



NL Agency
Ministry of Economic Affairs

Self healing materials

concept and applications

>> *Focus on innovation*



Voorwoord

Materialen die zelf scheuren kunnen repareren? Het lijkt magie, maar de werkelijkheid is zeer nabij. Nederland is niet voor niets het enige land ter wereld met een breed nationaal coherent onderzoeksprogramma op het gebied van deze zelfherstellende materialen.

Zelfherstellende materialen zijn materialen die in staat zijn, min of meer zelfstandig en autonoom, scheuren en krassen te doen verdwijnen. Het spontaan verdwijnen van scheuren is niet alleen wenselijk vanuit een optische oogpunt maar doet ook de gegarandeerde levensduur van het product sterk toenemen. Deze nieuwe en zeer waardevolle materiaaleigenschap biedt baanbrekende technologische mogelijkheden met een grote innovatieve potentie.

Het Nederlandse Innovatiegerichte Onderzoeksprogramma (IOP) "Self Healing Materials" houdt zich bezig met de ontwikkeling van zelfherstellend gedrag in vijf verschillende materiaalklassen: Plastics en Composieten, Beton en Asfalt, Coatings, Metalen en Keramiek, en materialen voor energieopwekking en energieopslag (zonnecellen, batterijen e.d.) en micro-electronica.

Het onderzoek vindt plaats binnen vijf Nederlandse universiteiten en onderzoeksorganisaties en streng geselecteerde buitenlandse onderzoeksorganisaties. Het onderzoek is exploratief en baanbrekend van aard, maar de beoogde toepassing wordt al in een vroeg stadium in kaart gebracht en meegenomen in de uitwerking van de concepten.

Ruim 60 in Nederland gevestigde bedrijven zijn nauw betrokken bij dit Nederlandse IOP en zij zorgen er met de onderzoekspartners voor dat de resultaten op korte of middellange termijn daadwerkelijk zullen worden toegepast. Ze werken aan zelfherstellend asfalt, waardoor het onderhoud van onze snelwegen minder vaak nodig zal zijn. En aan zelfherstellend beton waarbij de dreigende schade van betonrot of tunnellekkage in de kiem gesmoord wordt. Maar ook aan zelfherstellende autolakken waarbij onder invloed van zonnewarmte, kleinere krasjes als vanzelf verdwijnen. En aan nieuwe keramische coatings op turbine motoren, waardoor de levensduur en de veiligheid sterk toenemen, en aan...

Het is duidelijk dat zelfherstellende materialen een belangrijke impuls kunnen geven aan een nieuwe benadering van duurzaamheid en betrouwbaarheid van de gebouwde en industriële wereld en tevens tot lagere onderhoudskosten.

Ik ben zeer verheugd u dit tweetalige boekwerk te kunnen aanbieden over de huidige en nabije stand van zaken op het gebied van onderzoek naar zelfherstellende materialen in Nederland en hoop dat u mij wilt steunen in het verder uitbouwen van onze internationale voorsprong.

Maria van der Hoeven
Minister van Economische Zaken



Contents

Preface (in Dutch)	2
Materials which heal themselves?	8
1. Self healing materials - the ins & outs	10
Traditional materials: damage prevention	10
Self healing materials in a historical perspective	12
How do materials become self healing?	14
In practice	20
2. Self healing materials: how far have we come?	24
Introduction	24
Self healing in polymers	26
Damage healing in fibre-reinforced composites	32
Self healing of cement-based materials	36
How to prevent reinforcement corrosion in concrete?	38
Unravelling of porous asphalt pavements	42
A thin line between metals and ceramics	44
High-temperature lubricants	44
Self healing of nanocracks in steel and aluminium alloys by nanosized precipitation	46
Self-replenishing of organic low surface energy coatings	48
Self healing materials for bone substitution	50
Corrosion prevention and protection of metals with organic coatings	52
Self healing thermal barrier coatings	56

Inhoudsopgave

Voorwoord	2
Materialen die zichzelf kunnen herstellen?	9
1. Zelfherstellende materialen in vogelvlucht	11
Traditionele materialen: voorkómen van beschadigingen	11
Zelfherstellende materialen in historisch perspectief	13
Hoe werken zelfherstellende materialen?	15
De praktijk	21
2. Zelfherstellende materialen: wat hebben we al bereikt?	25
Inleiding	25
Polymeren die zichzelf repareren	27
Kunststof composieten	33
Beton, al dan niet gewapend	37
Asfalt - robuust wegdek?	43
Zelfherstellende metalen	45
Coatings - zowel structureel als functioneel	47
Lessen uit de natuur	51

3. Self healing materials - applications and future	60
Introduction	60
Functional materials	62
Self healing functional materials	66
Economic aspects of self healing materials	70
Exploring future applications	76
Future applications - at sea	82
Future applications - houses	86
Future applications - traffic and transportation	90
Future applications - sports	94
For further information	96

3. Zelfherstellende materialen - toepassingen en toekomst	61
Inleiding	61
Functionele materialen	63
Zelfherstellende functionele materialen	67
Economische aspecten van zelfherstellende materialen	71
Toepassingen uit toekomstverkenningen	77
“Pimp your verflaag”	79
Toekomstige toepassingen - op of in de zee	80
Toekomstige toepassingen - woningen	84
Toekomstige toepassingen - verkeer en vervoer	88
Toekomstige toepassingen - sport	92
Verdere informatie	96

This content is written by: Eddy Brinkman, Betase BV

De inhoud is geschreven door: Eddy Brinkman, Betase BV

Materials which heal themselves?

Picture this: a small meteorite races through space and hits a manned spacecraft that just left earth. Due to the high speed, the meteorite punches a small hole in the wall of the spacecraft, and oxygen flows out... but miraculously, within seconds the hole closes up. Science fiction? Currently yes, but it may become reality sooner than you think. Thanks to self healing materials.



They appeal to the imagination: materials which are able to heal themselves. Despite the fact that there have already been many examples in nature: wounds that apparently autonomously stop bleeding, or broken bones that heal after some time. The 'only' thing that is necessary is to transfer these tricks from nature to man-made materials.

In 2010, self healing materials are far beyond the science fiction stage. Indeed, the Netherlands is front-runner in the development of these materials. And that is what this booklet is about.

Readers who would like to know the basic ideas of self healing materials will find them in the first chapter. If you are already familiar with self healing materials and would like to know the state of the art of technological developments in the Netherlands, please read chapter two. If you are interested in the (future) possibilities of self healing materials, please read the third chapter.

Materialen die zichzelf kunnen herstellen?



Ze spreken erg tot de verbeelding, materialen die zichzelf kunnen herstellen. Terwijl de natuur toch bol staat van soortgelijke verschijnselen. Denk maar aan wondjes die schijnbaar uit zichzelf stoppen met bloeden, of gebroken botten die na enige tijd vanzelf genezen. Het 'enige' wat hoeft te gebeuren, is deze reparatietrucs uit de natuur over te brengen naar materialen die met mensenhanden gemaakt kunnen worden.

Anno 2010 zijn zelfherstellende materialen het stadium van *science fiction* al ver ontstegen. Sterker nog: Nederland speelt een voortrekkersrol bij de ontwikkeling van deze materialen. En daarover gaat dit boek.

Stel je eens voor: een kleine meteoriet scheert door de ruimte en treft een bemand ruimteschip dat net van de aarde is vertrokken. Door de hoge snelheid schiet de meteoriet een klein gaatje in de wand van het ruimteschip, waardoor zuurstof naar buiten spuit maar op miraculeuze wijze groeit dit gat binnen enkele seconden vanzelf dicht.

Science fiction? Nu nog wel, maar het kan werkelijkheid worden, en sneller dan je denkt. Dankzij zelfherstellende materialen.

Lezers die op hoofdlijnen de 'ins-en-outs' van zelfherstellende materialen willen kennen, doen er goed aan om het eerste hoofdstuk te lezen. Weet je al globaal wat zelfherstellende materialen zijn, en wil je weten wat de stand van zaken is van de ontwikkelingen die in Nederland plaatsvinden en -vonden, ga dan naar het tweede, meer technisch-inhoudelijke hoofdstuk. En voor mensen die willen weten welke mogelijkheden er voor zelfherstellende materialen openliggen, is het derde hoofdstuk de moeite meer dan waard om te lezen.

1. Self healing materials - the ins & outs

The most important reason for using materials which are able to heal themselves is the need for materials which are very reliable and durable – i.e. with a long lifetime. For example, because these materials can be applied on locations that are hardly accessible – located very high or very deep – and, hence, difficult and expensive to repair. It is not necessary for these materials to be very strong. More important is that they do not fail during their (long) lifetime as a result of the loads which are applied to them, by healing themselves over and over again - preferably without an external stimulus. *Healing* of materials rather than *improving* materials. This is totally different from the way materials are currently designed and made.

Traditional materials: damage prevention

Over thousands of years, people have tried to make better and stronger materials. Materials which meet stronger demands, so that they persist in higher buildings or stronger bridges with more and heavier traffic loads. But also to prevent damage of the material during use as much as possible. In a way, these materials have been manufactured *too* well - especially by optimizing the manufacturing process. We make sure that as less cracks and other defects as possible are being introduced into the material at the start. In a later stage – when the product is being used or loaded – these cracks can grow into larger cracks or fractures, which can destroy the product eventually.

This damage *prevention* approach has been very useful. However, it is impossible to exclude (small) cracks and other defects. This means that periodical inspection of products and structures made of these materials will be necessary, to monitor the further development of the damage. And if such damage – either small or large – has been determined, it will never disappear. At a certain moment an action will be necessary to repair the damage or to replace the entire product. Inspection as well as repairing can be time consuming – and hence expensive – steps.

1. Zelfherstellende materialen in vogelvlucht

De belangrijkste reden om materialen te willen gebruiken die zichzelf kunnen repareren, is de behoefte aan materialen die heel betrouwbaar en heel duurzaam – dus met een lange levensduur - zijn. Bijvoorbeeld omdat deze materialen dan kunnen worden toegepast op plaatsen die vanwege grote hoogte of grote diepte niet goed toegankelijk zijn waardoor reparatie moeilijk en dus zeer kostbaar is. Deze materialen hoeven niet heel sterk te zijn. Het is vooral van belang dat ze in hun (lange) gebruiksduur niet bezwijken aan de belasting waaraan ze onderworpen worden, doordat ze zichzelf steeds repareren. Het liefst zonder dat daar iets of iemand voor nodig is. Je kunt dit het beste verwoorden door te stellen dat het niet gaat om 'betere materialen te maken', maar om het materiaal voortdurend 'beter te maken' in de zin van herstellen. En dit wijkt behoorlijk af van de manier waarop materialen tot nu toe bedacht en ontwikkeld worden.

Traditionele materialen: voorkómen van beschadigingen

Al duizenden jaren lang hebben mensen geprobeerd om steeds betere en sterkere materialen te maken. Materialen die aan steeds hogere eisen voldoen, zodat ze goed stand houden in hogere gebouwen of sterkere bruggen waarover meer en zwaarder verkeer moet kunnen rijden. Deze betere eigenschappen werden verkregen door te zorgen dat spontane gebruiksschade aan het materiaal tijdens dit gebruik zo lang mogelijk wordt voorkomen. In zekere zin werden deze materialen daarom *te* goed gemaakt. Dit gebeurde vooral door het productieproces te optimaliseren: zorg dat je bij aanvang zo

min mogelijk scheurtjes en andere oneffenheden in het materiaal inbouwt. Deze kunnen immers in een later stadium – als het product gebruikt of belast wordt – uitgroeien tot grotere scheuren of breuken die het product uiteindelijk kapot maken.

Deze methode van schade*preventie* is in het verleden - en nu nog steeds - erg bruikbaar gebleken. Er is alleen één maar: je kunt (kleine) scheurtjes en andere oneffenheden nooit helemaal uitsluiten. Dit houdt in dat je de producten en structuren die je van deze traditionele materialen maakt, periodiek moet inspecteren om de verdere ontwikkeling van deze schade te controleren. En als zo'n beschadiging - hoe klein ook - eenmaal is vastgesteld,

It would be advantageous to have a material available which can conduct these actions autonomously, without external interference: a self healing material.

Self healing materials in a historical perspective

Materials which are able to heal themselves have a long history. See, for instance, the constructions of ancient Romans, which still can be admired nowadays; a masterly example, indeed. The state of stone bridges and aqueducts from the Roman age is still quite good, despite the fact that they have been there for centuries. The secret is in the 'mortar' – based on volcanic ash and lime - the ancient Romans used in their

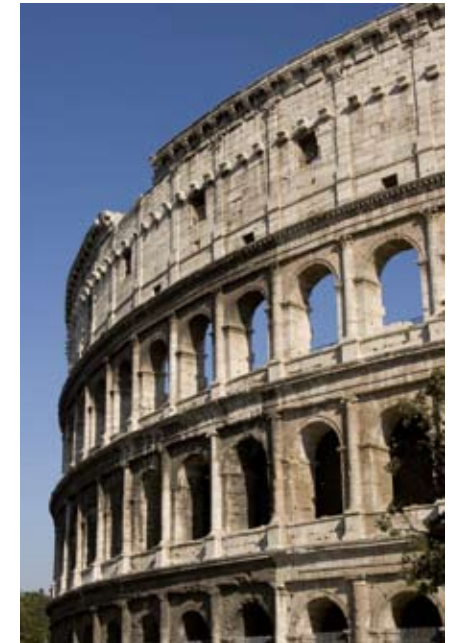
constructions to glue the bricks together: it has some self healing characteristics. Lime dissolves in rain water, and can seep to another place, for example, to a crack within the construction that sucks in the lime-containing water. When the water vaporizes, the lime deposits inside the crack. This will continue until the crack is completely filled up – and the bridge is repaired locally. This shows that a material does not necessarily have to be strong to realize a self healing effect. Indeed, the 'Roman mortar' is mechanically weaker than mortar that is currently being used, but structures made with this ancient mortar have outlived more than 2000 years. The same mechanism is applicable to old bridges in the cities of Amsterdam, Utrecht and Delft, which are 'only' a few hundred years old.



dan zal deze nooit vanzelf meer verdwijnen. Op enig moment zal er een actie nodig zijn om deze schade te repareren, of om het hele product te vervangen. Zowel het inspecteren als het repareren kan een tijdrovende - en daardoor dure - bezigheid zijn. En dan zou het mooi zijn om een materiaal voorhanden te hebben dat deze acties autonoom, zonder ingrijpen van buitenaf, tot stand kan brengen: een zelfherstellend materiaal.

Zelfherstellende materialen in historisch perspectief

Materialen die in staat zijn om zichzelf te repareren bestaan al langer dan je op het eerste gezicht denkt. Zo zullen de oude Romeinen er in hun tijd niet bij hebben stilgestaan dat hun bouwwerken ook nu nog te bewonderen zijn. Een waar staaltje van duurzaamheid. De toestand van stenen bruggen en aquaducten uit de Romeinse tijd is nog steeds behoorlijk goed, ondanks dat ze er al eeuwen liggen. Het geheim zit 'm in het 'cement' - op basis van vulkanische as en kalk - dat de oude Romeinen bij hun bouwwerken gebruikten om stenen aan elkaar te metselen. En juist deze kalk in het cement gaf - en geeft nog steeds - aan de bruggen en aquaducten zelfherstellende eigenschappen mee. Want deze kalk lost op in regenwater, en kan zo naar een andere plaats sijpelen. Bijvoorbeeld naar een scheurtje in het bouwwerk dat het kalk-bevattende water aanzuigt. Als het water verdampt, dan vormt de kalk een afzetting in het scheurtje.



Dit gaat net zo lang door tot het scheurtje helemaal is opgevuld, en de brug dus plaatselijk gerepareerd is. Zo zie je dat een materiaal niet noodzakelijk sterk moet zijn om een zelfherstellend effect tot stand te brengen. Immers, het 'Romeinse cement' is mechanisch gezien zwakker dan cement dat nu gebruikt wordt, maar het zorgt er wel voor dat de bouwwerken er na 2000 jaar nog steeds staan. Overigens functioneren oude stadsbruggen in Amsterdam, Utrecht en Delft - die 'slechts' enkele honderden jaren oud zijn - nog goed dankzij hetzelfde mechanisme.



A more recent example is stainless steel, a metal alloy containing at least 12 weight per cent of highly-reactive chromium. When stainless steel gets damaged, for example, by a scratch at the surface, the chromium reacts with oxygen present in the air. The result is a thin layer of chromium oxide, which is impermeable to molecular oxygen and protects the underlying material.

Asphalt is another material with self healing characteristics in the daily life of the previous and current century. Microscopically small cracks that arise during daytime, close slowly at night when there is much less traffic. The constituent bitumen – the viscous, tar-like material that glues small stones together within the asphalt - seems to be responsible.

These examples show that self healing materials are already part of our daily life on a small scale. Meanwhile, self healing materials have brought about a revolution in ‘materials world’. What demands should materials meet to be able to repair themselves?



How do materials become self healing?

Self healing materials are inspired by nature. In fact, they are the artificial counterparts of a tree, which can heal damage to its trunk or branches by itself, or a cut in a finger, which seemingly spontaneously stops bleeding. Damage to a material does not have to be a problem, if the material is able to repair the damage itself. In other words: if a process where the damage is removed or healed counteracts the formation of the damage. Such a material should combine an optimum of mechanical strength and self healing capacity.

Een veel recenter voorbeeld is roestvast staal, in de volksmond beter bekend als roestvrij staal. Ondanks z'n naam 'roest' dit materiaal wel degelijk - uit zelfbescherming. Wat gebeurt er namelijk? Roestvast staal is een metaallegering met minimaal 12 gewichtprocent chroom, en dit bestanddeel is erg reactief. Als het roestvaste staal beschadigd raakt, bijvoorbeeld door een kras op het oppervlak, dan reageert het chroom met zuurstof uit de lucht. Het resultaat is een dunne laag chroomoxide die verder ondoordringbaar is voor zuurstof, en het onderliggende materiaal beschermt.

Asfalt is een ander materiaal met zelfherstellende trekjes uit het dagelijkse leven van de vorige en deze eeuw. Microscopisch kleine scheurtjes die overdag in het asfalt ontstaan, trekken 's nachts - als er veel minder verkeer is en de temperatuur niet te ver zakt - langzaam weer dicht. Het bestanddeel bitumen lijkt hiervoor verantwoordelijk te zijn. Dit is het viskeuze, op teer lijkende materiaal dat functioneert als bindmiddel voor de steentjes en grind in het asfalt.

Deze voorbeelden laten zien dat zelfherstellende materialen al op kleine schaal deel uit maken van het alledaagse leven. Voorbeelden die op vele andere gebieden gevolg zouden kunnen krijgen. Zelfherstellende materialen hebben inmiddels een revolutie in materialenland teweeg gebracht. Maar waar moet een materiaal precies aan voldoen om zichzelf te kunnen repareren?



