PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C04B 38/06

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 95/09822**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. April 1995 (13.04.95)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/03265

(22) Internationales Anmeldedatum: 30. September 1994 (30.09.94)

(30) Prioritätsdaten:
P 43 33 639.6 2. Oktober 1993 (02.10.93) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: CERASIV GMBH INNOVATIVES KERAMIK-ENGINEERING [DE/DE]; Fabrikstrasse 23-29, D-73207 Plochingen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: NAGEL, Alwin [DE/DE]; Max-Liebermann-Strasse 15, D-73257 Köngen (DE). ROGOWSKI, Dirk [DE/DE]; Römerstrasse 13, D-73061 Bünzwangen (DE).

(74) Anwälte: UPPENA, Franz usw.; Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, D-53839 Troisdorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, JP, KR, NO, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: MOLDED ARTICLE

(54) Bezeichnung: FORMTEIL

(57) Abstract

The invention pertains to self-supporting, highly porous molded articles made from solids using powder technology, to methods for producing them and to the use of the molded articles as per the invention.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind selbsttragende hochporöse, pulvertechnologisch hergestellte Formteile aus Feststoffen, Verfahren zu deren Herstellung, sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen Formteile.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	**GA**	Gabon	**MR**	Mauretanien
AU	Australien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MW**	Malawi
BB	Barbados	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BJ	Benin	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BR	Brasilien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BY	Belarus	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
CA	Kanada	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CG	Kongo	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CH	Schweiz	**KR**	Republik Korea	**SI**	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	**KZ**	Kasachstan	**SK**	Slowakei
CM	Kamerun	**LI**	Liechtenstein	**SN**	Senegal
CN	China	**LK**	Sri Lanka	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
ES	Spanien	**MG**	Madagaskar	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**ML**	Mali	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MN**	Mongolei	**VN**	Vietnam

Formteil

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind selbsttragende, hochporöse, pulvertechnologisch hergestellte Formteile aus metallischen oder nichtmetallischen Feststoffen, Verfahren zu deren Herstellung, sowie die Verwendung der erfindungsgemäßen Formteile.

Poröse keramische Formkörper sind an sich bekannt. Sie werden beispielsweise über organische Schaumstoffkörper, die mit einem keramischen Schlicker getränkt werden, hergestellt. Nach dem Trocknen und Ausbrennen der organischen Bestandteile bleibt als Negativ des Schaumstoffkörpers der poröse keramische Formkörper zurück (sog. "lost form"-Verfahren; DE-OS 23 01 662). Eine andere Möglichkeit besteht in der direkten Aufschäumung eines in einer Form befindlichen keramischen Schlickers durch Treibmittel und anschließender Trocknung. Ebenso möglich ist die Verwendung organischer Füllstoffe als Porenbildner in keramischen Massen bei der Herstellung von porösen Formkörpern. Die Nachteile dieser im Stand der Technik bekannten porösen Formkörper sind die Begrenzung des Porenanteils, die Ausbildung einer geschlossenen Porosität, die im mikroskopischen Maßstab inhomogene Porenverteilung, der hohe Bedarf an organischen Füllstoffen, die zeitaufwendige Herstellung oder die Beschränkung auf feine Pulver.

In der DE-OS 41 02 430 wird ein Verfahren zur Herstellung feinporiger Festkörper mit hohem Porenvolumen beschrieben, bei

ORIGINAL UNTERLAGEN

dem eine grobdisperse, sedimentationsfähige Mischung aus einer flüssigen Phase und festen Teilchen zur Sedimentation gebracht und das Sediment in Gegenwart der flüssigen Phase durch chemische Reaktion zwischen den Sedimentpartikeln zu einem porösen Körper verfestigt wird, der eine ausreichende Formstabilität für eine Wärmebehandlung aufweist. Diese Festkörper werden anschließend vorzugsweise bei einer Temperatur von über 1000°C gesintert. Der Nachteil bei diesem Verfahren besteht darin, daß die flüssige Phase und die Sedimentationspartikel aufeinander abgestimmt werden müssen, damit eine chemische Reaktion zwischen den Sedimentpartikeln ermöglicht wird. Die Sedimentpartikel sind durch die chemische Reaktion direkt, ohne Bindemittel miteinander verbunden. Es entstehen somit einphasige, feinporige Festkörper.

