggingen zijn altijd liggers nodig die zowel op trek als op druk worden belast. Een ligger buigt immers. Het ligt voor de hand de eigenschappen van beton en staal te combineren in een dergelijke ligger: het staal voor het op trek belaste gedeelte en het beton voor het op druk belaste deel. Figuur 8.16 geeft een beeld van deze combinatie (zie Weidmann (1994)): het principe van gewapend beton. Op deze wijze wordt beton belast in de richting van de wapening. In eerste benadering is dan de rek in de wapening even groot als die in het beton. Er geldt:

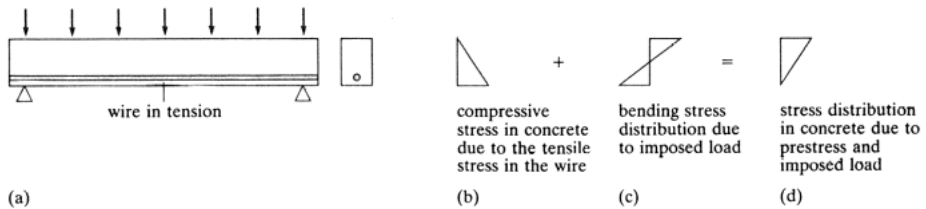
$$\sigma_{\text{beton}} / E_{\text{beton}} = \sigma_{\text{staal}} / E_{\text{staal}} \quad (8.11)$$



*Figuur 8.16. Principeschets voor gewapend beton (Weidmann (1994)).*

Het staal voor de wapening van beton is ofwel gewoon zacht staal of wel gepatenteerd staal draad. De waarde van de E-modulus voor beton ligt op ongeveer 8 % van die van staal. De waarde van de treksterkte van beton is uiterst laag (circa 2,6 MPa, zie Weidmann (1994)). Handhaving van deze eerste benadering leidt tot een grote onderbenutting van het staal: volgens vergelijking (8.11) bedraagt de trekspanning in het staal niet meer dan 33 MPa. Een verhoging van de belasting van het staal is onder deze omstandigheden slechts mogelijk door scheuren in het beton toe te laten. Echter, gescheurd beton draagt niet bij tot de sterkte, maar wel tot het massa van de ligger. De in de praktijk meest toegepaste oplossing van dit probleem heet voorbelast gewapend beton.

Het voorbelasten kan op twee manieren: voorspannen en naspanssen van de wapening, in de wandeling voorgespannen en nagespannen beton geheten. Bij het voorspannen van beton is de werkwijze als volgt. Liggers worden in beton gegoten rond elastisch voorgespannen stalen draden. Na uitharden worden de draden ontlast en de draden brengen de betonnen liggers onder druk (zie Figuur 8.17). Zo heeft men geprefabriceerde liggers gekregen die naar de bouwplaats worden vervoerd. Liggers die op de bouwplaats worden gegoten, worden onder druk gebracht door naspanssen. In de liggers lopen door holle ruimten de draden. Na uitharden van het beton worden de draden met gietijzeren moffen onder trekspanning gebracht. De gietijzeren moffen dragen deze spanning over aan de betonnen ligger, die uiteraard onder druk komt te staan. De fixatie van de moffen en de draden geschiedt door de moffen te vullen met uithardende mortelspecie. Zowel bij voorgespannen als bij nagespannen beton heersen in de stalen draden trekspanningen tot circa 1400 MPa. Voor de duurzaamheid van het voorbelast beton is afsluiting van de lucht van het betonstaal essentieel, zodat beton de blijvende alkalische omgeving vormt van het betonstaal. Alleen in een alkalische omgeving is het ijzer, en dus ook het staal, van nature passief.



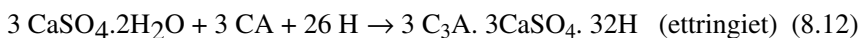
Figuur 8.17. Het beginsel van voorgespannen beton (Weidmann (1994)).

Die duurzaamheid van beton is voor sommigen helaas spreekwoordelijk. Toch kan ook een mechanisch verantwoorde betonconstructie worden aangetast. De aantastingen zijn fysisch dan wel chemisch. Fysische aantastingen zijn steeds terug te voeren op het optreden van ongewenste lengte-effecten. Bevriezen van water in poriën geeft vriesdruk en kan leiden tot beschadiging van het beton. Bij brand kan onder zekere omstandigheden lokaal waterdampvorming leiden tot het spatten van beton. Bij brand treden ook onvermijdelijk temperatuurgradiënten op. Siliciumoxyde, in de vorm van kwarts een bestanddeel van zand en grind in beton, kan een roostertransformatie bij 573 °C ondergaan, die gepaard gaat met verandering van de dichtheid. Deze laatste oorzaken kunnen aanleiding geven tot lokale vormveranderingen.

