

Diss. ETH No. 19560

MICROSTRUCTURAL CONTROL OF PARTICLE-STABILIZED  
FOAMS

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTORIN DER WISSENSCHAFTEN

der

ETH ZÜRICH

vorgelegt von

FRANZISKA KRAUSS JUILLERAT

Dipl. Werkstoff-Ing. ETH

geboren am

11 Mai 1979

von

Stallikon (ZH) und Sornetan (BE)

Angenommen auf Antrag von

Prof. L.J. Gauckler

Prof. K. Rezwan

Dr. U.T. Gonzenbach

2011

# Zusammenfassung

Die in dieser Dissertation erarbeiteten, partikelstabilisierten Schäume zeigen ein reiches Spektrum an unterschiedlichen Eigenschaften, welche sehr interessant sein können für verschiedenste Anwendungen. Je nach verwendetem Material beinhalten diese Eigenschaften

- offene oder geschlossene Porosität
- Porenöffnungen zwischen 30  $\mu\text{m}$  und 2.1 mm
- Porositäten zwischen 7 und 95 vol%
- geringe Dichte
- hohe Grünfestigkeit
- Endformnähe nach dem Abbinden und Trocknen
- selbsthärtend
- selbstschäumend
- chemisch inert
- abrasions- und korrosionsbeständig
- möglicher zellbedingter Materialabbau
- hohe Temperaturresistenz
- multistrukturierte Mikrostruktur
- hierarchische Porenstruktur

Aufgrund dieser vielen Eigenschaften sind Anwendungen im Bereich Katalysator-träger und Filter für korrosive Flüssigkeiten, geschmolzene Metalle oder Abgase denkbar. Ebenso eignen sie sich als Hochtemperaturisulationsmaterial, Leichtbaukeramiken, Gerüststruktur für Bioanwendungen wie Knochenersatzmaterial, Knochengewebetechnologie und Zell- oder Bakterieninkubatoren, usw.

Für die partikelstabilisierte Schäumungsmethode werden, wie der Name schon sagt, Partikel zur Stabilisierung der Wasser-Luft-Grenzfläche von frischgeformten Gas- oder Luftblasen genutzt. Damit die Partikel diese Aufgabe wahrnehmen können, muss ihr Benetzungsverhalten so eingestellt werden, dass sie weder komplett hydrophil, noch komplett hydrophob sind. D.h. sie müssen einen dazwischenliegenden Benetzungswinkel von etwa  $70^\circ$  aufweisen, damit sie sich bevorzugt an der Wasser-Luft-Grenzfläche aufhalten. Die in dieser Dissertation benutzte Methode wird „*in-situ* Hydrophobisierung“ genannt, wobei die Partikel *in* der Suspension mit kurzkettigen, amphiphilen Molekülen modifiziert werden. Diese kurzkettigen Amphiphile haben eine hohe kritische Mizellenkonzentration, was es möglich macht, grosse Partikelvolumen zu modifizieren und dementsprechend, während des Schäumungsprozesses grosse Grenzflächen zu stabilisieren, um hochvolumige Schäume zu erhalten. Diese Art Schäume herzustellen ist eine sogenannte *direkte* Schäumungsmethode, d.h. die so modifizierten Suspensionen können direkt via mechanisches Schäumen oder *in-situ*

Gasreaktion geschäumt werden, wobei auf diese Weise hochstabile, nasse Schäume produziert werden. Nach einem Selbsthärtungs-, oder Trocknungs- und Sinterschritt bekommt man poröse Keramiken mit einer einstellbaren Mikrostruktur und unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften.

In dieser Doktorarbeit werden die Schlüsselparameter beschrieben, welche die finale Mikrostruktur der partikelstabilisierten Schäume und die Eigenschaften der resultierenden Keramik steuern. Diese Abhandlung trägt dazu bei, dass die involvierten Mechanismen zur Herstellung offenporiger Schäume besser verstanden werden. Durch die Kombination inerter Aluminiumoxidpartikel mit einem anorganischen Binder wie Kalzium-Aluminat-Zement, können selbst-härtende, poröse Materialien mit einstellbaren Porendurchmessern, Porverbindungen und Porositäten synthetisiert werden. Durch die Zementreaktion werden die Schaumwände selbst porös, was zu einer hierarchischen Porenstruktur und einer hochausgerichteten Oberflächentextur an den Porenoberflächen führt. Desweiteren können mit dieser Methode rissfreie, endformnahe Bauteile produziert werden, da die Schäume beim Härten und darauffolgenden Trocknen vernachlässigbaren Schwund oder Schwellen zeigen. Der Grund dafür ist die Zementabbindungsreaktion, welche das Wasser in die Kristallstruktur einbaut. Ein weiterer Vorteil des Kalziumaluminates ist die anfängliche Induktionsphase vor der eigentlichen Härtereaktion, bei welcher die Zementpartikel temporär *passiviert* werden. Das führt dazu, dass die Zementpartikel nicht nur als anorganischer Binder gebraucht werden können, sondern gleichzeitig als schaumstabilisierende Phase, wobei die nassen Zementschäume ihre Form bis nach dem Abbinden beibehalten. Die verschiedenen Schäume wurden mittels unterschiedlicher Küchenmaschinen, oder mit einer *in-situ* Gasreaktion ( $\text{MnO}_2$ -katalysierter  $\text{H}_2\text{O}_2$  Abbau) geschäumt.