Hoe werken zelfherstellende materialen?

Zelfherstellende materialen vinden hun inspiratie in de natuur. Het zijn als het ware de kunstmatige tegenhangers van een boom die schade aan stam of takken zelf kan herstellen, of een snee in de vinger die schijnbaar spontaan ophoudt met bloeden. Beschadiging van een materiaal hoeft geen probleem te zijn, als dit materiaal maar in staat is om deze schade zelf te repareren. Of anders gezegd: als de vorming van de schade maar wordt tegengewerkt door een proces waarbij deze schade wordt verwijderd of hersteld. Je streeft bij zo'n materiaal naar een optimum tussen sterkte en zelfherstellend vermogen.

The most important feature of a self healing structural material is its ability to perform its regular, mechanical task – such as support or shape maintenance - under all conditions. This means that a self healing material should consist mainly of constituents – arrangements of atoms or molecules – that give the material its desired mechanical properties. From this point of view, a self healing material does not differ much from its traditional counterpart.



Het belangrijkste aan een zelfherstellend structureel materiaal is dat het z'n reguliere, mechanische werk onder alle omstandigheden kan blijven doen. Of dit nu ondersteuning, vormbehoud of welke taak dan ook is. Een zelfherstellend materiaal moet dus voor een aanzienlijk deel nog bestaan uit bestanddelen - stapelingen van atomen of moleculen - die het materiaal de gewenste mechanische eigenschappen geven. Hier onderscheidt een zelfherstellend materiaal zich niet wezenlijk van zijn huidige tegenhanger.

Als je een materiaal zelfherstellend wilt maken moet je ervoor zorgen dat ontstane beschadigingen - bijvoorbeeld scheuren - min of meer spontaan verdwijnen. Je laat de lege ruimte van de scheur opvullen met 'iets' dat ervoor moet zorgen dat het materiaal weer net zo goed is als voor de beschadiging. En dat 'iets' moet vanuit het materiaal zelf komen. In de praktijk betekent dit dat je een klein gedeelte van het materiaal naar de scheur laat bewegen om deze op te vullen. Een fractie van de atomen waaruit het materiaal is samengesteld moet dus mobiel zijn over grotere of kleinere afstand, om de lokale scheur op te kunnen vullen. Maar dat is nog niet alles. Want als deze 'mobiele deeltjes' bij de scheur zijn aangekomen, moeten ze hun 'herstellende werking' uitvoeren - bijvoorbeeld twee oppervlakken van de scheur weer samenbinden - en daarna niet meer verder bewegen.

For a material to become self healing, cracks and other damages have to disappear more or less spontaneously. To this end, it is necessary to fill up the empty space of the crack with 'something' that has to make the material just as good as before the damage. And the origin of that 'something' has to be (inside) the material itself. In practice, this means that a small part of the material has to move towards the crack to fill it up.

Hence, a fraction of the atoms the material is composed of has to be mobile over a large or small distance, to fill up the local crack. But there is more: when these 'mobile species' have reached the crack, they should do their 'healing job' – for example, join two surfaces of the crack – and stop moving further.

The entire process of self healing is a combination of detection and repair. In a way, the material has to 'sense' that it is damaged somewhere, and it has to respond to this damage. The 'sensor' has to be inside the material itself. After detection of the damage, the 'sensor' has to trigger the

healing process, for example by guiding the 'mobile species' to the damage site, or by initiating a (curing) reaction. The 'sensor' may consist of a separate set of atoms in the material, which is triggered one way or the other. But preferably, the damage itself is this 'sensor', just like a cut in your finger, which eventually makes the wound stop bleeding.

The process of self healing will be easier when the surface areas of the crack are (forced to be) close to each other. Cracks which are not completely present throughout the material can be repaired easier, as the crack surfaces are kept somewhat together by the part that has not (yet) cracked. Furthermore, self healing will be easier when the crack-causing load vanishes occasionally, so that the crack surfaces move again towards each other. A key application of self healing materials will be under alternating loads, as is the case in the previous example of cracks in asphalt which arise at daytime and close during the less traffic-loaded night.



Het hele proces van zelfherstel bestaat uit detecteren en repareren. Het materiaal moet als het ware 'voelen' dat het ergens beschadigd is, en hierop actie ondernemen. Zo'n 'voeler' moet in het materiaal zelf zitten. Na detectie van de beschadiging moet de 'voeler' het herstelproces in gang zetten, bijvoorbeeld door de 'mobiele deeltjes' hier naartoe te geleiden, of door een (uithardende) reactie te starten. De 'voeler' kan bestaan uit een aparte set atomen in het materiaal die op de één of andere manier aangesproken worden. Maar bij voorkeur is de beschadiging zelf deze 'voeler', net als een snee in je vinger die er uiteindelijk voor zorgt dat de wond stopt met bloeden.

Je kunt je voorstellen dat het zelfherstel eenvoudiger verloopt als de oppervlakken van de scheur dicht bij elkaar zitten, of als ze hiertoe gedwongen worden zoals bij een medische hechting. Scheuren die nog niet door het hele materiaal lopen kunnen gemakkelijker worden gerepareerd, aangezien de scheuroppervlakken dicht bij elkaar worden gehouden door het gedeelte dat (nog) niet gescheurd is. Ook gaat het zelfherstel gemakkelijker als de belasting - die gezorgd heeft voor het ontstaan van de scheur - af en toe verdwijnt, zodat de scheuroppervlakken weer naar elkaar toe gaan. Zelfherstellende materialen zullen dan ook hoge ogen gooien bij toepassingen onder wisselende belasting. Denk maar aan het eerder genoemde voorbeeld dat overdag ontstane scheurtjes in asfalt 's nachts langzaam weer dicht trekken, als er minder verkeer is.



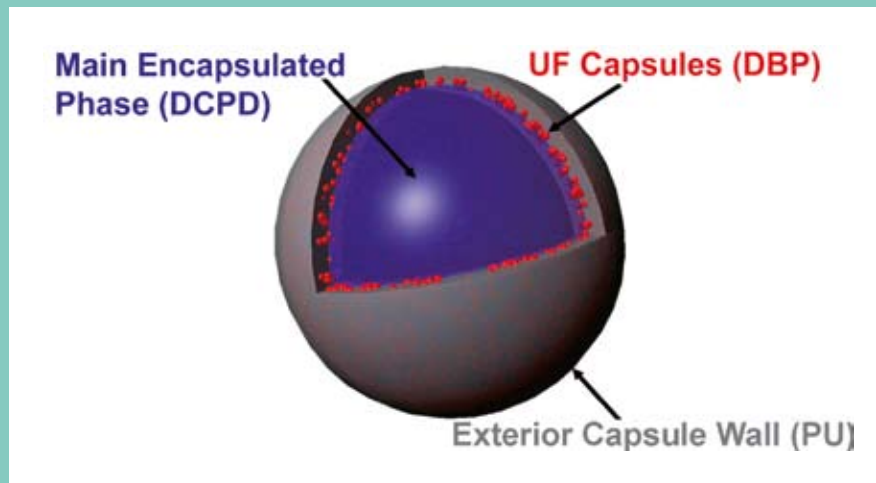
In practice

The development of man-made self healing materials has expanded enormously in the past decennium. A landmark in this respect is an American example of 2001, where microcapsules filled with a self healing fluid were embedded in a polymeric material. A developing crack that finds such a microcapsule on its pathway ruptures the capsule, and its liquid content fills the crack. Thanks to the presence of a (polymerization) catalyst the fluid cures and the crack stops developing.

Not only the United States, but the Netherlands also carries out pioneering work in this respect. In 2006 the Innovation Oriented Research Programme Self Healing Materials (IOP-SHM) started, financially supported by the Dutch Ministry of

Economic Affairs. The programme aims to explore new pathways to realize self healing polymers, metals, concrete, asphalt, composites and coatings. The results up to now can be found in chapter two of this booklet. They have been so successful that the programme has continued and extended to new material types.

On a small scale, 'new' self healing materials are already commercially available. In self healing car body finishes, small scratches vanish like snow in summer. The only action necessary is to place the car in the sun, as solar heat is responsible for the 'spontaneous' disappearance of the scratches. Furthermore, self healing ski goggles are on the market which become scratch-free after one night on the radiator.



De praktijk

De ontwikkeling van zelfherstellende materialen die door de mens gemaakt zijn, heeft in het afgelopen decennium een vlucht genomen. Het vakgebied is in 2001 goed van de grond gekomen door een in Amerika ontwikkelde plastic, waarbij kleine bolletjes met een zelfherstellende vloeistof werden ingebed. Mocht er een scheur in het materiaal komen die zo'n bolletje op haar weg vindt, dan breekt dit bolletje open en vloeit de inhoud in de scheur. Onder invloed van een aanwezige (polymerisatie) katalysator hardt deze vloeistof vervolgens uit, en de twee helften van de scheur zijn weer verbonden en de scheur is effectief verdwenen.

Na dit baanbrekende werk hebben de ontwikkelingen niet stilgestaan. Nederland speelt hierbij een voortrekkersrol. In 2006 is het Innovatiegerichte Onderzoeksprogramma Self Healing Materials (IOP-SHM) van start gegaan, gestimuleerd door het Ministerie van Economische Zaken. Doel van dit programma is om nieuwe routes te verkennen om te komen tot zelfherstellende plastics, metalen, beton, asfalt, composieten en coatings. De resultaten tot op heden staan beschreven in het tweede hoofdstuk van dit boekje, en deze zijn zo succesvol geweest dat het programma wordt voortgezet en uitgebreid naar nieuwe materiaalklassen.

Op kleine schaal zijn 'nieuwe' zelfherstellende materialen inmiddels al commercieel verkrijgbaar. Denk hierbij aan zelfherstellende autolakken waarbij kleine krasjes als sneeuw voor de zon verdwijnen, zonder dat je daar iets voor hoeft te doen. Hoogstens moet je de auto in diezelfde zon plaatsen, aangezien de zonnewarmte verantwoordelijk is voor het spontaan laten verdwijnen van de krasjes. Ook bestaan er inmiddels zelfherstellende skibrillen die krasvrij worden nadat ze een nachtje op de radiator hebben gelegen.



Self healing materials are in the future expected to be used in places where reliability and/or durability play a key role:

1 In places that are difficult to access to perform (expensive) repairs, such as at high altitude (high buildings, wind turbines at sea), underground (piping) or under the water surface (cables and piping).



2 Applications where reliability and safety are key issues, even during overload or unforeseen circumstances: airplanes, spacecrafts or long-term storage of nuclear waste.



3 Structures which have to last very long (several decades), such as in large infrastructural applications as dikes, dams and tunnels.

4 Applications where large repairs result in a lot of inconvenience in society, such as repairs of roads and in energy supply.

5 In products which need to have a 'damage-free' surface from an aesthetic or protective point of view over a long period of time, such as painted surfaces or coatings that have to protect against corrosion or high temperatures. Other examples are cars, optical systems or windows.



6 High-tech equipment for the production of high-quality products; machines which have to be in operation 24/7, where downtime should be minimized.

Het ligt het meest voor de hand dat je zelfherstellende materialen in de toekomst op de volgende plaatsen gaat gebruiken, waar betrouwbaarheid en/of duurzaamheid een essentiële rol spelen:

1 Op plaatsen waar je moeilijk bij kunt om (dure) reparaties uit te voeren, zoals op grote hoogte (hoge gebouwen, windturbines op zee), onder de grond (pijpen en leidingen) of onder water (kabels en leidingen).



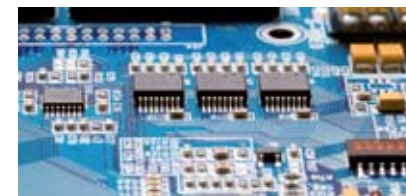
2 Toepassingen waarbij betrouwbaarheid en veiligheid hoog in het vaandel staan, zelfs bij overbelasting of onvoorziene omstandigheden; denk aan vliegtuigen, ruimtevaartuigen of lange-termijn-opslag van nucleair afval.

3 Structuren die zeer lang (meerdere tientallen jaren) moeten meegaan, zoals in grote infrastructuurtoepassingen als waterkeringen en tunnels.



4 Toepassingen waarbij grote reparaties zorgen voor veel maatschappelijk overlast, zoals reparaties van wegdekken en bij de energievoorziening.

5 Bij producten die een 'schadevrij' oppervlak moeten blijven houden vanuit esthetisch (mooi) of beschermend oogpunt, zoals geverfde oppervlakken of coatings die tegen corrosie of te hoge temperaturen beschermen. Maar denk ook aan auto's, optische systemen of ramen.



6 Hightech apparatuur voor de productie van hoogwaardige producten; dit zijn machines waarmee doorgaans continu - 24 uur per dag en 7 dagen per week - wordt gewerkt, en waarbij uitvaltijd tot een minimum moet worden beperkt.

The Dutch texts in this chapter outline the possibilities to make several materials groups self healing. The English texts show the results of about five years' Dutch research within the Innovation Oriented Research Programme Self Healing Materials.

2. Self healing materials: how far have we come?

Introduction

Polymers occupy a prominent position within the self healing materials. That is not surprising, as one condition for self healing - the mobility of a self healing agent to the damaged site - is more intrinsic to polymers than to, for example, metals or ceramics. In these latter two material types, the atoms in the solid phase are strongly bound in three-dimensional rigid structures. But even they can heal themselves, using healing mechanisms which are tailor-made for these materials.

Self healing materials have become a material class on its own, mainly because of the research in this field in the past few years. Now, it is a good moment to assess the results: how far have we come in the year 2010? Is it already possible - or what are the ideas - to extend the life span of polymers, composites, concrete, asphalt, metals and coatings by self healing? And for which specific challenges the self healing process has already provided a solution? Possibly these examples - which themselves are partly inspired by nature - become an inspiration for self healing on totally different areas (of materials).

De Nederlandse teksten in dit hoofdstuk geven in hoofdlijnen weer wat er mogelijk is om de diverse materiaalgroepen zelfherstellend te maken. De Engelse teksten laten zien wat er in de afgelopen jaren binnen het IOP Self Healing Materials in Nederland is bereikt.

2. Zelfherstellende materialen: wat hebben we al bereikt?

Inleiding

Polymeren (plastics) nemen een prominente plaats in binnen de zelfherstellende materialen. Dat is niet verwonderlijk omdat één voorwaarde voor zelfherstel - de beweeglijkheid van een zelfherstellend middel naar de plek van de beschadiging - meer inherent is aan polymeren dan aan bijvoorbeeld hoogsmeltend metaal of keramiek. In deze laatste twee materiaaltypen zijn de atomen in de vaste toestand sterk gebonden in driedimensionale, starre structuren. Maar zelfs deze materialen kunnen zichzelf repareren, met herstelmechanismen die voor deze materialen op maat zijn gemaakt.

Zelfherstellende materialen zijn langzamerhand al een materiaalklasse an sich geworden. Niet in de laatste plaats door het onderzoek dat in Nederland plaatsvond, en nog steeds plaatsvindt. Tijd om de balans op te maken: wat hebben we al bereikt anno 2010? Hoe is het inmiddels gelukt - of welke ideeën zijn er - om polymeren, composieten, beton, keramiek, asfalt, metaal en coatings langer te laten leven door zichzelf te herstellen? En voor welke concrete problemen heeft het proces van zelfherstel al oplossingen geboden? Wellicht bieden deze voorbeelden - die zelf deels op de natuur geïnspireerd zijn - inspiratie voor zelfherstel op hele andere (materiaal)gebieden.

Self healing in polymers

The classical approach for self healing of polymers by micro-encapsulated healing agents and solid catalysts, both embedded in the polymer matrix, has limited use. This is due to the negative effects of the microcapsules on mechanical properties and the high catalyst load required to compensate for catalyst deactivation. A new approach for autonomous healing of polymer networks is based on cross-linking induced by local stresses. These stresses activate a latent polymerization catalyst - completely unreactive until activated - by removing a polymer-bound ligand, revealing a ruthenium-based or other metal-based catalyst that is ready for polymerization. In the most ideal case, when the local stresses have been removed, the polymer-bound ligand would reconnect to the metal, to form again the latent, 'sleeping' catalyst that is ready for a new stress-induced activation.

As a new self healing concept, plasticity can be introduced in a thermosetting polymer material by a radical-induced redistribution of cross-links. In this way, stresses in the polymer structure can be relieved, and the induced plasticity has the ability to repair the material. A photo-induced initiator decomposition can act as a radical source.

Self healing is not only of interest for thermosetting polymers to repair the three-dimensional network of cross-links, but also for thermoplastic materials: plastics which are processed by melting them, for

example, in extruders. As about 80 per cent of the world's plastic consumption consists of thermoplastic materials, the importance of healing these materials is self-evident. Self healing in thermoplastic polymers (like polystyrene or polymethyl methacrylate) with a one-component healing system can be established by embedding microcapsules containing well-selected polymer solvents (such as dichlorobenzene). When a crack proceeds in the thermoplastic, the crack eventually opens embedded microcapsules. Solvent is released into the crack, where it wets the surfaces of the crack. Swelling of the thermoplastic allows a decrease in glass transition temperature, and the increased polymer mobility causes re-entanglement of the polymer chains. The material is healed when the solvent diffuses out or evaporates. Healing of thermoplastics is a physical process, in contrast to chemical healing in thermosetting materials.

An improved self healing mechanism is based on latent solvent storage and in situ release upon damage. To this end, a microporous filler filled with a high boiling solvent encapsulated by a polymer can be used. Advantages of microporous fillers, such as microporous silica, pumice, expanded clay or zeolites, are that they are melt processable – which is crucial for thermoplastic resins – and that better mechanical properties are likely. Although the basic self healing principle has proven to work for specific thermoplastic materials, applying it to industrially manufactured engineering plastics is another challenge.