De chemische aantastingen komen veelal van buiten. De regen of het grondwater bevat opgeloste zuren, zouten en water; deze kunnen alle reageren met de bestanddelen van beton. De atmosfeer bevat kooldioxyde en zwaveldioxyde die eveneens met de bestanddelen van beton kunnen reageren. Hieronder worden enige manieren van aantasting van beton kort uiteengezet.

#### *Via sulfaat*

Sulfaat-anionen uit het grondwater geven aanleiding tot de vorming van gips met de calcium uit het vrije kalk en dus lokale volumevergroting. Via de onderstaande reactie leidt dit tot de vorming van ettringiet:



De gevormde ettringiet heeft een veel groter volume nodig dan de oorspronkelijke bestanddelen. Het gevolg zijn lokale trekspanningen in het beton.

#### *Via carbonaat*

In zoetwaterbekkens kunnen de vrije kalk en ook wel calcium uit de CSH-gel oplossen. In het algemeen leidt dit tot een over een lange reeks van jaren te verwaarlozen aantasting (circa 5 mm gedurende 20 jaar; Beijen et al. (1996)).

#### *Via chloride*

Bij de hydratatiereacties (8.7) en (8.8) wordt gevormd calciumhydroxyde. Het staal

in gewapend beton heeft een basische omgeving. Het oppervlak van het wapeningsstaal is bedekt met complexen van ijzeroxyden en kalk die de doorgang van elektrische stroom verhinderen (zie § 3.3.4). Het betonstaal heeft dus een door de cementsteen bepaalde corrosievastheid. Chloride-ionen verbreken de bedekking van het betonstaal. Diffusie van chloride-ionen in gewapend beton dient dus te worden vermeden. Helaas, een principieel afdoende methode bestaat niet. De indiffusie kan worden vertraagd op de volgende wijzen:

1. gebruik van cementsteen met een lage *w/c*-factor,
2. gebruik van **hoc** in plaats van **pc**,
3. toepassen van deklagen op het beton,
4. temperatuurverlaging, want temperatuurstijging bevordert de diffusie van chloride-anionen.

De buitentemperatuur komt zelden voor beheersing in aanmerking, zodat een effectieve verhindering van de chloride-aantasting bestaat uit een combinatie van de punten 1 tot en met 3. Gewoon roesten van het betonstaal leidt vrijwel altijd tot een versnelde degradatie van het beton: bijna alle corrosieproducten van ijzer nemen een groter volume in dan het oorspronkelijke betonstaal, waardoor de bedekkingslaag er wordt afgedrukt en scheuren op kunnen treden.

*Via carbonatatie: kooldioxyde uit de atmosfeer*

Kooldioxyde uit de lucht reageert bijvoorbeeld met de vrije kalk tot calcium-carbonaat. Hierdoor kan een neerslag ontstaan, waardoor het poriegehalte afneemt. Het beton zelf degradeert dus niet. Hoe lager de *w/c*-factor, hoe lager de gevoeligheid voor carbonatatie. Door carbonatatie kan het beton minder basisch worden en de passivatie van het betonstaal in gevaar komen. Dit kan funest zijn voor de betonliggers met trekbelasting. Dit proces is voor **hoc** wat belangrijker dan voor **pc**: **pc** bevat meer vrije kalk.

## 8.6. Technische keramiek

---

Voor veel keramische toepassingen is het verband tussen eigenschappen en toepassingen zo nauw, dat wel gesproken wordt van functionele keramiek. Bij het bespreken van deze keramische stoffen is het daarom handiger uit te gaan van de eigenschappen in plaats van de stoffen. De eigenschappen geven een insteek in de toepassingen. De keuze is hierbij gevallen op eigenschappen die in een breed scala van toepassingen van belang zijn: mechanische eigenschappen, thermische eigenschappen en optische eigenschappen (zie Kingery (1976)).

