

Symposium "In the air and climbing fast" over zelfherstellende materialen

# De strijd tegen het v

Een bekende definitie van corrosie is "ongewenste materiaalaantasting, uitgaande van het oppervlak". Materiaalaantasting kan leiden tot bijvoorbeeld instortingsgevaar of lekkages van gevaarlijke stoffen. Zeker waar de inspecteerbaarheid beperkt is, kunnen hier riskante situaties ontstaan. Vermoeiing en externe beschadiging zijn ook bekende degradatiemechanismen. Het is een oude wens, materiaal te ontwikkelen dat bij zichzelf vaststelt of er een mechanisch falen is, en zich dan herstelt. Naast veiligheid en besparing op herstel- en vervangingskosten, zijn levensduurverlenging en daarmee grondstofbesparing uiteraard ook voordelen. Gouda was even het centrum van het onderzoek naar zelfherstellende materialen.

Nederland is één van de koplopers op dit vakgebied, dankzij de inspanningen van de TU Delft en enkele andere academische in-



Het jonge vakgebied trekt brede belangstelling. Hier verzorgt prof. Sybrand van der Zwaag een presentatie bij de jaarlijkse verftechnologiedag van de VVVF/ATIPIIC in Brecht (B), en toont een verouderingsproces dat uit het leven gegrepen is.

stituten en industriële onderzoekscentra. Bristol is een Europese topper, Illinois heeft bijna tien jaar geleden de bakermat uitgerold voor dit jonge vakgebied. En eind oktober was Gouda even de hoofdstad met het symposium "In the Air and Climbing Fast". Het symposium was een aaneenschakeling van onderzoekspresentaties, twaalf van al lopend onderzoek uit de tender van 2006, en veertien van vorig jaar gestart onderzoek. De wens werd uitgesproken, dat het Ministerie van Economische Zaken dit perspectiefrijke onderzoeksveld op waarde blijft schatten, en via Innovatiegericht Onderzoeks Programma Self Healing Materials blijft bijdragen aan de industrieel-academische samenwerking op dit vlak. Volgens professor Sybrand van der Zwaag (TU Delft) die zich bijzonder heeft

ingespannen dit vakgebied bij het Ministerie van Economische Zaken op de kaart te krijgen, loopt Nederland met de VS en Engeland voorop in de wereld door ondernemerschap en vertegenwoordiging vanuit allerlei verschillende bedrijfstakken. Zijn aanbeveling: blijf praten, de wetenschappers moeten eraan denken dat zaken snel toepasbaar moeten zijn en de industrie moet weten wat er ontwikkeld wordt.

## KLM OOK IN THE AIR AND CLIMBING FAST

Een opvallend onderzoek wordt bijvoorbeeld gedaan door KLM Engineering naar zelfherstellende Thermal Barrier Coatings in straalmotoren. De hoog aangeschreven motoren-onderhoudsafdeling met een *state of the art*

## SELF HEALING MATERIALS

De oervorm van zelfherstellende materialen: ingebouwde capsules met reparatievloeistof.

Het vakgebied van de zelfherstellende materialen is een academische discipline met industriële toepassing, waarvan de universiteit van Illinois als grondlegger beschouwd wordt. Professor Scott White wordt algemeen erkend als de baanbrekende onderzoeker, waar voor Engeland de Universiteit van Bristol met Ion Bond en voor Nederland de TU Delft en professor Sybrand van der Zwaag de namen van het eerste uur zijn.

Zelfherstellende coatings hebben al een voorschat op hun eigen primeur gekregen via de reflow-autolakken, die onder invloed van verwarming door de zon kleine krasjes laten dichtvloeien en door reclameafdelingen als 'zelfherstellend' aangekondigd werden. Op congressen wordt een reflow echter niet tot de zelfherstellende coatings gerekend.