Verwendung finden poröse keramische Formkörper in vielfältiger Weise. Sie eignen sich beispielsweise zum Einsatz als Leichtbaustein, als Trägermaterial für andere flüssige oder feste Phasen, als Isolations-, Konstruktions-, Füll- oder Filtermaterial. Ein besonderes Einsatzgebiet hat sich den porösen keramischen Formkörpern in neuerer Zeit erschlossen. Zur Reduzierung der Fahrzeuggesamtmasse werden im Personenwagenbau in zunehmenden Maße Leichtbauwerkstoffe verwendet. Um die notwendigen Stabilitäten zu gewährleisten, werden poröse keramische Formkörper mit den Leichtmetallegierungen infiltriert.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, poröse, pulvertechnologisch herstellbare keramische Formkörper bereitzustellen, die die Nachteile der aus dem Stand der Technik bekannten porösen Formkörper nicht aufweisen.

Gelöst wird die Aufgabe dadurch, daß pulvertechnologisch ein hochporöses, selbsttragendes Formteil hergestellt wird, das aus metallischen oder nichtmetallischen Feststoffen (Feststoffphase/n), mindestens einem Bindemittel (Bindemittelphase/n) und Poren besteht. Als Feststoffe können allein oder als Mischung organische Pulver, beispielsweise Kohlenstoff, natürliche oder synthetische Polymere, metallische Bestandteile, wie beispielsweise Kupfer, Messing, Bronze, Magnesium, Zink, Blei, Aluminium, Silizium, Titan, Vanadium, Mangan, Eisen, Kobalt, Chrom, Molybdän, Nickel oder intermetallische Phasen der Elemente oder Carbide, Nitride, Silizide, Boride, Oxide der Elemente oder Kombinationen wie beispielsweise TiCN oder FeB_x oder Mischungen dieser Bestandteile eingesetzt werden. Die Feststoffe werden in Mengen von 10 bis 40 Vol.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Vol.-% eingesetzt. Die Korngröße kann dabei von 0,5 bis 500 µm, vorzugsweise von 1 bis 200 µm variieren und kann in jedem Einzelfall auf den jeweiligen Anwendungsfall abgestimmt werden. Gegebenenfalls können außerdem Zusatzstoffe enthalten sein. Hierzu zählen Stoffe, die im Vergleich zu den eingesetzten Feststoffen relativ weich sind, beispielsweise Molybdänsulfid oder Graphit.

Als anorganische Bindemittel können solche eingesetzt werden, die die Feststoffpartikel miteinander verbinden, ohne daß für die Bindung eine chemische Reaktion zwischen den Feststoffpartikeln erforderlich ist. Geeignet sind beispielsweise Bindemittel auf Phosphat-, Borat-, Sulfat-, Oxid- oder Silikatbasis, besonders bevorzugt kann Natronwasserglas in Mengen von 1 bis 15 Vol.-%, vorzugsweise von 3 bis 7,0 Vol.-% eingesetzt werden. Ebenfalls verwendbar ist Bentonit. Die Pulverkorngröße der eingesetzten Binder kann von 0,1 bis 30 µm variieren. Je nach Anwendung können die anorganischen Binder durch Zugabe

von beispielsweise Alkali, Erdalkali, Bor oder ähnlichem in ihren Schmelzpunkten und/oder ihrem Benetzungsverhalten modifiziert werden.

Die Porosität der erfindungsgemäßen Formkörper kann 50 bis 90% betragen, wobei die Porengrößenverteilung durch die Größenverteilung der eingesetzten Feststoffe, des anorganischen Binders und durch die thermische Behandlung einzustellen ist.

Erfindungsgemäß werden die Formteile auf folgende Weise hergestellt: Die Bestandteile Feststoffpulver, anorganische(r) Binder, organische(s) Bindemittel und gegebenenfalls die Zusatzstoffe werden in Wasser beispielsweise mittels eines konventionellen Rührwerks oder eines schnellaufenden Dissolveraggregats gemischt und dispergiert. Das organische Bindemittel besteht aus wasserlöslichen und/oder dispergierbaren Substanzen wie beispielsweise Methylcellulose, Polyvinylalkohol, Alginat, Stärke oder Agar-Agar oder auch aus Kombinationen dieser Substanzen. Bei der Herstellung des Schlickers kann zur Erhöhung der Viskosität gegebenenfalls ein Stellmittel, beispielsweise Bentonit zugesetzt werden, wodurch Sedimentation oder Entmischungvermieden werden kann. Schaumbildung kann durch Zugabe eines Entschäumers verhindert werden. Um die Auflösung der Hilfsmittel zu erleichtern, kann der Gießschlicker während des Rührens erwärmt werden, gegebenenfalls bis auf über 90°C. Der Schlicker wird anschließend je nach eingesetztem organischen Bindemittel entweder nach dem Gelgießverfahren oder nach dem Gefriergießverfahren in die dem Formteil entsprechende negative Gießform gegossen. Die Gießform kann

