

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Juli 2009 (02.07.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/080560 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/067410

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Dezember 2008 (12.12.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2007 055 908.0
21. Dezember 2007 (21.12.2007) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): CERAMTEC AG [DE/DE]; Fabrikstrasse 23 - 29,
73207 Plochingen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ROGOWSKI, Dirk
[DE/DE]; Römerstrasse 13, 73061 Ebersbach a. d. Fils
(DE). LENKE, Ilka [DE/DE]; Hermannstr. 13, 73207
Plochingen (DE). THEIL, Michael [DE/DE]; Lohstrasse
19, 95615 Marktredwitz (DE).

(74) Anwalt: UPPENA, Franz; c/o Chemetall GmbH,
Trakehner Strasse 3, 60487 Frankfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM,
ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,
TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING PREFORMS FOR METAL-MATRIX COMPOSITES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PREFORMS FÜR METAL-MATRIX-COMPOSITES

(57) Abstract: The preform technology is preferred for the production of composite materials. The preform must have a high strength and the necessary porosity for the infiltration with the liquid metal. The invention comprises the properties of the preform being improved by an appropriate selection of the size and type of the fibers and/or the particles of the secondary phase and/or the implementation of a special pore structure. In particular, the strength of the preform is increased and/or the temperature for solidifying the preform can be reduced by the use of an additional secondary phase in the nanoscale range.

(57) Zusammenfassung: Zur Herstellung von Verbundwerkstoffen wird die Preformtechnik bevorzugt. Die Preform muss für die Infiltration mit dem flüssigen Metall eine hohe Festigkeit und die erforderliche Porosität aufweisen. Die Erfindung besteht darin, dass durch eine entsprechende Auswahl der Größe und Art der Fasern und/oder der Teilchen der Sekundärphase und/oder der Ausbildung einer speziellen Porenstruktur die Eigenschaften der Preform verbessert werden. Insbesondere wird durch Einsatz einer zusätzlichen Sekundärphase im nanoskaligen Bereich die Festigkeit der Preform erhöht bzw. kann die Temperatur zur Verfestigung der Preform gesenkt werden.

WO 2009/080560 A2

Verfahren zur Herstellung von Preforms für Metal-Matrix-Composites

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Preforms für Metal-Matrix-Composites.

Als Metall-Matrix-Verbundwerkstoff, Metal-Matrix-Composite (MMC), wird ein
5 Verbund einer Metallmatrix mit einer oder mehreren eingelagerten
Sekundärphasen bezeichnet. Im strengen Sinn zählen zu den MMCs nur
Verbundwerkstoffe mit einem Metallanteil ≥ 50 Vol%. Verbundwerkstoffe mit
geringeren Metallanteilen werden beispielsweise als Keramik-Matrix-
Verbundwerkstoff, Ceramic-Matrix-Composite (CMC), bezeichnet. Diese
10 Unterscheidung wird aber im allgemeinen nicht immer konsequent
durchgeführt.

Die Preform soll für die Infiltration mit dem flüssigen Metall eine hohe
Festigkeit aufweisen. Als Sekundärphase werden im Folgenden alle die
Teilchen oder Fasern bezeichnet, die eine andere Zusammensetzung haben
15 als die Metallmatrix und in diese eingelagert sind. Entsprechend wird deshalb
auch der Begriff Einlagerungsphase verwendet. Nicht gemeint sind hierbei die
Ausscheidungsphasen bei Legierungen.

Als Metallmatrix kommen prinzipiell alle Metalle in Frage, insbesondere aber
solche aus der Gruppe der sogenannten Leichtmetalle wie beispielsweise
20 Aluminium, Magnesium oder Titan. Mit diesen Leichtmetallen können
gegenüber den herkömmlichen Konstruktionswerkstoffen wie beispielsweise
Gusseisen oder Stahl deutliche Gewichtsvorteile erreicht werden, wobei die
eventuell auftretenden Nachteile bezüglich mechanischer, tribologischer oder
thermischer Eigenschaften durch homogene Einlagerung weiterer Phasen in
25 die Metallmatrix teilweise oder vollständig kompensiert werden können.