Het basisprincipe van White komt erop neer dat bolletjes met een reparatievloeistof en bolletjes met een katalysator in het materiaal verwerkt worden, waardoor in geval van een scheur het bolletje zijn katalysator afgeeft en de scheur dichtgelijmd wordt. Daar zijn allerlei varianten op te bedenken:

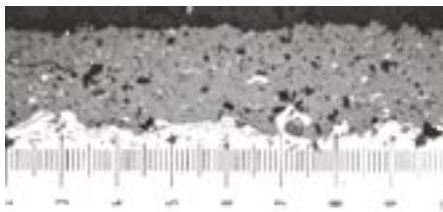
- de bolletjes kunnen ofwel lijm bevatten ofwel katalysator die reageert met het basismateriaal;

- in plaats van bolletje kunnen kanaaltjes ingebouwd worden voor aanvoer van meer reparatiemateriaal;
- de reparatie kan chemisch zijn of actief worden door bacteriën die door de scheur met lucht in aanraking komen en de scheur gaan 'dichtmetselen'.
- tal van andere inhibitorreacties of interactieblokkerende mechanismen zoals de vorming van een oxidehuid en dergelijke.

Eigenlijk is zelfherstellend materiaal al zo oud als de weg naar Rome. Cement is zelfherstellend doordat er altijd wel niet-gehydrateerd calcium aanwezig is dat bevochtigd wordt bij scheurvorming. Vandaar ook de uitstekende staat waarin bruggen uit de Romeinse tijd vaak nog verkeren, zelfs als ze de laatste honderd jaar ook door motorvoertuigen bereden worden waar ze niet op berekend zijn. Een ander bekend voorbeeld van zelfherstellend materiaal is roestvast staal, min of meer per ongeluk ontdekt aan het begin van de twintigste eeuw toen een metaallegering voor geweerlopen ontwikkeld werd en een staalchroomlegering vermeerderd corrosiebestendig bleek te zijn. Een nanometersdunne chroomoxidehuid schermt het materiaal af voor aantasting uit de omgeving, bij beschadiging zonder achterblijvend koolstofstaalresidu (of chloor!) herstelt het zich spontaan door blootstelling aan

# verval

uitrusting (zie ook Oppervlaktetechnieken van mei 2008, p. 28-31) onderhoudt straalmotoren van het type General Electric en CFM International voor diverse maatschappijen, waaronder natuurlijk KLM. Straalmotoren hebben een thermische barrièrelaag op de verbrandingskamer die zeer belangrijk is voor rendement en prestaties. De Thermal Barrier Coating of TBC is een tweelaags deklaag van een op nikkel gebaseerde superlegering bondcoat en een yttriumgestabiliseerde zirconia-keramische topcoat. Het nieuwe onderzoek, in samenwerking met de TU Delft, het Nationaal Lucht- en Ruimtevaartlaboratorium NLR en Sulzer, is er onder meer op gericht, de *self healing particles* in de toplaag van de TBC onder te brengen. Er is voor een systeem gekozen dat gebaseerd

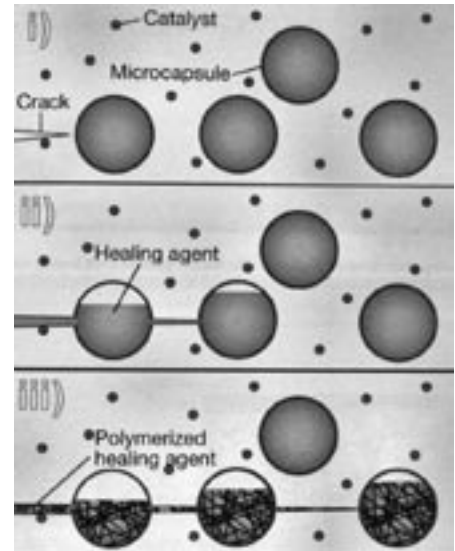


Thermal Barrier Coating met een self healing MoSi<sub>2</sub>. (foto: KLM Engineering)

is op molybdeen-silicide (MoSi<sub>2</sub>). Dit materiaal heeft een hoge temperatuurweerstand, de Thermische Expansie Coëfficiënt is bijna gelijk aan die van de yttriumzirconiumverbinding PSYZ. Het laat siliciumdioxide (SiO<sub>2</sub>) los tijdens scheurvorming en compenseert voor volumetoename door vluchtigheid van de molybdeenoxide, dat ontwijkt. Bij het afkoelen ontstaat de scheur in de PSYZ, de MoSi<sub>2</sub> herstelt de scheur tijdens de verhitting gedurende de volgende vlucht. De oxidatie vindt plaats bij 1.200 graden. Het onderzoek is nu in het stadium dat de thermisch gespoten deklaag ontwikkeld moet worden. De MoSi<sub>2</sub>-deeltjes blijven heel bij het plasmaspuiten. Dat was een uitdaging: om een succesvolle co-depositie van yttriumgestabiliseerd zirconium te krijgen met MoSi<sub>2</sub>.