aus beliebigen porenfreien, glatten Materialien wie beispielsweise Aluminium, Kunststoff oder Stahl bestehen und muß in ihren Dimensionen auf die nachfolgenden homogenen Maßänderungen, die durch Schwindung beim Trocknen oder der Temperaturbehandlung eintreten, abgestimmt sein. Je nach gewünschter Geometrie kann die Gießform teilbar sein. Beim Gefriergießverfahren kann die Form auch wie eine konventionelle Spritzgußform für die Kunststoffverarbeitung ausgebildet sein. Die Einspritzgeschwindigkeit ist in diesem Fall abhängig vom Versatz und der Geometrie und ist einstellbar. Der Einspritzdruck kann je nach der eingestellten Viskosität von 10 kPa bis zu hohen Drücken von 100 MPa variiert werden. Vorteilhafterweise werden die Gießformen vor dem Gießen mit einem Trennmittel, beispielsweise mit Seife, Fett oder Öl beschichet.

Bei Verwendung organischer Bindemittel mit temperaturbedingtem Sol-Gel-Übergang, beispielsweise Stärke oder Agar-Agar, wird der Schlicker nach dem Gelgießverfahren warm in die negative Gießform gegossen, in der er sich beim Erkalten verfestigt. Nach dem Gelieren des Formteils kann dieser entweder der Form entnommen und anschließend eingefroren werden oder die Entformung erfolgt im gefrorenen Zustand, falls dies beispielsweise aus Stabilitätsgründen, speziell bei dünnen Wandstärken erforderlich ist. Bei Verwendung nicht gelierfähiger organischer Bindemittel, wie beispielsweise Methylcellulose oder Polyvinylalkohol, wird der Schlicker nach dem Gefriergießverfahren bei Temperaturen von 0 bis 30°C in eine auf -60 bis -5°C vorgekühlte Form gegossen. Hierbei gefriert der Wasseranteil, abhängig von den gelösten Bindern und Salzen, bei Temperaturen von -30°C bis 0°C. Der homogene Schlickerzustand wird hierbei fixiert und verfestigt. Das Formteil wird der kühlbaren Form entnommen und kann im gekühlten Zustand zwischengelagert werden.

Das erhaltene, eingefrorene Formteil wird anschließend in einem Vakuum von maximal 600 Pa (6 mbar) und einer Temperatur, die sicherstellt, daß das Formteil an keiner Stelle aufschmilzt, beispielsweise einer Temperatur von 0 bis 60°C, getrocknet.

Bei diesem Trocknungsprozeß sind die Bedingungen außerdem so zu wählen, daß eine zu schnelle und damit inhomogene Trocknung möglichst vermieden wird. Hierdurch kann sichergestellt werden, daß keine Risse bei der durch die Trocknung erfolgenden linearen Schwindung von 1 bis 8% erzeugt werden. Die Trocknungszeit hängt ab von der Geometrie und den Wandstärken des Formteils und kann bis zu 100 Stunden betragen. Der getrocknete Grünkörper besteht aus den mit dem oder den organischen Binder(n) vernetzten Feststoffpartikeln und den gleichmäßig verteilten anorganischen Binderkomponenten.

Bei der anschließenden Temperaturbehandlung wird der organische Binderanteil ausgetrieben und die gut infiltrierbare Porositätsstruktur erzeugt. Der anorganische Binder härtet aus bzw. schmilzt bei diesem thermischen Prozeß auf und verbindet (verklebt) so die Feststoffkörner untereinander. Der Grünkörper wird hierbei zumindest so weit erwärmt, daß der organische Anteil sowie eventuell vorhandenes Kristallwasser ausgetrieben wird. Außerdem muß sichergestellt werden, daß der anorganische Binder aushärten bzw. aufschmelzen kann, um so die Feststoffpartikel miteinander zu verkleben. Die für diesen Vorgang erforderliche Temperatur richtet sich also nach dem eingesetzten anorganischen Bindemittel. Sintertemperaturen sind nicht erforderlich. Im allgemeinen reicht es aus, wenn der Grünkörper mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 50 bis 2000 K/h auf 600 bis 1500°C an Luft, in einer Schutzgasatmosphäre oder im Vakuum aufgeheizt und für 0 bis 5 Stunden bei der Maximaltemperatur gehalten wird. Inerte Bedingungen sind dann erforder-

lich, wenn oxidationsempfindliche Feststoffe oder Bindersysteme zur Anwendung kommen. Der organische Anteil ebenso wie eventuell vorhandenes Kristallwasser wird bereits bei Temperaturen unter 500°C ausgetrieben.