Polymeren die zichzelf repareren

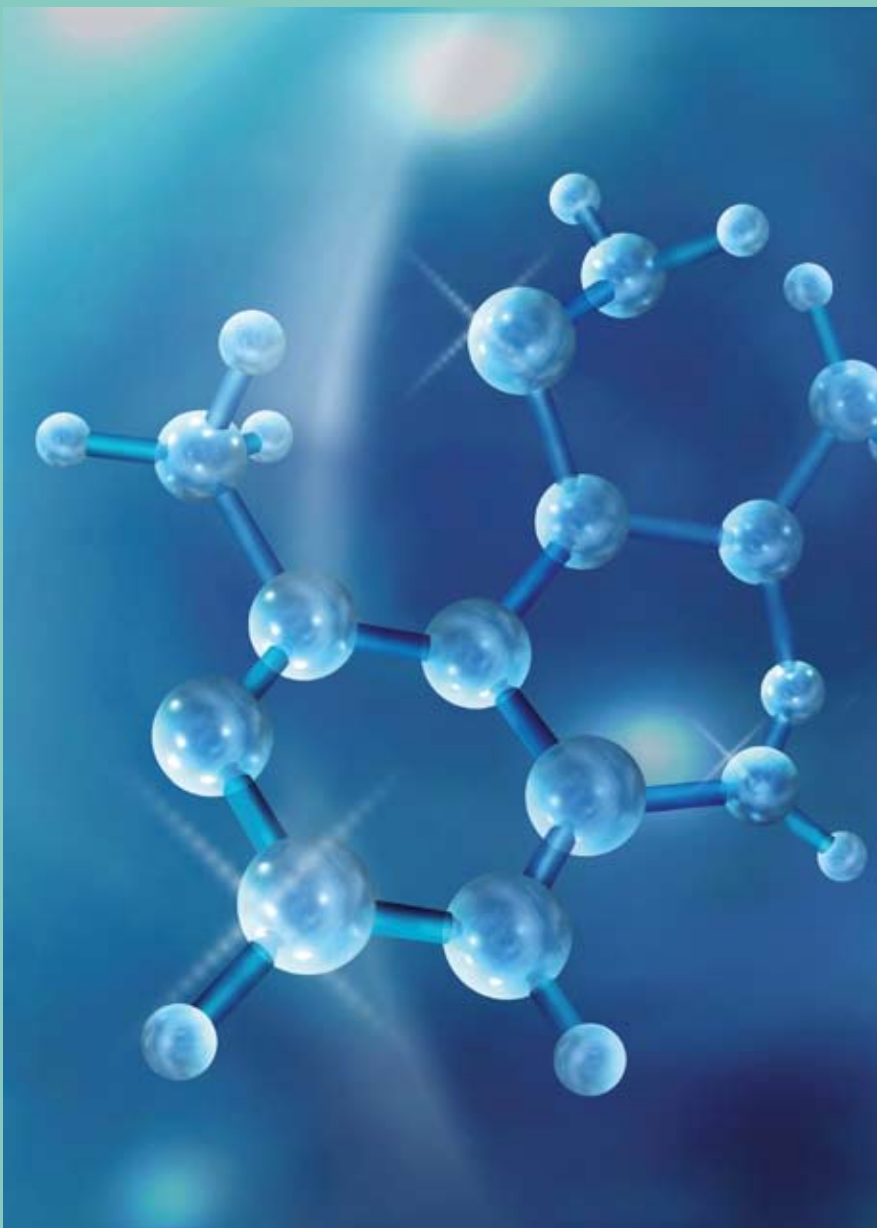
De ontwikkeling van zelfherstellende materialen is in 2001 in een stroomversnelling gekomen met het baanbrekende werk van de Amerikaan Scott White. Hij kreeg het voor elkaar dat inerte polymeren zichzelf konden repareren doordat hij brosse bolletjes, gevuld met een vloeibare lijm, in het polymere materiaal liet opnemen. Een scheurtje dat in het materiaal begon en zich verder ontwikkelde vond uiteindelijk zo'n bolletje op zijn weg. Dit bolletje brak open en de lijm vloeide in de scheur. De lijm hardde vervolgens uit onder invloed van een aanwezige katalysator, en de beginnende scheur stopte.

Om de mechanische schade van polymeren te repareren kun je verschillende benaderingen gebruiken. Een reparatiestap op microscopisch niveau - zeg maar: de moleculen - heeft meerdere voordelen. Zo ben je er sneller bij - beschadiging is nog niet gevorderd tot op macroscopisch, mogelijk fataal niveau - en kun je de oorspronkelijke eigenschappen herstellen. Polymere materialen kunnen zich op moleculaire schaal meerdere malen achter elkaar repareren. Enerzijds door het verbreken en opnieuw vormen van moleculaire bindingen *in* de polymere hoofdketen, en anderzijds door dezelfde (re) acties met bindingen *tussen* de hoofdketens. Deze reversibiliteit vormt de basis voor de onderstaande - niet uitputtende - zelfherstellende routes voor polymeren.

Thermisch reversibele chemische bindingen in polymeren via (retro) Diels-Alder reacties

Binnen de organische chemie is een Diels-Alder reactie een koningin onder de reacties. Met relatief weinig energie is het mogelijk om via deze reactie een grote diversiteit aan gefunctionaliseerde en gesubstitueerde ringsystemen te bereiden. En wat het voor zelfherstellende materialen zo interessant maakt, is dat je de reactie kunt omkeren door de temperatuur te verhogen - een *retro* Diels-Alder reactie - waardoor je de oorspronkelijke reactanten terugkrijgt die - bijvoorbeeld na afkoelen - weer met elkaar kunnen reageren in een Diels-Alder reactie.

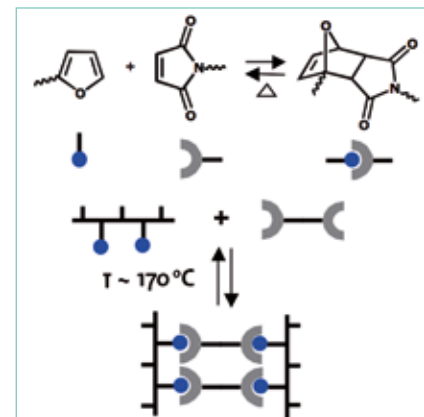
Als je dit principe op een slimme manier toepast op polymeren, dan kun je reversibele (omkeerbare) polymerisatie vele malen herhalen en zou je een polymeer zichzelf kunnen laten herstellen. Zo kan een organische furan-groep - in de basis een zuurstofbevattende vijftring met twee reactieve, dubbele bindingen - via 'Diels-Alder' reageren met een maleimide-groep - een stikstofbevattende vijftring met één dubbele binding en twee carbonylgroepen aan de stikstof gebonden - tot een gebrugde zesring met één dubbele binding.



Deze Diels-Alder reactie kan in de polymere hoofdketen plaatsvinden, in de vorm van polymerisatie van multifunctionele monomeren met bismaleimides en di- of trifunctionele furan-groepen. Daarnaast is het mogelijk om driedimensionale polymere netwerken te bouwen waarbij cross-links (kruisverbindingen) tussen de hoofdketens het gevolg zijn van reagerende furan- en maleimide-groepen als zijgroepen van een polymere hoofdketen.

Zelforganiserende polymeren via waterstofbruggen

Supramoleculaire polymeren wijken af van 'normale' polymeren doordat hun monomeren niet covalent met elkaar verbonden zijn, maar interactie vertonen via veel zwakkere bindingen als waterstofbruggen of vanderwaalskrachten. De polymere 'ketens' zijn dus opgebouwd uit afzonderlijke moleculen, en de bindingen hiertussen hebben vaak een reversibel karakter. Er is een dynamisch evenwicht tussen de afbraak en de vorming van deze ketens. Dit biedt mogelijkheden om zichzelf organiserende polymeren te maken met inherente zelfherstellende kenmerken. Leuke bijkomstigheid is dat je dit type polymeren wellicht goed kunt recycleren.



(Retro) Diels-Alder reactie / (Retro) Diels-Alder reaction

Lineaire polymeerketens oplossen in een thermoharder

Moleculen die deel uitmaken van een thermohardend polymeer, bijvoorbeeld een epoxyhars, zijn niet mobiel vanwege de hoge dichtheid aan cross-links (kruisverbindingen) in het materiaal. Vanuit zichzelf kunnen ze dan ook geen schade herstellen, en je zult daarom iets slims moeten verzinnen.

Lineaire moleculen die in de juiste mate oplosbaar zijn in de epoxyhars kunnen door het netwerk van crosslinks kronkelen. Reptatie, oftewel de slangachtige thermische beweging van macromoleculen, ligt hieraan ten grondslag. Als de twee breukvlakken van een beschadigde epoxyhars voldoende dicht tegen elkaar aanliggen, dan kunnen de lineaire moleculen door deze grensvlakken heen kronkelen en de breuk herstellen. Om voldoende mobiliteit van het lineaire molecuul tot stand te brengen, en om het herstelproces binnen een redelijke tijdspanne te laten plaatsvinden, moet het materiaal wel enigszins opgewarmd worden.

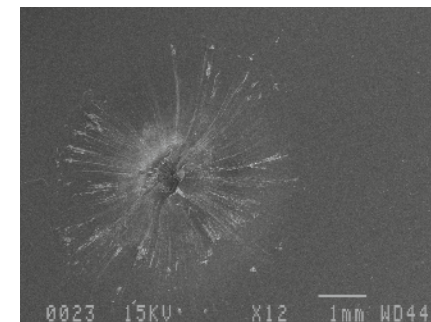


Ionomen - ionogene polymeren

Bij de meeste herstelprocessen is enige verwarming nodig; de beweging van lineaire moleculen in een epoxy matrix is hier een goed voorbeeld van. Maar je kunt nog een stap verder gaan: gebruik de warmte die gegenereerd wordt bij een beschadiging om deze beschadiging te herstellen. Denk hierbij aan de inslag van een kogel of ander projectiel, waarbij het geraakte materiaal plaatselijk aanzienlijk opwarmt als het projectiel er in of doorheen schiet. En juist deze warmte kun je gebruiken voor het herstellen van het materiaal. In deze hoedanigheid zijn zogenaamde ionomen volledig zelfherstellend na doordringing met een kogel, mits de inslag niet teveel materiaal wegneemt.

Ionomen - een samenvoegsel van *ionogene polymeren* - bestaan voor ruim één-vijfde deel uit ionogene groepen die zijn ingebed in een organische polymeer. Deze ionogene groepen vormen aggregaten, typische

domeinen binnen de organische structuur, die een gunstig effect hebben op de mechanische en fysische eigenschappen van het polymeer. Tijdens de inslag draagt een projectiel zijn energie over aan het materiaal dat enigszins elastisch meebeweegt in de richting van het projectiel. Door wrijving van het projectiel met het materiaal warmt dit materiaal plaatselijk zo sterk op, dat het polymeer smelt en zich uitstrekt tot aan het moment waarop het projectiel het materiaal doorboort. Het meebewogen materiaal veert elastisch terug naar z'n uitgangspositie, waar het - nog steeds in gesmolten toestand - vervormt, weer samensmelt en stolt om het ontstane gat te dichten. Het herstel is extreem snel, in de orde van milliseconden. Opvallend bij dit materiaal is dat de inherente chemische structuur verantwoordelijk is voor het zelfherstellende proces. Er zijn geen aanvullende 'herstellende middelen' nodig. Hierdoor kan het proces zich vele malen herhalen.



Projectiel door een ionomere wand / Bullet through an ionomeric wall

Damage healing in fibre-reinforced composites

Applications in aerospace and automotive use light, strong and stiff structures made of continuous fibre-reinforced composites. The lifetime of these composites - usually glass or carbon fibres embedded in an epoxy resin matrix - is strongly influenced by delamination of layers that make up the composite material, or by matrix cracks in these layers after impact. Delamination in these composite materials is normally not visible on the outside. Conventional ways to repair thermoplastic matrices in composites are mainly applicable to external and accessible damages, instead of internal and invisible microcracks.

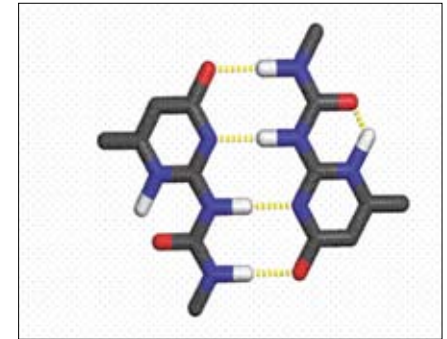
Internal delamination and matrix cracks need an unconventional solution, and one approach is the autonomous healing of composite materials using supramolecular polymers where fourfold *reversible* hydrogen bonds are present between ureidopyrimidinone (UPy) dimers. By breaking and restoring the relatively weak hydrogen bonds between the dimers, healing can be established. In a practical way, this is done by developing supramolecular thermoplastic polymer as matrix material, and attaching this matrix to the (glass) fibres of the composite. Somewhat above room temperature the supramolecular polymers are present as long chains. At higher temperatures, but below 100 °C, these chains break at the hydrogen bonds, rendering shorter-chained

supramolecular polymers. When a crack is present in the matrix part of the composite, it will be healed by increasing the temperature, as this results in breaking of the hydrogen bonds, leading to shorter polymers, which behave liquid-like and flow to the void of the crack. The crack becomes smaller and vanishes eventually. When the healing is completed, the temperature can be lowered to 'normal' conditions. This investigation has started recently, and the possibilities and limitations of supramolecular polymers in composite materials will be explored further.



Kunststofcomposieten

Voor vezelversterkte composieten - zoals koolstofvezels ingebed in een epoxy matrix - zijn weer hele andere herstelprocessen mogelijk. Want als je naast koolstofvezels ook holle glasvezels in het materiaal opneemt, dan kun je hierin reactieve herstellende vloeistoffen opslaan die bij breuk van het materiaal - en dus van de glasvezels - met elkaar reageren. Net als bij bloedvaten kan door een stelsel van holle vezels de toevoer van herstelmiddel veel groter zijn dan wanneer je te maken hebt met lokaal ingebedde, afzonderlijke capsules. Bovendien kun je zo grotere gebieden herstellen waar onthechting - het van elkaar loslaten van de lagen waaruit een composiet is opgebouwd - of matrixbreuk is opgetreden. Voor veel toepassingen van composieten in de lucht- en ruimtevaart is de initiële sterkte van een composiet veel minder van belang als ontwerpparameter dan de sterkte na impact.



In a different approach for self healing in composite materials, moulded-in shape memory alloy wires are used. The shape memory effect, caused by a thermo-elastic phase transformation, results in contraction of pre-strained wires upon heating. This contraction is used to put a compressive force onto both sides of the delaminated area, while - due to the heating - the thermoplastic matrix material is soft and ductile and, hence, easy to reshape. In this way a pure physical healing occurs.

Healing of fibre-reinforced composites can also be performed if a part of the reinforcing fibres is replaced by continuous hollow glass capillaries containing a healing agent. After failure of the matrix and capillaries, the healing agent will be released to do its repairing task. However, as these capillaries are continuous and long reservoirs, they will be drained completely

into the damaged region. In case of a future damage, the previously drained healing agent can no longer be used. This issue can be overcome by dividing the continuous hollow capillary in compartments, allowing controlled release of healing agent on a local scale. In this way it would be possible to repair small damages several times. Liquid containing fibres are spun from ortho-dichlorobenzene - H_2O Na^+ alginate emulsions. The alginate forms the solid matrix of the capillary, whereas the compartments are filled with 'oily' ortho-dichlorobenzene. Testing of compartmented alginate fibre (diameter - $350 \mu m$) containing 45 weight per cent of ortho-dichlorobenzene embedded in epoxy resin with 30 per cent fibre content shows that the theoretical concept is proven. In future steps, to develop a more practical system, two-component epoxy glues can be used instead of the ortho-dichlorobenzene.



Self healing of cement-based materials

Adding granulated blast-furnace slag - mainly calcium silicate, a by-product during the smelting of iron ore in a blast furnace - to Portland cement is environmentally advantageous. The cement production process requires less energy and emits less carbon dioxide to the air than ordinary Portland cement. Although the durability of concrete based on this blast-furnace slag cement in acidic and alkaline environments is very good, the cement appears to have a poor resistance against the action of carbon dioxide (carbonation). Calcium silicate from the slag reacts in its hydrated form with carbon dioxide to calcium carbonate, hydrated silica and water. Due to the loss of structural water, carbonation leads to a significant shrinkage of the solid volume by increasing the porosity. Besides a reduction in strength, the increased porosity will make the cement more vulnerable to frost attack. As carbon dioxide is all around us in the air, this carbonation damage cannot be prevented by isolating the source. Hence, self healing of the blast-furnace slag cement will be a good solution. Sodium mono-fluorophosphate ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$) is considered as a self healing solution. This compound reacts with carbonation products and forms stable amorphous phases as (carbonated) fluoroapatite. This improves the microstructure of the cement and reduces porosity. However, there is one problem: when this compound as such is added to the cement, it will interfere with the

hydration of the cement, delay the setting time and decrease the early strength significantly. Encapsulating the sodium mono-fluorophosphate, and using carbonation as a trigger for the action of this compound can tackle that problem. A suitable encapsulating material is off course... cement with a very high blast-furnace slag content! A total solution would then be to impregnate lightweight expanded clay aggregate – an artificial stone with 40 per cent volume porosity - with sodium mono-fluorophosphate, to coat it with a layer of blast-furnace slag cement paste, to cure this system and to mix it into concrete. When exposed to carbon dioxide, the carbonation induces pore coarsening of the coating material, the sodium mono-fluorophosphate leaches out and healing takes place. First experiments show indeed a potential self healing ability in the slag-containing concrete against frost attack. Furthermore, the capillary water uptake of a mortar treated in this way has decreased.

In a different approach, in a search for expansive – and also non-expensive – healing agents which are compatible with cement paste, the natural cement material tricalcium aluminate may be a suitable candidate. The idea is to use this and similar cementitious compounds to trigger an expansive reaction, with the aim to fill and heal cracks.

Beton, al dan niet gewapend

Beton ontstaat wanneer je water en cement met elkaar mengt en dit mengsel laat reageren tot een bindmiddel dat na uitharding grindkiezels en zandkorrels aan elkaar bindt. Met dit in het achterhoofd kun je beton vrij eenvoudig zichzelf laten herstellen door er een voldoende grote hoeveelheid niet-gereageerd cement in op te nemen. Want na binnendringing van vocht door microscheurtjes reageert dit cement verder, en repareert het de scheurtjes. Het grootste probleem voor het maken van zelfherstellend beton is het beheersen van de breedte van de scheur. Immers, als een scheur erg breed is, dan wordt herstel vanuit het beton zelf steeds moeilijker. Door nu polymere microvezels in het beton op te nemen die zo'n scheur kunnen overbruggen, en de scheur maximaal 80 micron breed laten worden, kun je dit probleem aanpakken. Met de aanvoer van voldoende vocht en de juiste betonchemie kan het beton scheuren van zo'n breedte zelf goed herstellen.

Massatransport via diffusie van ionen door het vaste materiaal, diffusie van water door de microscheuren alsmede de uiteindelijke neerslagreactie bepalen de snelheid van herstel in beton. Dit proces is doorgaans langzaam, en om dit te versnellen kun je bacteriën gebruiken. Biologie en anorganische materialen in één systeem. Bijvoorbeeld in de vorm van beton dat sporenvormende bacteriën bevat. Dit zijn typische bacteriën die onder ongunstige omstandigheden als grote droogte, hitte of extreme kou veranderen in sporen die goed bestand zijn tegen deze extreme omstandigheden. Veranderen de omstandigheden weer ten goede, dan verandert de spore ook weer in een bacterie. De uitscheiding van deze bacteriën in de vorm van calciumcarbonaat is ideaal om de scheuren te dichten, om zo het beton weer te laten doen waarvoor het bedoeld is: belasting te dragen. De sporen kunnen maar liefst 200 jaar blijven slapen - en nog steeds intact blijven. Dan spreek je pas echt van duurzame, zelfherstellende materialen.