## ZELFHERSTELLEND TANKCOATINGS

Onder de titel "Autonome restauratie van polymerisatiebarrièrecoatings door geactiveerde faseverandering en gestimuleerde harding" presenteerde Steven Mookhoek een onderzoek dat dr. Natalya Sitnikova samen met hem onder leiding van Hartmut Fischer van TNO uitvoert. Met professor Van

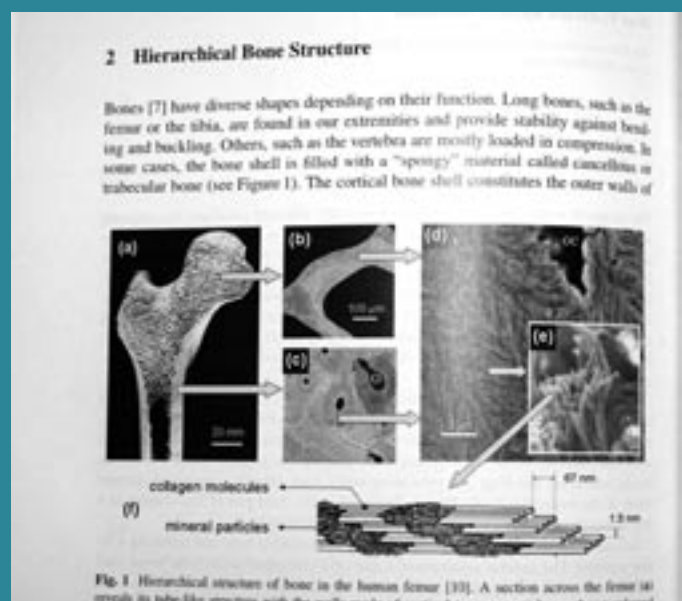


De oervorm van zelfherstellende materialen: ingebouwde capsules met reparatievloeistof.

der Zwaag (TU Delft) en in samenwerking met E-on en KEMA, wordt gewerkt aan een zelfherstellende coating ter vervanging van de rubber liners in ontzwevelingsinstallaties voor energiecentrales. Deze degraderen in de loop der tijd door de extreme omstandig-

de lucht. Enigszins vergelijkbaar is de zelfherstellende oxidekeramische deklaag van bijvoorbeeld yttriumgestabiliseerd zirconium op onderdelen van vrachtwagenmotoren.

Bij het onderzoek wordt rijkelijk afgekeken uit de natuur, zoals het bot of de huid, die een wonderlijke zelfreparatiefunctie hebben. Het ideale zelfherstellende materiaal heeft geen externe impuls nodig om aan het repareren te gaan (het beschadigingsmechanisme zou de reparatie in gang moeten zetten). Het ideale materiaal is bovendien na reparatie functioneel even goed, de reparatie is herhaaldelijk mogelijk op dezelfde plaats, en de werkzaamheid moet gedurende de gebruiksduur van het object zeker zijn. En het zou natuurlijk een gunstige bijkomstigheid zijn als Nederlandse bedrijven het op de markt brengen, vandaar de interesse van Economische Zaken om deze belangrijke pioniersjaren te ondersteunen. Getuige de presentaties in Gouda tijdens alweer het derde symposium, zijn sommige vindingen uit het tenderprogramma van 2006 al vrij ver gevorderd. Thema's die waarschijnlijk op brede belangstelling kunnen rekenen, zijn zelfherstellend asfalt, zelfherstellend staal, geheugenmetaal als vormherstellend wapeningsdraad, kogelvrij of inslagbestendig glas, of verbeterd vermoeiingsgedrag bij vliegtuigaluminium.