Falls erforderlich, kann das erhaltene Formteil einer mechanischen Bearbeitung, beispielsweise durch Drehen, Fräsen, Bohren, Schleifen oder ähnliches zugeführt werden.

Auf diese Weise erhält man zweiphasige, selbsttragende, hochporöse Formteile, die eine hervorragende Verteilungshomogenität hinsichtlich der Feststoff-/Bindemittelphase(n) auf der einen und den Poren auf der anderen Seite aufweisen. Zweiphasig im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, daß das erfindungsgemäße Formteil aus einer Feststoffphase und einer Bindemittelphase besteht. Sowohl die Feststoff- als auch die Bindemittelphase kann jedoch aus einem oder mehreren Bestandteil/en bestehen. Zur qualitativen und quantitativen Beschreibung der Verteilungshomogenitäten der erfindungsgemäßen Formteile kann die sog. Quadratrastermethode herangezogen werden (H. Wendrock, G. Ehrlich: "Homogenitätsbeurteilung von mehrphasigen Festkörpern und Festkörpergemischen", ZFW Dresden, 1990). Hierbei werden die zu charakterisierenden Gefügeschliffe in quadratische Meßfenster unterteilt. In mehreren Meßserien mit jeweils unterschiedlicher Meßfenstergröße wird in einer statistisch ausreichenden Zahl von Testquadraten jeweils die Objektanzahl bzw. der Flächenanteil ermittelt und die Standardabweichung berechnet. Die Auswertung der Meßfenster kann halb- bzw. vollautomatisch über Punkt-, Linear- oder Flächenanalyse erfolgen. Bezieht man die Standardabweichung auf die entsprechende Meßfenstergröße (-kantenlänge), so wird als Homogenitätskenngröße diejenige Stelle vorgeschlagen, an der die Standardabweichung deutlich ansteigt (Figur 1). Bei den erfindungsgemäßen hochporösen Formkörpern liegt dieser

Wert bei ca. 150 bis 250 µm (Figur 2). Bei porösen Formkörpern, die beispielsweise nach einem Schaumverfahren mit Porengrößen von 1 bis 4 mm hergestellt sind, liegt die Homogenitätsgrenze bei 3.000 bis 10.000 µm (Figur 3). Auch bei Porengrößen von wenigen hundert µm liegt der Grenzwert noch bei 500 bis 1.000 µm. Mit noch kleineren Poren kann der hohe Porositätsanteil nicht mehr erreicht werden.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Formkörper besteht in dem besonders günstigen Verhältnis der Porengröße zur Korngröße.

Während beispielsweise die nach einem Schaumverfahren hergestellten Formkörper selbst bei kleineren Poren Porengrößen aufweisen, die bis zu mehreren Zehnerpotenzen über der mittleren Korngröße der eingesetzten Feststoffe liegen (Figur 4 und 5), ist die Porengröße der erfindungsgemäßen Formkörper nur um den Faktor 2 bis 5 größer als die mittlere Korngröße der eingesetzten Feststoffe.

Verwendet werden können die erfindungsgemäßen Formteile beispielsweise zur Herstellung von feststoffverstärkten Bauteilen aber auch als Leichtbaustein, als Trägermaterial für andere flüssige oder feste Phasen, als Isolations-, Konstruktions-, Füll- oder Filtermaterial. Die hochporösen erfindungsgemäßen Formteile erlauben durch die Verwendung konventioneller Umschmelzverfahren selbst die Infiltration der Formteile mit untereutektischer konventioneller Umschmelzlegierung.

Aufgrund der hohen Porosität des erfindungsgemäßen Formteils kann es sowohl im sogenannten Squeeze-Casting-Verfahren, als auch im konventionellen Druckgießverfahren umgossen werden. Die hohe Stabilität und texturfreie Ausbildung des Formteils

ermöglicht die Anwendung von sehr hohen Eingießgeschwindigkeiten und ist daher ganz besonders geeignet für das konventionelle, wirtschaftlich sehr attraktive Druckgießverfahren.