### **8.6.1. Mechanische eigenschappen**

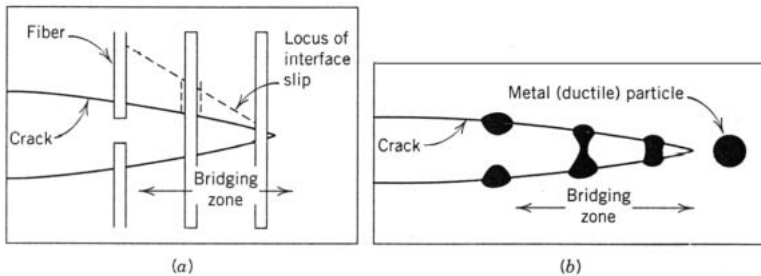
Keramiek breekt in het algemeen bros en bros breken is een belangrijke hinderpaal bij toepassingen. Via de microstructuur kan echter de breuktaaiheid verbeterd worden. In deze paragraaf zullen daarvan enige voorbeelden gegeven worden. De smelttemperaturen van keramische stoffen zijn in het algemeen hoog en hun thermische uitzettingscoëfficiënten veelal aan de lage kant (zie § 2.2). Te verwachten is dat de waarden van de E-moduli in het algemeen hoog zullen zijn. Tabel A13 bevestigt deze verwachting in globale zin. De waarde van de breuksterkte is helaas niet eenvoudig te relateren aan die van de E-modulus. Waarden voor de breuktaaiheid worden ook gegeven in Tabel A13. De sterkte van een keramiek heeft door de aanwezigheid van microscheuren altijd een statistisch karakter. Microscheuren aan het oppervlak bepalen in veel gevallen de resulterende sterkte van een keramiek. De oppervlaktetoestand is dus zeer belangrijk. Wegwerken van beschadigingen aan een glasoppervlak leidt tot een opmerkelijk herstel van sterkte (Kingery (1976)). Anderzijds kunnen verschillen in thermische uitzetting tussen verschillende fasen in keramiek aanleiding geven tot microscheuren. In polykristallijne keramiek zal een voortlopende scheur telkens een nieuwe korrel ontmoeten. Het ligt voor de hand dat korrelgrootte een parameter is voor de breuksterkte (zie vergelijking (8.3)).

Meerfasigheid en korrelgrootte zijn aspecten van microstructuur. De effecten van deze microstructurele aspecten worden pas meetbaar als ze van dezelfde orde van grootte zijn als die van de ernstigste microscheur in de belaste keramiek. Ernstige microscheuren zijn verbonden met porositeit, oppervlaktebeschadigingen of insluitels. Via de vervaardiging van keramiek kunnen deze laatste verschijnselen beheerst worden. Het verband tussen porositeit en breuksterkte wordt gegeven door vergelijking (8.1). De waarden van de breuktaaiheid van keramiek zijn laag in vergelijking met die voor metalen (zie Tabel A13). De combinatie van lage breuktaaiheid en hoge waarden voor de E-modulus is als typisch voor keramiek te beschouwen. Verbetering van de breuktaaiheid is alleen mogelijk via de beperking van de rol van de microscheuren, via hun grootte of hun verdeling en dus via de Weibull-modulus, of door het inbrengen van fasen in de keramiek met een verbeterde breuktaaiheid. Deze laatste benadering is de al genoemde beheersing van de microstructuur (zie ook Chiang (1997)). Deze benadering heet wel de microstructurele vertaaiing (Engels: microstructural toughening). Twee voorbeelden van deze benadering worden hieronder kort aangeduid.

Zirconia ( $ZrO_2$ ) kent in totaal drie roostermodificaties, afhankelijk van temperatuur en de aanwezigheid van een tweede component. Bij kamertemperatuur kan zirconia in een van de modificaties van een hogere temperatuur metastabiel aanwezig zijn. De overgang van zirconia naar de stabiele roostermodificatie impliceert een volume-expansie van 4,7 %. Dit verschijnsel kan gebruikt worden als een scheurremmer met

een verhoging van de breuktaaiheid als gevolg.

Vezels of metaaldeeltjes kunnen ook een verhoging van de breuktaaiheid van keramiek geven (zie Figuur 8.18). De rek en breuk van vezels, c.q. van metaaldeeltjes geven een daling van de scheurgroeisnelheid door een vermindering van de spanningsintensiteit aan de scheurtip. In de microstructurele vertaaiing zijn dus enkele aspecten van de microstructuur, zoals volumefractie van de vezels of metaaldeeltjes, parameters voor de resulterende breuktaaiheid. De keramische stof is dan een composiet geworden.



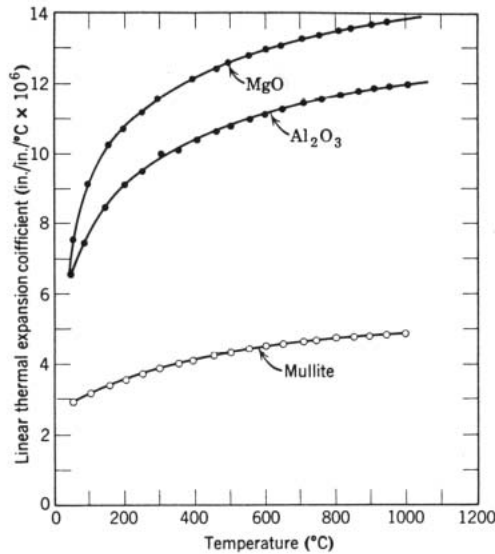
Figuur 8.18. Vermindering van spanningsintensiteit door taaiere vezels (a) of deeltjes (b) (Chiang (1997)).