Ettringite, a compound with formula $(\text{CaO})_6(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{SO}_3)_3 \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$, is present in hydrated Portland cement as a product of the reaction between its constituents calcium sulfate (also known as gypsum) and tricalcium aluminate, within a few hours after mixing with water. This ettringite formation causes an increase in volume during the setting of the concrete, which can be dealt with because of the plasticity of the concrete. This process can also take place at a later stage, after the concrete has completely set. When sulfate ions enter into the concrete through pores, secondary ettringite formation occurs, where local volume expansion can damage the concrete. Under uncontrolled conditions, such a process is detrimental to the concrete. On the other hand... volume expansion can also be used to fill cracks, and hence tricalcium aluminate is suitable as self healing material. To allow such self healing agents to become active only when a crack develops in the (concrete) material – and not already during setting of the cement - they should be sufficiently encapsulated, within an insoluble, mechanically and chemically stable inorganic coating. Besides this encapsulation, another challenge is to determine the optimum size of the capsule. As this research project has just started, first results are expected within a few years.

Cement with a long-term self healing capacity can also be obtained by mixing regular cement with a fraction of dissoluble encapsulated cement particles. A viscous agent encapsulates these cement particles.

This agent acts like a membrane at high pH, and dissolves after getting into contact with air. If a crack develops and air or water penetrates into this crack, the pH decreases, forcing the membrane to dissolve and activating the encapsulated cement particles to start hydrating.

How to prevent reinforcement corrosion in concrete?

Corrosion of steel reinforcement in concrete structures is a well-known issue within construction industry. About 90 per cent of durability problems are related to corrosion, and half of all maintenance costs in the European Union are spent annually on corrosion problems. Traditional ways to tackle these problems are by doing proper construction work, using optimized materials (good quality concrete, high grade steel, additives) and applying techniques like cathodic protection. These solutions are adequate to some extent.

Crack formation in the concrete cover initiates this corrosion process, as aggressive substances as water, oxygen, carbon dioxide and chloride have the ability to penetrate into the concrete matrix and reach the iron-containing steel reinforcement. At the boundary area where water, molecular oxygen and iron meet, an electrochemical reaction – or corrosion - occurs. Oxygen and water transform into hydroxide ions (OH^-), and for this reaction electrons are needed. These electrons are supplied by transforming metal iron into ionic iron (Fe^{2+}), hence degrading the steel reinforcement.



As corrosion leads to high costs for maintenance and repair and tends to decrease the service life of the structure, a solution is needed to prevent or delay this corrosion process. This solution has been found by incorporating bacteria in the concrete structure! A biological solution for an inorganic problem: while consuming oxygen for their metabolic processes, bacteria form precipitates which heal cracks. When manufacturing the concrete, bacteria and their food, calcium lactate, are incorporated inside aggregates that – in turn – are incorporated in the concrete.

During service life, when a crack is formed in the concrete, aggregates in the path of the crack break and bacteria and food are released inside the crack. Water present in the cracks activates the bacteria, which are until that moment in a dormant stage. The bacteria grow on the crack wall by converting the calcium lactate in the presence of oxygen metabolically into acetate, carbon dioxide and calcium carbonate. The solid calcium carbonate or limestone is precipitated in the crack and fills it up gradually. The efficient bacteria action serves two goals in one step: closing cracks so that oxygen and water do not reach the steel reinforcement, and removing oxygen as corrosion reactant.

The biological way to tackle the steel corrosion problem and to improve the service life of steel reinforced concrete is conducted by 'real' experiments with bacteria, as well as by computer modelling. These 'experiments in silico' are especially important for determining the probability of a crack hitting an encapsulated self healing agent. Modelling results lead to an optimum distribution of capsules – in size and number - throughout the concrete, without performing expensive and time-consuming 'real' experiments.

An alternative to this biological approach is considering tailored nanoscale materials for corrosion control. Polymer micelles or polymer nanovesicles, consisting of a hydrophobic core of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ surrounded by a hydrophilic shell, can be incorporated in the concrete matrix or on the concrete/steel interface. Under chloride-induced or carbonation-induced corrosion conditions, these vesicles will be triggered by a decrease in pH, and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ will be released from the vesicles, hence realizing an autonomous self healing mechanism.

By embedding natural fibres like wood fibres in concrete, this concrete has obtained self healing properties. Cracks in the concrete will destroy the wood fibres locally. Water is released out of the wood fibres, which reacts with unreacted grains of cement to a solid product that fills the crack.

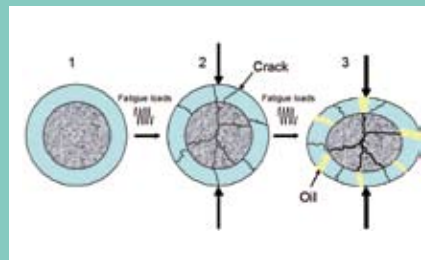


Unravelling of porous asphalt pavements

Due to good water drainage and noise reduction properties, over 60 per cent of the surface of the Dutch highways is covered with porous asphalt: coarse mineral aggregates held together by a bituminous binder, in a porous structure. However, open porous asphalt is less durable than its dense counterpart. During its lifetime, the material is exposed to many factors which have a deteriorating influence. Traffic loads, rain, snow, salt for road de-icing, temperature differences due to day/night cycles, UV radiation... They all age the binder, making it more rigid - more prone to crack - and less acting as a glue between the mineral aggregates.

A phenomenon called 'ravelling' causes the main durability problem with open asphalt concrete. Ravelling comprises the loss of aggregates from the surface layer of an asphalt road, and occurs after a few years of using the open asphalt concrete. It can increase very fast due to the friction of the tires of passing vehicles. Hence, there is a need for a self healing mechanism – unravelling the asphalt – with the intention to increase the lifetime of the material. From 10 to at least 14 years for the conventionally used single-layer porous asphalt, and from 8 to at least 12 years for more recently introduced two-layer porous asphalt. Two ways are being explored to make aged asphalt 'softer' and to prevent or close as many (micro)cracks as possible. In the first approach, oil-containing capsules made of

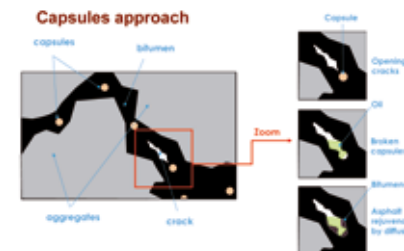
porous sand are embedded in the binder. When a microcrack in the bitumen further develops and enters a capsule, the oil flows into the crack and partly fills the crack. The asphalt is rejuvenated by the diffusion of bitumen and oil, decreasing the stiffness of the bituminous binder. In the second approach, conductive fibres like steel wool are incorporated into the bitumen. Bitumen melts by the heat generated by electric currents in these fibres, induced by an alternating magnetic field by a coil placed above the asphalt, resulting in crack closure and restoring the material properties. The principle of the induction heating approach has already been proven. To increase the conductivity, electrically conducting fibres appear to be much more efficient than non-fibrous fillers. Above a certain content of fibres conductivity hardly increases, hence there is an optimum in the electrical conductivity. When practical tests will be conducted successfully, this method can be applied commercially in about five years from then.



Asfalt - robuust wegdek?

Asfalt is een semi-poreus mengsel van bitumen - een stroperige vloeistof uit aardoliedestillaat - en korrelige vulstoffen zoals steen en grind. Een populaire soort asfalt in Nederland is ZOAB, een afkorting voor Zeer Open AsfaltBeton. Ruim 20% van dit ZOAB bestaat uit 'zeer open' holtes die onderling met elkaar verbonden zijn. Voordeel hiervan is dat regenwater direct hierin kan wegzakken, en dat geluid van er overheen razende auto's enigszins wordt geabsorbeerd. Maar deze openheid geeft ook nadelen. Zo kunnen in de winterperiode strooidiensten bij ZOAB geen zand in plaats van zout gebruiken, omdat het zand de open structuur juist verstopt. Maar denk ook aan water dat zich nog in de open holtes bevindt terwijl het begint te vriezen. Een bepaalde massa aan water heeft een groter volume aan ijs nodig, en dit 'uitzettende' ijs moet ergens naartoe, en drukt het poreuze ZOAB op zwakke plaatsen uit elkaar. Automobilisten ondervinden behoorlijke hinder bij reparatie van het beschadigde asfalt.

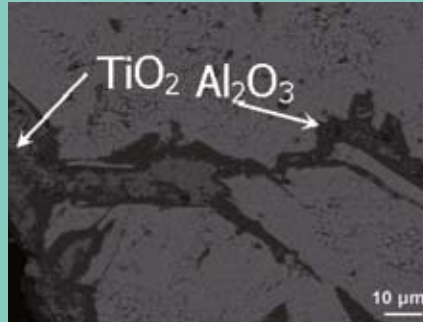
Zelfherstel van asfalt grijpt voor het grootste deel aan op het bitumen, of op het grensvlak tussen bitumen en de korrelige vulstoffen. Het is namelijk eenvoudiger om het viskeuze bitumen naar een bepaalde plaats te laten stromen - en zo scheuren in het asfalt te laten dichten - dan om enige bewerking te doen met de starre, anorganische vulstoffen. Dit 'laten stromen' gaat beter als het bitumen zich minder stroperig en meer als een vloeistof gedraagt. Eén manier om dat te doen is door de temperatuur van het bitumen tijdelijk te verhogen: door metalen vezels in het asfalt te stoppen die via inductie door een spoel boven het asfalt worden verwarmd. Deze manier van herstellen vereist enig ingrijpen van buitenaf - al dan niet automatisch - om zo'n spoel boven het asfalt te laten bewegen. Een andere manier om het bitumen beter te laten stromen is door er capsules in op te nemen met een geschikte olie met lagere dichtheid. Als een scheur in het asfalt zo'n capsule treft, dan stroomt de olie naar buiten in de scheur, komt in aanraking met het bitumen en vermengt zich hiermee tot een minder stroperige bitumen. Onder meer samen met Rijkswaterstaat wordt onderzocht of wegdekken met deze typen zelfherstellend asfalt veel langer kunnen meegaan dan 'normale' wegen.



Zelfherstellend asfalt met oliecapsules / Self healing asphalt with oil-containing capsules

A thin line between metals and ceramics

Ti₂AlC: is it a metal or a ceramic? Its lattice structure and resistance to high temperatures are ceramic characteristics, whereas its machinability and toughness are typical for metals. Another remarkable feature of this metal-ceramic is its self healing ability when used at high temperature, as can be demonstrated by the bending strength recovery after heat treatment. The initial flexural strength of more than 200 MPa drops to about 150 MPa after damage has been introduced. However, heat treatment at 1200 °C in air for only two hours reveals a strength of more than 200 MPa. This remarkable recovery is attributed to the formation of α -Al₂O₃ and TiO₂ by thermal oxidation, which heals cracks, pores or other damaged micro-areas. Investigations are currently being performed to determine under which conditions Ti₂AlC is self healing. This may lead to promising materials for several high-temperature structural and functional applications, such as engines, furnace elements and nuclear power stations.



High-temperature lubricants

Other self healing developments in the field of ceramics occur by introducing soft surfaces on the originally hard ceramics. Softening of hard ceramics is especially important when two ceramic surfaces come into contact with each other - and possibly damage each other - as is the case in the contact between ceramic valves and valve seats in car engines. Ceramic materials in car engines allow for higher combustion temperatures, resulting in a better efficiency. Introducing a soft phase on one surface can reduce friction between two ceramic surfaces. By doping yttria-stabilized tetragonal zirconia with 5 weight per cent of the solid lubricant copper oxide and sliding it along alumina, the 'soft phase' copper oxide is squeezed out mechanically, forming a thin surface layer and restoring the damaged surface. At high temperatures, above 500 °C, first there is an increase in friction followed by a reduction. At room temperature, the friction is reduced somewhat more due to the fact that a 'soft' aluminum hydroxide surface layer forms between the two ceramics.

Zelfherstellende metalen

Waar zelfherstellende polymeren al een paar volwassen stappen gemaakt hebben, staan zelfherstellende metalen nog in de kinderschoenen. Op zich is dat niet verwonderlijk. Omdat substantiële mobiliteit in een metaal doorgaans alleen optreedt bij temperaturen dicht bij het smeltpunt, is zelfherstellend gedrag van deze materialen onder 'normale' omstandigheden moeilijk tot stand te brengen. En zelfherstellend gedrag is wel nodig, want bij 'normaal' gebruik gaan

metalen en legeringen achteruit door de verdere ontwikkeling van inwendige defecten en veranderende omstandigheden aan het oppervlak zoals slijtage en corrosie. Pessimisten zullen zeggen dat zelfherstel in metalen mogelijk alleen beperkt zal blijven tot de aangroei van een beschermend chromoxide-huidje op het oppervlak van roestvast staal, of (andere) corrosieve omstandigheden waarbij vloeibare elektrolyten betrokken zijn. Maar er zijn ook nieuwe ontwikkelingen te bespeuren.



Self healing of nanocracks in steel and aluminium alloys by nanosized precipitation

Aluminium is the second most commonly used industrial metal – only to iron.

Precipitation hardened aluminium alloys are of great interest in applications where a combination of low weight and high mechanical strength is necessary, such as in airplanes, cars and buildings.

Plastic deformation of this type of alloys, due to forces applied to the material, ultimately leads to its failure.

Plastic deformation first leads to the displacement of dislocations – linear lattice defects in a crystal structure - through the material, which in turn leads to the formation of defects. When the level of deformation increases, the defects get connected to each other to form voids.

These voids initiate cracks on a nanoscale, which subsequently grow and ultimately lead to the material's failure. How to prevent such a degradation process of metals?

As substantial mobility of atoms in metals is only limited to high temperatures, self healing at room temperature seems to be difficult. However, recent investigations have shown that treatments at temperatures lower than usual or interrupted treatments lead to improved resistance to creep – deformation due to long term exposure to levels of stress below the yield strength – and extend the fatigue lifetime of aluminium alloys. These heat treatments appear to leave a substantial amount of alloying atoms as copper and magnesium in a super-saturated solid solution.

During static loading (creep) or varying loading (fatigue), these atoms may become available to precipitate at dislocations and nanoscale voids. Here, they decrease the dislocation mobility and void growth rate, a process which can be considered as self healing.

Vacancies in the lattice structure promote the diffusion of solute atoms as copper and magnesium in aluminium. As it is not possible to observe vacancies directly, techniques like Positron Doppler Broadening (PDB) and Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS) are applied to monitor the process of self healing in this alloy.

A similar approach is used for self healing of deformation damage in steel. Since its mechanical properties can be tailored to get the desired combination of strength and formability, steel is a popular construction material. However, in demanding applications varying loads and temperatures cause the formation of nanoscale cracks, which grow and ultimately lead to failure of the steel components. In the same way as with aluminium alloys, self healing of nanocracks in steel can be achieved by the formation of nanosized precipitates to fill these cracks. Again, the presence of super-saturated mobile solute atoms in the steel is required here. In boron steels, boron and nitrogen atoms migrate to the nanocrack to form boron nitride. The same holds for copper added steels, where copper atoms migrate to the nanodeflect to form a precipitate, either as spherical copper particles or as a network of copper along dislocations or interfaces.

In Australië is het idee opgevat om 'vreemde' legeringselementen als koper, zink, magnesium of zilver in het metaalrooster van aluminium op te lossen door de normale warmtebehandeling van het materiaal te onderbreken. Door het aluminium op deze manier bewust een beetje instabiel te maken, reageert het gemakkelijker op prikkels - zoals spanningen bij belastingen - dan in het geval van een stabiel metaal. Wanneer deze vreemde atomen zich naar nanoscopisch kleine scheurtjes of andere spanningsgebieden hebben bewogen, dan komen ze uit de oplossing en reageren ze met elkaar tot kristalletjes of precipitaten om het nanoscheurtje op te vullen en zo te repareren.

Coatings - zowel structureel als functioneel

Coatings vormen een ideaal toepassingsgebied voor zelfherstellende materialen. Coatings hebben een groot oppervlak en staan - als decoratie of bescherming - vaak in direct contact met de 'boze buitenwereld'. De kans op beschadiging is dus groot. Coatings zijn dun zodat de afmeting van een scheur klein is, althans loodrecht op het coatingoppervlak. En kleine beschadigingen zijn nu eenmaal eenvoudiger te herstellen dan grote scheuren, waarbij het onderliggende substraat ook nog eens helpt om de scheuroppervlakken in de coating bij elkaar te houden. Het is niet alleen nadelig dat een coating - bewust - aan de buitenkant van een

voorwerp zit. Want door de aanwezigheid van zo'n vrij oppervlak is de aanvoer van herstmiddel vanuit een gas of vloeistof gemakkelijk. Maar ook vanuit het af te dekken voorwerp zelf kun je herstmiddel naar de coating toevoeren, zeker als je (micro)vaatjes in dit voorwerp kunt aanbrengen. Kortom: alle ingrediënten zijn voorhanden om van zelfherstellende coatings een succes te maken.

Zelfherstellende metalen werken nog lang niet zo geavanceerd als in het cybernetische organisme T-1000 uit de sciencefictionfilm 'Terminator 2: Judgement Day'. Deze boosaardige cyborg bestaat uit een kwikachtig vloeibaar metaal ('mimetic polyalloy') en kan kogelgaten in zijn structuur vanzelf laten dichtstromen. Het zal nog lang duren voordat we daar zijn - als we er al (willen) komen - maar de eerste stappen zitten er aan te komen.

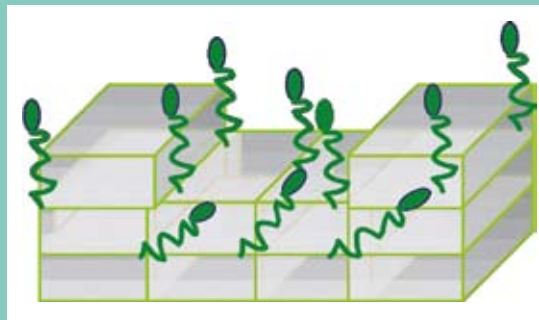


Self-replenishing of organic low surface energy coatings

Polymeric coatings can add functionalities like protection against corrosion or UV radiation to a product. The highly cross-linked network structure of these coatings gives them high resistance to mechanical stress and solvents. Coatings with low surface energy groups at the surface – such as fluorinated groups - have an additional feature: they display weak interactions with anything that is in contact with the surface. Hence, it is difficult for dirt and other substances to stick to these coatings, and these coatings are easy to clean.

When such coatings get damaged during use, it is desirable to retain the coating functionalities. Preferably in a self healing way using self-replenishing materials, where the underlying cross-linked polymeric network should act as a reservoir of low surface energy groups. After the damage has occurred in the upper 5 to 10 nm of the coating, there is a driving force for groups with lower surface energy to move towards newly created interfaces of the damaged surface, while still connected to the network. The level of the low surface energy groups in the bulk of the coating, as well as their homogeneous distribution throughout the coating depth, should be adequate to have a sufficient amount of these groups available at the newly created interface during replenishment.