Als Einlagerungsphasen sind Elemente und Verbindungen möglich, die auf
Grund ihrer Werkstoffkenngrößen dazu geeignet sind, einzelne Eigenschaften
der Metallmatrix zu verbessern. Dies kann eine Verbesserung der

mechanischen Eigenschaften sein wie beispielsweise der Festigkeit, der Tribologie, der Verschleißbeständigkeit oder des E-Moduls. In anderen Fällen kann eine Verbesserung der thermischen Eigenschaften wie beispielsweise eine Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit oder Erniedrigung der thermischen Ausdehnung erreicht werden. Weiterhin haben Verbundwerkstoffe aufgrund ihrer Zusammensetzung positive akustische Eigenschaften bezüglich der Verminderung von Schallerzeugung und der Leitung des Schalls.

Die homogene Verteilung der Sekundärphasen in der Metallmatrix kann entweder durch in-situ-Bildung während des Herstellprozesses erfolgen, durch Zumischen der Sekundärphase zum schmelzflüssigen Metall oder durch die Infiltration eines porösen Formkörpers, einer sogenannten Preform, die aus der Sekundärphase besteht, mit der Metallschmelze. Die Einlagerungsphasen können als Teilchen, als Fasern oder als Mischung beider in der Preform und/oder später im Verbund vorliegen.

Zur Herstellung von Verbundwerkstoffen wird aufgrund folgender Vorteile die Preformtechnik bevorzugt:

Das Formgebungsverfahren der Preform ist unabhängig von der Formgebung des Bauteils.

Die Formgebung der Preform erfolgt nach gängigen pulvertechnologischen Verfahren wie beispielsweise axiales Pressen, isostatisches Pressen, Schlickerguss, Filtrationsguss, Extrudieren.

Es ist eine konturnahe Formgebung des Verbundwerkstoffes möglich.

Eine lokale Begrenzung des Verbundwerkstoffs auf die Funktionsbereiche des Werkstücks ist möglich.

Es entsteht eine monolithische Verbindung eines lokalen Verbundwerkstoffs mit dem übrigen Bauteil.

Die Kombinationen verschiedener Verbundwerkstoffe in einem Bauteil ist möglich.

Bei Bedarf besteht die Möglichkeit der anisotropen Orientierung der Sekundärphase im Verbund, wodurch insbesondere bei dem Einsatz von Fasern die Bauteileigenschaften gezielt beeinflusst werden können.

Die Herstellung von Gradientenwerkstoffen ist möglich.

- 5 Die Zusammensetzung eines Preformwerkstoffs ist reproduzierbar.

Zur Porosierung der Preform können temporäre Füllstoffe eingesetzt werden, das heißt Stoffe, die durch einen thermischen, chemischen oder physikalischen Prozessschritt wieder aus der Preform entfernt werden. Dabei entsteht eine Porenstruktur, die bezüglich Anteil, Größenverteilung und Form dem Porosierungsmittel entspricht. Als Porosierungsmittel werden
10 beispielsweise natürliche oder synthetische organische Pulver eingesetzt. Es können für bestimmte Anwendungsfälle auch Fasern eingesetzt werden.

Bei der Formgebung der Preforms kann es durch Entmischungsvorgänge, Agglomerationen oder Sedimentationen, zu einer inhomogenen Verteilung der
15 Teilchen in der Preform kommen. Eine solche Entmischung tritt insbesondere bei Teilchen im Nanometerbereich auf. Weiterhin können die Formgebungsverfahren häufig zu lokal unterschiedlicher Verdichtung und damit zu Dichtegradienten führen.

Die Verarbeitung von nanoskaligen Pulvern ist in der wässrigen Phase als
20 Dispersion nur in starker Verdünnung und mit Dispergierhilfsmitteln möglich, da es sonst zu Agglomeration der Teilchen kommt, wodurch die gewünschten Eigenschaften verloren gehen.

Bei der Verarbeitung von Nanoteilchen als Pulver kommt es neben Problemen beim Handling ebenfalls zu Agglomerationen, und als Folge davon
25 beispielsweise zu Eigenschaftsverschlechterungen durch Gefügefehler im Verbund.