### 8.6.2. Thermische en elektrische eigenschappen

Vergelijking (2.11) geeft een verband tussen de soortelijke warmte en de thermische uitzettingscoëfficiënt. De soortelijke warmte is in veel omstandigheden te beschouwen als onafhankelijk van de temperatuur (zie § 2.2). De uitzettingscoëfficiënt is omgekeerd evenredig met de E-modulus. De waarden van de E-modulus voor keramische stoffen zijn hoog of zeer hoog. De waarden van de thermische uitzettingscoëfficiënt zijn dus voor keramische stoffen in het algemeen klein. Op grond van het voorgaande is het te verwachten dat deze waarden in eerste benadering niet al te veel afhankelijk zullen zijn van de temperatuur, vergelijk Figuur 8.19 (Kingery (1976)). Veel keramische stoffen zijn op kristallijne schaal anisotroop voor de thermische uitzetting. Voor polykristallijne keramische stoffen kunnen in eerste benadering gemiddelde waarden genomen worden.

Metalen staan bekend als goede geleiders voor warmte en elektriciteit. De koppeling van deze twee geleidingsvormen wordt bij metalen verzorgd door de vrije elektronen die de metaalbinding geven. Bij keramische stoffen zijn ionbinding en covalente binding belangrijk. De koppeling van warmtegeleiding aan elektriciteitsgeleiding is voor keramische stoffen niet aanwezig: de fysische mechanismen die deze geleidingen verzorgen, zijn in keramische stoffen geheel verschillend (zie Van der Put (1998)). Warmtegeleiding wordt bepaald door de trillende atomen in het rooster. De

effecten hiervan zijn mede afhankelijk van de microstructuur, zoals poriën en holten. Geleiding van elektrische lading en dus van stroom verloopt via de aanwezige ladingdragers: elektronen, c.q. ionen. De verdeling tussen de geleiding door elektronen en ionen is afhankelijk van de temperatuur en uiteraard van de keramische stof in kwestie. Het geleidingsvermogen of de soortelijke weerstand voor elektrische stroom is in hoofdzaak te zien als een fundamentele eigenschap, terwijl het warmtegeleidingsvermogen van een keramische stof dat duidelijk niet is.



Figuur 8.19. Lineaire uitzettingscoëfficiënt als functie van de temperatuur voor enkele oxyden (Kingery (1976)).

### 8.6.3. Optische eigenschappen

Het menselijk oog is een uiterst gevoelig meetapparaat gekoppeld aan een voor velerlei invloeden vatbaar interpretatie-apparaat. Daarom beslaan optische eigenschappen van een stof een zeer groot scala aan aspecten: van doorzichtigheid tot oppervlakte-effecten. Hieronder worden slechts enkele aspecten aangeroerd.

Metalen zijn ondoorzichtig voor licht in het zichtbare gedeelte van het spectrum van elektromagnetische straling. Voor keramische stoffen liggen deze absorptiegebieden in andere delen van het spectrum, zodat sommige keramische stoffen doorzichtig zijn. Absorptie, en dus ondoorzichtigheid, houdt verband met de elektronen-distributies in stoffen, een onderwerp dat buiten het bestek van dit boek valt. Een handig overzicht van doorzichtigheid in relatie tot de golflengte van elektromagnetische straling geeft Kingery (1976). Doorzichtigheid voor straling van een bepaalde golflengte is uiteraard nooit volledig.

Tabel 8.8. Soortelijke weerstand en warmtegeleidingsvermogen van enige keramische stoffen.