In an investigated model system, a polycaprolactone based precursor combined with a tri-isocyanate cross-linker forms a polyurethane cross-linked network. This network is expected to have adequate flexibility so that movement of the low surface energy groups to the surface is possible within an acceptable timeframe. The low surface energy groups are based on perfluoro-alkyl groups connected to the tri-isocyanate cross-linker of the coating network via dangling chains.



Bij coatings kun je aan laklagen op auto's denken, die hun beschermende en decoratieve taak rondom kamertemperatuur uitvoeren. Maar coatings die zichzelf kunnen herstellen bij hoge temperaturen zijn mogelijk nog interessanter. Neem nu de zogenaamde thermal barrier coatings op turbineschoepen in vliegtuigmotoren.

Om de hoge temperaturen in zo'n vliegtuigmotor te kunnen weerstaan moet het oppervlak van de metalen turbineschoepen worden beschermd. Dit gebeurt met een meerlaagse coating. Eén van deze lagen bestaat uit aluminiumoxide, om de schoepen tegen corrosie en oxidatie te beschermen. Deze laag zelf staat bloot aan thermische wisselbelasting doordat de vliegtuigmotor regelmatig afkoelt en opwarmt, en dit leidt tot scheurtjes in de laag. Gelukkig bezit deze aluminiumoxidelaag enig zelfherstellend vermogen, want deze scheurtjes repareren

zichzelf met aluminium uit de ondergelegen verbindingslaag van Ni-Co-Cr-Al-Y-legering dat met zuurstof reageert. Frappant hierbij is dat een kritisch onderdeel in het herstelproces, de zuurstof, in het begin niet aanwezig is in het materiaal zelf, maar wordt aangevoerd door de atmosfeer rondom het materiaal. Hier is een chemische reactie een noodzakelijke stap in het herstelproces.

De toplaag van de thermal barrier coating, die uit yttrium-gestabiliseerd zirkoonoxide bestaat, kan zichzelf nog niet in dezelfde mate herstellen. Onderzoek vindt plaats om deeltjes van molybdeendisilicide in deze toplaag op te nemen als herstellend middel. Zodra een scheur in de toplaag voorkomt, kan dit herstellende middel met zuurstof uit de omgeving reageren tot onder andere siliciumoxide dat - eventueel na een reactie met zirkoonoxide uit de toplaag - de scheur verder opvult. De thermal barrier coating kan zijn beschermende rol zo blijven vervullen.

Self healing materials for bone substitution

Nature is the source of inspiration for many self healing processes in artificial, man-made materials. As damaged bone can be healed repeatedly, bone can be considered as the ultimate self healing material. From an engineering point of view, bone tissue is a nanocomposite consisting of collagen (natural proteins) reinforced by nanosized calcium phosphate crystals. Bone tissue continuously adapts to changing mechanical and biochemical conditions in the human body by controlling the cellular activities of osteoblasts (bone-forming cells) and osteoclasts (bone-resorbing cells), enabling self healing of this natural material in response to injury.

Part of the self healing mechanism of natural bone is the calcification of the extracellular matrix - connective tissue surrounding and supporting cells in mammalian tissues. Calcification takes place under strong control of the cells in so-called matrix vesicles (size 40 to 200 nm) as initial sites of mineralization.

To incorporate the magnificent self healing aspects of natural bone tissue in a concept for bone replacing materials, the above calcification step can be used as starting point. In this approach, synthetic vesicles called microcapsules release bioactive growth factors and bone mineral. They are combined with injectable thermosensitive polymers with the aim to



realize in situ mineralization, and incorporation of cells that form bone and blood vessels. With this strategy, new mineralized composites will be generated by mimicking natural bone self healing, by a carefully controlled cooperation with the local biological environment.

A less biologically inspired way to heal human bone is by repairing microcracks in artificial bone cement. Polymethyl methacrylate (PMMA) bone cement can become self healing by incorporating microcapsules with a healing agent. Although a proof of principle has been shown, the conditions under which loading is effective still have to be determined.

Intermezzo: Lessen uit de natuur

De ontwikkeling van veel zelfherstellende materialen is geïnspireerd op de natuur. Hoe vindt het zelfherstel bij bomen, botten en de menselijke huid plaats?

Herstel van bomen

Beschadigingen aan bomen - van ingekerfde hartjes tot afknappende takken door natuurgeweld - stellen de boomweefsels bloot aan onheil van buiten zoals insecten en ziekteverwekkende micro-organismen. Gelukkig voor de bomen schiet de natuur hen te hulp, want bomen kunnen deze schade uit zichzelf aanpakken, in een snelle en een daaropvolgende langzame stap. Binnen enkele minuten nadat een wond ontstaat, sluit deze zich hermetisch af van de buitenwereld door de wond te laten bedekken met wondweefsel genaamd callus, veroorzaakt door deling van cellen - zeg maar de 'stamcellen' van de boom - uit de weefsellaag 'cambium' bij de rand van de wond. Deze tijdelijke afgrenzing zorgt ervoor dat schadelijke micro-organismen via de wond niet verder in de boom kunnen doordringen. In de langzame tweede stap die hierop volgt, maakt de boom nieuw cambium-weefsel aan op de plaats van de wond, zodat de oorspronkelijke langdurige bescherming weer op orde is. Strikt gesproken is hier geen sprake van zelfherstel, want de schade zelf wordt niet hersteld. In feite grendelt de boom de wond af door nieuw weefsel over het wondoppervlak te laten groeien.

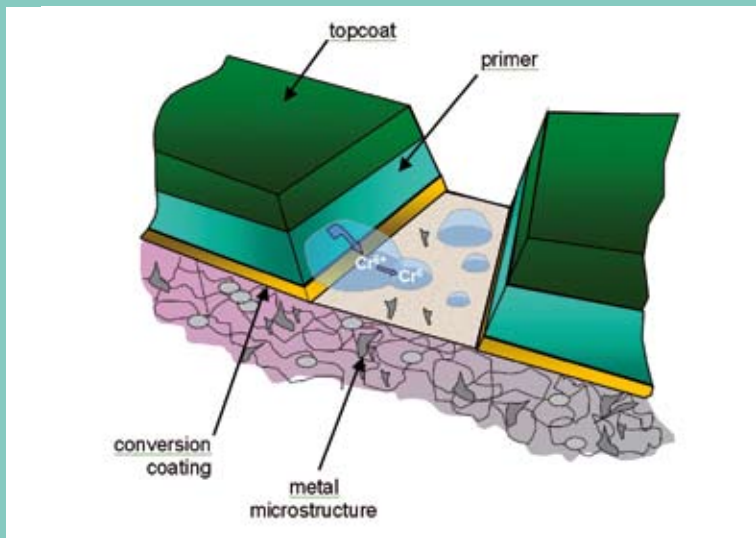
Herstel van botten

Organen worden niet vervaardigd zoals 'dode' materialen. In plaats daarvan groeien ze. Dit geldt ook voor het menselijke bot dat zich continu vernieuwt. Hierbij vormen specialistische cellen, de osteoblasten, nieuw bot, en breken andere cellen - osteoclasten - het bot juist af, beide onder invloed van hormonen en lokale prikkels. Cellen van een derde type, de osteocyten, controleren de toestand van het bot en geven waar nodig een seintje aan de eerste twee. In gezond botweefsel heerst een dynamisch evenwicht tussen de activiteit van de osteoblasten en osteoclasten. Hierdoor worden de sterkte en de vorm van het bot voortdurende aangepast, conform de eisen die eraan worden gesteld. En niet alleen bij kinderen in de groei, want deze vorm van zelfherstel gaat een heel leven lang door. Herstel van botbreuken is veel complexer. Het is daarbij eerst van belang om de gebroken delen dicht bij elkaar te houden, en dat kun je (uitwendig) met gips of (inwendig) met metalen pinnen of platen doen. Het lichaam zelf zorgt voor een sterkere activiteit van de 'botbouwers' osteoblasten, zodat er meer botopbouw dan -afbraak plaatsvindt. Omdat de snelheid van reparatie belangrijk is voor botherstel, leidt dit in eerste instantie tot een overschot aan bot in de vorm van kraakbenig reparatieweefsel genaamd callus. Niet alleen overbrugt dit callus het breukvlak en verbindt het de breukdelen, ook wordt het bot ter plekke dikker dan alleen de botschacht. Bij veel herstelprocessen in het

Corrosion prevention and protection of metals with organic coatings

Existing paint coatings for inhibiting corrosion of metals (especially aluminium alloys used in aerospace) are made of three layers: conversion coating, primer layer and topcoat. The primer layer acts as a reservoir for the corrosion inhibitor, which is released whenever the coating system gets damaged. The inhibitor reacts with the surface and forms a passivating layer, thereby inhibiting corrosion. So the coating is really a self healing paint system. However, these coatings are toxic as both the primer and the conversion coating contain the toxic and carcinogenic compound chromate Cr(VI). So there is a need for alternatives - in particular new and safe inhibitors - to be incorporated in the organic coating.

Ideally, for self healing of defects in coating systems, it is desirable to have a component to inhibit corrosion of the underlying metal and also to repair the polymer coating. Since rare earth metal ions are known to be effective corrosion reducers for metals, they form the basis for a new coating system. In this respect cerium dibutylphosphate is a multifunctional inhibitor. It displays both cathodic inhibition via the cerium ion, as well as anionic inhibition via the dibutylphosphate anion.



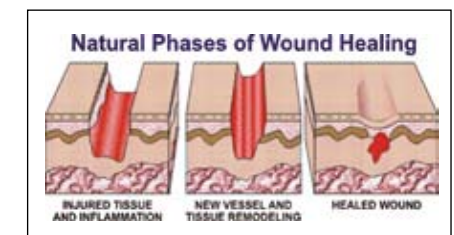
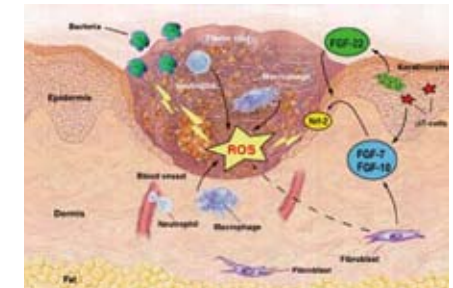
lichaam blijft littekenweefsel achter, maar bot kan volledig regenereren door dit callus te verbenen tot botmateriaal, waarbij het bot ook z'n oude vorm terugkrijgt. Dit laatste duurt maanden tot jaren, maar het bot is doorgaans binnen enkele maanden weer te belasten.

Herstel van wondjes

Wat heeft een onhandige beweging tijdens het aardappelschillen gemeen met een valpartij op een glad wekdek - behalve wellicht een deuk in je ego? Je huid is er niet tegen bestand, met een snij- of schaafwond tot gevolg. De genezing van zo'n wond - waarbij bloedvaten zijn beschadigd - verloopt volgens een vast stramien. Eerst grendelt een bloedstolsel, een samenklontering van onder meer bloedplaatjes en bloedlichaampjes, de wond af. De bloeding stopt nog meer doordat de lichaamseigen biochemische stof histamine voor bloedvatvernaauwing zorgt. Hierna treedt een ontstekingsreactie op, gekenmerkt door warmte, roodheid, zwelling en pijn, en bedoeld om de wond schoon te maken en schadelijke bacteriën te elimineren.

Pas hierna gebeurt het echte weefselherstel; eerst door de aanmaak van nieuwe bloed- en lymfevatjes. Daarna zorgen de fibroblasten, de synthescellen van het bindweefsel, voor de productie van granulatieweefsel dat de verloren gegane lederhuid vervangt. Ook trekt de wond samen waardoor de randen dicht bij elkaar komen. Als laatste stap van het

weefselherstel regeneert de buitenste huidlaag, de epidermis, zich. Het nieuw gevormde granulatieweefsel rijpt uiteindelijk uit tot een wit, soepel, dun, collageenrijk en vaatarm bindweefsel, het littekenweefsel. Het IOP Self Healing Materials geeft financiële ondersteuning aan de samenwerking tussen de TU Delft en de Spaanse Universiteit van Zaragoza, om meer kennis te vergaren over de wiskundige modellering bij wondgenezing, om deze modellen later te kunnen ombouwen tot ontwerpregels voor zelfherstellende materialen.



Internal stresses in polymer coatings have a negative influence on mechanical performance of the coating and adhesion to the metal substrate. Early cracking of the material when deformed or bent, and self-propagating cracks are the result of these stresses. Normally, the cross-linked polymer chains are hindered to relax these stresses due to the highly cross-linked thermoset nature of the coating. To avoid these detrimental phenomena, internal stresses may be released by replacing a part of the covalent cross-links in the coating with reversible cross-links, for example dimers of quadruple hydrogen-bonding ureidopyrimidinone (UPy) moieties. The reversible character of these supramolecular cross-links stems from the non-covalent hydrogen bond between the dimers. These reversible cross-links cause superior relaxation of stresses and good creep relaxation behaviour, even below the glass transition temperature where the coating normally becomes rigid and brittle. This type of preventive healing is completely autonomous, as no external stimuli are required for the material to recover from internal stresses. This approach can not only be used inside the polymer coating, but also at the interface between the polymer coating and the metal substrate to repair the adhesion in case of delamination. The use of reversible, supramolecular bonds across the coating/ substrate interface offers the possibility of restoring much of the original adhesion force after delamination has occurred.

Besides 'normal' thermoset coatings, powder coatings are also very well suitable to protect metal components against corrosion. Although powder coatings are generally harder than their liquid applied counterparts, cracks in these coatings are 'hard' to repair, as the functionality and looks of the coatings are often worse after repair. Self healing should be ideal for this type of coating. Best results are expected with a two-stage corrosion protective self healing powder coating using a combination of active and passive corrosion protection. When the coating is damaged in such a way that the metal substrate becomes exposed to the environment, corrosion inhibitors embedded in the coating will be released. They shield the open surface from corrosives in the atmosphere - protect the metal in a passive way - and bridge the period between damage and subsequent active self healing. From that moment on, active self healing of the coating commences via a heating/cooling cycle to carry out a thermo-reversible (retro-) Diels-Alder reaction. By increasing the temperature - currently to about 170 °C - the polymeric network originally synthesized by a Diels-Alder reaction at low temperatures reverts into its constituents, furan and maleimide groups - the retro-Diels-Alder reaction. After cooling down, these compounds react with each other again in a Diels-Alder way to the polymeric network, and the self healing procedure has come full circle.



The 'self healing' retro-Diels-Alder reaction temperature of 170 °C is rather high for a practical application, and can be decreased by introducing electron-accepting groups in the furans and electron-donating groups in the maleimide.

Rubber is a special type of organic material. Rubber coatings and liners are widely used in chemical industry – flue gas desulphurization units, as an example - to protect steel structures from corrosion. Due to extreme operating conditions, such as high temperatures and extremely low pH values, they have a tendency to degrade in time. As removing and replacing the rubber liners is a time-consuming and expensive procedure, another solution has to be found. To develop a more sustainable polymer barrier liner for this purpose, the protective coating should be able to repair the barrier function autonomously when it is lost by damage. Hence, an appropriate polymer blend has to be found which exhibits a phase separation when the originally present dense top layer has been damaged. This phase separation should subsequently initiate migration of the most mobile component of the blend to the outer surface of the coating. When this component crystallizes or hardens – possibly by using the reactive environment of the flue gas treatment unit - the damaged part of the barrier liner will be restored.

Self healing thermal barrier coatings

To improve engine efficiency and to protect them against high temperatures, vanes and blades in turbine engines of airplanes and power plants need to be coated. These so-called thermal barrier coatings allow a temperature of combustion gases of 1200 to 1300 °C, a much higher temperature than even superalloys normally can withstand. However, due to thermal cycling delamination of the coating occurs. During heating and cooling, high *mechanical and thermal* stresses develop due to a mismatch between the thermal expansion coefficients of the metal blades and the different layers in the mainly ceramic coating system. Small cracks and pores, which have been present in the coating since its manufacturing, coalesce into delamination cracks due to the release of these stresses. As the small pores and cracks themselves play a positive role with respect to heat conductivity and creep resistance of the yttria-stabilized zirconia topcoat of the coating system, only the coalescence into delamination cracks should be prevented or healed.



Application of a self healing thermal barrier coating will extend the coating lifetime and increase the time towards expensive revision of these turbine engines. A self healing approach of which the principle has been demonstrated is by co-depositing MoSi_2 -based healing particles to the thermal barrier coating. In case of delamination crack formation in the coating, oxygen from the surroundings flows in these cracks and oxidizes molybdenum disilicide to form SiO_2 , which heals the crack, and volatile MoO_3 to compensate for volume increase. Remarkably, damage which has been generated in thermal barrier coatings of airplane turbines upon cooling can be repaired during take-off, when the engine temperature is more than $1200\text{ }^\circ\text{C}$. This implies self healing 'in the flight'. During cruise flight (800 to $900\text{ }^\circ\text{C}$) the healing particles are inactive.

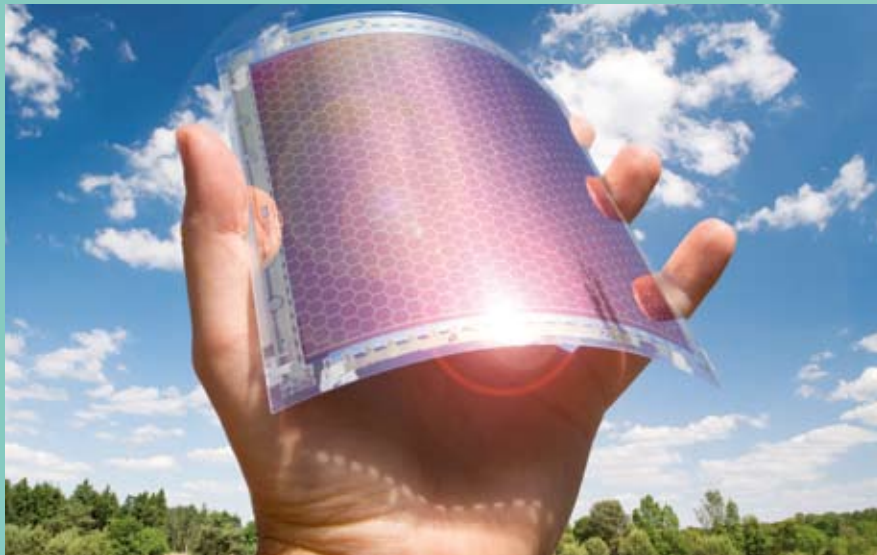


TU Twente

3. Self healing materials - applications and future

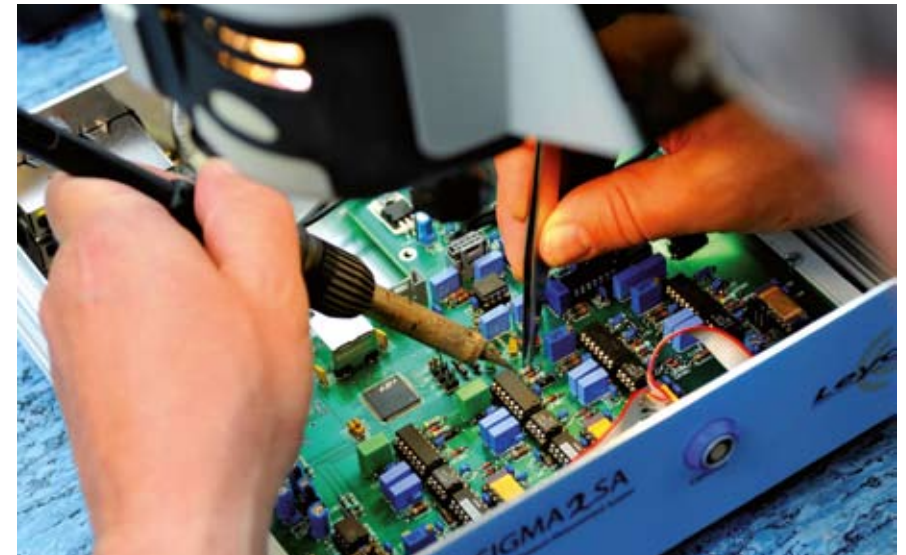
In the year 2010, new developments have started in the field of self healing materials in the Netherlands. Not only structural self healing materials – which carry loads or have a protective function - but now also their *functional* counterparts are subject of research. These are materials in devices for energy generation (such as solar cells and fuel cells), energy storage (like batteries) and micro-electronics. Furthermore, these devices consist of numerous components and materials, making them hard to be repaired after damage since they are generally hard to dismantle.