Zum Formgebungsprozess gehört eine Verfestigung der Preform, was bei keramischen Hartstoffen als Sekundärphase in der Regel durch einen

Sinterprozess erfolgt. Um eine für das Handling und die Infiltration ausreichende Preformfestigkeit zu erreichen, müssen je nach verwendetem Hartstoff die Temperaturen so hoch gewählt werden, dass es bereits zu einer Vergrößerung der Hartstoffteilchen kommt. Dadurch wird beispielsweise die verstärkende Wirkung verringert. Außerdem entsteht ein starres Keramikgerüst, wodurch die Duktilität des Verbundmaterials reduziert wird.

Es ist die Aufgabe der Erfindung, durch eine entsprechende Wahl der Größe und Art der Fasern und/oder der Teilchen der Sekundärphasen und der Porosierungsmittel die Eigenschaften der Preforms zu verbessern.

Die Verfestigung der Preform nach dem Formgebungsprozess durch eine Temperaturbehandlung erfolgt bei vielen Hartstoffen durch Ausbildung von Brücken zwischen den Partikeln. Dies geschieht zunächst dort, wo sich Teilchen bereits berühren.

Die Teilchengröße der Teilchen, die als Sekundärphase zur Herstellung eines Verbundwerkstoffes verwendet werden, üben in vorteilhafter Weise Einfluss auf die Verbundeigenschaften aus. Durch Zusatz von Teilchen mit Größenordnungen im Nanometerbereich von 1 bis 500 Nanometern, auch als Nanoteilchen oder Nanopartikel bezeichnet, kann die Anzahl der Berührungspunkte der Teilchen deutlich gesteigert werden. Außerdem sind die Nanoteilchen wegen ihrer geringen Größe reaktiver, so dass die Ausbildung der Brücken bereits bei niedrigeren Temperaturen erfolgt. Durch die hohe Zahl der Kontaktstellen bilden sich dünnere Brücken. Dadurch steigert sich die Duktilität und die Dehnfähigkeit des Verbundmaterials. Die Nanoteilchen wirken als so genannter anorganischer Binder zwischen den größeren Teilchen.

Voraussetzung ist, dass die Teilchen als separate, nicht agglomerierte Teilchen vorliegen. Der Einfluss der Nanoteilchen beginnt bereits ab einem Anteil von etwa 1 Gewichtsprozent in der gesinterten Preform. Mit steigendem Anteil der Nanoteilchen steigt auch die Preformfestigkeit und desto geringer

kann die erforderliche Temperatur zur Verfestigung sein. Je nach Anteil der nanoskaligen Teilchen liegt die Sintertemperatur zwischen 600 °C und 1500 °C.

5 Ein optimaler Anteil an einer Sekundärphase im nanoskaligen Bereich in der gesinterten Preform liegt im Bereich zwischen etwa 1 Gewichtsprozent und 20 Gewichtsprozent. In diesem Bereich ist die Gefahr, dass die nanoskaligen Teilchen während der Mischung der Ausgangswerkstoffe agglomerieren, noch nicht so groß wie bei höheren Anteilen oder gar Preforms, die ausschließlich aus Sekundärphasen-Pulvern im nanoskaligen Bereich hergestellt werden.

10 Um bei einem hohen Anteil von nanoskaligen Teilchen ihre positiven Wirkungen zu erhalten und eine Agglomeration zu verhindern, ist eine definierte Ablagerung von Nanoteilchen auf andere als Träger fungierende Teilchen, weitere Sekundärphasen oder Porosierungsmittel erforderlich. Dann ist die Verarbeitung sogar als Pulver möglich, ohne dass es zu ungewollten
15 Agglomerationen kommt.

Zur Vermeidung von Entmischungsvorgängen innerhalb der Sekundärphase sowie zwischen Sekundärphase und Porosierungsmittel können die Nanoteilchen der Sekundärphase entweder direkt auf dem Porosierungsmittel abgeschieden oder in der Preform gebildet werden, beispielsweise über einen
20 Sol-Gel-Prozess. Das führt direkt zu einer Preform, die Nanoteilchen enthält.