Zoals het standaardwerk "Self Healing Materials" (2007) uiteenzet, wordt de natuur als voorbeeld genomen (p. 324).

heden (temperatuur, pH, mechanische belastingen) die tijdens het proces aanwezig zijn, waarna de hele structuur kan gaan corroderen. Aangezien het veelal moeilijk inspecteerbare installatiedelen betreft, is een polymerliner met zelfherstellende functie hier een uitkomst. Doel is een lange levensduur te bereiken zonder tussentijds te hoeven repareren. De basis is een nitrilerubber en een PVC-systeem, met 23-45wt% acrylonitrile. Testen op een deklaag met 70% PVC toonde een PVC-aanrijking aan het oppervlak. Beide hebben een totaal verschillend bevochtigingsgedrag. Verrassend was, dat gedrag niet uiteenloopt na honderden uren etsen, blijkt contacthoekmetingen. Voorlopige conclusie was dat de oppervlakaanrijking te versterken is door warmte-inbreng, en de benattingsmetingen laat zien dat het resultaat dan richting PVC-eigenschappen gaat. De planning is, meer metingen te gaan doen onder verschillende temperaturen en warmtegradiënten.

## ZELFHERSTELLEDE POEDERCOATINGS

Onder de titel "Corrosiebescherming door reversibele crosslinks van poedercoatings" werd een project gepresenteerd waarvan een voorloper op de VISEM-Technodag van 2007 gepresenteerd was door TNO. De uitvoering is een samenwerking van de TU Eindhoven, de TU Delft, Corus Technologies en DSM Coating Resins. In een nabeschouwing van het Nürnberg Congress (tegenwoordig European Coatings Congress) maakte vakblad Oppervlaktetechnieken hierover in het verleden al melding. Hartmut Fischer van TNO Industrie en Techniek noemde als idee achter het project een actieve en passieve corrosiebescherming met ingebouwd zelfherstellend mechanisme. Het is gebaseerd op een retro-Diels/Alder-reactie, dus een omkeerbare variant van de chemische reactie die iedereen van zijn chemielessen kent. Er is een thermische stimulering nodig, evenals inspectie van de vermeende beschadigde plek in de coating. Dat is het probleem, want er verloopt enige tijd tussen beschadiging en reparatie. "We zoeken nog twee postdocs die het onderzoek gaan uitvoeren", zo werd de achilleshiel van de Nederlandse kenniseconomie fijntjes verwoord.

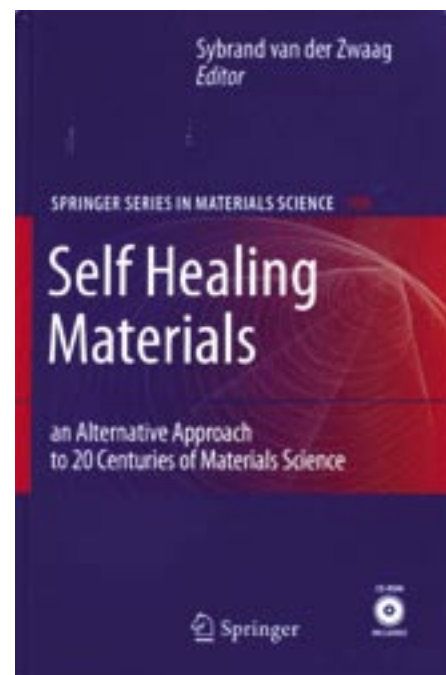
## DE JONGE GENERATIE BOEIEN MET CHEMISCHE TECHNOLOGIE

Op dat vlak werd overigens wel een ambitie van het IOP gemeld: het sponsoren van een onderwijsmodel voor HBO en vierde klas HAVO: acht lessen over zelfherstellende materialen om bij de jonge generatie een hernieuwde fascinatie voor de materiaal-

kundige studies te wekken. Het richt zich vooralsnog vooral op versterkt zelfherstellend beton, maar het heeft ook raakvlakken met polymeren en coatings. In de zomer van 2009 wordt een eerste experimentele start gemaakt, op 4 VWO en 4 HAVO. Dit IOP is van de ruim dertig die er in 25 jaar geweest zijn waarschijnlijk de eerste met een dergelijk initiatief. In november volgt een promotour en is er waarschijnlijk de publicatie van een artikel in "Kijk", een boeiend en populair magazine waar jonge mensen mee bereikt worden.