Besides functional self healing materials, this chapter gives an impression of the future and of applications of self healing materials in general.



3. Zelfherstellende materialen - toepassingen en toekomst

Is het wel nodig, een apart hoofdstuk over de toekomst? Immers, bij zelfherstellende materialen gaat het toch alleen maar over de toekomst? Zeker wel, want ondanks de brede aanpak bij het begin van het IOP-programma zijn er al nieuwe gebieden geïdentificeerd waar nog niet aan gewerkt wordt. Naast structurele zelfherstellende materialen, die voornamelijk scheuren repareren in materialen die krachten moeten kunnen dragen of een beschermende functie hebben, is een logische vervolgstap om ook functionele materialen zichzelf te kunnen laten herstellen. Denk hierbij aan materialen in apparaten of 'devices' voor energieproductie (zoals zonnecellen en brandstofcellen), energieopslag (zoals batterijen) en micro-elektronica. Bovendien bestaan deze 'devices' uit een verscheidenheid aan componenten en materialen. Ze kunnen vaak moeilijk gerepareerd worden na een beschadiging omdat ze in het algemeen niet te demonteren zijn. Dit hoofdstuk geeft ook een impressie van de toekomst en de eerst te verwachten toepassingen voor zelfherstellende materialen.



Functional materials

Functional materials can do a 'trick'. For example conducting electricity, or emitting light when a voltage difference is applied over the material, or generating a voltage when the material is compressed. The electrolyte in a fuel cell is clearly a functional material, just as the (doped) silicon semi-conducting material in a solar cell. Functional materials are also found in 'breathing' rain coats, where a membrane rejects liquid rainwater and simultaneously allows perspiration in vapour phase to pass. Normally, functional materials do not contribute to the mechanical structure of a product – at least, that is not their main task. And this is what distinguishes them from structural material, where rigidity and strength are relevant. Coatings are somewhere in between, as the protection may be both structural and functional.

Just like any other material, a functional material can fail. This may have an external cause – drop a mobile phone on the floor – but it can also occur 'automatically'. What causes the malfunction of a battery that was charged just a few minutes ago? Can this be the result of an extreme overload of the 'function'? Defects in these materials are not always visible in the way a crack in a structural material is. The only thing noticeable is a malfunction of the equipment. To improve the reliability of these systems – and extend the lifetime – these 'invisible' defects have to be noticed, and have to heal themselves. This shows the importance of research on the self healing capabilities of smart, functional materials, in order to get reliable high-tech materials for computer parts, solar cells or batteries which last longer.



Functionele materialen

Functionele materialen - de naam zegt het al - hebben een functie. Zo kunnen ze bijvoorbeeld elektriciteit geleiden, of licht uitzenden als er een spanning overheen wordt gezet, of juist een spanning genereren als je het materiaal samendrukt. Zo is het elektrolyt in een brandstofcel - waar ionen doorheen diffunderen - duidelijk een functioneel materiaal, evenals het (gedoteerde) silicium halfgeleidermateriaal in een zonnecel. Functionele materialen kom je ook tegen in 'ademende' regenjassen, waar een membraan regenwater in vloeibare vorm tegenhoudt, en tegelijkertijd transpiratievocht in dampvorm doorlaat. Functionele materialen dragen doorgaans niet bij aan de mechanische structuur van een product - dat is althans niet hun voornaamste taak. En dit onderscheidt hen van structurele materialen, waarbij zaken als stijfheid of sterkte een rol spelen. Over (verf)coatings kun je nog twisten of de bescherming structureel of functioneel is. Net als andere materialen kunnen functionele materialen ook defect raken. Dat kan een externe oorzaak hebben - laat een mobiele telefoon maar eens op de grond vallen - maar ook schijnbaar 'uit het niets' komen. Want wat is de oorzaak als een batterij die net is opgeladen, het niet meer doet? Kan dit het gevolg zijn van een extreme overbelasting van de 'functie'? Defecten in deze materialen zijn lang niet altijd zichtbaar, zoals een scheur in een structureel materiaal wel is. Je merkt alleen

dat zo'n apparaat opeens hapert, of helemaal niet meer functioneert. Om de betrouwbaarheid van die apparaten te vergroten - en daardoor ook hun gebruiksduur te verlengen - moet je ervoor zorgen dat deze 'onzichtbare' defecten worden opgemerkt en zichzelf kunnen repareren. En dit geeft meteen de noodzaak aan van onderzoek naar het zelfherstellende vermogen van slimme, functionele materialen. Want betrouwbare high-tech materialen voor computeronderdelen, zonnecellen of batterijen die langer meegaan, wie wil dat niet?



The external cause of the malfunction of a functional material is not always mechanical. Next to a large load, wear or a drop, the material may also deteriorate due to corrosion (with water vapour and oxygen from the air) or radiation. These 'passive' causes for the failure do not have a direct relation with the functionality of the material, and can be compared with the way structural materials fail.

A different situation occurs when the malfunction of a functional material has an 'active' cause, where indeed the function deteriorates itself. Look, for example, at rechargeable lithium ion batteries in notebooks and mobile phones. In the course of time, their capacity

decreases – whether they are in use or not. This is partly due to an aging process, which starts at the moment the battery leaves the factory. Another cause of the deterioration in capacity is the frequent alternation of charging and discharging steps during use. And how about a porous catalyst material that promotes a chemical reaction to transform two gases into another gas, and where a side-reaction generates a solid reaction product that covers or blocks the porous catalyst and inactivates it? There are more than enough examples of functional materials which 'decease' during use, and where self healing should be a good solution.



Een externe oorzaak voor het defect raken van een functioneel materiaal hoeft niet altijd mechanisch van aard te zijn. Want behalve een te grote belasting, slijtage of een val kan het materiaal ook door bijvoorbeeld corrosie (met waterdamp en zuurstof uit de buitenlucht) of straling in kwaliteit en functionaliteit achteruit gaan. Deze 'passieve' oorzaken van het bezwijken hebben weinig met de functionaliteit van het materiaal te maken, en kun je vergelijken met de manieren waarop structurele materialen defect raken. Anders wordt het wanneer een 'actieve' oorzaak ten grondslag ligt aan het uitvallen van een functioneel materiaal, waarbij de functie als het ware zichzelf aantast. Denk hierbij aan het passiveren of 'sulfateren' van elektrodes in een loodaccu van een auto of camper die lang in de winterstalling heeft stilgestaan. Een elektrochemisch proces zorgt binnen in de accu voor extra loodsulfaat op de polen,

en zo'n laag blokkeert het oppervlak van die polen uiteindelijk waardoor het ont- en opladen van de accu niet meer (goed) gaat. Iets vergelijkbaars vind je bij oplaadbare lithiumion-batterijen in notebooks en mobiele telefoons. In de loop van de tijd gaan ze achteruit in capaciteit - of ze nu wel of niet gebruikt worden. Dat komt enerzijds door een verouderingsproces dat al begint zodra de batterij de fabriek verlaat, en anderzijds doordat het veelvuldig opladen en ontladen tijdens gebruik de capaciteit nadelig beïnvloedt. En wat te denken van een poreus katalysatormateriaal dat een chemische reactie stimuleert om van twee gassen een ander gas te maken, en waarbij een nevenreactie zorgt voor een vast reactieproduct dat de poreuze katalysator bedekt of verstopt en zo inactief maakt? Voorbeelden genoeg van functionele materialen die tijdens het functioneren de geest geven. En waarvoor zelfherstel een goede oplossing zou zijn.



Self healing functional materials

The possibilities for self healing materials in functional devices are virtually inexhaustible. An example is the repair of conductivity in (transparent) electrodes or conducting leads because the conducting pathway has interrupted. Or repair of cracks in membranes in fuel cells and batteries. Or healing of surface areas which have to separate two phases and are vulnerable due to differences in thermal expansion coefficients, or sensitive to creep. Other examples are damage caused by fatigue due to alternating loads in micro-electromechanical systems (MEMS). Or healing of layers that are 'buried' in a composite device, such as a multilayer that cannot be disassembled, like in OLEDs, solar cells, foil displays, etc. By measuring the conductivity through a material, it is possible to detect and possibly quantify microcracks in an electrically conducting material, as these cracks (locally) interrupt the conductivity. By incorporating conducting structures in a material that originally is not conducting, it will be possible to determine the structural integrity of this material in real-time. In line with this argument, it will be possible to apply an electrical field (potential difference over the material) or an electrical current to heal the material. This is advantageous on locations which are hard to access, but also in consumer electronics.

As an illustration, conducting polymers can make use of such an electrically driven self

healing process. Suitable multifunctional monomers can form a conducting polymer network after polymerization. Suppose a microcrack is formed in the material, for example, by a mechanical load, which interrupts the polymerization-formed bonds. Consequently, the total number of electrically conducting pathways in the material decreases, resulting in an increase in electrical resistance in the material. This increase in resistance – or decrease in conductivity – can be used as a trigger to increase an applied electrical field over the material. As the microcrack is the cause of the increased resistance, this larger electrical field generates heat at the site of the microcrack. When this thermal energy is large enough to make polymerization possible, the cracked material can be healed again to the originally conducting polymer network. American research reveals that complexes between N-heterocyclic carbenes and transition metals are very promising as electrically conducting self healing materials.



Zelfherstellende functionele materialen

De mogelijkheden voor zelfherstellende materialen in functionele 'devices' zijn vrijwel onuitputtelijk. Denk aan spontane reparatie van stroomgeleiding in (transparante) elektroden omdat het pad waarlangs geleiding optreedt onderbroken is. Of reparatie van scheuren in membranen in brandstofcellen en batterijen waardoor je lekkage kunt tegen gaan. Of herstel van grensvlakken die twee fasen van elkaar moeten scheiden en die kwetsbaar zijn door verschillen in thermische uitzettingscoëfficiënt, of gevoelig zijn voor kruip. Maar denk ook aan beschadigingen die optreden door vermoeiing als gevolg van wisselbelastingen in micro-elektromechanische systemen (MEMS). Of reparatie van lagen die in een composiet-device 'begraven' liggen, zoals een multilaag die niet te demonteren is in bijvoorbeeld OLED's, zonnecellen, foliedisplays etc. Door de geleiding door een materiaal te meten kun je microscheurtjes in een elektrisch geleidend materiaal detecteren en eventueel kwantificeren, omdat deze scheurtjes de geleiding - al dan niet plaatselijk - onderbreken. Wanneer je nu geleidende structuren opneemt in een materiaal dat vanuit zichzelf niet geleidt, is het mogelijk om de structurele integriteit van dit materiaal in *real-time* vast te stellen. In het verlengde hiervan kun je een elektrisch veld (potentiaalverschil over het materiaal) of elektrische stroom gebruiken om het materiaal te herstellen.

Dit biedt voordelen op plaatsen waar je niet gemakkelijk bij kunt, maar ook in de consumentenelektronica.

Geleidende polymeren kunnen gebruik maken van zo'n elektrisch gedreven zelfherstellend proces. Zo kunnen geschikte multifunctionele monomeren na polymerisatie gezamenlijk een geleidend polymeernetwerk vormen. Stel nu dat er - bijvoorbeeld door een mechanische belasting - een microscheur in dit materiaal optreedt, waarbij de door polymerisatie gevormde verbindingen verbreken. Dan verkleint het totale aantal paden in het materiaal waarlangs elektronen kunnen lopen, met als gevolg dat de elektrische weerstand in het materiaal toeneemt. Deze weerstandstoename - of geringere geleiding - kan worden gebruikt als aanleiding om een aangelegd elektrisch veld over het materiaal te vergroten. Aangezien de microscheur de oorzaak is van de verhoogde weerstand, genereert dit grotere elektrische veld ter plekke van de microscheur warmte. Als deze thermische energie groot genoeg is om polymerisatie tot stand te brengen, kan het gescheurde materiaal weer hersteld worden tot het oorspronkelijke geleidende polymeernetwerk. Amerikaans onderzoek laat zien dat complexen tussen N-heterocyclische carbenen en overgangsmetalen veelbelovend zijn als elektrisch geleidende zelfherstellende materialen.

The classic self healing concept of Scott White, based on the release of a healing liquid from microcapsules, can also be applied to heal electrical conductivity in damaged electronics. For example, by making use of microcapsules that contain a suspension of carbon nanotubes in organic solvents. Mechanical damage of these microcapsules induces the release of these electrically conducting CNTs and restores de-electrical conductivity. In fact, this is a passive self healing system where the nanotubes after release bridge an interrupted circuit.

To make such a system more or less active instead of passive, the large aspect ratio of CNTs (length ~1000 nm, diameter 5-10 nm) can be useful. By applying a suitable potential field over the defective circuit that aligns the elongated nanotubes, it may be possible to do the repair more neatly or with less material. Furthermore, carbon nanotubes with extra functionality can be applied, for example, to extend the lifetime of batteries, or to make them safer.



Carbon nanotubes have more useful applications in the field of self healing functional materials, for instance, by using this type of carbon in *elastomeric actuators*. Such an actuator is a sandwich structure of two electrodes with a smart elastic material in between, which changes shape by applying an electrical voltage via the electrodes over the material. The applied voltage makes one electrode positively charged, and the other negatively charged. These charges attract each other and compress the intermediate elastic material, which expands in a free direction. In this way an actuator that is originally a 'short and thick cube' can be transformed into a 'long and thin surface', only by applying a voltage over the device. There is a strong resemblance with the relaxation or tension of a muscle, and indeed artificial muscles form an interesting application of these materials. Elastomeric actuators with conventional electrode materials, such as carbon black particles finely dispersed in grease, show a permanent short circuit when puncturing the actuator. However, when a dispersion of carbon nanotubes is applied as a spray on to the elastomeric material, the recovery of the actuator is quite good after puncturing. The puncturing seems to trigger a healing process where the electrode locally, around the puncturing deactivates while emitting sparks and becoming non-conducting. Self-destruction seemingly leads to self healing.

Het allereerste concept voor zelfherstellende plastics, gebaseerd op de afgifte van een reparerende vloeistof uit microcapsules, kun je ook toepassen om elektrische geleiding in beschadigde elektronica te herstellen. Bijvoorbeeld door gebruik te maken van microcapsules die een suspensie van koolstof nanobuisjes in organische oplosmiddelen bevatten. Mechanische beschadiging van deze microcapsules zorgt voor de afgifte van deze elektrisch geleidende *carbon nanotubes* (CNT's), en herstelt de elektrische geleiding. Eigenlijk is dit een passief zelfherstellend systeem waarbij de nanobuisjes na afgifte een verbroken circuit overbruggen.

Je zou het systeem in enige mate actief kunnen maken door gebruik te maken van het feit dat CNT's veel langer zijn (~ 1000 nm) dan dat ze breed zijn (diameter 5-10 nm). Als je een geschikt potentiaalveld over het defecte circuit aanlegt, waardoor de langwerpige nanobuisjes netjes op een rij komen te liggen, kun je wellicht de reparatie netter of met minder materiaal tot stand brengen. In het verlengde hiervan kun je koolstof nanobuisjes met extra functionaliteit inzetten, om bijvoorbeeld batterijen en langere levensduur te geven of deze veiliger te maken.

Koolstof nanobuisjes hebben meer nuttige toepassingen in het veld van de zelfherstellende functionele materialen. Zo bestaat het idee om dit type koolstof in *elastomere actuatoren* te gebruiken. Zo'n actuator is een sandwich van twee

elektroden met daartussen een slim elastisch materiaal dat van vorm verandert als je er via de elektroden een elektrische spanning over aanlegt. De aangelegde spanning zorgt voor een positieve lading op de ene elektrode en een negatieve lading op de andere. Deze ladingen trekken elkaar aan en drukken het tussenliggende elastische materiaal samen, dat daardoor uitzet in de enige overgebleven vrije richting. Zo kun je een actuator, die zonder spanning een 'kort en dik blokje' is, omzetten naar een 'lang en dun' vlak - enkel en alleen door er spanning overheen te zetten. De vergelijking met het ontspannen of aanspannen van een spier komt al snel om de hoek kijken, en kunstmatige spieren zijn inderdaad een interessante toepassing van deze materialen.

Elastomere actuatoren met traditionele elektrodematerialen, zoals fijn verdeelde roetdeeltjes in een olie of vet, geven permanente kortsluiting als je de actuator al dan niet per ongeluk doorboort. Echter, wanneer je een dispersie van koolstof nanobuisjes als een spray op het elastomere materiaal aanbrengt, herstelt de actuator zich behoorlijk goed nadat deze doorboord is. De doorboring blijkt een herstelproces in gang te zetten waarbij de elektrode zich plaatselijk, rondom de doorboring onder uitzending van een kleine vonkenregen deactiveert en zo niet-geleidend wordt. Het lijkt er zo op dat zelfdestructie leidt tot zelfherstel.

Economic aspects of self healing materials

Over their entire lifetime, self healing materials will be less expensive than currently used materials. This 'profit' will reveal in a later stage – after being used for some time – as the manufacturing of self healing materials virtually always will be more expensive than currently used materials. For example, because additional (sometimes more expensive) compounds will be necessary, or because extra production or processing steps are necessary. Also construction with these materials is expected to be at least as expensive as with current techniques. Or even more expensive, in the case of applying an additional self healing coating to protect the substrate – for example, an anti-corrosive layer on a metal support.