Weiterhin lassen sich vorbehandelte Nanoteilchen sowohl auf anderen Sekundärteilchen als auch auf oder in dem Porosierungsmittel fixieren. Hierzu ist beispielsweise die Sprühgranulation über einen Atomizer geeignet oder ein Verfahren zur Trockenmischung und/oder Aufbaugranulation, beispielsweise
25 mittels Granuliertrommel, Wirbelschicht und ähnlichem. Durch geeignete Wahl der Abfolge der Komponentenzugabe und Hilfsstoffe sowie der thermischen und mechanischen Randbedingungen wird ein Granulat erhalten, das sich mit üblichen trockenen Formgebungsverfahren verarbeiten lässt.

- 6 -

Die Porenstruktur entsteht zum einen aus temporären organischen Porosierungsmitteln, die während eines speziellen Prozessschrittes aus der Preform entfernt werden und dabei bezüglich Menge, Größe und Form entsprechende Poren hinterlassen. Zum anderen werden durch den
5 Formgebungsprozess über das verarbeitete Granulat Poren in die Preform eingebracht.

Entsprechend der Erfindung werden die Porosierungsmittel und die anorganischen Basisstoffe bei der Herstellung des Granulats so aufeinander abgestimmt, dass die gewünschte multimodale Porenstruktur entsteht. Es ist
10 vorteilhaft, als Porosierungsmittel eine Mischung verschiedener Stoffe mit unterschiedlicher Größenverteilung, Form und Struktur zu verwenden. Geeignet sind natürliche organische Stoffe wie beispielsweise Stärken, Cellulose und andere pflanzliche Stoffe mit Teilchengrößen zwischen 1 und 500 Mikrometern. Aber auch synthetische Stoffe wie beispielsweise Wachse
15 und andere Polymere mit passender Struktur sind geeignet.

Anhand von Ausführungsbeispielen wird die Erfindung näher erläutert:

Es wird ein Ausführungsbeispiel mit einem niedrigen Anteil an nanoskaligen Teilchen vorgestellt. Kolloidales SiO_2 im nanoskaligen Bereich fungiert als so genannter anorganischer Binder. Entsprechend der nachfolgenden
20 Zusammensetzung werden die anorganischen und die organischen Basiswerkstoffe miteinander gemischt.

Beispiel 1:

| | | | |
|---|------|-----|---|
| | 42,4 | wt% | Al ₂ O ₃ , mikroskaliges Pulver 1 bis 3 µm |
| | 0,4 | wt% | kolloidales SiO ₂ , 5 bis 50 nm, als anorganisches Bindemittel |
| 5 | 3,8 | wt% | Cellulosepulver |
| | 1,9 | wt% | Ligninpulver |
| | 0,7 | wt% | Dispergierhilfsmittel |
| | 0,8 | wt% | organisches Bindemittel |
| | 50,0 | wt% | Wasser |

10 Das Wasser wurde in einem Behälter vorgelegt und die übrigen Komponenten mit einem schnelllaufenden Rührer homogen darin gelöst beziehungsweise dispergiert. Anschließend wurde der Schlicker über einen Atomizer zu einem Granulat sprühgetrocknet.

15 Zur Formgebung wurden 6000 g des Granulats in einer Form mit den Maßen 400 mm x 250 mm bei 100 MPa axial verpresst werden. Es entstand eine Platte der obengenannten Abmessung mit einer Höhe von etwa 30 mm und einer Dichte von 1,88 g/cm³.

20 Anschließend erfolgte das Ausheizen des Binders und der Porosierungsmittel und das Verfestigen bis zu einer Temperatur von 1400 °C bei einer Haltezeit von 0,5 bis 1 Stunde.

Der Anteil des so genannten anorganischen Bindemittels, bezogen auf die anorganischen Komponenten der Preform, betrug nach dem Sintern etwa 1 wt%.