Wie die Vergleichsversuche zeigen, können bei anderen pulvertechnologischen Formgebungsverfahren nicht die Porositäten erzeugt werden, die für eine beim Druckguß übliche Infiltrationsgeschwindigkeit notwendig sind. Des weiteren ist der Feststoffanteil nicht auf die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren möglichen niedrigen Werte zu reduzieren.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern ohne sie jedoch einzuschränken:

Beispiel 1; Gelgießen:

1,5 Vol.-% Agar-Agar, fein gepulvert, werden in 73,5 Vol.-% Wasser unter Erwärmen auf etwa 95°C gelöst. Zu dem entstandenen Sol werden unter Rühren 18 Vol.-% Silizium der Körnung 1 bis 100 µm und der Reinheit >98% zugegeben. Nach Abkühlung auf 60°C werden 7,0 Vol.-% Natronwasserglas (35%ig) zugegeben. Der resultierende, dünnflüssige Schlicker wird in eine auf ca. 40°C vorgewärmte, metallische Negativform der gewünschten Geometrie gegossen. Nach Abkühlung auf 0 bis 10°C kann das Teil entformt werden und wird anschließend bei -30°C tiefgefroren. Im gefrorenen Zustand wird es bei 10 bis 20°C und <6 mbar gefriergetrocknet. Beim Trocknen tritt dabei eine lineare Schwindung von ca. 6% auf. Nach dem Trocknen wird das Teil in einem elektrisch beheizten Ofen innerhalb von 3 Stunden auf 1000°C aufgeheizt und verfestigt. Bei dieser Temperaturbehandlung tritt eine lineare Schwindung von ca. 1% auf. Im verfestigten Zustand hat das Teil eine Dichte von 0,6 bis 0,65 g/cm^3, was bei einer theoretischen Dichte des Siliziums von 2,33 g/cm^3

einer Porosität von 72 bis 74% entspricht. Die Festigkeit ist für das Handling und für eine mechanische Bearbeitung ausreichend.

Beispiel 2; Gefriergießen:

1,5 Vol.-% Methylcellulose werden in 73,5 Vol.-% Wasser gelöst. Unter Rühren werden 18 Vol.-% Silizium der Körnung 1 bis 100 µm und der Reinheit >98% zugegeben. Anschließend werden 7,0 Vol.-% Natronwasserglas (35%ig) zugegeben. Der resultierende, dünnflüssige Schlicker wird in eine metallische Negativform der gewünschten Geometrie gegossen. Nach Abkühlung auf -30°C wird das Teil im gefrorenen Zustand entformt und kann anschließend sofort gefriergetrocknet oder bei -30°C zwischengelagert werden. Gefriertrocknung und Temperaturbehandlung erfolgen wie im Beispiel 1 (Gelgießen). Die erzielten Eigenschaften sind identisch.

Vergleichsbeispiel 1; Isostatisches Pressen:

Silizium der Körnung 1 bis 100 µm und der Reinheit >98% wird in eine wasserdichte Gummiform der Abmessung 30x200 mm gefüllt. Nach dem isostatischen Pressen bei 1000 bar resultiert ein Formteil der Dichte 1,57 g/cm^3. Dies entspricht einer Porosität von 33%. Eine wesentlich niedrigere Vorverdichtung, d.h. höhere Porosität ist nicht möglich, da sonst die Festigkeit für das Handling nicht ausreicht. Durch Zusatz von organischen Bindern kann die Grünfestigkeit erhöht werden. Eine Reduzierung des Preßdrucks auf 400 bar ergibt ein Formteil mit 1,43 g/cm^3 Dichte, das entspricht 39% Porosität. Diese niedrigen und z.T. engen Porositäten sind für eine schnelle, homogene und mit wenig Druckaufbau verbundene Infiltration des Formteils mit einer Metallschmelze nicht ausreichend.

Vergleichsbeispiel 2; Kernschießen:

Silizium der Körnung 1 bis 100 µm und der Reinheit >98% wird mit einem reaktiven, organischen Binder versetzt. Über das Kernschießverfahren resultieren Formteile mit ähnlichen Dichten wie beim isostatischen Pressen (1,2 bis 1,5 g/cm³). Die nur wenig höhere Porosität führt zu den gleichen Schwierigkeiten beim Infiltrieren wie bei der Formgebung durch isostatisches Pressen.

Patentansprüche:

1. Hochporöses, selbsttragendes Formteil, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß es aus metallischen oder nicht metallischen Feststoffen (Feststoffphase/n) und mindestens einem Bindemittel (Bindemittelphase/n)besteht und daß die Porosität 50 bis 90 Vol.-% beträgt, wobei die Feststoffpartikel durch das oder die Bindemittel miteinander verbunden sind.