Self healing materials are expected to be cheaper in use in due time than their currently used traditional counterparts because – due to their increased reliability – less maintenance will be necessary (less inspections and repairs) and because their lifetime will be longer. Maintenance costs will be lower, on the one hand because the material 'maintains itself' and these costs do not have to be made, and on the other hand because they can be divided over a longer period. The depreciation costs – an amount of money to be saved yearly to be able to realize a comparable construction in X years – will also be lower,

as the lifetime of self healing materials will be longer than traditional materials.

Self healing materials have done more than only changing our view of materials development – from *improving* materials towards *healing* materials. They promote to reconsider other organizational aspects on the construction and management of constructions. Up to now, construction companies are responsible for constructing a road or a building, whereas the owner takes care of management and maintenance. This type of organization does not stimulate the building company to choose sustainable solutions. In this respect, self healing materials fit very well in the trend that building or road owners make a construction agreement with the construction companies, in which the latter also take care of maintenance and exploitation.



Economische aspecten van zelfherstellende materialen

Producten gemaakt uit zelfherstellende materialen zullen - over hun gehele gebruiksduur gerekend - goedkoper zijn dan die uit bestaande materialen. Deze 'winst' komt pas in een later stadium naar voren - als ze al enige tijd gebruikt zijn - want zelfherstellende materialen zullen bij het vervaardigen vrijwel altijd duurder zijn dan huidige materialen. Bijvoorbeeld omdat je aanvullende (soms duurder) bestanddelen nodig hebt, of omdat er voor het materiaal extra bewerkings- of productiestappen nodig zijn. En ook het bouwen met deze materialen is naar verwachting op z'n minst net zo duur als met de huidige technieken. Of zelfs nog duurder, als je een extra zelfherstellende coating aanbrengt om de ondergrond te beschermen - bijvoorbeeld een anti-corrosielaag op een metalen ondergrond.

Van zelfherstellende materialen verwacht je dat ze op termijn in gebruik goedkoper zullen zijn dan huidige, traditionele tegenhangers omdat ze vanwege hun verhoogde betrouwbaarheid minder onderhoud vergen (minder inspecties en reparaties) en omdat hun gebruiksduur langer zal zijn. De onderhoudskosten zullen lager zijn, enerzijds omdat het materiaal zich als het ware zelf 'onderhoudt' en je deze kosten dus niet hoeft te maken, en anderzijds omdat ze over een langere periode verdeeld kunnen worden.

De afschrijvingskosten - een bedrag dat je jaarlijks 'spaart' om over X jaar weer een vergelijkbaar bouwwerk te realiseren - zullen eveneens lager zijn, omdat de gebruiksduur van zelfherstellende materialen langer zal zijn dan van de gangbare materialen.

Zelfherstellende materialen hebben meer gedaan dan alleen het veranderen van onze kijk op materiaalontwikkeling - van *betere materialen maken* naar *materialen beter maken*. Ze stimuleren ook om andere organisatorische aspecten rondom het bouwen en beheren van constructies onder de loep te nemen. Op dit moment zijn bouwbedrijven vooral verantwoordelijk voor het aanleggen van een weg of het opleveren van een gebouw, terwijl de eigenaar voor het beheer en het onderhoud zorgt. Deze manier van organiseren stimuleert het bouwbedrijf niet echt om voor duurzame oplossingen te kiezen. Wat dat betreft passen zelfherstellende materialen goed binnen de trend dat gebouweigenaren of wegbeheerders (zoals de overheid) steeds meer met bouwbedrijven een bouwovereenkomst aangaan waarbij de bouwer na oplevering ook zorgdraagt voor onderhoud en exploitatie.

For a quantitative prediction of the financial profit that can be gained using self healing materials, it would be best to compare the change (usually increase) in initial materials costs and construction costs with the change (usually decrease) in maintenance costs, to reach a break-even point after which the self healing material will 'make money'. Depending on the application, other costs can be taken into account, such as user, demolition and environmental costs. For instance, the use of self healing asphalt will increase the periods in between road maintenance, resulting in a decrease of traffic jam due to maintenance.

Another branch where self healing materials can play a key role is in construction, for example, to combat decay of reinforced concrete. In 2009, according to Statistics Netherlands (CBS) the turnover in the construction sector amounted to 87 billion

euro, of which civil, commercial and industrial building accounted for 43 per cent and ground, road and water construction for 18 per cent. Almost half of the money which has been spent in the Netherlands on construction is related to management, maintenance and repair. This means that even a small improvement – for instance, an extension of the period in between two repairs – will give major savings.

Also in the field of corrosion, costs can be decreased by using self healing materials, for instance, by applying self healing anti-corrosion coatings onto metal equipment of chemical plants. Direct damage due to corrosion in the Netherlands is estimated to amount to 3 per cent of the gross national product, about 20 billion euro each year. About 30 per cent of these costs can be prevented or saved by optimizing the corrosion approach.

Case: **Self healing VOAC (very open asphalt concrete) for the motorway**

At the moment that Rijkswaterstaat (Dutch Public Works and Water Management) replaces an existing type of road surface by another type – for instance two-layer VOAC instead of standard VOAC – once-only costs consist of milling and disposal of the current road surface and the application of the new layer(s) including raw materials, road marking, etc. For a motorway consisting of 2x2 lanes

and hard shoulders these investment costs are 39 euro per m² for standard VOAC and 47 euro per m² for two-layer VOAC. But there is more than investment costs only, as the road also has to be maintained. Here, only 'major repairs' are taken into account, and this involves the (partly) replacement of the road surface. Compared to this, the costs for 'minor repairs' are normally negligible.

Om een kwantitatieve voorspelling te doen van het financiële voordeel dat je met zelfherstellende materialen kunt behalen, kun je het beste de verandering (doorgaans: verhoging) in initiële materiaalkosten en in bouw- of aanlegkosten afzetten tegen de verandering (lees: verlaging) van de onderhoudskosten, om zo te komen tot een break-even point, waarna het zelfherstellende materiaal alleen maar winst oplevert. Afhankelijk van de concrete toepassing kun je nog andere kosten meenemen, zoals gebruiks-, afvoer- en milieukosten. Zo zal het gebruik van zelfherstellend asfalt de periodes tussen wegonderhoud verlengen, met als gevolg dat kosten van files als gevolg van onderhoud zullen dalen - en uiteraard de fileoverlast. Een andere tak waar zelfherstellende materialen een belangrijke rol kunnen spelen is in de bouw, bijvoorbeeld om betonrot in gewapend beton tegen te gaan. In 2009 bedroeg de omzet in de bouwsector

volgens het CBS 87 miljard euro, waarvan de burgerlijke en utiliteitsbouw 43% voor z'n rekening nam, en grond-, weg- en waterbouw 18%. Bijna de helft van het geld dat in Nederland in de bouw omgaat komt voor rekening van beheer, onderhoud en reparatie. Zo kun je al met een kleine verbetering – bijvoorbeeld een verlenging van de periode tussen onderhoud - hele grote besparingen realiseren. Ook op (ander) corrosiegebied kun je flink in de kosten snijden door zelfherstellende materialen te gebruiken, bijvoorbeeld met het aanbrengen van zelfherstellende anti-corrosiecoatings op metalen apparaten van chemische installaties. De directe schade door corrosie in Nederland wordt door de corrosiebranche geschat op 3% van het bruto binnenlands product, oftewel rond de 20 miljard euro per jaar. Zo'n 30% van deze kosten kunnen voorkomen of bespaard worden door de aanpak van corrosie te optimaliseren.

Praktijkvoorbeeld: **Zelfherstellende ZOAB-toplaag voor op de autosnelweg**

Als Rijkswaterstaat een bestaand type wegdek vervangt door een ander type - bijvoorbeeld van ZOAB (zeer open asfaltbeton) naar tweelaags ZOAB - dan bestaan de eenmalige aanlegkosten uit het wegfrezen en afvoeren van de bestaande deklaag en het aanbrengen van de nieuwe laag of lagen, met inbegrip van grondstoffen, wegmarkeringen en dergelijke. Voor een autosnelweg met

2x2 rijstroken en vluchtstroken bedragen deze aanleg- of investeringskosten 39 euro per m² voor standaard ZOAB en 47 euro per m² voor tweelaags ZOAB. Maar met alleen de aanleg zijn we er nog niet, want deze weg moet ook onderhouden worden. We richten ons hier alleen op het zogenaamde 'groot onderhoud', en dit betreft het regelmatig (gedeeltelijk) vervangen van de deklaag.

Rijkswaterstaat uses the following maintenance scheme for major repairs:

- The right lane, which has been used most intensively, is replaced at the end of the lifetime of the road surface, after 10 years for VOAC and after 8 years for two-layer VOAC.
- Four years after the previous step both lanes are replaced, so 14 and 12 years after initial construction for VOAC and two-layer VOAC respectively.
- Again 10 and 8 years respectively after the previous step the right lane is replaced at the end of the lifetime of the road surface, so 24 and 20 years after initial construction for VOAC and two-layer VOAC respectively.
- Four years after replacement of the right lane in the previous step both lanes are replaced and the supporting layer is reinforced, so 28 and 24 years after initial construction for VOAC and two-layer VOAC respectively.

For this maintenance scheme, the average annual maintenance costs are 2.28 euro per m² per year for standard VOAC and 3.89 euro per m² per year for two-layer VOAC. These costs are calculated by dividing the total costs for large maintenance by the cycle time, i.e. 28 and 24 years, respectively.

Nowadays, Rijkswaterstaat maintains 87 km² of motorways in the Netherlands. About 85 per cent or 74 km² consists of standard VOAC, of which the average annual costs for major repairs are about 180 million euro.

By extending the lifetime of standard VOAC with 25 per cent - so from 12 years on average to 15 years - the annual costs for major repairs can be reduced by 35 to 50 million euro.

At an extension of the lifetime from 12 years on average to 18 years - so by 50 per cent - the annual savings on major repairs will be as much as 60 to 80 million euro.

Besides these 'direct' savings, self healing asphalt yields indirect advantages, for instance less traffic jams due to road maintenance and hence less social traffic jam costs. Direct traffic jam costs, expressed as capitalized hours of time loss of waiting people and their alternative routes, amounted in 2008 in the Netherlands to 2.8 billion euro, of which 'only' 4 per cent or about 110 million euro were caused by road maintenance. It would be reasonable to assume that the number of traffic jams decreases proportionally with the length of the maintenance period. Therefore, a lifetime extension for self healing asphalt with 100 per cent from 12 years to 24 years would render 55 million euro less traffic jam costs. But not only 'society' would prefer to have this new type of asphalt. Also the road maintenance authority - Rijkswaterstaat, and in the future presumably the construction companies who have made a construction agreement - will be able to plan much better using this new material.

Ten opzichte hiervan zijn de kosten voor 'klein onderhoud' - zoals reinigen en winteronderhoud - doorgaans te verwaarlozen.

Rijkswaterstaat hanteert de volgende onderhoudscyclus voor groot onderhoud:

- De meest bereden rechter rijstrook wordt vervangen aan het einde van de levensduur van de deklaag, en dat is na 10 jaar voor ZOAB en na 8 jaar voor tweelaags ZOAB;
- Vier jaar na de vorige stap worden baanbreed beide lagen vervangen, dus 14 resp. 12 jaar na aanleg voor ZOAB en tweelaags ZOAB;
- Wederom 10 resp. 8 jaar na de vorige stap wordt de rechter rijstrook vervangen aan het einde van de levensduur van de deklaag, dus 24 resp. 20 jaar na aanleg voor ZOAB en tweelaags ZOAB;
- Vier jaar na de vervanging van de rechter rijstrook uit de vorige stap worden baanbreed weer beide lagen vervangen, en wordt de onderlaag versterkt, dus 28 resp. 24 jaar na aanleg voor ZOAB en tweelaags ZOAB.

Voor dit onderhoudscenario bedragen de gemiddelde jaarlijkse onderhoudskosten 2,28 euro per m² per jaar voor standaard ZOAB en 3,89 euro per m² per jaar voor tweelaags ZOAB. Deze kosten zijn berekend door de totale kosten van groot onderhoud te delen door de cyclustijd, hier resp. 28 en 24 jaar. Rijkswaterstaat heeft momenteel in heel Nederland ruim 87 km² aan rijkswegen in beheer, bestaande uit 5684 strekkende kilometer (76 km²) rijbaanlengte aan hoofdrijbanen en 1427 strekkende kilometer (11 km²) aan verbindingswegen, op- en afritten.

Dit bestaat voor 85% oftewel 74 km² uit standaard ZOAB, en de gemiddelde jaarlijkse onderhoudskosten hiervan bedragen ruim 180 miljoen euro. Als je de levensduur van de standaard ZOAB kunt verlengen met 25% - van gemiddeld 12 jaar naar 15 jaar - dan kun je de jaarlijkse kosten aan groot onderhoud reduceren met 35 tot 50 miljoen euro. Bij een levensduurverlenging van gemiddeld 12 naar 18 jaar - dus met 50% - zal het jaarlijkse groot onderhoud maar liefst 60 tot 80 miljoen euro lager uitvallen. Naast deze 'directe' besparingen levert zelfherstellend asfalt ook indirecte voordelen op, zoals minder files door werkzaamheden en daardoor - naast minder overlast voor de weggebruiker - ook minder maatschappelijke filekosten. Directe filekosten, uitgedrukt als gekapitaliseerde uren tijdverlies van wachtende mensen en hun uitwijkgedrag, bedroegen in 2008 in Nederland zo'n 2,8 miljard euro, waarvan 'slechts' 4% of ruim 110 miljoen euro door werkzaamheden werden veroorzaakt. Je kunt in enige redelijkheid bedenken dat het aantal files evenredig afneemt met de duur van het onderhoud, waardoor een levensduurverlenging van zelfherstellend asfalt met 100% van 12 jaar naar 24 jaar kan zorgdragen voor 55 miljoen euro minder maatschappelijke filekosten. Maar niet alleen de maatschappij heeft voordelen bij dit nieuwe type asfalt. Ook de wegbeheerder - Rijkswaterstaat, en in de toekomst vooral de wegenbouwers die naast de aanlegcontracten de bijbehorende onderhoudscontracten afgesloten hebben - kan de planning van het onderhoud veel beter sturen met dit nieuwe materiaal.

Exploring future applications

In the future, self healing materials will be found mainly in places where reliability and durability are essential. These aspects are especially relevant in constructions that can be difficultly accessed and repaired (at high altitude, under water, underground) or that have to maintain an intact surface with a protective or aesthetic function. And also in installations that have to comply with high safety requirements (as in aviation) and applications where large repairs result in social hindrance (like roads).

To determine the practical need for self healing materials in the Netherlands, IOP Self Healing Materials makes use of scenario commissions. These commissions consist of 'visionary' people, mainly from industry, who sense opportunities for self healing materials to apply these materials in solutions for problems in their own expertise field. In this way, the commissions give guidance to the academic research on self healing materials in the Netherlands. These future explorations stimulate other people to think along with applications of self healing materials in their own field.



Toepassingen uit toekomstverkenningen

Zelfherstellende materialen zul je in de toekomst vooral terugzien in toepassingen waar betrouwbaarheid en duurzaamheid een essentiële rol spelen. Deze aspecten zijn vooral van belang bij constructies die moeilijk te benaderen en te repareren zijn (op grote hoogte, onder water, onder de grond) of die een intact oppervlak moeten behouden met een beschermende of esthetische functie. Maar denk ook aan installaties die aan hoge veiligheidseisen moeten voldoen (zoals in de luchtvaart) en toepassingen waarbij grote reparaties zorgen voor veel maatschappelijke overlast (zoals wegen).

Om uit te vinden welke praktische behoefte aan zelfherstellende materialen er in Nederland is, maakt het IOP Self Healing Materials gebruik van scenariocommissies. Deze commissies bestaan uit 'visionaire' mensen uit de industriële praktijk die met hun kennis en ervaring mogelijkheden voor zelfherstellende materialen signaleren, om deze materialen toe te passen bij oplossingen voor problemen binnen hun werkgebied. Ze geven hiermee richting aan het academisch onderzoek aan zelfherstellende materialen in Nederland. De toekomstverkenningen geven een goede stimulans aan andere mensen om mee te denken over toepassingen van zelfherstellende materialen op hun eigen gebied.



Pimp your verflaag

Geachte heer Blauw,

Volgens onze gegevens is het al weer vijf jaar geleden dat de 'Zelfherstel'-verflaag van uw huis elektrisch hersteld is. Als u een kennersoog heeft, is het u misschien opgevallen dat de verflaag inmiddels kleine krassen, luchtbellens, losgesprongen schilfers, en andere slijtageverschijnselen vertoont. Niets spectaculairs, maar de 'nieuwigheid is eraf'.

Nog geen tien jaar geleden zou dit voor iedere rechtgeaarde, maar rijke huiseigenaar reden zijn om de boel weer eens te laten schilderen. Maar aangezien u in 2012 gekozen heeft voor 'zelfherstel'-verf tegen een kleine meerprijs, hoeft de verflaag alleen een half uur onder elektrische spanning te staan. Dat is genoeg om de zelfherstellende capsules in de verf hun werk te laten doen, en krassen op te laten vullen, bellens strak te trekken en beschadigingen tot een halve centimeter te herstellen.

Op donderdag, 17 september 2018, komt ons personeel bij u langs om de elektrodes aan te sluiten. Het hele proces zal ongeveer een half uur in beslag nemen. De elektrische spanning van 50 volt is niet gevaarlijk, al kan het wel vervelende schokken veroorzaken voor kinderen en huisdieren. U wordt aangeraden daar rekening mee te houden.

Maar daarna is uw verflaag weer als nieuw. Zoals u wellicht weet kan deze behandeling minstens tien keer herhaald worden, zodat u of uw opvolgers tot september 2068 safe zitten in uw met 'zelfherstelverf' geschilderde huis.

Tevens willen wij u wijzen op de nieuwe mogelijkheid om de vijfjaarlijkse spanningsbehandeling via internet in te zetten. Daartoe wordt een 'refresher' gemonteerd, een kastje dat de spanning automatisch naar uw verf kan doorschakelen. Ons personeel hoeft dan in 2023 niet langs te komen; wel wordt u ook dan van tevoren gewaarschuwd in verband met het (geringe) spanningsongemak.

Wij hopen u dus voldoende geïnformeerd te hebben, en wensen u een prachtige strakke, gerevitaliseerde verflaag toe!