25 In der nachfolgenden Tabelle sind die wesentlichen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Preform aus Beispiel 1 zusammengestellt.

| Anorganische Basis Al₂O₃ | | |
|---|---------------|------------------------------------|
| Eigenschaft | Anteil | Einheit |
| Korngröße | 1 - 3 | µm |
| Keramikanteil | 40 - 50 | v% |
| Dichte | 1,6-1,7 | g/cm ³ |
| Porositätsanteil gesamt | 50 - 60 | % |
| Porosität < 1 µm | 2/10 | Anteil von gesamter Porosität |
| Porosität 1 - 10 µm | 6/10 | Anteil von gesamter Porosität |
| Porosität 10 - 100 µm | 2/10 | Anteil von gesamter Porosität |
| 3P-Biegefestigkeit | 8,3 | MPa |
| Wärmeausdehnungskoeffizient | 7,5 | 10 ⁻⁶ K ⁻¹ |
| spez. Wärmekapazität bei 600°C | 0,9 | kJkg ⁻¹ K ⁻¹ |
| E-Modul statisch | 280 | GPa |

Bei dem vorliegenden Ausführungsbeispiel 1 kann der Anteil des anorganischen Binders auch durch einen Anteil von bis zu 10 Gewichtsprozent anderer kolloidalen Oxide, zum Beispiel Aluminiumoxid, mit einer Teilchengröße von 10 bis 200 Nanometern ersetzt oder ergänzt werden.

Bei den nachfolgenden Ausführungsbeispielen ist der Anteil der nanoskaligen Teilchen größer. Im Ausführungsbeispiel 2 beträgt er, bezogen auf die anorganischen Komponenten der gesinterten Preform, ca. 5 wt%. Wie bereits dargelegt, sinkt auch entsprechend die erforderliche Sintertemperatur.

Beispiel 2:

| | | | |
|---|------|-----|--|
| | 40,6 | wt% | Al ₂ O ₃ , mikroskaliges Pulver, 1 bis 3 µm |
| | 2,2 | wt% | Al ₂ O ₃ , nanoskaliges Pulver 10 bis 100 nm als anorganisches Bindemittel |
| 5 | 3,8 | wt% | Cellulosepulver |
| | 1,9 | wt% | Ligninpulver |
| | 0,7 | wt% | Dispergierhilfsmittel |
| | 0,8 | wt% | organisches Bindemittel |
| | 50,0 | wt% | Wasser |

10 Das Wasser wurde in einem Behälter vorgelegt und die übrigen Komponenten mit einem schnelllaufenden Rührer homogen darin gelöst beziehungsweise dispergiert. Anschließend wurde der Schlicker über einen Atomizer zu einem Granulat sprühgetrocknet.

15 Zur Formgebung wurden 6000 g des Granulats in einer Form mit den Maßen 400 mm x 250 mm bei 100 MPa axial verpresst werden. Es entstand eine Platte der obengenannten Abmessung mit einer Höhe von etwa 30 mm und einer Dichte von 1,89 g/cm³.

20 Die Platte wurde mit etwa 50 K/h in Luft auf 1250 °C aufgeheizt, 1 h bei 1250 °C gehalten und danach abgekühlt. Die erhaltene Platte hatte eine Dichte von 1,71 g/cm³, was einer Porosität von etwa 57 % entspricht. Die Platte war fest, ließ sich in kleine Teile zersägen.

Beispiel 3:

| | | | |
|---|------|-----|--|
| | 35,6 | wt% | TiO ₂ , mikroskaliges Pulver, 0,5 bis 2 µm |
| | 8,9 | wt% | TiO ₂ , nanoskaliges Pulver, 5 bis 50 nm, als anorganisches Bindemittel |
| 5 | 3,0 | wt% | Cellulosepulver |
| | 1,5 | wt% | Ligninpulver |
| | 0,2 | wt% | Dispergierhilfsmittel |
| | 0,8 | wt% | organisches Bindemittel |
| | 50,0 | wt% | Wasser |

10 Das Wasser wurde in einem Behälter vorgelegt und die übrigen Komponenten mit einem schnelllaufenden Rührer homogen darin gelöst beziehungsweise dispergiert. Anschließend wurde der Schlicker über einen Atomizer zu einem Granulat sprühgetrocknet.