<i>stof</i>	<i>soortelijke weerstand</i>	<i>warmtegeleidings- vermogen</i>
	$\Omega \cdot m$	W/mK
alumina	$10^{10} - 10^{12}$	30
BeO		220
MgO		38
spinel		15
ThO <sub>2</sub>		10
UO <sub>2</sub>		10
gewoon glas	$> 10^{10}$	1,7
TiC		2,5
porselein	$10^{10} - 10^{12}$	1,7
zuiver kwartsglas		2,0
SiC	0,1	90
BC	$0,5 \times 10^{-2}$	

Elektromagnetische straling vertoont interactie met een stof in verschillende vormen. Aan het oppervlak treedt altijd breking (Engels: refraction) op, beschreven door de verhouding van de brekingsindex van de stof en die van het omringende medium, meestal lucht. In die interactie kan verder nog onderscheiden worden: verstrooiing (Engels: scattering), reflectie en absorptie. Keramische stoffen zijn veelal niet enkelvoudig; meerdere fasen kunnen erin voorkomen. Vaak zijn zij een matrix met daarin deeltjes. Met elk van de aanwezige deeltjes kan de ingevallen elektromagnetische straling weer de genoemde interacties hebben. De deeltjes verstrooien de straling in allerlei richtingen. Als de deeltjes groot zijn in vergelijking met de golflengte van de ingevallen straling, dan is in eerste benadering de verstrooiing omgekeerd evenredig met de deeltjesgrootte. Ergo, hoe kleiner de deeltjes, hoe groter de verstrooiing, hoe meer absorptie door de matrix en hoe ondoorzichtiger de keramische composiet zal zijn.

Aan het oppervlak hangt de reflectie samen met de breking. Voor een zuiver glad oppervlak geldt dat de reflectie toeneemt met de brekingsindex (zie Kingery (1976)). Zogenaamd kristalglas paart een hoge reflectie met een sterke breking. Glasvezels voor telecommunicatie berusten op de interne reflectie van het te transporteren licht tegen speciale deklagen. De meeste oppervlakken zijn uiteraard niet perfect glad. Voor ondoorzichtige stoffen is alleen de oppervlakte-gesteldheid bepalend voor de reflectie. Tussen volkomen vlak en een ruw oppervlak gaat de reflectie over van spiegelend naar diffuus. Voor doorzichtige stoffen spelen juist ook de lagen beneden het oppervlak mee en wordt de reflectie juist niet in belangrijkste mate bepaald door de oppervlakte-gesteldheid, maar door het geheel van de interacties in deze

onderhuidse lagen. De glans van een oppervlak wordt bepaald door de verhouding tussen de spiegelende en de diffuse reflecties.

Uit het voorgaande valt af te leiden dat ondoorzichtigheid van een stof voor een gegeven elektromagnetische straling wordt bepaald door de verhouding tussen verstrooiing (aan het oppervlak of aan tweede-fase deeltjes) en breking. Enerzijds wordt de ondoorzichtigheid bepaald door twee zeer verschillende fundamentele fysische eigenschappen: absorptie en brekingsindex. Anderzijds is de microstructuur van de betreffende keramische stof van belang: tweede-fase deeltjes of poriën, die in dit verband ook als tweede-fase deeltjes zijn op te vatten. Ondoorzichtig maken van glas kan dus via de microstructuur door het toevoegen van deeltjes. De toe te passen deeltjesgrootte ligt in de buurt van de golflengte van de straling waarvoor de ondoorzichtigheid wordt gewenst. De brekingsindex van de deeltjes met de invallende straling past nauwkeurig bij die van het matrix-glas (zie Kingery (1976)). Voor porselein wordt een zekere mate van doorzichtigheid gewenst. Doorzichtigheid geldt voor porselein als een aanduiding van kwaliteit. Hoe hoger de baktemperatuur is geweest, hoe lager het poriegehalte. De doorzichtigheid kan sterk worden bevorderd door voor de vitrificatie samenstellingen te kiezen die zo veel homogeen zijn voor wat betreft de brekingsindex. Het Engelse 'bone china' voldoet hieraan: de vitrificatievloeistof heeft een brekingsindex die zeer dicht in de buurt ligt van kwarts. Samen met de zeer lage porositeit geeft dit aan 'bone china' de karakteristieke doorzichtigheid (Engels: translucency, zie Kingery (1976)).

Kleur wordt gegeven door innemen van atomen of atoomgroepen die licht in een bepaald deel van het spectrum absorberen. Dit zijn vaak verbindingen met de overgangsmetalen uit het Periodiek Systeem, zoals vanadium, ijzer, chroom en kobalt. Voor kleurgeving wordt hier verwezen naar gespecialiseerde literatuur (zie Nassau (1983)). Kleur wordt ook bepaald door de gevoeligheid van het menselijk oog, zeer vatbaar voor kleine mispassingen in kleuren. Bij de waarnemingen door het menselijk oog speelt ook de verdeling van de aanwezige lichtbronnen en hun onderlinge intensiteiten en spectra een belangrijke rol. Kleur is vooral ook een kwestie van perceptie, maar dit is een onderwerp dat buiten het bestek van dit boek valt.