Toekomstige toepassingen - op of in de zee

Windturbines op zee zijn door de variërende wind aan sterk wisselende belastingen onderhevig. Bij de bladen van deze turbines, die doorgaans van vezelversterkt epoxy gemaakt zijn, is materiaalvermoeiing door wisselbelasting het grootste probleem. Nu wordt dit nog opgelost door een blad te overdimensioneren, wat zo'n blad nodeloos zwaar en duur maakt. Zelfherstellende polymeren slaan hier twee vliegen in één klap: ze kunnen de vermoeiing tegengaan, en maken het blad ook nog eens lichter. En als je nog iets slims kunt verzinnen om op trek belaste vezels na een vezelbreuk weer te laten uitgroeien tot één vezel, dan resulteert dit in een belangrijke verlenging van de levensduur van vezelversterkte kunststoffen.

Bij de overslag van **vloeibaar aardgas** (LNG, liquefied natural gas), bijvoorbeeld in een haven, kunnen temperatuurswisselingen tussen de buitentemperatuur en -162 °C voor thermische vermoeiing van de transportleiding zorgen. Zelfherstellende en tevens gasdichte lagen in de meerlaagse leidingen zijn wenselijk omdat deze leidingen nu nog maar enkele keren meegaan voordat een te lage gasdichtheid een einde aan hun bruikbaarheid maakt. Aangezien deze leidingen niet continu LNG transporteren, is de tijd tussen twee transporten goed te benutten om schade aan de leidingen zichzelf te laten herstellen.

Binnen de offshore industrie - voor diepzeedonderzoek of controle van olie- en gasbronnen - is er behoefte aan toepassing van zelfherstellende materialen bij zogenaamde **'umbilicals'**. Dit zijn complexe, samengestelde kabels die gebruikt worden om elektrische voeding, datasignalen, hydraulische druk of smeervloeistoffen van en naar onderwatersystemen te brengen. Ze moeten een hoge buitendruk en vele bewegingen en belastingen ondergaan, waardoor in het uiterste geval zeewater in de umbilicals kan dringen. Zelfherstellende materialen kunnen deze indringing verhelpen, in de vorm van vermoeiingsscheurtjes die zichzelf repareren, of coatings die door uitzetting of opvulling de schade kunnen herstellen.

Door **ballasttanks** met water te vullen geven deze tanks stabiliteit aan vrachtschepen op de momenten dat ze zonder vracht varen. Ballasttanks zijn vaak slecht toegankelijk, maar komen wel in contact met agressief zeewater of brak water waardoor de wanden kunnen corroderen (roesten). Mogelijk kan dit agressieve water juist als 'trigger' dienen voor een zelfherstellende coating aan de binnenkant van de tanks. De tijd dat het vrachtschip is beladen met vracht - waarbij de ballasttank vrijwel leeg is - kun je goed gebruiken om de schade aan de scheepswand zichzelf te laten herstellen.

Aanhechting van zeediertjes aan de romp van een schip vergroot de vaarweerstand en kost meer brandstof. Een aangroeiende of **'antifouling'** coating werkt deze aangroei juist tegen. Bij slimme coatings kunnen de chemische omstandigheden aan het oppervlak veranderen op het moment dat zo'n zeediertje aanhecht. Dit kan dan weer een 'trigger' zijn voor een zelfherstellend effect waardoor het diertje moet loslaten en de oorspronkelijke gladde scheepshuid weer terugkeert.

Hoogspanningskabels op de zeebodem hebben een goede bescherming nodig. Zelfs het kleinste scheurtje in het omhulsel kan al een aanleiding voor het omringende water zijn om uiteindelijk de stroomkabel te bereiken, wat uiteraard zeer ongewenst is. Hier kan toepassing van zelfherstellende polymeren in het omhulsel een oplossing bieden, bijvoorbeeld in de vorm van polyacrylaten die vrijkomen als het omhulsel scheurt, en die meteen met water reageren tot een ondoordringbare laag. Deze reactie zorgt er dan verder voor dat de scheur niet verder groeit.

Future applications - at sea

Wind turbines at sea are exposed to strongly alternating loads due to variations in wind. For the vanes of these turbines, which are normally made of fibre-reinforced epoxy, material fatigue due to alternating loads is the main problem. Nowadays over-dimensioning a vane, resulting in a vane that is too heavy and too expensive, 'solves' this problem. Self healing polymer composites are able to combat fatigue and to reduce the vane weight. Especially when a solution can be found to heal broken fibres and to join the fibre ends together, the lifetime of fibre-reinforced polymers can be extended.

By filling **ballast tanks** with water, these tanks stabilize freighters during the time they do not transport any cargo. Ballast tanks are often difficult to access, but get in contact with aggressive seawater or brackish water, leading to corrosion of the tank walls. Possibly this aggressive water may act as a trigger for a self healing coating on the wall. The period when the freighter is loaded with cargo – and when the ballast tanks are virtually empty – can be used very well to heal.

During the transshipment of **liquefied natural gas** (LNG) in a harbour, variations in temperature between ambient temperature and $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$ may lead to thermal fatigue of the transport line. Self healing and also gastight layers in the multilayer pipes are desirable, as currently these lines only last a few times before they have to be replaced due to a too low gas tightness. Since these lines do not transport LNG continuously, the time in between two transports can be used very well to heal.

In offshore industries – for deep sea research or monitoring of oil and gas wells – there is a need for application of self healing materials at so-called '**umbilicals**'. These are complex cables that are used for bringing power supply, data signals, hydraulic pressure or lubrication liquids to and from submersed systems. They have to withstand a high external pressure and endure many movements and loads, to prevent seawater from penetrating the umbilicals. Self healing materials may prevent such a penetration by being able to repair fatigue cracks, or by making use of coatings that can repair damage by expansion or filling up.

Attachment of small marine animals to the hull of a ship increases the transportation resistance and the fuel consumption. An **antifouling** coating counteracts this fouling process. Smart coatings will have the ability to alter the chemical conditions at the surface at the moment such an animal attaches. This may be a trigger for a self healing effect by which the animal has to let go, and the original smooth ship's hull returns.

High voltage cables at the **bottom of the sea** need good protection. Even the smallest crack in the sheath can give rise to the highly undesired situation that the surrounding seawater eventually reaches the power cable. Use of self healing polymers in the sheath may be the solution. For example, polyacrylates, which are released when the sheath gets cracked and immediately react with water to an impervious layer and stop the cracks from further development.

Toekomstige toepassingen - woningen

Isolatie in spouwmuren heeft na enige tijd de neiging om in te zakken en z'n isolerende functie te verliezen. Gebruik van isolatie die zich vanzelf of op commando herstelt, kan op de lange termijn huizen aanzienlijk energiezuiniger maken.

In **hogedrukbuizen** van bimodaal hogedruk polyethyleen voor ondergronds gastransport, die zo'n 50 jaar moeten meegaan, is bescherming tegen langzame scheurgroei een punt van aandacht. Een spanningsconcentratie ergens in de buis, door een onzuiverheid in het materiaal, zou je tegen kunnen gaan met zichzelf herstellende polymeren via een mechanisme waarbij moleculen tijdelijk mobiel zijn en de spanning 'kunnen meevoeren'. Uiteraard zonder concessies te doen aan de mechanische stabiliteit van het materiaal.

Om de gevolgen van de **indringing van (grond)water** op de stenen muren van monumentale panden te beperken, vooral onder de grond, is duur onderhoud nodig. Deze werkzaamheden kun je sterk reduceren door eenmalig een coating op de muren aan te brengen die na contact met water een voor water ondoordringbare barrière vormt. Als alternatief kun je de deeltjes uit die coating ook eenmalig invoegen in het metselwerk.

Om **dakbedekking van asfalt** langer te laten meegaan, kun je het bitumen in dit asfalt voorzien van kleine capsules die olie bevatten. Als een scheurtje in het door lang gebruik stijf geworden bitumen zo'n capsule treft, dan stroomt de olie naar buiten en wordt de scheur deels opgevuld. De interactie van bitumen en olie verlaagt de stijfheid van het bitumen, dat daardoor weer beter kan vloeien en zijn 'bindende' taak beter kan vervullen.

Witte kunststof **tuinstoelen** of **kozijnen** vergelen naar verloop van tijd door blootstelling aan UV-straling uit het zonlicht. Om ze tijdens hun levensduur mooi te houden, moeten ze kleurvast zijn. Dat kan door polymeren te gebruiken met 'zelfherstellende kleuren', waarbij het zelfherstellende vermogen in vulstoffen of in de polymeren zelf zit. En als houten tuinstoelen of kozijnen vanuit zichzelf geen zelfherstellende eigenschappen bezitten, dan kun je ze duurzaam beschermen en kleurvast maken met zelfherstellende verfsystemen.

Je kunt ook denken aan zelfreparerende voegen in fittingen in de **waterleiding** of de **riolering** die actief worden op het moment dat een lekkage dreigt, of scheuren in de riolering die zich bij dreigende lekkage dicht met zelfherstellende polymeren. Gevoeligheid voor hydrolyse is van belang bij deze buizen, en de afbraak van het (polymeer)materiaal door in- of uitwendig aanwezig water kun je met geschikte polymeren voorkomen of herstellen.

Future applications - houses

Cavity wall insulation tends to lose its insulating function due to collapse of the insulating material. Use of self healing insulation material will lead to energy-saving houses in the long term.

In **high-pressure tubing** made of bimodal high-pressure polyethylene for underground gas transport, which have to last about 50 years, protection against slow crack growth is a point of special interest. Stress concentration somewhere in the tube, due to an impurity in the material, can be allowed to relax using self healing polymers via a mechanism where molecules are temporarily mobile and can move the stress 'along with them'. Of course without compromising the mechanical stability of the material.

To limit the consequences of **(ground) water penetration** in brick walls of monumental buildings - especially underground - expensive maintenance is necessary. These activities can be reduced to a large extent by applying once-only a coating onto the walls which forms a water-impermeable barrier after getting in contact with water. As an alternative, the particles from that coating can be incorporated once-only in the brickwork.

To extend the lifetime of **asphalt roof covering**, oil-containing capsules are embedded in the bituminous binder. Due to the application conditions, the bitumen becomes somewhat rigid. When a microcrack in the bitumen further develops and enters a capsule, oil flows into the crack. Diffusion of bitumen and oil rejuvenates the asphalt, decreasing the stiffness of the bituminous binder.

White plastic **garden chairs** or **window frames** turn yellow as time goes by due to exposure to UV radiation in sunlight. To maintain their colourfastness during their entire lifetime, polymers with 'self healing colours' can be used, where the self healing capacity is present in fillers or in the polymers themselves. Wooden garden chairs or window frames can be protected in a sustainable way using self healing paint coating systems.

Also interesting will be self healing joints in fittings in **waterworks** or **sewer systems** that become active at the moment a leakage is imminent, or leaking cracks in the sewer that close themselves using self healing polymers. Hydrolysis sensitivity is relevant for these tubes, and the deterioration of the (polymer) material by the internally or externally present water can be prevented or repaired using suitable polymers.

Toekomstige toepassingen - verkeer en vervoer

De bovenste blanke **laklaag** op een auto kan zijn glans behouden door 'slapende' reactieve groepen in deze laag in te bouwen die onder invloed van UV-straling (uit zonlicht) de laag een zelfherstellend karakter geeft. En nog een stapje verder: je zou de barrière-eigenschappen van zo'n laag kunnen versterken door de inwerking van (regen)water als 'trigger' te gebruiken.

Onder meer ingegeven door gewichtsbesparing - en daardoor brandstofbesparing - nemen kunststof en composieten steeds meer de plaats in van metaal bij de **autocarrosserie**, en dan vooral rond de bumperzones. Door hier zelfherstellende polymeren toe te passen, zal de gebruiksduur nog meer toenemen. Naast de dragende delen kunnen ook interieurdelen en motoronderdelen van auto's baat hebben bij zelfherstellende polymeren. Om het glanzend worden van oorspronkelijk matte **dashboards** tegen te gaan zijn kunststoffen nodig die het interieur van de auto er blijvend als nieuw uit laten zien, door het oppervlakprofiel te herstellen. En in automotoren kun je zowel de levensduur - lange termijn herstel - als het op spanning houden - korte termijn herstel - van **V-snaren** met zelfherstellende materialen ondervangen.

Niet alleen het asfalt, maar ook markeringen op de weg hebben het zwaar te verduren door wisselende belastingen: het verkeer dat er overheen raast, het weer, uitzetting of krimp van de ondergrond, en het strooien van pek in de winter. Zelfherstellende **wegenverf** kan een einde maken aan de verslechtering of afbladdering van deze markeringen, zodat je rijstroken niet of veel minder hoeft af te zetten om de markeringen bij te werken.

Krassen op zelfherstellende **trein- of autoruiten** verdwijnen als sneeuw voor de zon door even te verwarmen. Je kunt ook een doorzichtige zelfherstellende coating op het glas aanbrengen die zichzelf repareert - bijvoorbeeld heel langzaam uitvloeit - als een kras het materiaal 'triggert'.

Veel schade aan **bruggen, tunnels en damwanden** - zichtbaar of onzichtbaar - ontstaat door de agressieve inwerking van stoffen uit de omgeving. Juist deze agressiviteit kun je gebruiken als 'trigger' voor een herstelproces, net zoals bij zelfherstellend beton gebeurt.

Opspattend zwerfafval tussen de rails en steenslag trekken een zware wissel op de asstokken van **treinwielen**. Een zelfdichtende coating kan het staaloppervlak van de asstok tegen deze beschadigingen beschermen.

Future applications - traffic and transportation

Scratches on self healing **train or car windows** will disappear by heating for a short time. It will also be possible to apply a transparent self healing coating on the window glass which flows out very slowly when a scratch triggers the material.

The transparent topcoat on a car can retain its gloss by incorporating 'dormant' reactive groups in this layer which render the layer a self healing character under the influence of UV radiation from sunlight. One step further: the barrier properties of such a layer can be improved by using the action of (rain) water as a trigger.

Damage to **bridges, tunnels and dams** – either visible or not – occurs due to the aggressive action of compounds from the surroundings. Particularly this aggressiveness can be used as a trigger for the healing process.

Partly inspired by weight reduction - and consequently a decrease in fuel consumption - polymers and composites more and more replace metal **bodywork parts of cars** like front-ends. By applying self healing polymers, the lifetime will increase even more. Also interior parts and motor engine parts of the car benefit from self healing polymers. Both the lifetime - long-term repair - as the tension-retaining capacity - short-term repair - of **V-belts** in car engines can be improved by using self healing materials.

Spurting litter between the rails and loose chippings draw heavily on the axle rods of **train wheels**. A self healing coating can protect the steel surface of the axle rod against these damages.

Not only asphalt, but also signs on the road surface have to endure much due to alternating loads: traffic, the weather, expansion or shrinkage of the road surface substrate to name a few. Self healing road paint can make an end to the deterioration or peeling-off of these signs.

Toekomstige toepassingen - sport

Kleine krasjes in (kunststof) **brillenglazen** leiden tot lichtschittering, verstoren het zicht en verlagen daardoor de veiligheid. Hoog tijd voor brillenglazen die 'glas'-helder blijven, en die de kleine krasjes laten verdwijnen door de bril - ook een skibril - 's nachts op de radiator van de centrale verwarming te leggen.

Een stuk steen in de sneeuw, en je hebt zo maar een kras op het glijvlak van je **ski** of **snowboard**. Een zelfherstellend materiaal dat net onder dit glijvlak ligt en door de kras met 'reactief' zuurstof uit de lucht reageert, kan de functionaliteit van het oorspronkelijke glijvlak herstellen.

Ondanks de aanwezige UV-stabilisator gaat een **veiligheidshelm** van polycarbonaat maximaal zo'n 5 jaar mee door de inwerking van warmte en UV-straling. De uiterste gebruiksduur zou je het liefst met meerdere jaren willen verlengen, waarbij het zelfherstellend vermogen van geschikte polymeren de toenemende broosheid voorkomt, of op z'n minst vertraagt.

En om te eindigen met een echt Nederlandse toepassing: verstokte fietsers zullen blij zijn met een '**zelfplakkende**' **fietsband**. Hierbij kun je denken aan zelfherstellende *ionomeren* als onderdeel van het rubbernetwerk. Als alternatief kun je de band zichzelf laten repareren met bijvoorbeeld druk, licht, lucht of warmte als hulpmiddel. Zo zou je stikstof onder hoge druk in de band kunnen gebruiken om met gemodificeerd rubber te reageren tot een afdichting van het lek.

Future applications - sports

Small scratches in (plastic) **spectacle lenses** lead to light scattering, disturb the view and reduce safety. So there is a need for lenses that retain their clearness, where small scratches disappear, by placing the spectacle – and also ski goggles – at night on the radiator of the central heating system.

A small stone in the snow can easily result in a scratch on the gliding surface of a **ski** or **snowboard**. A self healing material just below this surface that reacts through the scratch with 'reactive' oxygen from the air can restore the functionality of the original gliding surface.

Despite the incorporated UV stabilizer, a **safety helmet** made of polycarbonate has a lifetime of about 5 years due to the action of heat and UV radiation. It is desirable to extend the maximum lifetime with several years, where the self healing capacity of suitable polymers prevent – or at least delay – the increasing brittleness of the helmet.

Finally, to end with a typical Dutch application: a **self healing bicycle tire** would be a relief for many cyclists. In such a tyre, self healing *ionomers* can be part of the rubber network. As an alternative, allow the tyre to repair itself with for example, pressure, light, air or heat as aid: use pressurized nitrogen inside the tyre to react with modified rubber to close the puncture.

Innovation-oriented research programmes - IOP Stimulating Innovation through Science

The Dutch government aims to make the research world more accessible to industry and to improve and intensify contacts between the business community and the research world. The innovation-oriented research programmes (IOP) subsidise innovation-oriented technological research projects within specific themes at universities, (non-profit) research institutes and companies that fulfill the long-term needs of industry in the Netherlands.

For further information:

We hope that this booklet has inspired you.
You are invited to share your new ideas with us.

For further information please contact:

Program Officer IOP-SHM: Drs. ing. J.J.J. Vogelaar
NL Agency - NL Innovation
P +31 (0) 88 602 51 88
E joris.vogelaar@agentschapnl.nl

Chairman IOP-SHM: Prof.dr.ir. S van der Zwaag
TU-Delft, Faculty of Aerospace Engineering
P +31 (0) 15 278 22 48
E s.vanderzwaag@tudelft.nl

Published by:

NL Agency
NL Innovation
Juliana van Stolberglaan 3
PO Box 93144
2500 AC The Hague | The Netherlands
P +31 (0) 88 602 54 96
E info@agentschapnl.nl
www.agentschapnl.nl

© NL Agency | juni 2010
Publication: 3ISHM1001

NL Agency is an agency of the Dutch ministry of Economic Affairs responsible for the implementation of sustainability, innovation and economic development programmes for various governmental bodies. NL Agency is a department of the Dutch Ministry of Economic Affairs that implements government policy for sustainability, innovation, and international business and cooperation. It is the contact point for businesses, educational institutions and government bodies for information and advice, financing, networking and regulatory matters.

The division NL Innovation helps Dutch businesses to innovate, by providing finance, advice and contacts.