Um weitere Porendimensionen, wie z.B. durchgehende Porenkanäle oder Bauteile mit multistrukturierten Porengeometrien, in unsere Schäume einzubauen, wurde die direkte Schäumungsmethode mit der Replikamethode und der Porenbildner Methode kombiniert. Dabei wurden unterschiedliche polymerische Schäume mit verschiedenen partikelstabilisierten Schäumen infiltriert, der überschüssige Schaum entfernt und die Bauteile gesintert. Durch die Wahl unterschiedlicher Schäume sind die resultierenden Porengeometrien äusserst vielfältig und es können nicht nur Polymerschaum-Positive oder Negative hergestellt werden, sondern auch multistrukturierte Bauteile. Dabei werden einzelne Schichten mit unterschiedlichen Geometrien im nassen Zustand aneinandergesetzt, abgebunden und gesintert, damit sich der Polymerschaum verflüchtigt. Die Vielseitigkeit dieser Methode erlaubt es, eine riesige Anzahl möglicher Mikrostrukturen zu generieren, von Porgradienten über Sandwichstrukturen zu knochenähnlichen Bauteilen, etc.

Ebenso wurde in dieser Doktorarbeit gezeigt, dass die gesinterten Kalziumaluminat/ $\alpha$ -Aluminiumoxid-Schäume kompatibel sind mit unterschiedlichen menschlichen Zellen und Zelllinien. Experimente haben gezeigt, dass Primärzellen und Zelllinien die Schäume kolonialisieren, sich anhaften und sich sogar darin vermehren. Die Anzahl Zellen, die die Schäume kolonisieren ist abhängig von der Mikrostruktur, wobei wir klar zeigen konnten, dass die Mikrostruktur unserer Schäume für diesen Zweck geeignet ist.

In einem darauffolgenden Schritt wurden Schäume aus Hydroxyapatit $\beta$ and –Tri-Kalziumphosphat hergestellt, um chemische Anforderungen für knochenähnlichere und resorbierbare Knochenerstzmaterialien zu erfüllen. Für dieses laufende Projekt müssen aber vorerst noch weitere Methoden ausprobiert werden, um die gewünschte Porenstruktur zu erhalten und das Selbsthärten der Strukturen masszuschneiden.

# Summary

The particle-stabilized foams developed in this thesis have several attributes which make them unique and interesting for various possible applications. Depending on the material used, these properties include

- open or closed porosity
- pore sizes between 30  $\mu\text{m}$  and 2.1 mm
- porosities between 7 and 95 vol%
- low density
- high green strength
- near-net-shape ability
- self-hardening ability
- self-foaming ability
- chemical inertness
- abrasion and corrosion resistance
- possible cell-mediated resorption
- high temperature resistance
- multi-structured microstructures
- hierarchical pore structures

Hence, the possible applications are manifold and may include substrates for catalysts, and filters for corrosive liquids, molten metals or exhaust gasses, high-temperature insulation material, light-weight ceramics, scaffolds for bio-applications such as bone grafts, hard tissue engineering, and incubators for cells or bacteria, etc.

In particle-stabilized foaming, particles are used to stabilize the air-water interface of freshly foamed bubbles. For the particles being able to do so, their wettability needs to be tailored to reach intermediate contact angles of around  $70^\circ$  in order to be driven from the aqueous suspension to the liquid-gas interface. The method used herein makes use of *in-situ* modifying the particles with short-chain amphiphiles with a high critical micelle concentration in order to functionalize high particle concentrations and stabilize large foam volumes. Upon mechanical frothing or *in-situ* gas-formation, these modified suspensions are directly foamed, and highly stable wet foams are produced. *In-situ* hardening, or drying and sintering then produces porous ceramic materials with tailorable microstructural and mechanical features.

This thesis describes the main parameters which govern the final microstructures of particle-stabilized foams and contributes to a better understanding of the processes involved in the formation of interconnected pore structures. By using inert alumina particles as foam stabilizers and combining them with an inorganic binder such as calcium aluminate cement, self-hardening porous materials with adjustable pore sizes,

pore interconnections and porosities are obtained. Due to the cement setting reaction, the pore walls are porous themselves, leading to hierarchical pore structures and highly ordered crystallite structuring at the pore surfaces. Furthermore, crack-free near-net-shape samples can be produced due to the negligible shrinkage (or swelling) during hardening, owing to the water consuming cement hydration reaction. It was further found that due to the initial induction phase of the cement hardening reaction, the *temporarily passivated* cement particles can be used as foam-stabilizers themselves, and upon the hardening reaction, the foam structure is maintained. Foaming was achieved using kitchen blenders, and also through *in-situ* MnO<sub>2</sub>-catalyzed oxygen gas formation from H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition.

In order to introduce a second degree of porosity such as connected pore channels into our foams, the direct foaming of calcium aluminate-alumina was combined with the well-known replica and sacrificial templating method. Infiltration of particle-stabilized foams into polymeric sponges of various microstructures and subsequent removal of excess foam lead to positive or negative templating of the polymeric sponge and to foams with unique microstructures after sintering. The particle-stabilized foams and the polymeric sponges can be chosen separately to well adjust the desired microstructure. Furthermore, the assembly of differently infiltrated positive and/or negative templating foams in the wet, unhardened state opens the doorway to producing a near infinite number of possible microstructures, ranging from pore gradients, over sandwich structures to bone-like structures.

It was further demonstrated that the sintered calcium aluminate enriched alumina foams are compatible to various human-derived cells and cell lines. Cell assays showed that cells colonize and adhere to these substrates, and even proliferate. The number of cells found inside the foams is dependent on the microstructure of the sintered particle-stabilized foams and it could be clearly demonstrated that the obtained open-porous microstructures are suitable for cell colonization.

In a further step, foams were developed from hydroxyapatite and  $\beta$ -tri-calcium phosphate in order to meet the requirements to produce non-permanent biomaterials which are closer to the inorganic phase of bone. In this ongoing project, further means have still to be found to obtain a tailored open-porosity and possibly also foams with a self-setting ability.