15 Zur Formgebung wurden 6000 g des Granulats in einer Form mit den Maßen 400 mm x 250 mm bei 100 MPa axial verpresst werden. Es entstand eine Platte der obengenannten Abmessung mit einer Höhe von etwa 30 mm und einer Dichte von 1,91 g/cm³.

20 Die Platte wurde mit etwa 50 K/h in Luft auf 1100 °C aufgeheizt, 1 h bei 1100 °C gehalten und danach abgekühlt. Die erhaltene Platte hatte eine Dichte von 1,83 g/cm³, was einer Porosität von etwa 57 % entspricht. Die Platte war fest, ließ sich in kleine Teile zersägen.

25 Wie anhand dieser Ausführungsbeispiele deutlich zu erkennen ist, sinkt mit zunehmendem Anteil der nanoskaligen Sekundärphase die Sintertemperatur, um eine Preform mit einer für den Infiltrationsprozess erforderlichen Festigkeit erzeugen zu können.

Die Temperaturbehandlung kann stationär als Batch-Verfahren oder kontinuierlich in einem Rollenofen erfolgen.

- 11 -

Eine eventuell erforderliche Bearbeitung der gesinterten Preforms kann, vergleichbar wie bei Grünkörpern, durch Fräsen und Bohren erfolgen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Preforms für Metal-Matrix-Composites, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Sekundärphasen aus Metallen, Oxiden, Carbiden, Boriden, Nitriden, Siliziden sowie
5 Kombinationen daraus eine Teilchengröße im Bereich von 1 bis 50 µm haben und mindestens eine der Sekundärphasen aus den genannten Werkstoffen eine Teilchengröße von 1 bis 500 Nanometer hat, dass der Anteil der Sekundärphase mit der nanoskaligen Teilchengröße einen Anteil von 1 bis 20 Gewichtsprozent an den gesinterten Preforms hat und
10 dass diese nanoskaligen Teilchen als so genannte anorganische Binder eingesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Sekundärphase aus Teilchen im nanoskaligen Größenbereich aus Aluminiumoxid und/oder Siliziumdioxid besteht.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Sekundärphase aus Teilchen im nanoskaligen Größenbereich aus Titandioxid besteht.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine Vorbehandlung einer oder mehrerer Sekundärphasen mit der
20 Teilchengröße im Bereich von 1 bis 50 µm durch Beschichten der Teilchen mit den nanoskaligen Teilchen mittels eines chemischen oder physikalischen Prozesses erfolgt, vorzugsweise einem Sol-Gel-Prozess.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass zur Unterstützung der Granulatherstellung und Formgebung
25 abgestimmte organische Bindemittel mit abgestimmter unterschiedlicher Löslichkeit verwendet werden wie Polymere, vorzugsweise Polyvinylalkohol.

- 13 -

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass organische temporäre Porosierungsmittel verwendet werden wie Stärken, Cellulose, Polymere.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass Porosierungsmittel mit einer Teilchengröße von 1 µm bis zu 500 µm zugegeben werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei in Größe und Morphologie unterschiedliche Porosierungsmittel kombiniert werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine selbstähnliche Porenstruktur erzeugt wird durch die Verwendung einer multimodalen, Mischung der Porosierungsmittel und/oder durch Kombination verschiedener Granulationsprozesse, vorzugsweise durch Aufbaugranulation oder Sprühgranulation.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausfällung beziehungsweise Bildung der Sekundärphase mit Teilchen im Nanometerbereich direkt bei der Herstellung des Granulats auf einer weiteren, gröberen Sekundärphase oder auf dem Porosierungsmittel erfolgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass Ablagerung der Sekundärphase als Teilchen im Nanometerbereich auf einer gröberen Sekundärphase und/oder dem Porosierungsmittel durch einen Granulationsprozess erfolgt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Ausheizen der temporären Porosierungsmittel und das Verfestigen bei Temperaturen zwischen 600 °C und 1500 °C, vorzugsweise zwischen 1000 °C und 1500 °C, besonders bevorzugt zwischen 1000 °C und 1400 °C erfolgt