2. Formteil gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es als Feststoff organische Pulver, metallische Bestandteile oder Mischungen dieser Feststoffe enthält und die Porengröße um den Faktor 2 bis 5 größer ist, als die mittlere Korngröße des verwendeten Feststoffs.

3. Formteil gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Pulver Kohlenstoff, natürliche oder synthetische Polymere, als metallische Bestandteile Kupfer, Messing, Bronze, Magnesium, Zink, Blei, Aluminium, Silizium, Titan, Vanadium, Mangan, Eisen, Kobalt, Chrom, Molybdän, Nickel oder intermetallische Phasen der Elemente oder Carbide, Nitride, Silizide, Boride, Oxide der Elemente oder Kombinationen wie beispielsweise TiCN oder FeB_x oder Mischungen dieser Bestandteile, als Bindemittel anorganische Binder, vorzugsweise Binder auf Phosphat-Borat-, Sulfat-, Oxid- oder Silikatbasis eingesetzt werden.

4. Formteil gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Feststoff Silizium, Siliziumcarbid, Titancarbid oder Fe_3C und als Bindemittel Natronwasserglas eingesetzt wird.

5. Formteil gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Feststoffe in Mengen von 10 bis 40 Vol.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Vol.-%, mit einer Korngröße von 0,5 bis 500 µm, vorzugsweise 1 bis 200 µm und das Bindemittel in Mengen von 1 bis 20 Vol.-%, vorzugsweise von 3 bis 7,0 Vol.-% eingesetzt werden.

6. Verfahren zur Herstellung eines Formteils gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,

a) daß das Feststoffpulver, mindestens ein anorganischer Binder und mindestens ein organisches Bindemittel in Wasser gemischt und dispergiert werden,

b) daß der Gießschlicker je nach eingesetztem organischem Bindemittel entweder nach dem Gelgießverfahren oder nach dem Gefriergießverfahren in die dem Formteil entsprechende negative Gießform gegossen wird,

c) daß nach dem Verfestigen des Schlickers das Formteil der Form entnommen und anschließend eingefroren wird,

d) daß das erhaltene, eingefrorene Formteil in einem Vakuum von maximal 600 Pa (6 mbar), bei 0 bis 60°C getrocknet wird und

e) daß anschließend der Grünkörper an Luft, in einer Schutzgasatmosphäre oder im Vakuum auf bis zu 1500°C aufgeheizt und für 0 bis 5 Stunden bei der Maximal temperatur gehalten wird.

7. Verfahren zur Herstellung eines Formteils gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Bindemittel aus wasserlöslichen und/oder dispergierbaren Bindemitteln, wie beispielsweise Methylcellulose, Polyvinylalkohol, Alginat, Stärke oder Agar-Agar oder auch aus Kombinationen dieser Mittel besteht.

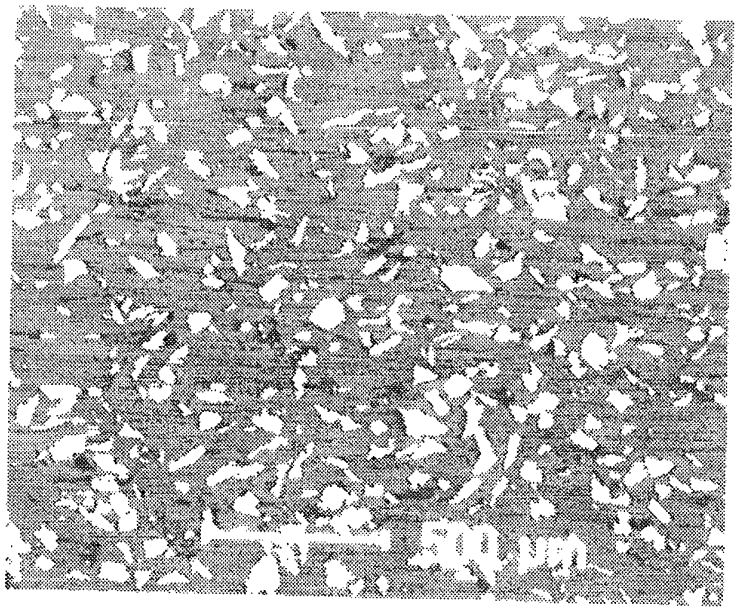
8. Verfahren zur Herstellung eines Formteils gemäß Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung des Gießschlickers ein Stellmittel, beispielsweise Bentonit und/oder ein Entschäumer zugesetzt wird.