## CHROMAATVERVANGER

Ander onderzoek naar zelfherstellende materialen ging over chromaatvervangers, aangezien zeswaardig chroom in conversielagen onder coatings van zichzelf een reparatie-effect heeft bij beschadiging van de coating. De geleidelijke uitfasering van deze chemische voorbehandeling heeft vanzelfsprekend de aandacht getrokken van diverse wetenschappers, gezien het industriële belang dat ermee gemoeid is. De TU Delft en onderzoeksinstituut CSIRO uit Australië werken hierin samen. De ambitieuze titel "Pre-emptive healing of corrosion attack" deed al denken aan de omstrede geopolitiek van de voorzorgsaanval (pre-emptive strike). Tot nog toe zijn chromaathoudende deklaagsystemen vaak het adequate antwoord op de vraag naar langetermijnduurzaamheid. Een groot voordeel van chromaten is namelijk dat ze van nature de neiging hebben een kras weer te dichten, waardoor onderroest vanuit die kras onwaarschijnlijk is. Dat betreft dan wel technische duurzaamheid, waarbij dat zich via de levensduurverlenging en dus grondstofbesparing natuurlijk ook ecologisch gunstig vertaalt. Maar chromaten zijn tijdens het productieproces kankerwekkend bij inname, en daarmee als procesvloeistof steeds minder gewenst. Voor de maatschappelijke duurzaamheid van het vakgebied is het dus een logische zaak deze zoveel mogelijk uit te faseren. De zoektocht naar een opvolger voor dit zelfherstellende conversiesysteem dat zowel de corrosiewering als de lakhechting ten goede komt, kan dus niet ontbreken in het IOP-programma. Negen metalen werden met een Multi-elektrode gelijktijdig onderzocht, met een inhibitor in vier concentraties, zodat tegelijk 36 testen liepen. Deze zogeheten visuele Multi-channel-techniek, waarbij elektrolyten door kanalen gevoerd worden om te zien in hoeverre de inhibitors het metaal beschermen, vergt slechts 24 uur in plaats van vele dagen van een inhibitortest. Met deze simultaan-testen wordt onderzocht welke vrijgave-



Boek onder redactie van prof. S. van der Zwaag, inclusief CD-ROM van de lezingen op het eerste Self Healing Materials congres, Noordwijk, 2007, uitgeverij Springer, Dordrecht. ISBN 978-1-4020-6249-0

mechanismen effectief zijn en in hoeverre alleen herstellend materiaal vrijkomt indien dat ook werkelijk nodig is.

## VOORZORGSAAINVALLEN

Voorzorgsaanvallen van andere instituten en bedrijven betroffen het opvangen van vervormingsscheuren bij het buigen van vorgelakte plaat en door verschil in uitzettingscoëfficiënten van organische coatings en staal, hetgeen bij temperatuurwisselingen voor spanningen zorgt. De chemie is gebaseerd op waterstofbindingen: een eenvoudige waterstofbinding die erg makkelijk te maken is en ook op een grote schaal. Zo worden dimeren gevormd die sterke en reversibele bindingen maken in supramoleculaire polymeren met instelbare eigenschappen. Aan het eind van het congres werd de hoop uitgesproken, dat het Ministerie van Economische Zaken het belang van dit technologische onderzoek inziet en dat het IOP de benodigde 10 miljoen zal krijgen om het onderzoek in applicaties om te zetten.

## MEER INFORMATIE

Van 28 juni tot en met 1 juli wordt in Chicago de opvolger georganiseerd van het Self Healing Materials-congres te Noordwijk, dat in 2007 het eerste wereldcongres op dit vakgebied was.

[www.selfhealingmaterials.nl](http://www.selfhealingmaterials.nl)  
[S.vanderZwaag@tudelft.nl](mailto:S.vanderZwaag@tudelft.nl)