9. Verfahren zur Herstellung eines Formteils gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Gießschlicker während des Rührens bis auf über 90°C erwärmt wird.

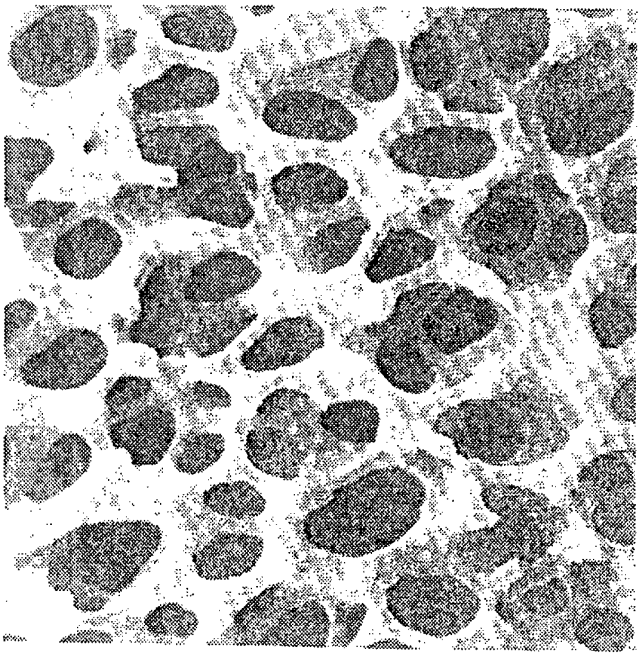
10. Verwendung des Formteils gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von feststoffverstärkten Bauteilen.

11. Verwendung des Formteils gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 als Leichtbaustein, als Trägermaterial für andere flüssige oder feste Phasen, als Isolations-, Konstruktions-, Füll- oder Filtermaterial.

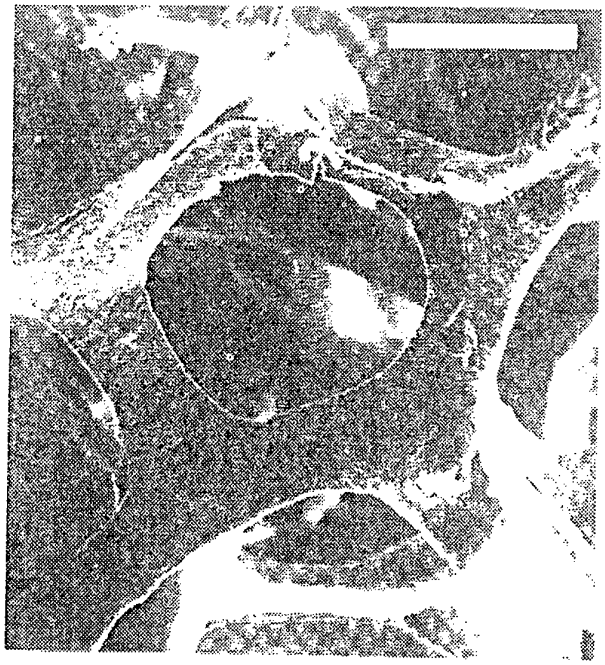
FIGUR 1



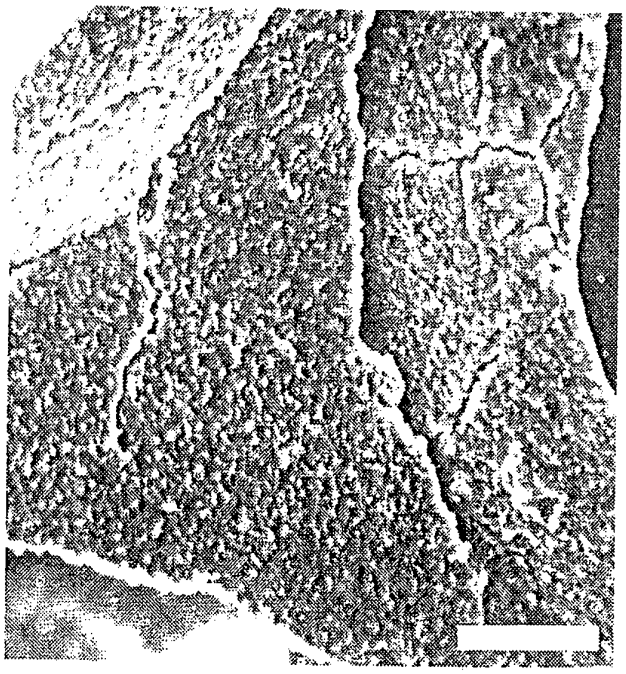
FIGUR 2



FIGUR 3



FIGUR 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna. .al Applicaaon No
PCT/EP 94/03265

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C04B38/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,21 50 735 (H.J.POEGEL) 19 April 1973 see the whole document ---	1-3,5, 10,11
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 116, no. 2, 13 January 1992, Columbus, Ohio, US; abstract no. 10397n, see abstract & SE,A,1 654 290 (ALL-UNION SCIENTIFIC RESEARCH INST. OF THE PORCELAIN-FAIENCE INDUSTRY & STATE DESIGN-CONSTRUCTION INST. OF FISHING FLEETS) 7 June 1991 --- -/--	1,6-8, 10,11

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 January 1995	24.01.95

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Theodoridou, E

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interna al Application No
PCT/EP 94/03265

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	AU,B,478 654 (MITSUI MINING & SMELTING CO. AND TOKYO KOKYU ROZAI CO.) 15 May 1975 see page 4, last paragraph - page 5, last paragraph see page 11, paragraph 2 - page 13, paragraph 2	1-3,10, 11
X	DATABASE WPI Week 8937, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-266690 & JP,A,01 192 765 (IBIDEN CO LTD) 2 August 1989 see abstract	6,10,11
A		1,4
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, no. 26, 28 June 1993, Columbus, Ohio, US; abstract no. 259867h, see abstract & JP,A,05 051 279 (NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE) 2 March 1993	6
A	CH,A,604 826 (COMMISSARIAT À L'ENERGIE ATOMIQUE) 15 September 1978	1,2,4, 10,11

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. ..al Application No
PCT/EP 94/03265

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-2150735	19-04-73	NONE	
SE-A-1654290		NONE	
AU-B-478654	15-05-75	AU-A- 6239873	15-05-75
JP-A-05051279	02-03-93	NONE	
CH-A-604826	15-09-78	AU-B- 505124	08-11-79
		AU-A- 2080476	29-06-78
		JP-A- 52094572	09-08-77
		SE-B- 422412	08-03-82
		SE-A- 7614637	30-06-77

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interna. ales Aktenzeichen
PCT/EP 94/03265

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C04B38/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE,A,21 50 735 (H.J.POEGEL) 19. April 1973 siehe das ganze Dokument ---	1-3,5, 10,11
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 116, no. 2, 13. Januar 1992, Columbus, Ohio, US; abstract no. 10397n, siehe Zusammenfassung & SE,A,1 654 290 (ALL-UNION SCIENTIFIC RESEARCH INST. OF THE PORCELAIN-FAIENCE INDUSTRY & STATE DESIGN-CONSTRUCTION INST. OF FISHING FLEETS) 7. Juni 1991 --- -/--	1,6-8, 10,11

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zumVerständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
12. Januar 1995	24. 01. 95

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Theodoridou, E

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	AU,B,478 654 (MITSUI MINING & SMELTING CO. AND TOKYO KOKYU ROZAI CO.) 15. Mai 1975 siehe Seite 4, letzter Absatz - Seite 5, letzter Absatz siehe Seite 11, Absatz 2 - Seite 13, Absatz 2	1-3,10, 11
X	DATABASE WPI Week 8937, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-266690 & JP,A,01 192 765 (IBIDEN CO LTD) 2. August 1989 siehe Zusammenfassung	6,10,11
A		1,4
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, no. 26, 28. Juni 1993, Columbus, Ohio, US; abstract no. 259867h, siehe Zusammenfassung & JP,A,05 051 279 (NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE) 2. März 1993	6
A	CH,A,604 826 (COMMISSARIAT À L'ENERGIE ATOMIQUE) 15. September 1978	1,2,4, 10,11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internes Aktenzeichen
PCT/EP 94/03265

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE-A-2150735	19-04-73	KEINE		
SE-A-1654290		KEINE		
AU-B-478654	15-05-75	AU-A-	6239873	15-05-75
JP-A-05051279	02-03-93	KEINE		
CH-A-604826	15-09-78	AU-B-	505124	08-11-79
		AU-A-	2080476	29-06-78
		JP-A-	52094572	09-08-77
		SE-B-	422412	08-03-82
		SE-A-	7614637	30-06-77